Proprietés structurales et physiques de nouveaux stannures ternaires a base d' uranium et d'element de transition (Fe, Co, Ni, Ru, Rh, Pd, Ir, Pt)

François Mirambet

▶ **To cite this version:**

François Mirambet. Proprietés structurales et physiques de nouveaux stannures ternaires a base d' uranium et d'element de transition (Fe, Co, Ni, Ru, Rh, Pd, Ir, Pt). Matériaux. Université Sciences et Technologies - Bordeaux I, 1993. Français. NNT : 1993BOR10652 . tel-00139024

HAL Id: tel-00139024
https://theses.hal.science/tel-00139024

Submitted on 28 Mar 2007

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

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

N° d'ordre : 1050

THESE

PRESENTEE A

L'UNIVERSITE BORDEAUX I

ECOLE DOCTORALE DES SCIENCES CHIMIQUES
PAR Monsieur François MIRAMBET

POUR OBTENIR LE GRADE DE

DOCTEUR

SPECIALITE : **SCIENCES DES MATERIAUX**

Titre :

Propriétés structurales et physiques de nouveaux stannures ternaires à base d'uranium et d'élément de transition (Fe, Co, Ni, Ru, Rh, Pd, Ir, Pt).

Soutenue le 21 Décembre 1993.
Après avis de : **Mme F. BOUREE** Rapporteurs
Mr H. NOEL
Mr J.P. SANCHEZ

Devant la Commission d'examen formée de :

MM.	**J. ETOURNEAU**, Professeur	Président
(Nom et titre)	**F. BOUREE**, Ingénieur CEA	Examinateurs
	H. NOEL, Directeur de Recherche	
	J.P. SANCHEZ, Ingénieur CEA	
	B. CHEVALIER, Directeur de Recherche	
	L. FOURNES, Maître de Conférences	Rapporteur

- 1993 -

A mes parents.

A Christine et Claude.

Ce travail a été réalisé au Laboratoire de Chimie du Solide du CNRS à l'Université de Bordeaux I.

Mes sincères remerciements s'adressent à Monsieur le Professeur J. ETOURNEAU, Directeur du Laboratoire, pour la confiance qu'il m'a témoignée en m'accueillant dans son unité et pour les conseils qu'il m'a prodigués tout au long de ce travail.

Madame F. BOUREE, Ingénieur C.E.A., me fait l'honneur de juger ce travail et de participer à mon jury de thèse, je tiens à lui exprimer toute ma gratitude. Je tiens également à la remercier pour sa collaboration et pour l'accueil qu'elle m'a réservé lors de mes séjours au Laboratoire Léon Brillouin.

Monsieur H. NOEL, Directeur de Recherche au CNRS, a bien voulu me faire l'honneur de juger ce travail et de participer à mon jury de thèse. Je lui exprime toute ma reconnaissance.

Monsieur J.P. SANCHEZ, Ingénieur C.E.A., a accepté d'examiner ce travail. Je suis sensible à l'honneur qu'il me fait d'être présent à ce jury de thèse.

Monsieur B. CHEVALIER, Directeur de Recherche au CNRS, a dirigé avec beaucoup d'enthousiasme et d'efficacité l'ensemble de ce travail. Durant ces trois années, j'ai pu apprécier ses qualités humaines, sa grande compétence scientifique et sa disponibilité quotidienne. Qu'il trouve ici l'expression de ma profonde reconnaissance et de ma sincère estime.

Je tiens à remercier vivement Monsieur P. GRAVEREAU, Maître de Conférences, qui a participé à la réalisation de ce travail dans le domaine de la cristallographie. Durant ces trois années, j'ai pu apprécier ses qualités humaines, sa disponibilité et ses grandes compétences pédagogiques.

Qu'il me soit permis de remercier Monsieur L. FOURNES, Maître de Conférences, pour l'aide précieuse qu'il a apportée à notre étude menée par spectroscopie Mössbauer.

Monsieur F. WEILL, Chargé de Recherche au CNRS, a contribué à l'avancement de ce travail dans le domaine de la microscopie électronique. Pour ses larges compétences et sa grande disponibilité, je lui adresse mes remerciements et lui exprime ma sincère amitié.

Je voudrais remercier Madame M.J. BESNUS (Université de Strasbourg) et Monsieur J. FERREIRA da SILVA (Université de Porto) pour leur aide efficace dans les études par chaleur spécifique.

Je tiens également à remercier Monsieur T. ROISNEL pour l'accueil et l'aide qu'il a su m'apporter lors de mes séjours au Laboratoire Léon Brillouin.

Mes remerciement s'adressent à toutes les personnes qui ont contribué par leurs compétences à l'avancement de ce travail, en particulier Messieurs J.P. CAZORLA, B. DARRIET, J. DARRIET, M. DUPEYRON, P. DURAND, M. LAHAYE, A. LARROCHE, B. LESTIENNE, E. MARQUESTAUT, L. TRUT et J. VILLOT.

F. LASTERE a su, par sa disponibilité et sa patience, mettre en forme ce mémoire. Je tiens à lui exprimer toute ma reconnaissance et ma sincère amitié.

Un grand merci à tous les étudiants du groupe "Magnétisme et Déterminations Structurales" pour leur sympathie et leur bonne humeur : T. BERLUREAU, B. LEPINE, E. HICKEY, E. BEN SALEM, D. LAFFARGUE, F. FOURGEOT, J. FOMPEYRINE, C. DUSSARAT, S. BARTHE.

Enfin, je ne saurais oublier tous ceux qui pendant ces trois années m'ont apporté leur soutien amical, et en particulier CATHY, VALERIE, FRED, ALAIN, NATHALIE, JEAN-FRANÇOIS, HELENE, OLIVIER, PHILIPPE, LAURENCE, CORINNE ET ERIC.

SOMMAIRE

INTRODUCTION 1

CHAPITRE I : QUELQUES GENERALITES SUR LES PROPRIETES STRUCTURALES ET PHYSIQUES DES STANNURES TERNAIRES A BASE D'URANIUM

I - A - CARACTERISTIQUES DES SYSTEMES A BASE D'URANIUM 5

I - A - 1 - Les électrons 5f 7
I - A - 2 - Hybridation des électrons 5f 10
I - A - 2 - a - Hybridation par recouvrement direct 5f-5f 10
I - A - 2 - b - Hybridation 5f-n(s, p, d) coordinats 10
I - A - 3 - Electrons 5f et niveau de Fermi 13
I - A - 4 - Interactions électrons 5f - électrons de conduction 16
I - A - 4 - a - Interactions de type Kondo 17
I - A - 4 - b - Interactions magnétiques de type R.K.K.Y. 17
I - A - 4 - c -Compétition entre interactions de type Kondo et de type R.K.K.Y. 18
I - A - 4 - d - Comportement de type "fermions lourds" 18

I - B - RAPPELS SUR LES PROPRIETES STRUCTURALES ET MAGNETIQUES DES STANNURES TERNAIRES UMSn et UM_2Sn. 23

I - B - 1 -Propriétés structurales 24
I - B - 1 - a - Les stannures équiatomiques UMSn 24
♦ Le type structural ZrNiAl 24
♦ Le type structural $CaIn_2$ 24
♦ Le type structural MgAgAs 27
I - B - 1 - b - Les stannures UM_2Sn 27
♦ Le type structural $ZrPt_2Al$ 30
♦ Le type structural $MnCu_2Al$ (phase dite d'Heusler) 30
I - B - 1 - c - Filiations structurales 30
♦ Structures types à base de prisme droit à base triangulaire 32
♦ Structures types à base de cube 32

I - B - 2 -Propriétés physiques 35
I - B - 2 - a - Les stannures équiatomiques UMSn 35
I - B - 2 - b - Les stannures UM_2Sn 37

CHAPITRE II : PROPRIETES STRUCTURALES, MAGNETIQUES ET ELECTRIQUES DE NOUVEAUX STANNURES TERNAIRES APPARTENANT AUX SYSTEMES URANIUM-COBALT OU RHODIUM-ETAIN

II - A - LES STANNURES $U_3Rh_4Sn_{13}$ et $U_5Ru_6Sn_{18}$ 45

II - A - 1 - Détermination structurale 47
II - A - 1 - a - $U_3Rh_4Sn_{13}$ de structure cubique type $Yb_3Rh_4Sn_{13}$ 47
II - A - 1 - b - $U_5Ru_6Sn_{18}$ de structure cubique dérivant du type $Tb_{4,6}Rh_6Sn_{18,4}$ 50
II - A - 2 - Propriétés physiques 61
II - A - 2 - a - $U_3Rh_4Sn_{13}$: un composé "fermions lourds" magnétiquement ordonné 61
II - A - 2 - b - $U_5Ru_6Sn_{18}$: comportement de verre de spins 70

II - B - LES STANNURES URh_2Sn et UCo_2Sn 76

II - B - 1 - Propriétés structurales 76
II - B - 2 - Propriétés magnétiques et électriques de URh_2Sn 36

II - C - LE STANNURE $UCo_{1,45(3)}Sn_2$ 90

II - C - 1 - Sa structure quadratique dérivant du type $CaBe_2Ge_2$ 92
II - C - 2 - Diagramme de phases magnétiques 104

II - D - L'EQUIATOMIQUE URhSn 114

II - D - 1 - Analyse structurale par diffraction X sur poudre 114
II - D - 2 - Propriétés physiques 115

II - E - CONCLUSION 131

CHAPITRE III : UNE NOUVELLE FAMILLE DE STANNURES TERNAIRES U_2M_2Sn (M = Fe, Co, Ni, Ru, Rh, Pd, Ir, Pt).

III - A - PROPRIETES STRUCTURALES 133

III - A - 1 - Les stannures U_2M_2Sn (M = Fe, Co, Ni, Ru, Rh, Pd) de structure quadratique dérivant du type U_3Si_2. 134

III - A - 2 - Le stannure U_2Pt_2Sn : mise en évidence d'une surstructure au type U_2Fe_2Sn 142

III - B - PROPRIETES MAGNETIQUES ET ELECTRIQUES 151

III - B - 1 - U_2Ru_2Sn : un paramagnétique de type Pauli 151

III - B - 2 - U_2Co_2Sn : un composé à fluctuations de spins 151

III - B - 3 - U_2Ni_2Sn, U_2Rh_2Sn et U_2Pd_2Sn : des stannures antiferromagnétiques 153

III - B - 3 - a - Structure magnétique de U_2Ni_2Sn 156

III - B - 4 - U_2Pt_2Sn 167

III - B - 5 - $U_2Pd_{2+x}Sn_{1-x}$: évolution de la température de Néel avec la composition 167

III - B - 6 - Transition non magnétique → antiferromagnétique dans les stannures $U_2(Co_{1-x}Ni_x)_2Sn$ 186

III - C - CONCLUSION 196

CONCLUSIONS GENERALES 197

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES 202

ANNEXES 211

LEGENDE DES FIGURES 220

LEGENDE DES TABLEAUX 226

INTRODUCTION

Depuis quelques années, un effort soutenu est mené par la communauté scientifique sur l'étude des composés intermétalliques à base d'uranium. Dans bien des cas, ces composés sont décrits comme des systèmes fortement corrélés à cause de l'existence d'une importante interaction entre électrons 5f et électrons de conduction. Ceci peut conduire au fait que les mêmes électrons sont responsables des propriétés magnétiques et supraconductrices de ces composés comme par exemple URu_2Si_2 [1] et UPd_2Al_3 [2]. Ce résultat met en défaut le concept longtemps admis que la présence d'impuretés magnétiques dans un composé détruit ses propriétés supraconductrices. On peut aussi penser que l'étude de ces intermétalliques à base d'uranium a aidé à la compréhension des oxydes supraconducteurs à haute température critique. En effet, dans ces derniers, la compétition entre ordre magnétique et supraconductivité est évidente par exemple dans le cas de $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ où, suivant la composition en oxygène, le cuivre passe d'un état non magnétique à magnétique.

L'apport du chimiste du solide dans cet effort de recherche est de mettre à la disposition des physiciens des nouveaux composés à base d'uranium ayant des propriétés intéressantes. Bien entendu, ce travail doit reposer à la fois sur la détermination du diagramme de phases de nouveaux systèmes et sur la caractérisation des propriétés structurales, magnétiques et électriques des composés mis en évidence au cours de ces études. C'est dans cet esprit que nous avons entrepris l'étude des systèmes Uranium-Cobalt ou Rhodium-Etain qui n'ont fait l'objet à ce jour que de travaux très partiels. Le choix de ces systèmes a été guidé par les recherches menées au laboratoire, ces dernières années, sur les siliciures et germaniures ternaires à base d'uranium et d'élément de transition. La taille de l'atome d'étain comparée à celle du silicium ou du germanium devant jouer un rôle non seulement sur la nature des composés mis en évidence mais aussi sur l'interaction 5f(U) - électron de conduction.

Après avoir rappelé dans un premier chapitre quelques propriétés structurales et physiques qui montrent l'intérêt de l'étude des stannures ternaires à base d'uranium, nous

décrirons au chapitre II les résultats que nous avons obtenus lors de la caractérisation des nouveaux composés mis en évidence dans les systèmes : Uranium - Cobalt ou Rhodium - Etain. La nouvelle famille de stannures ternaires U_2M_2Sn, qui présente l'intérêt de pouvoir être préparée avec de nombreux éléments de transition M, fera l'objet du dernier chapitre. Enfin, les différentes techniques de préparation et de caractérisation utilisées seront brièvement décrites en annexe.

Certains résultats de notre étude ont fait l'objet de publications et la liste, donnée ci-dessous, permettra au lecteur de s'y référencer.

1. Magnetic behaviour of the ternary stannide $UCo_{1,45\pm0,03}Sn_2$.

   F. MIRAMBET, B. CHEVALIER, P. GRAVEREAU and J. ETOURNEAU

   Solid State Comm., 82 n°1, 25-28 (1992).

2. Magnetic ordering in the new ternary stannide $U_3Rh_4Sn_{13}$.

   F. MIRAMBET, B. CHEVALIER, L. FOURNES, M.J. BESNUS, P. GRAVEREAU and J. ETOURNEAU

   Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 118, 187-192 (1993).

3. Crystal structure of the new ternary stannides U_2M_2Sn with M = Fe or Rh.

   F. MIRAMBET, P. GRAVEREAU, B. CHEVALIER, L. TRUT and J. ETOURNEAU

   Journal of Alloys and Compounds, 191, L1-L3 (1993).

4. Investigation by ^{119}Sn Mössbauer spectroscopy, magnetic and electrical resistivity measurements of U_2M_2Sn stannides (M = Fe, Co, Ni, Ru, Rh, Pd).

   F. MIRAMBET, B. CHEVALIER, L. FOURNES, P. GRAVEREAU and J. ETOURNEAU

   Journal of Alloys and Compounds (acceptée).

5. Two examples of unusual cases of X-ray Rietveld refinements : the hygroscopic fluoride Rb_2KYF_6 and the intermetallic UM_2Sn (M = Co, Rh).

   P. GRAVEREAU, H. GUENGARD, F. MIRAMBET, L. TRUT, J. GRANNEC, B. CHEVALIER, A. TRESSAUD and J. ETOURNEAU.

   Materials Sciences Forum (acceptée).

CHAPITRE I

QUELQUES GENERALITES SUR LES PROPRIETES STRUCTURALES ET PHYSIQUES DES STANNURES TERNAIRES A BASE D'URANIUM

Ces dernières années, une nouvelle classe de composés à base d'uranium, caractérisée à basse température par un terme électronique de chaleur spécifique élevé, a été mise en évidence. Ces nouveaux composés appelés "fermions lourds", présentent une large variété de propriétés physiques intéressantes. Certains comme UPt_3 [3] combinent au comportement de type "fermions lourds" celui de supraconducteur. D'autres comme URu_2Si_2 [1] ou UPd_2Al_3 [2] s'ordonnent antiferromagnétiquement et deviennent supraconducteurs à basse température.

La découverte de ces composés s'inscrit dans le cadre des recherches menées dans de nombreux laboratoires afin d'obtenir une meilleure connaissance des mécanismes physiques régissant les propriétés des matériaux à base d'uranium. C'est ainsi que l'étude des familles UM_2X_2 et UMX, où M est un élément de transition et X le silicium ou le germanium, a permis d'établir des corrélations étroites entre leurs propriétés physiques et le comportement particulier des orbitales 5f de l'uranium.

Dans ce chapitre, nous rappellerons comment l'extension importante des orbitales 5f par rapport aux orbitales 4f des éléments de terre rare peut conduire à des recouvrements 5f-5f ou 5f-n(s, p, d) coordinats entraînant ainsi des modifications de l'état électronique de l'uranium. D'autre part, nous montrerons que dans les composés intermétalliques, les niveaux 5f de l'uranium sont très proches du niveau de Fermi conduisant à une forte compétition entre les interactions de type Kondo qui tendent à désaimanter l'uranium et les interactions magnétiques de type R.K.K.Y. qui induisent l'établissement d'un ordre à longue distance. De plus, dans la dernière partie de ce chapitre, seront décrites les propriétés structurales et physiques de familles de stannures ternaires à base d'uranium connues à ce jour.

I - A - CARACTERISTIQUES DES SYSTEMES A BASE D'URANIUM

I - A - 1 - Les électrons 5f

Dans la série des éléments de transition, la relative délocalisation des électrons s et d conduit à la formation de bandes qui sont responsables de leurs propriétés électroniques et magnétiques. A l'opposé pour les éléments de terres rares, les électrons 4f sont généralement très localisés au coeur de l'atome et bien que responsables du comportement magnétique de ces matériaux, ils ont peu d'influence sur les autres propriétés physiques et chimiques gouvernées quant à elles par les électrons externes 5d et 6s.

Le cas des actinides est plus complexe du fait de l'extension des orbitales 5f, intermédiaire entre celles des orbitales 4f et nd (Fig. 1). Ceci peut conduire à l'existence de recouvrements directs 5f-5f entraînant une délocalisation de ces électrons. Ce comportement est illustré au tableau I pour les éléments de la série des actinides [4] :

- pour la première série, Th $\rightarrow$ Am, les électrons 5f sont délocalisés et participent à la liaison métallique,
- en revanche, pour Cm $\rightarrow$ Cf, ces électrons sont localisés et responsables du moment magnétique porté par l'actinide.

Les données ne sont pas aussi simples dans le cas des composés à base d'uranium pour lesquels les propriétés magnétiques peuvent varier du paramagnétisme de Pauli au magnétisme localisé, en passant par des comportements de type Kondo.

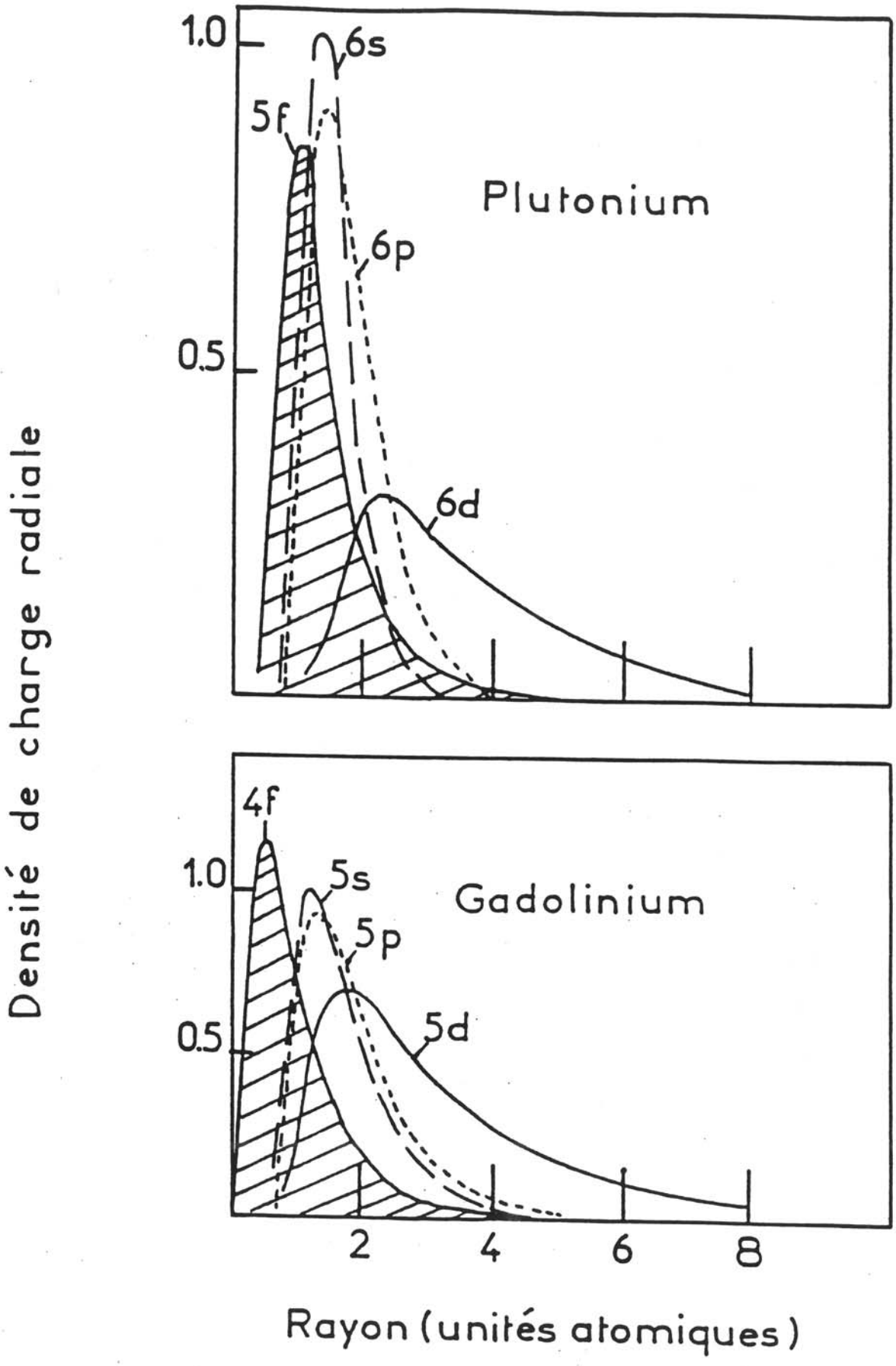


Fig. 1 :
Extension radiale des orbitales f, s, p et d pour le plutonium et le gadolinium.

Tableau I [4] :
Propriétés magnétiques et thermiques de quelques éléments d'actinides.

Elément	χ_{300K} ($10^{-8}m^3/mol$)	μ_{eff} (μ_B/at)	θ_p (K)	$T_{C,N}$ (K)	γ ($mJ/mol.K^2$)
Th	0,12				4
Pa	0,33				6,6
U	0,49				10
Np	0,70				14
Pu	0,65				22
Am	0,85				2
Cm		8,1	- 386	52	
Bk		9,67	- 183	34	
Cf		9,7	- 40	51	

I - A - 2 - Hybridation des électrons 5f

Dans les composés à base d'actinides, l'extension des orbitales 5f étant conséquente, il convient de s'attendre à des recouvrements importants entre les orbitales 5f et les orbitales des atomes voisins. Le processus d'hybridation qui en résulte peut être de deux types :

I - A - 2 - a - Hybridation par recouvrement direct 5f-5f

D'après H.H. Hill [5], le paramètre contrôlant l'hybridation 5f-5f est la distance séparant deux atomes d'uranium. La figure 2 présente l'évolution des températures d'ordre magnétique ou de supraconductivité en fonction de la séparation U-U. En dessous d'une distance critique, proche de 3,5 Å, sont rencontrés des comportements de type paramagnétisme de Pauli dus à une délocalisation des états 5f par recouvrement direct (Région I). En revanche, pour les composés présentant une distance U-U supérieure à cette valeur critique, un ordre magnétique est détecté (Région II). Néanmoins de nombreuses exceptions au critère de Hill conduisent à penser que l'hybridation des états électroniques 5f avec la bande de valence (hybridation 5f-n(s, p, d) coordinats-atomes non f) est un facteur prépondérant dans la délocalisation de ces électrons. Des études faites par Koelling et al. [6] sur la série UX_3 où X = Si, Ge, Sn, Pb, montrent quelques exemples de composés non magnétiques bien qu'ils présentent une distance U-U supérieure à la limite de Hill.

I - A - 2 - b - Hybridation 5f-n(s, p, d) coordinats

Pour les composés UX_3, Koelling montre que le recouvrement des orbitales 5f avec les orbitales des coordinats peut être considéré comme une mesure de la force de l'hybridation

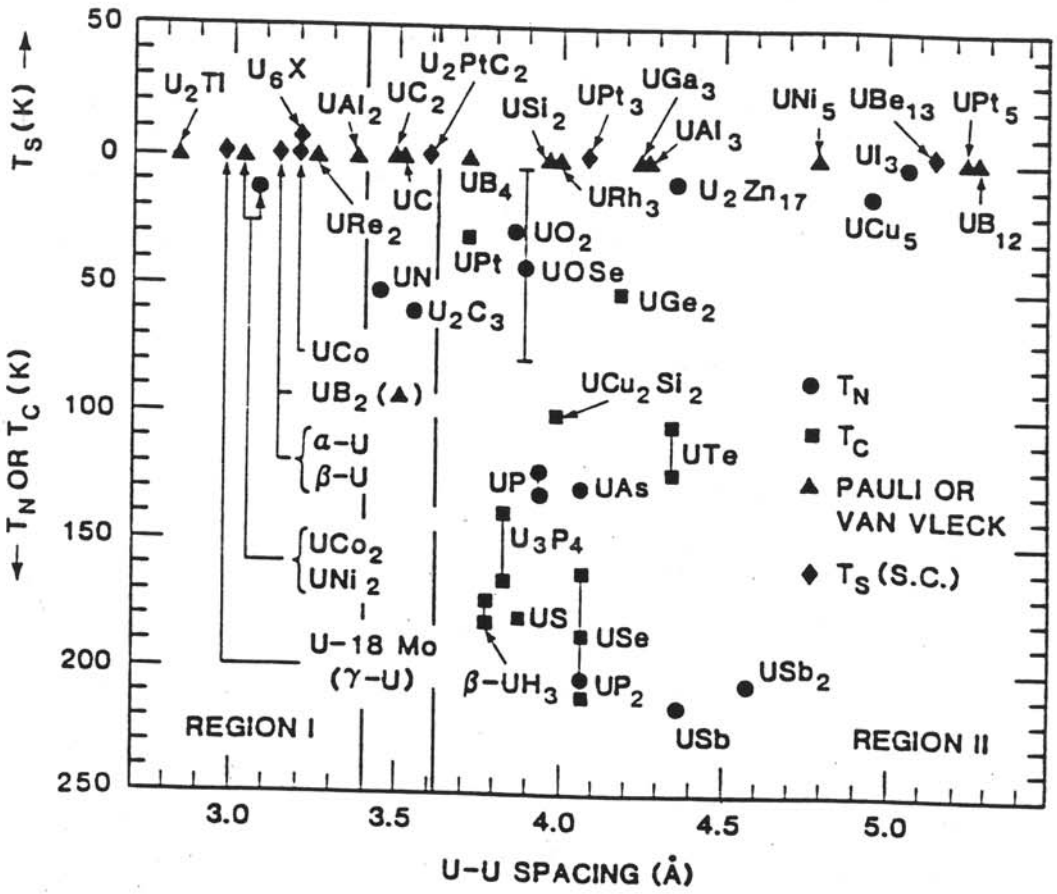


Fig. 2 :
Diagramme de Hill pour quelques composés à base d'uranium [5].

5f-n(s, p, d). Une analyse qualitative peut en être faite en effectuant un développement en série de Taylor des orbitales s, p, d des coordinats sur la position du site cristallographique de l'uranium :

$$\Phi(R_j + r) = \Phi(R_j) + \sum_i \left(\frac{\delta \Phi}{\delta r_i}\right)_{Rj} r_i + \frac{1}{2} \sum_{ij} \left(\frac{\delta^2 \Phi}{\delta r_i \delta r_j}\right)_{Rj} r_i r_j + \frac{1}{6} \sum_{ijk} \left(\frac{\delta^3 \Phi}{\delta r_i \delta r_j \delta r_k}\right)_{Rj} r_i r_j r_k$$

où Φ représente les fonctions d'onde s, p ou d des coordinats entourant l'uranium et R_j la position de celui-ci.

En utilisant l'orthogonalité des harmoniques sphériques, on montre que seuls les termes d'ordre 3 et d'ordres supérieurs des fonctions d'onde s, p et d, contribuent à l'intégrale de recouvrement. En conséquence, c'est la variation spatiale des orbitales non f plutôt que leur amplitude qui gouverne la force de ces hybridations.

A partir des études menées sur les familles UX_3 et UM_2X_2 [7] [8] (M = élément de transition et X = Si, Ge), certaines remarques peuvent être faites en ce qui concerne cette hybridation :

- elle diminue lorsque la distance uranium-coordinat augmente avec le rayon atomique de ce dernier. Par exemple, UGe_3 a un comportement de paramagnétisme de Pauli tandis que la susceptibilité magnétique de USn_3 suit une loi de type Curie-Weiss,
- elle diminue aussi dans une série de composés lorsque le nombre d'électrons, par exemple d, du coordinat augmente. Ainsi UFe_2Si_2 est un paramagnétique de Pauli tandis que UCo_2Si_2 et UNi_2Si_2 sont respectivement antiferromagnétiques en dessous de 85 K et 124 K,
- elle augmente avec la coordinence de l'uranium. UNiSn et UNi_2Sn adoptent, à température ambiante, une structure cubique très voisine, mais possèdent des propriétés magnétiques très différentes, puisque UNiSn est antiferromagnétique, tandis que UNi_2Sn est un paramagnétique de Pauli. Ceci est du à l'augmentation de la coordinence de l'uranium qui est de 22 (12 U, 6 Sn, 4 Ni) dans UNiSn et de 26 (12 U, 6 Sn, 8 Ni) dans UNi_2Sn.

I - A - 3 - Electrons 5f et niveau de Fermi

La configuration électronique de l'atome d'uranium est $7s^2 6d^1 5f^3$. Dans une phase riche en uranium, ses états 5f s'hybrident avec les états 6d et 7s conduisant ainsi à un comportement non magnétique. Au tableau II sont reportées les densités d'états partielles $N_l(E_F)$ des différentes orbitales de l'uranium au niveau de Fermi. Ces valeurs ont été déterminées à partir de calculs de structure de bandes [9]. Ce résultat montre la contribution dominante des électrons f à la densité d'états au niveau de Fermi.

Dans le cas des composés intermétalliques à base d'uranium, les niveaux 5f sont toujours proches du niveau de Fermi, ce qui conduit à un caractère plus ou moins itinérant de ces électrons.

A titre d'exemple, nous évoquerons la famille des stannures ternaires $U_3M_3Sn_4$ (M = Ni, Cu) qui cristallisent dans une structure cubique de type $Y_3Au_3Sb_4$ [10]. Les données caractéristiques des propriétés physiques de ces composés sont répertoriées au tableau III. Les spectres de photoémission relatifs à $U_3Cu_3Sn_4$ et $U_3Ni_3Sn_4$ sont présentés à la figure 3. Ces mesures font apparaître sans ambiguïté un pic, attribué aux niveaux 5f, très proche du niveau de Fermi. Toutes les études expérimentales montrent que les propriétés physiques de ces composés sont directement reliées à la nature de l'élément de transition M présent. En effet, dans $U_3Ni_3Sn_4$, la position de la bande 3d du nickel, proche de la bande 5f, suggère l'existence d'une forte hybridation 5f-3d conduisant à une faible valeur du moment magnétique effectif porté par l'uranium (1,79 μ_B). Lors du remplacement du nickel par le cuivre, on observe une stabilisation en énergie de la bande 3d, due à une augmentation du nombre d'électrons d ; ce qui contribue à une diminution de l'hybridation 5f-3d et à l'apparition d'un ordre antiferromagnétique (Tableau III). Les fortes valeurs du coefficient γ confirment la présence d'une forte densité d'états au niveau de

Tableau II [9] :
Nombre d'électrons n_l (E_F) et densité d'états N_l (E_F) au niveau de Fermi pour l'uranium.

l	n_l (E_F) (états/atome)	N_l (E_F) (états/Ry atome)
s	0,591	0,3
p	0,231	1,8
d	2,366	4,7
f	2,812	49,5
TOTAL	6	56,3

Tableau III [10] :
Propriétés structurales et physiques de quelques composés $U_3M_3Sn_4$.

Composé	a(Å)	T_N (K)	θp (K)	μ_{eff} (μ_B/atU)	γ (mJ/K^2 molU)
$U_3Ni_3Sn_4$	9,380		- 49	1,79	92
$U_3Cu_3Sn_4$	9,522	12	- 13	3,34	380

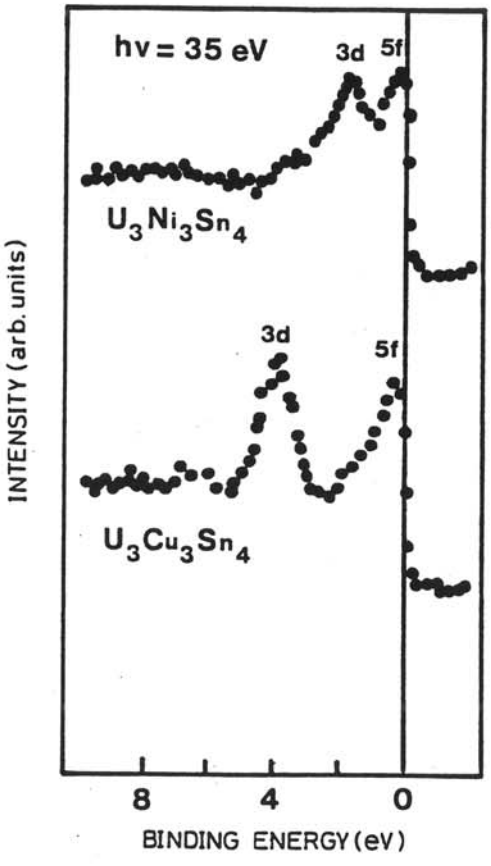


Fig. 3 :
Spectres de bandes de valence XPS pour les composés $U_3M_3Sn_4$ (avec M = Ni, Cu) [11].

Fermi puisque γ est directement relié à $N(E_F)$ par la relation :

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

I - A - 4 - Interactions électrons 5f - électrons de conduction

Le fait que dans les composés à base d'uranium, les niveaux 5f soient proches du niveau de Fermi, permet l'existence de couplages entre les électrons 5f de l'uranium et ceux de la bande de conduction. Ce couplage est caractérisé par l'Hamiltonien :

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

où J_{cf} est le paramètre d'échange, $\vec{S}$ le spin de l'atome d'uranium et $\vec{s}$ le spin de l'électron de conduction. Le comportement physique des composés intermétalliques à base d'uranium peut être simplement analysé en considérant le paramètre d'échange J_{cf} :

$$J_{cf} \propto \frac{V_{cf}^2}{(E_F - E_{5f})}$$

Ce paramètre est proportionnel à l'élément de matrice V_{cf} correspondant au recouvrement entre les fonctions d'ondes des orbitales 5f et celles des électrons de conduction. Il dépend aussi de la position relative des niveaux 5f par rapport au niveau de Fermi. Une forte différence d'énergie $(E_F - E_{5f})$ conduit à de faibles valeurs de J_{cf} et donc à de faibles interactions entre les électrons 5f et les électrons de la bande de conduction.

Dans les composés intermétalliques à base d'uranium, il existe deux types d'interaction électron 5f - électron de conduction dont la compétition détermine l'état fondamental de l'uranium.

I - A - 4 - a - Interactions de type Kondo

Celles-ci par une polarisation antiferromagnétique des électrons de conduction autour du site de l'uranium tendent à provoquer une compensation de son moment magnétique et à conduire à un état non magnétique. Ce processus s'accompagne d'une chute de la résistivité électrique qui est attribuée à une diffusion cohérente des électrons de conduction par le réseau formé par les atomes d'uranium. Cette interaction est caractérisée par une énergie E_K qui dépend exponentiellement de la valeur du paramètre J_{cf} :

$$E_K \propto \exp\left[\frac{-1}{J_{cf}\, N(E_F)}\right]$$

I - A - 4 - b - Interactions magnétiques de type R.K.K.Y.

Les électrons de conduction contribuent de façon indirecte au couplage magnétique entre les moments portés par l'uranium. Ce couplage de type R.K.K.Y. (Rudermann, Kittel, Kasuya, Yoshida) qui dépend de la distance entre deux atomes d'uranium consiste en une polarisation alternée en signe des électrons de conduction (Fig. 4). Il peut être de type ferromagnétique ou antiferromagnétique en fonction de la distance séparant deux sites magnétiques. L'interaction R.K.K.Y. est caractérisée par une énergie $E_{R.K.K.Y.}$ qui dépend de manière parabolique de J_{cf} :

$$E_{R.K.K.Y.} \propto J_{cf}^2\, N(E_F)$$

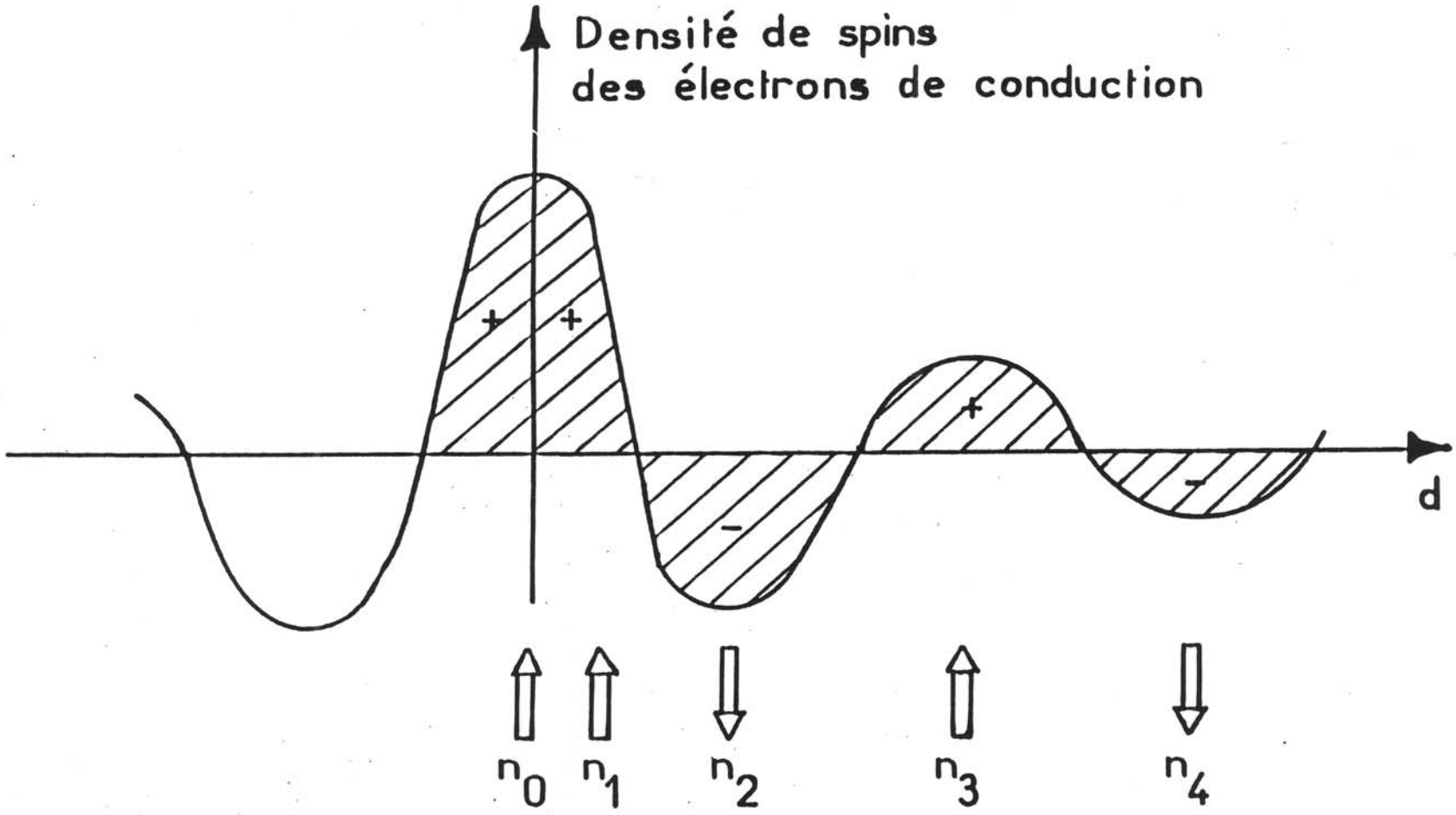


Fig. 4 :

Représentation schématique de l'interaction R.K.K.Y. isotrope :

1) + et - représentent la polarisation des électrons de conduction en fonction de l'éloignement d de l'ion magnétique situé au site n_0.

2) ⇧ représente la direction des moments magnétiques des divers ions situés aux sites n_0, n_1, n_2... distants de d par rapport à n_0.

I - A - 4 - c - Compétition entre interactions de type Kondo et de type R.K.K.Y.

Doniach [12] a montré que des faibles valeurs de J_{cf} conduisaient à un état magnétique de type localisé ; tandis que pour des valeurs suffisamment grandes de J_{cf}, les interactions de type Kondo devenaient prépondérantes.

Le diagramme représenté à la figure 5, peut être utilisé pour classer les composés intermétalliques à base d'uranium :

- pour de grandes valeurs de J_{cf}, $E_K >> E_{R.K.K.Y.}$, on observe un état non magnétique typique de systèmes Kondo concentrés.
- pour des valeurs de J_{cf} intermédiaires (proches de J_c) où $E_K \sim E_{R.K.K.Y.}$, l'état fondamental de l'uranium est magnétique, mais à basse température, on observe une compensation partielle de son moment, due à l'effet Kondo.
- enfin, pour des faibles valeurs de J_{cf}, $E_K << E_{R.K.K.Y.}$, les interactions magnétiques d'échange indirect R.K.K.Y. dominent les interactions de type Kondo.

I - A - 4 - d - Comportement de type "fermions lourds"

Parmi les divers comportements rencontrés dans les composés intermétalliques à base d'uranium, un des plus remarquables concerne les composés dits "fermions lourds". Comparés aux métaux ordinaires, ils présentent à basse température un terme électronique γ de chaleur spécifique très élevée ($\gamma \sim 1$ à 2 J/mole K^2). Pour les métaux normaux, la variation thermique de la chaleur spécifique est décrite par :

$$C(T) = \gamma T + \beta T^3 \qquad (1)$$

où γ est la contribution électronique et β celle due aux phonons. En traçant un diagramme $C(T)/T = f(T^2)$, il est possible de déterminer la valeur de γ par extrapolation de la valeur de C(T)/T à 0 K. Pour ThCoSn et UCoSn [7], un paramétrage des courbes présentées à la figure 6 par une loi de

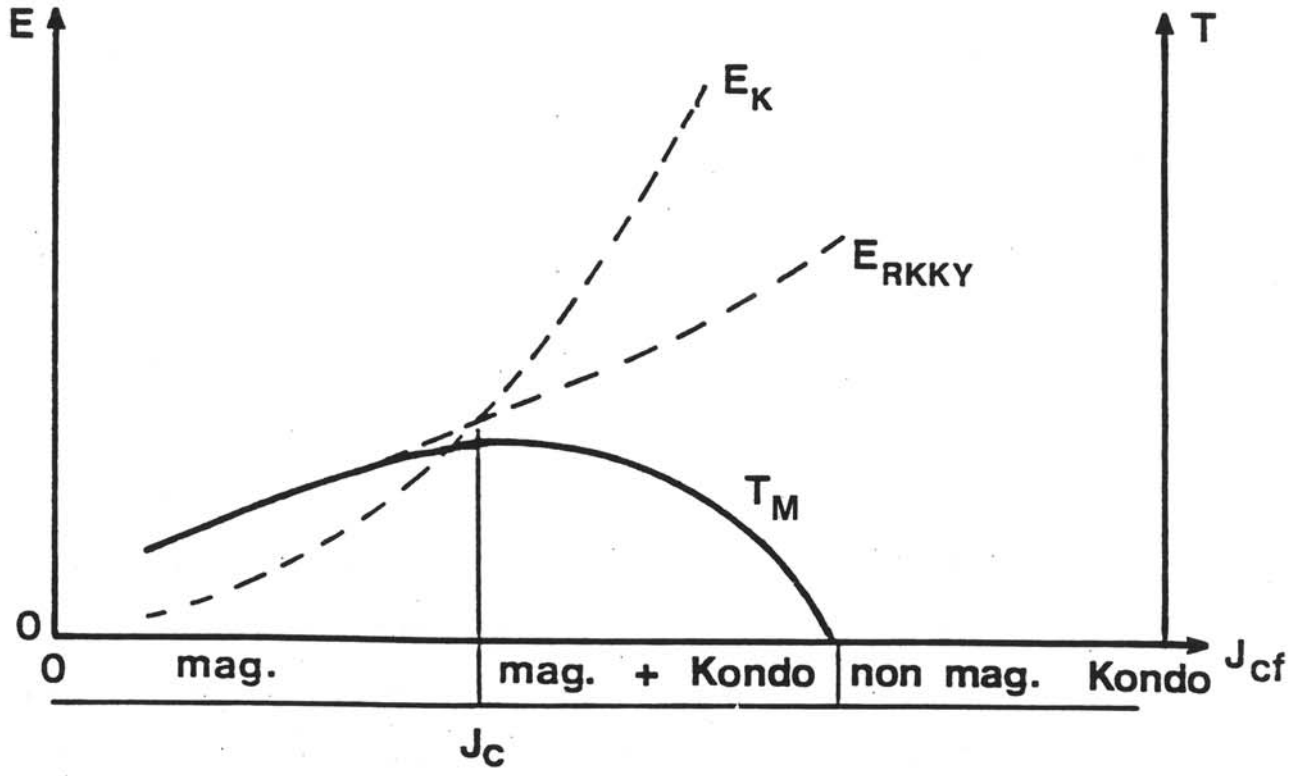


Fig. 5 :
Représentation schématique des deux énergies caractéristiques E_K et $E_{R.K.K.Y.}$ et de la température magnétique T_M en fonction de la constante de couplage J_{cf}.

type (1) conduit respectivement à $\gamma = 3,7$ mJ/mole K^2 et $\gamma = 53$ mJ/mole K^2. La faible valeur de γ déterminée pour ThCoSn résulte de l'absence d'états 5f près du niveau de Fermi. Le remplacement du thorium par l'uranium dans ThCoSn implique la formation d'une bande étroite 5f près du niveau de Fermi provoquant une augmentation importante de la valeur de γ. Ce terme étant directement relié à la densité d'états près de E_F, sa connaissance permet d'avoir des informations sur l'état de localisation des électrons 5f. Les hautes valeurs de γ, obtenues pour les composés de type "fermions lourds", sont corrélées à la présence au niveau de Fermi de quasiparticules de masse effective m^* très élevée:

$$\mathbf{m^* = 3\,\gamma h^2/k_F k_B^2}$$

$$\text{avec } \mathbf{k_F = (3\,\pi^2 Z/\Omega)^{1/3}}$$

où Ω est le volume de maille

et **Z** le nombre d'électrons de conduction par unité de volume.

En fait, l'apparition du comportement de type "fermions lourds" dans les systèmes Kondo concentrés, à base de cerium ou d'uranium, est directement relié à l'augmentation, à basse température, des interactions de type Kondo. Lorsque la température décroît, la diffusion des électrons de conduction par les atomes d'uranium devient de plus en plus importante. De plus, la périodicité des atomes d'uranium dans la maille cristalline conduit à un état de diffusion cohérente qui s'accompagne d'une chute brutale de la résistivité. L'augmentation pour $T << T_K$ des fluctuations de type Kondo entre les électrons de conduction et les électrons f entraîne une renormalisation de la densité d'état au niveau de Fermi, donnant lieu à la formation d'un niveau étroit résonnant dit "d'Abrikosov-Suhl" (Fig. 7). Cet état corrélé est identique à celui de quasiparticules de masse effective élevée et ayant un fort caractère 5f.

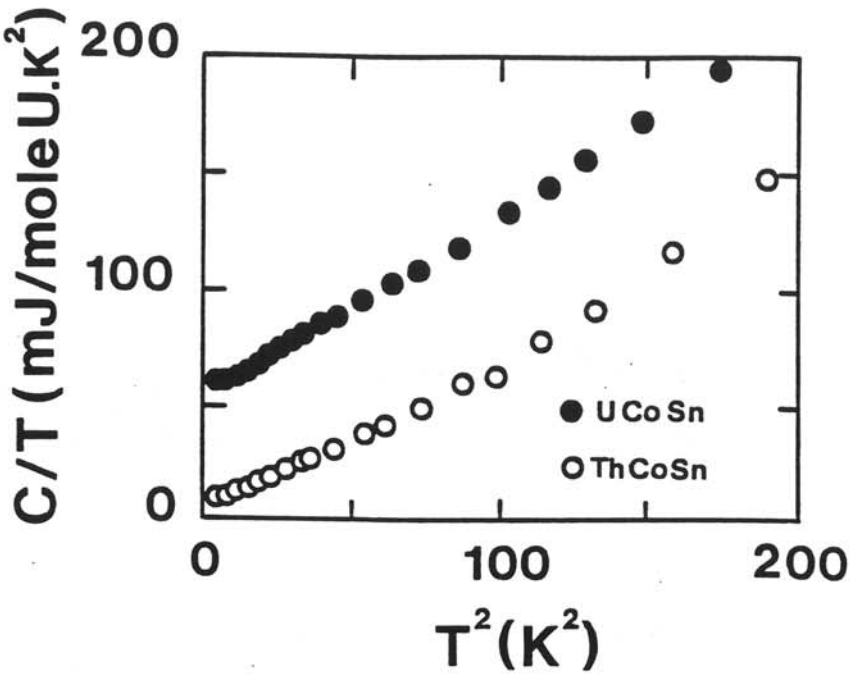


Fig. 6 :
Variation thermique de la chaleur spécifique de UCoSn et ThCoSn représentées par les courbes $C/T = f(T^2)$ [7].

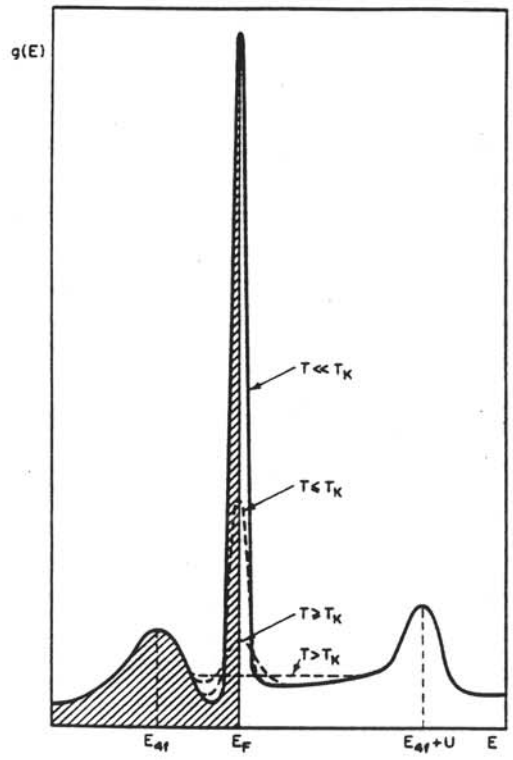


Fig. 7 :
Représentation schématique de la densité d'état pour les systèmes fermions lourds à différentes températures [13].

I - B - RAPPELS SUR LES PROPRIETES STRUCTURALES ET MAGNETIQUES DES STANNURES TERNAIRES UMSn et UM_2Sn.

Comme nous l'avons vu précédemment, l'état magnétique de l'uranium dans les composés intermétalliques est fortement influencé par la nature de ses coordinats. Il est donc intéressant, afin d'avoir une meilleure connaissance de ces matériaux, de préparer de nouvelles familles dans lesquelles on puisse modifier les constituants sans changer leurs structures. Ainsi, il est possible d'étudier l'influence de l'hybridation, par exemple 5f-nd, sur le comportement physique de l'uranium dans une série de composés.

Les études menées dans ce domaine ont porté plus particulièrement sur deux familles de siliciures et de germaniures ternaires : UMX et UM_2X_2 (M = élément de transition et X = Si, Ge).

Plus récemment, des séries de stannures ternaires ont fait l'objet de nombreux travaux. Le remplacement du silicium ou du germanium par un atome de taille plus importante comme l'étain permet, en augmentant les distances interatomiques, de diminuer l'hybridation 5f-coordinats. Trois familles de stannures ternaires ont été particulièrement étudiées :

- les équiatomiques UMSn avec M = Co, Ni, Cu, Ru, Rh, Pd, Ir, Pt, Au.
- les composés UM_2Sn avec M = Ni, Cu, Pd, Pt, Au.
- les composés $U_3M_3Sn_4$ avec M = Ni, Cu, Pt, Au.

Nous nous intéresserons principalement aux deux premières familles pour lesquelles nous détaillerons les propriétés cristallographiques et physiques.

I - B - 1 - Propriétés structurales

I - B - 1 - a - Les stannures équiatomiques UMSn

Ces composés cristallisent, suivant la nature de l'élément de transition M dans les trois types structuraux : ZrNiAl, $CaIn_2$ ou MgAgAs (Tableau IV).

♦ Le type structural ZrNiAl

Dans les composés ternaires UMSn cristallisant dans la structure hexagonale de type Fe_2P (groupe d'espace $P\bar{6}2m$), les atomes U et M occupent de manière ordonnée les deux sites du fer, cristallographiquement non équivalents dans ce composé binaire. La structure est alors ordonnée et isotype de ZrNiAl. Celle-ci peut être décrite de deux manières différentes (Fig. 8) :

- par un empilement, perpendiculairement à l'axe $\vec{c}$ de deux plans atomiques, l'un contenant l'uranium et un tiers des atomes M et l'autre, les atomes d'étain et les deux tiers des atomes d'élément de transition.
- par un squelette tridimensionnel de prismes droits à base triangulaire $[U_6]$ entourant les deux tiers des atomes M. Les canaux ainsi créés sont occupés par des colonnes de prismes $[Sn_6]$ au centre desquels se place un tiers des atomes M (Fig. 8).

♦ Le type structural $CaIn_2$

La maille élémentaire de $CaIn_2$ est de symétrie hexagonale (groupe d'espace $P6_3/mmc$). Une étude récente [14] par diffraction de neutrons montre que UPdSn cristallise dans une structure hexagonale du type GaGeLi (groupe d'espace $P6_3mc$), celle-ci correspond à une structure ordonnée de type $CaIn_2$ (Fig. 9.a.). Dans le cas de UAuSn, il semble au contraire que l'or et l'étain occupent de manière statistique les deux sites équivalents de l'indium dans $CaIn_2$.

Tableau IV :
Types structuraux des stannures UMSn.

	Co ZrNiAl	**Ni** MgAgAs	**Cu** $CaIn_2$
Ru ZrNiAl	**Rh** ZrNiAl	**Pd** $CaIn_2$	
	Ir ZrNiAl	**Pt** MgAgAs	**Au** $CaIn_2$

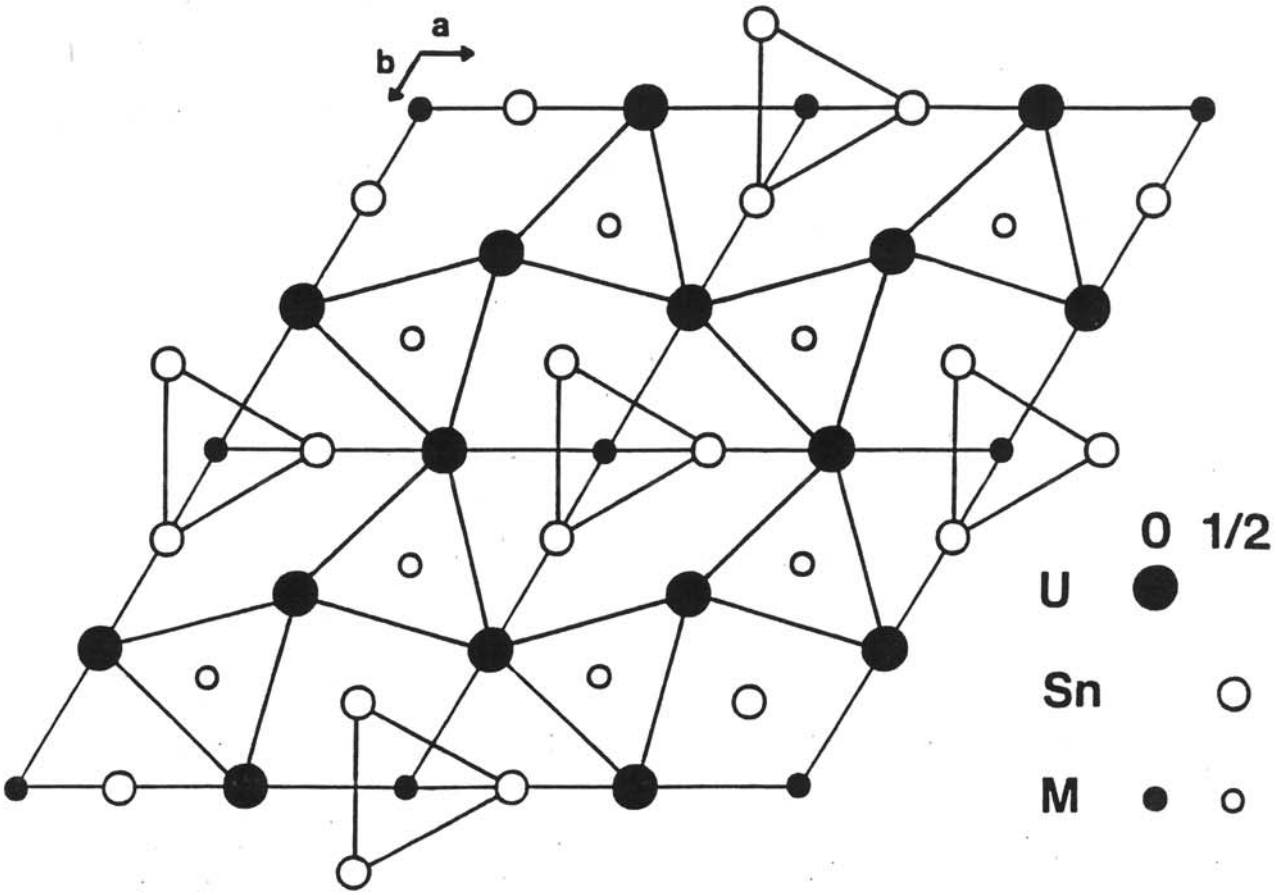


Fig. 8 :
Projection sur le plan xOy de la structure de type ZrNiAl adoptée par les stannures UMSn (M = Co, Ru, Rh, Ir).

La structure de UPdSn peut être reliée à la structure de type AlB_2 (Fig. 9.b.). Dans celle-ci, les atomes de bore occupent le centre d'un prisme droit à base triangulaire formé par 6 atomes d'aluminium. Dans le cas de UPdSn, les atomes Sn et Pd ne sont pas au centre des prismes droits $[U_6]$. De plus, les atomes d'étain et de palladium ne sont pas dans un même plan atomique perpendiculaire à l'axe $\vec{c}$ comme cela est le cas pour les atomes de bore dans AlB_2. Ce fait explique que le paramètre c de UPdSn soit sensiblement deux fois plus grand que celui de la structure de type AlB_2.

♦ Le type structural MgAgAs

Les composés UNiSn et UPtSn cristallisent dans une structure cubique de type MgAgAs (groupe d'espace $F\bar{4}3m$) (Fig. 10).

Cette structure est comparable à celle rencontrée dans le cas des phases dites d'Heusler UM_2X, mais dans ce cas seulement la moitié des sites tétraédriques $[U_4]$ ou $[Sn_4]$ sont occupés par l'élément de transition. Cette structure correspond à l'interpénétration de trois sous réseaux cubiques faces centrées, formés respectivement par les atomes d'uranium, d'étain et d'élément de transition M.

I - B - 1 - b - Les stannures UM_2Sn

Une des familles de composés ternaires à base de terres rares les plus étudiées est sans doute celle des phases dites d'Heusler REM_2Sn. Ceci à cause de leurs propriétés physiques intéressantes, comme celles de $YbPd_2Sn$ qui résultent d'une compétition entre antiferromagnétisme et supraconductivité [15].

L'extension de cette famille aux stannures ternaires à base d'uranium a permis de découvrir les composés UM_2Sn avec M = Ni, Cu, Pd, Pt et Au (Tableau V). Seuls UNi_2Sn et UAu_2Sn

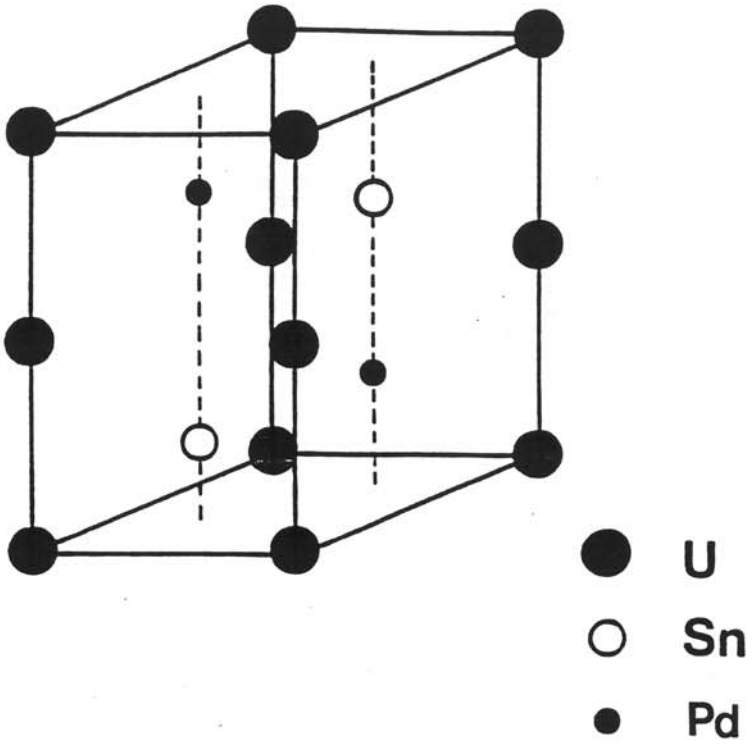


Fig. 9a :
Structure cristalline de UPdSn.

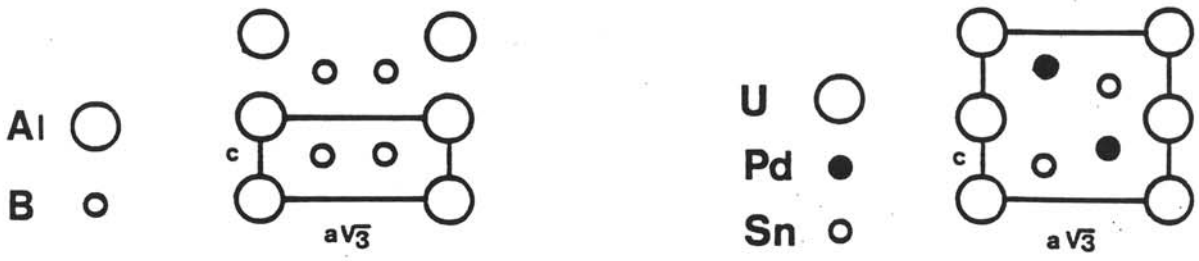


Fig. 9b :
Comparaison entre la structure de type AlB_2 et la structure de UPdSn.

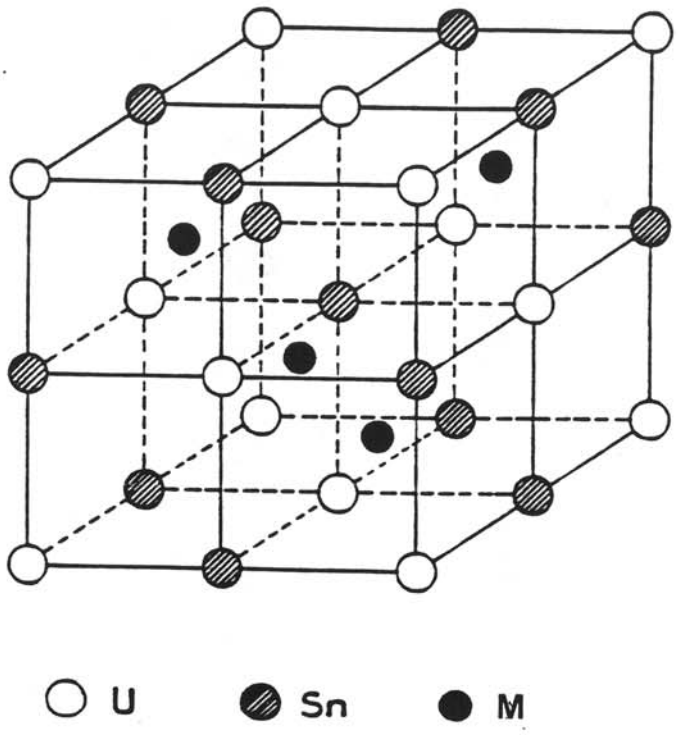


Fig. 10 :
Structure cristalline de type MgAgAs adoptée par les stannures UMSn (M= Ni, Pt).

Tableau V :
Types structuraux des stannures UM_2Sn.

Ni $MnCu_2Al$	**Cu** $ZrPt_2Al$
Pd UPd_2Sn	
Pt $ZrPt_2Al$	**Au** $MnCu_2Al$

adoptent la structure cubique de type $MnCu_2Al$, les autres cristallisent soit dans une structure orthorhombique, soit dans une structure hexagonale de type $ZrPt_2Al$.

♦ Le type structural $ZrPt_2Al$

Les deux stannures UPt_2Sn et UCu_2Sn cristallisent dans une structure hexagonale de type $ZrPt_2Al$ (groupe d'espace $P6_3/mmc$) (Fig. 11) qui peut être décrite comme un empilement suivant $\bar{c}$ de prismes trigonaux formés par 6 atomes d'étain, au sein desquels se trouve soit un atome d'uranium, soit une "haltère" d'élément de transition M. En remplaçant "cette haltère" par un seul atome, on retrouve la structure de type AlB_2, mais avec un paramètre c double.

♦ Le type structural $MnCu_2Al$ (phase dite d'Heusler)

Dans cette structure, représentée à la figure 12, les 4 sites (a, b, c, d), occupés par les différents atomes, forment chacun un sous réseau cubique faces centrées. Les relations existantes entre ces sous réseaux sont telles que les atomes (a) et (b) d'une part et (c) et (d) d'autre part forment deux sous réseaux cubiques de type NaCl. Ceux-ci se déduisent l'un par rapport à l'autre par une translation de $\left(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}\right)$. L'élément de transition qui occupe les sites (a) et (b) dans les stannures UM_2Sn (M = Ni, Au) de structure $MnCu_2Al$ est situé à l'intérieur d'un cube formé par 4 atomes d'uranium et 4 atomes d'étain. L'une des variantes de cette structure cubique est celle adoptée par le stannure UPd_2Sn [16]. Celle-ci sera détaillée au chapitre II.

I - B - 1 - c - Filiations structurales

Les différents types structuraux rencontrés pour les stannures UMSn et UM_2Sn font apparaître l'existence de deux types de polyèdre de coordination :

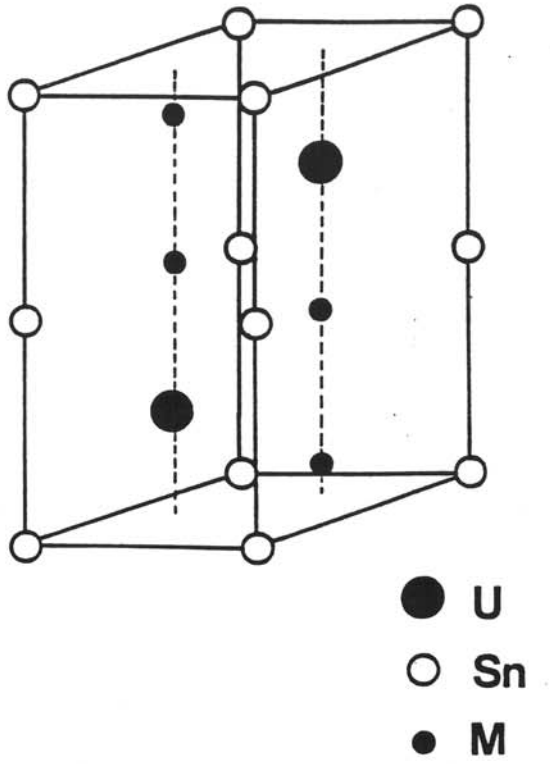


Fig. 11 :
Structure cristalline de type $ZrPt_2Al$ adoptée par les stannures UM_2Sn (M = Pt, Cu).

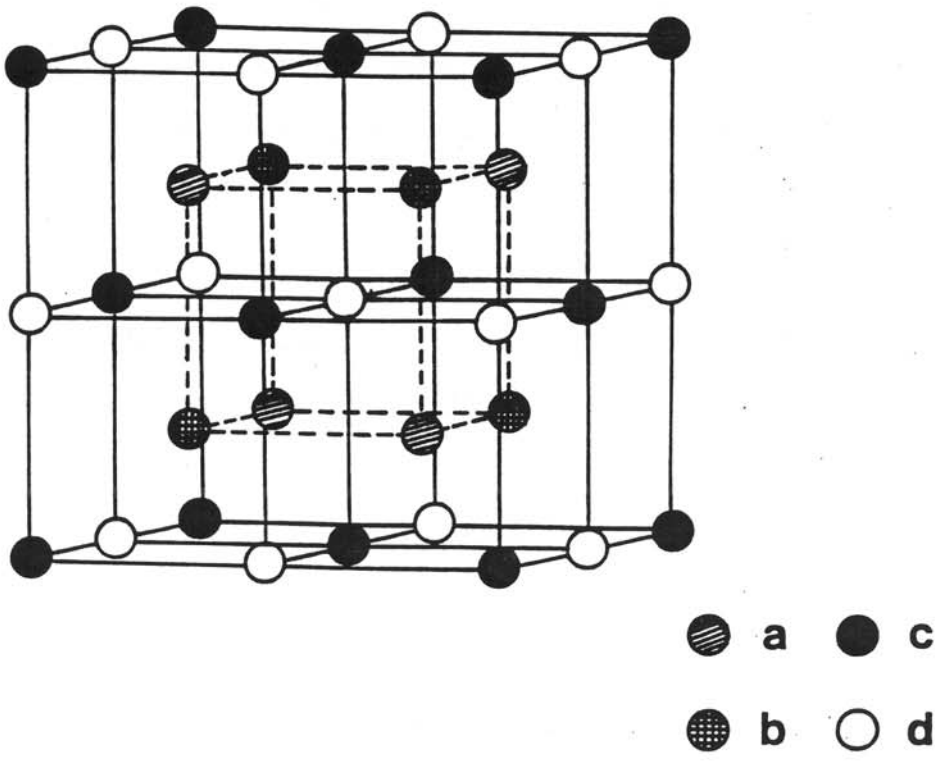


Fig. 12 :
Structure cristalline de type $MnCu_2Al$ adoptée par les stannures UM_2Sn (M = Ni, Au).

- le prisme droit à base triangulaire rencontré dans la structure hexagonale de type AlB_2.

- le cube observé par exemple dans la structure cubique de type CsCl.

♦ Structures types à base de prisme droit à base triangulaire

De nombreuses structures de composés à base de terres rares sont construites à partir de ce motif. De manière générale, une taille différente entre les atomes formant le prisme et l'atome central semble être une des conditions nécessaires à la formation de ce type de polyèdres. Ceci a été mis en évidence par exemple dans le cas des composés Pr_3Ni (type Fe_3C) et Eu_5Pd_2 (type Mn_5C_2) [17].

Dans les stannures ternaires à base d'uranium de structure type ZrNiAl, $CaIn_2$ ou $ZrPt_2Al$, les atomes d'uranium ou d'étain forment des prismes trigonaux à l'intérieur desquels se place soit l'uranium, soit l'élément de transition M (Fig. 13).

Dans ces trois types structuraux, l'arrangement de ces prismes au sein de la maille est différent. Ceux-ci décrivent en totalité les mailles cristallines de type $CaIn_2$ ou $ZrPt_2Al$, puisque quatre de ces primes constituent la maille. Dans le cas de la structure type ZrNiAl, les prismes $[U_6]$, reliés entre eux par une arête, forment des canaux parallèles à l'axe $\vec{c}$. Ceux-ci sont occupés par des colonnes de prismes $[Sn_6]$ entourant l'élément M (Fig. 8 et 13).

♦ Structures types à base de cube

La correspondance entre les types structuraux MgAgAs et $MnCu_2Al$ peut être faite en considérant le motif cubique simple (Fig. 14) formé par quatre atomes d'étain et quatre atomes d'uranium au centre duquel se place l'atome M. Dans le cas de la structure type $MnCu_2Al$, ces cubes ont tous en leur centre un atome M, tandis que dans MgAgAs seulement la moitié de ces cubes contient cet atome.

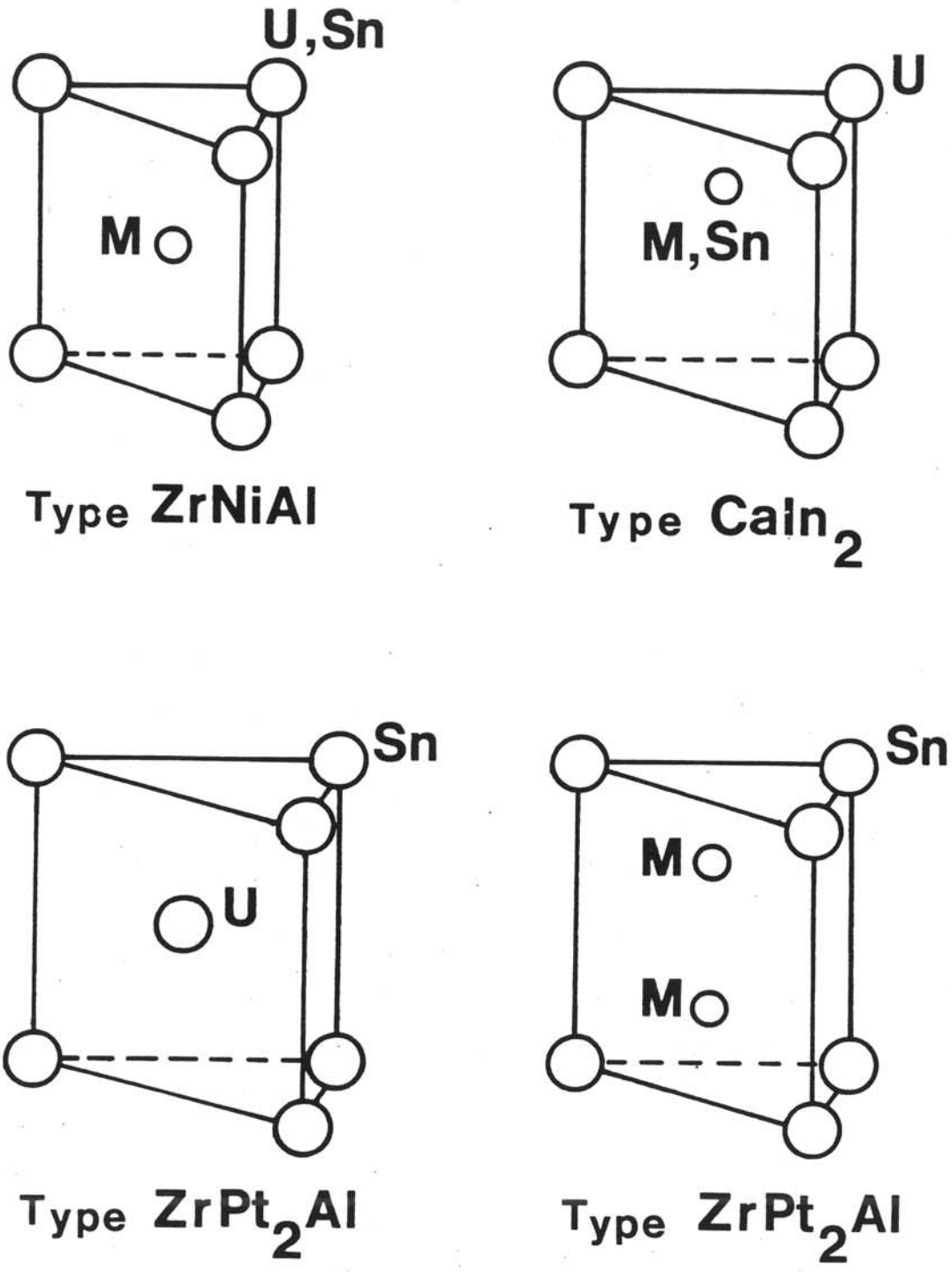
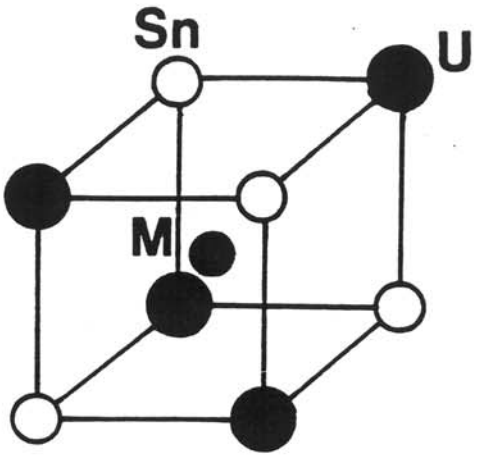


Fig. 13 :
Prismes à base triangulaire rencontrés dans les structures de stannures ternaires UMSn et UM_2Sn.



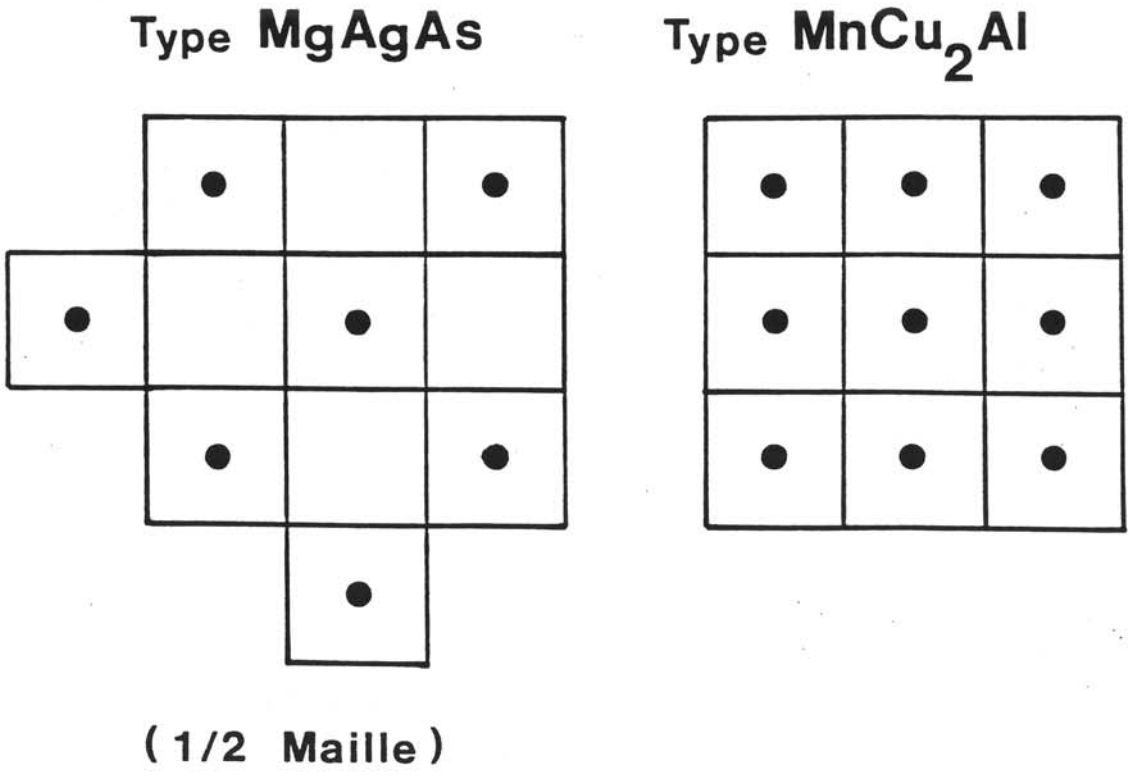


Fig. 14 :
Motifs cubiques rencontrés dans les structures des stannures ternaires UMSn et UM_2Sn.

I - B - 2 - Propriétés physiques

I - B - 2 - a - Les stannures équiatomiques UMSn

Les différents résultats expérimentaux relatifs aux équiatomiques sont résumés au tableau VI. Pour tous ces stannures, les plus courtes distances U-U sont supérieures à la limite de Hill, ce qui réduit considérablement les effets de délocalisation dus à des recouvrements directs de type 5f-5f. L'arrangement structural ainsi que la nature de l'ordre magnétique semblent pour ces composés être reliés à la structure électronique de l'élément de transition M. En effet, pour les éléments M ayant un nombre d'électrons d de 6 ou 7 (M = Co, Ru, Rh, Ir), les stannures adoptent une structure de type ZrNiAl et s'ordonnent ferromagnétiquement entre 85 K et 17 K. Pour ces composés, il convient de s'attendre à un transfert de charge élevé entre l'uranium et l'élément de transition M, conduisant à une forte hybridation 5f(U)-nd(M), ce qui d'après certains auteurs [22] serait favorable à l'existence d'une forte anisotropie magnétocristalline suivant l'axe $\vec{c}$. Les types structuraux MgAgAs et $CaIn_2$ sont rencontrés pour les stannures dont le nombre d'électrons d est plus important (M = Ni, Cu, Pd, Pt, Au). Pour tous ces stannures, un ordre antiferromagnétique est observé. Dans la série des équiatomiques de structure ZrNiAl, le remplacement du rhodium par l'iridium conduit à une diminution de la valeur du moment effectif du fait de l'extension plus importante des orbitales 5d par rapport aux 4d. Une remarque similaire peut être faite dans le cas des composés de structure $CaIn_2$. Des mesures par diffraction de neutrons montrent en effet une valeur plus faible de μ_{ord} pour l'uranium dans UAuSn par rapport à UPdSn.

♦ Le stannure semi métallique UNiSn

Parmi ces composés, UNiSn est l'un des plus intéressants du point de vue des propriétés physiques. Il présente en effet un comportement de type semi-métal (Fig. 15). Sa résistivité électrique croit lorsque la température décroît et cela jusqu'à 60 K où elle atteint un maximum et

Tableau VI :
Propriétés structurales et physiques des stannures UMSn.

M	Type	a (Å)	c (Å)	d_{U-U} (Å)	μ_{eff} μ_B/atU	μ_{ord} μ_B/atU	ordre	T_N (K) ou T_c (K)	θ_p (K)	γ_0 (mJ/K^{2}molU)	Réf.
Co	ZrNiAl	7,145	3,994	3,72	3,0	(a) 1,28	F	85	25	53	[7]
Ru	ZrNiAl	7,345	3,947	3,83	1,9	(a) 1,05	F	60	55		[7] [18]
Rh	ZrNiAl	7,365	3,993	3,83	3,2	(a) 1,1	F/ AF	17/ 52	17		[7] [18]
Ir	ZrNiAl	7,375	4,012	3,84	2,3	(a) 1,2	F	22	25		[7] [18]
Ni	MgAgAs	6,399		4,52	3,18	(b) 1,55	AF	45	- 25	20	[18] [19]
Pt	MgAgAs	6,617		4,69	3,45		AF	35	- 125		[7] [18]
Cu	$CaIn_2$	4,545	7,241	3,62	3,2	(a) 1,8	AF	60	25	53	[20]
Pd	$CaIn_2$	4,608	7,310	3,65	3,1	(b) 2,05	AF/ AF	27/ 38	- 8	5	[21]
Au	$CaIn_2$	4,717	7,208	3,60	2,7	(a) 1,55 (b) 1,10	AF	36	12	80	[21]

Références :
(a) mesure d'aimantation sur poudre.
(b) diffraction de neutrons.

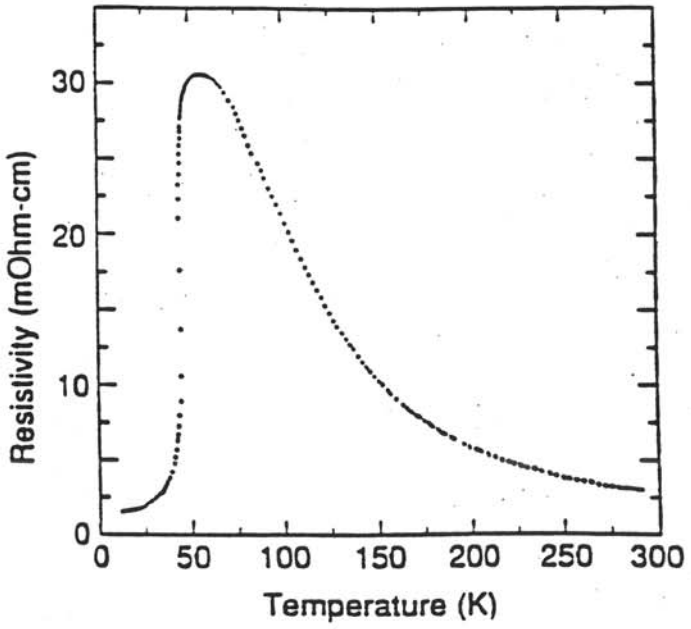


Fig. 15 :
Variation thermique de la résistivité électrique de UNiSn [24].

ensuite chute brutalement à plus basse température. Ce comportement au dessus de 60 K est caractéristique d'un état semiconducteur qui peut être décrit par une loi de type $\rho(T) \approx \exp(\Delta/2k_BT)$ avec une valeur du gap Δ = 66 meV. En dessous de 60 K, la résistivité présente un comportement de type métallique associé à l'établissement de l'ordre antiferromagnétique. Des calculs de structure de bande [23] (méthode ASW) ont montré l'existence d'un gap entre les états occupés de la bande de valence (niveaux p de l'étain et 3d du nickel) et la bande de conduction. Dans le domaine paramagnétique, le mélange des états 5f avec les états p ou d est trop faible pour supprimer ce gap. En revanche, à l'approche de l'ordre antiferromagnétique, ce mélange devient plus important, ce qui a pour conséquence la suppression de ce gap conduisant à un comportement métallique.

I - B - 2 - b - <u>Les stannures UM_2Sn</u>

A la différence des composés UMSn, les stannures UM_2Sn ont été bien moins étudiés (Tableau VII). Certains, comme UCu_2Sn et UPt_2Sn, s'ordonnent antiferromagnétiquement, tandis que UNi_2Sn présente au dessus de 220 K un comportement de paramagnétisme de Pauli.

Dans cette série de composés, le stannure UPd_2Sn possède les propriétés physiques les plus intéressantes. Entre 300 K et 10 K, sa susceptibilité magnétique χ_m (Fig. 16) suit une loi de type Curie-Weiss, avec un moment effectif de 3,18 μ_B et une température de Curie paramagnétique de - 77 K. Au dessous de 10 K, χ_m tend vers une saturation caractérisant ainsi l'existence de fluctuations magnétiques dues à l'effet Kondo. Ce résultat est associé à la variation thermique de sa résistivité électrique (Fig. 17). Celle-ci décroît lentement jusqu'à 100 K, puis plus rapidement, pour enfin suivre en dessous de 10 K une loi en T^2 ($\rho = \rho_0 + AT^2$) attribuable à la présence de fluctuations magnétiques de type Kondo. La contribution des électrons 5f à la résistivité électrique peut être estimée en soustrayant à celle-ci le terme de résistivité de réseau mesuré sur le composé isostructural $ThPd_2Sn$ (Fig. 17). La résultante $\delta\rho(T)$ obtenue montre un

Tableau VII :
Propriétés structurales et physiques des stannures UM_2Sn.

M	Type	a (Å)	b(Å)	c (Å)	μ_{eff} μ_B/atU	ordre	T_N (K) ou T_C(K)	θp (K)	γ_0 (mJ/K^{2}molU)	Réf.
Ni	$MnCu_2Al$ (a)	6,459				PP (a)			40	[25]
Au	$MnCu_2Al$	6,963			2,92	AF	40			[26]
Cu	$ZrPt_2Al$	4,459		8,712	3,36	AF	17	- 89	60	[27]
Pt	$ZrPt_2Al$	4,550		9,021	3,61	AF	60	- 220	17	[27]
Pd	UPd_2Sn	9,9787	4,5884	6,8916	3,18	Ko		- 77	80	[28] [16]

(a) au dessus de 220 K.

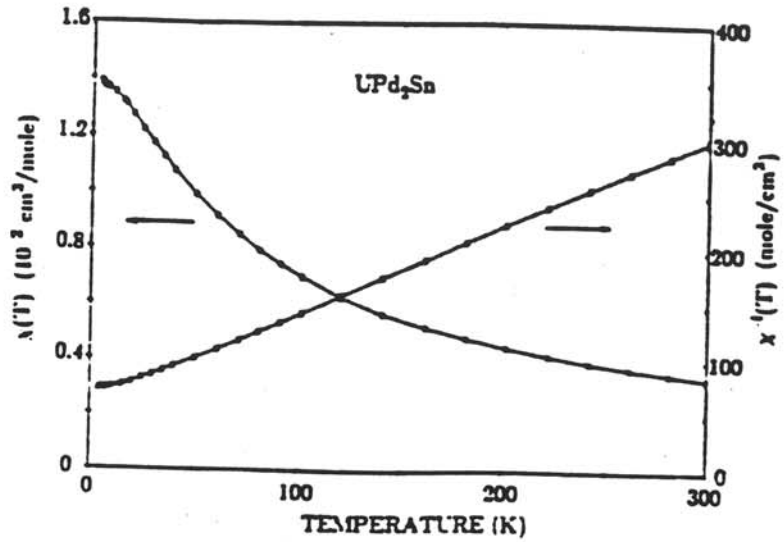


Fig. 16 :
Variation thermique de la susceptibilité magnétique de UPd_2Sn [28].

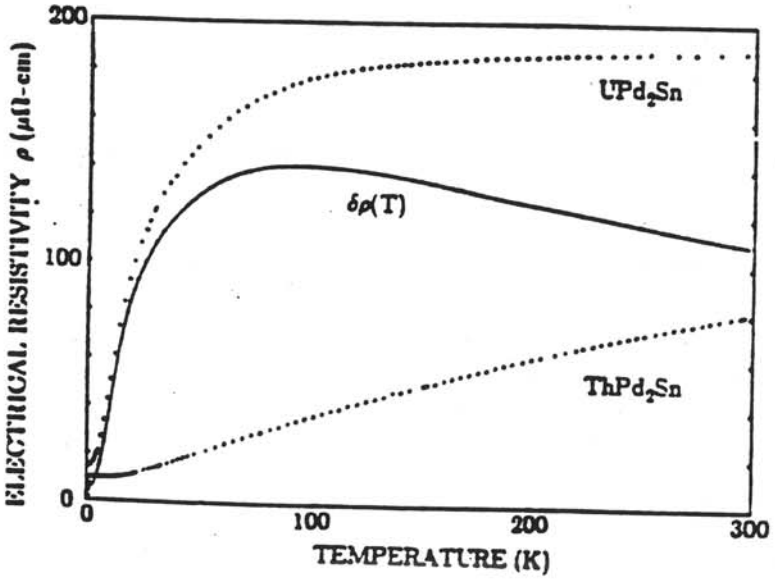


Fig. 17 :
Variation thermique de la résistivité électrique de UPd_2Sn et $ThPd_2Sn$.
(La courbe en trait continu correspondant à la contribution des électrons 5f(U) définie par $\delta\rho\ (T) = \rho(UPd_2Sn) - \rho(ThPd_2Sn)$) [28].

brutale à plus basse température est attribuable à des effets de cohérence dans la diffusion des électrons de conduction par les sites magnétiques.

La variation thermique de la chaleur spécifique de UPd_2Sn (Fig. 18) présente une courbure au voisinage de 10 K. Son extrapolation à $T \rightarrow 0$ K en dessous de 5 K conduit à un terme γ de 80 mJ/K^2 moleU. Cette valeur élevée suggère la présence d'une grande densité d'états au niveau de Fermi. Ceci est confirmé par l'estimation de la contribution des électrons 5f à la chaleur spécifique en soustrayant la contribution de réseau déterminée à partir des mesures effectuées sur le composé $ThPd_2Sn$. La courbe $\delta(C/T) = f(T)$ (Fig. 19) présente un large pic à 9,7 K déjà observé pour des composés de type "fermions lourds" comme $CeAl_3$ et $CeCu_2Si_2$, celui-ci peut être attribué à la formation d'un état cohérent et à la présence d'un niveau résonnant près de E_F.

Conclusion

La grande diversité des propriétés physiques de ces deux familles de stannures UMSn et UM_2Sn nous a incité à préparer de nouveaux composés. C'est dans cet esprit que nous avons commencé l'étude des systèmes uranium-cobalt ou rhodium-étain qui va faire l'objet du chapitre suivant.

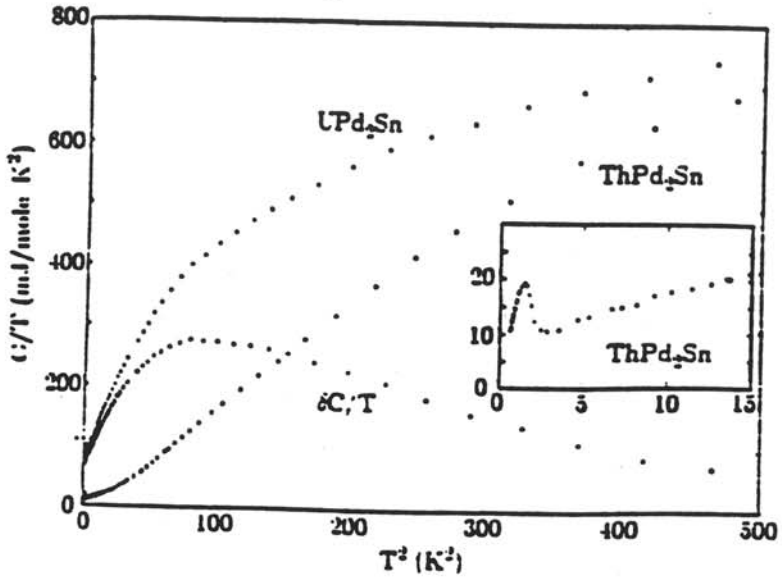


Fig. 18 :
Variation thermique de la chaleur spécifique de UPd_2Sn et $ThPd_2Sn$ représentées par les courbes $C/T = f(T^2)$ (avec $\delta C/T = C/T(UPd_2Sn) - C/T(ThPd_2Sn)$) [28].

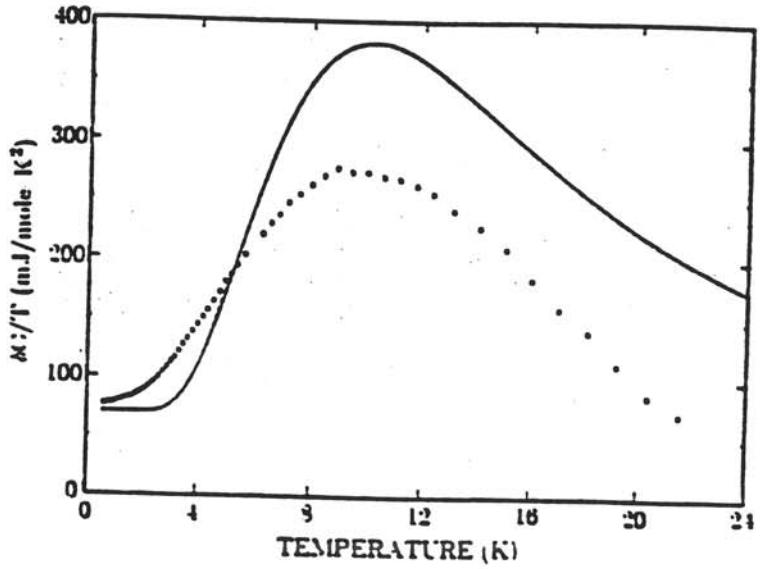


Fig. 19 :
Variation thermique de $\delta C/T$ (...). Représentation en trait continu de $\delta C/T = f(T)$ pour une anomalie Schottky pour deux états singulet séparés par 33 K [28].

CHAPITRE II

PROPRIETES STRUCTURALES, MAGNETIQUES ET ELECTRIQUES DE NOUVEAUX STANNURES TERNAIRES APPARTENANT AUX SYSTEMES URANIUM-COBALT OU RHODIUM-ETAIN

Peu de travaux ont été consacrés à la détermination du diagramme de phases des systèmes uranium - élément de transition - étain. Comme nous l'avons rappelé au chapitre I, seules quelques familles de stannures ternaires telles que UMSn ou UM_2Sn ont été étudiées en détail. Ces travaux montrent que leurs propriétés structurales et physiques sont fortement corrélées à la nature de l'élément M.

Des études antérieures menées au laboratoire sur les siliciures et les germaniures ternaires à base d'uranium montrent que les composés contenant du cobalt ou du rhodium possèdent le plus souvent des propriétés physiques très intéressantes [29]. Ceci est du au fait que le comportement de l'uranium dans ces composés est proche de la transition non magnétique $\rightarrow$ magnétique attribuable à la forte compétition entre interactions de type Kondo et interactions de type R.K.K.Y. A titre d'exemple, nous pouvons citer le cas de UCo_2Ge_2 qui présente deux variétés allotropiques ayant des propriétés magnétiques très différentes. L'une de structure quadratique de type $ThCr_2Si_2$ s'ordonne antiferromagnétiquement à 160 K tandis que l'autre de type $CaBe_2Ge_2$ ne présente pas d'ordre magnétique jusqu'à 1,7 K [30]. C'est en référence à ces travaux que nous avons entrepris l'étude des systèmes uranium - cobalt ou rhodium - étain. Dans ces systèmes, seuls les composés ferromagnétiques UCoSn et URhSn ont été signalés à ce jour [7].

L'étude de ces systèmes a permis de préparer plusieurs nouveaux stannures ternaires (Fig. 20) :

- d'une part $UCo_{1,45}Sn_2$, UCo_2Sn et U_2Co_2Sn,
- d'autre part $U_3Rh_4Sn_{13}$, $U_2Rh_3Sn_5$, URh_2Sn et U_2Rh_2Sn.

Il est intéressant de noter que U_2Co_2Sn et U_2Rh_2Sn sont des éléments de la nouvelle famille U_2M_2Sn où M = Fe, Ni, Ru, Pd, Ir, Pt.

Les propriétés structurales et physiques de ces composés seront décrites dans ce chapitre à l'exception de celles des composés U_2M_2Sn qui seront abordées au chapitre III. D'autre part, nous donnerons celles du nouveau stannure $U_5Ru_6Sn_{18}$ dont la structure

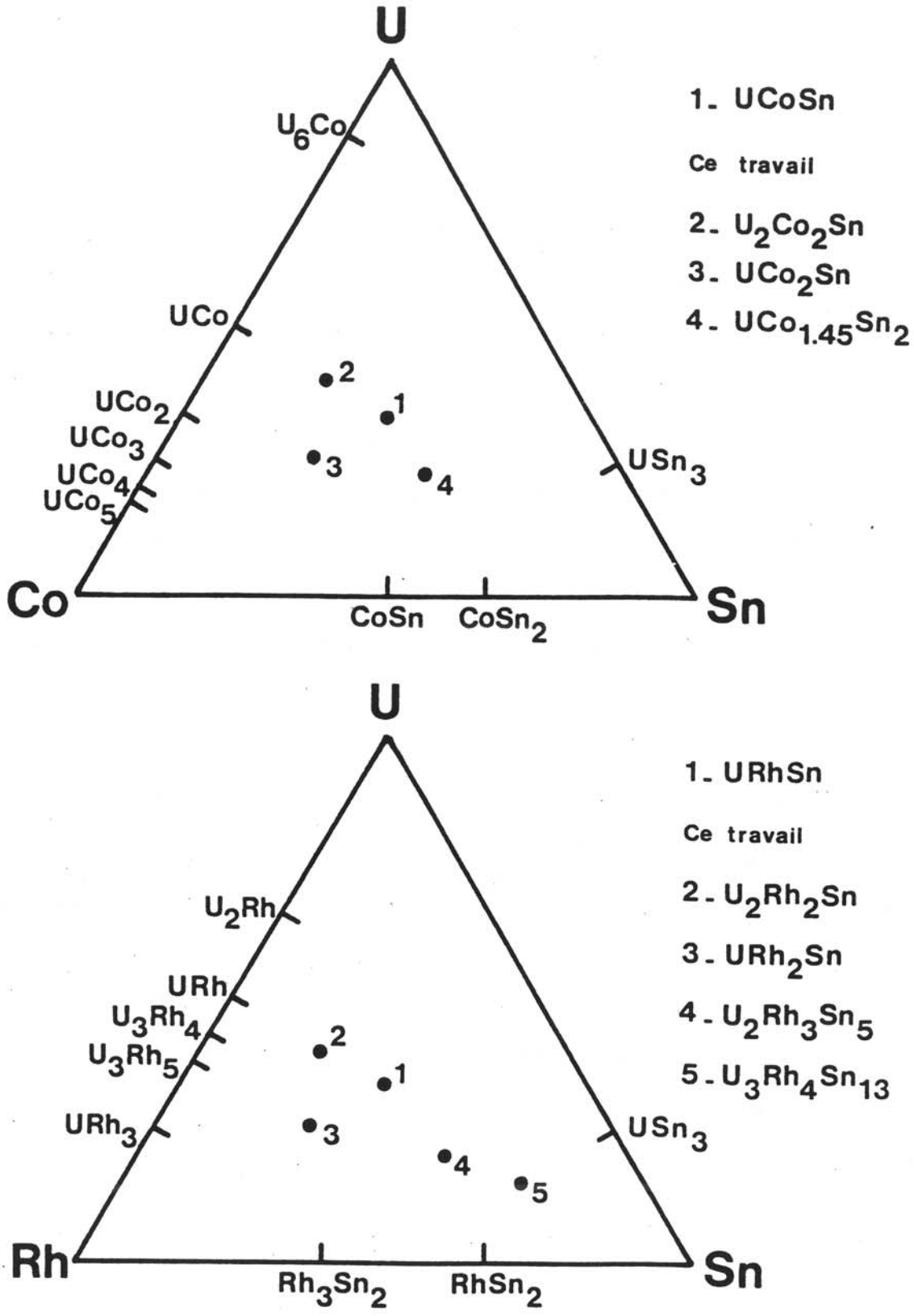


Fig. 20 :
Diagrammes de phases : Uranium - (Cobalt ou Rhodium) - Etain.

cristallographique présente une certaine analogie avec celle de $U_3Rh_4Sn_{13}$. Enfin, dans la dernière partie de ce chapitre, nous traiterons du cas de URhSn dont les propriétés magnétiques font l'objet de nombreuses controverses.

L'étude du composé $U_2Rh_3Sn_5$ ne sera pas abordée dans ce mémoire, la détermination de ses propriétés structurales et physiques étant actuellement en cours.

II - A - LES STANNURES $U_3Rh_4Sn_{13}$ et $U_5Ru_6Sn_{18}$

Un grand nombre de stannures ternaires contenant une terre rare, un élément 3d, 4d ou 5d et ayant pour formule chimique $SnRE_3M_4Sn_{12}$ ou $Sn_{1-x}RE_{4+x}M_6Sn_{18}$ présentent des propriétés physiques très intéressantes, comme par exemple le composé à base d'erbium qui est supraconducteur en dessous de 1,36 K et s'ordonne magnétiquement à 0,5 K [31]. Tous ces composés sont décrits par un réseau tridimensionnel de prismes trigonaux (MSn_6) reliés entre eux par les sommets. L'agencement de ces prismes au sein de la structure conduit soit à la composition chimique $SnRE_3M_4Sn_{12}$, soit à la stoechiométrie $Sn_{1-x}RE_{4+x}M_6Sn_{18}$.

La phase de structure type $Yb_3Rh_4Sn_{13}$ est de symétrie cubique avec pour paramètre $a_I \approx 9,7$ Å (Fig. 21).

Les stannures $Sn_{1-x}RE_{4+x}Rh_6Sn_{18}$ avec RE = Ho, Er, Lu cristallisent dans une maille quadratique [32]. Néanmoins une étude réalisée sur $Sn_{1-x}Tb_{4+x}Rh_6Sn_{18}$ montre des lignes diffuses [33] sur des clichés de microscopie électronique nécessitant un doublement de l'un des paramètres cristallins, ce qui conduirait à l'intercroissance de deux phases quadratiques.

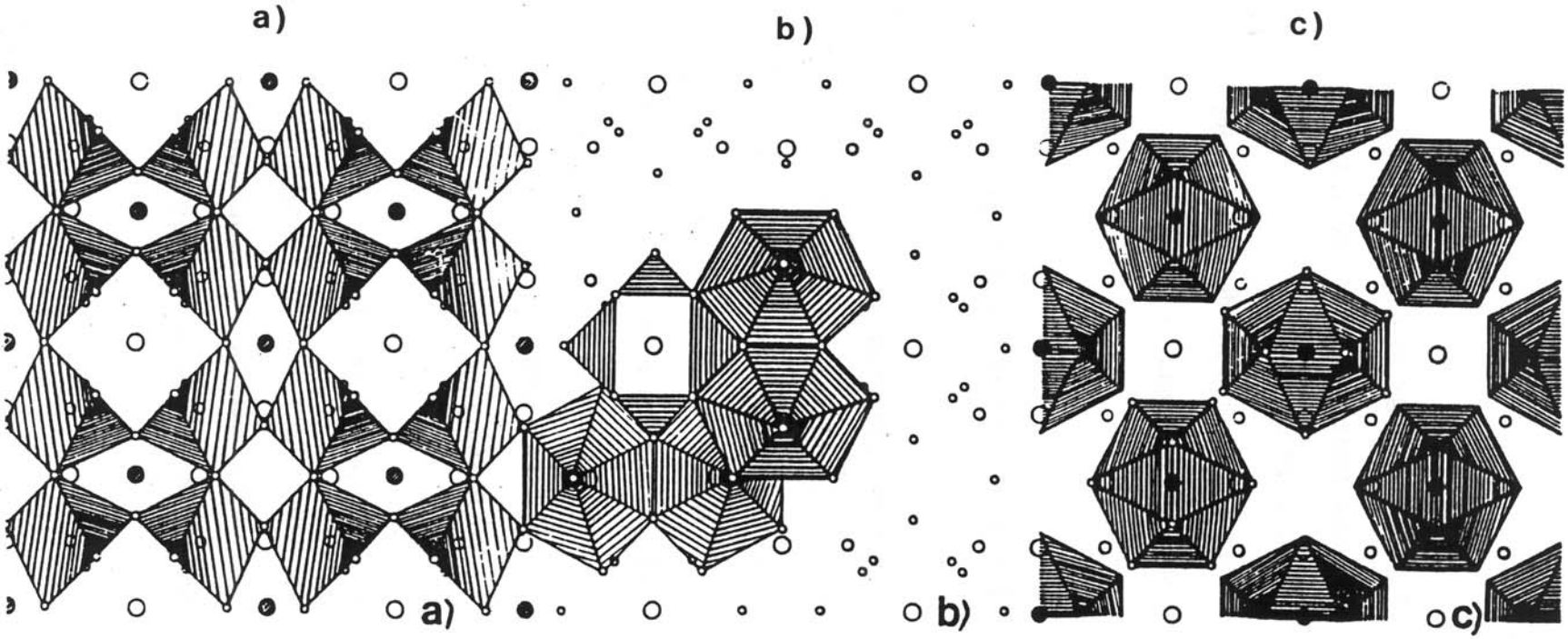


Fig. 21 :
Structure cristalline de $U_3Rh_4Sn_{13}$:
a) Réseau tridimensionnel de prismes trigonaux $Rh(Sn_6)$ reliés par les sommets,
b) Sites cuboctaédriques $U(Sn_{12})$,
c) Sites icosaédriques $Sn(1)(Sn_{12})$.

Dans le but d'étendre cette famille aux composés à base d'uranium, nous avons recherché de nouvelles phases de formulation $U_3M_4Sn_{13}$. Nos essais avec M = Fe, Co, Os, Ir ne nous ont pas permis l'obtention de tels composés. En revanche, pour M = Rh et Ru, nous avons mis en évidence les stannures ternaires $U_3Rh_4Sn_{13}$ et $U_5Ru_6Sn_{18}$ dont l'homogénéité et la composition chimique ont été déterminées à l'aide de l'analyse par microsonde électronique. $U_5Ru_6Sn_{18}$ est un composé à fusion congruente tandis que $U_3Rh_4Sn_{13}$ n'est obtenu qu'après un recuit sous vide à 800°C pendant deux semaines. A la fusion, ce stannure se décompose en donnant principalement USn_3 et URhSn.

II -A -1 - Détermination structurale

II - A - 1 - a - $U_3Rh_4Sn_{13}$ de structure cubique type $Yb_3Rh_4Sn_{13}$

L'analyse par la méthode de Rietveld de son diagramme de diffraction X sur poudre montre que $U_3Rh_4Sn_{13}$ cristallise dans une maille cubique (a = 9,6416 Å) de type $Yb_3Rh_4Sn_{13}$ (groupe d'espace Pm3n). Les positions atomiques données au tableau VIII ont été déterminées avec un facteur de confiance R_{Bragg} = 9,1 %.

Cette structure est celle adoptée par les stannures $RE_3Rh_4Sn_{13}$ avec RE = Eu^{2+}, Yb^{2+} tandis que les composés contenant un élément trivalent comme RE = La^{3+}, Ce^{3+}, Pr^{3+}, Nd^{3+}, Sm^{3+}, Gd^{3+} cristallisent dans une structure quadratique [34]. Dans la structure de $U_3Rh_4Sn_{13}$, l'étain occupe deux sites cristallographiques différents (Fig. 21). Les atomes de rhodium sont situés à l'intérieur d'un prisme trigonal formé par 6 atomes Sn(2) en site 24k. Ces prismes sont reliés entre eux par leurs sommets. Le réseau tridimensionnel formé par ces prismes génère deux types de sites, l'un de symétrie icosaédrique contenant l'étain Sn(1), l'autre cuboctaédrique dans lequel se place l'uranium. Le tableau IX montre que les distances U-U dans ce composé sont bien supérieures à la limite de Hill interdisant tout recouvrement direct

Tableau VIII :
Coordonnées atomiques et facteurs d'agitation thermique isotropes affinés par la méthode de Rietveld pour $U_3Rh_4Sn_{13}$.

		Positions atomiques			
Atome	**Site**	**x**	**y**	**z**	B_{eq} (Å)^2
U	6d	1/4	1/2	0	0,58(3)
Rh	8e	1/4	1/4	1/4	0,48(6)
Sn(1)	2a	0	0	0	2,73(15)
Sn(2)	24k	0	0,3081(2)	0,1527(2)	1,54(4)

Tableau IX :
Distances interatomiques dans USn_3 ; URh_3 ; URhSn et $U_3Rh_4Sn_{13}$.

		Distances (Å)			
Composé	**Type structural**	**U-U**	**U-Rh**	**U-Sn**	**Réf.**
$U_3Rh_4Sn_{13}$	$Yb_3Rh_4Sn_{13}$	4,821	3,409 x [4]	**U-Sn(1)** 5,390 x [6] **U-Sn(2)** 3,376 x [8] 3,395 x [4]	
USn_3	$AuCu_3$	4,626	---	3,271	[6]
URh_3	$AuCu_3$	3,991	2,822	---	[6]
URhSn	ZrNiAl	3,846	3,047 x [1] 2,986 x [4]	3,163 x [2] 3,326 x [4]	

5f-5f. Dans $U_3Rh_4Sn_{13}$, les distances U-Sn qui sont de deux types, sont toujours plus grandes que celles rencontrées dans USn_3 pour lequel aucun ordre magnétique n'a été relevé. Une même tendance est observée dans le cas des distances U-Rh, lorsque celles-ci sont comparées à celles existantes dans le composé URh_3 ayant un comportement de type paramagnétique de Pauli. Ceci conduit à penser que la force de l'hybridation 5f-n(s, p, d) est réduite dans le cas de $U_3Rh_4Sn_{13}$.

II - A - 1 - b - $U_5Ru_6Sn_{18}$ de structure cubique dérivant du type $Tb_{4,6}Rh_6Sn_{18,4}$

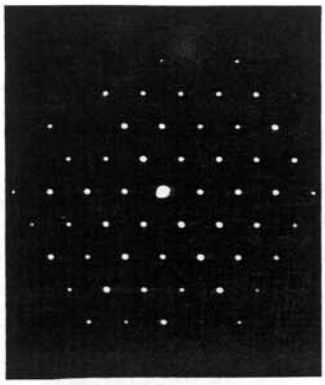
Le diagramme de diffraction X de poudre de ce stannure s'indexe sur la base d'une maille cubique de paramètre a = 13,807 Å. Ce résultat suggère que $U_5Ru_6Sn_{18}$ pourrait être isotype à $Tb_{4,6}Rh_6Sn_{18,4}$.

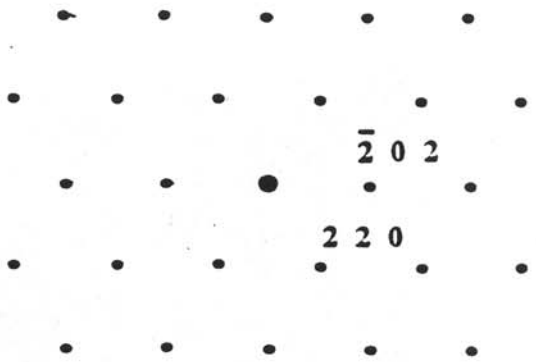
Néanmoins l'étude structurale réalisée sur le stannure similaire $Tb_{4,6}Rh_6Sn_{18,4}$ fait apparaître à la fois sur les clichés de diffraction X obtenus en chambre de précession et sur les clichés de diffraction électronique l'existence de traînées centrées sur les réflexions interdites par le groupe d'espace cubique Fm3m [33]. Ce résultat a été expliqué par l'existence d'une distorsion quadratique.

Afin de vérifier l'hypothèse structurale faite pour $U_5Ru_6Sn_{18}$, nous avons entrepris son étude par diffraction électronique et par diffraction X sur monocristal.

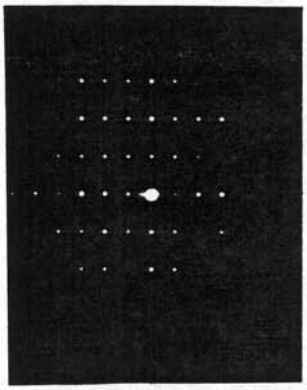
Les clichés de diffraction électronique, réalisés sur ce stannure, s'indexent sur la base d'une maille cubique faces centrées de paramètre a ≈ 13,8 Å. A titre d'exemple, nous donnons à la figure 22 les clichés correspondant aux axes de zone $[1\,\bar{1}\,1]$ et $[\bar{2}\,\bar{1}\,1]$. Ces clichés ne présentent pas de traînées diffuses comme dans le cas du stannure $Tb_{4,6}Rh_6Sn_{18,4}$. De plus, l'image obtenue suivant la zone $[1\,\bar{1}\,1]$ ne fait apparaître aucun défaut (Fig. 23).

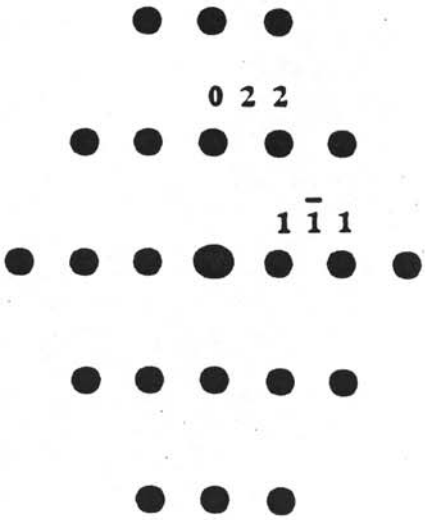
A la lumière de ces résultats, nous avons entrepris la détermination de la structure cristalline de $U_5Ru_6Sn_{18}$ à l'aide de la diffraction X sur monocristal. L'étude de celui-ci par les





[1 $\bar{1}$ 1]





[$\bar{2}$ $\bar{1}$ 1]

Fig. 22 :
Clichés de diffraction électronique d'un crystal de $U_5Ru_6Sn_{18}$ correspondant aux axes de zone [1 $\bar{1}$ 1], [$\bar{2}$ $\bar{1}$ 1].

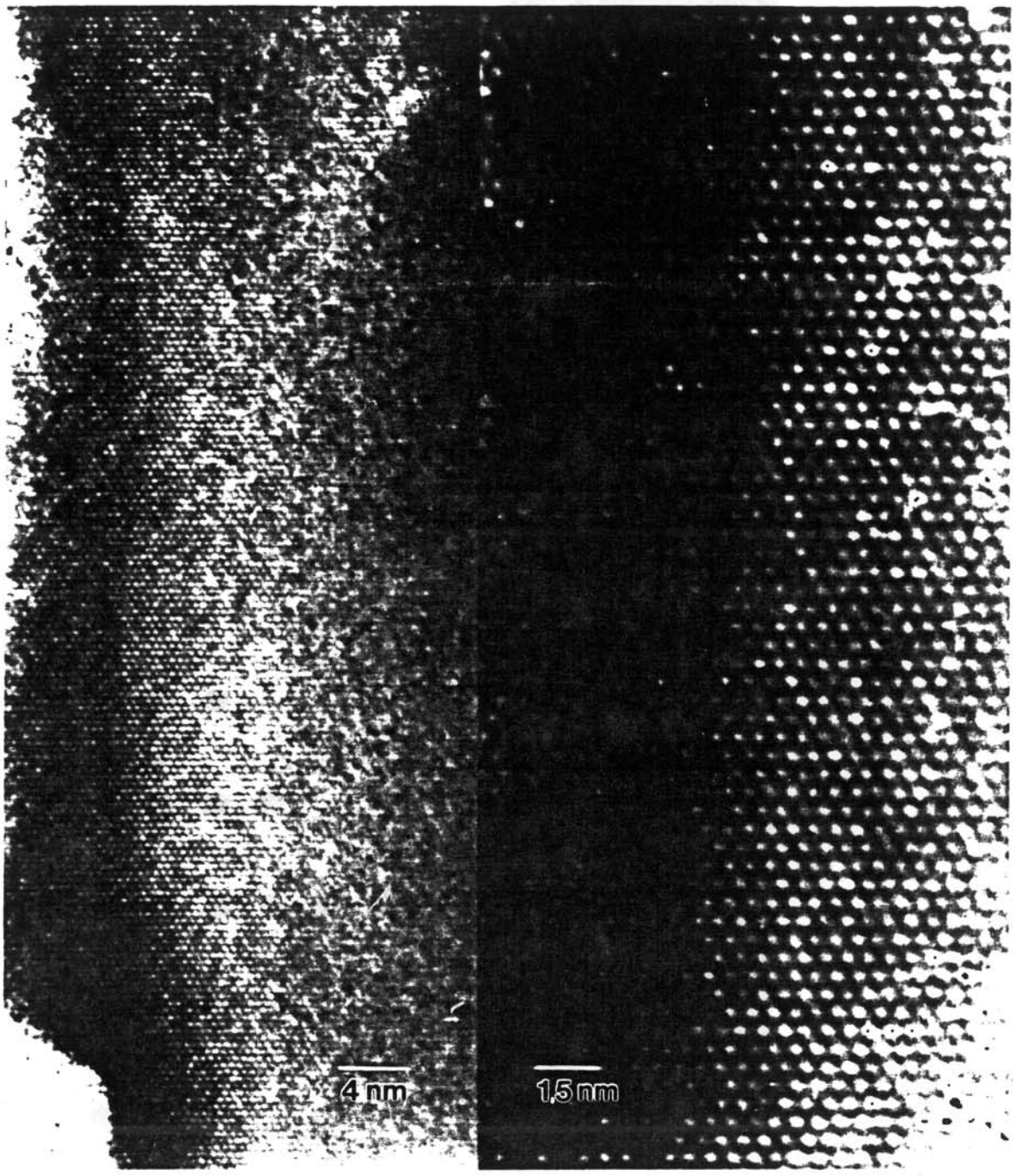


Fig. 23 :
Image d'un cristal de $U_5Ru_6Sn_{18}$ suivant l'axe de zone [1 $\bar{1}$ 1]

techniques de Laue, Weissenberg et Buerger, confirme que sa maille cristalline est de symétrie cubique. L'absence des réflexions h + k = 2n+1 ; h + l = 2n+1 et k + l = 2n+1 pour hkl conduit aux trois groupes d'espace possibles : $Fm\bar{3}m$, $F\bar{4}3m$ et F432. L'enregistrement des réflexions a été réalisé à l'aide d'un diffractomètre automatique CAD4 Enraf-Nonius en utilisant le rayonnement $K\alpha_1$ du molybdène. 5041 réflexions ont été mesurées et corrigées du facteur de Lorentz Polarisation. Seules les réflexions correspondant à la règle sur le facteur de structure $F_o^2 > 3\ \sigma\ (F_o^2)$ ont été sélectionnées, ce qui conduit à 392 réflexions indépendantes. Le facteur de cohérence R_{INT} calculé pour chaque groupe de réflexions équivalentes est de 10,3 % en symétrie de Laue m3m. Une première correction d'absorption a été réalisée par l'analyse du faciès du cristal. Cette correction s'est avérée importante compte tenu de la forme du cristal et de l'importance des coefficients de transmission. Elle conduit à une diminution du facteur R_{INT} à 5,8 %.

La détermination structurale de $U_5Ru_6Sn_{18}$ a été menée dans le groupe d'espace $Fm\bar{3}m$ qui est celui adopté par la structure cubique idéale de $Tb_{4,6}Rh_6Sn_{18,4}$ [33]. Tous les affinements structuraux ont été effectués à l'aide du programme SHELX 76 [35]. Les coefficients de diffusion atomique ainsi que les termes de dispersion anomale ont été relevés dans les tables internationales [36].

Dans une première étape, l'affinement de la structure de $U_5Ru_6Sn_{18}$ a été mené en considérant qu'il est isotype de $Tb_{4,6}Rh_6Sn_{18,4}$. Mais dans ce cas, les calculs montrent l'existence de forts résidus électroniques au voisinage du site 8c (1/4, 1/4, 1/4). Cette dernière position est celle de l'atome Sn(4) dans le stannure à base de terbium. De plus, le facteur d'agitation thermique de Sn(4) dans cette hypothèse est très élevé (12 $Å^2$) ; ceci signifie que le site 8c décrit très mal la position de Sn(4). Afin de prendre en compte ces résidus, nous avons choisi le site 48 g (x, 1/4, 1/4) pour Sn(4) dans le stannure à base d'uranium. Bien entendu, ce site n'est occupé que partiellement afin de respecter la composition du stannure considéré. L'affinement conduit aux facteurs de confiance R = 0,078 et R_W = 0,0945. Une seconde

correction d'absorption a été effectuée à partir du modèle structural déterminé avec des facteurs d'agitation thermique isotrope. Celle-ci utilise l'algorithme de Walker et Stuart [37] à l'aide du programme ABSORB [38] utilisant les écarts relevés entre les F_o et les F_c, pour calculer de nouveaux F_o en définissant une sphère d'absorption. Des calculs successifs permettent de réduire cet écart ce qui conduit à $R_{INT} = 3,8$ %.

Les facteurs de confiance obtenus par un nouvel affinement après cette correction d'absorption sont $R = 0,052$ et $R_W = 0,059$. Les coordonnées atomiques, les facteurs d'agitation thermique anisotrope ainsi que le taux d'occupation des sites considérés sont donnés au tableau X.

La détermination structurale de $U_5Ru_6Sn_{18}$ montre que certains sites ne sont que partiellement occupés. De plus, leur remplissage de manière statistique conduit à des distances interatomiques incompatibles avec les rayons métalliques des atomes considérés. Cette observation nous a amené à envisager certaines contraintes sur la distribution de ces atomes au sein de leurs sites respectifs. Considérons tout d'abord les positions 32f occupées par les atomes Sn(2) et U(2). Ces positions génèrent un réseau cubique faces centrées de cubes positionnés sur les sites 4a (0, 0, 0) (Fig. 24 et 25). D'un point de vue cristallochimique les atomes Sn(2) ne peuvent occuper que quatre sommets de ce cube et de plus ceux-ci forment nécessairement un tétraèdre centré sur la position 4a (Fig. 25). En effet, l'arête du cube considéré est égale à 2,44 Å ce qui exclut que Sn(2) puisse occuper deux sommets consécutifs ($r_{Sn} = 1, 623$ Å). Cet arrangement conduit à ce que les atomes Sn(2) occupent la moitié des positions du site 32f en accord avec la stoechiométrie. La distribution des atomes U(2) dans le site 32f est directement reliée à celle des atomes Sn(2). En effet, deux sommets voisins dont l'un appartient au cube formé par les atomes U(2) et l'autre au cube formé par Sn(2) ne peuvent être occupés simultanément. Dans ce cas, la distance U(2)-Sn(2) serait égale à 1,11 Å ce qui est totalement impossible ($r_U = 1,56$ Å et $r_{Sn} = 1,62$ Å). Les deux seules configurations possibles sont celles données à la figure 25 pour lesquelles les atomes U(2) forment des

Tableau X :
Coordonnées atomiques, facteurs d'agitation anisotrope et taux d'occupation relatifs à la structure du stannure $U_5Ru_6Sn_{18}$ (groupe d'espace $Fm\bar{3}m$).

Atome	Site	x	y	z	U_{11}	U_{22}	U_{33}	Taux d'occupation
U(1)	4b	1/2	1/2	1/2	0,0123(4)	0,0123(4)	0,0123(4)	1
U(2)	32f	0,1348(1)	0,1348(1)	0,1348(1)	0,0069(3)	0,0069(3)	0,0069(3)	0,5
Sn(2)	32f	0,0882(1)	0,0882(1)	0,0882(1)	0,0082(4)	0,0082(4)	0,0082(4)	0,5
Sn(3)	96k	0,1745(1)	0,1745(1)	0,5075(18)	0,0069(3)	0,0069(3)	0,0241(61)	0,5
Sn(4)	48g	0,2856(5)	1/4	1/4	0,0171(34)	0,0464(36)	0,0464(36)	0,167
Ru	24e	0,2438(1)	0	0	0,0045(6)	0,0054(4)	0,0054(4)	1

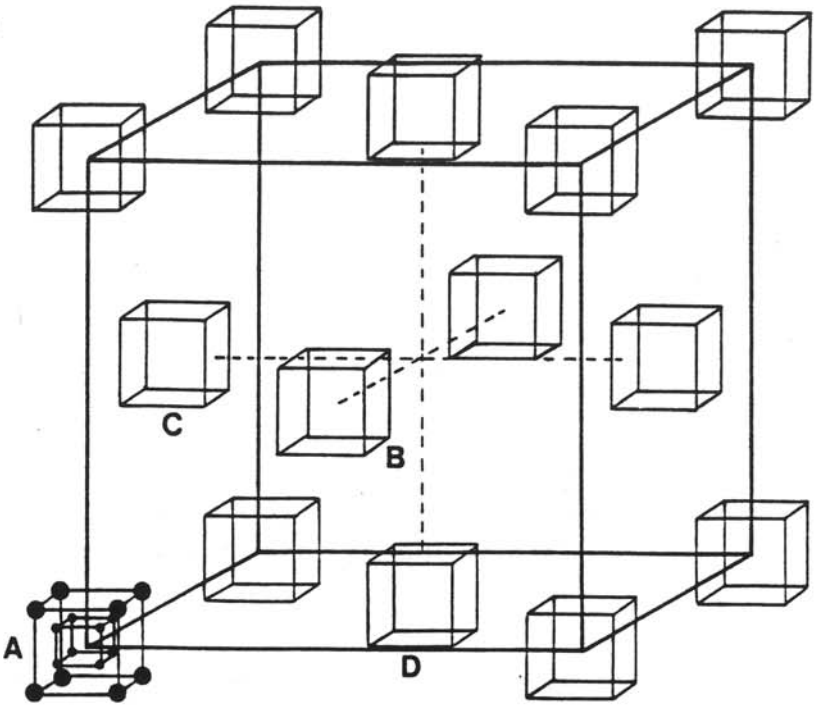


Fig. 24 :
Représentation tridimensionnelle, dans le stannure $U_5Ru_6Sn_{18}$, du sous réseau cubique faces centrées généré par les positions 32f de U(2) (●) et Sn(2) (•).

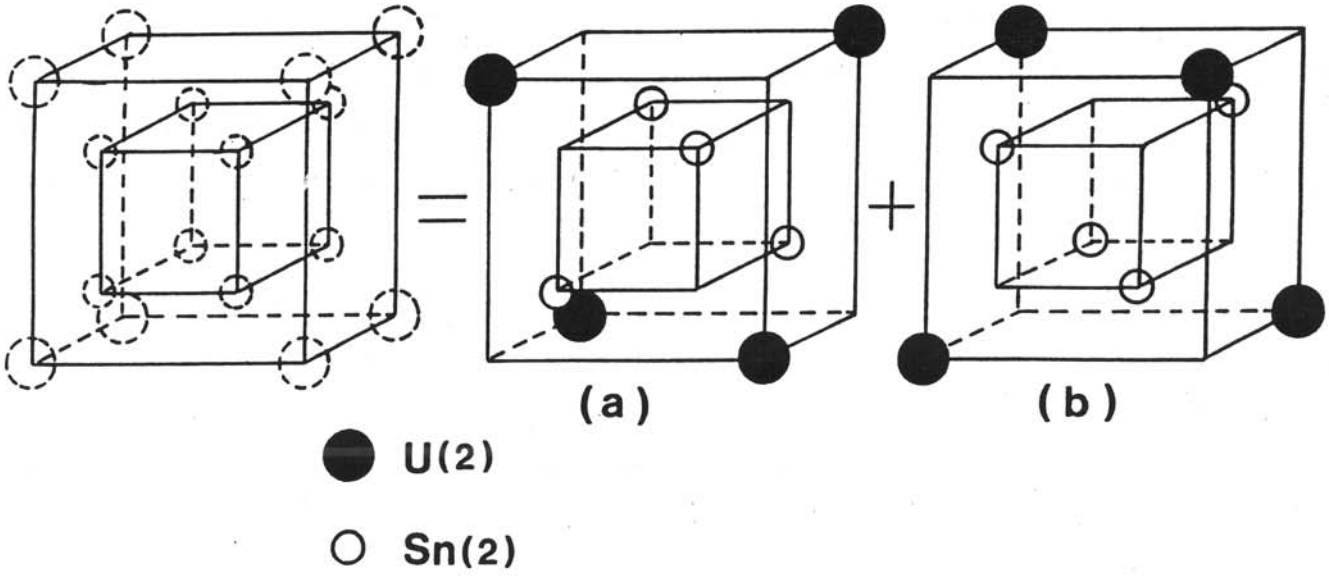


Fig. 25 :
Distributions atomiques compatibles (a) et (b) entre les sites 32f de U(2) et Sn(2) dans le stannure $U_5Ru_6Sn_{18}$.

tétraèdres centrés sur les positions 4a (0, 0, 0) à l'intérieur desquels s'inscrit un tétraèdre d'atomes Sn(2).

Nous avons vu précédemment que l'étain Sn(4) occupe le sixième de la position 48g (Tableau X), celle-ci génère 8 octaèdres centrés sur la position (1/4, 1/4, 1/4) ou l'une de ses équivalentes (Fig. 26). La prise en compte de la dimension du côté de cet octaèdre (0,7 Å) ne permet de placer qu'un atome Sn(4) par octaèdre. Cette délocalisation des atomes Sn(4) par rapport au modèle proposé par Hodeau pour $Tb_{4,6}Rh_6Sn_{18,4}$, implique certaines incompatibilités entre les positions des atomes U(2) et celles des atomes Sn(4).

Il s'agit maintenant de montrer que les contraintes signalées sur la répartition des atomes U(2) et Sn(2) dans les sites 32f et les incompatibilités qui existent entre certaines positions Sn(4) et U(2), ne mettent pas en défaut l'hypothèse d'une distribution statistique de ces atomes dans leurs sites respectifs.

Pour cela considérons, un atome U(2) en position a_1(x, x, x) avec x = 0,1348 (Fig. 26). Cette situation impose d'après les règles précédemment établies une configuration de type (a) (Fig. 25) pour les tétraèdres $Sn(2)_4$ et $U(2)_4$ centrés autour de la position (0, 0, 0). La projection de ces deux tétraèdres sur le plan (0 0 1) (cadran A) ainsi que les 6 positions possibles pour un atome Sn(4) autour de (1/4, 1/4, 1/4) sont représentées à la figure 26. Dans le cas où un atome U(2) occupe une position a_1, seules les positions ① (1/4, 1/4, x) ; ② (1/4, x, 1/4) et ③ (x, 1/4, 1/4) peuvent être utilisées pour l'atome Sn(4) (l'occupation des positions ④ (1/4 , $\bar{x}$ + 1/2, 1/4) ; ⑤ ($\bar{x}$ + 1/2, 1/4 , 1/4) et ⑥ (1/4, 1/4, $\bar{x}$ + 1/2) conduisant à des distances incompatibles U(2)-Sn(4) de 2,50 Å). Nous allons voir que le choix entre les positions ①, ② ou ③ pour Sn(4) conditionne l'arrangement des atomes U(2) et Sn(2) dans les cadrans B, C ou D (Fig. 26).

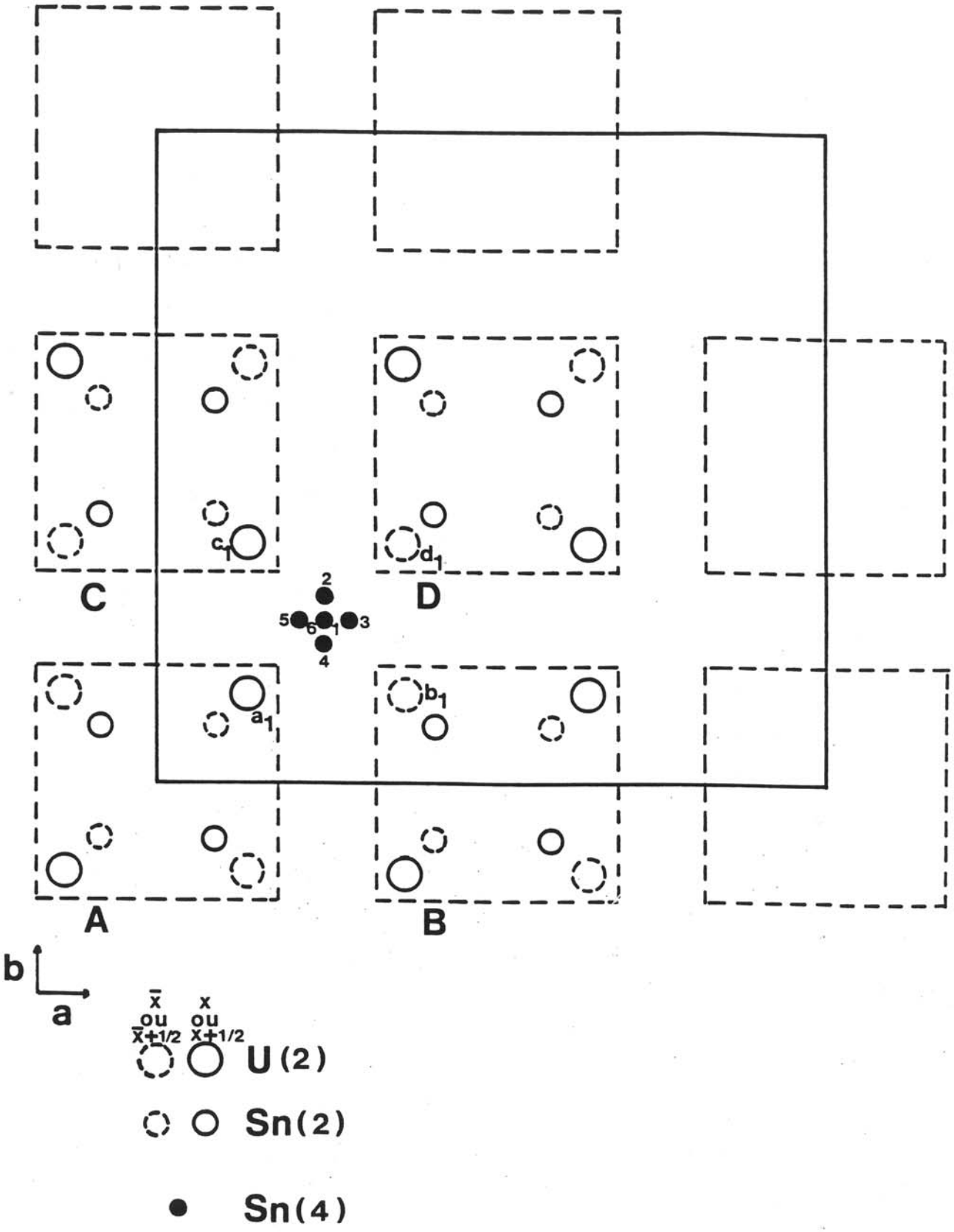


Fig. 26 :
Projection sur le plan (001) des tétraèdres $(Sn(2)_4)$, $(U(2)_4)$ et de l'octaèdre $(Sn(4)_6)$.

Considérons les 3 cas possibles selon la position de Sn(4) :

* Sn(4) en ① : les positions des atomes U(2) en c_1 et en b_1 sont imposées, ce qui implique une configuration de type (b) pour les cadrans B et C. La position de U(2) en d_1 est libre, ce qui autorise les configurations (a) ou (b) pour le cadran D.

* Sn(4) en ② : dans ce cas, les positions des atomes U(2) en c_1 et d_1 sont fixées ce qui conduit à une configuration de type (b) pour les cadrans C et D. Par contre, l'arrangement au sein du cadran B est libre de toute contrainte.

* Sn(4) en ③ : les positions des atomes U(2) en d_1 et b_1 sont fixées conduisant à une configuration de type (b) pour les cadrans D et B, la configuration pour le cadran C étant libre.

Ceci montre que quelque soit la position occupée par l'atome Sn(4), il existe toujours, pour un cadran donné, la possibilité de choisir une des deux configurations (a) ou (b) de manière statistique. Toutes les règles établies précédemment n'induisent qu'un ordre à courte distance entre les atomes Sn(4), U(2) et Sn(2). Il est donc facile de concevoir qu'à longue distance la symétrie cubique soit respectée, en accord avec les observations faites par microscopie électronique et par diffraction X sur monocristal.

Dans la structure de $U_5Ru_6Sn_{18}$, les atomes Sn(2) et Sn(3) forment un réseau tridimensionnel de prismes trigonaux dont les centres sont occupés par les atomes de ruthénium (Fig. 27). Ce réseau constitue, perpendiculairement à l'axe $\vec{c}$, deux types de couche $Ru(Sn_6)$ (Fig. 28). La couche A centrée sur les côtes z = 0 et z = 1/2 contient les prismes $Ru(Sn_6)$ liés entre eux par les sommets. En revanche, dans la couche B, centrée sur z = 1/4 et z = 3/4, ces prismes sont isolés entre eux mais reliés par les sommets aux prismes situés dans la couche A. Ce réseau de prismes $Ru(Sn_6)$ génère trois sortes de trous :

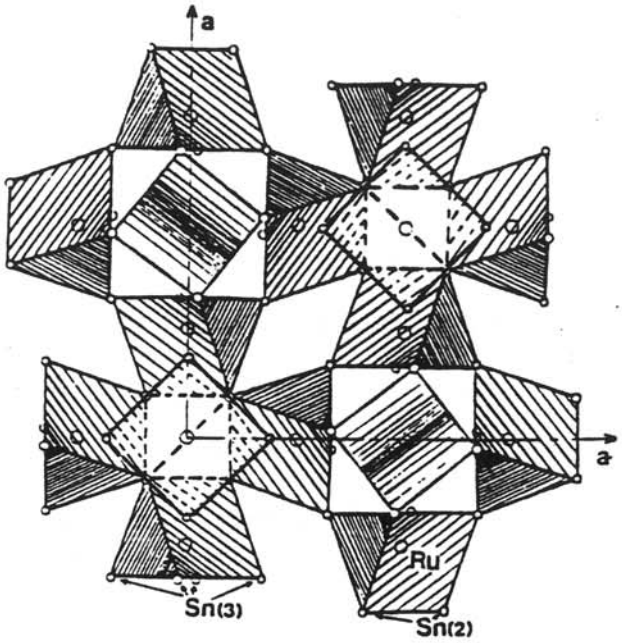


Fig. 27 :
Arrangement tridimensionnel, dans le stannure $U_5Ru_6Sn_{18}$, des prismes trigonaux $Ru(Sn_6)$ reliés par les sommets.

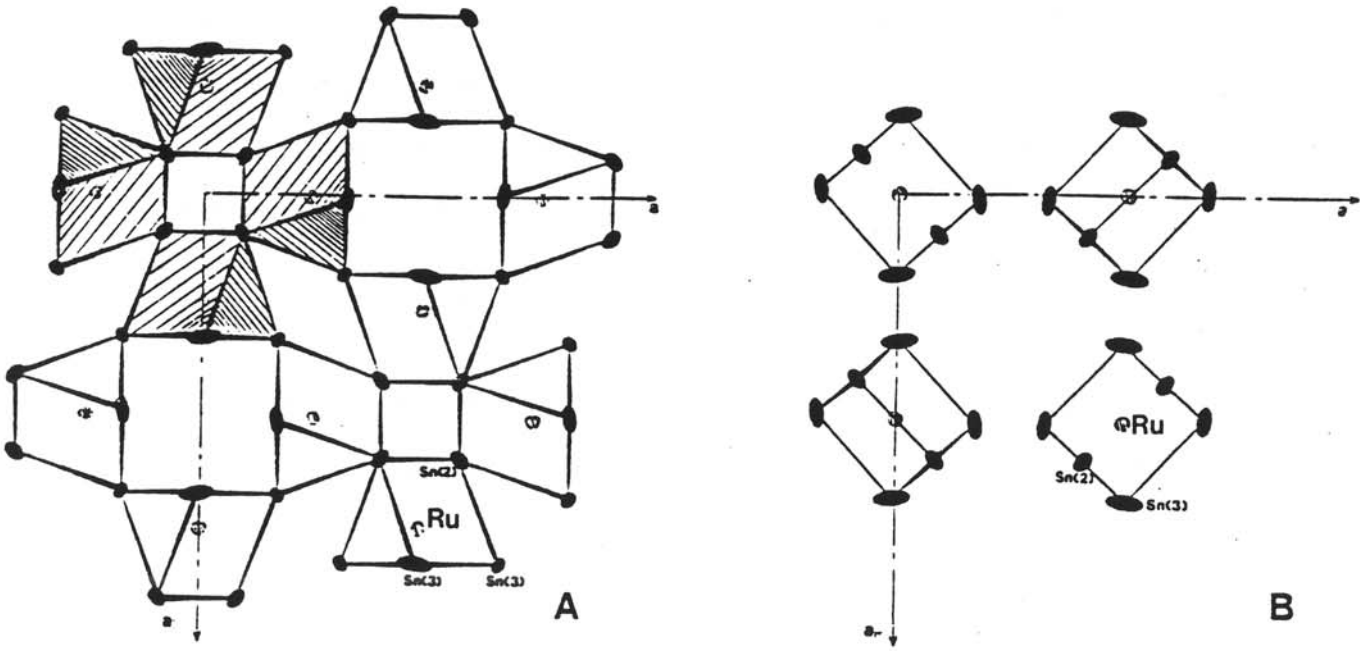


Fig. 28 :
Projection sur le plan (001) des couches A et B formés par les prismes trigonaux $Ru(Sn_6)$ (couche A : z = 0, 1/2) ; (couche B : z = 1/4, 3/4).

- le premier, centré autour des positions 4b, est occupé par l'uranium U(1). Les atomes Sn(3) forment autour de ce site un cuboctaèdre avec des distances U(1)-Sn(3) de 3,409 Å.
- le deuxième autour des positions 8c, à l'intérieur duquel se placent les atomes Sn(4) et U(2) dans la proportion de un étain pour deux uranium.
- enfin, le dernier qui est vide est centré sur le site 4a.

Le tableau XI donne les plus courtes distances uranium-coordinats que l'on observe dans $U_5Ru_6Sn_{18}$. Il est à remarquer que les distances U(2)-Sn(2), U(2)-Sn(3) et surtout U(2)-Sn(4) sont à la fois plus courtes que celles rencontrées dans USn_3 (d_{U-Sn} = 3,271 Å) et dans $U_3Rh_4Sn_{13}$ (d_{U-Sn} = 3,376x[8] et 3,395x[4]). Ceci montre que l'hybridation 5f(uranium)-n(s, p, d) (étain) devrait être renforcée dans ce stannure. D'autre part, les distances U(1)-Ru et U(2)-Ru sont plus grandes que celles existantes dans URu_3 (d_{U-Ru} = 2,812 Å) qui a un comportement de paramagnétisme de Pauli.

Cette étude structurale sur $U_5Ru_6Sn_{18}$ montre qu'il existe un certain désordre concernant en particulier la distribution des atomes Sn(4), Sn(2) et U(2). Ce résultat devrait influencer le comportement magnétique de l'uranium qui selon le cas n'a pas le même environnement.

II - A - 2 - Propriétés physiques

II - A - 2 - a - $U_3Rh_4Sn_{13}$: un composé "fermions lourds" magnétiquement ordonné

La variation thermique de la susceptibilité magnétique de $U_3Rh_4Sn_{13}$ (Fig. 29) suit au dessus de 20 K une loi de type Curie-Weiss modifiée $\chi_m = \chi_o + C_m/(T - \theta_p)$ où χ_o est le

Tableau XI :
Distances interatomiques dans $U_5Ru_6Sn_{18}$

$U_5Ru_6Sn_{18}$	d (Å)
U(2)-U(2)	4,499
U(1)-Sn(3)	3,409
U(2)-Sn(2)	3,211
U(2)-Sn(3)	3,213/3,331
U(2)-Sn(4)	3,065
U(1)-Ru	3,537
U(2)-Ru	3,032

terme de susceptibilité indépendant de la température (paramagnétisme de Pauli, ...) ; C la constante de Curie et θ_p la température de Curie paramagnétique. Le paramétrage de celle-ci conduit aux valeurs suivantes :

$$C_m = 2{,}123 \text{ uem/mole}$$

$$\theta_p = 1{,}8 \text{ K}$$

$$\chi_o = 3{,}329 \times 10^{-3} \text{ uem/mole.}$$

Le moment magnétique effectif μ_{eff} de l'uranium est égal à $\mu_{eff} = \sqrt{8C_m/3} = 2{,}38\ \mu_B$/at U ; ce qui est proche de la valeur théorique calculée pour un état $5f^1$ (2,54 μ_B/at U). Des mesures d'aimantation réalisées entre 6 K et 30 K (Fig. 30) montrent que celle-ci passe par un faible maximum vers 18 K, ce qui suggère l'établissement d'un ordre magnétique en dessous de cette température. Ces résultats ont été confirmés très récemment par d'autres auteurs [39].

La variation thermique de la résistivité électrique de $U_3Rh_4Sn_{13}$ présente (Fig. 31) :

- un large maximum vers 150 K attribuable à des effets de champ cristallin,
- un épaulement vers 18 K qui peut être associée à l'apparition de l'ordre magnétique.

Des mesures de chaleur spécifique réalisées entre 1,4 K et 25 K montrent un saut de faible amplitude vers 17,5 K confirmant les résultats précédents (Fig. 32). Au dessus de cette température, la chaleur spécifique peut être paramétrée par l'expression :

$$\mathbf{C(T) = \gamma_{para}\, T + \beta_{para}\, T^3}$$

où γ_{para}= 0,75 J/K^2 (atome U) et β_{para} = 3,225 x 10^{-3}J/K^{4}mole (Fig. 33). Dans l'état magnétique un paramétrage similaire :

$$\mathbf{C(T) = \gamma_o\, T + \beta_o\, T^3}$$

conduit aux valeurs γ_o = 0,225 J/K^2 (atome U) et β_o= 1,875 x 10^{-2} J/K^4 mole.

La valeur élevée de γ_o est caractéristique d'un composé de type "fermions lourds" magnétiquement ordonné, comme c'est le cas par exemple pour UCd_{11} (γ_o = 0,250 J/K^2

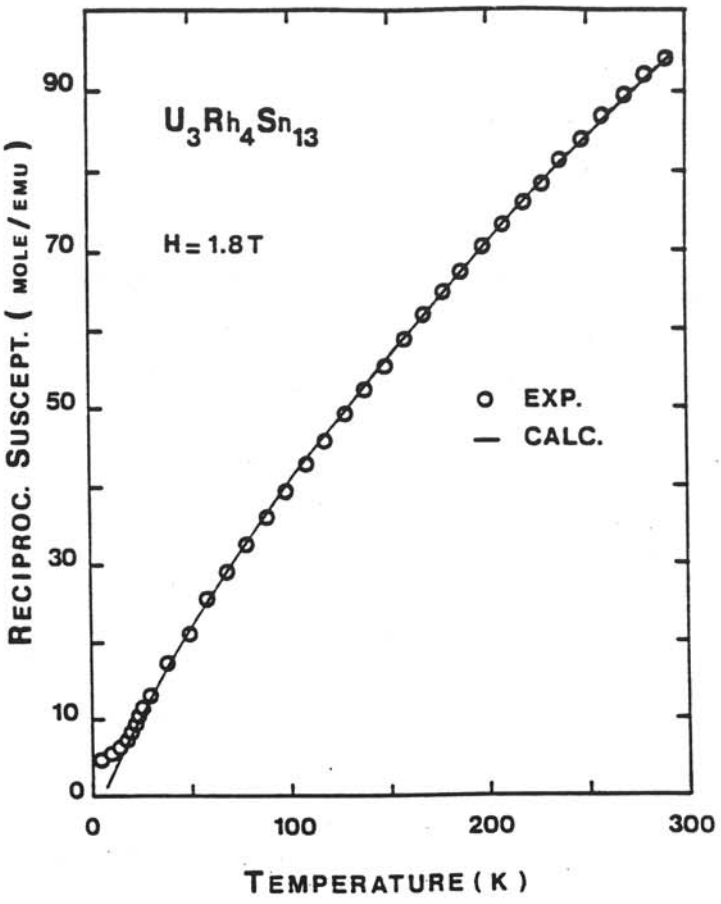


Fig. 29 :
Variation thermique de l'inverse de la susceptibilité magnétique de $U_3Rh_4Sn_{13}$.

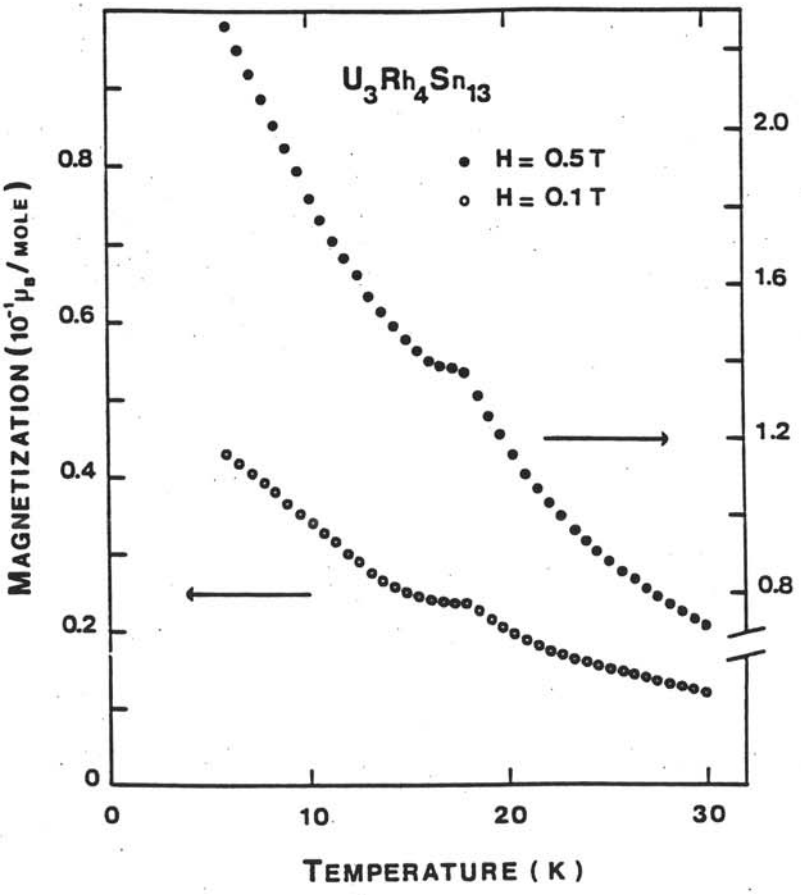


Fig. 30 :
Variation thermique de l'aimantation de $U_3Rh_4Sn_{13}$ mesurée à divers champs magnétiques

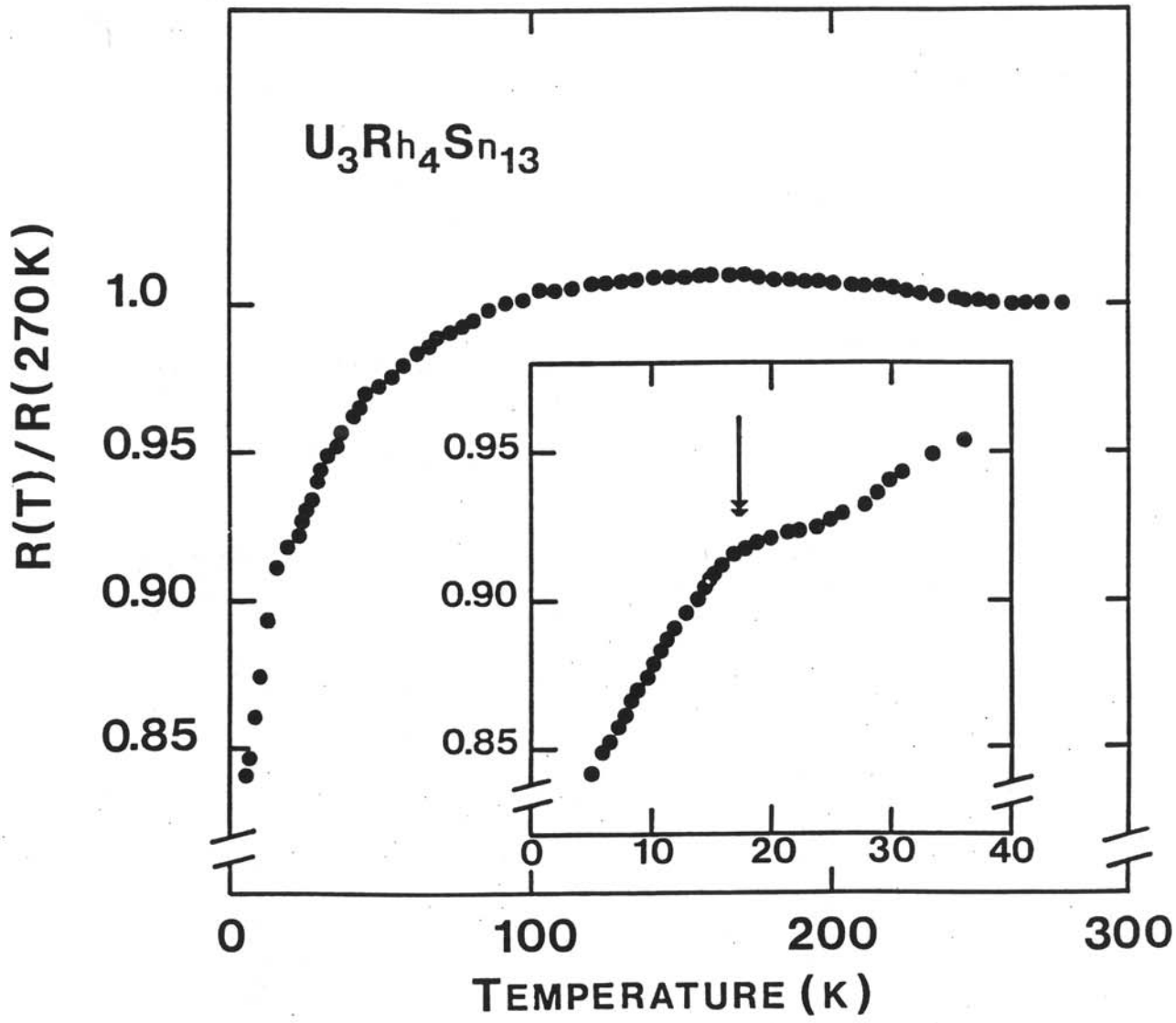


Fig. 31 :
Variation thermique de la résistivité électrique réduite de $U_3Rh_4Sn_{13}$.

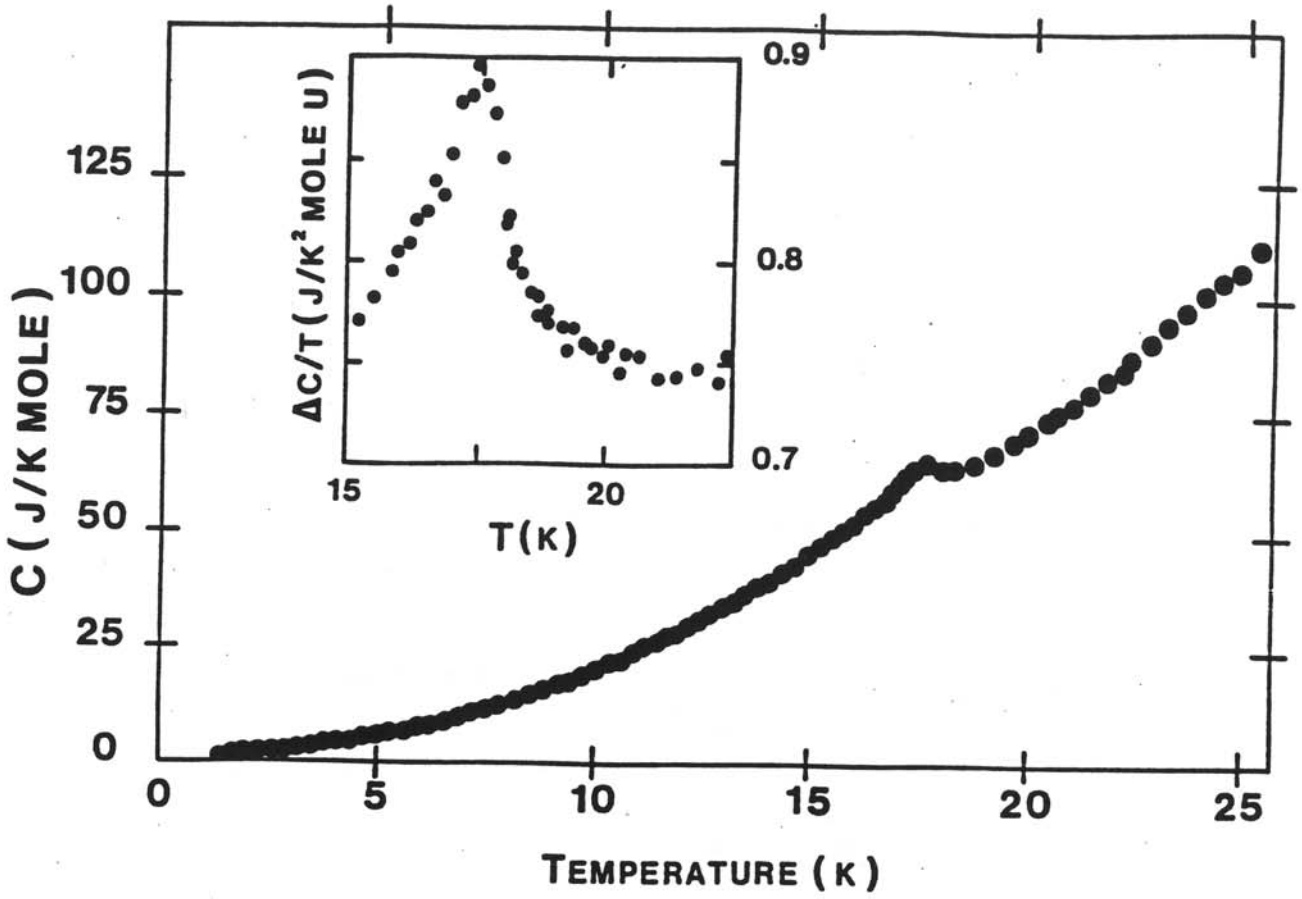


Fig. 32 :
Variation thermique de la chaleur spécifique de $U_3Rh_4Sn_{13}$.
(Encart : Saut ΔC/T observé à la température de transition magnétique).

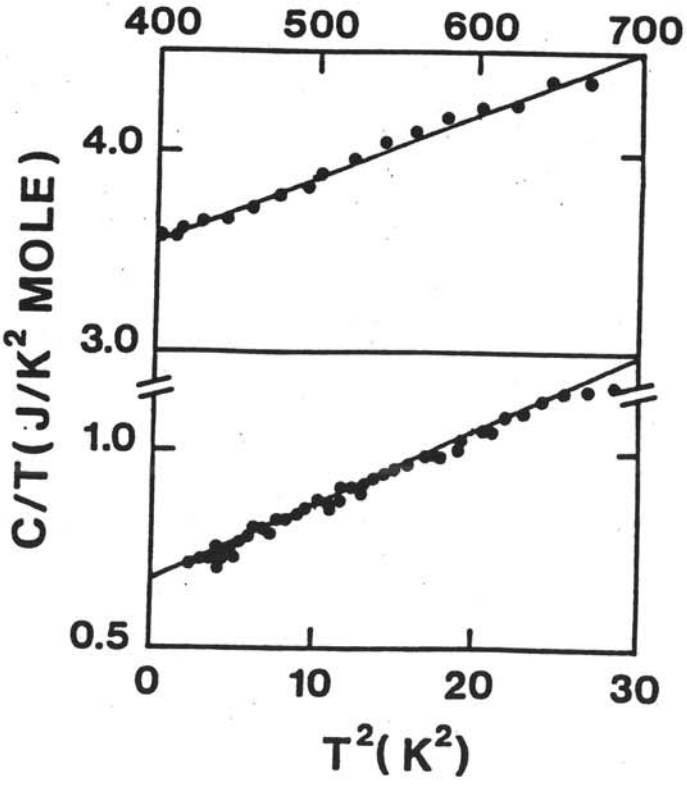


Fig. 33 :
C/T en fonction de T^2 pour $U_3Rh_4Sn_{13}$ au dessus (T > 20 K) et en dessous de la température de transition magnétique (T < 5,5 K).

(atome U)) qui s'ordonne antiferromagnétiquement au dessous de 5 K [40]. La variation en T^3 de la chaleur spécifique de $U_3Rh_4Sn_{13}$ à basse température est typique d'interactions antiferromagnétiques. D'autre par, le saut $\Delta C/T$ associé à la transition magnétique (obtenue par soustraction du terme $\beta_{para}T^3$ en dessous de 20 K) est de 0,14 J/K^2 (atome U), ce qui conduit en terme de théorie BCS à $\Delta C/T_M$ (γ_{para} - γ_o) $\approx$ 0,26 (Fig. 32). Cette petite valeur laisse supposer que le moment magnétique porté par l'uranium est faible et donc que certains états 5f proches du niveau de Fermi ne participent pas à l'ordre magnétique. En effet, le pourcentage de la surface de Fermi mis en jeu lors de la transition magnétique (γ_{para} - γ_o)/γ_{para} est de l'ordre de 70 %.

Une étude par spectroscopie Mössbauer de ^{119}Sn a été réalisée sur ce stannure (Fig. 34). A température ambiante, le spectre obtenu peut être déconvolué en deux doublets quadrupolaires relatifs aux sites 2a (Sn(1)) et 24k (Sn(2)). L'attribution des deux doublets aux deux sites cristallographiques de l'étain a pu être faite en considérant leur intensité relative. Les paramètres Mössbauer, déplacement chimique I.S. et éclatement quadruplolaire Q.S., indiquent un état chimique différent pour l'étain dans les deux sites (Tableau XII). Le déplacement chimique est plus élevé dans le cas de Sn(1) que dans celui de Sn(2), ce qui suggère une densité électronique plus forte au noyau Sn(1). Le fait que l'éclatement quadrupolaire soit plus faible dans le cas de Sn(1) montre une décroissance du gradient de champ électrique sur le site de Sn(1) par rapport au site Sn(2). Ce résultat est en accord avec le fait que les distances moyennes U-Sn(1) sont plus grandes que les distances moyennes U-Sn(2) (Tableau IX). En dessous de 18 K, le spectre Mössbauer de $U_3Rh_4Sn_{13}$ présente un élargissement impliquant l'existence d'un champ transféré sur l'étain ce qui confirme l'ordre magnétique observé à 17,5 K.

$U_3Rh_4Sn_{13}$ peut être considéré comme un nouveau composé de type "fermions lourds" magnétiquement ordonné. Le faible moment magnétique porté par l'uranium à basse température montre que les interactions de type Kondo jouent un rôle important dans l'état

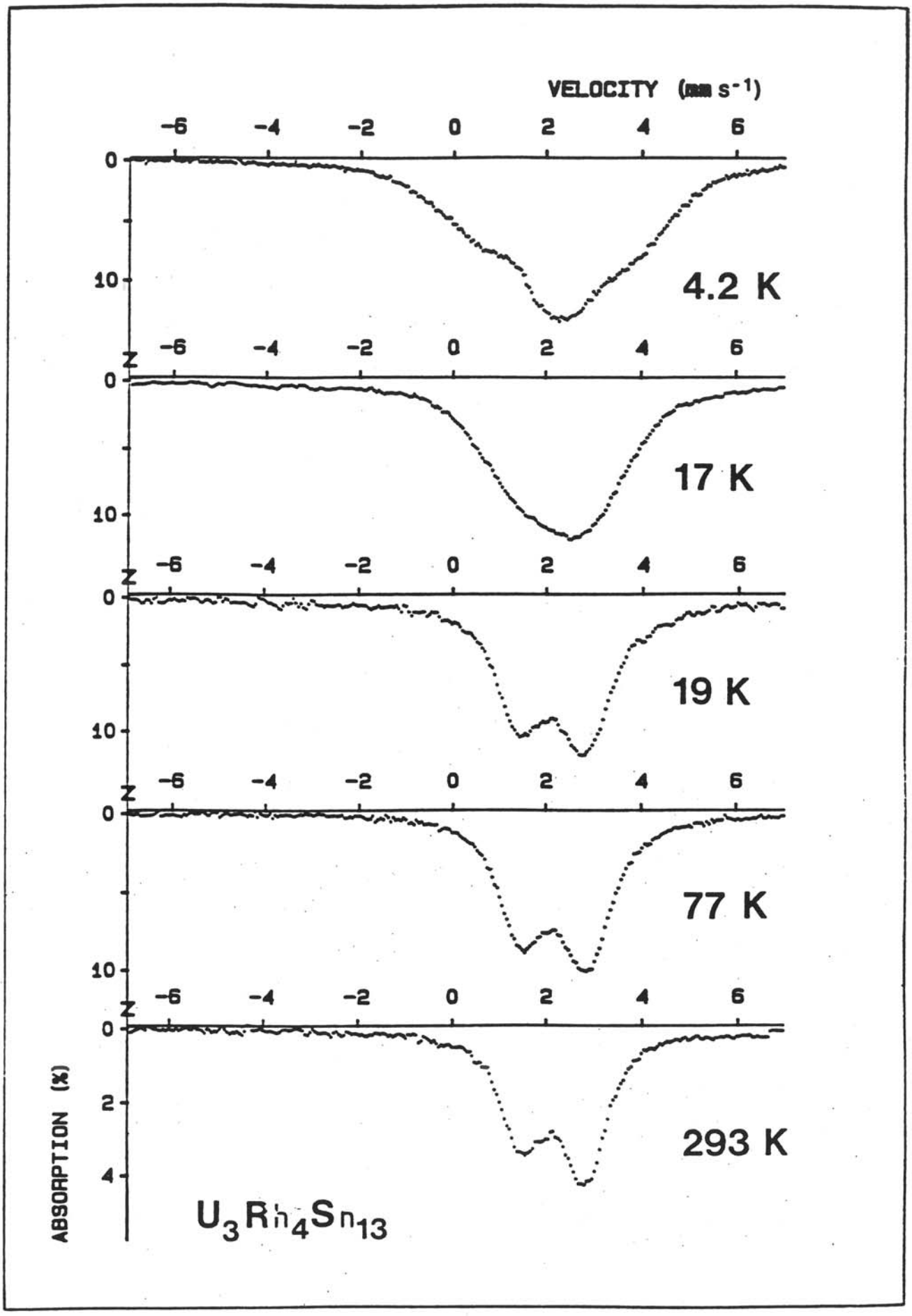


Fig. 34 :
Spectres Mössbauer enregistrés à différentes températures de ^{119}Sn dans $U_3Rh_4Sn_{13}$.

Tableau XII :
Données Mössbauer relatives à $U_3Rh_4Sn_{13}$ (température ambiante) (déplacement isomérique par rapport à $CaSnO_3$).

	Sn(1)	Sn(2)
I.S. (mms^{-1})	2,55 ± 0,07	2,09 ± 0,02
Q.S. (mms^{-1})	0,61 ± 0,07	1,34 ± 0,02

ordonné. La détermination de celui-ci pourra être faite par diffraction des neutrons et permettra d'apprécier la compétition entre interaction de type Kondo et de type R.K.K.Y.

II - A - 2 - b - $U_5Ru_6Sn_{18}$: comportement de verre de spins

Au-dessus de 50 K, sa susceptibilité magnétique suit une loi de type Curie-Weiss modifiée $\chi_m = \chi_o + C_m/(T - \theta p)$ avec $\chi_o = 2{,}870 \times 10^{-3}$ uem/mole, $C_m = 4{,}12$ uem/mole et $\theta p = 1{,}2$ K (Fig. 35). Le moment magnétique effectif μ_{eff} de l'uranium déduit de la valeur de C_m correspond à 2,57 μ_B/atome U, ce qui est comparable à celui détecté dans $U_3Rh_4Sn_{13}$.

La variation thermique de l'aimantation de $U_5Ru_6Sn_{18}$, entre 6 K et 40 K, sous un champ de 0,1 T, mesurée après refroidissement en l'absence (ZFC) ou en présence (FC) du champ magnétique est donnée à la figure 36. La courbe (ZFC) présente un maximum vers 12 K, tandis que pour cette même température, la courbe (FC) ne fait apparaître qu'un épaulement. Cette différence dans la variation thermique des courbes (ZFC) et (FC), déjà observée par exemple pour UCuSi et UCuGe [41], est caractéristique d'un comportement de type verre de spins.

Ces premiers résultats nous ont incité à étudier ce stannure par des mesures de susceptibilité alternative. Celles-ci ont été menées de deux manières différentes :

- sans champ statique en faisant varier la fréquence du champ alternatif,
- à fréquence fixe en appliquant un champ statique.

La figure (37a) montre la variation thermique des susceptibilités χ' et χ'' déterminées pour différentes fréquences. Pour f = 125 Hz, la courbe $\chi = f(T)$ présente un maximum étroit autour de 13 K, ce qui est en accord avec les mesures réalisées précédemment. Simultanément, une anomalie en χ'' est observée près de cette température, le maximum dans la dérivée $d\chi''(T)/dT$ coïncide avec le maximum en $\chi'(T)$.

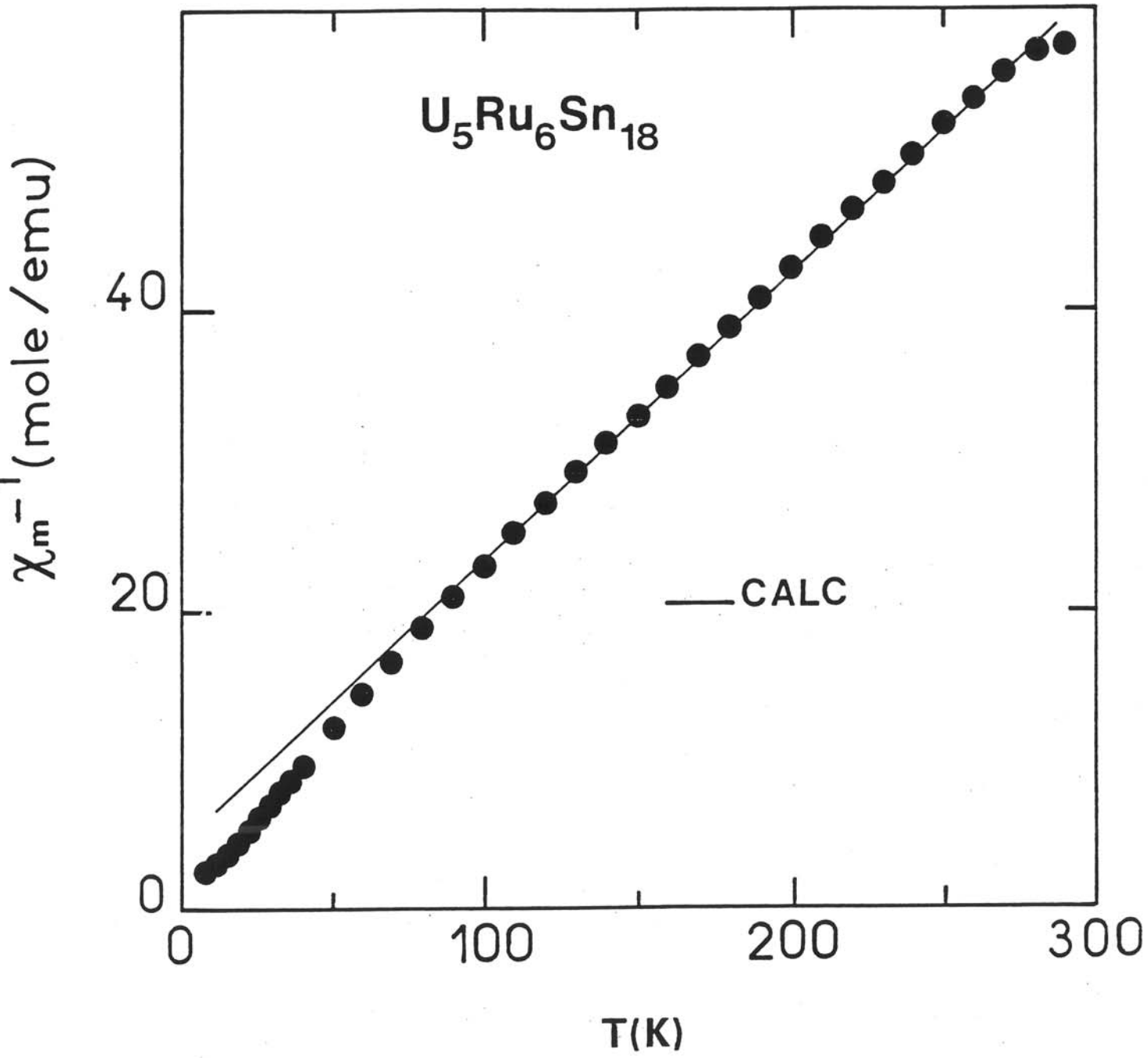


Fig. 35 :
Variation thermique de l'inverse de la susceptibilité magnétique $U_5Ru_6Sn_{18}$.

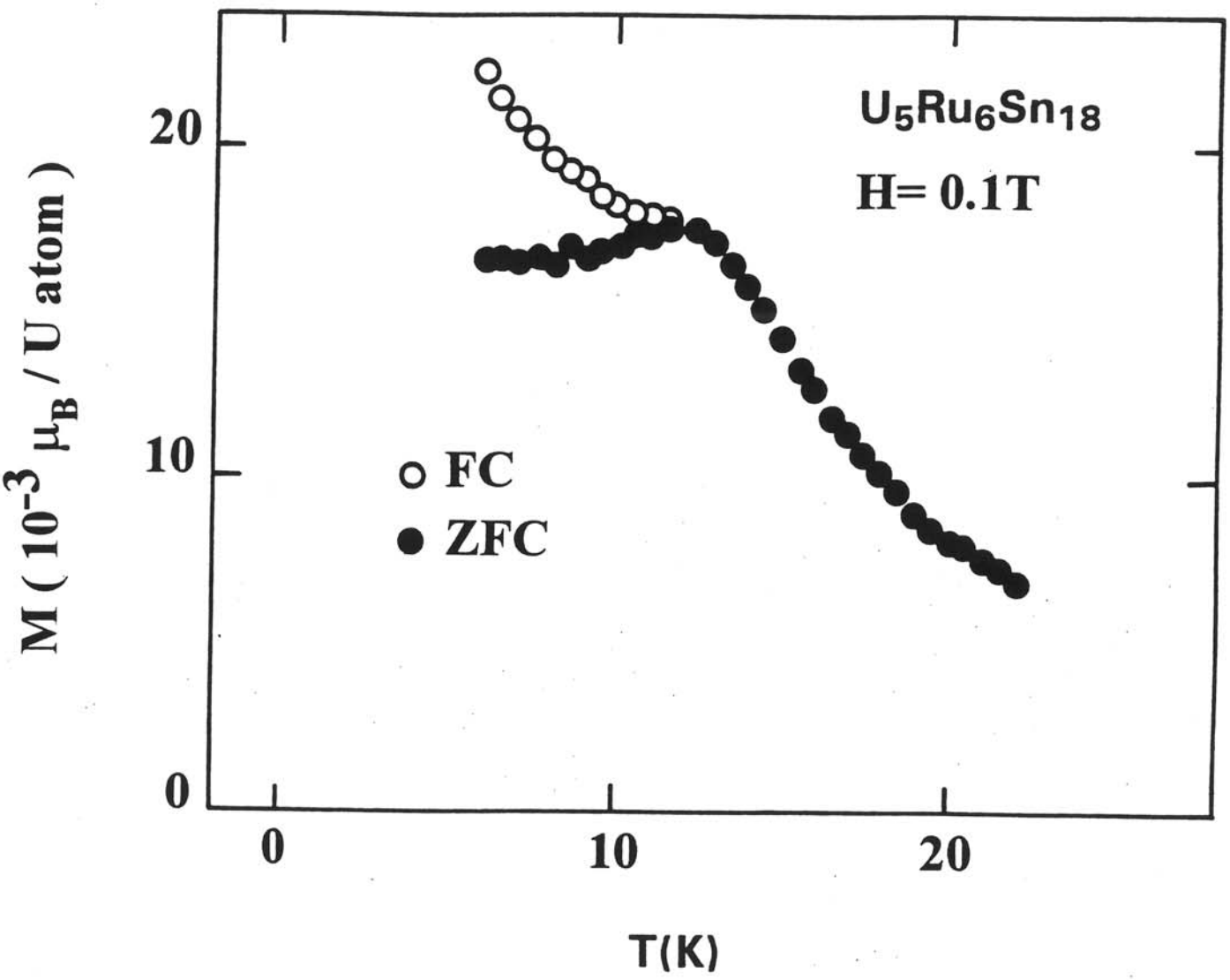


Fig. 36 :
Variation thermique de l'aimantation de $U_5Ru_6Sn_{18}$
(refroidi en l'absence (ZFC) ou en présence (FC) du champ magnétique H).

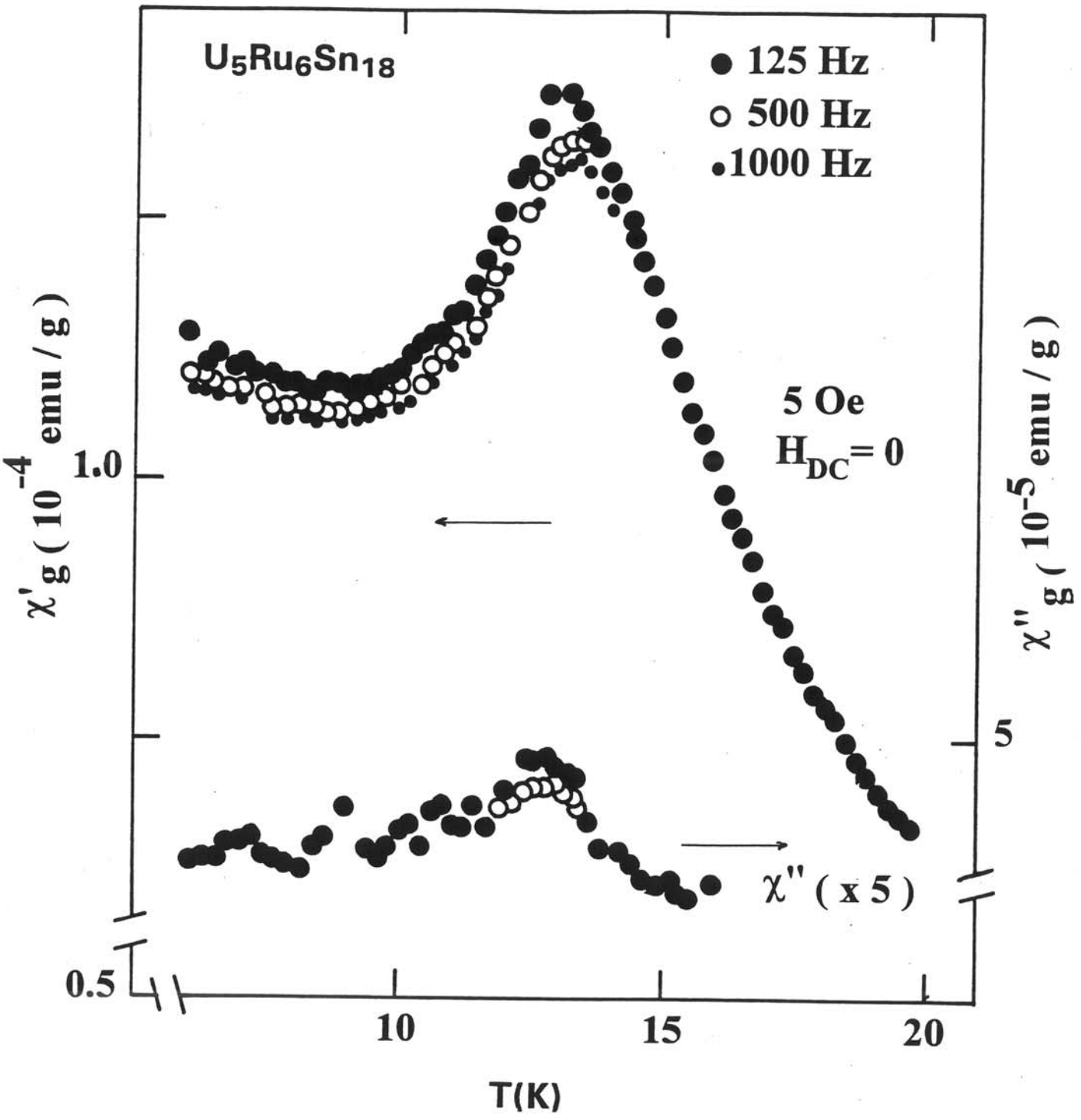


Fig. 37 a :
Variation thermique des susceptibilités magnétiques complexes χ' et χ'' de $U_5Ru_6Sn_{18}$ à différentes valeurs de fréquence.

Lorsque la fréquence du champ alternatif appliqué augmente, le maximum en $\chi'(T)$ est déplacé vers de plus hautes températures. Parallèlement une diminution de la valeur absolue de $\chi'(T)$ est observée. Il est important de noter que pour des températures supérieures à 14 K, les courbes $\chi' = f(T)$ sont indépendantes de la fréquence. La figure (37b) montre que pour une fréquence donnée, l'application d'un champ magnétique statique provoque une réduction de l'anomalie observée à 13 K. Ainsi, pour un champ H_{dc} = 3 kOe, le saut en $\chi'(T)$ disparaît complètement. Cette dépendance en champ de $\chi'(T)$ est fortement marquée pour des températures proches de 13 K, alors que pour les autres températures, celle-ci est plus faible. De la même manière, l'application d'un champ H_{dc} semble avoir une influence sur $\chi''(T)$, puisque pour une valeur de H_{dc} = 1 kOe, χ'' est pratiquement constant dans tout le domaine de température étudié.

En résumé, les mesures de susceptibilité alternative que nous avons effectuées font apparaître à la fois une dépendance en fréquence et en champ statique de $\chi'(T)$ et $\chi''(T)$. Il est intéressant de préciser que toutes ces mesures sont en fonction de la fréquence et du champ statique réversibles.

Il semble donc que $U_5Ru_6Sn_{18}$ soit le siège de phénomènes de relaxation, du même type que ceux observés dans des composés verres de spins. Ceci pourrait être dû à la présence de domaines magnétiquement ordonnés, isolés les uns par rapport aux autres. Ce résultat est corroboré par l'existence d'un désordre dans la distribution des atomes U(2), Sn(2) et Sn(4) au sein de certains sites cristallographiques. En effet, dans cette structure, l'environnement de l'uranium pour un même site pourra être différent. Etant donné la nature oscillatoire des interactions de type R.K.K.Y., on peut s'attendre à ce que l'ordre magnétique ne puisse se développer à longue distance.

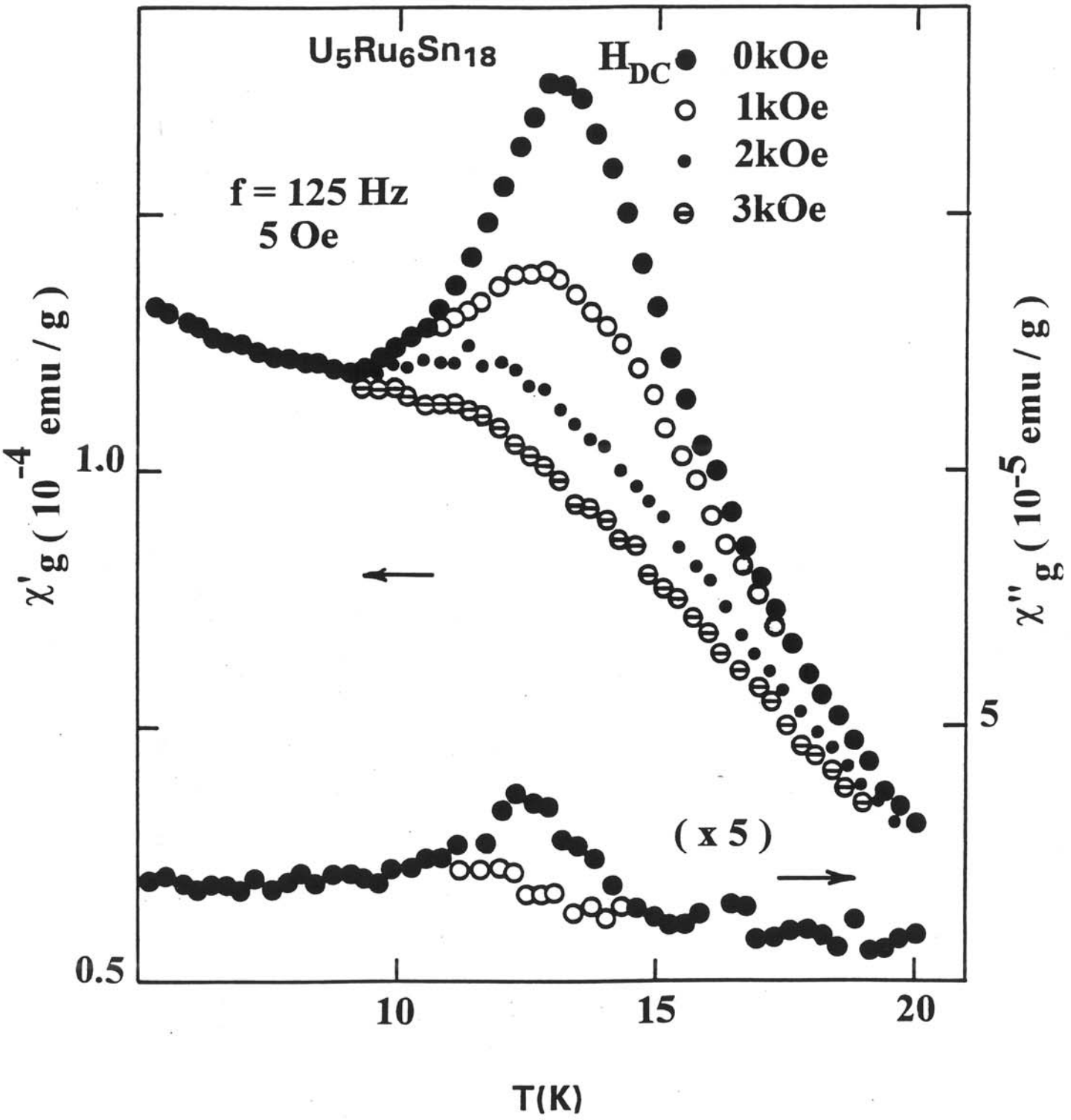


Fig. 37 b :

Variation thermique des susceptibilités magnétiques complexes χ' et χ'' de $U_5Ru_6Sn_{18}$ à différentes valeurs de champ magnétique.

II - B - LES STANNURES URh_2Sn et UCo_2Sn

Rappelons que des travaux antérieurs ont signalé l'existence des deux stannures ternaires UNi_2Sn et UPd_2Sn [25, 28]. Au dessus de 220 K, UNi_2Sn cristallise dans la structure cubique de type $MnCu_2Al$ appelée phase d'Heusler. En revanche UPd_2Sn adopte une structure de symétrie orthorhombique dérivant de la structure idéale de la phase d'Heusler. La prise en considération de ces résultats nous a permis de déterminer les propriétés structurales des deux nouveaux stannures URh_2Sn et UCo_2Sn.

II -B - 1 - <u>Propriétés structurales</u>

Les diagrammes de diffraction X sur poudre de ces deux stannures s'indexent sur la base d'une maille orthorhombique. Les paramètres cristallins de celle-ci étant a = 9,7923 (2) Å; b = 4,3747 (1) Å et c = 6,9639 (1) Å pour URh_2Sn et a = 9,4029 (4) Å ; b = 4,3238 (2) Å et c = 6,6114 (3) Å pour UCo_2Sn. Les réflexions non observées sur ces diagrammes pour hk0 avec $h \neq 2n$ et pour 0kl avec $k + l \neq 2n$ conduisent aux deux groupes spatiaux possibles Pnma ou $Pn2_1a$. Ces données radiocristallographiques suggèrent que URh_2Sn et UCo_2Sn cristallisent, tout comme UPd_2Sn, dans une structure dérivant du type structural de $MnCu_2Al$ [16]. Les paramètres cristallins (a_o, b_o, c_o) de la maille orthorhombique sont liés au paramètres (a_c) de la maille cubique de type $MnCu_2Al$ par les relations suivantes : $a_o \approx a_c\sqrt{2}$; $b_o \approx a_c\sqrt{2}/2$ et $c_o \approx a_c$.

Dans la structure idéale du type $MnCu_2Al$, les atomes peuvent occuper quatre sites différents a, b, c et d comme le montre la figure 38. Par exemple, pour UNi_2Sn, le nickel se localise sur les sites a et b tandis que l'uranium et l'étain occupent respectivement les sites c et d. La détermination structurale de UPd_2Sn réalisée par Marezio et al. à l'aide de la diffraction X sur poudre en utilisant le rayonnement synchrotron, a été menée dans le groupe d'espace

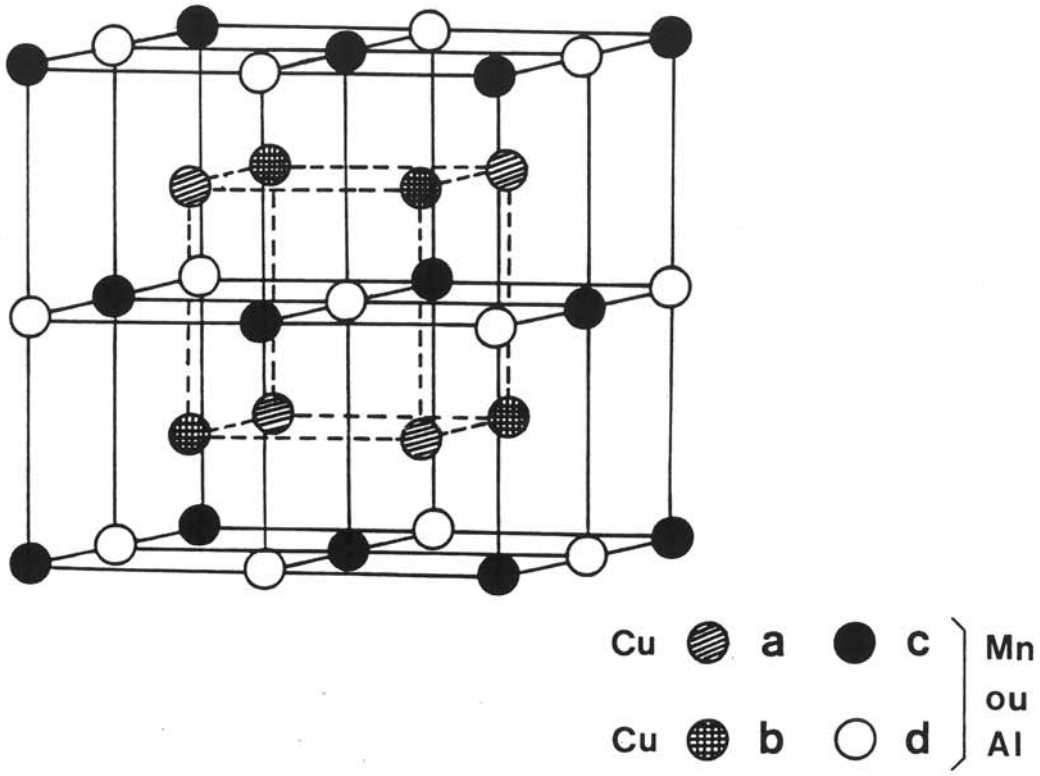


Fig. 38 :
Distribution des sites cristallographiques dans la structure idéale de type Heusler ($MnCu_2Al$).

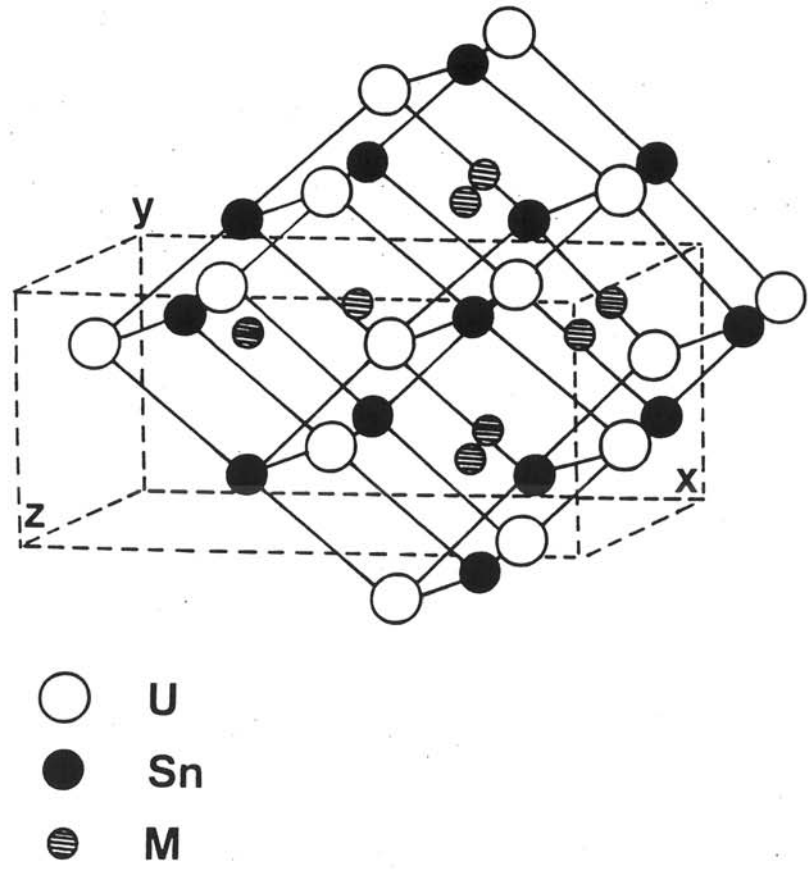


Fig. 39 :
Structure orthorhombique adoptée par les stannure UM_2Sn(M = Co, Rh).

Pnma [16]. Tous les atomes occupent les positions 4c (x, 1/4, z) qui dérivent des sites a, b, c et d de la structure de type $MnCu_2Al$ (Fig. 39). Afin d'établir la distribution des différents atomes constituant le stannure UPd_2Sn sur ces quatre sites, plusieurs hypothèses structurales ont été considérées par Marezio et al. Celles-ci relatives aux modèles I, IIA, IIB ou IV sont résumées au tableau XIII. Dans tous les cas, l'uranium est localisé sur le site c. En revanche, le palladium peut occuper soit deux des trois sites a, b et d, soit être distribué statistiquement avec l'étain sur ces trois derniers sites. Le choix, pour UPd_2Sn, de l'un de ces modèles structuraux n'a pu être fait dans la mesure où les facteurs de confiance correspondant à chacun de ces cas ont des valeurs similaires (Tableau XIII). Ce résultat a été expliqué en considérant que le palladium et l'étain ont des facteurs de diffusion atomique très voisins. Mais par analogie avec l'étude que nous avons menée sur la solution solide $U_2Pd_{2+x}Sn_{1-x}$ que nous détaillerons au chapitre III, il semble possible que le palladium et l'étain puissent se distribuer statistiquement dans la structure UPd_2Sn.

C'est à l'aide de la diffraction X sur poudre que nous avons étudié les propriétés structurales de URh_2Sn et UCo_2Sn. Les diffractogrammes obtenus ont été analysés par la méthode de Rietveld qui est décrite en annexe. Du fait de la filiation structurale entre UPd_2Sn et les stannures préparés au cours de notre travail, nous avons considéré les quatre modèles structuraux possibles I, IIA, IIB et IV. Les différents facteurs de confiance, donnés au tableau XIII, pour chacun des cas ont été obtenus en considérant d'une part un taux d'occupation des sites a, b, c et d égal à 1 conformément à l'analyse chimique de ces stannures par microsonde électronique et d'autre part en fixant les facteurs d'agitation thermique isotrope à 0,2 $Å^2$ pour l'uranium, 0,3 $Å^2$ pour l'étain et 0,4 $Å^2$ pour l'élément de transition (Rh ou Co). L'examen des facteurs de confiance montre que URh_2Sn et UCo_2Sn cristallisent selon le modèle I. Ce choix est bien entendu plus aisé dans le cas de UCo_2Sn où la différence importante entre les facteurs de diffusion du cobalt ($Z_{Co} = 27$) et de l'étain ($Z_{Sn} = 50$) permet sans ambiguïté d'attribuer le modèle I à la structure de ce stannure. Dans URh_2Sn et UCo_2Sn,

Tableau XIII :
Facteurs de confiance obtenus dans les différents modèles structuraux pour les composés UM_2Sn.

	Modèles			
	I	**II A**	**II B**	**IV**
Sites				
a	M	M	Sn	2/3M + 1/3 Sn
b	M	Sn	M	2/3 M + 1/3 Sn
c	U	U	U	U
d	Sn	M	M	2/3 M + 1/3 Sn
R_{wp}	0,107	0,322	0,335	0,240
UCo_2Sn (B fixés)				
R_I	0,049	0,258	0,278	0,199
R_{wp}	0,095	0,123	0,123	0,108
URh_2Sn (B fixés)				
R_I	0,058	0,085	0,087	0,071
R_{wp}	0,213	0,214	0,213	0,213
UPd_2Sn (B libres)				
R_I	0,083	0,084	0,084	0,084

l'uranium occupe le site c, l'étain le site d et l'élément de transition les sites a et b (Fig. 39). Cet arrangement atomique est très semblable à celui observé pour UNi_2Sn.

La figure 40 donne le diagramme de diffraction X de URh_2Sn et son affinement par la méthode de Rietveld. Les coordonnées atomiques déduites de cet affinement réalisé en utilisant des facteurs d'agitation thermique isotrope B, soit fixés à des valeurs possibles ou soit libres, sont données au tableau XIV. Les positions atomiques obtenues dans ces deux cas sont très proches. Le fait que le facteur B, lorsqu'il est libre, puisse devenir négatif comme pour l'ensemble des atomes dans le cas de URh_2Sn, est lié à la spécificité de ces composés intermétalliques. En particulier, la méthode de préparation de ces stannures par fusion, induit de fortes contraintes mécaniques qui conduisent à un profil "extra-Lorentzien" pour les raies de diffraction X de ces composés. En d'autres termes, dans le cas où la fonction de profil est de type pseudo-Voigt ($PV = \eta L + (1 - \eta)G$) les meilleurs paramétrages des raies de diffraction sont obtenus pour $\eta > 1$. Ce facteur η dépend de l'angle de diffraction comme le montre la figure 41 dans le cas des deux affinements structuraux réalisés pour URh_2Sn et UCo_2Sn. Ce résultat indique une forte corrélation entre les valeurs de η et de B.

Plusieurs remarques peuvent êtres faites sur l'environnement des atomes dans la structure des stannures URh_2Sn et UCo_2Sn (Fig. 39) :

- les atomes d'uranium sont entourés par six atomes d'étain formant un octaèdre très déformé et par huit atomes d'élément de transition.
- les atomes d'étain ont un environnement très semblable à celui de l'uranium.
- en revanche les atomes d'élément de transition se placent dans des tétraèdres très distordus d'uranium [U_4] et d'étain [Sn_4].

Le fait que URh_2Sn et UPd_2Sn cristallisent dans une structure orthorhombique dérivant de la structure cubique de UNi_2Sn pourrait être du à la taille du rhodium (r_{Rh} = 1,345 Å) ou du palladium (r_{Pd} = 1,376 Å) qui est plus importante que celle du nickel

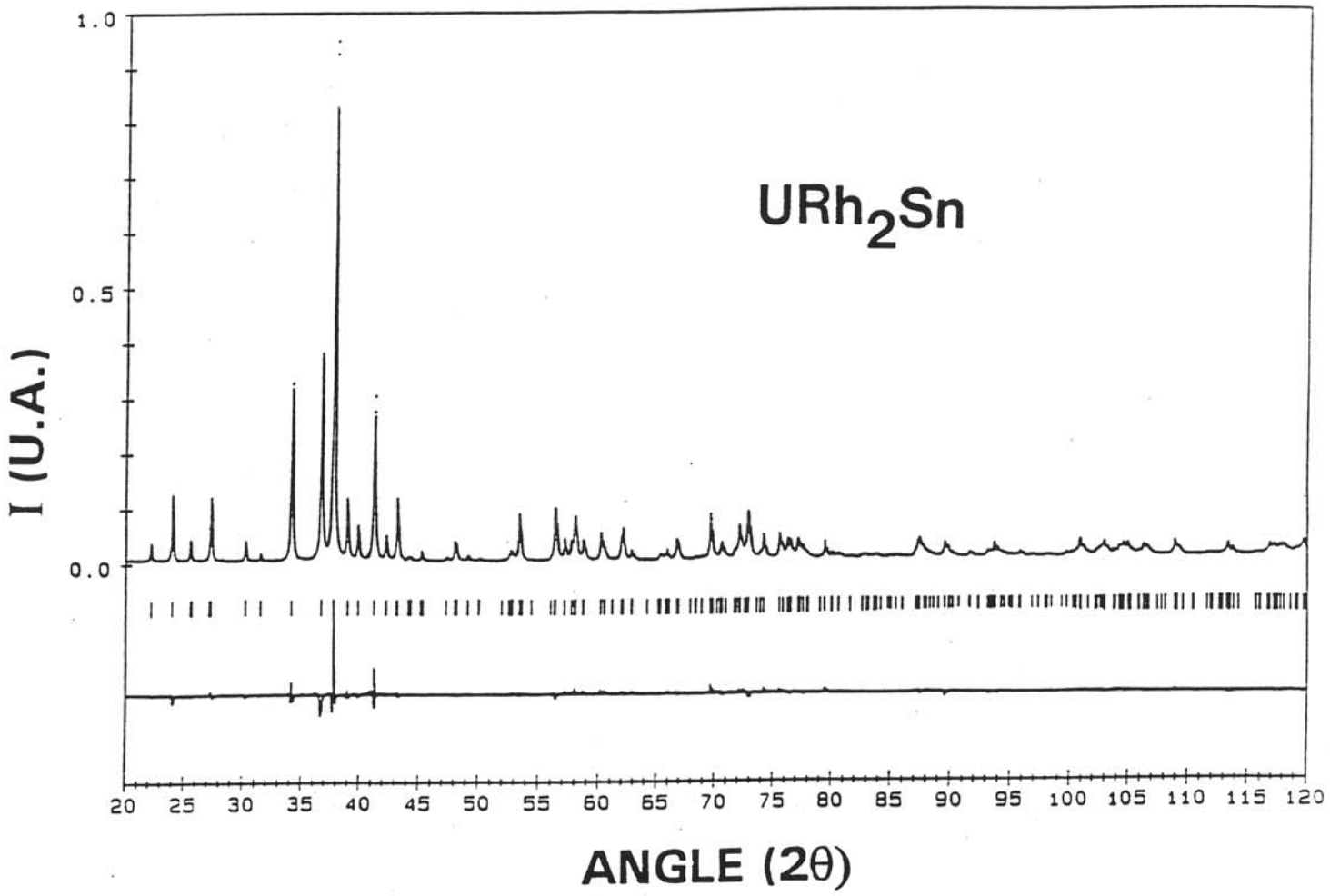


Fig. 40 :
Affinement Rietveld du diagramme de diffraction X sur poudre du stannure URh_2Sn.

Tableau XIV :
Coordonnées atomiques et facteurs d'agitation thermique ((a) libres ; (b) fixés) pour le modèle I de UCo_2Sn et URh_2Sn (tous les atomes occupent la position 4c (x, 1/4, z)).

		UCo_2Sn		URh_2Sn	
		a	b	a	b
Nombre de :					
- Réflexions		← 229 →		← 254 →	
- Paramètres affinés		30	26	30	26
	R_{wp}	0,100	0,107	0,084	0,095
	R_I	0,033	0,049	0,042	0,058
U	x	0,4005(1)	0,4006(1)	0,4021(1)	0,4019(1)
	z	0,3134(2)	0,3128(2)	0,3102(1)	0,3099(2)
	B(Å^2)	- 0,61(3)	0,2	- 0,40(2)	0,2
M(1)	x	0,1210(8)	0,1198(8)	0,1098(3)	0,1097(3)
	z	0,5322(7)	0,5318(7)	0,5253(3)	0,5250(3)
	B(Å^2)	0,1(1)	0,4	- 0,24(4)	0,4
M(2)	x	0,1748(7)	0,1753(6)	0,1791(3)	0,1789(3)
	z	0,0808(8)	0,0809(8)	0,0762(3)	0,0753(3)
	B(Å^2)	0,3(1)	0,4	- 0,28(4)	0,4
Sn	x	0,3602(2)	0,3604(3)	0,3594(2)	0,3592(2)
	z	0,7970(4)	0,7980(5)	0,7878(3)	0,7883(3)
	B(Å^2)	- 0,80(5)	0,3	- 0,39(4)	0,3

a : B libres.
b : B fixés.

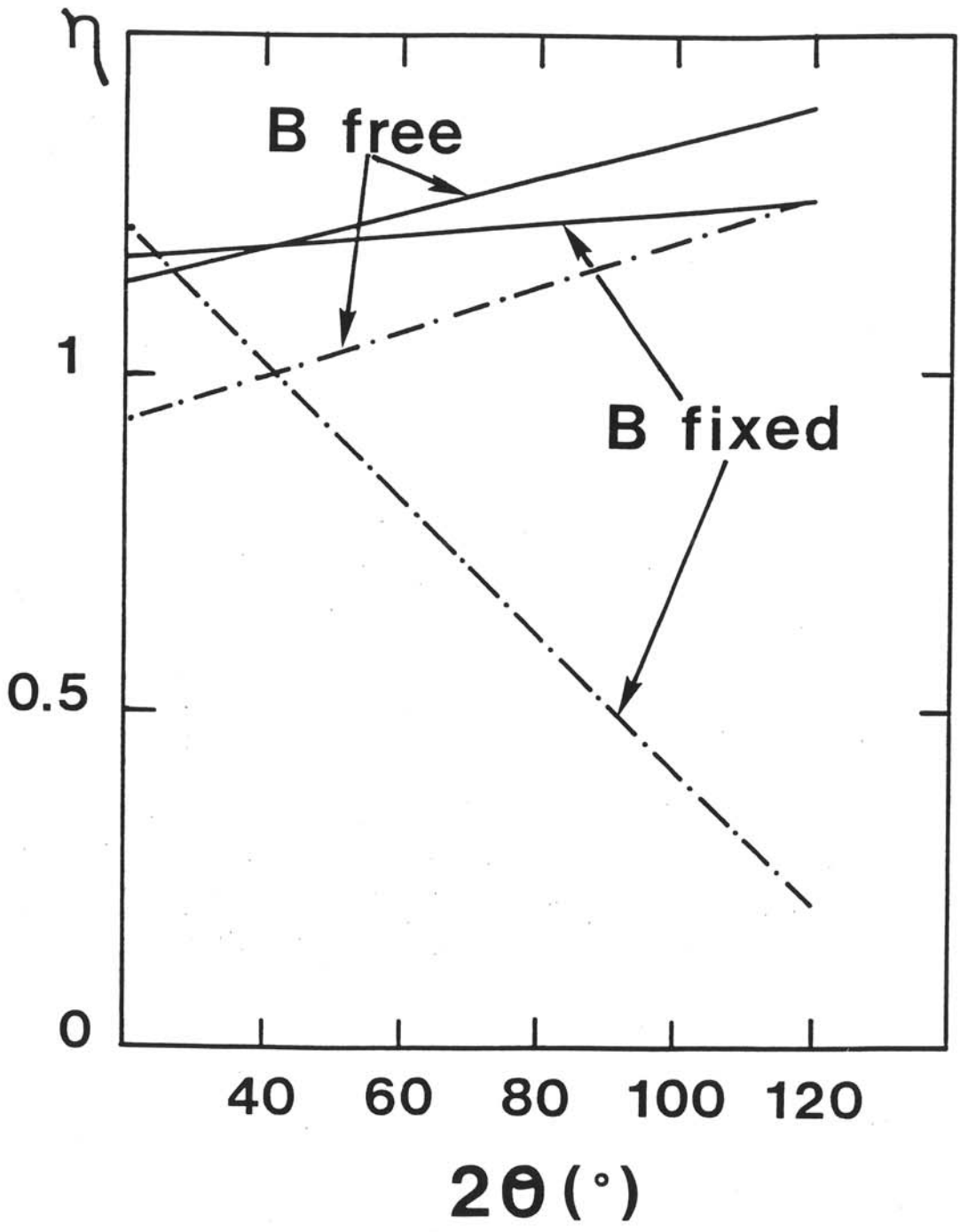


Fig. 41 :
Dépendance angulaire du paramètre η de la fonction pseudo-Voigt ($PV = \eta L + (1 - \eta)G$; $\eta = \eta_0 + \alpha(2\theta)°$) pour UCo_2Sn (- · -) et URh_2Sn (-). Résultats obtenus à partir des paramètres donnés au tableau XIV.

(r_{Ni} = 1,246 Å). L'introduction dans les tétraèdres [U_4] et [Sn_4] d'un élément de transition plus volumineux entraîne une déformation de ceux-ci. Le comportement de UCo_2Sn est difficilement explicable à partir de considérations stériques puisque le cobalt (r_{Co} = 1,252 Å) et le nickel ont des rayons atomiques voisins.

L'examen des distances interatomiques U-Sn et U-M (Tableau XV) dans ces stannures conduit aux remarques suivantes :

- dans URh_2Sn, les distances U-Sn sont toutes supérieures à celles rencontrées dans USn_3 (d_{U-Sn} = 3,271 Å), par contre dans UCo_2Sn certaines de celles-ci sont plus faibles ;
- les distances moyennes U-M(1) sont inférieures à celles de U-M(2). Par exemple, pour URh_2Sn, les distances $d_{U-Rh(1)}$ et $d_{U-Rh(2)}$ sont respectivement égales à 2,874 Å et 3,058 Å. De plus, une des distances U-M(1) est inférieure à celles observées dans URh_3 (d_{U-Rh} = 2,822 Å) qui a un comportement de paramagnétisme de Pauli ;
- dans UCo_2Sn toutes les distances U-Co(1) et certaines distances U-Co(2) sont inférieures à celles existantes dans UCo_2 (d_{U-Co} = 2,898 Å) pour lequel un comportement de type paramagnétisme de Pauli a été mis en évidence.

L'existence de courtes distances U-M, surtout dans UCo_2Sn, va jouer un rôle important sur la force de l'hybridation 5f(U)-nd(M) et donc influencer les propriétés magnétiques de ces stannures. C'est ce que nous observons pour UCo_2Sn pour lequel la susceptibilité magnétique χ_m varie peu avec la température, χ_m est respectivement égal à $2,5.10^{-3}$ et $2,94.10^{-3}$ uem/mole pour T = 300 K et 100 K. Ce comportement suggère que l'uranium est non magnétique dans UCo_2Sn.

Tableau XV :
Distances interatomiques dans les stannures URh_2Sn et UCo_2Sn.

Distances	UCo_2Sn	URh_2Sn
U-U	[2] x 3,781 Å	[2] x 3,935 Å
U-Sn	[1] x 3,230 Å [1] x 3,425 Å [2] x 3,272 Å [2] x 3,203 Å	[1] x 3,358 Å [1] x 3,656 Å [2] x 3,368 Å [2] x 3,275 Å
U-M(1)	[1] x 2,615 Å [2] x 2,885 Å [1] x 2,677 Å	[1] x 2,727 Å [2] x 2,971 Å [1] x 2,828 Å
U-M(2)	[2] x 2,857 Å [1] x 3,011 Å [1] x 3,072 Å	[2] x 2,955 Å [1] x 3,095 Å [1] x 3,229 Å
Sn-M(1)	[1] x 2,555 Å [2] x 2,617 Å [1] x 3,879 Å	[1] x 2,667 Å [2] x 2,669 Å [1] x > 4 Å
Sn-M(2)	[1] x 2,866 Å [2] x 2,664 Å [1] x 2,686 Å	[1] x 3,055 Å [2] x 2,756 Å [1] x 2,776 Å

II -B - 2 - Propriétés magnétiques et électriques de URh_2Sn

Au dessus de 130 K, la susceptibilité magnétique χ_m de URh_2Sn suit une loi de Curie-Weiss correspondant à un moment effectif $\mu_{eff} = 3,12\ \mu_B$/at U et à une température de Curie paramagnétique de $\theta p = -200$ K (Fig. 42). L'écart négatif de la courbe $\chi_m = f(T)$ à cette loi au dessous de 130 K témoigne de l'influence du champ cristallin dans ce domaine de température. La valeur du moment μ_{eff} est inférieure à celle calculée pour l'ion libre U^{3+} (3,62 μ_B) ou U^{4+} (3,58 μ_B). A basse température, χm passe par un large maximum centré au voisinage de 6 K puis décroît très légèrement lorsque la température diminue (Fig. 43).

La variation thermique de la résistivité électrique de URh_2Sn décroît très légèrement entre 300 K et 100 K, puis plus fortement ce qui est du à une diffusion cohérente des électrons de conduction par les spins des électrons 5f (Fig. 44). Les mesures électriques réalisées au dessous de 16 K montrent (Fig. 45) :

- l'absence de décroissance brutale à 6 K pouvant être associée au fait que la susceptibilité de ce stannure passe à cette température par un large maximum. Ceci semble exclure un ordre magnétique pour ce composé ;
- que la résistivité décroît toujours au moins jusqu'à 1,6 K. De plus celle-ci suit en dessous de 4 K une loi de type $\rho \alpha T^2$ (Fig. 45). Ce comportement est en accord avec la théorie de Kaiser et Doniach qui indique que des fluctuations de spins entraînent une telle variation pour la résistivité électrique [42]. Il est intéressant de noter que UPt_3, qui est l'un des composés type à fluctuations de spins, montre la même variation thermique de sa résistivité électrique [3].

Les propriétés magnétiques et électriques de URh_2Sn sont tout à fait comparables à celles de UPd_2Sn :

- sa susceptibilité magnétique tend à saturer à basse température,
- sa résistivité électrique varie avec le carré de la température en dessous de 4 K.

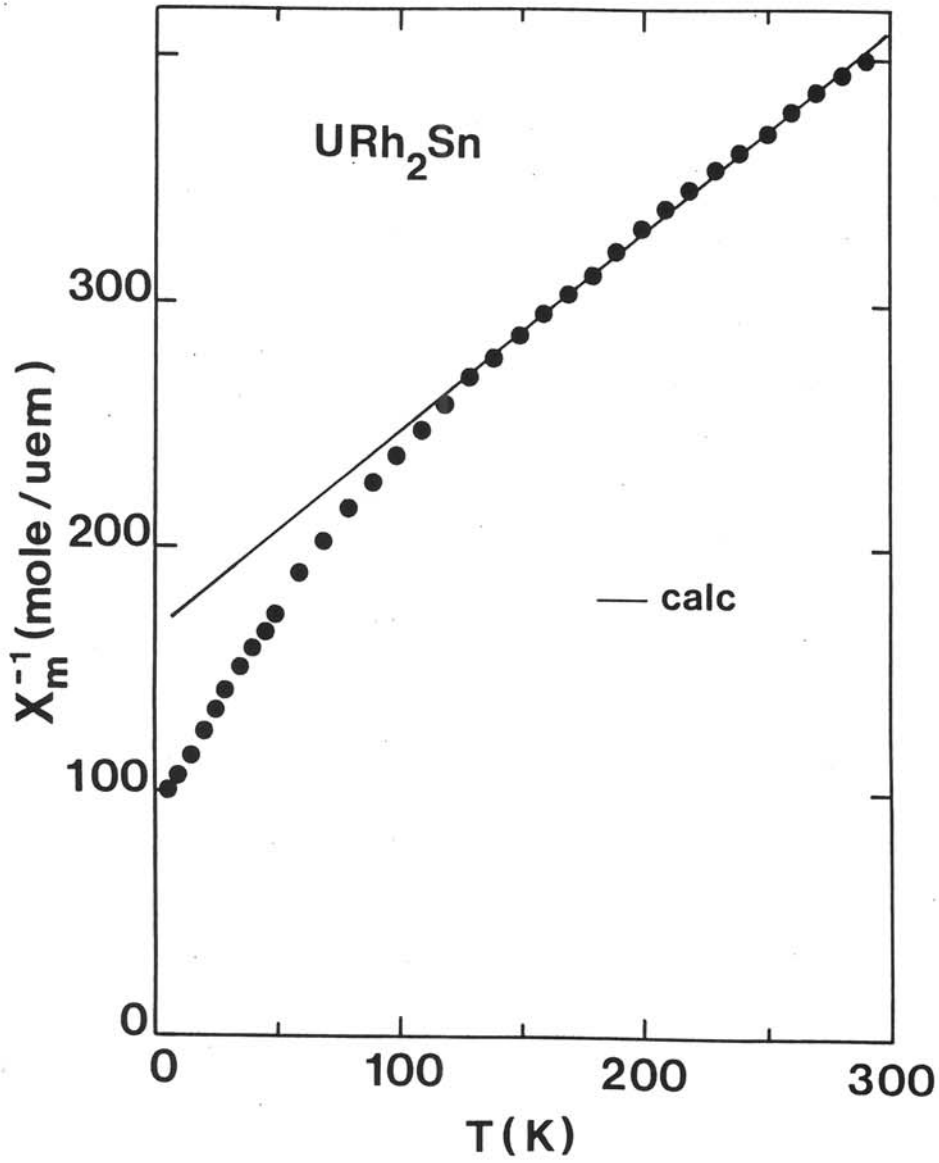


Fig. 42 :
Variation thermique de l'inverse de la susceptibilité magnétique de URh_2Sn.

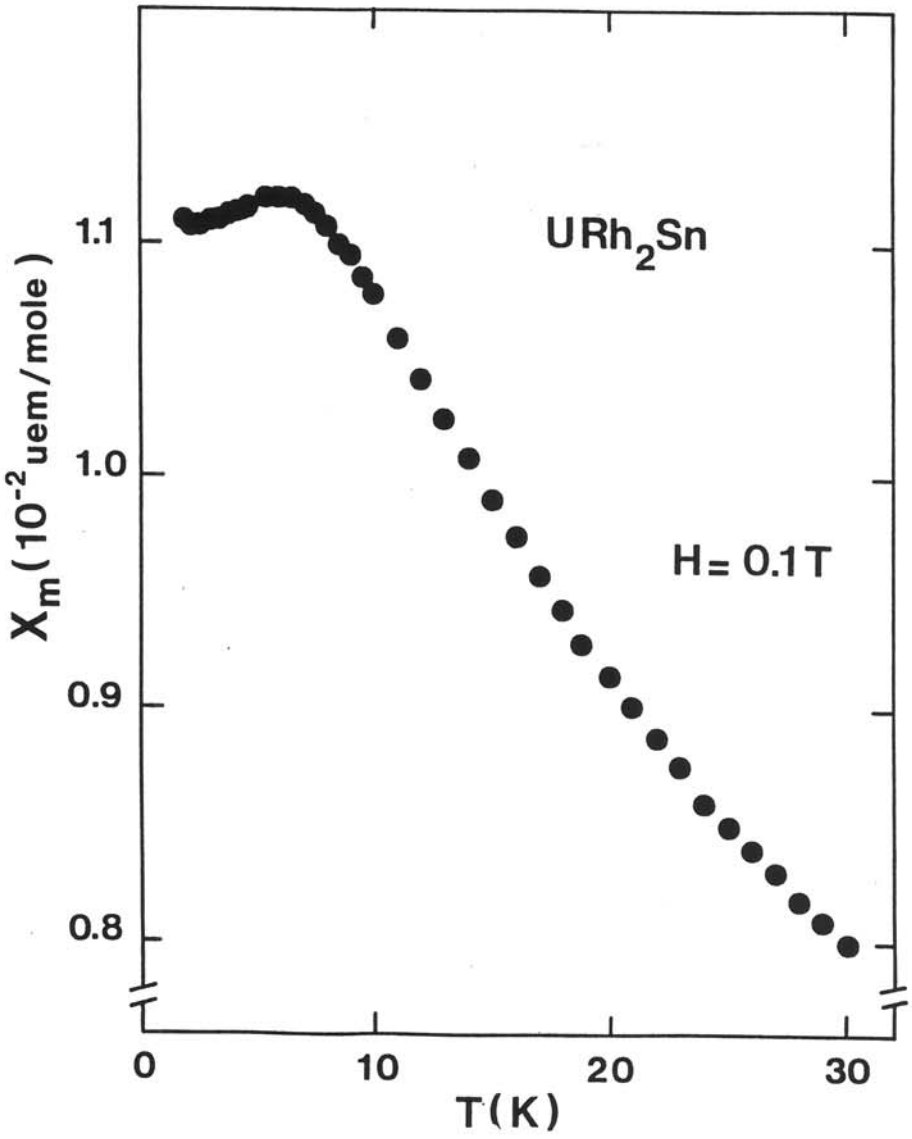


Fig. 43 :
Variation thermique à basse température de la susceptibilité magnétique de URh_2Sn.

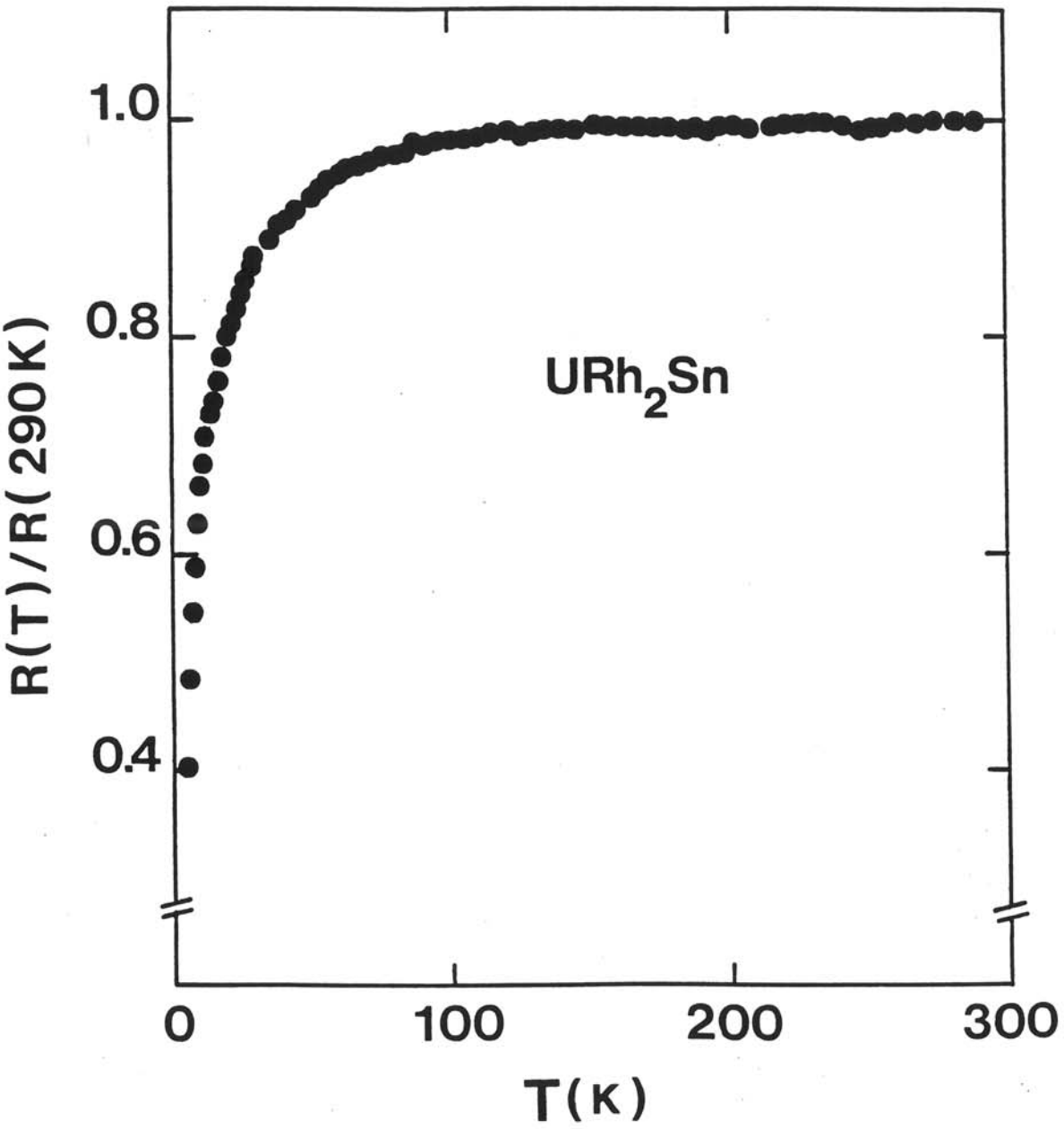


Fig. 44 :
Variation thermique de la résistivité électrique réduite de URh_2Sn.

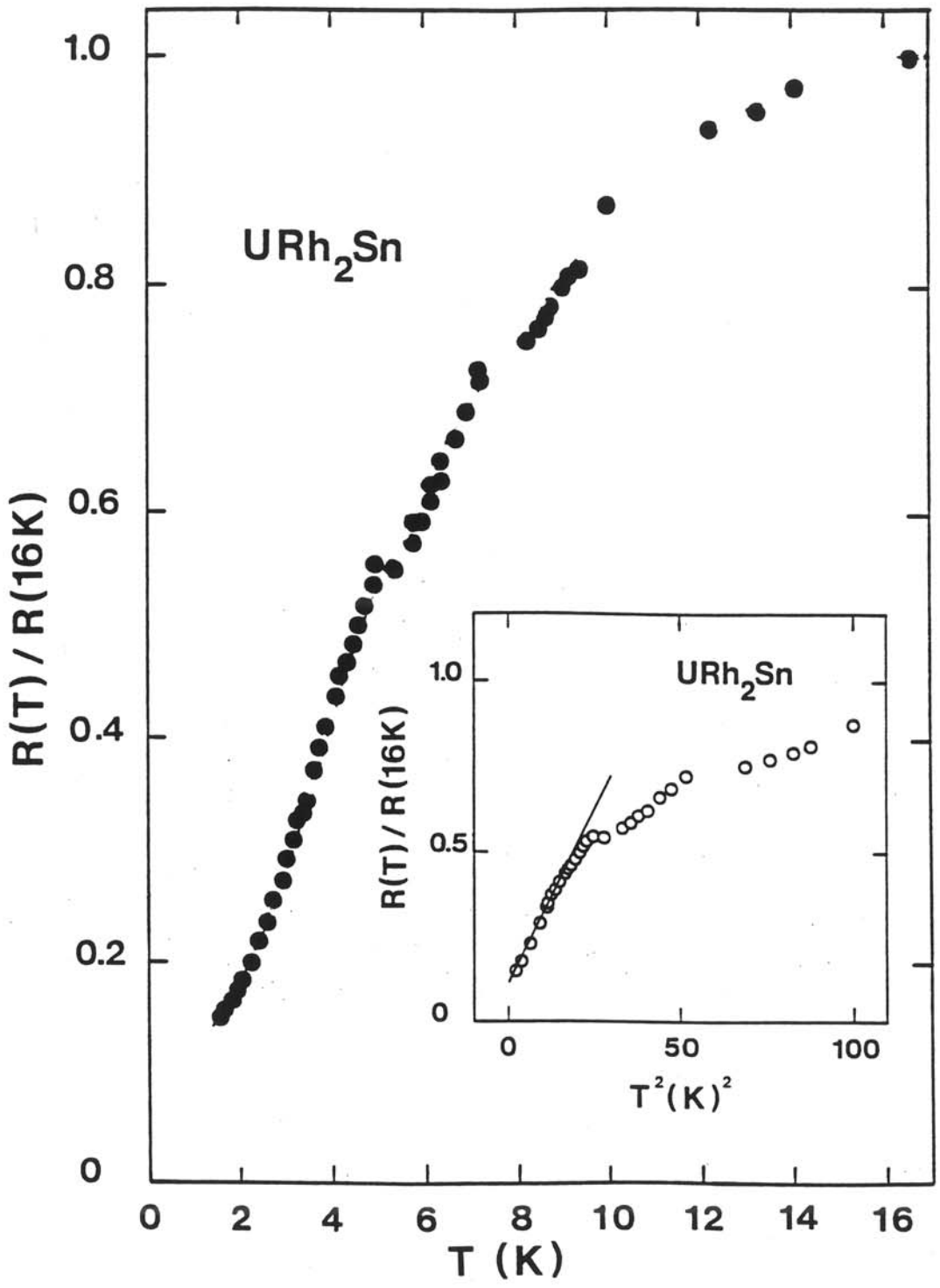


Fig. 45 :
Variation thermique en dessous de 16 K de la résistivité électrique réduite de URh_2Sn.
(Encart : $\rho(T)/\rho(16K)$ en fonction de T^2).

Ce comportement résulte de la présence à basse température de fluctuations de spins dues aux interactions de type Kondo. URh_2Sn pourrait être, comme UPd_2Sn, un composé non magnétique "fermions lourds". Il est intéressant de noter que sa température de Kondo proche de 4-6 K est plus faible que celle de UPd_2Sn (~ 10 K).

II - C - LE STANNURE $UCo_{1,45(3)}Sn_2$

Un grand nombre de composés ternaires UM_2X_2 avec X = Si, Ge ont été synthétisés. Certains d'entre eux présentent des propriétés physiques intéressantes. En étudiant celles-ci, il est possible de constater, par exemple, que le remplacement du silicium par le germanium dans UCo_2Si_2 conduit à une augmentation de la température d'ordre magnétique. En effet, UCo_2Si_2 et UCo_2Ge_2 s'ordonnent respectivement antiferromagnétiquement en dessous de 85 K [43] et de 160 K [30].

Lors de notre étude du système ternaire U-Co-Sn nous avons donc tenté de préparer le composé UCo_2Sn_2. Après fusion et trempe ou après un recuit à 800°C, l'analyse à la microsonde de Castaing montre que l'alliage de formulation 1U + 2Co + 2Sn est constitué principalement de deux phases : l'une, la phase "X", est un nouveau composé ternaire et l'autre, le composé binaire CoSn (Tableau XVI). L'analyse de différents alliages de composition nominale voisine de cette formulation indique que la phase "X" correspond au composé $UCo_{1,45}Sn_2$. Celui-ci n'a pu être préparé absolument pur, quelques traces soit de CoSn ou de USn_3 sont toujours détectées (Tableau XVI). Nous allons décrire dans la suite de ce chapitre l'étude des propriétés structurales et magnétiques de ce stannure $UCo_{1,45(3)}Sn_2$.

Tableau XVI :
Analyse par microsonde de Castaing de divers échantillons de composition nominale proche de 1 U + 2 Co + 2 Sn (ces échantillons ont été recuits à 800°C pendant une semaine).

Compositions nominales préparées				Analyse microsonde	
Formulation	Pourcentage atomique				
	U	Co	Sn	Phase "X"	Autres phases
1 U + 2 Co + 2 Sn	20	40	40	$UCo_{1,42}Sn_2$	CoSn
2 U + 3 Co + 5 Sn	20	30	50	$UCo_{1,43}Sn_2$	USn_3
1 U + 2,05 Co + 2,5 Sn	18	37	45	$UCo_{1,48}Sn_2$	CoSn
1 U + 1,75 Co + 2,25 Sn	20	35	45	$UCo_{1,45}Sn_2$	CoSn
1 U + 1,45 Co + 2 Sn	22,5	32,5	45	$UCo_{1,43}Sn_2$	Traces CoSn

II - C -1 - Sa structure quadratique dérivant du type $CaBe_2Ge_2$

Le diagramme de diffraction X sur poudre de $UCo_{1,45}Sn_2$ s'indexe sur la base d'une maille quadratique primitive ayant pour paramètres cristallins a = 4,3859(4) Å et c = 9,0749(7) Å (Tableau XVII). Ce résultat suggère que ce stannure pourrait cristalliser dans une maille de type $CaBe_2Ge_2$ (groupe d'espace P4/nmm) qui est celle adoptée par exemple pour $UCo_{2+x}Ge_{2-x}$ légèrement excédentaire en cobalt [30].

Une étude de diffraction X, réalisée à l'aide de chambres de Buerger et de Weissenberg sur un monocristal de $UCo_{1,45}Sn_2$, confirme la symétrie quadratique pour la maille cristalline. Mais l'apparition de taches peu intenses, s'indexant dans une maille (3a x 3a x c) montre que la structure de ce stannure correspond à une surstructure du type $CaBe_2Ge_2$.

Afin de confirmer l'existence de cette maille (3a x 3a x c), nous avons étudié ce composé par microscopie électronique. Les clichés de diffraction obtenus montrent (Fig. 46) :

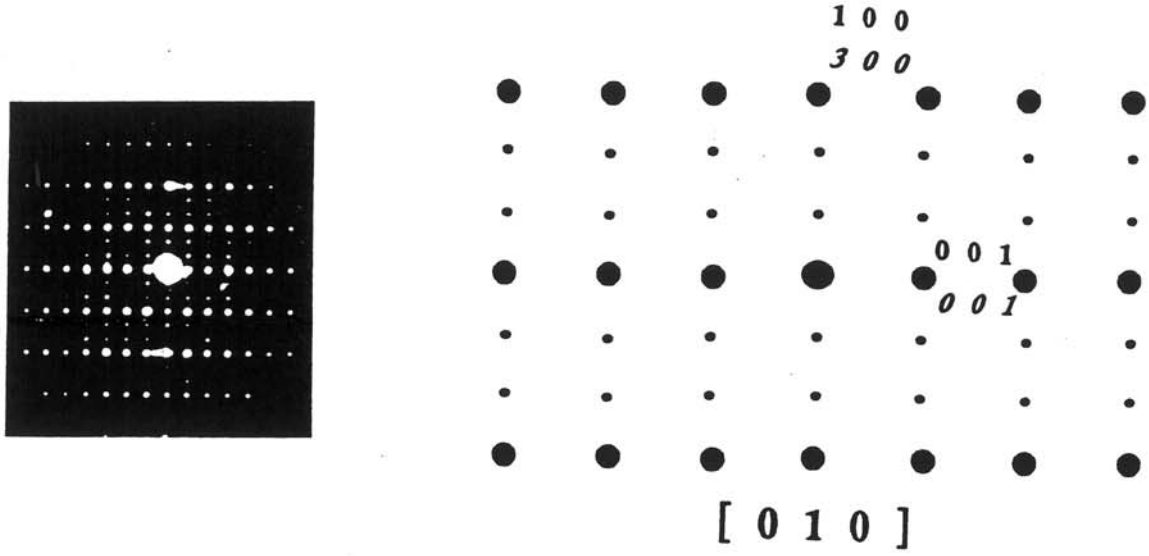
- des réflexions intenses attribuables au réseau de symétrie quadratique de paramètres a = 4,386 Å et c = 9,075 Å,
- des réflexions de faible intensité qui ne s'indexent pas dans cette maille.

Ces dernières réflexions caractéristiques d'une surstructure sont situées suivant certaines directions cristallographiques et nécessitent le triplement des paramètres cristallins a et b de la structure quadratique primitive. Le cliché correspondant à un axe de zone $[0\bar{1}0]$ (Fig. 46) fait apparaître des taches supplémentaires suivant la direction $[100]^*$. Le second cliché obtenu après rotation autour de l'axe $\vec{c}^*$ montre lui aussi des taches de surstructure suivant la direction $[310]^*$. A partir de ces deux clichés, nous avons pu reconstituer le réseau réciproque correspondant à la structure de ce stannure (Fig. 47). Le dessin de celui-ci fait apparaître que les taches de faible intensité relevées suivant la direction $[310]^*$ ne s'expliquent qu'en considérant un triplement suivant les deux paramètres a et b. Tous ces résultats montrent sans ambiguïté que la maille cristalline de $UCo_{1,45}Sn_2$ correspond à une surstructure du type

Tableau XVII :

Indexation, distances réticulaires calculées et observées et intensités observées pour le diagramme de diffraction X de $UCo_{1,45(3)}Sn_2$ pulvérulent (les indices hkl sont relatifs à une maille quadratique primitive de paramètres a = 4,3859 Å et c = 9,0749 Å).

hkl	$d_{calc.}$ (Å)	$d_{obs.}$ (Å)	$I_{obs.}$
001	9,0749	9,0838	vw
002	4,5374	4,5441	vw
101	3,9489	3,9521	m
102	3,1535	-	-
110	3,1013	3,0983	m
003	3,0250	3,0243	w
111	2,9347	2,9327	m
112	2,5604	2,5596	vs
103	2,4901	2,4911	m
004	2,2687	2,2667	w
200	2,1930	2,1930	s
113	2,1655	2,1655	w
201	2,1316	2,1302	vw
104	2,0151	2,0240	vw
202	1,9744	1,9730	vw
211	1,9172	1,9200	vw
114	1,8311	-	-
005	1,8150	-	-
212	1,8004	-	-
203	1,7755	1,7757	m
105	1,6771	1,6779	w
213	1,6457	1,6467	m
204	1,5768	1,5766	w
115	1,5664	1,5668	w
220	1,5506	1,5513	m
221	1,5285	-	-
006	1,5125	-	-
214	1,4838	-	-
222	1,4673	1,4678	vw
301	1,4434	1,4434	vw
106	1,4299	1,4301	vw
205	1,3982	1,3979	vw
302	1,3915	-	-
310	1,3869	1,3870	vw
223	1,3799	1,3798	vw
311	1,3710	1,3705	vw
116	1,3594	1,3592	vw
215	1,3322	1,3319	w
312	1,3264	1,3258	m
303	1,3163	1,3166	vw
007	1,2964	-	-
224	1,2802	1,2802	w



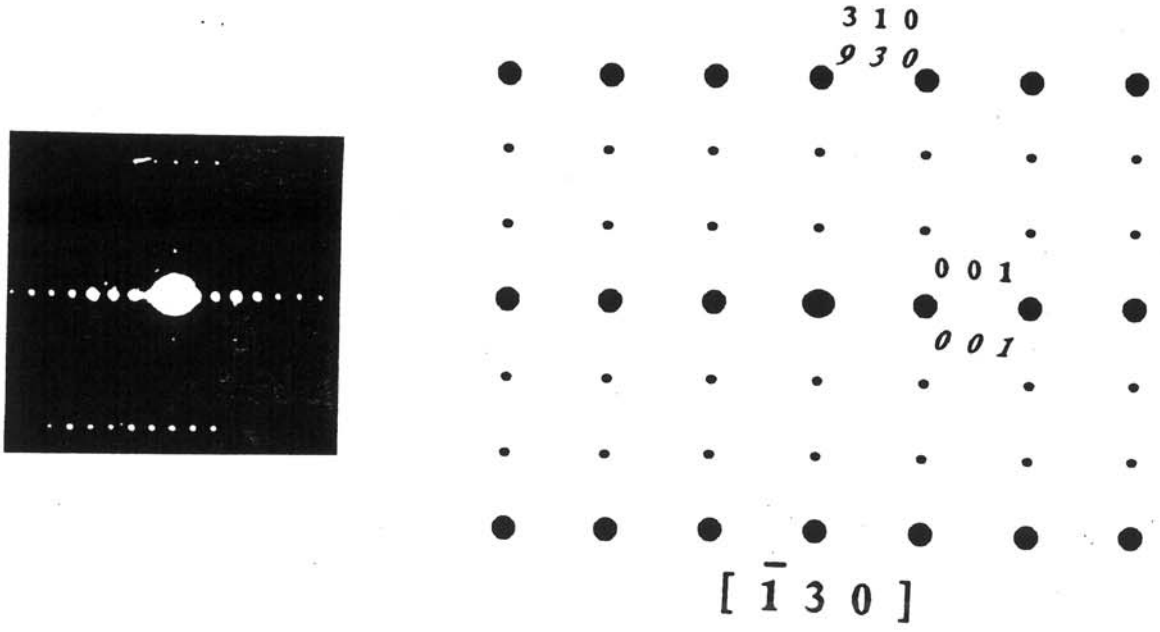


Fig. 46 :
Clichés de diffraction électronique d'un cristal de $UCo_{1,45}Sn_2$ correspondant aux axes de zone [010], [$\bar{1}$30] (les indexations en italique tiennent compte de la surstructure).

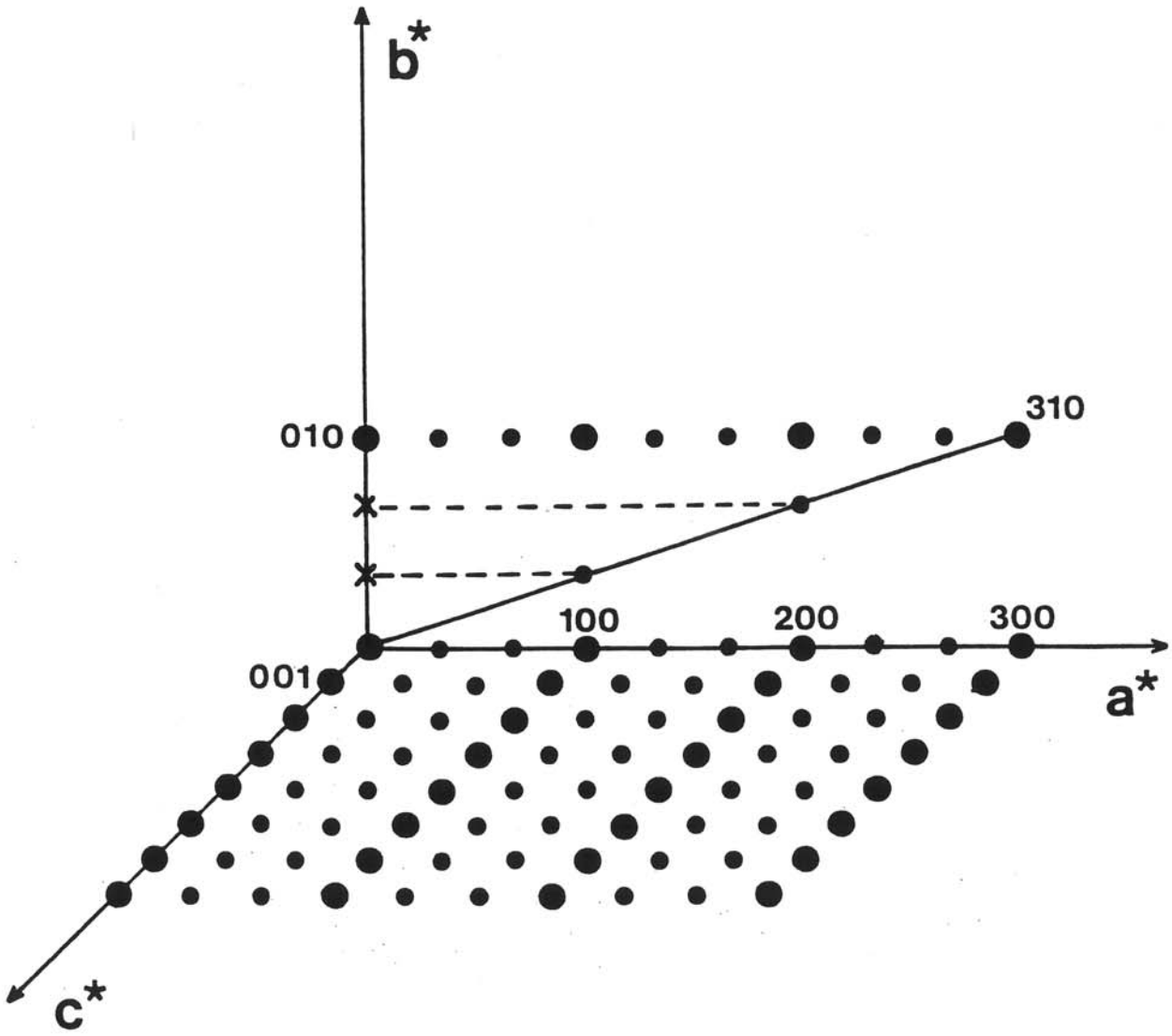


Fig. 47 :
Reconstruction partielle, à partir des clichés de diffraction électronique, du réseau réciproque d'un cristal de $UCo_{1,45}Sn_2$ (les indexations sont données dans la maille primitive a = b = 4,3859 Å et c = 9,0749 Å).

quadratique $CaBe_2Ge_2$ et que par rapport à cette maille (a x a x c), celle de $UCo_{1,45}Sn_2$ a un volume neuf fois plus important (3a x 3a x c).

A la lumière de ces résultats, nous avons tenté de déterminer la structure de $UCo_{1,45}Sn_2$ à l'aide de la diffraction X sur monocristal. Des essais d'affinement en considérant la maille (3a x 3a x c) dans le groupe d'espace P4/nmm, ne nous ont pas permis d'obtenir des résultats satisfaisants. Il semble que pour tenir compte de la surstructure il est nécessaire de considérer un autre groupe d'espace pour cette maille. Nous ne présenterons donc dans ce mémoire que le modèle structural obtenu en relation avec la maille simple (a x a x c).

Les intensités des différentes réflexions ont été enregistrées à l'aide d'un diffractomètre Enraf-Nonius CAD4. Tous les calculs ont été réalisés en considérant 249 réflexions indépendantes. Les premiers affinements ont été menés dans le groupe P4/nmm avec l'uranium en position 2c (1/4, 1/4, z), l'étain en position 2a (3/4, 1/4, 0) et 2c (1/4, 1/4, z) et le cobalt en position 2b (3/4, 1/4, 1/2) et 2c (1/4, 1/4, z). Ce modèle structural correspond au type quadratique $CaBe_2Ge_2$.

Le fait que ce stannure soit déficitaire en cobalt par rapport à la stoechiométrie idéale (1U + 2 Co + 2 Sn) a été pris en compte lors des affinements.

Les facteurs de confiance ainsi obtenus sont de $R = 0,093$ et $R_W = 0,086$. Ces calculs conduisent à des valeurs élevées des facteurs d'agitation thermique anisotrope U_{ii} (Tableau XVIII). Le cobalt Co(2) (site lacunaire) et l'étain Sn(2) sont fortement agités dans le plan (a, b) tandis que l'étain Sn(1) l'est suivant l'axe $\vec{c}$ .L'occupation partielle du site Co(2) explique les fortes valeurs relevées pour les facteurs U_{ii}. Dans le cas de l'étain Sn(1), les facteurs d'agitation thermique, élevés dans la direction de $\vec{c}$, pourraient être dus aux lacunes dans le réseau du cobalt conduisant à un déplacement de Sn(1) selon l'axe $\vec{c}$.

Dans un travail récent, Pöttgen et al. [44] ayant obtenu des résultats similaires, ont fait éclater la position Sn(1) en deux et considéré une agitation isotrope pour cet étain. Un calcul avec cette hypothèse et après une correction d'absorption effectuée à l'aide du programme

Tableau XVIII :
Données cristallographiques affinées à partir d'un relevé sur monocristal pour $UCo_{1,45}Sn_2$ (dans le modèle $CaBe_2Ge_2$).

Atome	Site	x	y	z	Taux d'occupation	U_{11} (x 10^4)	U_{22} (x 10^4)	U_{33} (x 10^4)
U	2c	1/4	1/4	0,2786(3)	1	109(8)	109(8)	127(12)
Sn(1)	2c	1/4	1/4	0,6605(7)	1	55(13)	55(13)	484(36)
Co(1)	2b	3/4	1/4	1/2	1	152(24)	152(24)	183(45)
Sn(2)	2a	3/4	1/4	0	1	444(23)	444(23)	298(32)
Co(2)	2c	1/4	1/4	0,9033(41)	0,45	1051(248)	1051(248)	369(161)

ABSORB, conduit pour le stannure $UCo_{1.45}Sn_2$ aux positions et aux facteurs d'agitation thermique donnés au tableau XIX. Les facteurs de confiance obtenus sont R = 0,074 et R_W = 0,084. La répartition de l'étain Sn(1) entre les position a et b est directement liée à l'occupation du site utilisé par le cobalt Co(2). L'étain Sn(1) s'éloigne du site Co(2) lorsque celui-ci est occupé. De plus, il est à noter que cet atome Co(2) est fortement agité dans le plan $(\vec{a}, \vec{b})$.

La figure 48 représente la structure moyenne du composé $UCo_{1.45}Sn_2$. Celle-ci dérive de la structure de type $CaBe_2Ge_2$ mais ici l'un des sites de l'élément de transition est partiellement occupé.

Les distances interatomiques, données au tableau XX, appellent les remarques suivantes :

- les plus courtes distances U-Co (2,975 Å) et U-Sn (3,128 Å) sont supérieures à celles rencontrées dans le stannure ternaire UCoSn (d_{U-Co} = 2,936 Å et d_{U-Sn} = 3,106 Å).
- en revanche, certaines distances Co-Sn comme Co(1)-Sn(1b), Co(2)-Sn(2) et Co(2)-Sn(1b) sont très inférieures à celles existantes dans UCoSn (2,713 Å ou 2,694 Å). Ce résultat est certainement dû au fait que le modèle structural proposé n'est que très moyen.

Une étude par diffraction X sur monocristal est en cours afin de proposer un modèle structural tenant compte de la surstructure. Celle-ci étant très certainement la conséquence d'un ordre des lacunes au site du cobalt Co(2).

Considérons maintenant les environnements des atomes d'uranium autour des différents atomes d'étain :

- Sn(2) est au centre d'un tétraèdre $[U_4]$ ayant pour distance $d_{U-Sn(2)}$ = 3,346 Å.
- Sn(1a) est à l'intérieur d'une pyramide à base carrée $[U_5]$ dont les distances $d_{U-Sn(1a)}$ sont respectivement [4] x 3,128 Å et 3,614 Å,

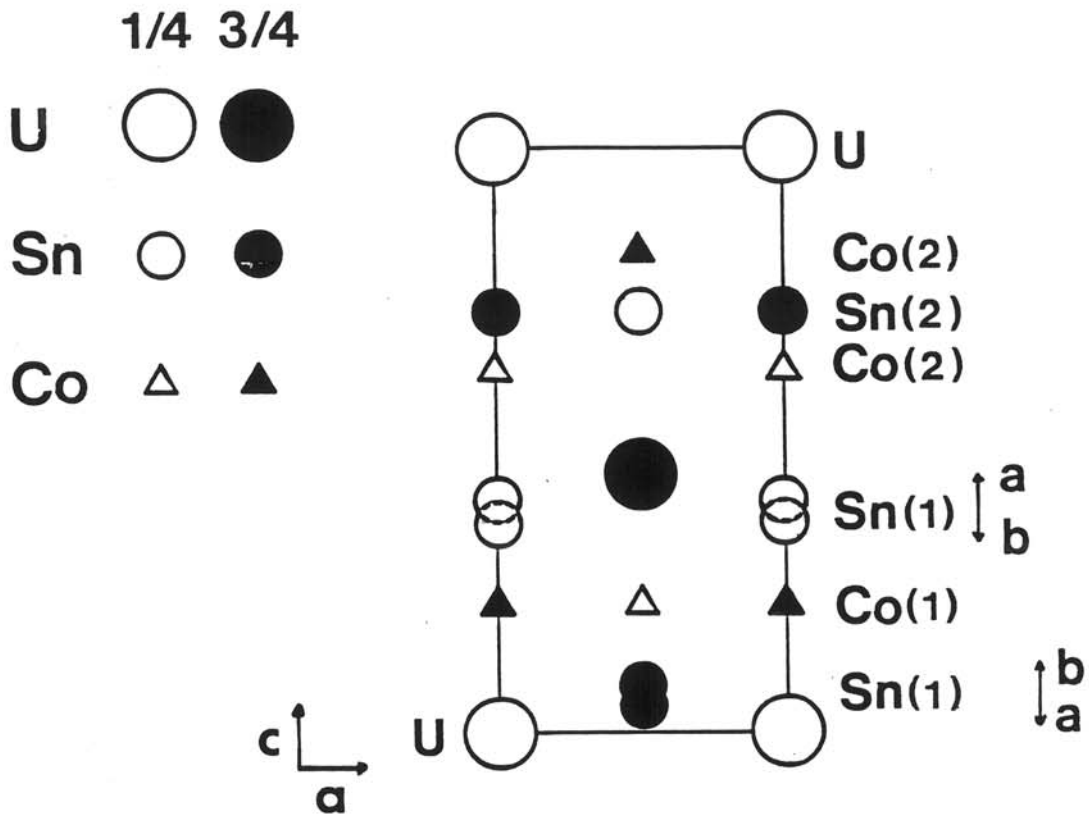


Fig. 48 :
Structure cristallographique moyenne du stannure $UCo_{1,45}Sn_2$.

Tableau XIX :
Données cristallographiques affinées à partir d'un relevé sur monocristal pour $UCo_{1,45}Sn_2$ (après correction d'absorption à l'aide du programme ABSORB).

Atome	Site	x	y	z	Taux d'occupation	(x 10^4) U_{11}	U_{22}	U_{33}
U	2c	1/4	1/4	0,2785(2)	1	67(5)	67(5)	69(7)
Sn(1a)	2c	1/4	1/4	0,6767(7)	0,55	+	+	+
Sn(1b)	2c	1/4	1/4	0,6396(8)	0,45	+	+	+
Co(1)	2b	3/4	1/4	1/2	1	113(20)	113(20)	104(27)
Sn(2)	2a	3/4	1/4	0	1	348(19)	348(19)	232(20)
Co(2)	2c	1/4	1/4	0,9035(37)	0,45	1043(268)	1043(268)	239(138)

+ Facteur d'agitation isotrope $B(Å^2) = 0,213$ pour Sn(1a) et $B(Å^2) = 0,213$ pour Sn(1b).

Tableau XX :
Distances interatomiques dans le stannure $UCo_{1,45}Sn_2$.

	Distances (Å)
U-Co(1)	2,975 [x 4]
U-Co(2)	3,403 [x 1] 3,514 [x 4]
U-Sn(2)	3,346 [x 4]
U-Sn(1a)	3,614 [x 1] 3,128 [x 4]
U-Sn(1b)	3,277 [x 1] 3,189 [x 4]
Co(1)-Sn(1a)	2,717 [x 4]
Co(1)-Sn(1b)	2,533 [x 4]
Co(1)-Co(1)	3,101 [x 4]
Co(2)-Sn(2)	2,361 [x 4]
Co(2)-Sn(1b)	2,395 [x 1]
Co(2)-Co(2)	3,562 [x 4]

- Sn(1b) a le même environnement que Sn(1a) mais les distances $d_{U\text{-}Sn(1b)}$ sont égales à 3,189 Å x [4] et 3,277 Å.

Ces données nous ont permis de réaliser la déconvolution du spectre de résonance Mössbauer obtenu à température ambiante sur le noyau ^{119}Sn pour le stannure $UCo_{1.45}Sn_2$(Fig. 49). Celui-ci a été analysé en considérant une distribution pour les trois sites de l'étain. Pour celles-ci, le déplacement chimique I.S., l'éclatement quadrupolaire Q.S. et le pourcentage relatif de la distribution considérée %, sont des paramètres ajustables. Seules les largeurs de raie Mössbauer Γ ont été fixées à une valeur convenable en référence à celle obtenue pour d'autres stannures ternaires comme ceux de la famille U_2M_2Sn [45]. L'affinement final qui est donné à la figure 49 correspond aux paramètres Mössbauer indiqués au tableau XXI. L'attribution des doublets ①, ② et ③ aux différents sites de l'étain dans $UCo_{1.45}Sn_2$ a été conduite de la manière suivante :

- le doublet ③ qui a le déplacement chimique le plus faible peut être attribué à l'étain Sn(1b). En effet, la distance moyenne $d_{U\text{-}Sn(1b)}$ = 3,207 Å est la plus courte par rapport aux autres sites de l'étain.
- les doublets ① et ② ont des déplacements chimiques voisins mais des éclatements quadrupolaires très différents. Ce résultat permet d'attribuer respectivement les doublets ① et ② aux sites Sn(2) et Sn(1a). Sn(2) est en effet dans un environnement plus isotrope (tétraèdre d'uranium) que l'étain Sn(1a) (pyramide à base carrée d'uranium).

D'après les résultats obtenus lors de la détermination de la structure moyenne de $UCo_{1.45}Sn_2$, le pourcentage relatif entre les sites d'étain est le suivant : Sn(2) (50 %), Sn(1a) (27,5 %) et Sn(1b) (22,5 %). Les intensités relatives obtenues par notre affinement (Tableau XIX) sont en bon accord avec ces pourcentages.

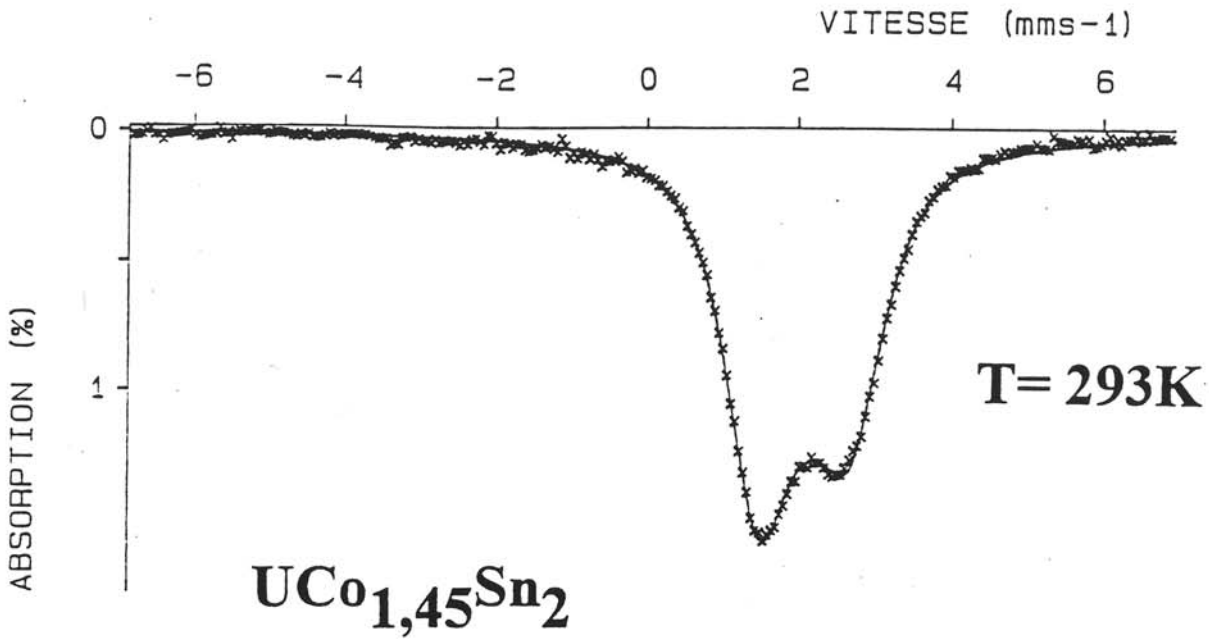


Fig. 49 :
Spectre Mössbauer à température ambiante de ^{119}Sn dans $UCo_{1,45}Sn_2$.

Tableau XXI :
Caractéristiques Mössbauer de $UCo_{1,45}Sn_2$.

	Doublet quadrupolaire		
	① = Sn(2)	② = Sn(1a)	③ = Sn(1b)
I.S. ($mm.s^{-1}$)	2,13 (4)	2,17 (4)	1,78 (6)
$\langle$ Q.S. $\rangle$ ($mm.s^{-1}$)	0,92	1,67	0,68
Γ ($mm.s^{-1}$)	0,90 (2)	0,90 (4)	0,90 (9)
% du signal	48,5 (4)	31,0 (4)	20,5 (6)

II -C -2 - Diagramme de phases magnétiques

La susceptibilité magnétique de $UCo_{1,45}Sn_2$ suit au-dessus de 140 K (Fig. 50) une loi de type Curie-Weiss modifiée conduisant à χ_o = 1,143 x 10^{-3} uem/mole, θ_p = 118 K et C = 1,1 uem/K.mole. La valeur du moment magnétique effectif porté par l'uranium est de 2,97 μ_B, ce qui est comparable à celle déterminée dans le cas de UCoSn (μ_{eff} = 3 μ_B/at U) [46]. Des mesures de susceptibilité réalisées entre 150 K et 6 K sous un champ de 0,1 T (Fig. 51) font apparaître un maximum très prononcé vers 118 K, caractéristique d'un ordre antiferromagnétique. De même, au voisinage de cette température, la variation thermique de la chaleur spécifique de ce stannure montre une anomalie (Fig. 52)

Très récemment, des mesures magnétiques réalisées sur un stannure ternaire de composition "UCo_2Sn_2" révèle l'existence d'un comportement magnétique complexe [47]. Sa susceptibilité magnétique mesurée avec un champ de 0,15 T présente deux maximums : l'un vers 117 K qui est en accord avec notre étude et l'autre vers 137 K. La température, où ce dernier apparaît, varie en fonction du champ magnétique appliqué H et disparaît pour H = 0,4 T. Ces mêmes auteurs, par une étude de "UCo_2Sn_2" à l'aide de la diffraction des neutrons montrent :

- d'une part, que la composition de leur échantillon est $UCo_{1,45(7)}Sn_2$, ce qui est presque en accord avec l'analyse chimique du stannure préparé au cours de notre travail ;
- d'autre part, que la double transition magnétique vers 117 K et 137 K n'est pas détectée [48].

Afin d'élucider l'origine de ce désaccord concernant le comportement magnétique de $UCo_{1,45}Sn_2$, nous l'avons étudié à l'aide de mesures de susceptibilité alternative. Celles-ci ont été réalisées sans champ magnétique extérieur. La variation thermique de la susceptibilité magnétique complexe χ', donnée à la figure 53, ne présente qu'un maximum centré vers 116 K. Ce résultat exclut l'existence de deux transitions magnétiques pour ce stannure et confirme que

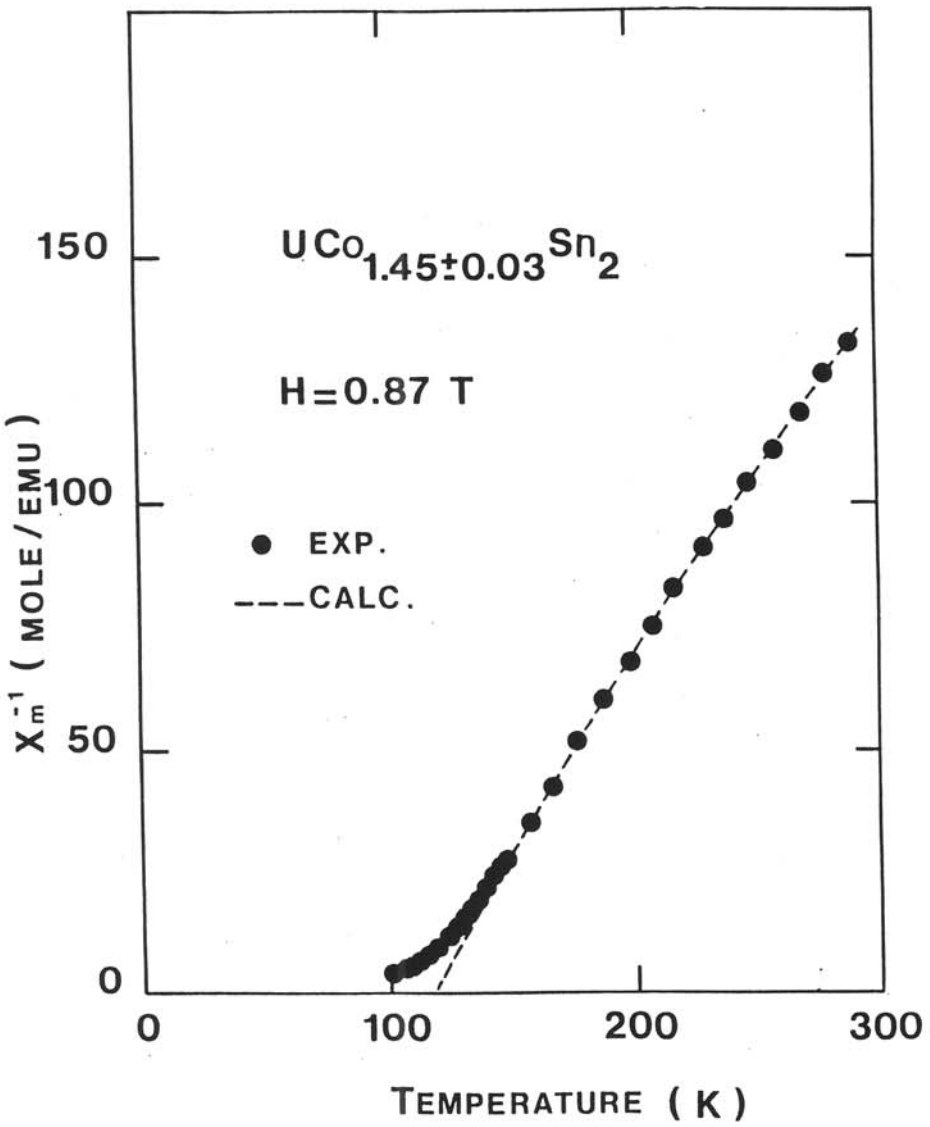


Fig. 50 :
Variation thermique de l'inverse de la susceptibilité magnétique de $UCo_{1,45}Sn_2$.

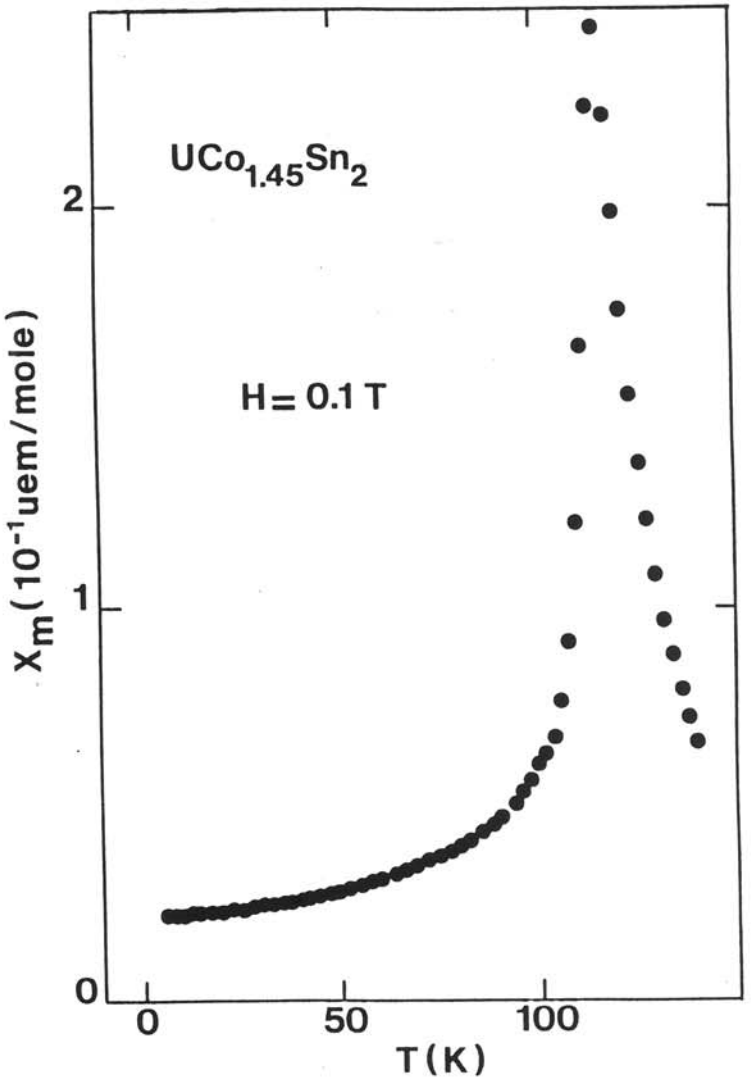


Fig. 51:
Variation thermique en dessous de 140 K
de la susceptibilité magnétique de $UCo_{1,45}Sn_2$.

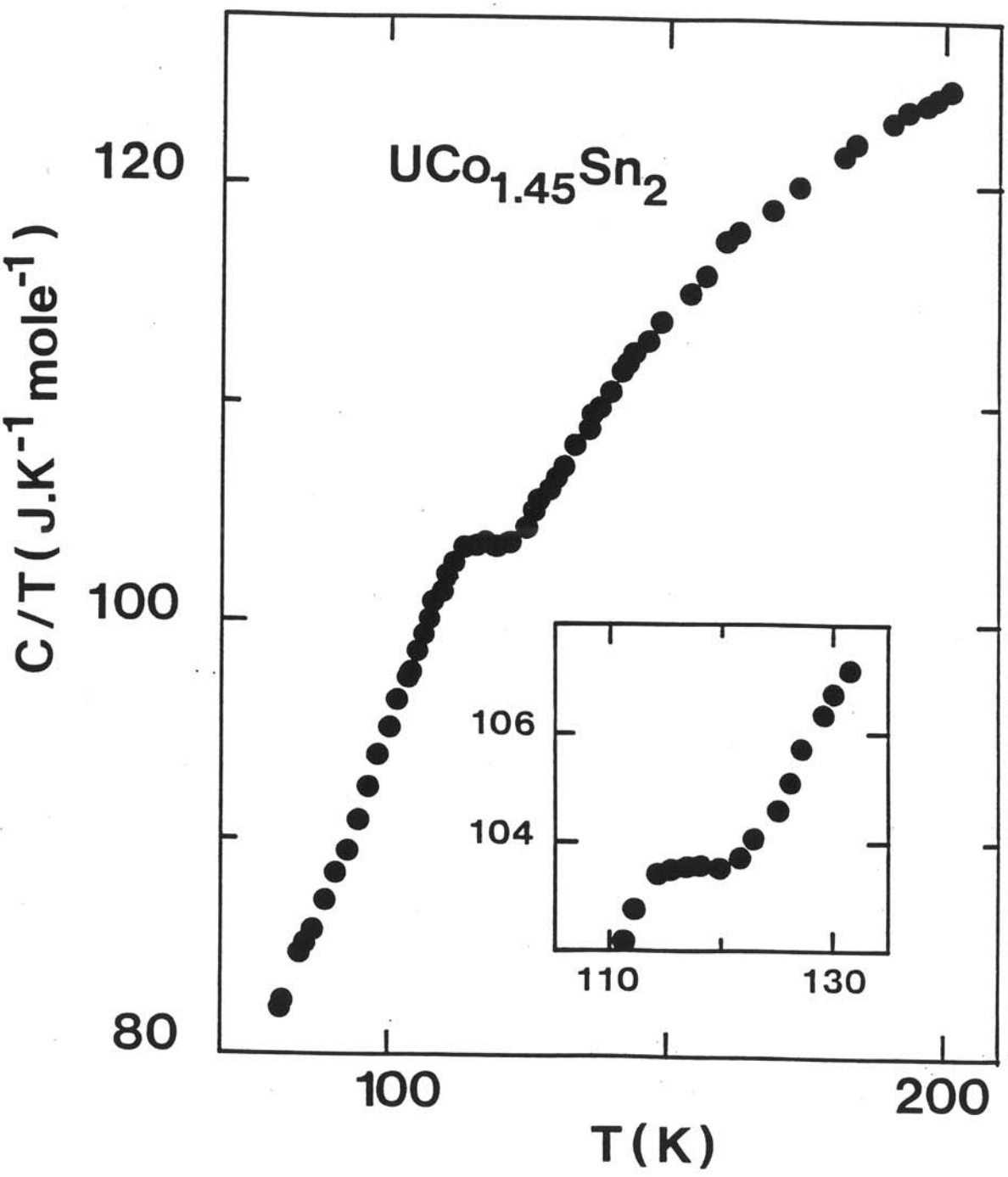


Fig. 52 :
Variation thermique de la chaleur spécifique de $UCo_{1,45}Sn_2$.

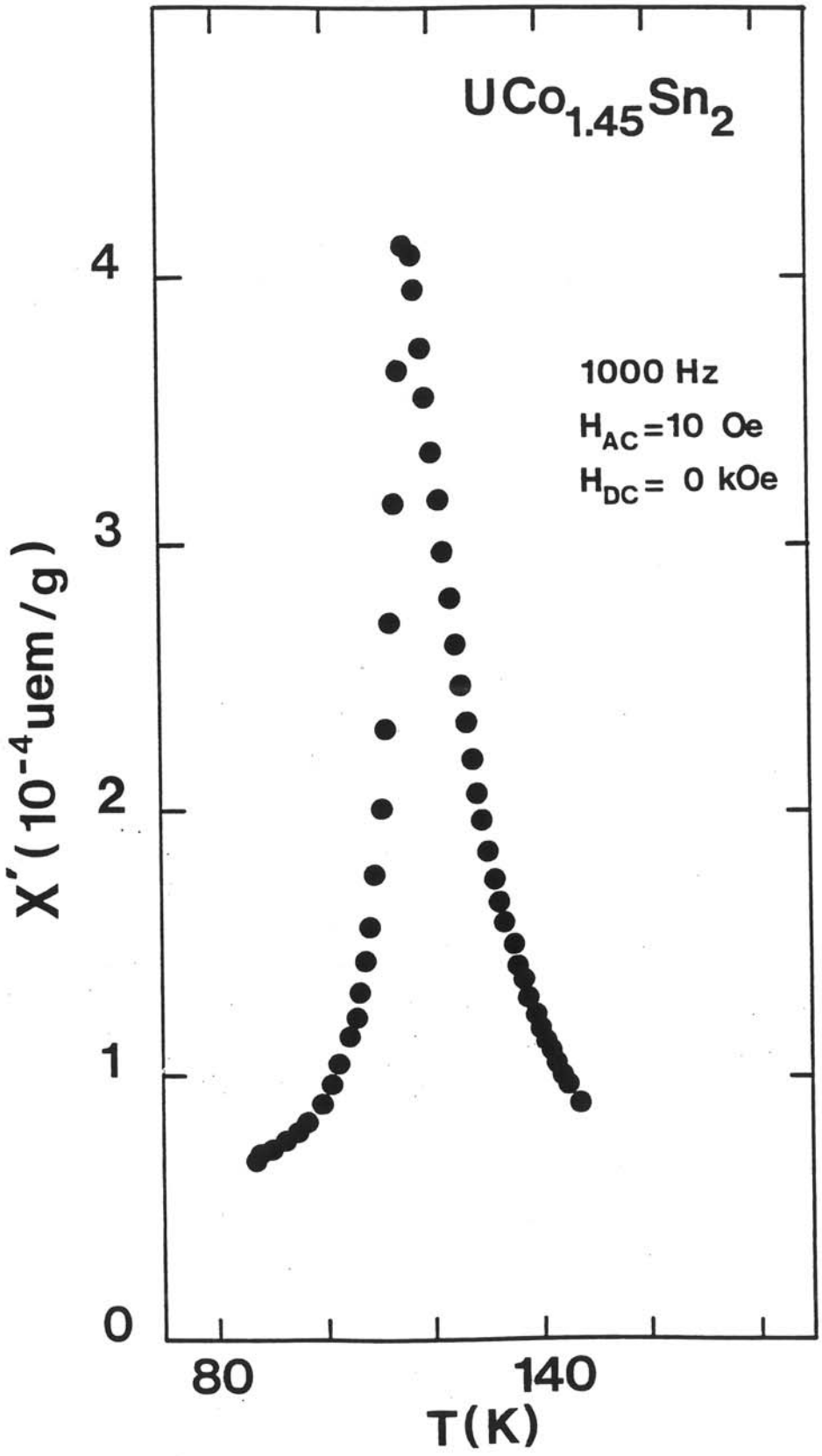


Fig. 53 :

Variation thermique de la susceptibilité magnétique complexe χ' de $UCo_{1,45}Sn_2$.

la température d'ordre est voisine de 116-118 K comme l'indiquent nos mesures par chaleur spécifique et par susceptibilité magnétique en présence d'un champ statique.

Nous avons étudié ce stannure par des mesures d'aimantation en dessous de sa température de Néel. La figure 54 montre la variation de l'aimantation de $UCo_{1,45}Sn_2$ en fonction du champ magnétique appliqué pour différentes températures. Pour toutes ces variation thermiques, nous observons que l'aimantation, dans un premier temps, croit linéairement avec le champ appliqué puis augmente plus rapidement pour tendre ensuite vers une saturation. Un tel comportement est caractéristique d'une transition métamagnétique. Lorsque la température augmente, le champ critique nécessaire au retournement des spins est de plus en plus faible du fait de la diminution de la force des couplages antiferromagnétiques. Ainsi, à 4,2 K, un champ de 1,9 T est nécessaire au retournement des spins. Les mesures réalisées à cette température montrent l'existence de phénomènes d'hystérésis, ce qui témoigne de l'importance des contributions de relaxation magnétique.

Cette étude montre que le comportement magnétique de $UCo_{1,45}Sn_2$ est gouverné par une forte compétition entre interactions antiferromagnétiques et ferromagnétiques. Les champs magnétiques nécessaires pour induire la transition antiferro $\rightarrow$ ferro sont relativement faibles, de l'ordre de 0,2 T et 1,9 T respectivement pour 115 K et 4,2 K. Ceci peut être associé au fait que $UCo_{1,45}Sn_2$ bien qu'antiferromagnétique possède une température de Curie paramagnétique positive (θ_p = 118 K) montrant ainsi le rôle important des interactions ferromagnétiques. Il est intéressant de noter, qu'à basse température, le moment magnétique de l'uranium est de 1 μ_B dans la phase ferromagnétique. Cette valeur est proche de celle déterminée pour un monocristal de UNiGa (1,4 μ_B) qui présente un comportement magnétique similaire [49].

Afin de compléter cette étude, nous avons déterminé la variation thermique de l'aimantation de $UCo_{1,45}Sn_2$ à divers champs magnétiques. Dans tous les cas, ces mesures ont été réalisées en refroidissant l'échantillon sous champ. La figure 55 illustre quelques variations

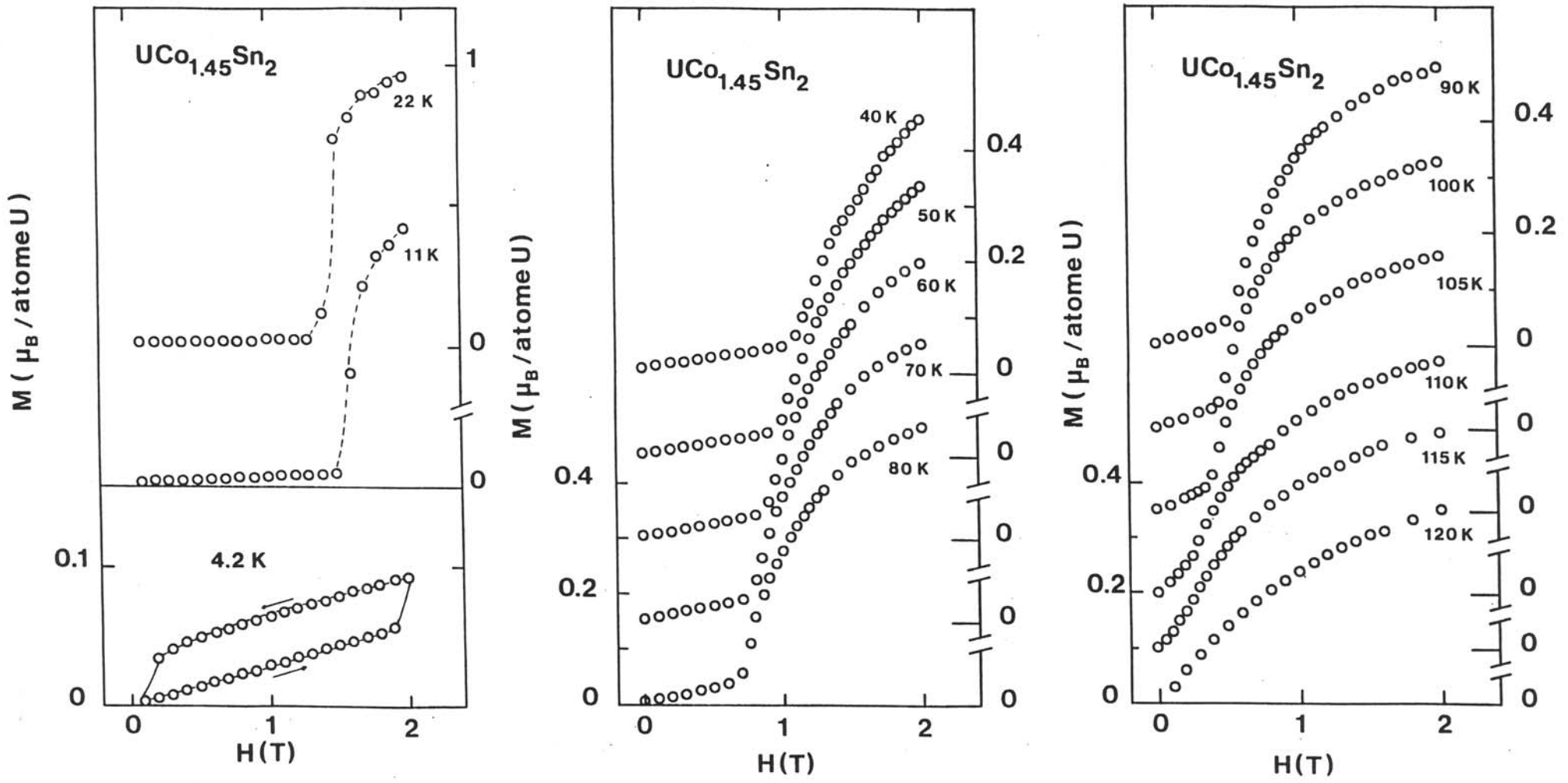


Fig. 54 :
Variation en fonction du champ magnétique appliqué de l'aimantation de $UCo_{1,45}Sn_2$ mesurée à diverses températures.

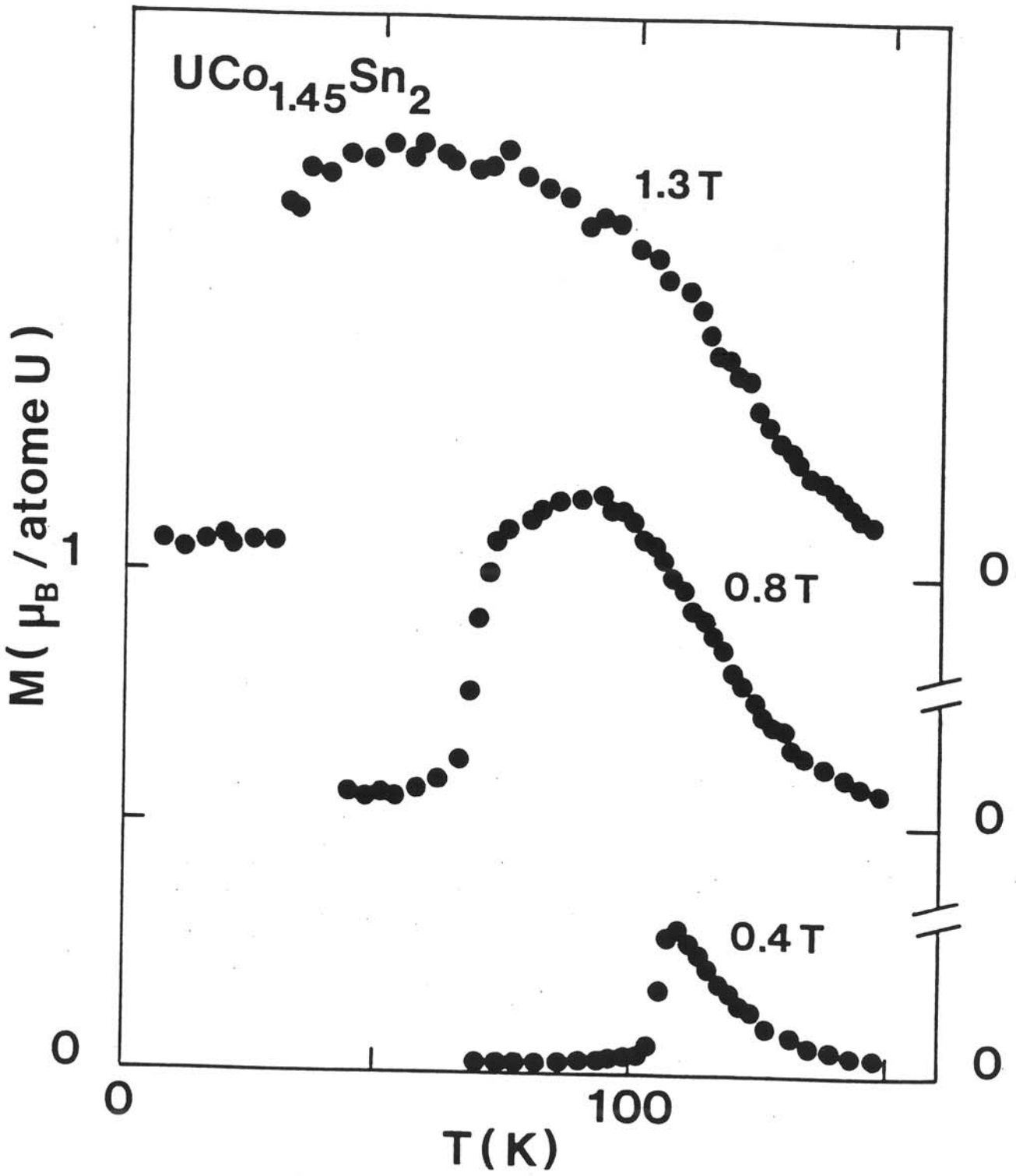


Fig. 55 :
Variation thermique de l'aimantation de $UCo_{1,45}Sn_2$ mesurée à divers champs magnétiques appliqués.

thermiques de cette aimantation. Celles-ci montrent que lorsque la température décroît, l'aimantation augmente puis diminue brutalement. Le domaine de température où l'aimantation croît est d'autant plus large que le champ magnétique appliqué est élevé. Ceci traduit, par exemple pour 0,8 T et 1,3 T, une transition magnétique de type ferromagnétique → antiferromagnétique lorsque la température diminue. Pour H = 0,8 T, cette transition se situe vers 70 K, ce qui est conforme à la variation de l'aimantation en fonction du champ déterminée à cette température (Fig. 54).

La détermination du diagramme de phases magnétiques de $UCo_{1,45}Sn_2$, présenté à la figure 56, a été réalisée d'une part à l'aide de mesure d'aimantation en fonction du champ magnétique et de la température et, d'autre part, à l'aide de mesure de susceptibilité alternative. La frontière correspondant à la transition antiferromagnétique → ferromagnétique a été déterminée par des mesures d'aimantation :

- en fonction du champ magnétique à une température donnée (Fig. 54). C'est à dire que nous avons considéré la valeur du champ critique pour laquelle l'aimantation ne varie plus linéairement avec le champ appliqué ;
- en fonction de la température à une valeur de champ fixe (Fig. 55) en considérant la température à laquelle l'aimantation augmente très rapidement.

La frontière correspondant à la transition paramagnétique → ordre magnétique (antiferro ou ferro suivant la valeur du champ appliqué) a été déterminée par des mesures de susceptibilité alternative χ' (Fig. 57). Cette frontière correspond à la température pour laquelle $\chi' = f(T)$ passe par un maximum. Il est important de noter que la transition paramagnétique antiferromagnétique ne s'accompagne pas d'un maximum visible dans la variation thermique de la susceptibilité χ''. C'est par exemple la cas pour la mesure faite à 0,12 T (Fig. 57). En revanche, la transition paramagnétique → ferromagnétique entraîne l'existence d'un maximum

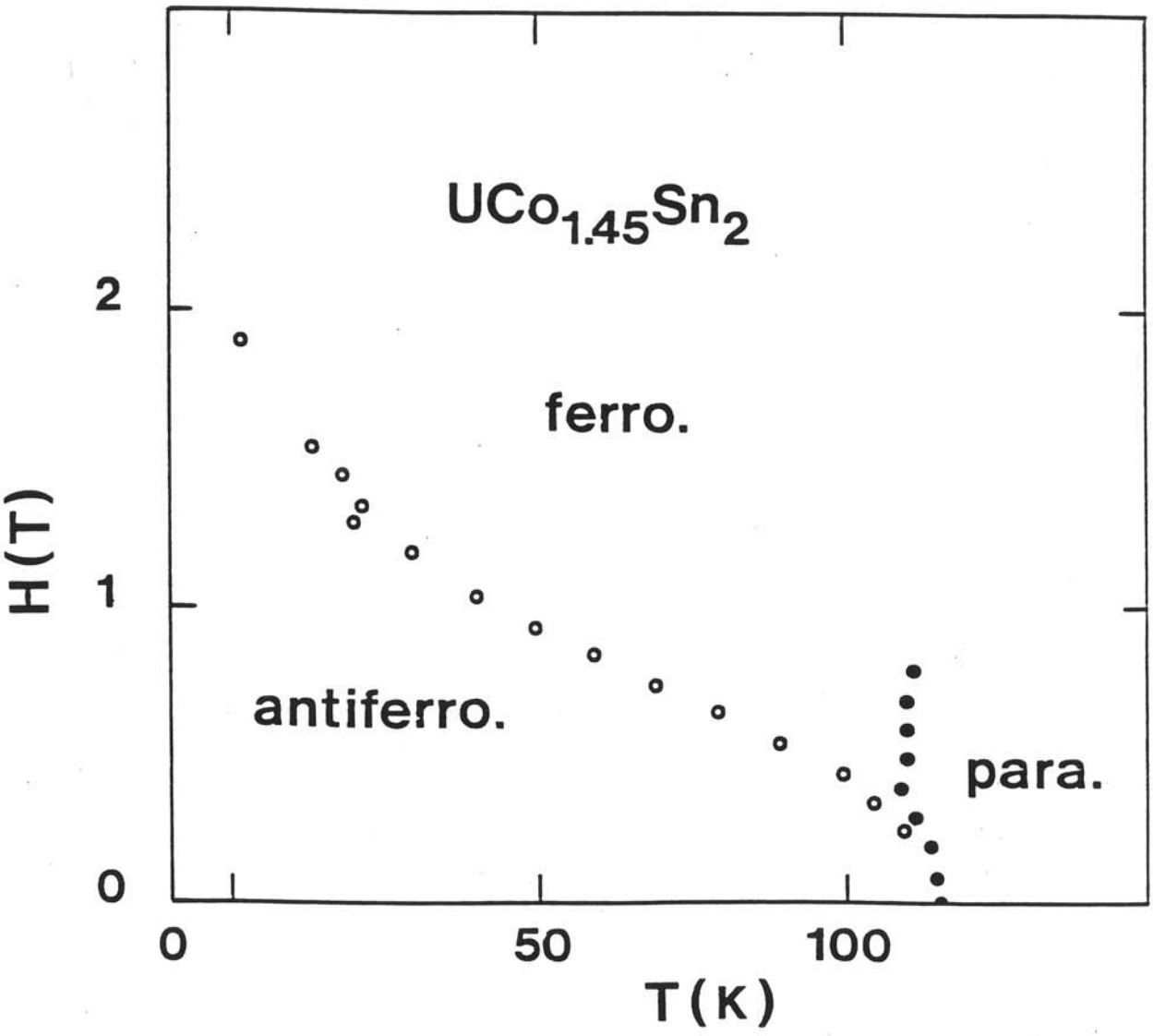


Fig. 56 :
Diagramme de phases magnétiques (T, H) de $UCo_{1,45}Sn_2$.

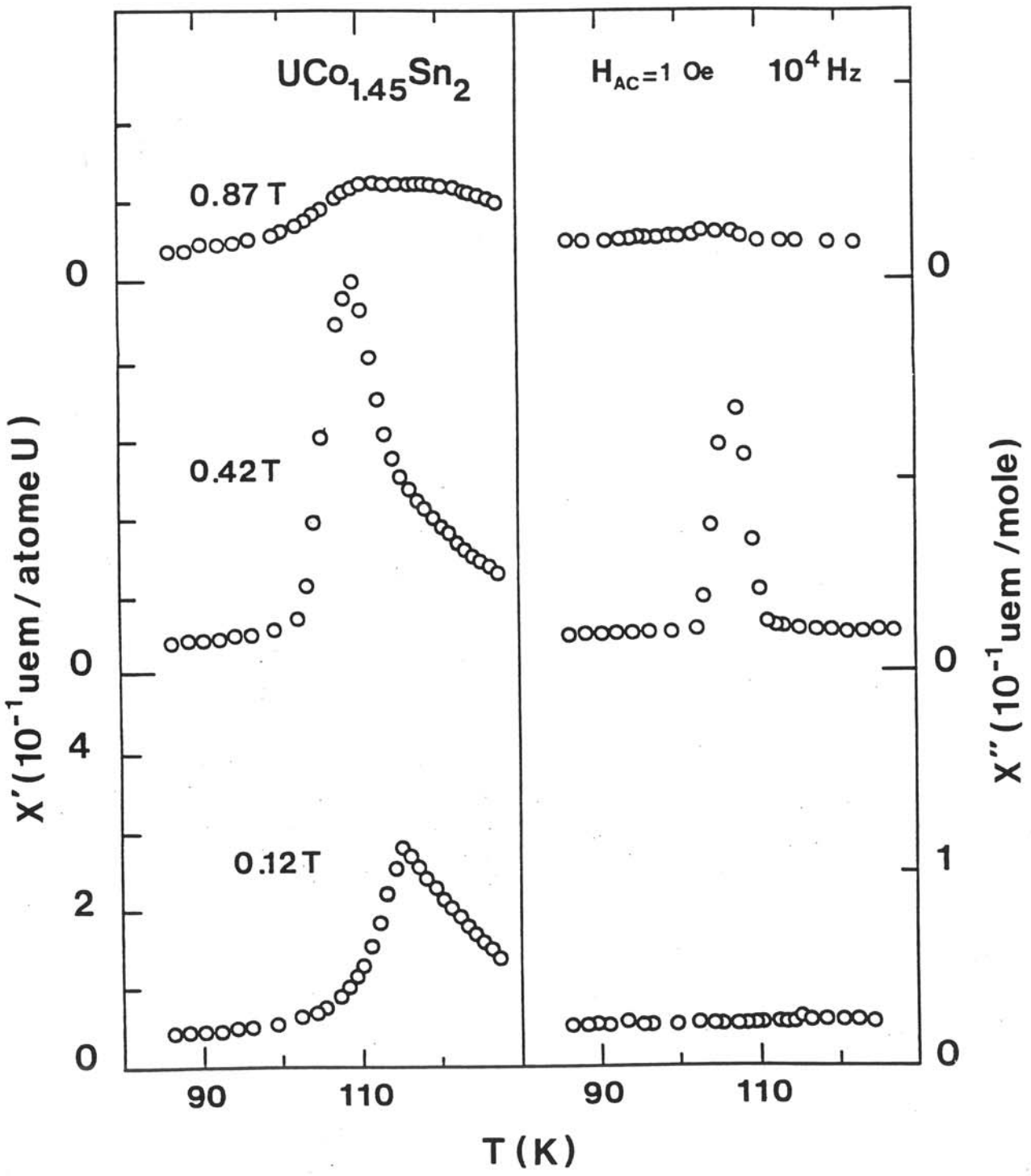


Fig. 57 :

Variation thermique des susceptibilités magnétiques complexes χ' et χ'' de $UCo_{1,45}Sn_2$ mesurées à divers champs magnétiques appliqués.

dans la courbe $\chi'' = f(T)$. Celui-ci, plus ou moins visible suivant la valeur du champ appliqué, témoigne de l'existence de phénomènes de relaxation ayant certainement pour origine les domaines magnétiques.

II - D - L'EQUIATOMIQUE URhSn

Comme nous l'avons signalé au premier chapitre, les stannures équiatomiques UMSn ont fait l'objet de nombreuses études. Cependant, il existe encore quelques controverses concernant les propriétés physiques de certains de ces composés. Ainsi, plusieurs travaux ont été consacrés à l'étude de URhSn. D'après ceux réalisés par Palstra et al. [7], ce stannure s'ordonne ferromagnétiquement au-dessous de 25 K, alors que plus récemment Tran et al. [18] ont annoncé l'existence de deux transitions magnétiques pour URhSn : l'une de type ferromagnétique en dessous de 17 K et l'autre probablement de nature antiferromagnétique en dessous de 52 K. Dans ces conditions, il apparaissait intéressant d'étudier à l'aide d'autres techniques de caractérisation (chaleur spécifique, spectroscopie Mössbauer, diffraction des neutrons), les propriétés physiques de URhSn afin de déterminer la nature des transitions magnétiques observées.

II - D -1 - <u>Analyse structurale par diffraction X sur poudre</u>

Des travaux antérieurs [7] montrent que URhSn cristallise dans une structure hexagonale de type ZrNiAl ayant pour groupe d'espace $P\bar{6}2m$. L'affinement des paramètres cristallins de sa maille à partir de son diagramme de diffraction X obtenu en chambre de Guinier, conduit aux valeurs suivantes : a = 7,368(1) Å et c = 3,992(1) Å. Ce résultat est en bon accord avec celui donné par Palstra et al. [7] .

Afin de vérifier ce résultat, nous avons entrepris une analyse de son diagramme de diffraction X sur poudre par la méthode de Rietveld (Fig. 58). Celle-ci confirme que ce stannure adopte la structure de type ZrNiAl. Les positions atomiques et les facteurs d'agitation thermique donnée au tableau XXII résultent de l'affinement final conduisant aux facteurs de confiance R_{Bragg} = 6,44 % et R_{wp} = 12,7 %.

Pour URhSn, les plus courtes distances U-U, de l'ordre de 3,846 Å, sont supérieures à la distance critique de Hill. Les distances U-Rh(1) (2,986 Å x [6]) sont inférieures aux distances U-Rh(2) (3,047 Å) mais bien supérieures à celles relevées pour URh_3 (2,822 Å), ce qui suggère que l'hybridation 5f(U)-4d(Rh) est peu conséquente dans URhSn. Les distances U-Sn (3,168 Å x [2] et 3,33 Å x [4]) sont supérieures aux distances U-Rh puisque l'étain a un rayon atomique (r_{Sn} = 1,623 Å) plus grand que celui du rhodium (r_{Rh} = 1,345 Å).

II - D - 2 - Propriétés physiques

Au-dessus de 26 K, la variation thermique de la susceptibilité magnétique de URhSn suit une loi de Curie-Weiss, mais dont les caractéristiques (μ_{eff} et θ_p) dépendent du domaine de température considéré (Fig. 59) :

- le paramétrage de la courbe $X_m^{-1} = f(T)$ entre 58 K et la température ambiante conduit aux valeurs de μ_{eff} = 3,01 μ_B/mole U et θp = - 6 K. Il est à noter que le moment effectif (μ_{eff}) est dans ce cas comparable à celui calculé pour un ion libre d'uranium dans une configuration $5f^3$ (μ_{eff} = 3,62 μ_B).
- en revanche, pour le domaine 26 K ≤ T ≤ 58 K, le moment effectif diminue μ_{eff} = 2,28 μ_B/mole U, ce qui est proche de celui de l'ion uranium dans une configuration $5f^1$ (μ_{eff} = 2,54 μ_B).

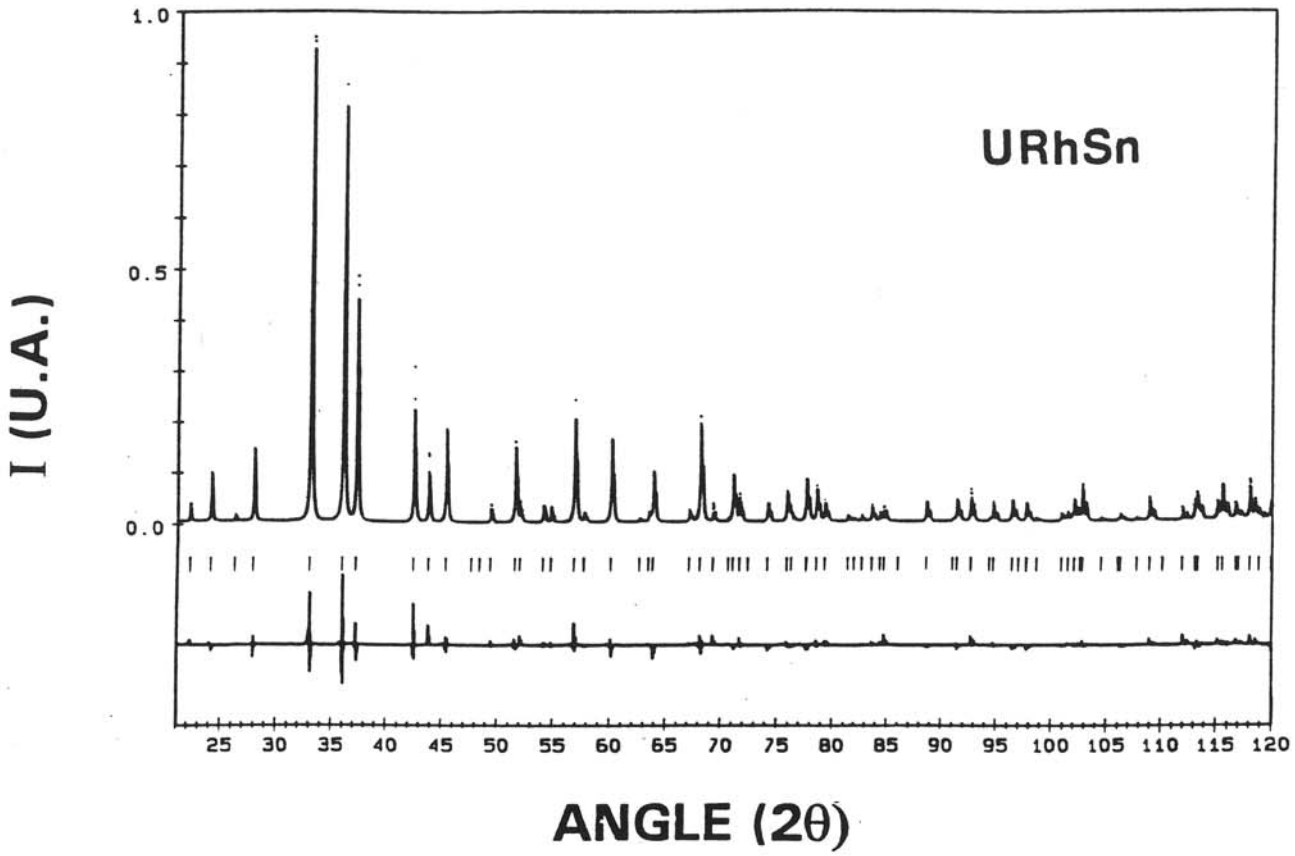


Fig. 58 :
Affinement Rietveld du diagramme de diffraction X sur poudre de URhSn.

Tableau XXII :
Coordonnées atomiques et facteurs d'agitation thermique isotrope affinés par la méthode de Rietveld pour URhSn.

Atome	Site	x	y	z	B ($Å^2$)
U	3g	0,5865(1)	0	1/2	0,27(2)
Rh(1)	2c	1/3	2/3	0	0,42(6)
Rh(2)	1b	0	0	1/2	0,07(7)
Sn	3f	0,2534(2)	0	0	- 0,03(4)

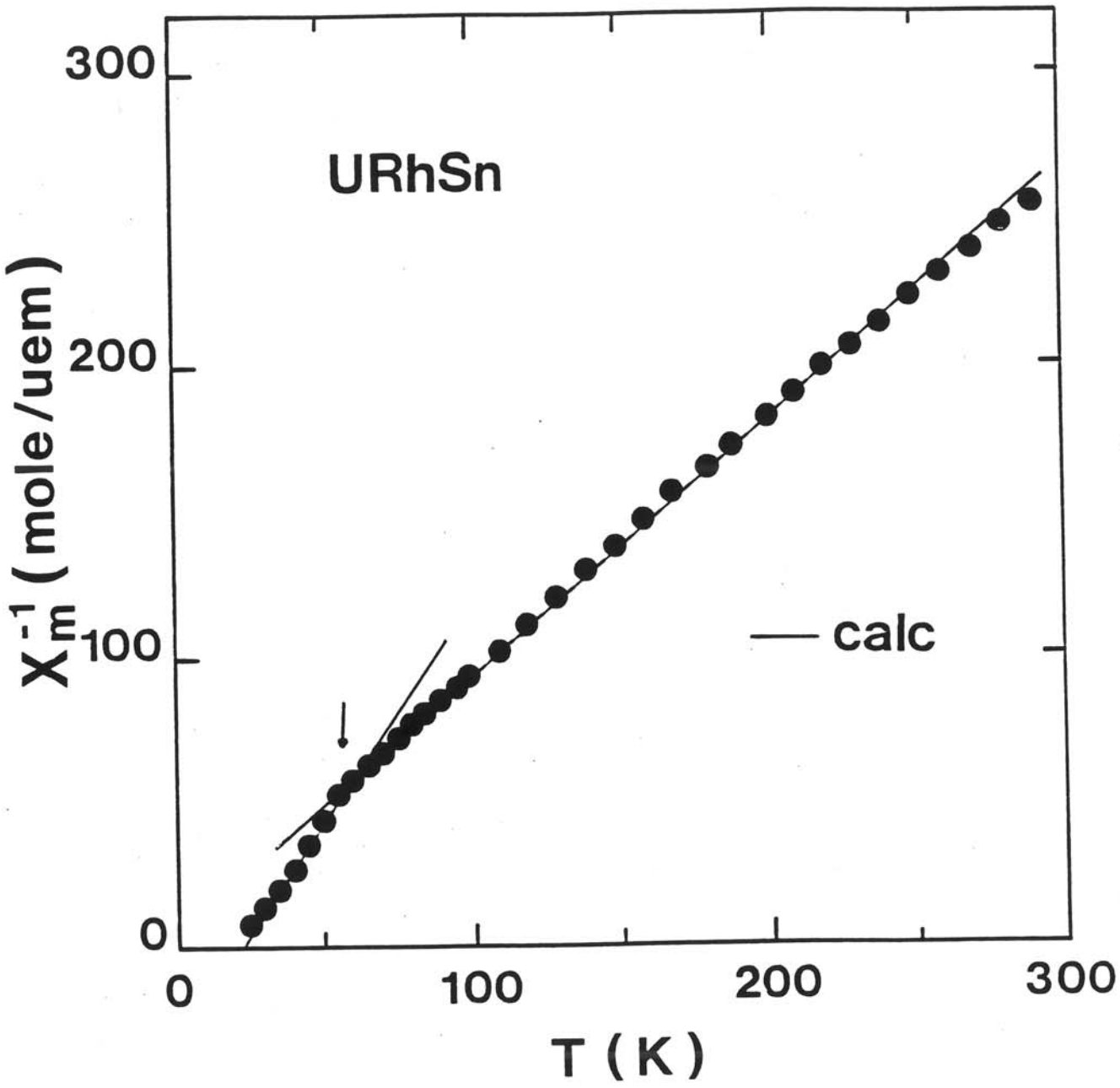


Fig. 59 :
Variation thermique de l'inverse de la susceptibilité magnétique de URhSn.

Ce changement de comportement apparaît de manière brutale au voisinage de 58 K, conformément à ce qui a été observé par Tran et al [18]. Ces mêmes auteurs suggèrent que URhSn s'ordonne antiferromagnétiquement en dessous de 52 K.

Au-dessus de 24 K, l'aimantation de URhSn mesurée à une température donnée, varie linéairement avec le champ magnétique appliqué (Fig. 60). En revanche, pour T = 4,2 K et 10 K, cette aimantation augmente rapidement pour des faibles valeurs de champ puis tend vers une saturation. Ce comportement est caractéristique de l'établissement d'un ordre ferromagnétique. A 4,2 K et pour un champ de 2 Tesla, l'aimantation par atome d'uranium correspond à 1,2 μ_B, ce qui est comparable à celle déterminée dans d'autres composés ternaires ferromagnétiques cristallisant dans la structure de type ZrNiAl comme URhGa (μ_S = 1,3 μ_B) [50].

La température de Curie de URhSn a été déterminée par une mesure d'aimantation M sous faible champ 0,1 T (Fig. 61). La température T_C = 17,0(5) K correspondant au maximum de la courbe dérivée dM/dT = f(T). Cette valeur de T_C est en bon accord avec celle obtenue par Tran et al [18].

La variation thermique de la résistivité électrique de URhSn présente deux décroissances brutales lorsque la température diminue (Fig. 62) :

- l'une vers 58 K qui peut être associée à l'anomalie observée, au voisinage de cette température, dans la variation thermique de la susceptibilité magnétique ;
- l'autre vers 18 K étant relative à l'établissement de l'ordre ferromagnétique. Celui-ci entraîne une diffusion cohérente des électrons de conduction conduisant à une diminution de la résistivité électrique.

Notons que la décroissance de la résistivité observée à 58 K est relativement importante, ce qui suppose un changement conséquent à cette température du comportement des électrons de conduction. Celui-ci pourrait être dû soit à l'apparition d'un ordre magnétique

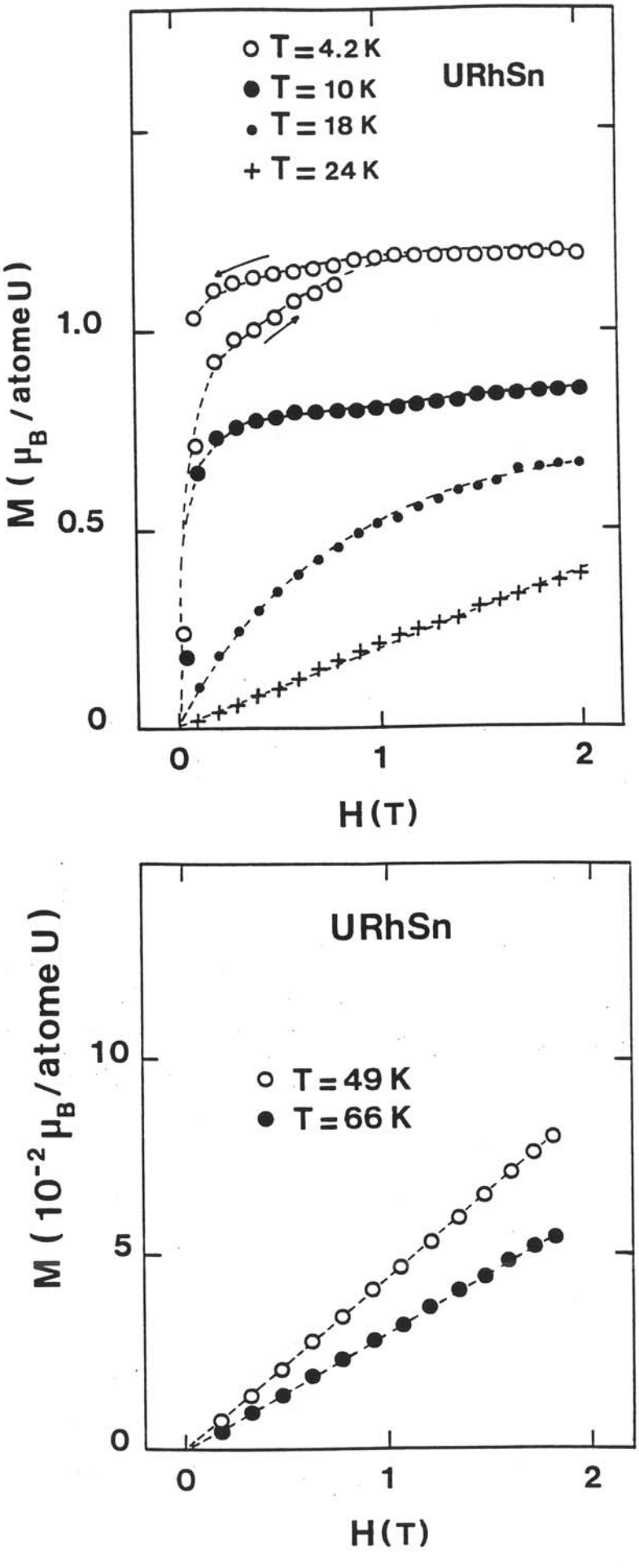


Fig. 60 :
Variation en fonction du champ magnétique appliqué de l'aimantation de URhSn mesurée à diverses températures.

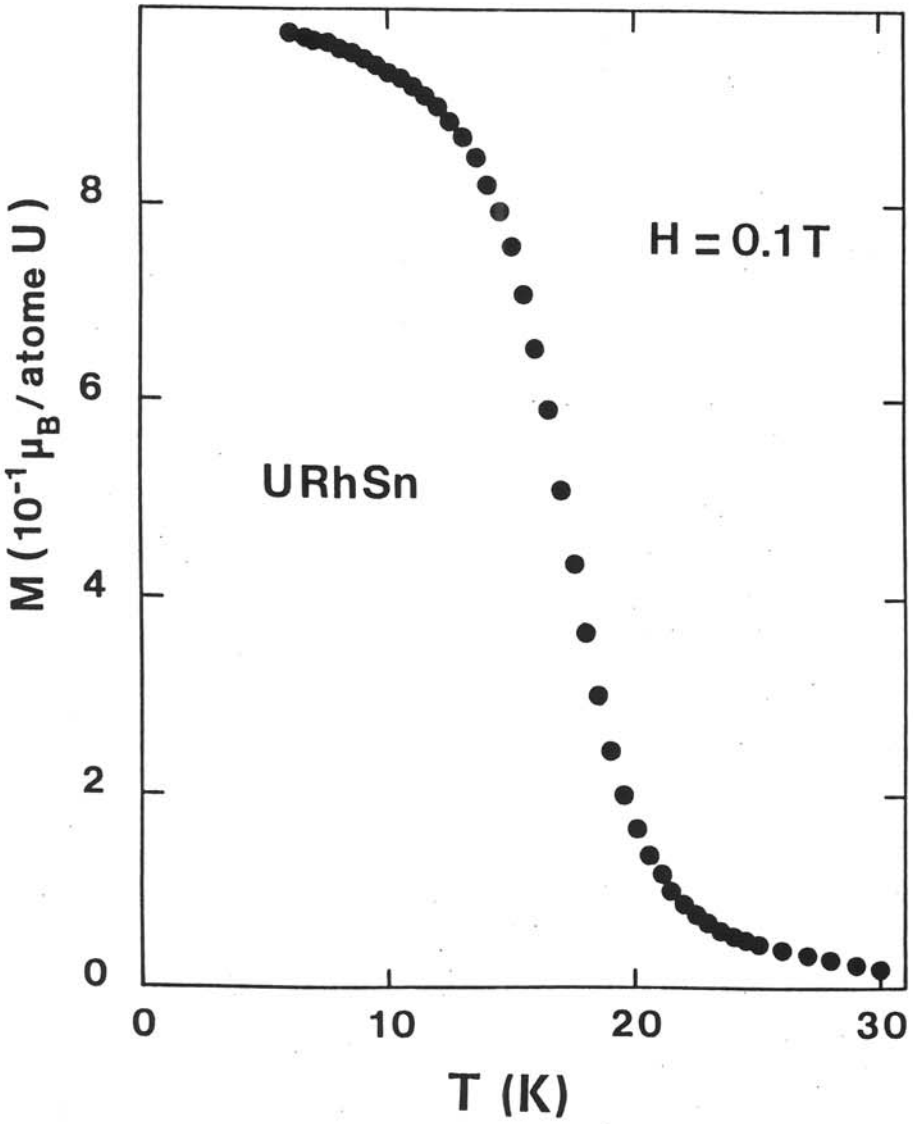


Fig. 61 :
Variation thermique de l'aimantation de URhSn mesurée avec un champ magnétique de 0,1 T.

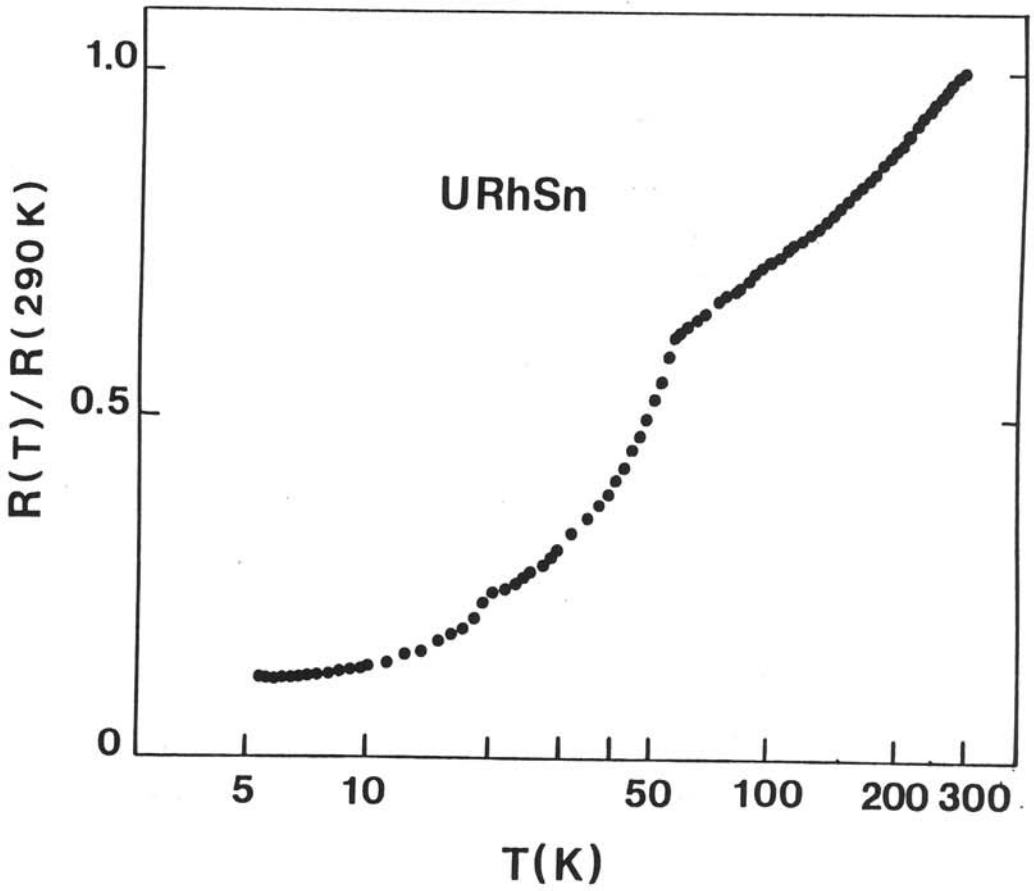


Fig. 62 :
Variation thermique de la résistivité électrique réduite de URhSn en fonction du logarithme de la température.

modifiant leur diffusion, soit à l'augmentation du nombre d'électrons résultant d'un changement de l'hybridation 5f-(bande de conduction).

La variation thermique de la chaleur spécifique de URhSn montre, elle aussi, l'existence de deux transitions (Fig. 63). La première débutant vers 56 K et dont le maximum est centré à 53 K a une forme caractéristique, "en Lambda", d'une transition du premier ordre. Le saut de chaleur spécifique, $\Delta C \approx 10 J/K$ mole est très important. La deuxième anomalie, bien moins marquée, se traduit par l'apparition d'un épaulement situé vers 18 K. Cette anomalie peut-être aisément associée à l'établissement de l'ordre ferromagnétique dans ce stannure équiatomique.

A ce stade de notre étude, il était possible de supposer que la transition observée vers 56-58 K par les mesures de résistivité électrique et de chaleur spécifique, avait pour origine une modification de la structure cristalline de URhSn. Mais notre étude par diffraction X sur poudre réalisée entre 300 K et 4,2 K ne fait pas apparaître de transition structurale. Dans tous les cas, les diagrammes obtenus sont compatibles avec la structure de type ZrNiAl. Une étude par diffraction de neutrons qui sera décrite ultérieurement confirme ce résultat.

La figure 64 donne, pour différentes températures, le spectre de résonance Mössbauer de ^{119}Sn dans URhSn. A 293 K, celui-ci est caractéristique d'un doublet quadrupolaire ayant 1,79(2) mms^{-1} comme déplacement chimique et 0,47(2) mms^{-1} comme éclatement quadrupolaire. L'existence de ce dernier résulte du fait que l'étain est dans un site cristallographique ayant une symétrie locale m2m.

Tous les spectres Mössbauer enregistrés à des températures supérieures à 22 K ont été déconvolués en considérant un doublet quadrupolaire (Fig. 64 et Tableau XXIII). Il est intéressant de noter qu'aucun élargissement de ce doublet n'est observé dans le domaine de température 22 K-60 K. Ceci exclut l'existence d'un champ magnétique transféré au site de l'étain. Ces résultats Mössbauer pourraient s'expliquer de deux manières différentes :

- soit en considérant la non-existence d'un ordre magnétique à longue distance dans ce domaine de température,

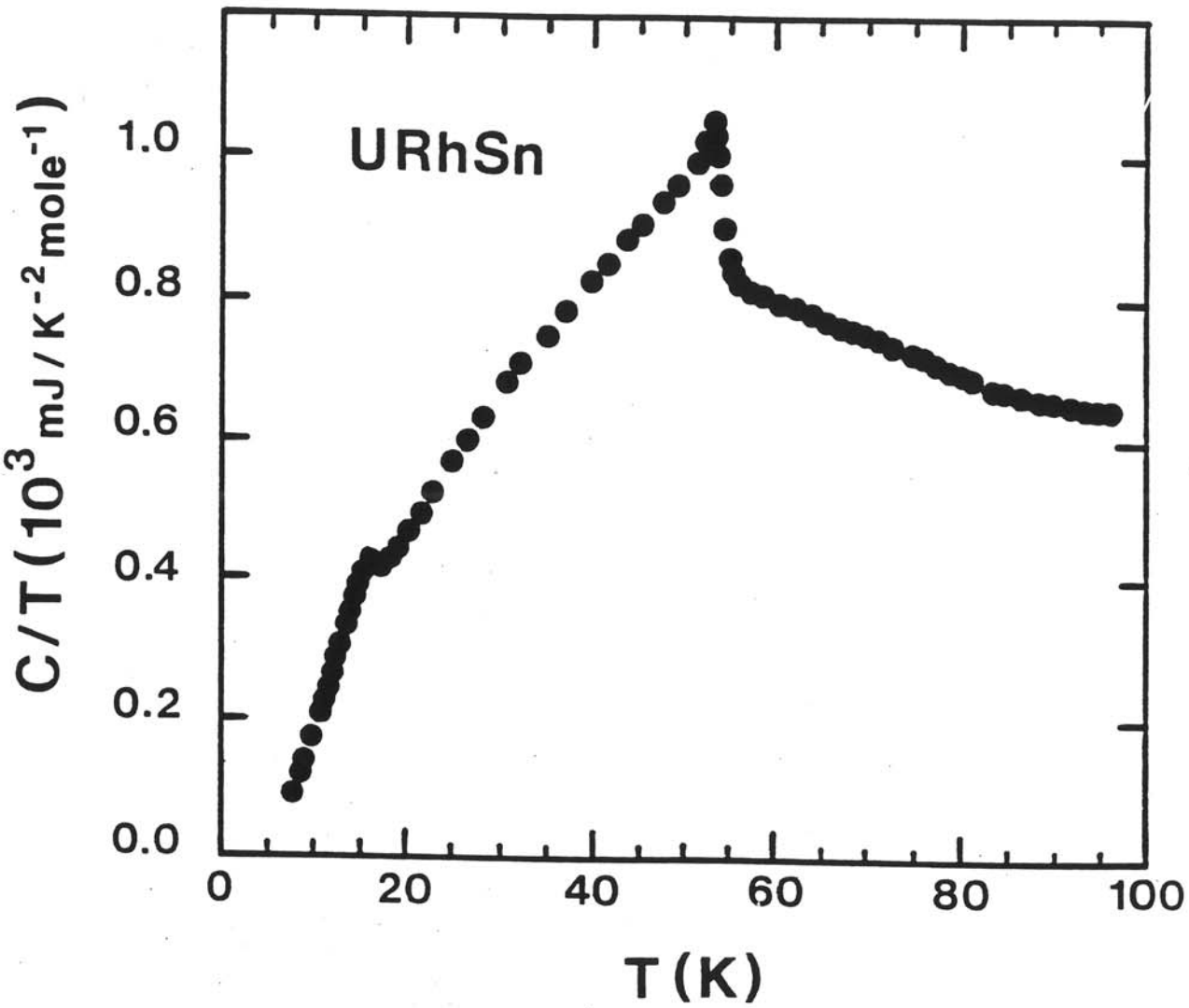


Fig. 63 :
Variation thermique de la chaleur spécifique de URhSn.

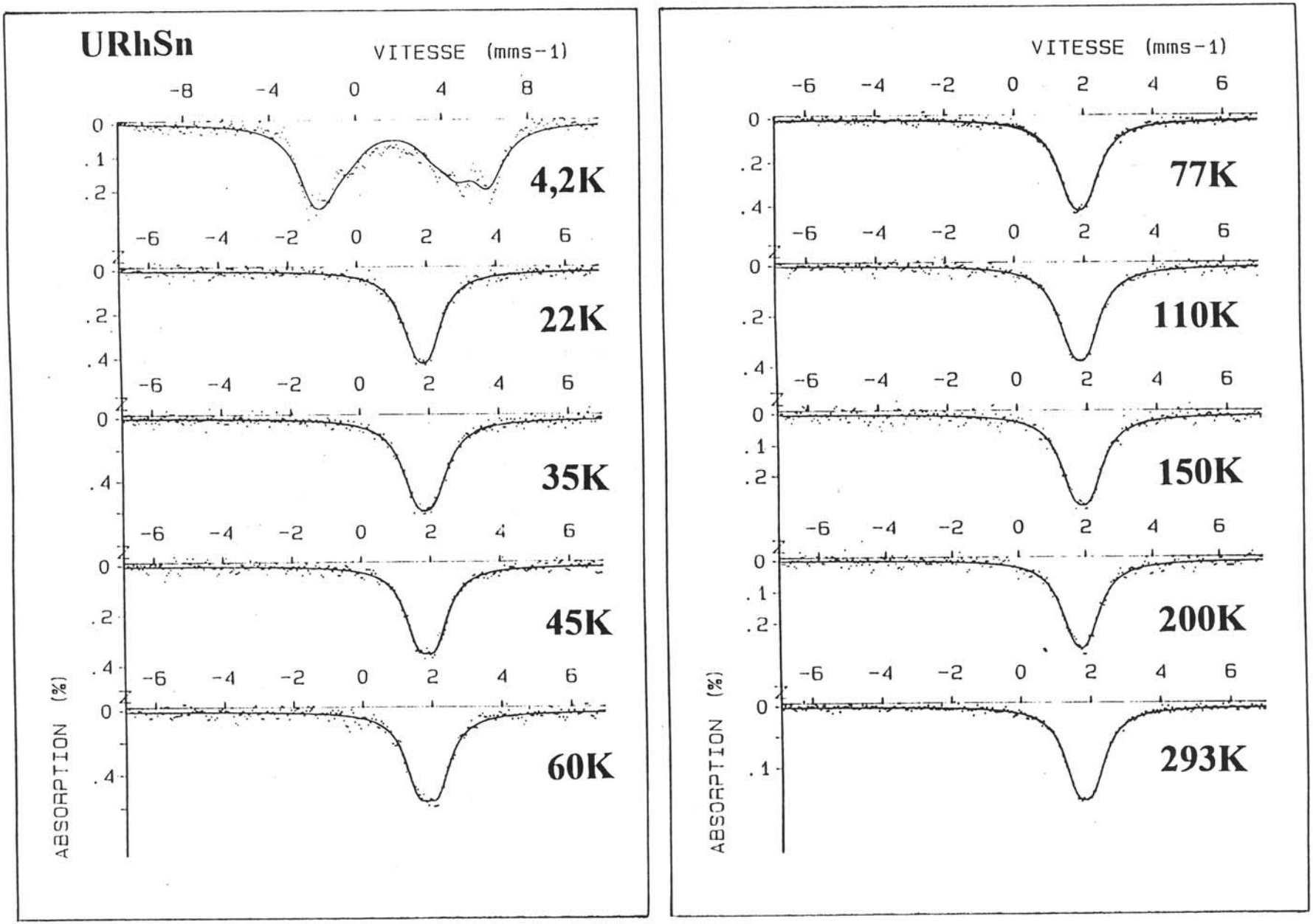


Fig. 64 :
Spectres Mössbauer sur ^{119}Sn de URhSn enregistrés à différentes températures.

Tableau XXIII :
Données Mössbauer relatives à l'étude en température effectuée sur le composé URhSn.

Température	I.S. ($mm.s^{-1}$)	Q.S. ($mm.s^{-1}$)	Γ ($mm.s^{-1}$)	$H_{Hf}(T)$
4,2 K	1,82 ± 0,09	0,41 ± 0,09	1,10 ± 0,09	5,97 ± 0,10
22 K	1,83 ± 0,04	0,42 ± 0,04	1,01 ± 0,05	
35 K	1,84 ± 0,04	0,52 ± 0,04	1,04 ± 0,05	
45 K	1,86 ± 0,03	0,53 ± 0,03	0,94 ± 0,04	
60 K	1,83 ± 0,03	0,57 ± 0,03	0,93 ± 0,04	
77 K	1,84 ± 0,03	0,45 ± 0,03	1,02 ± 0,04	
110 K	1,83 ± 0,04	0,45 ± 0,04	1,03 ± 0,05	
150 K	1,82 ± 0,04	0,44 ± 0,04	0,99 ± 0,06	
200 K	1,81 ± 0,04	0,44 ± 0,05	1,00 ± 0,07	
293 K	1,79 ± 0,02	0,47 ± 0,02	0,94 ± 0,02	

- soit au contraire la structure magnétique correspondant à cet ordre est telle que la résultante des moments magnétiques est nulle au site de l'étain. Un tel phénomène a été observé dans le cas de $GdFe_2Si_2$ [51] pour lequel un des sites du fer n'est pas affecté par l'ordre magnétique des atomes de gadolinium.

Si le déplacement chimique (I.S.) décroît linéairement avec la température, il n'en est pas de même en ce qui concerne la variation thermique de l'éclatement quadrupolaire (Q.S.) (Fig. 65). Celui-ci augmente brutalement au voisinage de 60 K. Un tel comportement a déjà été signalé dans le cas des composés ternaires à base d'europium $EuCu_2Si_{1,992}Sn_{0,008}$ et $EuPd_2Si_{1,992}Sn_{0,008}$ [52]. Dans ceux-ci, la valence de l'europium augmente ($Eu^{2+} \rightarrow Eu^{3+}$) lorsque la température diminue, entraînant un changement de la configuration électronique de l'europium, ce qui provoque une modification du gradient de champ électrique s'appliquant au site de l'étain. Dans ce cas, l'augmentation discontinue de Q.S., lorsque la température décroît, serait due aux fluctuations de valence de l'europium qui changent à la fois la taille de l'ion et le cortège électronique entourant l'étain. De la même manière, l'augmentation brutale de Q.S., observée à 60 K dans URhSn, peut être associée au changement de moment magnétique effectif de l'uranium dans ce domaine de température. Cette modification de la configuration électronique de l'uranium ($5f^3 \rightarrow 5f^1$) entraîne une variation du gradient de champ électrique au site de l'étain.

En revanche, à 4,2 K, l'élargissement du spectre Mössbauer est caractéristique de la présence d'un champ magnétique transféré au site de l'étain. Celui-ci est de l'ordre de 5,9 T. Dans ce domaine de température, l'arrangement ferromagnétique des moments magnétiques de l'uranium est responsable de la totale levée de dégénérescence des niveaux nucléaires.

Dans le but d'obtenir des informations supplémentaires sur les propriétés magnétiques de URhSn, nous avons entrepris son étude par diffraction de neutrons. Les diagrammes enregistrés à 90 K, 35 K et 1,5 K avec une longueur d'onde $\lambda = 2,4255$ Å sont représentés à la figure 66.

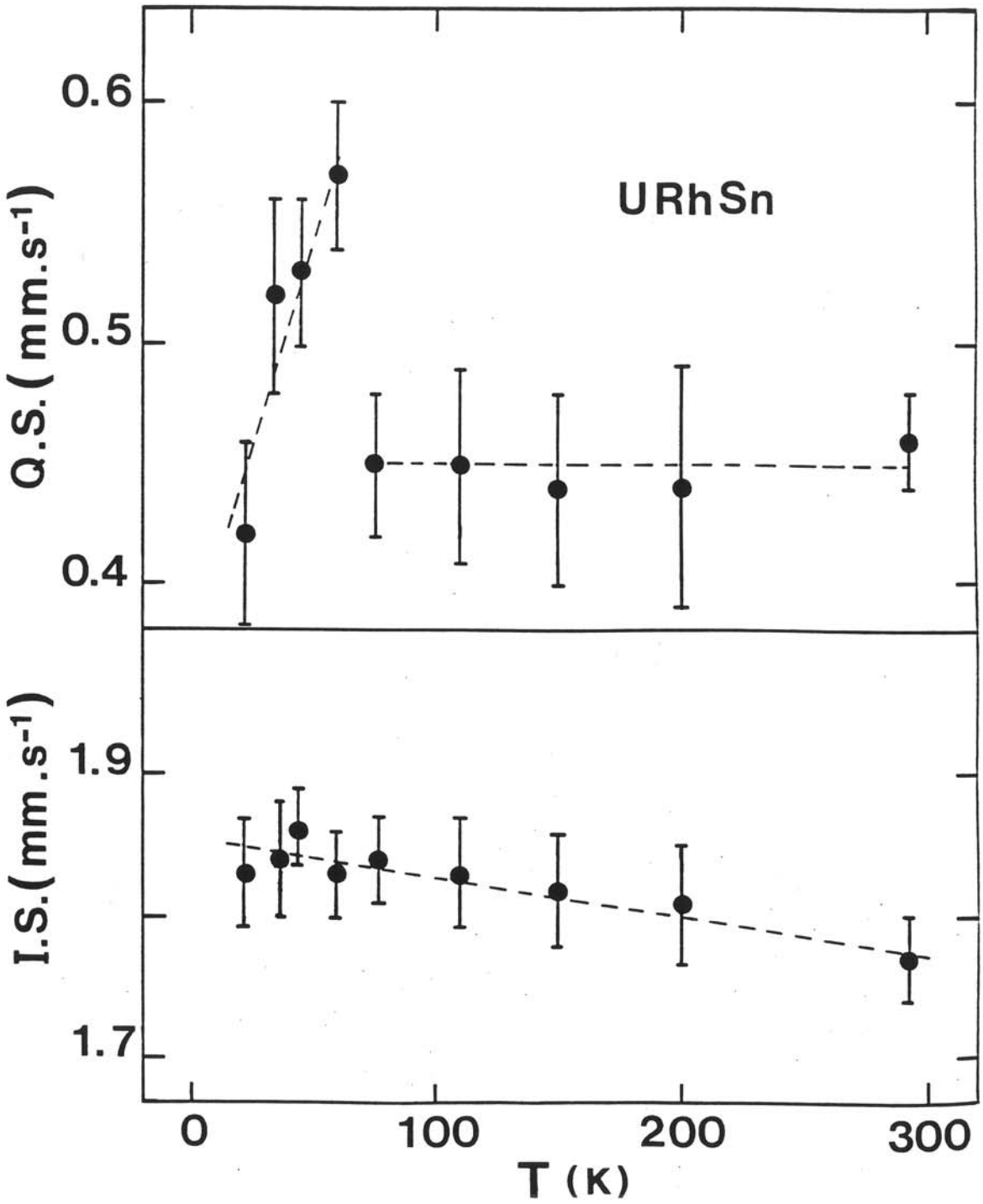


Fig. 65 :
Variation thermique du déplacement chimique (I.S.) et de l'éclatement quadrupolaire (Q.S.) de ^{119}Sn dans URhSn.

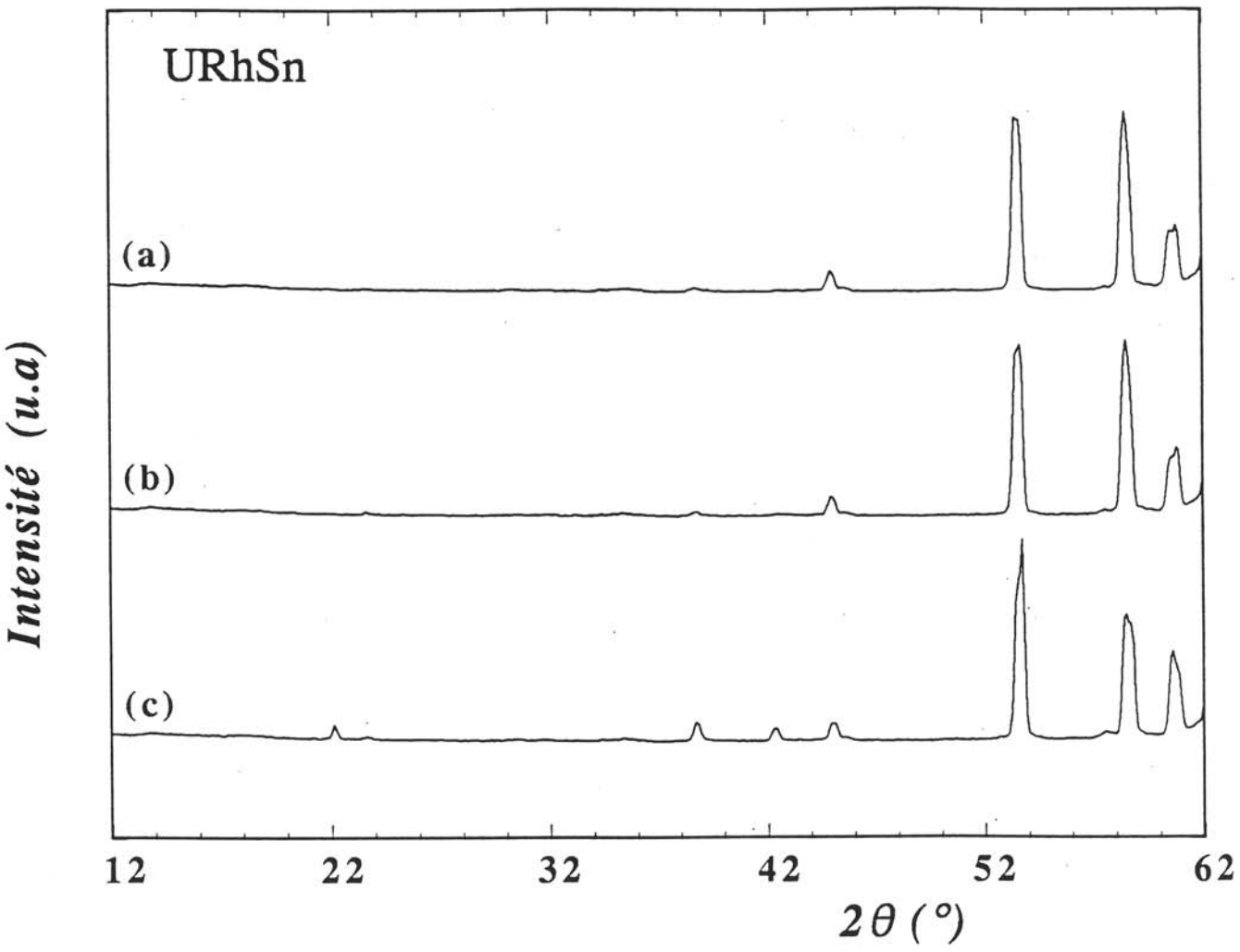


Fig. 66 :
Diagramme de diffraction de neutrons observés pour URhSn à trois températures : (a) 90 K ; (b) 35 K ; (c) 1,5 K.

Toutes les réflexions du diagramme obtenu à 90 K, c'est-à-dire dans le domaine paramagnétique, s'indexent sur la base d'une maille hexagonale de type ZrNiAl avec les paramètres a = 7,372(6) Å et c = 3,994(5) Å. Les positions atomiques, déduites de l'affinement de ce diagramme par la méthode de Rietveld, sont semblables à celles obtenues lors de notre étude par diffraction X sur poudre.

Le diagramme enregistré à 35 K ne présente aucune réflexion supplémentaire par rapport à celui obtenu à 90 K (Fig. 67). Le diagramme différence confirme l'absence de réflexions magnétiques ou de réflexions dues à une transition structurale. Ce résultat montre que l'anomalie observée vers 56 K-58 K à la fois par les mesures électriques, magnétiques et thermiques, n'est certainement pas attribuable à l'établissement d'un ordre magnétique.

En revanche, l'analyse du diagramme à 1,5 K (Fig. 68) montre l'apparition de contributions magnétiques sur les réflexions d'origine nucléaire. Ceci confirme l'ordre ferromagnétique mis en évidence par les mesures magnétiques. Le diagramme différence, obtenu en soustrayant le diagramme enregistré à 35 K à celui relatif à 1,5 K, permet d'apprécier la contribution magnétique aux raies de diffraction.

L'examen de ce diagramme amène à faire les remarques suivantes :

- l'indexation de toutes les réflexions magnétiques est faite à l'aide de la maille nucléaire.
- une contribution magnétique est observée sur toutes les réflexions d'origine nucléaire sauf pour la raie (001). L'absence de celle-ci indique que les moments magnétiques sont parallèles à l'axe $\vec{c}$.

Dans le domaine ferromagnétique, les moments portés par l'uranium s'ordonnent donc tous parallèlement à $\vec{c}$. Cette structure magnétique semble être adoptée par de nombreux composés UMSn cristallisant dans la structure de type ZrNiAl. En effet, des mesures magnétiques réalisées sur des poudres orientées de UCoSn révèlent que pour ce stannure l'axe $\vec{c}$ correspond à un axe de facile aimantation [46].

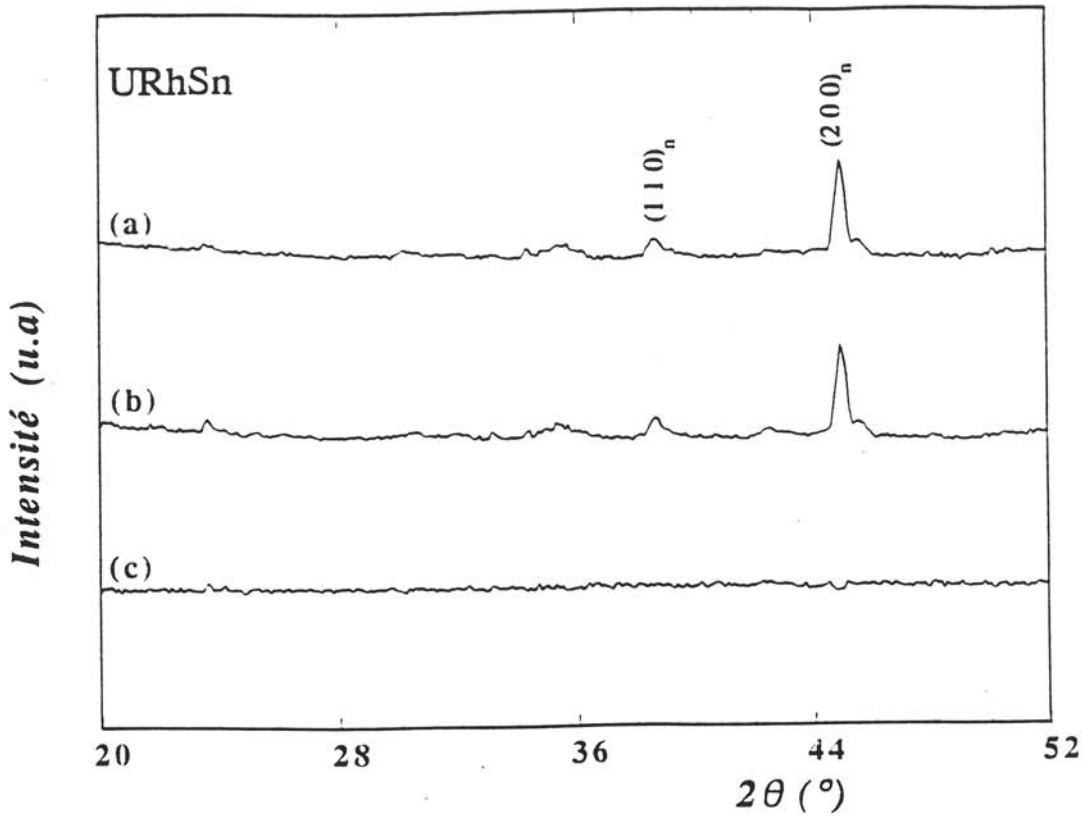


Fig. 67 :
Diagramme de diffraction de neutrons observés pour URhSn à 90 K (a), 35 K (b) et leur différence (c) (20 < 2 θ < 52).

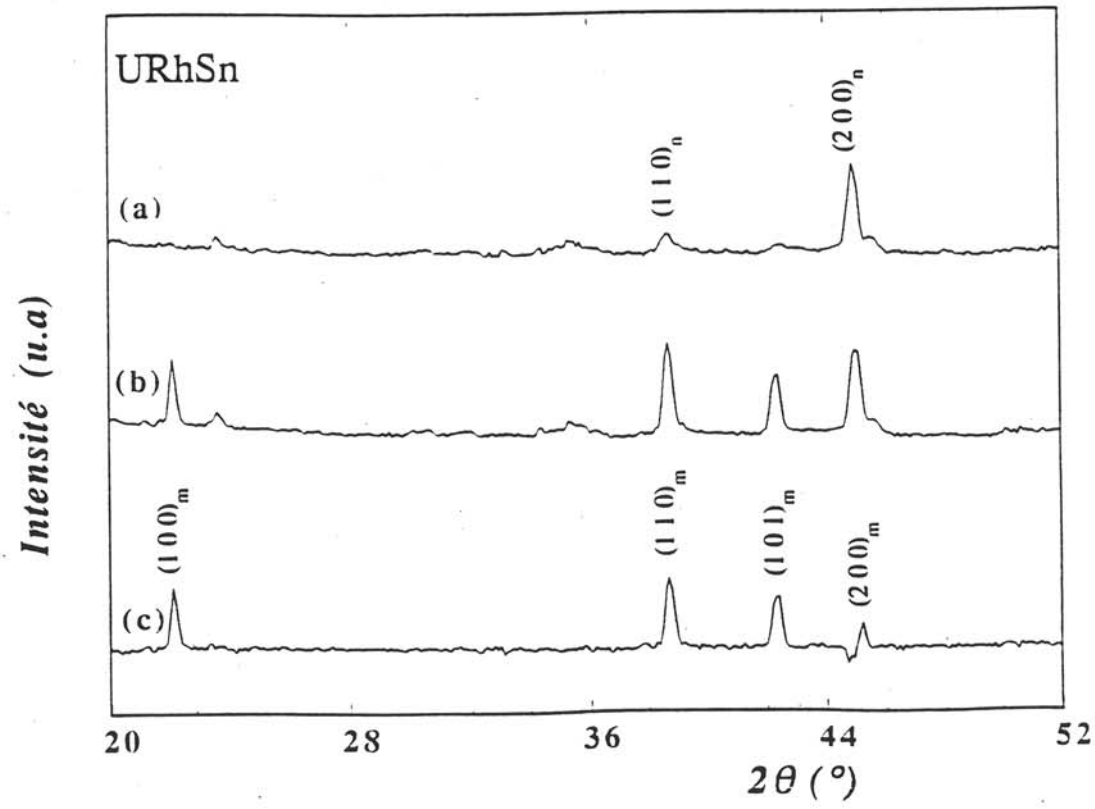


Fig. 68 :
Diagramme de diffraction de neutrons observés pour URhSn à 35 K (a), 1,5 K (b) et leur différence (c) (20 < 2 θ < 52).

Notre étude montre clairement que URhSn s'ordonne ferromagnétiquement en dessous de 18 K. Par contre, l'origine de l'anomalie observée vers 56 K-58 K à l'aide des différentes techniques de caractérisation utilisées au cours de ce travail, n'est pas totalement élucidée. Nous pouvons exclure toutefois l'apparition d'un ordre magnétique à cette température; En revanche, un changement brutal de configuration de l'uranium peut être à l'origine de cette transition électronique. Ce comportement serait mis en évidence pour la première fois pour un composé à base d'uranium. En général, la configuration électronique de l'uranium change de manière continue à basse température sous l'influence par exemple du champ cristallin. Il est courant d'observer que la susceptibilité magnétique de tels composés ne suit plus de loi de Curie-Weiss à basse température. En effet, fréquemment l'effet du champ cristallin entraîne une diminution progressive du moment effectif. Le fait que pour URhSn, cette influence se fasse de manière discontinue pourrait être unique. Le changement de moment effectif observé pour l'uranium vers 56 K-58 K (3,01 μ_B/mole U $\rightarrow$ 2,28 μ_B/mole U) semble vraisemblable dans la mesure où ces valeurs sont respectivement proches de celles déterminées pour les autres stannures, UMSn cristallisant dans la structure type ZrNiAl. UCoSn a un moment effectif de 3,0 μ_B/mole U tandis que celui-ci prend respectivement les valeurs de 1,9 et 2,3 μ_B/mole U pour URuSn et UIrSn [18].

II - E - CONCLUSION

L'étude des systèmes Uranium-Cobalt ou Rhodium-Etain nous a permis de mettre en évidence l'existence de nouvelles phases. La grande variété de propriétés physiques rencontrées pour ces composés illustre bien la compétition existant entre les interactions de type Kondo et de type R.K.K.Y. Ainsi, $U_3Rh_4Sn_{13}$ a un comportement de type fermions lourds (γ = 225 mJ/K^2 mole U) et s'ordonnent magnétiquement en dessous de 17,5 K. Le composé $U_5Ru_6Sn_{18}$, dont la structure possède certaines analogies avec celle de $U_3Rh_4Sn_{13}$, présente en dessous de 12-13 K un comportement de type verre de spins qui peut être corrélé au désordre observé dans l'occupation de certains sites de la structure.

Deux nouveaux stannures appartenant à la famille UM_2Sn et dont la structure cristalline est isotype de celle de UPd_2Sn ont été synthétisés :

- UCo_2Sn qui est un paramagnétique de Pauli,
- URh_2Sn qui présente des fluctuations de spins à basse température.

Nos mesures physiques réalisées sur le composé URhSn ont permis de confirmer que celui-ci est le siège de deux transitions, une ferromagnétique à 17 K et l'autre certainement due à un changement de configuration électronique de l'uranium vers 56 K

Dans le cas de $UCo_{1,45}Sn_2$, une surstructure du type $CaBe_2Ge_2$ a été mise en évidence, néanmoins seule la détermination de sa structure moyenne a pu être réalisée. L'étude de son diagramme de phase magnétique montre qu'il s'ordonne antiferromagnétiquement vers 116 K et présente en dessous de cette température une transition métamagnétique induite par de faibles valeurs de champ magnétique appliqué.

CHAPITRE III

UNE NOUVELLE FAMILLE DE STANNURES TERNAIRES U_2M_2Sn (M = Fe, Co, Ni, Ru, Rh, Pd, Ir, Pt).

L'étude de composés cristallisant dans un même type structural est susceptible d'apporter des réponses sur les mécanismes physiques influençant la structure électronique de l'uranium ; en particulier l'hybridation de ces orbitales 5f avec celles des différents coordinats. Au cours de nos travaux sur les systèmes uranium-élément de transition-étain, nous avons pu préparer une nouvelle famille de stannures ternaires de formulation U_2M_2Sn pour M = Fe, Co, Ni, Ru, Rh, Pd, Ir et Pt. Ainsi, en modifiant la nature de l'élément M, il sera possible de déterminer l'influence de l'hybridation sur le paramètre d'échange J_{cf} qui caractérise le couplage entre les électrons 5f et ceux de la bande de conduction.

Dans une première partie de ce chapitre, nous présenterons les propriétés structurales et physiques des composés U_2M_2Sn. Puis nous verrons comment le remplacement de l'étain par le palladium dans la solution solide $U_2Pd_{2+x}Sn_{1-x}$ influence ses propriétés structurales et magnétiques. Enfin, nous étudierons la transition d'un état non magnétique vers un état magnétique dans la solution solide $U_2(Co_{1-x}Ni_x)_2Sn$ où le remplacement du cobalt par le nickel agit sur le nombre d'électrons de conduction.

III - A - PROPRIETES STRUCTURALES

Tous les stannures U_2M_2Sn ont été obtenus par fusion, sous atmosphère d'argon purifié, des éléments constitutifs dans un four à induction haute fréquence. Les composés ainsi synthétisés ont ensuite été recuits, pendant deux semaines, à 800°C dans des tubes de silice scellés sous vide. Leurs composition et homogénéité ont été contrôlées par analyse à la microsonde électronique.

III - A -1 - Les stannures U_2M_2Sn (M = Fe, Co, Ni, Ru, Rh, Pd) de structure quadratique dérivant du type U_3Si_2.

Des cristaux de U_2Fe_2Sn et U_2Rh_2Sn ont pu être isolés par fragmentation mécanique. Une étude sur monocristal à l'aide des techniques de diffraction X (Laue, Weissenberg...) montre que ces composés cristallisent dans une maille quadratique primitive. Les seules extinctions systématiques relevées correspondent à $k \neq 2\ n$ pour 0kl, ce qui est compatible avec les trois groupes d'espace : P4/mbm, $P\bar{4}b2$ et P4bm.

A partir de ces premières données cristallographiques, tous les diagrammes de diffraction X sur poudre des composés U_2M_2Sn ont pu être indexés, à l'exception du cas où M = Ir ou Pt. Une partie de ce chapitre sera consacrée à l'étude structurale de ces deux stannures.

L'enregistrement des intensités des réflexions de diffraction X relatives aux monocristaux de U_2Fe_2Sn et U_2Rh_2Sn a été réalisée à l'aide d'un diffractomètre automatique (CAD4 Enraf Nonius), en utilisant le rayonnement monochromatique $K\alpha_1$ du molybdène. Pour U_2Fe_2Sn, 4332 réflexions ont été mesurées dans l'espace réciproque correspondant à $-14 \leq h \leq 14$; $-14 \leq k \leq 14$ et $-6 \leq l \leq 6$. Les intensités ont été corrigées du facteur de Lorentz polarisation. Les réflexions équivalentes ont été ensuite moyennées en accord avec le groupe ponctuel 4/mmm et après avoir réalisé une première correction d'absorption à l'aide de balayages azimutaux sur des réflexions sélectionnées à $\chi = 90°$. Cette correction s'est avérée importante compte tenu de la forme compliquée du cristal et des coefficients élevés d'absorption linéaire (98 mm^{-1}). Ces diverses procédures ont permis d'extraire 394 réflexions indépendantes telles que $F_o^2 > 3\sigma(F_o^2)$ (où F_o est le facteur de structure observé). La consistance interne qui mesure la différence relative entre le facteur de structure de chaque réflexion équivalente avec le facteur de structure moyen de cette série de réflexions est de :

$$R_{int} = \sum_j \sum_i \left| F_{oi,j} - F_{oj} \right| / \sum F_o = 0,10$$

La détermination structurale a été menée dans le groupe P4/mbm en utilisant la méthode de l'atome lourd. Les coordonnées de l'uranium ont été obtenues par déconvolution de la fonction de Patterson. Des fonctions différence de Fourier successives ont permis de faire apparaître les positions occupées par l'étain et le fer. Une seconde correction d'absorption a été réalisée après détermination du modèle structural avec des facteurs d'agitation thermique isotrope à l'aide du programme ABSORB [38]. Un calcul final avec un schéma de pondération $w = 1/\sigma^2(F_o)$, un paramètre d'extinction secondaire et des agitations thermiques anisotropes, conduit à des facteurs de confiance : $R = 0,058$ et $R_w = 0,054$.

Des affinements effectués dans les groupes d'espace $P\bar{4}b2$ et P4bm n'ont pas permis d'améliorer ces résultats. Une étude similaire menée sur U_2Rh_2Sn permet d'obtenir des facteurs de confiance de : $R = 0,039$ et $R_w = 0,047$.

Les positions atomiques, les facteurs d'agitation thermique isotrope et les distances interatomiques relatives à U_2Fe_2Sn et U_2Rh_2Sn sont reportées aux tableaux XXIV et XXV.

La structure des composés U_2M_2Sn (Fig. 69) consiste en un empilement selon l'axe $\bar{c}$ de deux types de motifs (Fig. 70) :

- un prisme quadratique $[U_8]$ entourant l'étain,
- un prisme à base triangulaire $[U_6]$ contenant l'élément de transition.

Cette structure peut être aussi décrite par un empilement de plans atomiques perpendiculaires à l'axe $\bar{c}$ selon la séquence : (M, Sn)-U-(M, Sn)-U. Ces plans étant localisés respectivement à la côte $z = 0$ et $z = 1/2$.

La structure de ces stannures ternaires est une version ordonnée du type U_3Si_2 [53]. Les deux sites de l'uranium dans ce siliciure sont occupés par les atomes d'étain et d'uranium dans les composés U_2M_2Sn tandis que l'élément de transition est situé à la place du silicium.

Chaque atome d'uranium dans cette structure est entouré par sept uranium proches voisins. Cinq d'entre eux sont localisés dans le même plan (a, b) et les deux autres sont

Tableau XXIV :
Positions atomiques et facteurs d'agitation thermique isotrope pour U_2Fe_2Sn et U_2Rh_2Sn.

Stannure	Atome	Site	x	y	z	$B_{eq}(Å^2)$
U_2Fe_2Sn	U	4h	0,1696(1)	0,6696(1)	1/2	0,33(2)
	Fe	4g	0,3678(4)	0,8678(4)	0	0,64(8)
	Sn	2a	0	0	0	0,37(3)
U_2Rh_2Sn	U	4h	0,1725(1)	0,6725(1)	1/2	0,21(1)
	Rh	4g	0,3672(1)	0,8672(1)	0	0,48(2)
	Sn	2a	0	0	0	0,35(2)

Tableau XXV :
Distances interatomiques inférieures à 4 Å dans les stannures U_2Fe_2Sn et U_2Rh_2Sn.

U_2Fe_2Sn (Å)		U_2Rh_2Sn (Å)	
U-4U	3,832(1)	U-4U	3,939(1)
U-1U	3,500(2)	U-1U	3,671(1)
U-2U	3,446(1)	U-2U	3,624(1)
U-4Sn	3,211(1)	U-4Sn	3,323(1)
U-4Fe	2,809(3)	U-4Rh	2,941(1)
U-2Fe	2,674(3)	U-2Rh	2,753(1)
Sn-8U	3,211(1)	Sn-8U	3,323(1)
Sn-4Fe	2,852(2)	Sn-4Rh	2,938(1)
Fe-4U	2,809(3)	Rh-4U	2,941(1)
Fe-2U	2,674(3)	Rh-2U	2,753(1)
Fe-2Sn	2,852(2)	Rh-2Sn	2,938(1)
Fe-1Fe	2,727(8)	Rh-1Rh	2,826(3)

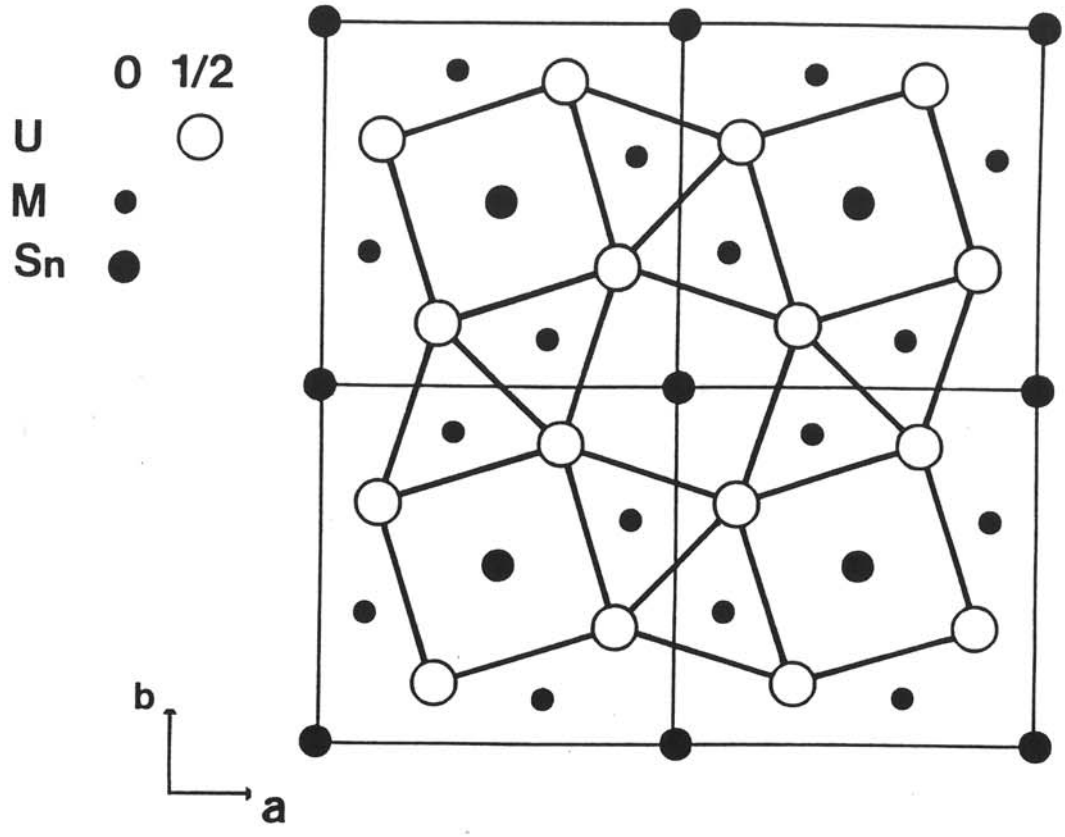


Fig. 69 :
Projection sur le plan (001) de la structure des stannures U_2M_2Sn (M = Fe, Co, Ni, Ru, Rh, Pd).

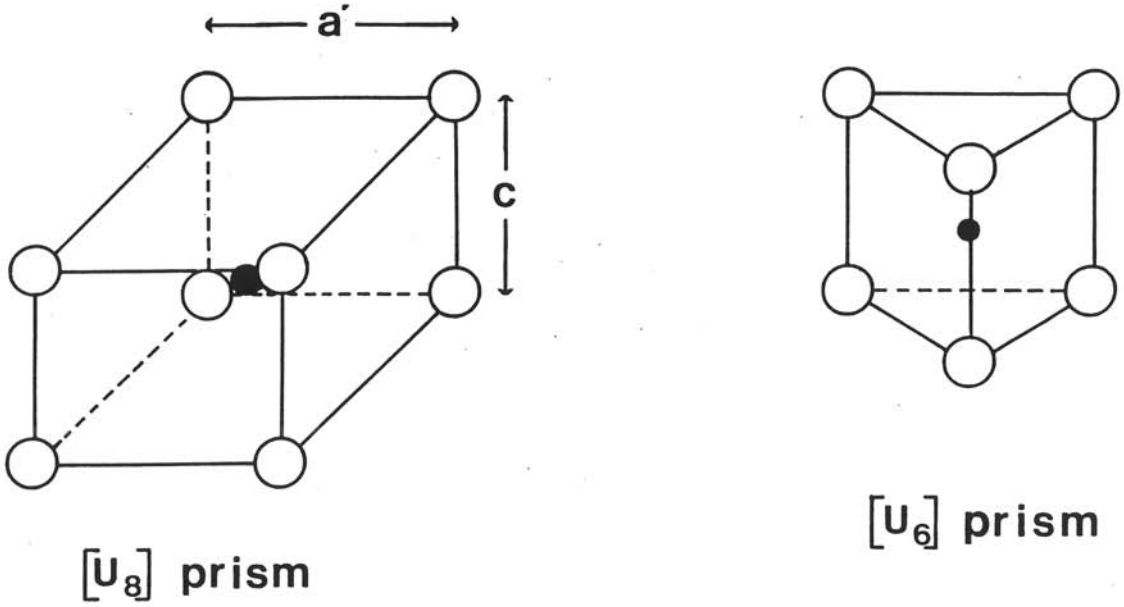


Fig. 70 :
Environnement des atomes d'uranium autour de l'étain et de l'élément de transition dans les stannures U_2M_2Sn.

positionnés selon $\vec{c}$. Le polyèdre de coordination autour de l'uranium consiste en un prisme pentagonal déformé de 4 atomes d'étain et 6 atomes d'élément M. L'étain étant lui-même situé à l'intérieur d'un cuboctaèdre formé par 8 uranium et 4 atomes M. Cette structure présente des analogies avec les structures de types $CaIn_2$ ou $ZrPt_2Al$ (Fig. 11) ; on y retrouve en effet des prismes trigonaux $[U_6]$. Ces prismes dans la structure U_2M_2Sn présentent une hauteur h plus petite que la longueur moyenne l des côtés de la base triangulaire. Ces prismes "compressés" ont été observés dans le cas de composés pour lesquels un élément de transition est situé au centre de ceux-ci. Dans le cas de U_2Fe_2Sn, le rapport h/l est de 0,93, ce qui est voisin de la valeur relevée pour les composés binaires RE_3Pd_2 [54] (avec RE = Gd, Dy, Ho, Er) qui cristallisent dans une structure de type U_3Si_2.

Le tableau XXVI donne les valeurs des paramètres cristallins de ces stannures, affinés à partir des diffractogrammes de poudre obtenus en chambre de Guinier. Leur évolution en fonction du rayon métallique de l'élément M [55] est présentée à la figure 71. A partir de ces résultats, les constatations suivantes peuvent être faites :

- le paramètre a croît de manière continue avec l'augmentation du rayon métallique r_M,
- lorsque r_M augmente, le paramètre c décroît dans la série des éléments 3d et augmente dans le cas des éléments 4d.

L'existence d'un sous-réseau bidimensionnel (M, Sn) perpendiculaire à l'axe $\vec{c}$ permet d'expliquer l'évolution du paramètre a. En effet, la distance $d_{M\text{-}Sn}$ augmente linéairement avec r_M (Fig. 72). Cette distance est toujours plus faible que la somme des rayons métalliques. Pour U_2Ni_2Sn, $d_{Ni\text{-}Sn}$ = 2,838 Å et $r_{Ni} + r_{Sn}$ = 2,869 Å tandis que pour U_2Rh_2Sn, $d_{Rh\text{-}Sn}$ = 2,938 Å avec $r_{Rh} + r_{Sn}$ = 2,960 Å. La décroissance du paramètre c et des distances moyennes $d_{U\text{-}Sn}$ et $d_{U\text{-}M}$ (Fig. 71 et 72) dans la série Ni $\rightarrow$ Co $\rightarrow$ Fe ne peut s'expliquer sur la base de considérations stériques. Cette variation semble liée à la force de l'hybridation entre les orbitales 5f de l'uranium et les orbitales d de l'élément M. Ceci est très marqué dans le cas de U_2Fe_2Sn.

Tableau XXVI :
Données cristallographiques des stannures U_2M_2Sn.

Stannure	Paramètres			Distances moyennes (Å)			
	a (Å)	c (Å)	V $(Å)^3$	d_{U-Sn}	d_{U-M}	d_{M-Sn}	d_{U-U}
U_2Fe_2Sn	7,296(1)	3,446(1)	183,44	3,211	2,764	2,852	3,674
U_2Co_2Sn	7,297(1)	3,506(1)	186,68	3,228	2,783	2,852	3,692
U_2Ni_2Sn	7,261(1)	3,694(1)	194,76	3,269	2,838	2,838	3,732
U_2Ru_2Sn	7,486(2)	3,557(1)	199,33	3,293	2,848	2,923	3,777
U_2Rh_2Sn	7,525(1)	3,624(2)	205,21	3,323	2,878	2,938	3,811
U_2Pd_2Sn	7,595(2)	3,799(1)	219,14	3,393	2,950	2,966	3,887

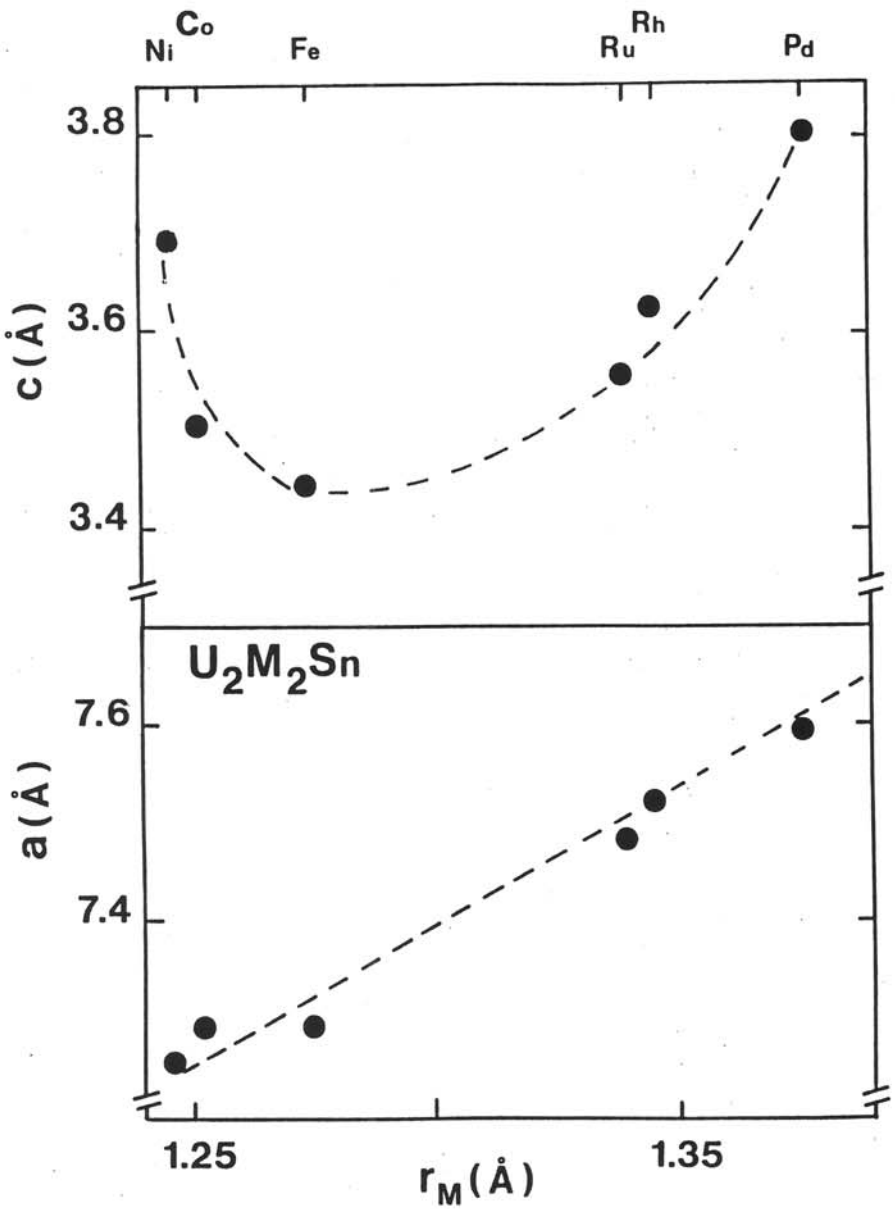


Fig. 71 :
Variation en fonction du rayon métallique de l'élément M des paramètres de maille des stannures U_2M_2Sn.

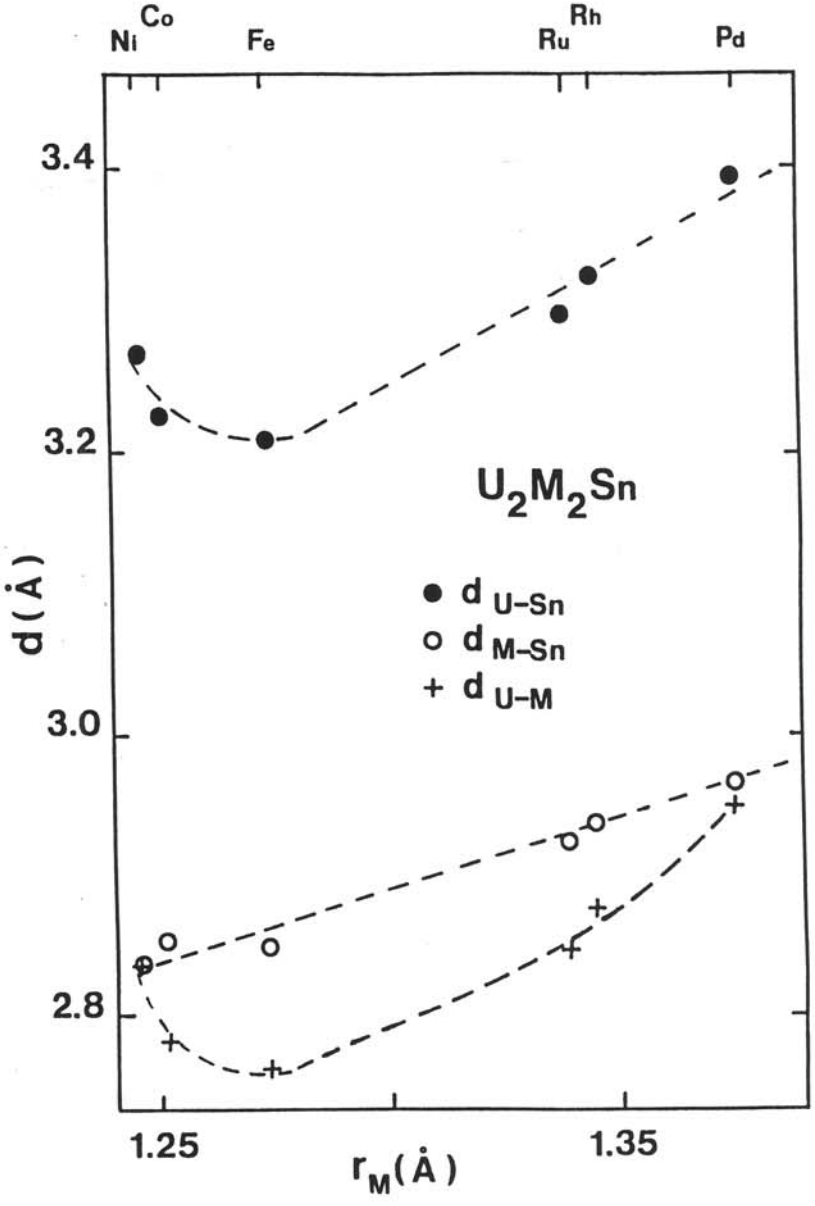


Fig. 72 :
Variation des distances moyennes en fonction du rayon métallique de l'élément M.

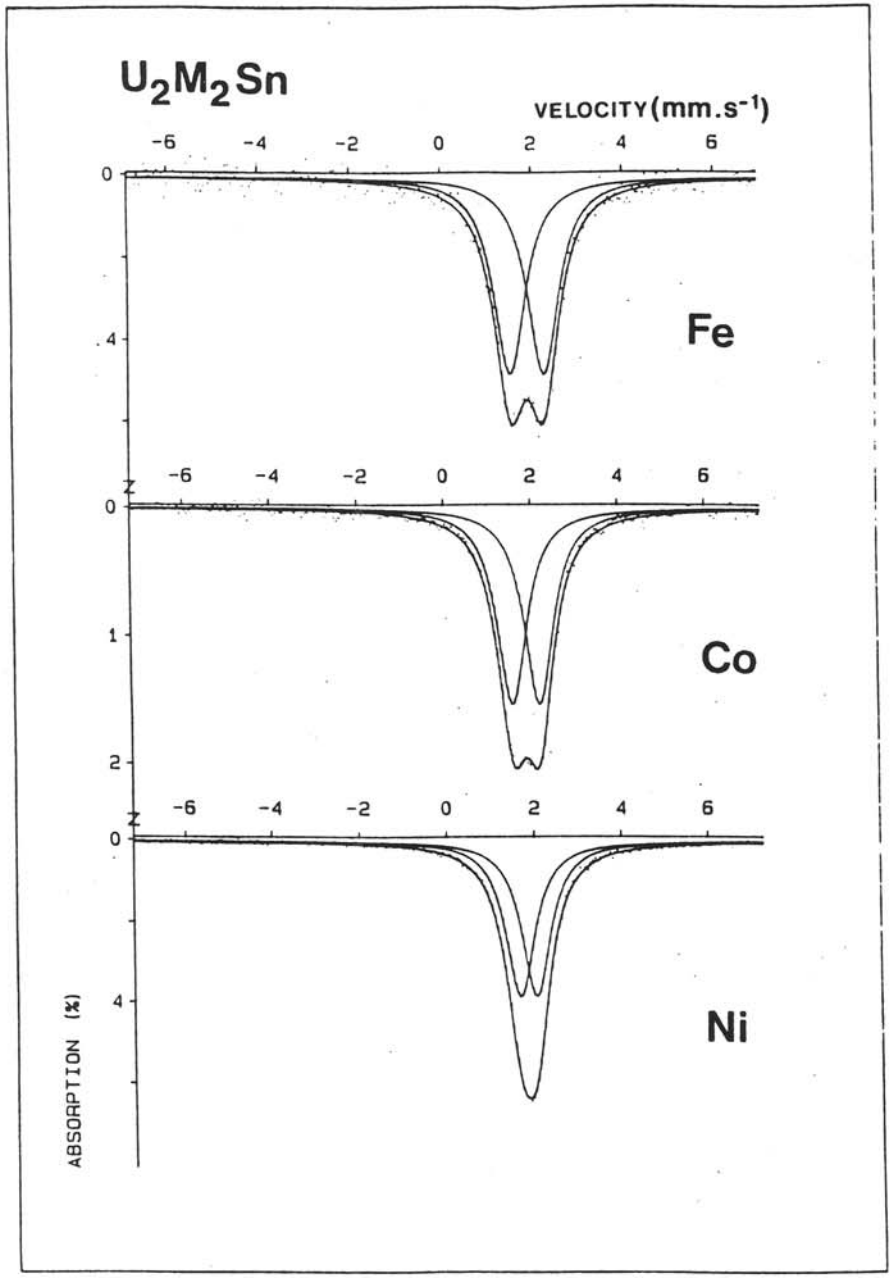
Les composés U_2M_2Sn avec M = Fe, Co, Ni, Ru, Rh, Pd ont été étudiés à température ambiante par spectroscopie Mössbauer sur le noyau ^{119}Sn. Le paramétrage des spectres obtenus (Fig. 73) a été réalisé en considérant un doublet quadrupolaire relatif à l'unique site de l'étain dans la structure de type U_2Fe_2Sn. Les divers paramètres Mössbauer déduits de cette déconvolution sont reportés au tableau XXVII. Les valeurs des déplacements isomériques (I.S.) de l'étain dans ces composés sont proches de 2 $mm.s^{-1}$, ce qui est comparable à la valeur observée pour d'autres stannures ternaires comme UPdSn [21] et URhSn. L'éclatement quadrupolaire (Q.S.) observé implique un écart à la symétrie sphérique, ce qui est corroboré par la symétrie quadratique du prisme $[U_8]$ entourant l'étain. La valeur de l'éclatement quadrupolaire diminue selon les séquences $U_2Fe_2Sn \rightarrow U_2Co_2Sn \rightarrow U_2Ni_2Sn$ et $U_2Ru_2Sn \rightarrow U_2Rh_2Sn \rightarrow U_2Pd_2Sn$. En effet, dans celles-ci lorsque le rapport c/a' (Fig. 70) tend vers 1 (Tableau XXVII), l'environnement de l'étain se rapproche de la symétrie cubique, provoquant une diminution du gradient de champ électrique sur ce site. Une variation linéaire de l'éclatement quadrupolaire en fonction du rapport c/a' est d'ailleurs observée (Fig. 74)

III - A - 2 - Le stannure U_2Pt_2Sn : mise en évidence d'une surstructure au type U_2Fe_2Sn

A la différence des autres composés de la famille U_2M_2Sn, les diagrammes de diffraction X sur poudre des stannures U_2Pt_2Sn et U_2Ir_2Sn montrent l'existence de raies supplémentaires non indexables dans la structure de type U_2Fe_2Sn. Une étude par les techniques de Laüe, Weissenberg, chambre de précession de Buerger, d'un monocristal de U_2Pt_2Sn montre qu'il cristallise dans une maille quadratique ayant un paramètre c deux fois plus grand que celui rencontré pour U_2Fe_2Sn par exemple. Les extinctions systématiques relevées $k + l \neq 2n$ pour 0kl et $l \neq 2n$ pour 00l conduisent aux groupes spatiaux $P4_2nm$, $P\bar{4}n2$ et $P4_2/mnm$.

Tableau XXVII :
Données cristallographiques et Mössbauer de l'environnement de l'étain dans les stannures U_2M_2Sn (à 293 K).

Stannure	Prisme [U_8]			Données Mössbauer ($mm.s^{-1}$)		
	a' (Å)	c (Å)	c/a'	I.S.	Q.S.	Γ
U_2Fe_2Sn	3,832	3,446	0,899	1,81(1)	0,73(1)	0,83(2)
U_2Co_2Sn	3,833	3,506	0,915	1,874(7)	0,619(7)	0,814(9)
U_2Ni_2Sn	3,814	3,694	0,969	1,859(5)	0,369(5)	0,807(7)
U_2Ru_2Sn	3,919	3,557	0,908	1,992(9)	0,746(9)	0,86(1)
U_2Rh_2Sn	3,939	3,624	0,920	1,935(9)	0,608(9)	0,77(1)
U_2Pd_2Sn	3,976	3,799	0,956	1,908(9)	0,452(9)	0,79(1)



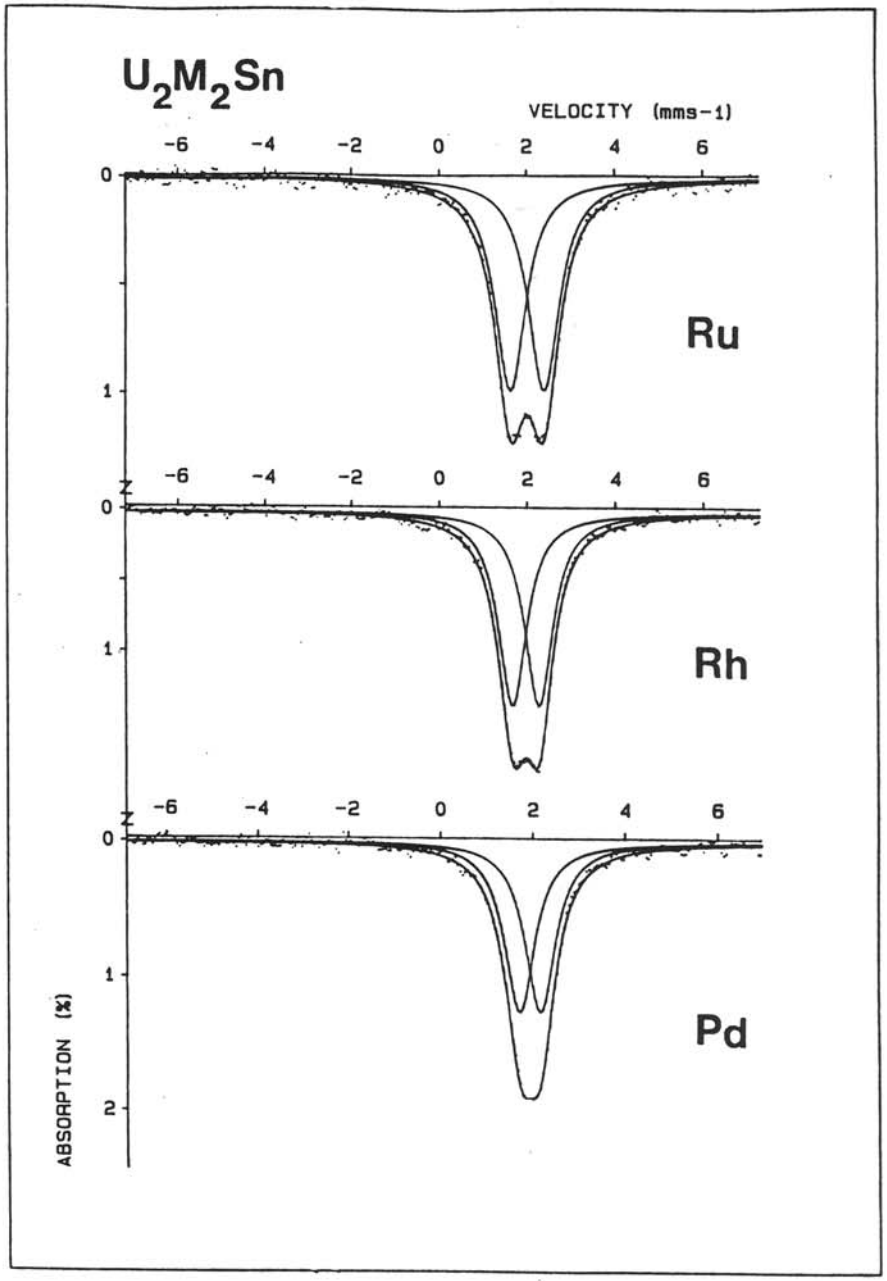


Fig. 73 :
Spectres Mössbauer de ^{119}Sn pour les composés U_2M_2Sn.

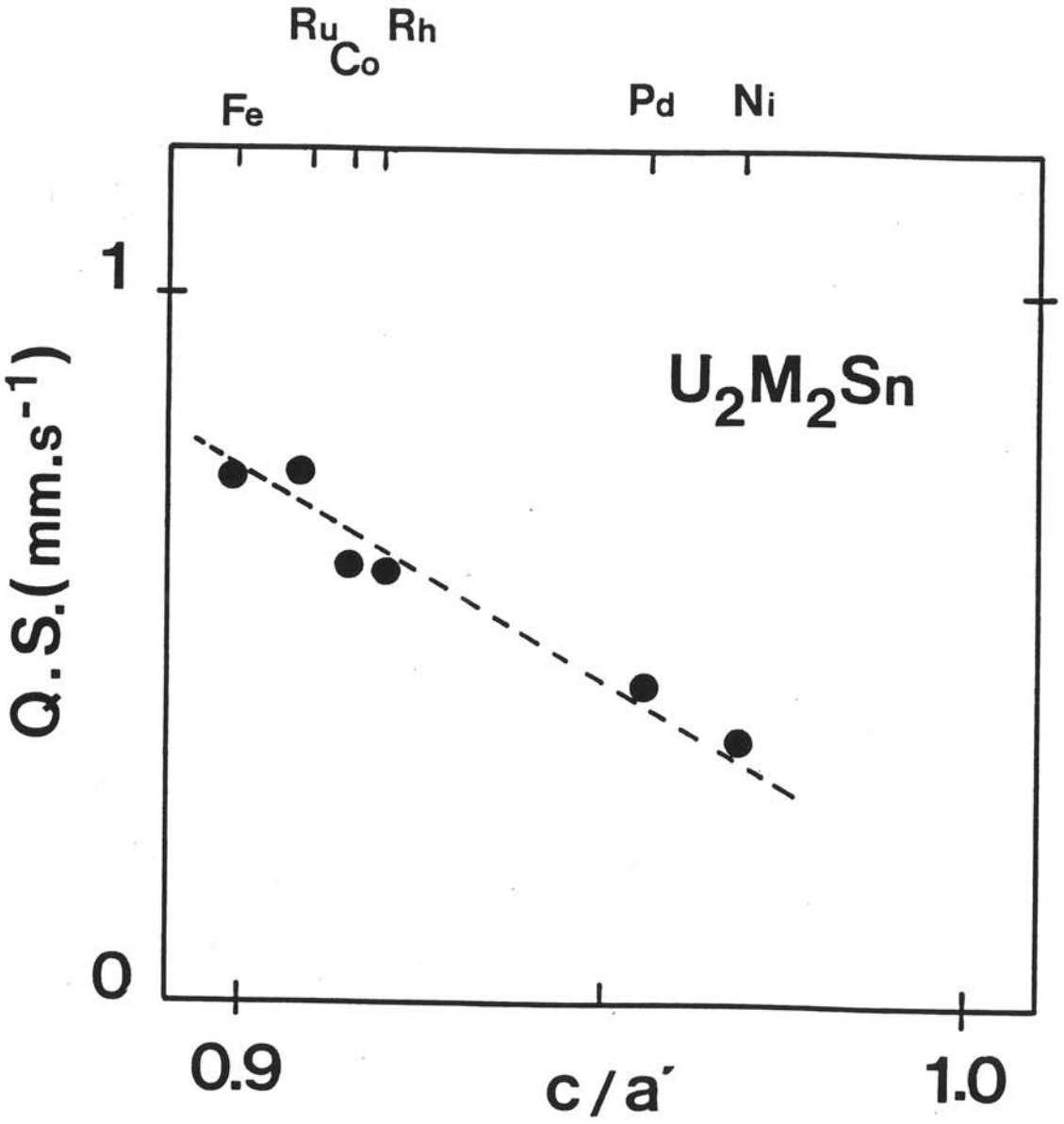


Fig. 74 :
Variation de l'interaction quadrupolaire de l'étain en fonction du rapport c/a' dans les U_2M_2Sn.

La détermination structurale de U_2Pt_2Sn a été réalisée par l'analyse Rietveld de son diagramme de diffraction X sur poudre (Fig. 75 a). Les résultats de celle-ci, en utilisant le groupe $P4_2/mnm$ sont reportées au tableau XXVIII. Deux types d'essais ont été menés, l'un où les facteurs d'agitation thermique sont fixés à des valeurs plausibles et l'autre où ces facteurs sont libres. Ces deux affinements conduisent à des facteurs de confiance de R_{Bragg} = 5,80 % et R_{Bragg} = 4,92 % respectivement. Il est important de noter que ces deux procédures de calcul donnent des résultats très voisins en ce qui concerne les positions atomiques.

Dans la structure de U_2Pt_2Sn représentée à la figure 75 b, les atomes d'uranium forment des chaînes en zigzag suivant l'axe $\bar{c}$. Cette légère déformation par rapport à l'arrangement de ces atomes dans la structure de type U_2Fe_2Sn est sûrement à l'origine du doublement du paramètre $\bar{c}$. Dans U_2Pt_2Sn, les atomes d'étain et de platine ne sont plus situés dans un même plan perpendiculaire à l'axe $\bar{c}$. En effet, sur les quatre atomes de platine entourant un atome d'étain dans le plan en côte 1/4, deux sont situés au-dessus de ce plan et les deux autres en dessous.

En ce qui concerne les environnements des atomes dans la structure de type U_2Pt_2Sn, plusieurs remarques peuvent être faites :

- les atomes d'étain sont au centre d'un prisme $[U_8]$ non droit,
- les atomes de platine sont à l'intérieur d'un prisme $[U_6]$ déformé.

Dans les canaux de prismes $[U_6]$ parallèles à l'axe $\bar{c}$, les atomes de platine forment des "haltères" ayant pour distance 3,275 Å. Cet arrangement a déjà été observé dans la structure de type $ZrPt_2Al$ pour laquelle les "haltères" Pt-Pt sont à l'intérieur de prismes $[Sn_6]$ (d_{Pt-Pt} = 2,850 Å) (Fig. 11). L'examen des distances interatomiques reportées au tableau XXIX montrent que les distances U(1)-U(1) sont légèrement inférieures à la limite de Hill. Les distances U-Sn dans U_2Pt_2Sn (3,428 Å et 3,356 Å) sont du même ordre de grandeur que celles relevées pour UPtSn (d_{U-Sn} = 3,309 Å) et UPt_2Sn (d_{U-Sn} = 3,462 Å). De même,

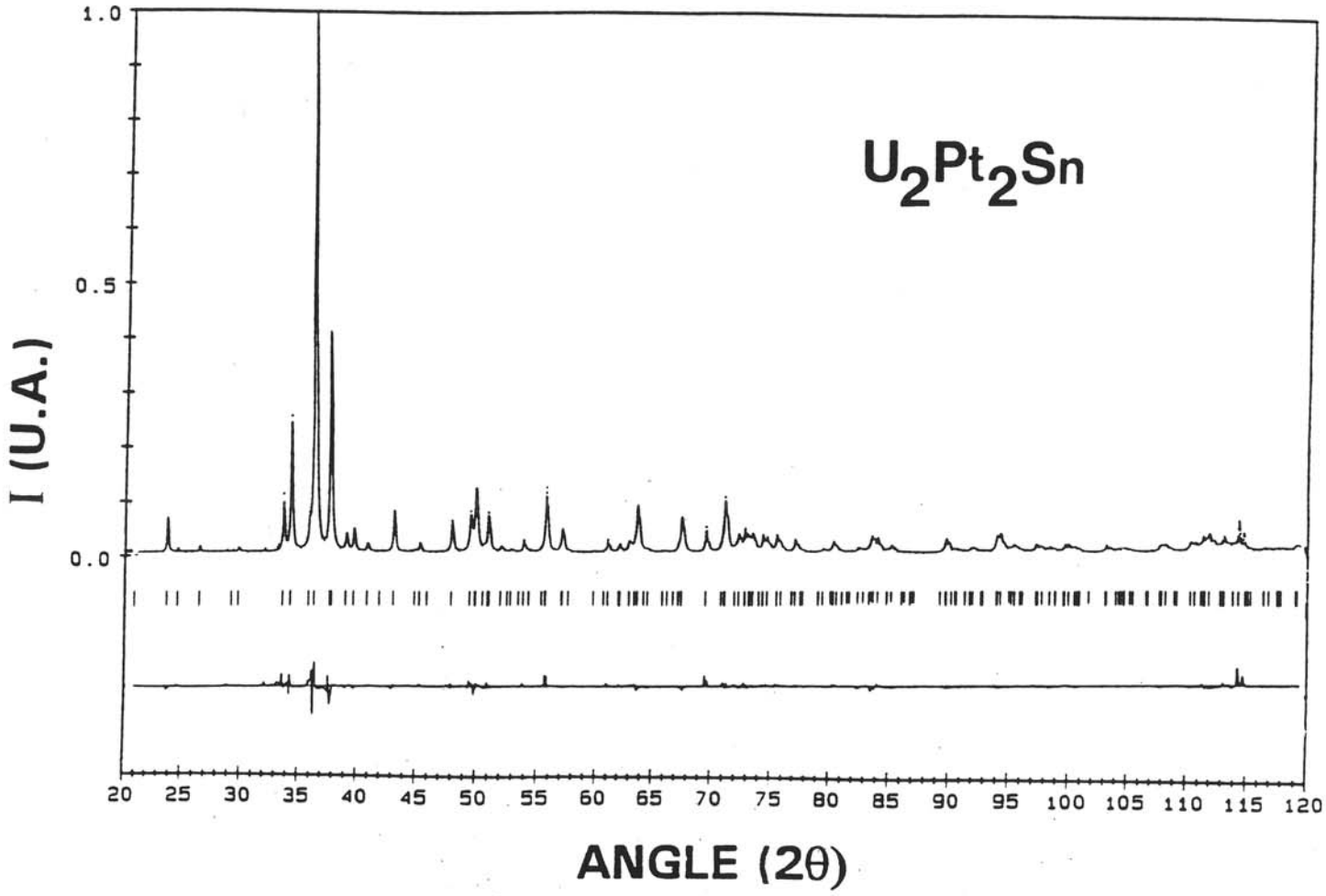


Fig. 75 a :
Affinement Rietveld du diagramme de diffraction X sur poudre du stannure U_2Pt_2Sn.

Tableau XXVIII :
Données cristallographiques déduites de l'affinement Rietveld de U_2Pt_2Sn ((a) B fixés ; (b) B libres).

	Atome	Site	x	y	z	B ($Å^2$)
a	U(1)	4f	0,3407(1)	0,3407(1)	0	0,2
	U(2)	4g	0,1860(1)	0,8140(1)	0	0,2
	Pt	8j	0,1281(1)	0,1281(2)	0,2216(2)	0,3
	Sn	4d	0	1/2	1/4	0,4
b	U(1)	4f	0,3405(1)	0,3405(1)	0	- 0,17(3)
	U(2)	4g	0,1862(1)	0,8138(1)	0	- 0,02(4)
	Pt	8j	0,1282(1)	0,1282(1)	0,2215(2)	- 0,15(3)
	Sn	4d	0	1/2	1/4	0,08(5)

Paramètres : a = 7,6794(1) - c = 7,3897(2).

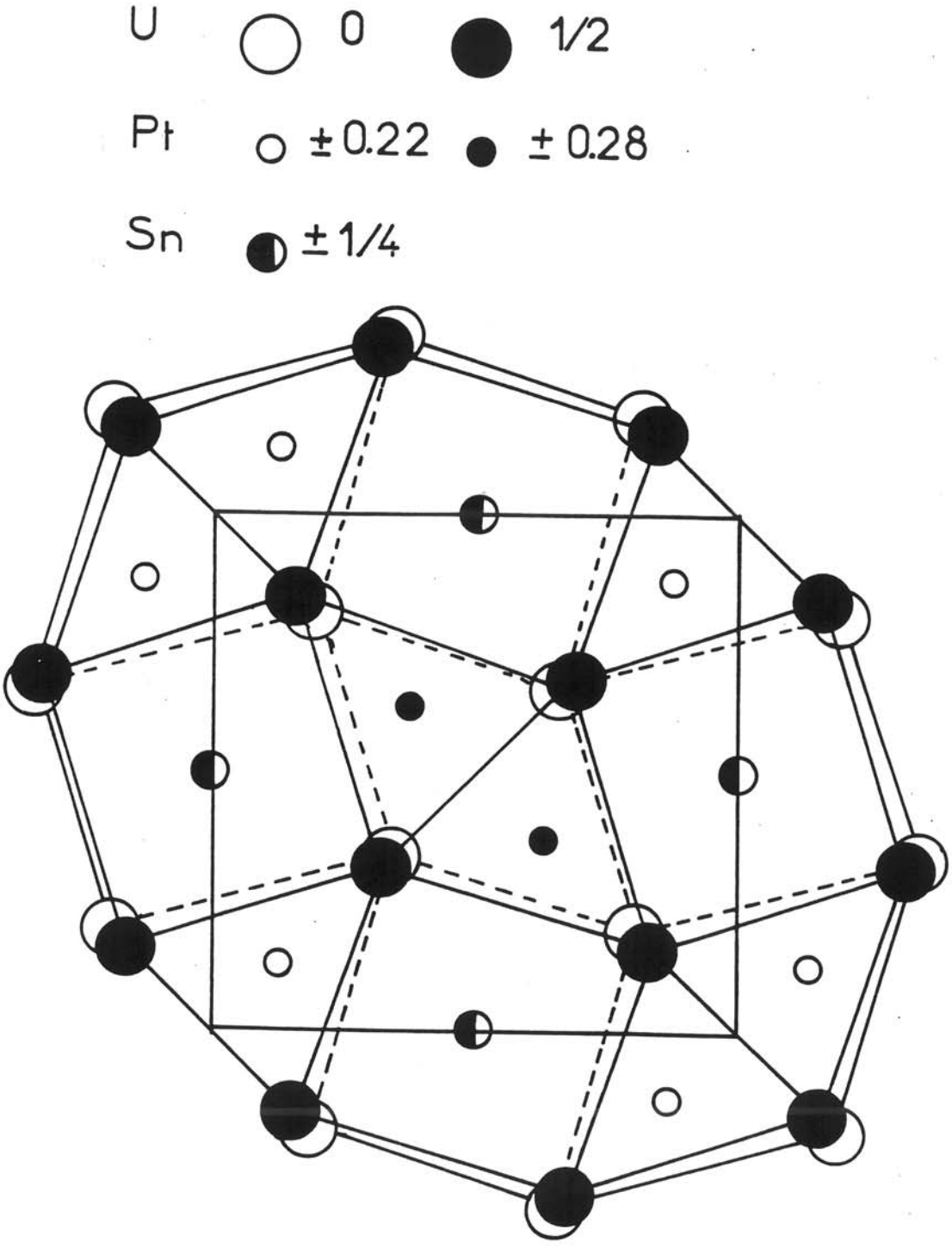


Fig. 75 b :
Projection sur le plan (001) de la structure du stannure U_2Pt_2Sn.

Tableau XXIX :
Distances interatomiques (Å) dans le stannure U_2Pt_2Sn.

U_2Pt_2Sn (Å)			
U(1)-U(1)	3,460	U(2)-U(2)	4,040
2 U(2)	3,823	2 U(1)	3,823
2 U(2)	4,215	2 U(1)	4,215
2 U(2)	3,706	2 U(1)	3,706
2 Pt	2,830	2 Pt	2,882
4 Pt	3,026	4 Pt	2,949
4 Sn	3,428	4 Sn	3,356
Sn-4 U(1)	3,428	Pt-U(1)	2,830
4 U(2)	3,356	2 U(1)	3,026
4 Pt	3,028	U(2)	2,882
		2 U(2)	2,949
		Pt	2,782
		Pt	3,275
		2 Sn	3,028

les valeurs des distances U(1)-Pt et U(2)-Pt dans les prismes $[U_6]$ (Tableau XXIX) sont proches de celles observées pour UPtSn (2,865 Å) et UPt_2Sn (2,988 Å et 3,085 Å).

En ce qui concerne le composé U_2Ir_2Sn, des études sont actuellement en cours pour vérifier si sa structure est identique à celle relevée pour U_2Pt_2Sn.

III - B - PROPRIETES MAGNETIQUES ET ELECTRIQUES

N'ayant pu obtenir au cours de ce travail des échantillons U_2Fe_2Sn et U_2Ir_2Sn exempts de traces d'impuretés ferromagnétiques, nous ne présenterons pas ici l'étude de leurs propriétés physiques.

III - B -1 - U_2Ru_2Sn : un paramagnétique de type Pauli

La susceptibilité magnétique de ce stannure est pratiquement indépendante de la température (Fig. 76). Ce comportement correspond à celui d'un paramagnétique de Pauli pour lequel les électrons 5f de l'uranium sont délocalisés. Un tel comportement déjà observé pour le composé binaire URu_3, a été expliqué par l'existence d'une forte hybridation 5f(U)-4d(Ru) [56].

III - B - 2 - U_2Co_2Sn : un composé à fluctuations de spins

Au-dessus de 150K, la susceptibilité magnétique de U_2Co_2Sn suit une loi de Curie-Weiss ayant pour moment magnétique effectif μ_{eff} = 2,90 μ_B/atome U et pour température de Curie paramagnétique θ_p = - 325 K (Fig. 77). En dessous de 150 K, la variation thermique χ_m^{-1} = f(T) montre une déviation importante à cette loi. Un tel

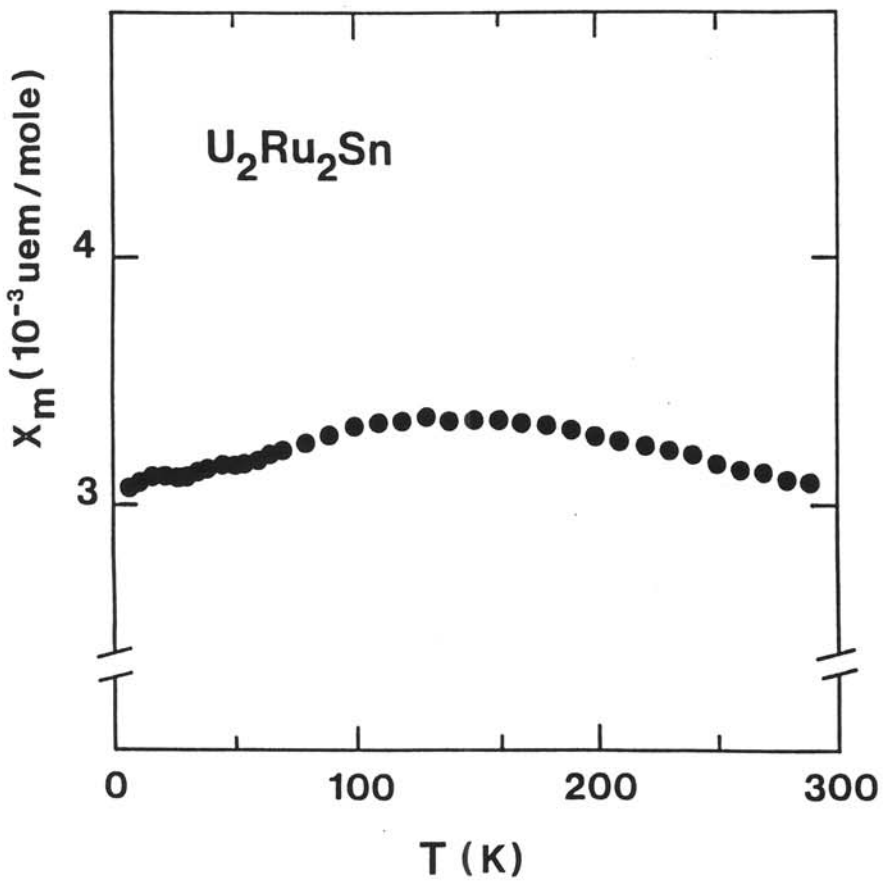


Fig. 76 :
Variation thermique de la susceptibilité magnétique U_2Ru_2Sn.

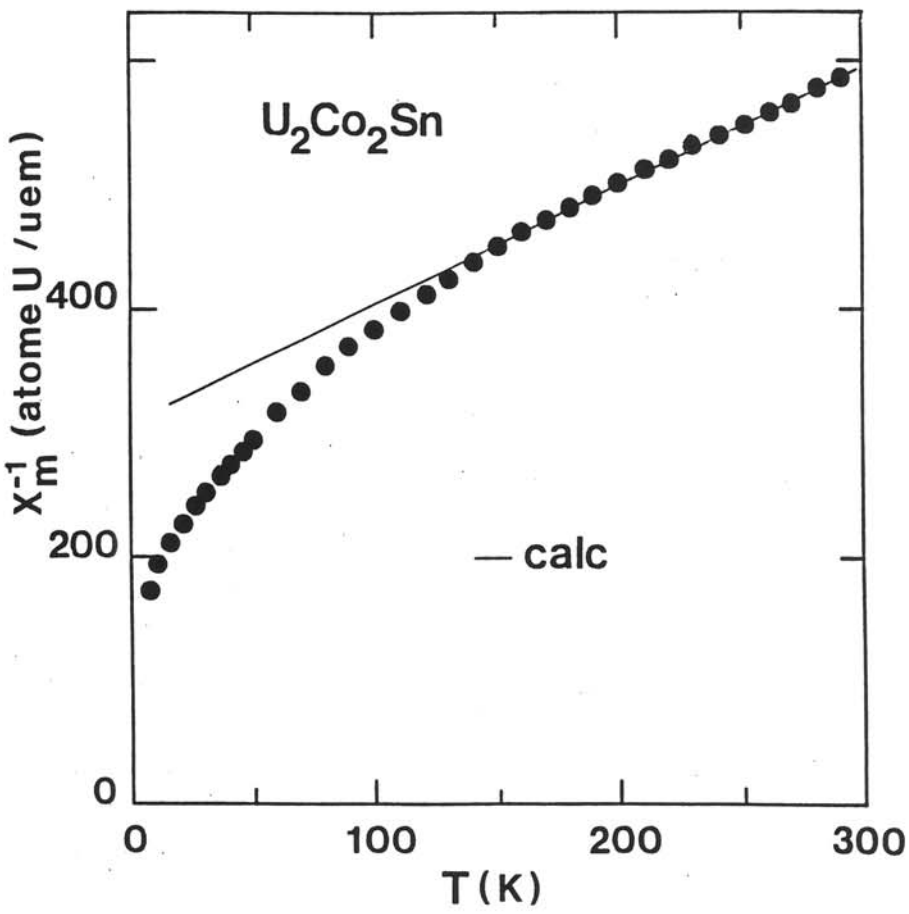


Fig. 77 :
Variation thermique de l'inverse de la susceptibilité magnétique U_2Co_2Sn.

comportement est fréquemment rencontré dans les composés à base d'uranium, comme par exemple UPt_3, et est dû à la fois à des effets de champ cristallin et à la présence de fluctuations de spins dues aux interactions de type Kondo [3]. La forte température négative θ_p de U_2Co_2Sn témoigne de l'existence de telles interactions. La forte décroissance de χ_m^{-1} en dessous de 150 K aurait pu être attribuable à la présence de traces d'impuretés ferromagnétiques dans U_2Co_2Sn. La variation linéaire à 4,2 K de son aimantation en fonction du champ magnétique appliqué indique que ce n'est pas le cas (Fig. 78). Cette décroissance à basse température est bien relative aux propriétés intrinsèques de ce stannure U_2Co_2Sn.

Aucune décroissance brutale de la résistivité électrique de U_2Co_2Sn n'est observée entre 30 K et 1,8 K (Fig. 79). Ce comportement va dans le sens de l'absence d'ordre magnétique, au moins jusqu'à 1,8 K, pour ce stannure. En revanche, la résistivité décroît de manière continue dans le domaine de température considéré. Ce résultat confirme la présence de fluctuations de spins aux très basses températures. Malheureusement, la loi de variation caractéristique de tels composé, $\rho = f(T^2)$, n'a pu être mise en évidence au dessus de 1,8 K. Des mesures électriques à plus basses températures seront nécessaires pour atteindre ce régime de variation.

III - B - 3 - U_2Ni_2Sn, U_2Rh_2Sn et U_2Pd_2Sn : des stannures antiferromagnétiques

La variation thermique de l'inverse de la susceptibilité magnétique de ces trois stannures suit une loi de type Curie-Weiss entre 300 K et 40 K (Fig. 80). Le moment magnétique effectif est respectivement égal à μ_{eff} = 3,2 μ_B ; 3,0 μ_B et 3,1 μ_B par atome d'uranium pour U_2Ni_2Sn, U_2Rh_2Sn et U_2Pd_2Sn. Ces valeurs sont comparables à celles observées pour les stannures équiatomiques UCuSn et UPdSn [21]. Les courbes $\chi_m^{-1} = f(T)$ font apparaître un minimum caractéristique d'un ordre antiferromagnétique. La détermination des températures de

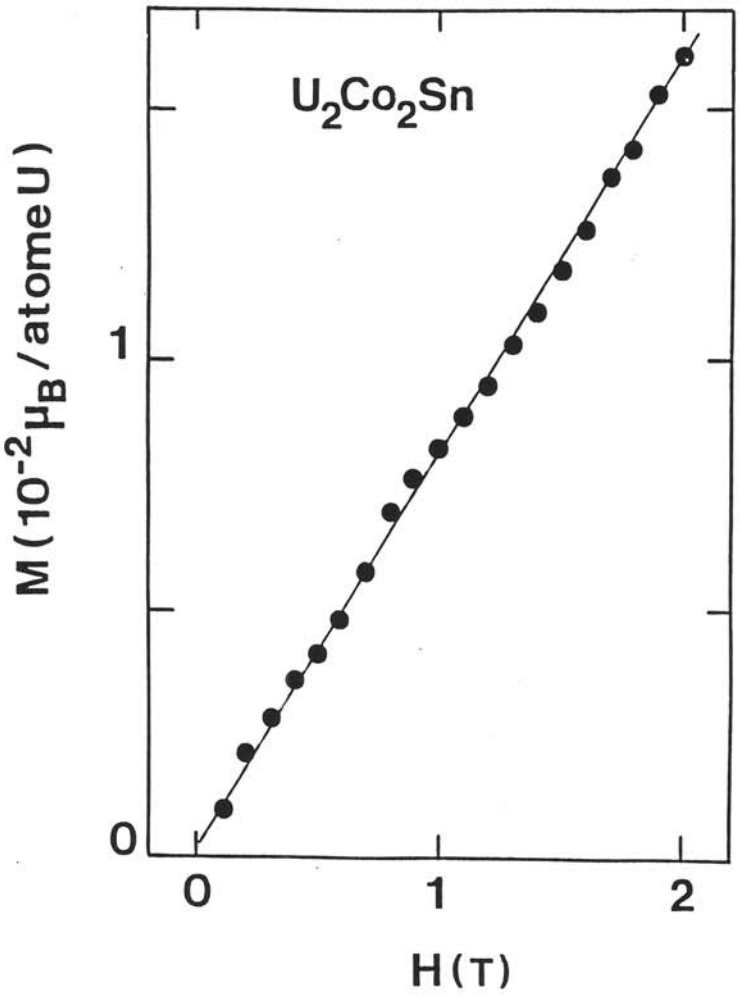


Fig. 78 :
Variation thermique en fonction du champ magnétique appliqué à 4,2 K de l'aimantation de U_2Co_2Sn.

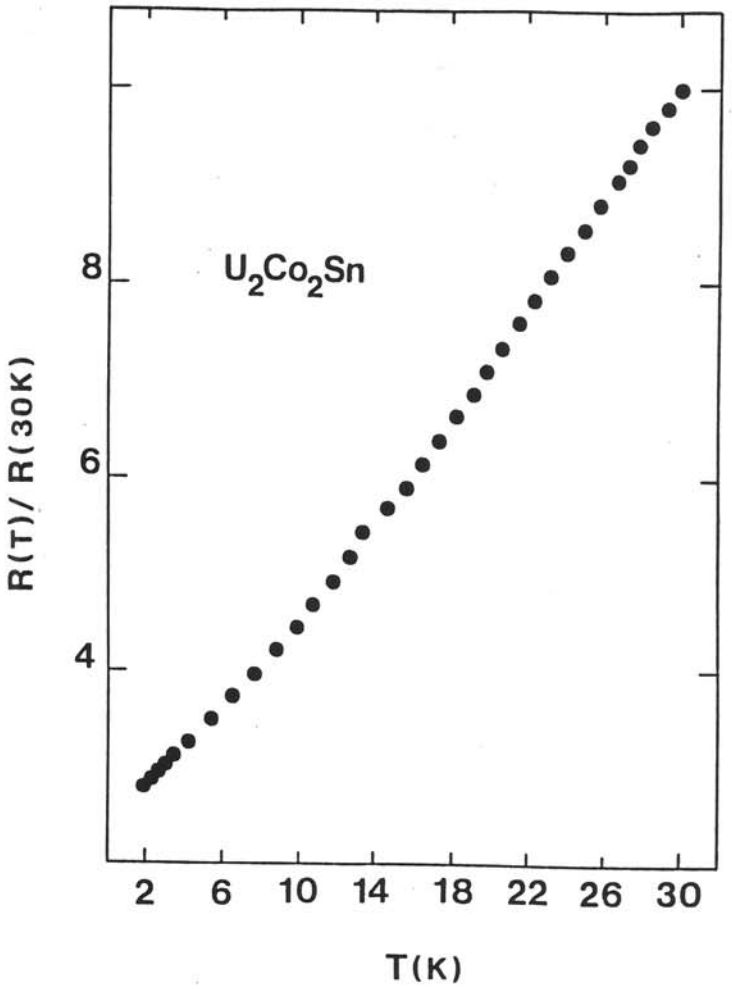


Fig. 79 :
Variation thermique de la résistivité réduite de U_2Co_2Sn.

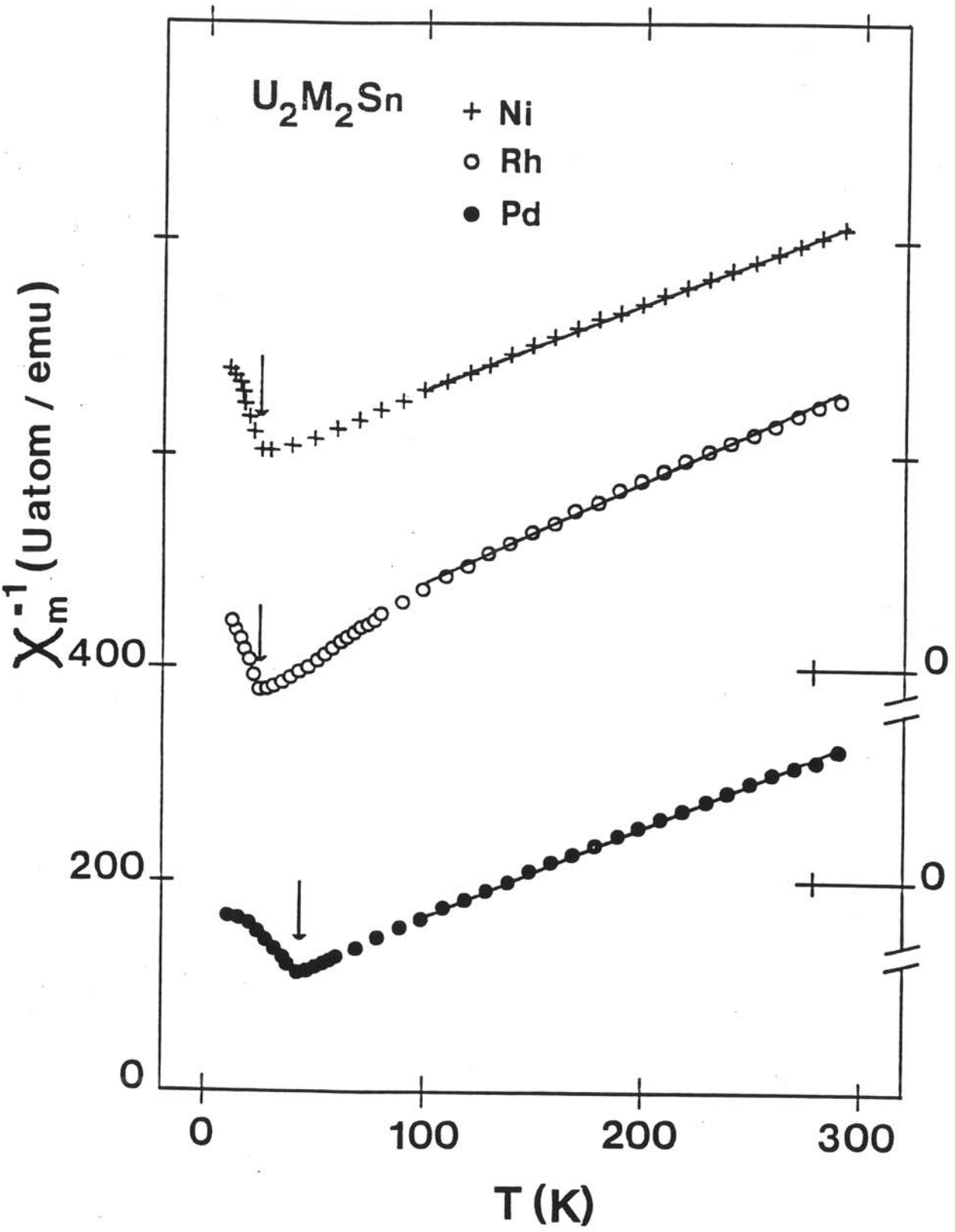


Fig. 80 :
Variation thermique de l'inverse de la susceptibilité magnétique des stannures U_2M_2Sn avec M = Ni, Rh, Pd.

Néel T_N, à partir des points d'inflexion de ces courbes, conduit à T_N = 25 K, 25 K et 42 K pour U_2Ni_2Sn, U_2Rh_2Sn et U_2Pd_2Sn.

L'étude de la variation thermique de leur résistivité électrique a permis de faire les observations suivantes (Fig. 81) :

- elle décroît rapidement près de la température de Néel, ce qui résulte d'une diminution de la diffusion incohérente des électrons de conduction lors de l'établissement de l'ordre magnétique,
- au-dessus de 90 K, cette variation diffère selon le stannure considéré. ρ de U_2Ni_2Sn décroît lentement lorsque la température croît, tandis que celle de U_2Rh_2Sn augmente légèrement. Pour U_2Pd_2Sn, dans ce domaine de température, la résistivité électrique est pratiquement constante.
- au-dessus de 25 K, la résistivité électrique de U_2Rh_2Sn augmente avec la température dans le domaine paramagnétique pour tendre vers une saturation au voisinage de la température ambiante. Ce comportement est semblable à celui observé dans le cas de composés antiferromagnétiques présentant des fluctuations de spins dans le domaine paramagnétique.
- la variation thermique de la résistivité électrique de U_2Ni_2Sn fait apparaître un large maximum vers 80 K caractéristique d'un comportement de type Kondo en présence d'effets de champ cristallin.

III - B - 3 - a - Structure magnétique de U_2Ni_2Sn

Celle-ci a été déterminée à l'aide de la diffraction des neutrons et de la spectroscopie Mössbauer sur ^{119}Sn. L'analyse par la méthode de Rietveld du diagramme de diffraction des neutrons obtenu à 300 K (Fig. 82) confirme que U_2Ni_2Sn est isotype des stannures U_2Rh_2Sn et U_2Fe_2Sn. Les facteurs de reliabilité obtenus lors de cet affinement sont : R_{Bragg} = 8,75 % et R_{wp} = 8,46 %. Les paramètres de maille et les diverses données cristallographiques sont

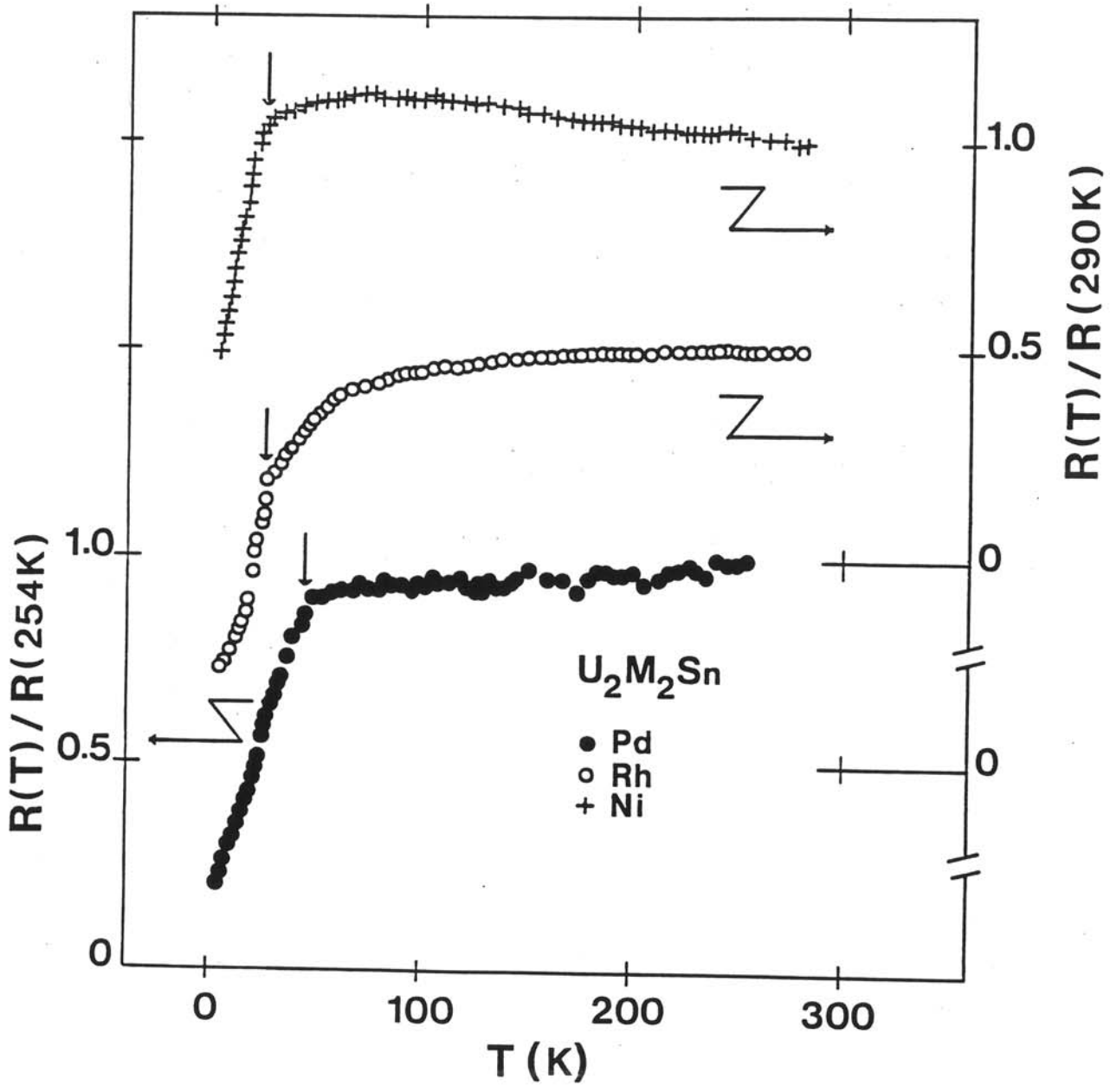


Fig. 81 :
Variation thermique de la résistivité réduite de U_2M_2Sn avec M = Ni, Rh, Pd.

reportés aux tableaux XXX et XXXI. Toutes les distances U-U dans U_2Ni_2Sn sont supérieures à la limite de Hill.

Le diagramme de diffraction de neutrons enregistré à 36 K (Fig. 83a) ne présente pas de contribution magnétique et les résultats de son analyse Rietveld sont comparables à ceux déterminés à 300 K. Les paramètres cristallins sont dans ce cas a = 7,216(1) Å et c = 3,708(1) Å.

En revanche, à 1,5 K, dans le domaine magnétiquement ordonné, des raies supplémentaires apparaissent. Ce résultat confirme l'ordre antiferromagnétique mis en évidence par les mesures magnétiques (Fig. 83b). Ces raies d'indices (101) ; (111) et (211) s'indexent dans une maille quadratique (a x a x 2c) . Leur interprétation se fait en considérant le modèle magnétique suivant pour les atomes d'uranium (Fig. 84) :

U_1 (x , 1/2 + x, + 1/4) (+)

U_2 (-x , 1/2 - x , + 1/4) (+)

U_3 (1/2 + x , - x , + 1/4) (-)

U_4 (1/2 -x, x, + 1/4) (-)

(les symboles + et - indiquent l'orientation des moments).

Ce qui conduit à un facteur de reliabilité R_M = 9,45 %. A partir de ces résultats, plusieurs remarques peuvent être faites :

- les moments magnétiques portés par l'uranium sont situés dans le plan (a, b) mais aucune orientation préférentielle ne peut être déduite,
- à 1,5 K, chaque atome d'uranium porte un moment magnétique de 1,05 μ_B, ceux-ci sont polarisés dans le même plan (a, b) avec la séquence suivante : $\bar{U}_1 = \bar{U}_2 = -\bar{U}_3 = -\bar{U}_4$,
- tous les couplages entre deux plans (a, b) successifs sont antiferromagnétiques. En revanche, il existe des couples ferromagnétiques et antiferromagnétiques dans un même plan (a, b),
- aucun moment magnétique n'a été détecté sur les atomes de nickel.

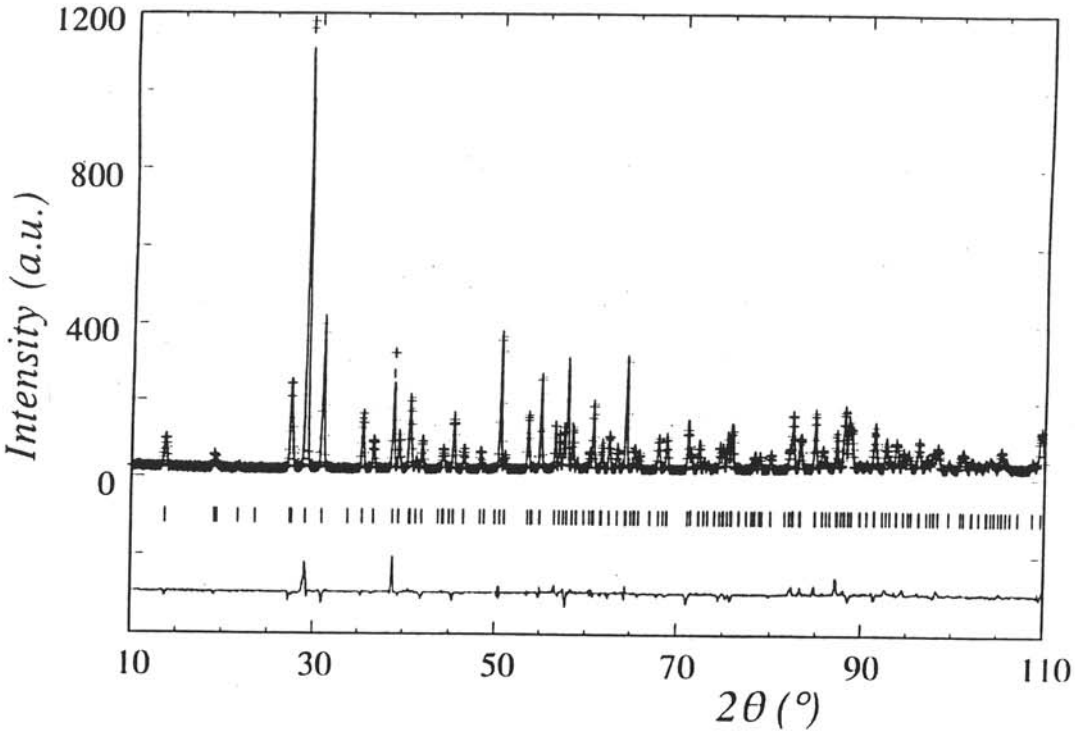


Fig. 82 :
Diagrammes de diffraction de neutrons observé, calculé et leur différence pour U_2Ni_2Sn à 300 K.

Tableau XXX :
Données cristallographiques déduites de l'analyse Rietveld du diagramme de diffraction des neutrons de U_2Ni_2Sn obtenu à 300 K.

Atome	Site	x	y	z	B_{iso} (Å^2)
U	4h	0,1739(2)	0,6739(2)	0,5	0,65(3)
Ni	4g	0,3750(2)	0,8750(2)	0	0,84(2)
Sn	2a	0	0	0	0,70(4)

- Groupe d'espace P4/mbm
- a = 7,2690(2) Å
- c = 3,6929(1) Å

Tableau XXXI :
Distances interatomiques relatives à U_2Ni_2Sn.

U-4U = 3,799(1) Å	Ni-4U = 2,873(1)Å	Sn-8U = 3,260(1) Å
U-2U = 3,693(1) Å	Ni-2U = 2,772(1) Å	
U-1U = 3,575(1) Å		
U-4Sn = 3,260(1) Å	Ni-2Sn = 2,873(1) Å	Sn-2Sn = 3,693(1) Å
U-4Ni = 2,873(1) Å	Ni-2Ni = 3,693(1) Å	Sn-4Ni = 2,873(1) Å
U-2Ni = 2,772(1) Å	Ni-1Ni = 2,570(1) Å	

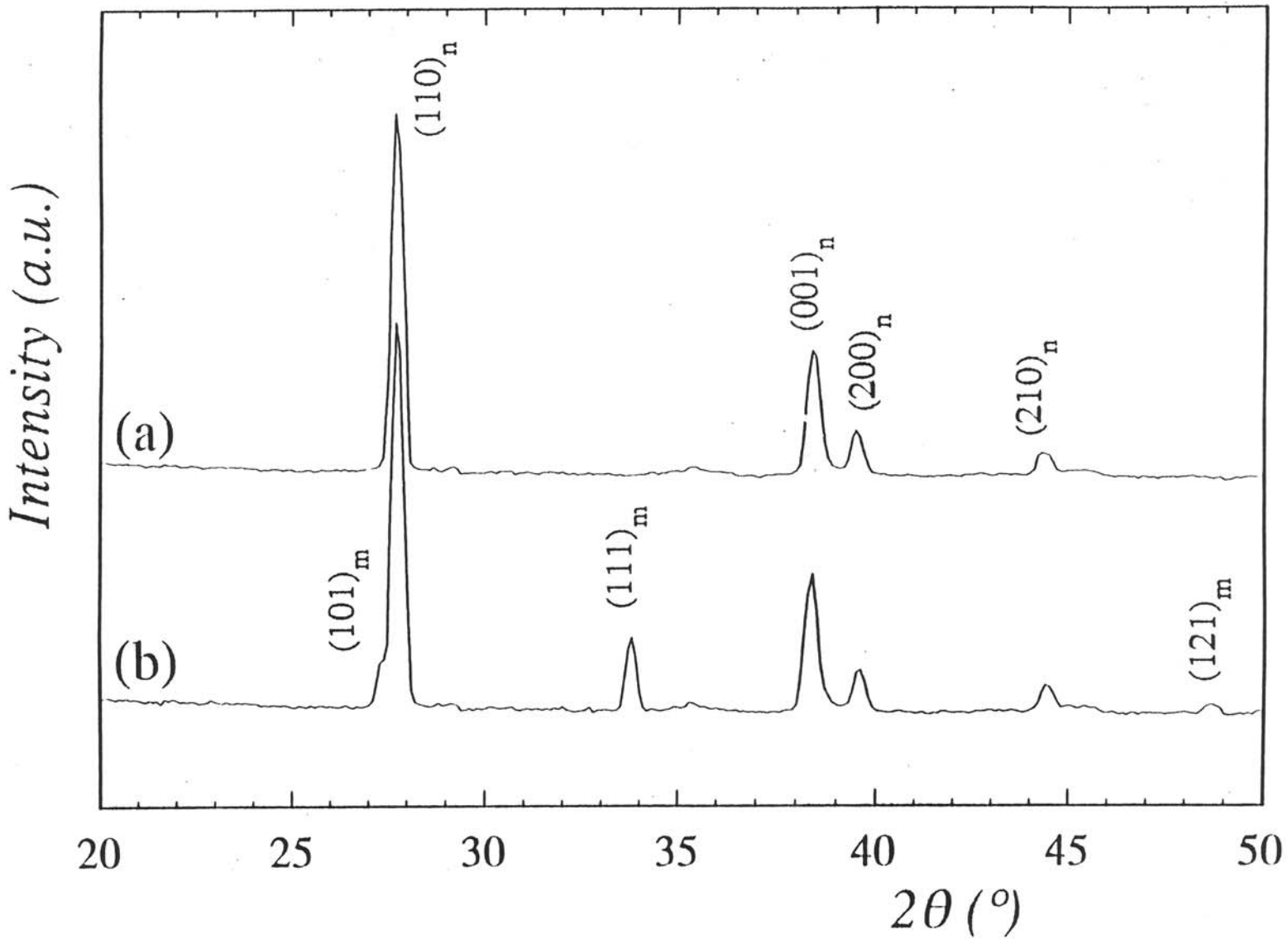


Fig. 83 a et b :
Diagramme de diffraction des neutrons de U_2Ni_2Sn, enregistré à 36 K (a) et 1,5 K (b).

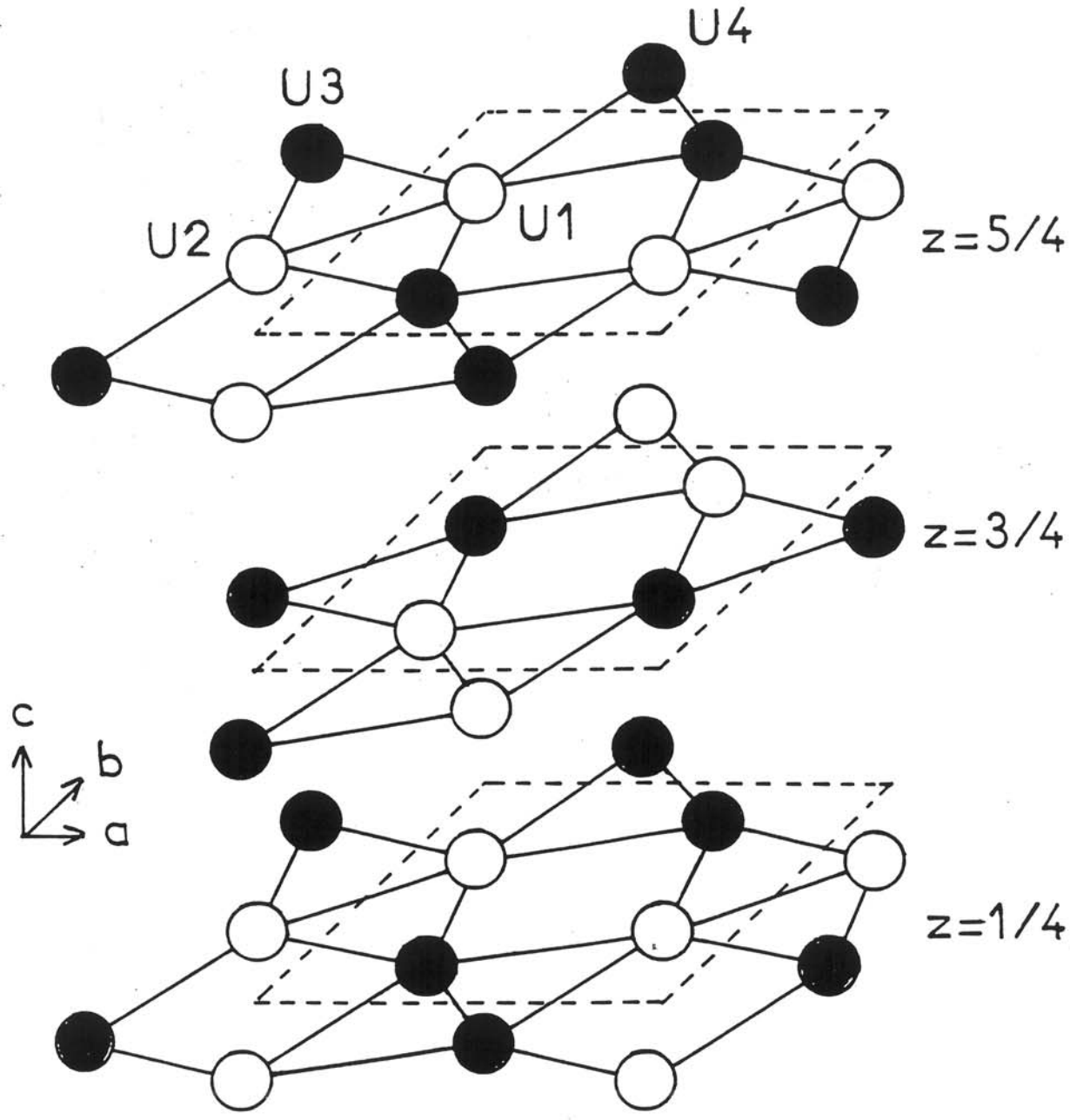


Fig. 84 :
Structure magnétique de U_2Ni_2Sn
(les moments magnétiques portés par l'uranium sont situés dans le plan (a, b). Les atomes de couleur identique ont leurs moments alignés dans la même direction).

Dans cette structure magnétique, les atomes d'uranium constituent deux types de prismes. Le premier est un prisme quadratique [U_8] au sein duquel tous les couplages sont de nature antiferromagnétique. Le second correspond au prisme trigonal [U_6] pour lequel on observe un couplage ferromagnétique et deux antiferromagnétiques.

La valeur du moment magnétique porté par l'uranium (1,05 μ_B à 1,5 K) est faible comparée aux valeurs calculées pour un état trivalent (3,27 μ_B) et tétravalent (3,20 μ_B) de l'uranium. Ce résultat pourrait être associé à la présence d'hybridations 5f-5f et 5f-n(spd) coordinats dans U_2Ni_2Sn. En effet, les plus courtes distances uranium-uranium (d_{U-U} = 3,57 Å) ne sont que très légèrement supérieures à la limite de Hill. Le tableau XXXI montre que les distances uranium-nickel dans ce composé sont courtes (2,77 Å). De telles valeurs comparables à celles relevées dans les stannures UNiSn (d_{U-Ni} = 2,764 Å) et UNi_2Sn (d_{U-Ni} = 2,797 Å) suggèrent que l'hybridation 5f(U)-3d(Ni) peut conduire à une réduction du moment magnétique porté par l'uranium.

La figure 85 montre que la variation thermique des deux raies nucléaires (001) et (200) est différente entre 36 K et 1,5 K. En effet, lorsque la température décroît, le paramètre a diminue tandis que le paramètre c augmente. Ce résultat pourrait être en relation avec la nature des couplages magnétiques existant dans un même plan (a, b) (ferro et antiferro) ou entre deux plans (a, b) successifs (antiferro).

Les spectres Mössbauer de ^{119}Sn relatifs à U_2Ni_2Sn sont donnés, pour certaines températures, à la figure 86. Les principaux paramètres Mössbauer déduits de l'analyse de ces spectres sont rassemblés au tableau XXXII. A 4,2 K, dans le domaine antiferromagnétique, le spectre ne présente pas d'élargissement. La résultante du champ magnétique transféré sur l'étain par les moments portés par l'uranium est donc nulle, ce qui est conforme à la structure magnétique déterminée par diffraction de neutrons.

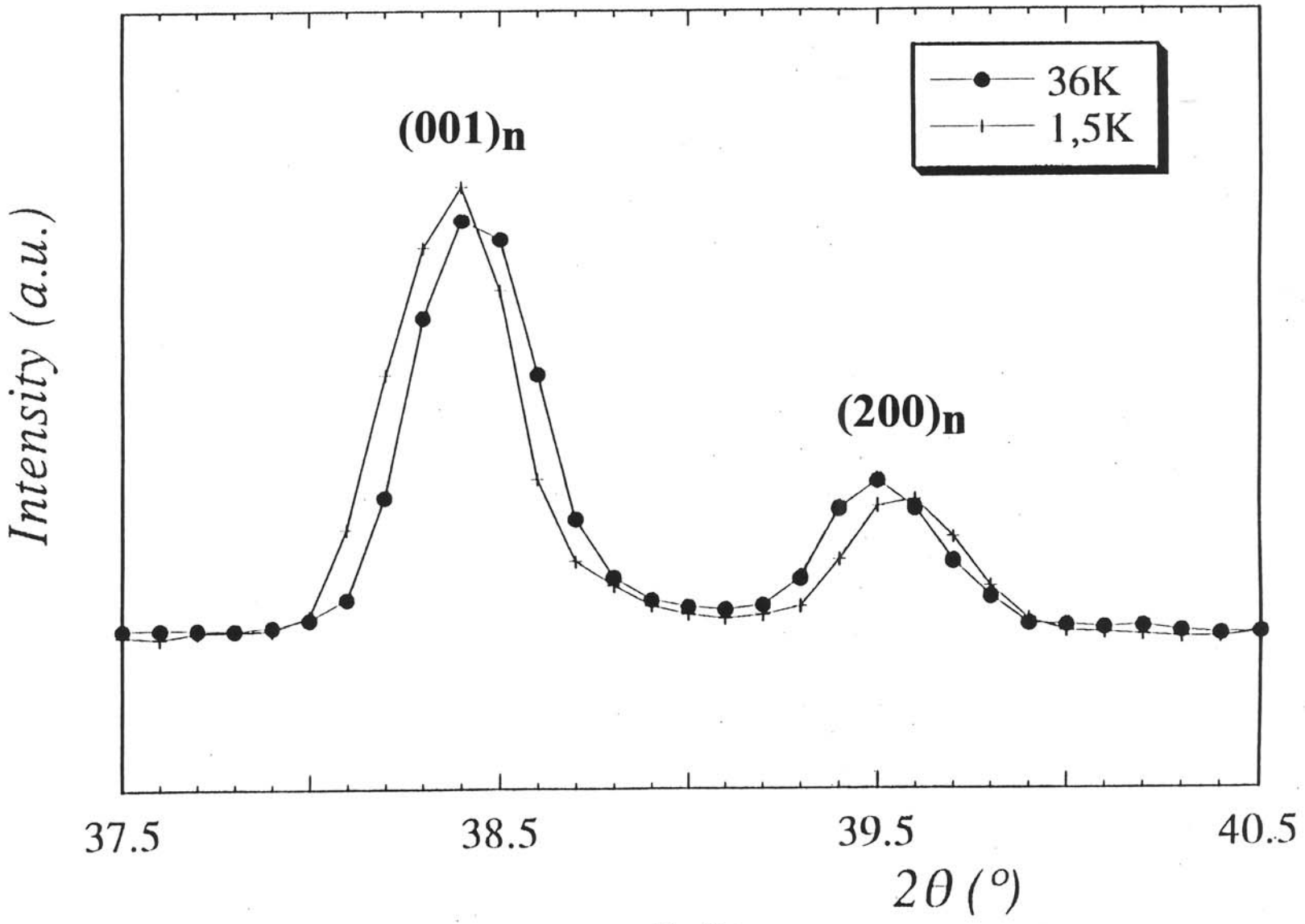


Fig. 85 :
Comparaison de la position en 2θ des raies (001) et (200) pour les spectres neutrons à 36 K et 1,5 K.

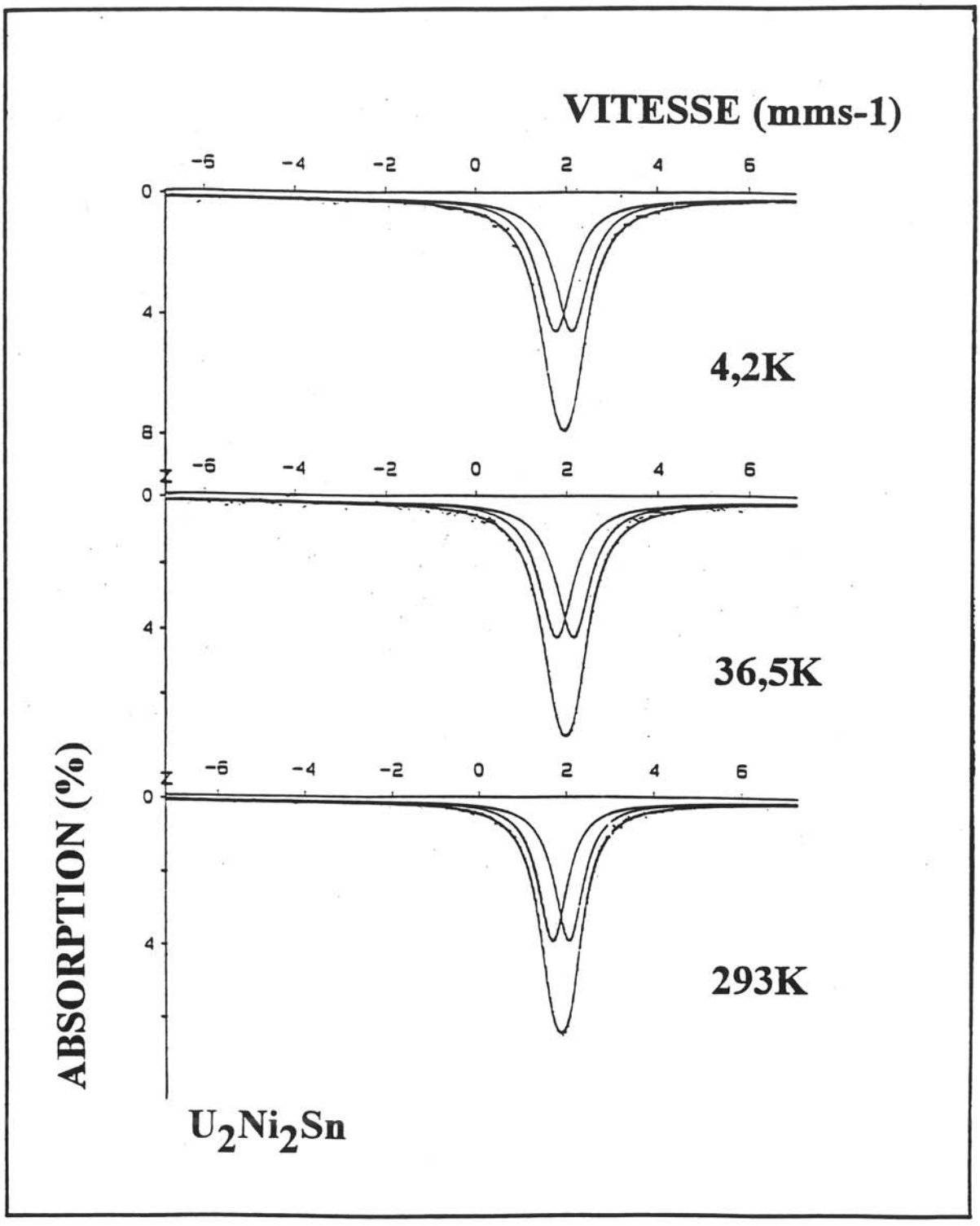


Fig. 86 :
Spectres Mössbauer sur ^{119}Sn relatifs à U_2Ni_2Sn enregistrés à différentes températures.

Tableau XXXII:
Paramètres Mössbauer pour U_2Ni_2Sn.

	Paramètres Mössbauer		
T(K)	I.S. (mms^{-1})	Q.S. (mms^{-1})	Γ (mms^{-1})
293 K	1,86(1)	0,37(1)	0,81(1)
36,5 K	1,94(1)	0,36(1)	0,91(1)
4,2 K	1,93(1)	0,35(1)	0,92(1)

Il est intéressant de souligner qu'à 4,2 K, le spectre Mössbauer de U_2Rh_2Sn (Fig. 87) présente une allure identique à celui obtenu à la température ambiante, ce qui suggère que U_2Rh_2Sn pourrait présenter une structure magnétique identique à celle de U_2Ni_2Sn.

III - B - 4 - U_2Pt_2Sn

La susceptibilité magnétique de U_2Pt_2Sn passe par un maximum au voisinage de 12 K (Fig. 88). Il semble être corrélé à l'apparition d'un ordre antiferromagnétique. Mais étant donné les problèmes de cristallochimie déjà signalés dans la préparation de ce stannure (domaine d'homogénéité, changement des paramètres cristallins après que l'échantillon ait été recuit), il parait difficile d'aller plus loin dans l'interprétation de ses propriétés physiques. Une étude plus détaillée concernant sa cristallochimie sera nécessaire.

L'échantillon de U_2Ir_2Sn présente des traces d'impuretés ferromagnétiques. Dans ces conditions, l'étude de ses propriétés physiques ne sera pas abordée dans ce travail.

III - B - 5 - $U_2Pd_{2+x}Sn_{1-x}$: évolution de la température de Néel avec la composition

Des études précédentes ont montré l'existence de composés binaires RE_3Pd_2 (avec RE = Gd, Dy, Ho, Er) [54] cristallisant comme U_2Pd_2Sn dans une structure quadratique de type U_3Si_2. Il était donc intéressant de vérifier si l'uranium pouvait se substituer à l'étain dans la solution solide $U_{2+y}Pd_2Sn_{1-y}$.

Nous avons donc préparé l'échantillon de composition nominale 2,5 U + 2 Pd + 0,5 Sn. Une analyse par microsonde électronique révèle que celui-ci est un mélange contenant principalement le nouveau stannure $U_2Pd_{2,4}Sn_{0,6}$ et de l'uranium. Ce résultat suggère

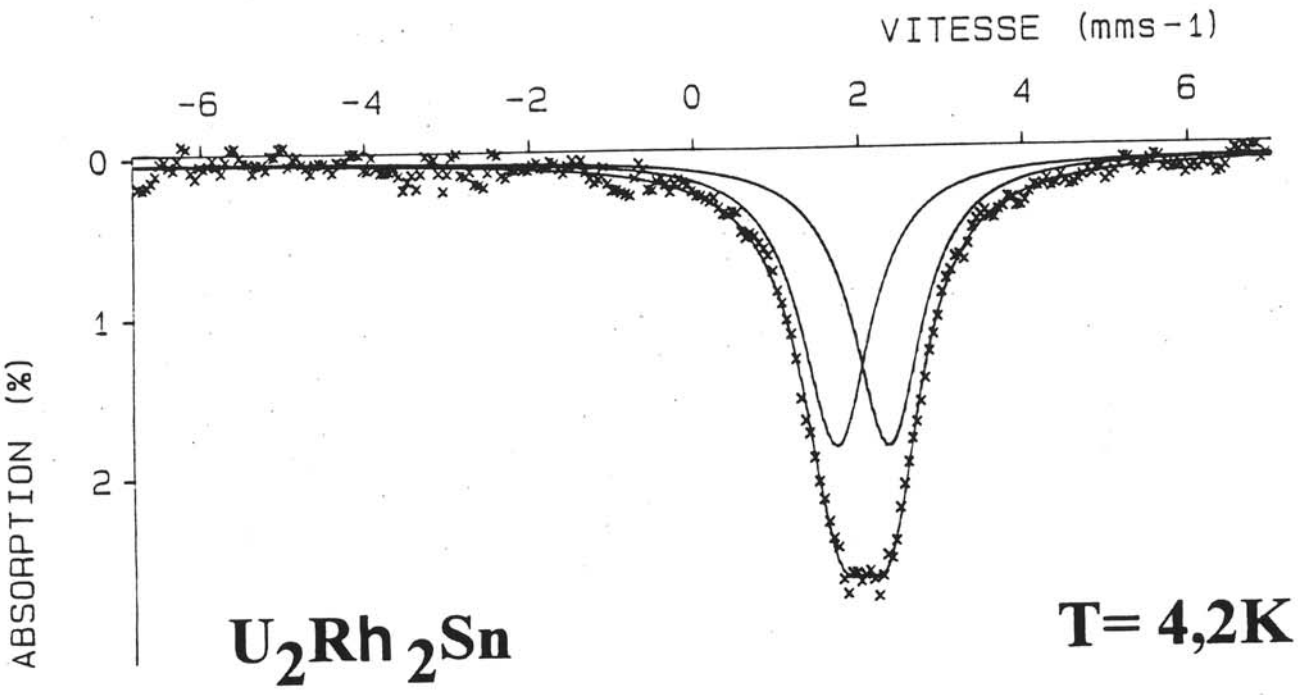


Fig. 87 :
Spectre Mössbauer sur ^{119}Sn de U_2Rh_2Sn enregistré à 4,2 K.

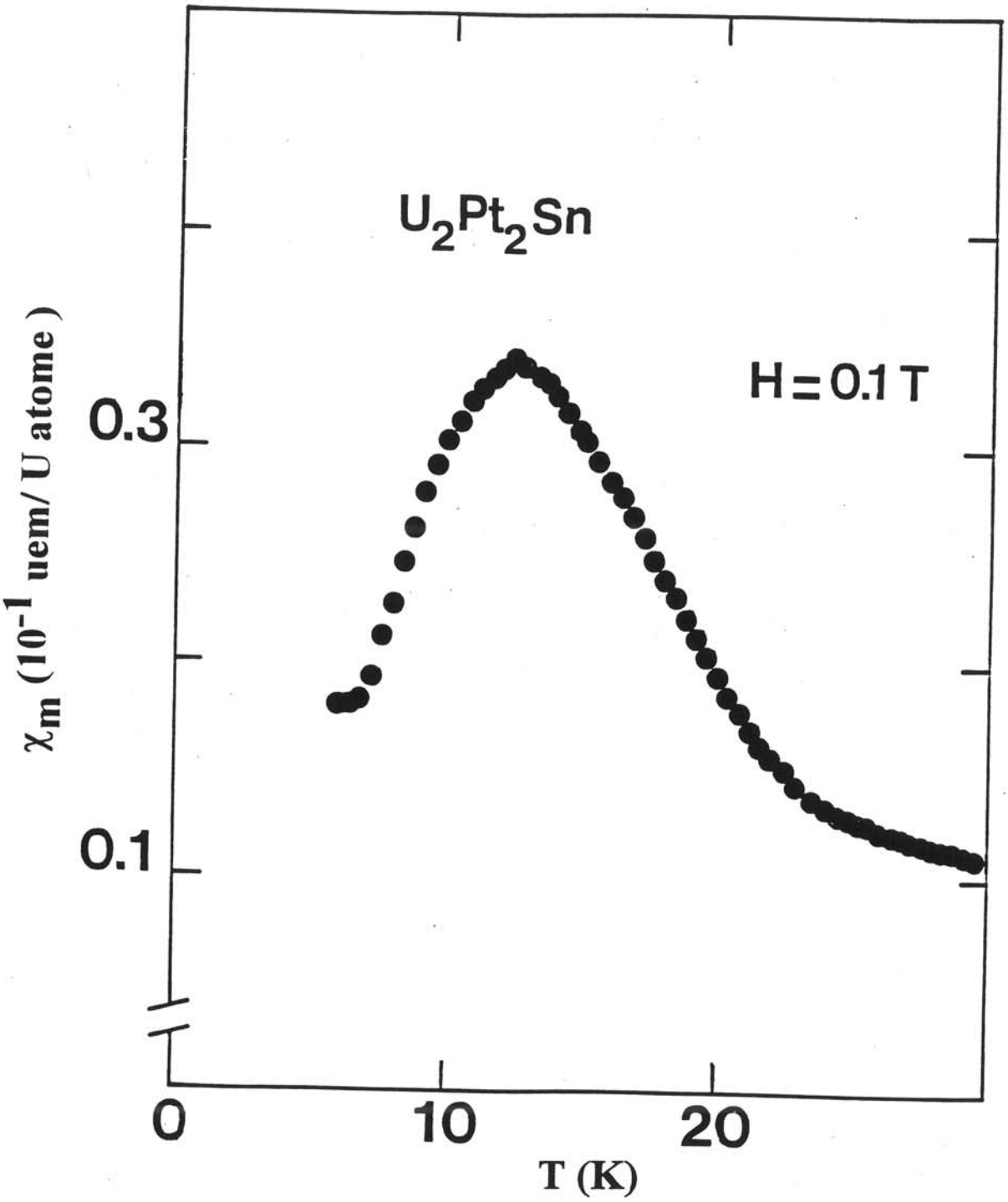


Fig. 88 :
Variation thermique de la susceptibilité magnétique de U_2Pt_2Sn.

l'existence de la solution solide $U_2Pd_{2+x}Sn_{1-x}$. Celle-ci a été préparée pour diverses compositions (Tableau XXXIII). L'analyse par microsonde électronique de l'échantillon $U_{1,92}Pd_{2,4}Sn_{0,68}$ de composition nominale 1,92 U + 2,4 Pd + 0,68 Sn montre la présence du stannure $U_2Pd_{2,44}Sn_{0,56}$ coexistant avec des traces de UPd_3. Ce résultat indique que la limite de la solution solide $U_2Pd_{2+x}Sn_{1-x}$ est obtenue pour x = 0,44.

Ces données nous ont permis de déterminer le diagramme de phase partiel du système uranium-palladium-étain pour de faibles compositions en étain (Fig. 89). Les trois composés ternaires connus à ce jour UPdSn, UPd_2Sn et U_2Pd_2Sn ainsi que le composé binaire UPd_3 y sont représentés. La région de composition A correspond à un équilibre entre la solution solide $U_2Pd_{2+x}Sn_{1-x}$ et l'uranium, alors que dans la région B le stannure $U_2Pd_{2,44}Sn_{0,56}$ coexiste avec UPd_3 et l'uranium.

Pour tout le domaine de composition $0 \leq x \leq 0,44$, les stannures $U_2Pd_{2+x}Sn_{1-x}$ adoptent la structure quadratique de type U_2Fe_2Sn [57]. Dans celle-ci et pour x = 0, le palladium occupe le centre d'un prisme à base triangulaire [U_6], tandis que l'étain occupe le centre d'un prisme quadratique [U_8]. Pour $0 \leq x \leq 0,44$, l'étain est remplacé par le palladium au centre du prisme [U_8]. Les deux environnements de l'uranium autour des atomes de palladium dans cette solution solide ressemblent à ceux des atomes de terres rares dans les familles de composés binaires RE_3Pd_2 et REPd. Le palladium occupe de manière similaire le centre d'un prisme à base triangulaire [RE_6] dans les composés RE_3Pd_2 (Re = Gd, Dy, Ho, Er), alors qu'il est au centre d'un prisme [RE_8] dans les composés REPd (RE = Dy, Ho; Er) de structure cubique type CsCl [54].

Les paramètres cristallins de la solution solide $U_2Pd_{2+x}Sn_{1-x}$ varient linéairement avec la composition (Tableau XXXIV). Le paramètre c augmente avec x tandis que le paramètre a diminue (Fig. 90). L'existence dans ces stannures d'un sous-réseau (Pd, Sn) perpendiculaire à l'axe $\vec{c}$ permet d'expliquer la variation du paramètre a. En effet, le remplacement de l'étain (r_{Sn} = 1,623 Å) par le palladium de rayon métallique plus faible (r_{Pd} = 1,376 Å) conduit à une

Tableau XXXIII :
Analyse chimique par microsonde électronique de quelques stannures $U_{2+y}Pd_2Sn_{1-y}$, $U_2Pd_{2+x}Sn_x$ et $U_vPd_tSn_u$.

N°	Composition nominale	Analyse microsonde				Phase parasite
		U (%)	Pd (%)	Sn (%)	Formules	
1	2 U + 2 Pd + 1 Sn	40,4(5)	40,5(5)	19,1(2)	U_2Pd_2Sn	
2	2, 05 U + 2,05 Pd + 0,9 Sn	41,0(5)	40,5(5)	18,4(2)	$U_{2,08}Pd_{2,06}Sn_{0,94}$	
3	2,5 U + 2 Pd + 0,5 Sn	38,5(5)	48,0(5)	13,4(2)	$U_2Pd_{2,4}Sn_{0,6}$	U
4	2 U + 2,1 Pd + 0,9 Sn	40,6(5)	42,5(5)	16,9(2)	$U_2Pd_{2,1}Sn_{0,9}$	
5	1,92 U + 2,4 Pd + 0,68 Sn	39,5(5)	48,1(5)	12,4(2)	$U_2Pd_{2,44}Sn_{0,56}$	UPd_3
6	2 U + 2,25 Pd + 0,75 Sn				$U_2Pd_{2,25}Sn_{0,75}$	

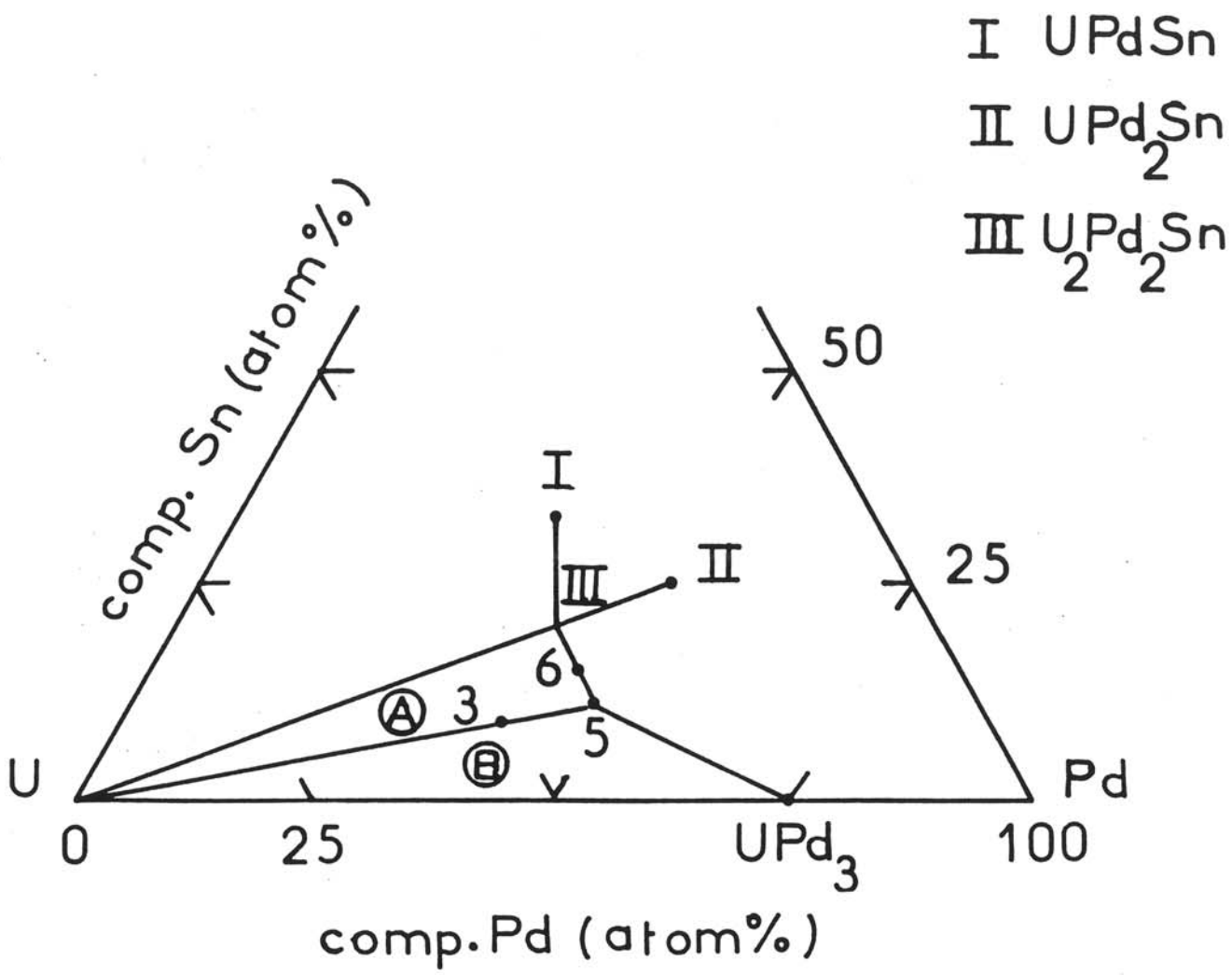


Fig. 89 :
Diagramme de phases partiel du système uranium - palladium - étain.

Tableau XXXIV :
Données cristallographiques relatives aux stannures $U_2Pd_{2+x}Sn_{1-x}$.

x	Paramètres			Distances interatomiques (Å)		
	a (Å)	c (Å)	V (Å^3)	d_{U-U}	d_{U-Pd}	$d_{U-(Sn, Pd)}$
0	7,595(2)	3,799(1)	219,14	[2] x 3,799 [4] x 3,976 [1] x 3,706	[2] x 2,825 [4] x 3,013	[4] x 3,393
0,10	7,573(2)	3,827(1)	219,48	[2] x 3,827 [4] x 3,964 [1] x 3,695	[2] x 2,831 [4] x 3,016	[4] x 3,394
0,25	7,507(2)	3,884(1)	218,88	[2] x 3,884 [4] x 3,930 [1] x 3,663	[2] x 2,836 [4] x 3,019	[4] x 3,390
0,44	7,490(2)	3,938(1)	220,92	[2] x 3,938 [4] x 3,921 [1] x 3,654	[2] x 2,851 [4] x 3,032	[4] x 3,400

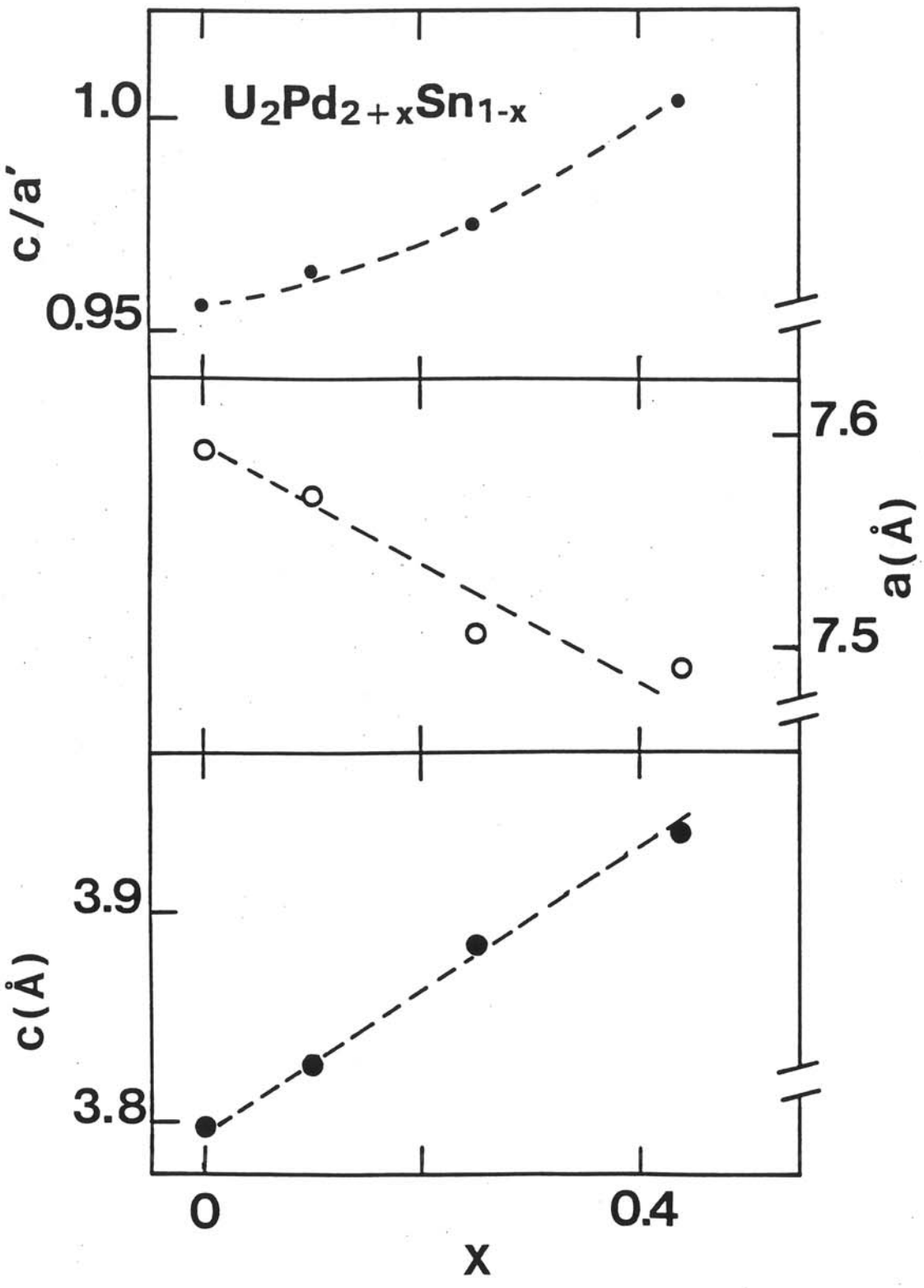


Fig. 90 :
Variation en fonction de la composition des paramètres cristallins des stannures $U_2Pd_{2+x}Sn_{1-x}$ (le rapport c/a' est défini dans le texte).

décroissance du paramètre a. Dans cette structure, les distances $d_{U-(Sn, Pd)}$ et d_{U-Pd} dépendent de l'évolution des deux paramètres a et c. La distance moyenne d_{U-Pd} augmente faiblement lorsque x croît tandis que la distance $d_{U-(Sn, Pd)}$ reste pratiquement constante dans tout le domaine de composition considéré (Fig. 91). La constance de ces distances, lorsque x augmente, qui est logique puisqu'en particulier l'étain occupe toujours le prisme $[U_8]$ induit que toute diminution du paramètre a doit être compensée par une augmentation de c.

Pour toutes les compositions, les distances d_{U-Pd} relatives au prisme $[U_6]$ sont relativement courtes (Tableau XXXIV). Elles varient de 2,825 Å à 2,851 Å et sont plus faibles que celles existantes pour UPdSn (d_{U-Pd} = 2,938 Å x 2) ou UPd_2Sn (d_{U-Pd} = 2,991). Ce résultat suggère que la force de l'hybridation 5f(U)-4d(Pd) est non négligeable dans le cas des stannures $U_2Pd_{2+x}Sn_{1-x}$. A l'inverse, les distances $d_{U-(Sn, Pd)}$ à l'intérieur du prisme $[U_8]$ sont supérieures à celles relevées dans USn_3 (d_{U-Sn} = 12 x 3,271 Å) et UPdSn (d_{U-Sn} = 3,147 Å). En revanche, les distances U-U sont supérieures à la limite de Hill, ce qui suggère l'absence de recouvrement direct de type 5f-5f (Tableau XXXIV).

Une étude par résonance Mössbauer de ^{119}Sn a été réalisée à la température ambiante sur ces stannures $U_2Pd_{2+x}Sn_{1-x}$. Tous les spectres, rassemblés à la figure 92, ont pu être paramétrés par un doublet quadrupolaire tenant compte de la symétrie quadratique du site de l'étain. Les divers paramètres Mössbauer relatifs à ces spectres sont reportés au tableau XXXV.

Les valeurs des déplacements isomériques proches de 1,9 mms^{-1} sont identiques à celles relevées pour certains composés ternaires à base d'uranium, tels que UPdSn [21] et les stannures de la famille U_2M_2Sn [45]. L'absence de variation significative de I.S. avec la composition indique que l'état électronique de l'étain est peu modifié lors du remplacement de l'étain par le palladium. A l'inverse, l'éclatement quadrupolaire montre une dépendance en fonction de la composition. Lorsque le taux de palladium augmente, une diminution de la valeur de l'éclatement quadrupolaire est observée puisque l'environnement $[U_8]$ autour de

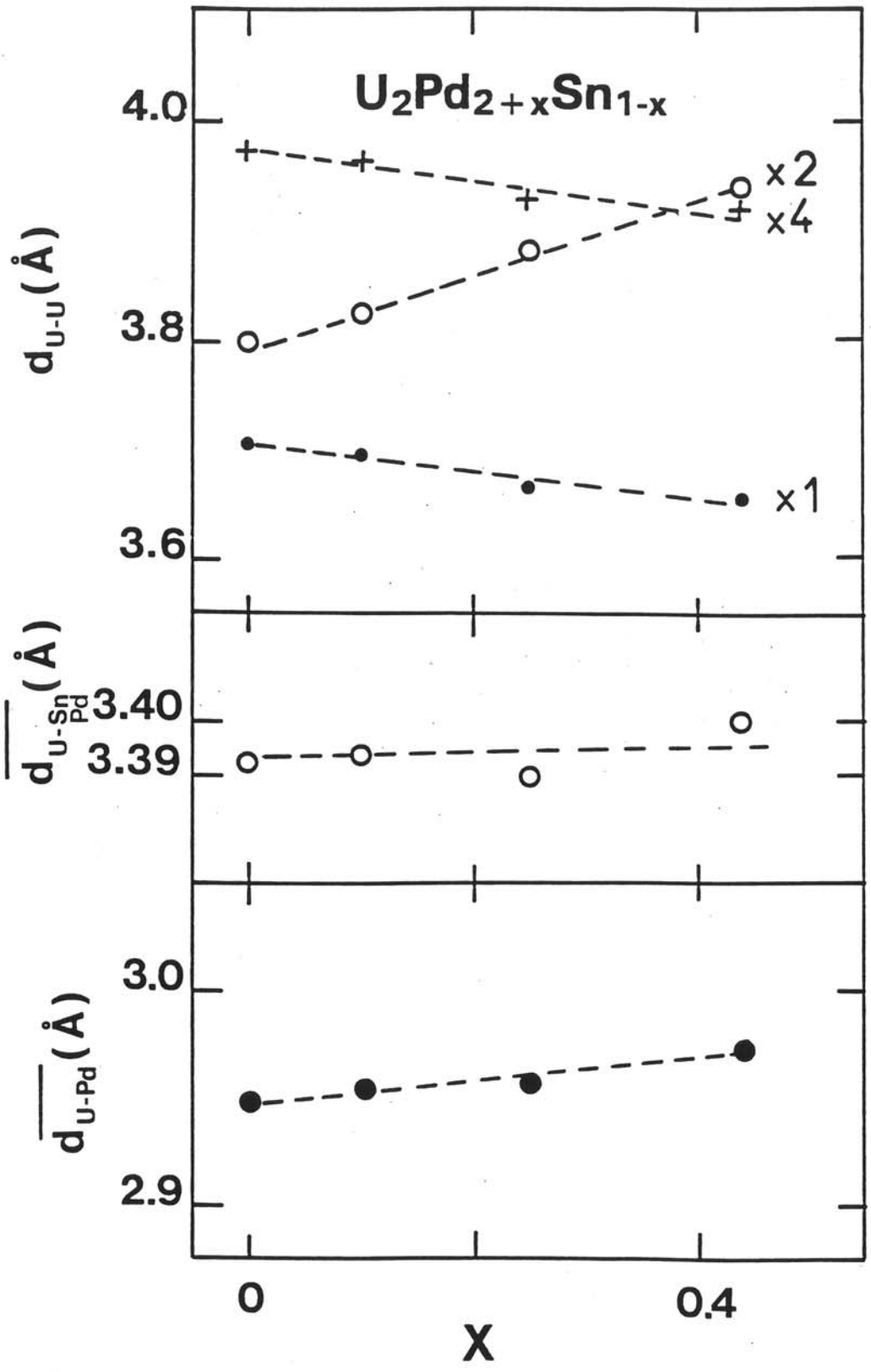


Fig. 91 :
Variation en fonction de la composition des distances U-U, des distances moyennes U-Pd et U-(Sn-Pd) dans les stannures $U_2Pd_{2+x}Sn_{1-x}$.

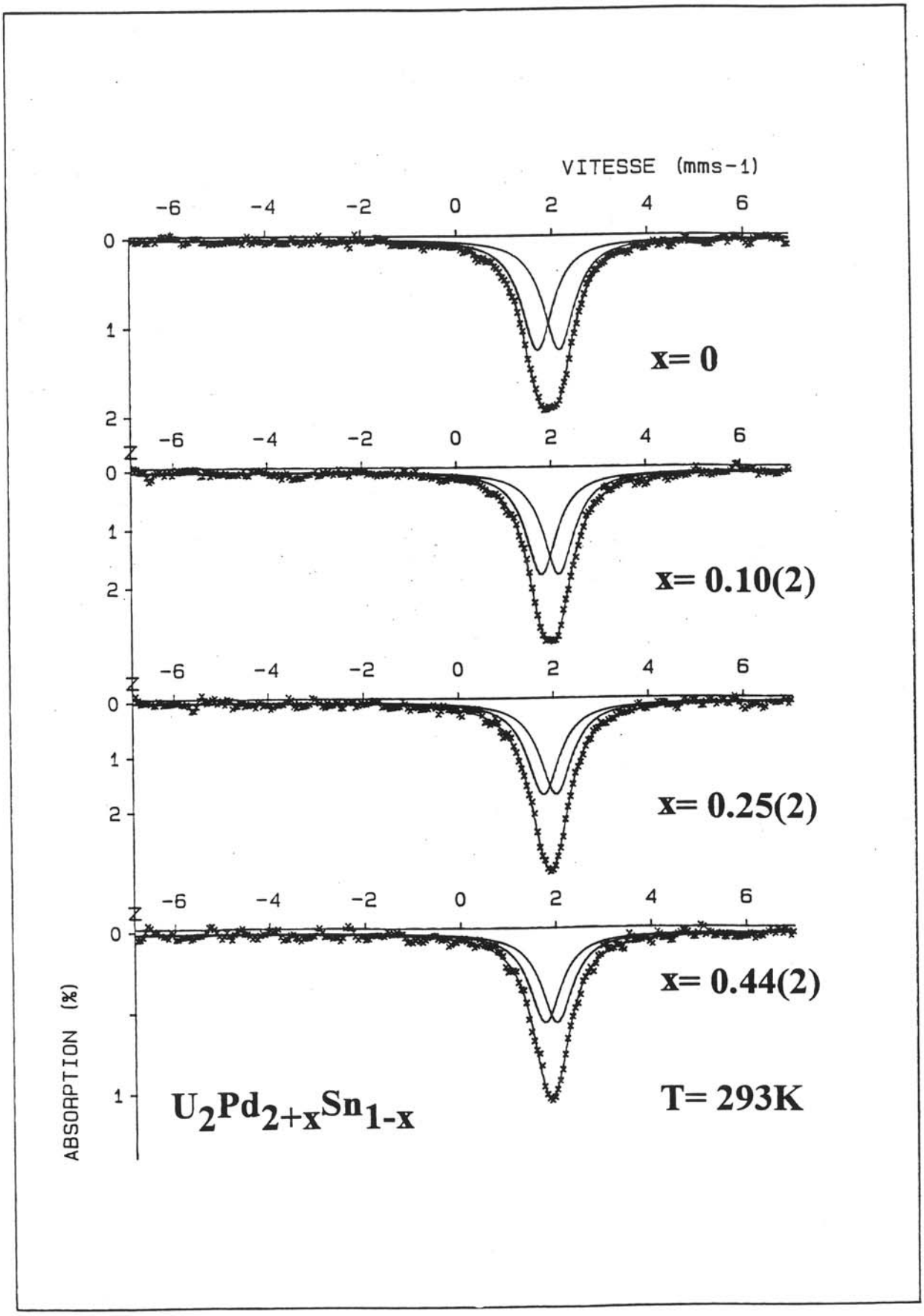


Fig. 92 :
Spectres Mössbauer sur ^{119}Sn des stannures $U_2Pd_{2+x}Sn_{1-x}$ à 293 K.

Tableau XXXV :
Paramètres magnétiques et Mössbauer (à 300 K et à 4,2 K(*))
des stannures $U_2Pd_{2+x}Sn_{1-x}$.

x	Données magnétiques			c/a'	Données Mössbauer			
	μ_{eff} (μ_B/U)	θp (K)	T_N (K)		I.S. (mm/s)	Q.S. (mm/s)	Γ (mm/s)	H_{hf} (T)
0	3,10(5)	- 100	42(1)	0,956	1,908(9)	0,452(9)	0,797(13)	--
0,10(2)	3,14(5)	- 112	38(1)	0,965	1,969(14) * 2,01	0,364(14)	0,801(14)	-- 0,56
0,25(2)	3,02(5)	- 120	20(1)	0,988	1,912(25) * 1,93	0,269(25)	0,831(22)	-- 1,26
0,44(2)	3,14(5)	- 100	13(1)	1,004	1,887(34) * 1,93	0,248(34)	0,809(28)	-- 1,54

l'étain tend à former un cube, provoquant ainsi une diminution du gradient du champ électrique au site de l'étain. Ce résultat est corroboré par la variation du rapport c/a' en fonction de x (Fig. 90). La symétrie du prisme [U_8] peut être définie par sa hauteur c et par la longueur du côté de sa base a'. Lorsque le taux de palladium augmente dans la solution solide $U_2Pd_{2+x}Sn_{1-x}$, le rapport c/a' tend vers 1, ce qui induit une diminution de l'éclatement quadrupolaire. Un tel résultat est similaire à celui observé dans le cas des stannures U_2M_2Sn pour lesquels une variation linéaire de QS = f(c/a') a pu être mise en évidence (Fig. 74).

Pour toutes les compositions, la variation thermique de l'inverse de la susceptibilité magnétique suit une loi de Curie-Weiss au-dessus de 100 K (Fig. 93). Un paramétrage des courbes $\chi_m^{-1} = f(T)$ conduit aux valeurs de μ_{eff} et θ_p données au tableau XXXV. μ_{eff} est voisin de 3,1 μ_B ;. ceci montre que dans le domaine paramagnétique, l'état électronique de l'uranium est peu influencé lors du remplacement de l'étain par le palladium.

Des mesures de susceptibilité magnétique réalisées entre 4,2 K et 50 K (Fig. 94) font apparaître, pour x = 0 et 0,10, un maximum très marqué, caractéristique d'un ordre antiferromagnétique, situé respectivement à 42(1) K et 38(1) K. En revanche, pour x = 0,25, un maximum plus large centré autour de 20 K est observé. D'autre part, la susceptibilité magnétique pour x = 0,44 tend vers une saturation autour de 14-20 K, puis décroît très légèrement lors de l'apparition de l'ordre antiferromagnétique. Le comportement de ce dernier stannure entre 14 K et 20 K est certainement dû à une forte compétition entre les interactions de type Kondo et les interactions de type R.K.K.Y.

La température de Néel de la solution solide $U_2Pd_{2+x}Sn_{1-x}$ diminue donc fortement lorsque x augmente (Tableau XXXV). Les interactions indirectes de type R.K.K.Y étant très sensibles aux distances interatomiques U-U ainsi qu'au nombre d'électrons de conduction, le remplacement de l'étain par le palladium joue un rôle important sur l'évolution de la température de Néel. Dans la structure adoptée par ces stannures, les atomes d'uranium forment un réseau tridimensionnel. En effet, les distances U-U le long de l'axe $\vec{c}$ et dans le plan

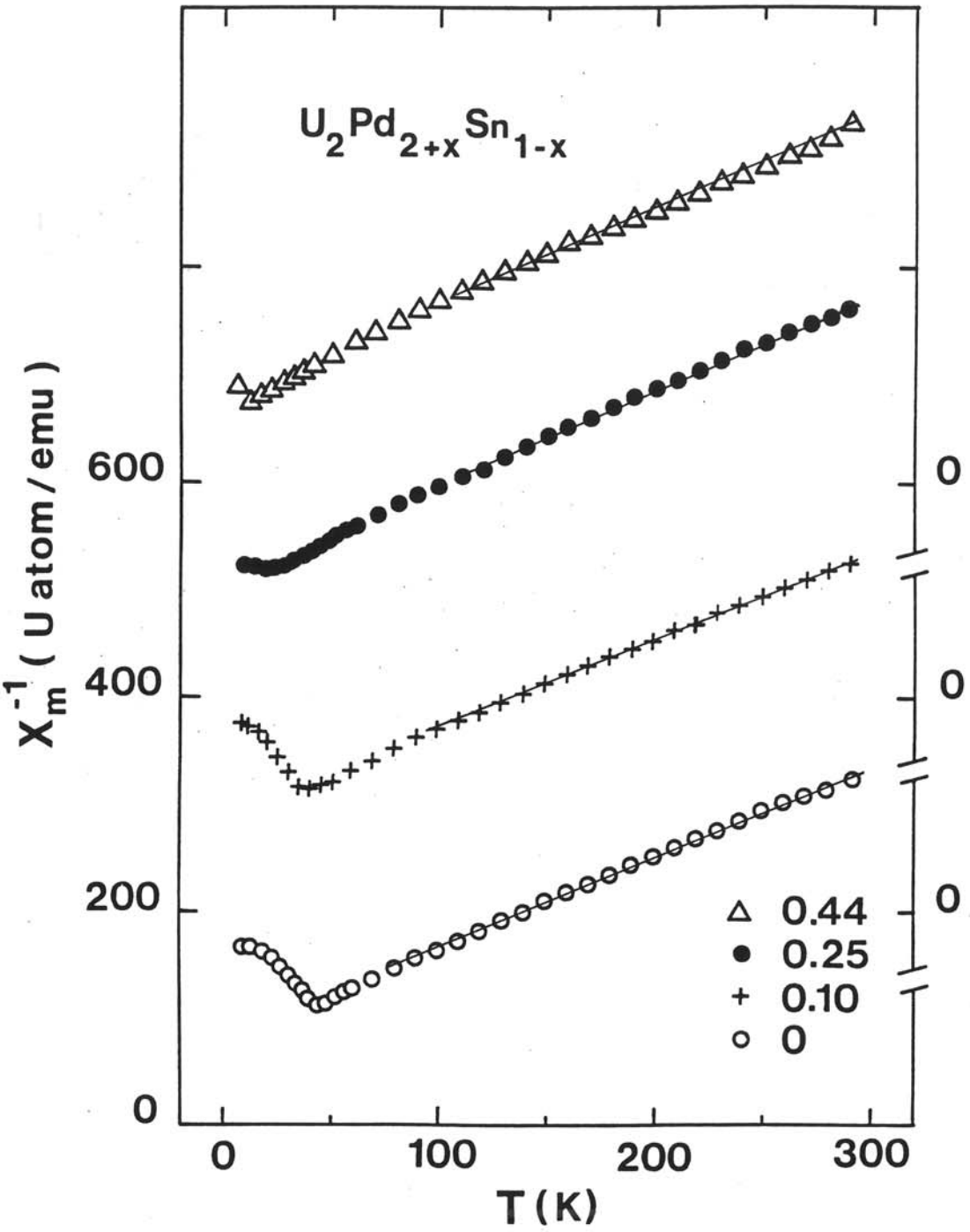


Fig. 93 :
Variation thermique de l'inverse de la susceptibilité magnétique des stannures $U_2Pd_{2+x}Sn_{1-x}$.

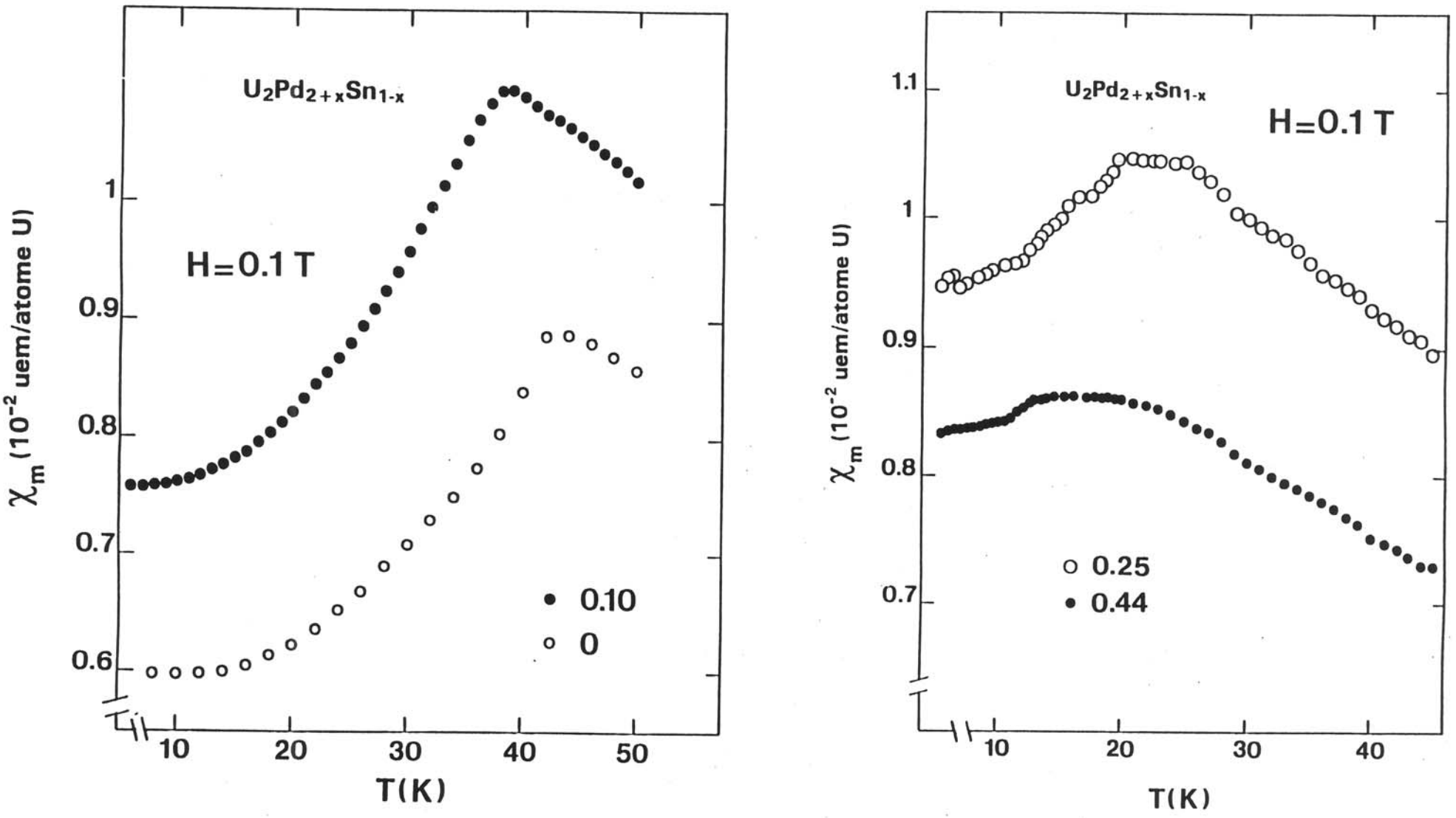


Fig. 94 :
Variation thermique de la susceptibilité magnétique des stannures $U_2Pd_{2+x}Sn_{1-x}$.

(a, b) sont du même ordre de grandeur (Tableau XXXIV et Fig. 91). La température de Néel va donc dépendre de la valeur de ces deux distances qui gouvernent en partie les interactions magnétiques d'échange. La température T_N varie linéairement, mais de manière opposée, avec les distances moyennes uranium-uranium dans le plan (a, b) et le long de l'axe $\vec{c}$ (Fig. 95). Les hautes températures de T_N sont favorisées par les plus grandes distances U-U dans le plan (a, b) et par les plus faibles distances le long de l'axe $\vec{c}$. Il est intéressant de noter que ces deux distances moyennes sont pratiquement identiques pour x = 0,25. Ce fait pourrait entraîner un changement de structure magnétique, liée à la composition, dans ces stannures $U_2Pd_{2+x}Sn_{1-x}$.

Pour x = 0 et 0,10, la résistivité électrique est pratiquement indépendante de la température au-dessus de 60 K, puis décroît brutalement au voisinage de la température de Néel (Fig. 96). Cette variation est attribuable à des effets de cohérence lors de l'établissement de l'ordre antiferromagnétique. En ce qui concerne la variation thermique de la résistivité électrique de $U_2Pd_{2,44}Sn_{0,56}$, plusieurs remarques peuvent être faites (Fig. 96) :

- elle augmente légèrement entre 290 K et 140 K,
- elle présente une courbure négative vers 100 K,
- elle tend vers une saturation autour de 20-30 K
- puis chute brutalement près de la température d'ordre antiferromagnétique.

Le comportement de la résistivité électrique de ce stannure dans le domaine paramagnétique est caractéristique de composés pour lesquels les fluctuations de type Kondo deviennent prédominantes tels que UPt_3, UCd_{11} et U_2Rh_2Sn cité dans ce travail. Il semble que pour la solution solide $U_2Pd_{2+x}Sn_{1-x}$ l'augmentation de la concentration en palladium favorise les interactions de type Kondo. Ce qui se traduit, pour x = 0,44, par l'apparition d'un large maximum dans la susceptibilité magnétique au dessus de T_N.

Les spectres Mössbauer de ^{119}Sn, enregistrés à 4,2 K, révèlent la présence d'un champ magnétique transféré sur l'étain (Fig. 97). Ceci est corrélé à l'apparition d'un ordre antiferromagnétique dans le sous-réseau formé par les atomes d'uranium. Le tableau XXXV et

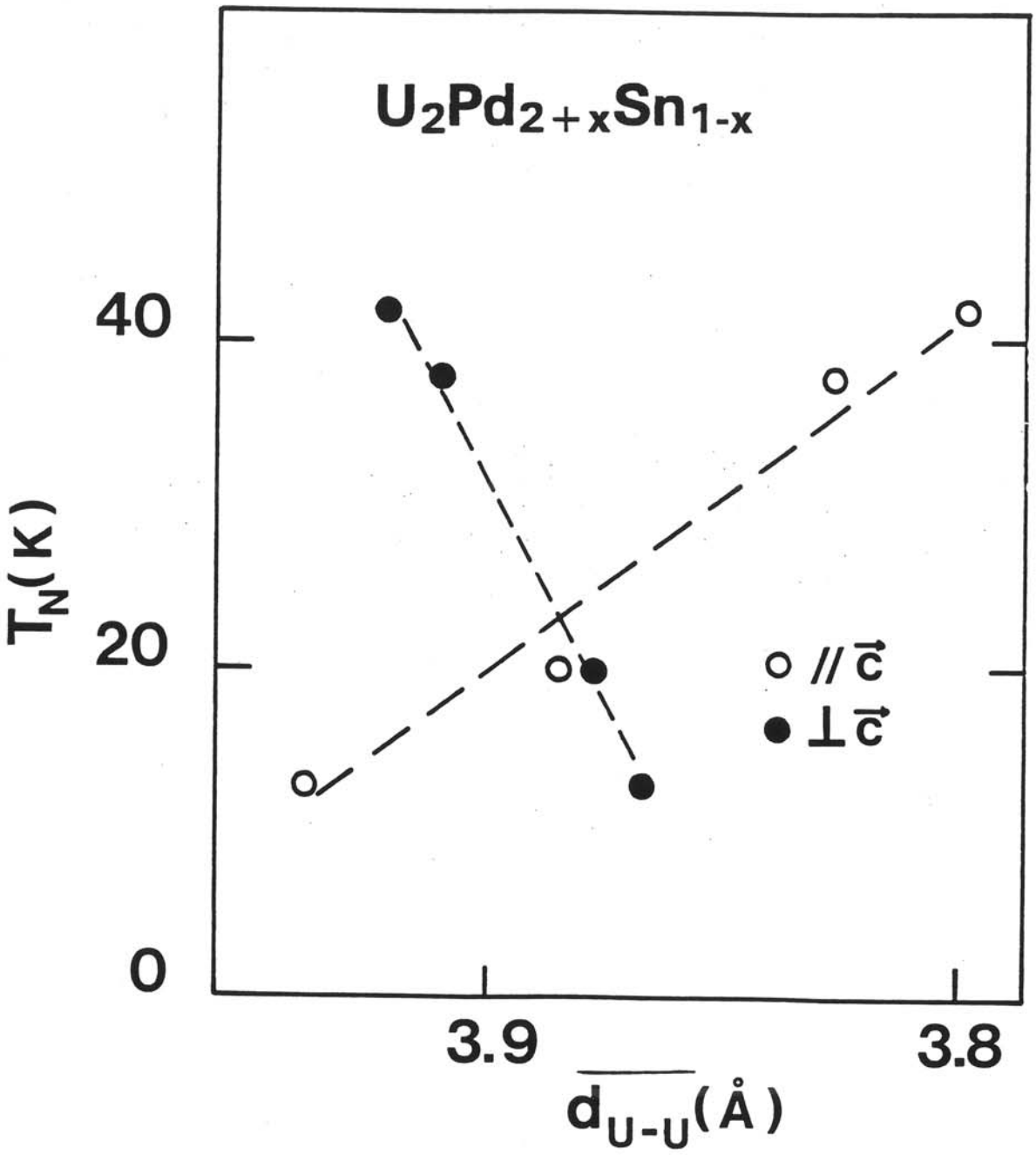


Fig. 95 :
Variation de la température de Néel (T_N) en fonction des distances moyennes U-U.

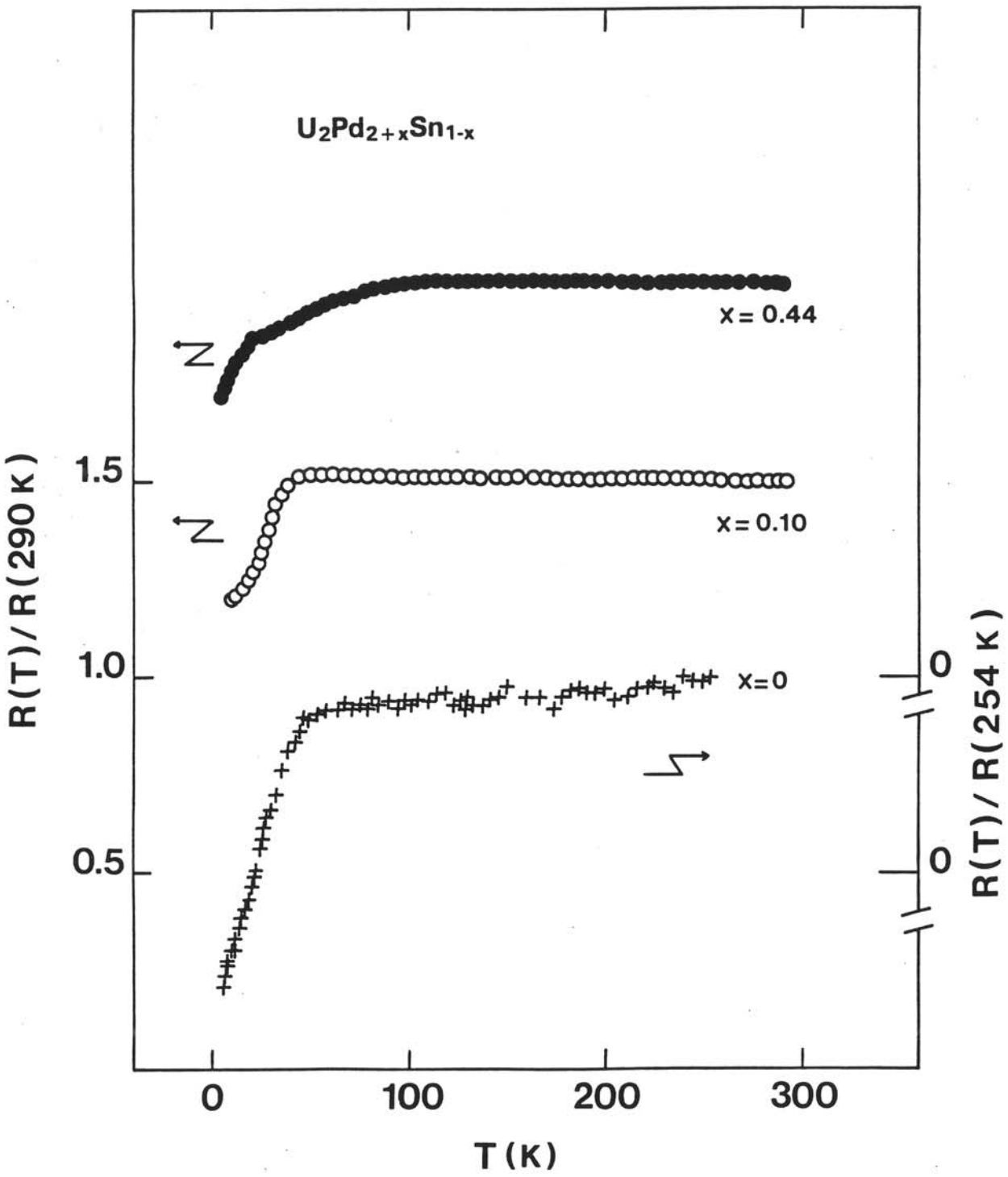


Fig. 96 :
Variation thermique de la résistivité réduite pour les stannures $U_2Pd_{2+x}Sn_{1-x}$.

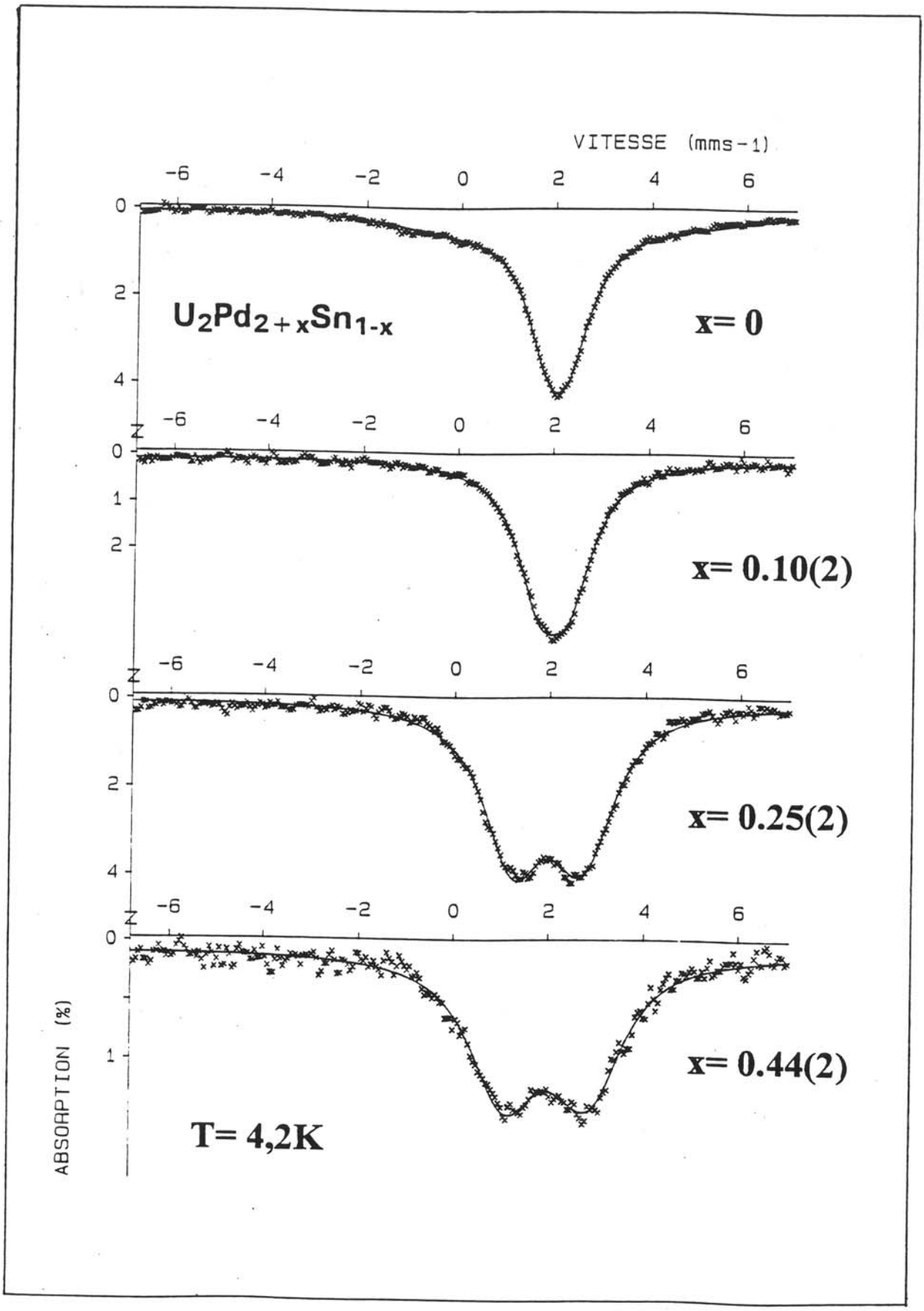


Fig. 97 :
Spectres Mössbauer sur ^{119}Sn des stannures $U_2Pd_{2+x}Sn_{1-x}$ à 4,2 K.

la figure 97 montrent que la valeur du champ transféré sur les noyaux d'étain augmente avec la concentration en palladium. Il semble donc que le remplacement de l'étain par le palladium induise des modifications dans la structure magnétique de ces composés ou dans la valeur du moment magnétique porté par l'uranium dans le domaine ordonné. Des études complémentaires, notamment par diffraction de neutrons, seront nécessaires pour expliquer l'augmentation du champ hyperfin mesuré par spectroscopie Mössbauer. Il est toutefois intéressant de noter que la structure magnétique des stannures $U_2Pd_{2+x}Sn_{1-x}$ doit certainement être différente de celle de U_2Ni_2Sn. En effet, cette dernière n'entraîne pas l'apparition de champ magnétique transféré au site de l'étain (Fig. 86).

III - B - 6 - Transition non magnétique → antiferromagnétique dans les stannures $U_2(Co_{1-x}Ni_x)_2Sn$

Dans le premier chapitre, nous avons signalé que, dans les composés intermétalliques à base d'uranium, les interactions magnétiques de type R.K.K.Y. et les interactions de type Kondo sont toujours en compétition. Ces deux types d'interaction étant gouvernés par le paramètre d'échange J_{cf} qui caractérise le couplage entre les électrons 5f et ceux de la bande de conduction, il est intéressant de modifier la valeur de J_{cf} afin de pouvoir mettre en évidence des transitions d'un comportement de type fluctuations de spins vers un état magnétiquement ordonné. Ainsi, par exemple, le remplacement du ruthénium par le rhodium dans le système $U(Ru_{1-x}Rh_x)_2Si_2$ conduit à un déplacement du niveau Fermi par augmentation du nombre d'électrons de conduction. L'accroissement de la concentration en rhodium provoque une diminution de la valeur J_{cf} entraînant une stabilisation de l'ordre antiferromagnétique [58]. De la même manière, nous nous sommes intéressés à l'étude de la transition d'un état non magnétique vers un état antiferromagnétique dans le système $U_2(Co_{1-x}Ni_x)_2Sn$.

La solution solide $U_2(Co_{1-x}Ni_x)_2Sn$ existe pour tout le domaine de composition $0 \leq x \leq 1$ et adopte la structure quadratique de type U_3Si_2. Les données cristallographiques relatives aux stannures $U_2(Co_{1-x}Ni_x)_2Sn$ sont reportés au tableau XXXVI. La figure 98 montre la variation, en fonction de la composition, des paramètres cristallins. Le paramètre c augmente continûment avec x, tandis que le paramètre a reste pratiquement constant pour $0 \leq x \leq 0,75$, puis diminue dans le domaine $0,75 < x \leq 1$. Comme nous l'avons déjà signalé, la prise en considération des rayons métalliques du cobalt (r_{Co} = 1,252 Å) et du nickel (r_{Ni} = 1,246 Å) ne permet pas d'expliquer la variation du paramètre c. Celle-ci est principalement gouvernée par la force des hybridations 5f-3d(Co, Ni), 5f-s, p, d (Sn). Lorsque x croît, celles-ci doivent diminuer puisque le paramètre c augmente. En revanche, la décroissance du paramètre a s'explique par le fait que celui-ci dépend du sous-réseau (M, Sn) ; par conséquent, le remplacement du cobalt par du nickel de taille inférieure entraîne cette variation.

La variation thermique de l'inverse de la susceptibilité magnétique des diverses compositions de la solution solide $U_2(Co_{1-x}Ni_x)_2Sn$ est donnée à la figure 99. Dans le domaine, $0,25 \leq x \leq 1,0$, la susceptibilité magnétique de ces stannures suit une loi de Curie-Weiss au-dessus de 100 K. Le moment magnétique effectif de l'uranium est voisin de 3 μ_B/atome d'uranium (Tableau XXXVI). En revanche, la susceptibilité de la composition x = 0,05 ne suit une loi de Curie-Weiss qu'au-dessus de 200 K comme dans le cas de U_2Co_2Sn. De plus, à plus basse température, la courbe $\chi_m^{-1} = f(T)$ présente un fort écart négatif à cette loi, montrant ainsi l'importance des effets de champ cristallin et de fluctuations de spin pour cette composition.

Des mesures de susceptibilité magnétique ont été réalisées entre 6 K et 40 K pour ces stannures (Fig. 100). Suivant le domaine de composition, plusieurs remarques peuvent être

Tableau XXXVI :

Données cristallographiques et magnétiques relatives aux stannures $U_2(Co_{1-x}Ni_x)_2Sn$.

x	a(Å)	c(Å)	d_{U-U} (Å)	d_{U-M}(Å)	d_{U-Sn}(Å)	θ_p	μ_{eff} μ_B/at U	T_N (K)
0	7,297(1)	3,506(1)	[4]x3,833 [1]x3,50 [2]x3,506	[4]x2,828 [2]x2,694	[8]x3,228	- 300	--	--
0,05	7,291(1)	3,511(1)	[4]x3,829 [1]x3,497 [2]x3,511	[4]x2,828 [2]x2,694	[8]x3,227	- 280	2,50	--
0,25	7,290(1)	3,541(1)	[4]x3,829 [1]x3,497 [2]x3,541	[4]x2,837 [2]x2,704	[8]x3,235	- 274	2,85	--
0,5	7,297(2)	3,591(1)	[4]x3,833 [1]x3,50 [2]x3,591	[4]x2,855 [2]x2,722	[8]x3,251	- 256	2,93	--
0,75	7,295(1)	3,640(1)	[4]x3,831 [1]x3,50 [2]x3,640	[4]x2,869 [2]x2,737	[8]x3,264	-230	3,02	--
0,85	7,272(1)	3,665(1)	[4]x3,819 [1]x3,488 [2]x3,665	[4]x2,872 [2]x2,741	[8]x3,264	- 236	3,01	15 K
1,00	7,261(1)	3,694(1)	[4]x3,814 [1]x3,483 [2]x3,694	[4]x2,879 [2]x2,748	[8]x3,269	- 224	3,16	25 K

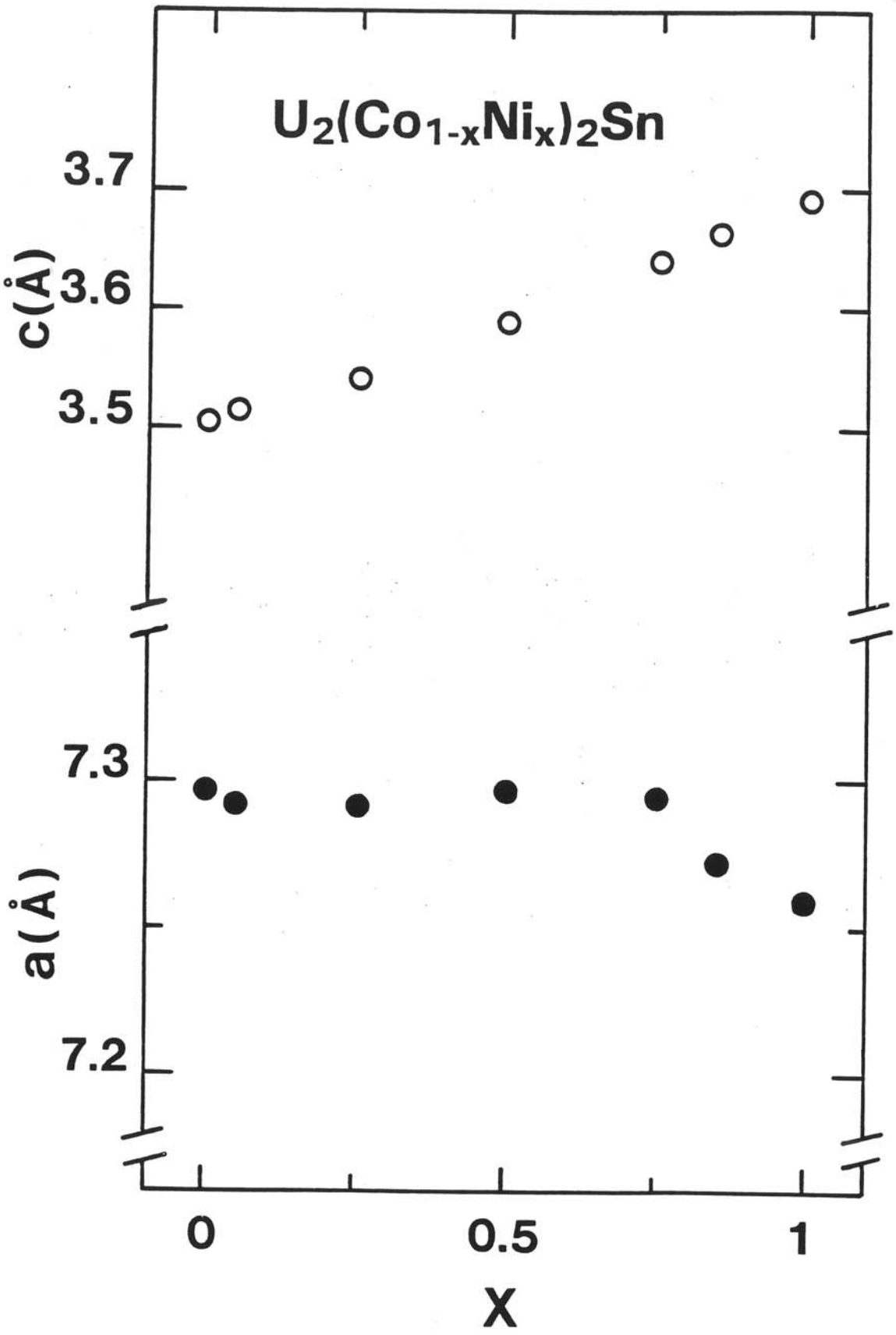


Fig. 98 :
Variation en fonction de la composition des paramètres des stannures $U_2(Co_{1-x}Ni_x)_2Sn$.

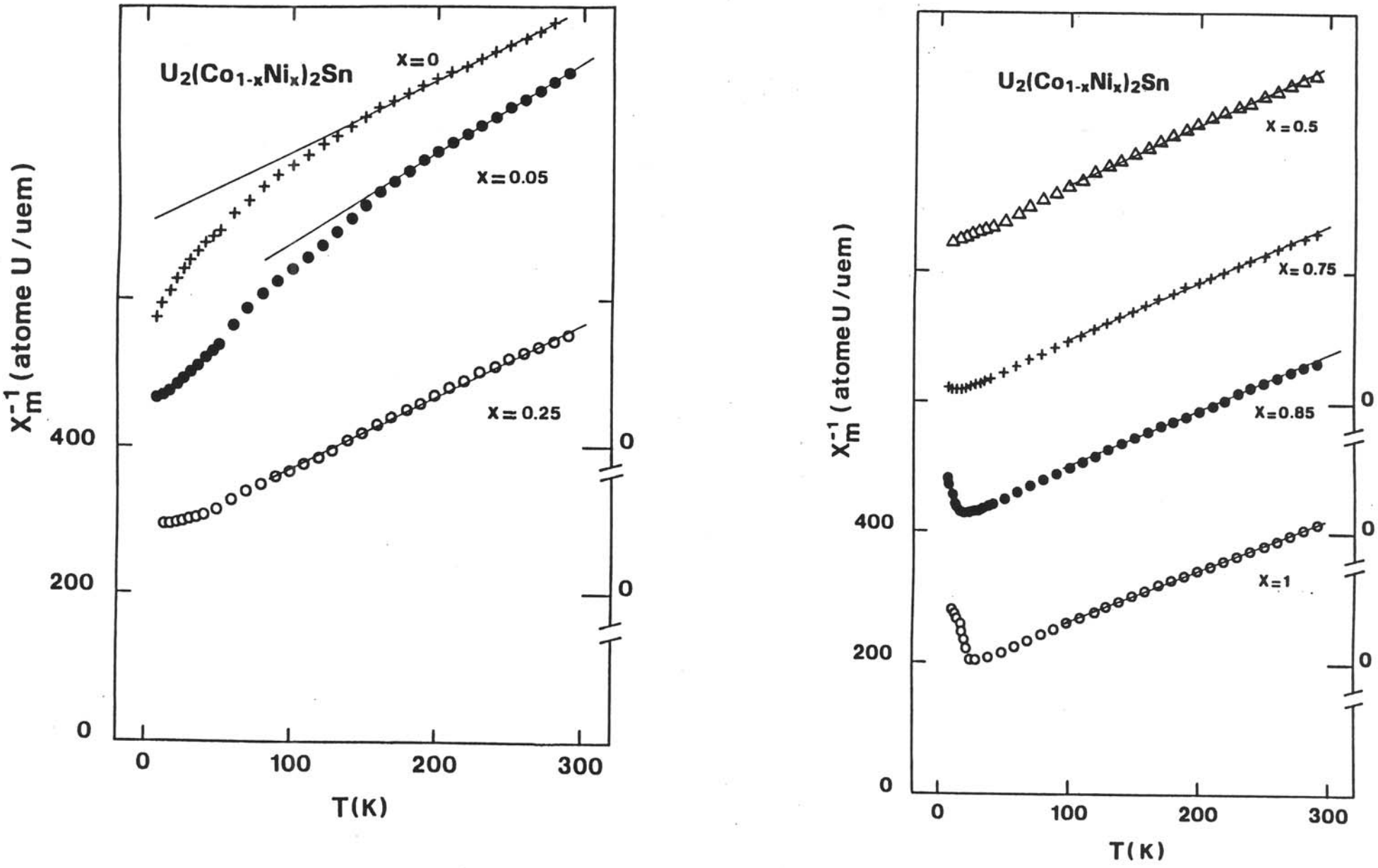


Fig. 99 :
Variation thermique de l'inverse de la susceptibilité magnétique des stannures $U_2(Co_{1-x}Ni_x)_2Sn$.

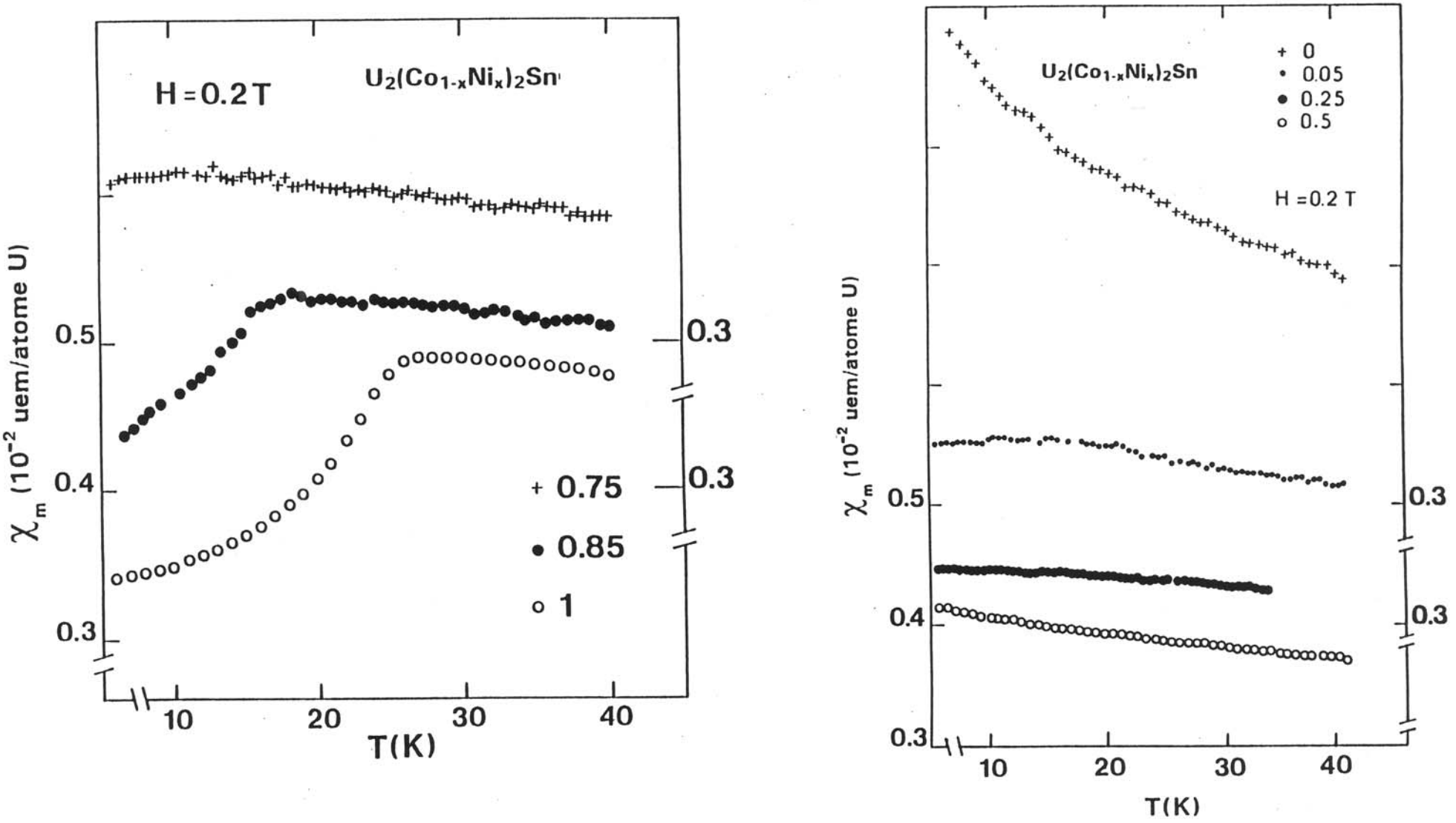


Fig. 100 :
Variation thermique de la susceptibilité magnétique des stannures $U_2(Co_{1-x}Ni_x)_2Sn$ en dessous de 40 K.

faites sur l'allure de ces courbes :

- pour x = 0,85 et 1,0, χ_m = f(T) présente un maximum prononcé qui caractérise l'existence d'un ordre antiferromagnétique. La température de Néel est respectivement égale à 15 K et 25 K pour x = 0,85 et 1,0.
- pour 0 < x < 0,75, la susceptibilité magnétique varie peu dans le domaine de température considéré et tend à saturer aux plus basses températures. Ce comportement semble indiquer que les interactions de type Kondo dominent les interactions magnétique dans ce domaine de composition.

A partir de ces résultats, il est possible de dire que les interactions Kondo sont prépondérantes pour x < 0,75, mais présentes aussi pour 0,75 ≤ x ≤ 1,0 où une forte compétition entre ces interactions et celles de type R.K.K.Y existe. La réduction des interactions de type Kondo lorsque x croît résulte d'une part de la stabilisation en énergie de la bande 3d du nickel par rapport à celle du cobalt et, d'autre part, de la diminution de l'hybridation 5f-n(s, p, d) (M) puisque les distances d_{U-M} et d_{U-Sn} augmentent avec x.

L'étude de la variation thermique de la résistivité électrique pour les différentes compositions permet de faire plusieurs observations (Fig. 101) :

- pour x = 1, la résistivité décroît brusquement à la température de Néel T_N = 25(1) K.
- pour x = 0,85, la résistivité présente un large maximum autour de 100 K (généralement attribué à des interactions de type Kondo en présence d'effets de champ cristallin) puis décroît à plus basse température pour atteindre un minimum vers 17-18 K, température à laquelle le composé s'ordonne antiferromagnétiquement. Ce comportement déjà observé pour UCo_2Ge_2 [30] est attribué à la formation d'un gap dans la densité d'états électronique réduisant le nombre de porteurs de charge en dessous de T_N.

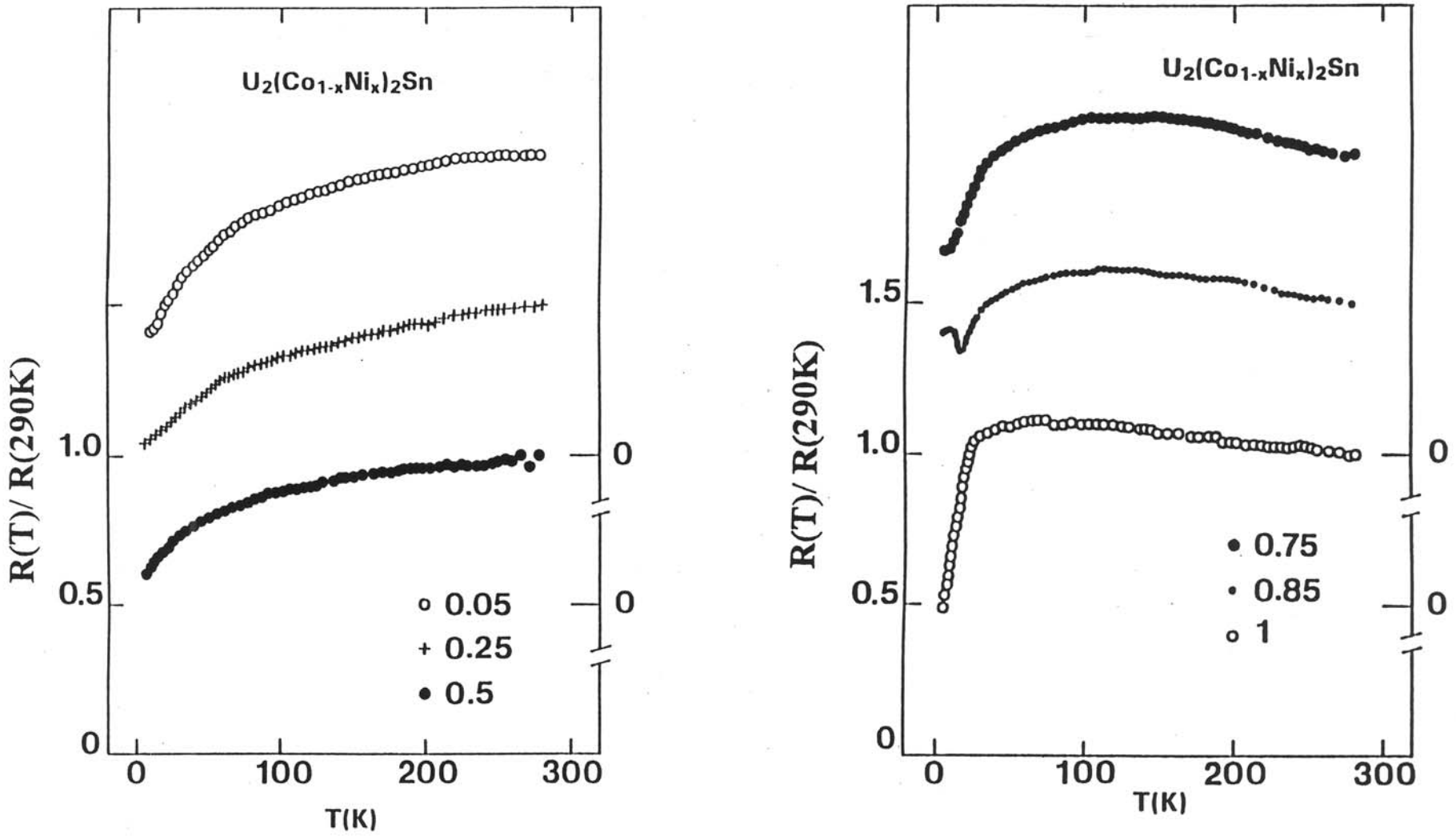


Fig. 101 :
Variation thermique de la résistivité réduite des stannures $U_2(Co_{1-x}Ni_x)_2Sn$.

- pour x = 0,75, la résistivité électrique présente un large maximum autour de 130 K, puis décroît fortement en dessous de 60 K et tend vers une saturation autour de 8 K. Ceci peut être associé au large maximum observé dans ce domaine de température sur la variation thermique de sa susceptibilité magnétique.
- pour x < 0,75, la résistivité électrique est caractéristique de composés d'uranium présentant des fluctuations de spin.

L'étude du système $U_2(Co_{1-x}Ni_x)_2Sn$ a permis de mettre en évidence une transition non magnétique - antiferromagnétique pour une composition proche de x = 0,75. En fait, dans ce système, la substitution du nickel au cobalt conduit à une augmentation du nombre d'électrons de conduction, ainsi que des distances d_{U-M} et d_{U-Sn}, ce qui tend à favoriser les interactions magnétiques au détriment des interactions de type Kondo.

La température de Curie paramagnétique de tous ces composés est fortement négative (Tableau XXXVI). Même pour U_2Ni_2Sn, θ_p = - 224 K alors que sa température de Néel, T_N = 25 K, est relativement faible. Ceci montre que les interactions de type Kondo jouent un rôle important dans ce système. Le faible moment magnétique de l'uranium (μ_0) dans U_2Ni_2Sn témoigne de la force de ces interactions. La température θ_p augmente avec x dans le domaine $0 \leq x < 0,75$, puis reste pratiquement constante pour $0,75 \leq x \leq 1$ (Fig. 102). C'est d'ailleurs dans ce dernier domaine de composition qu'un ordre antiferromagnétique apparaît. Il est à noter que T_N augmente rapidement pour les compositions très riches en nickel.

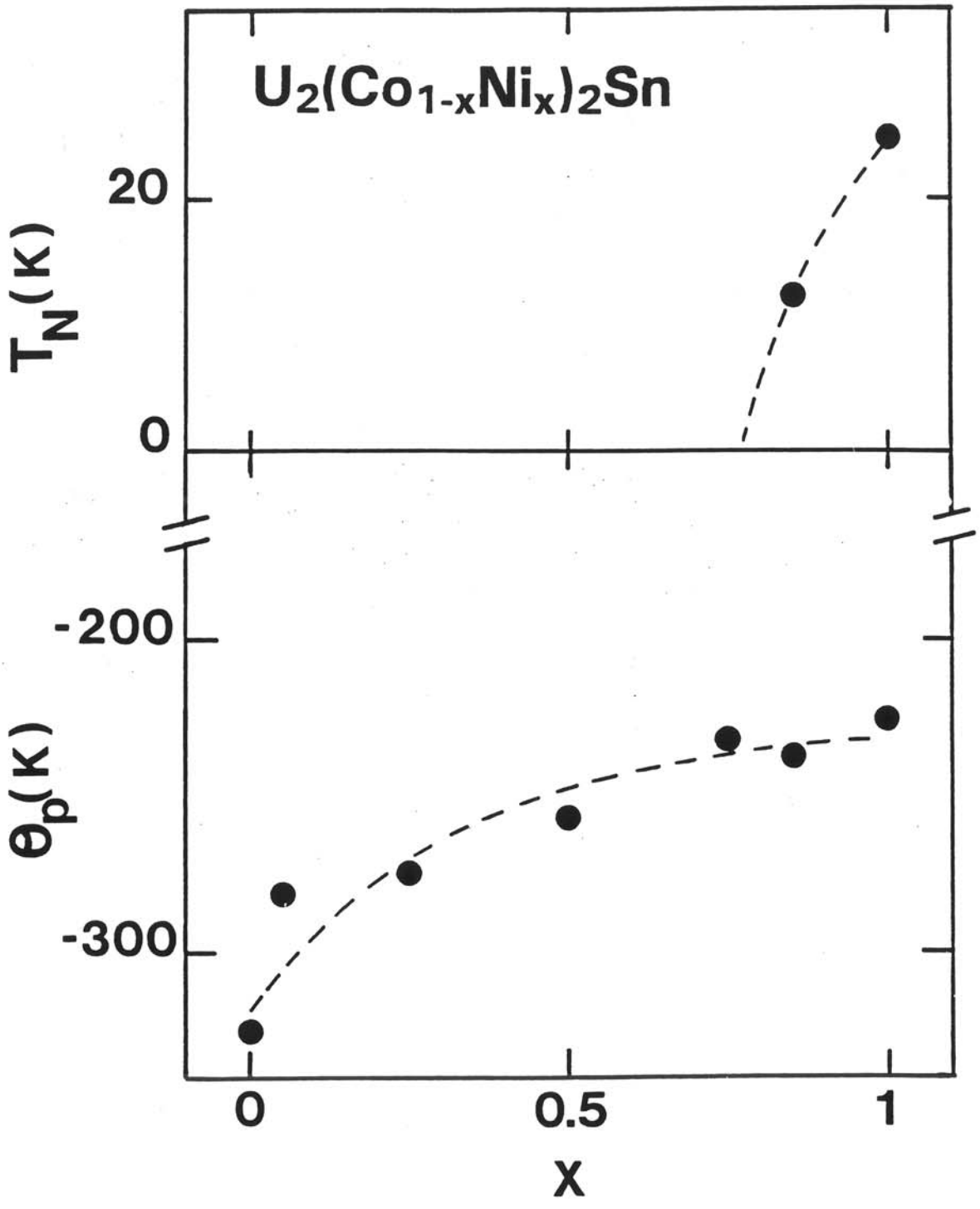


Fig. 102 :
Variation en fonction de x de la température de Néel (T_N) et de la température de Curie paramagnétique (θ_p).

III - C - CONCLUSION

L'étude des stannure U_2M_2Sn fait apparaître que l'état électronique de l'uranium est très influencé par la nature de l'élément M.

Dans le cas de U_2Pd_2Sn un domaine d'homogénéité a pu être mis en évidence. L'étude de la solution solide $U_2Pd_{2+x}Sn_{1-x}$ montre que la température de Néel diminue lorsque le taux de palladium augmente. Enfin, l'étude d'une transition non magnétique $\rightarrow$ magnétique a pu être réalisée dans la solution solide $U_2(Co_{1-x}Ni_x)_2Sn$.

CONCLUSION GENERALE

Lors de ce travail, nous nous sommes intéressés à l'étude de nouveaux stannures ternaires à base d'uranium. Ce travail s'inscrit dans le cadre des études effectuées au laboratoire de chimie du solide du CNRS depuis de nombreuses années sur les composés intermétalliques à base de terre rare ou d'uranium et d'éléments de transition.

Il est maintenant bien établi que le caractère particulier des orbitales 5f de l'uranium peut conduire à des propriétés physiques originales. En effet, l'extension radiale de ces orbitales, intermédiaire entre celles des orbitales 3d et 4f, permet à celles-ci de s'hybrider avec les orbitales s, p ou d des atomes voisins. La force de cette hybridation caractérisée par la constante de couplage J_{cf} va gouverner la compétition entre interactions de type Kondo et les interactions magnétiques d'échange indirect de type R.K.K.Y. Cette compétition peut conduire à l'existence de propriétés physiques originales telles que celles rencontrées dans URu_2Si_2 ou UPd_2Al_3 qui s'ordonnent antiferromagnétiquement et deviennent supraconducteurs à basse température.

Au début de notre travail, seuls les composés ternaires à base de silicium et de germanium avaient fait l'objet de nombreuses études.

Certaines d'entre elles ont montré que le remplacement du silicium par le germanium, de taille plus importante, conduisait à une diminution de l'hybridation.

De ce fait, l'étude de stannures ternaires à base d'uranium pouvait laisser supposer que la taille plus importante de l'étain, par rapport à celles du silicium et du germanium, était susceptible de favoriser les interactions de type R.K.K.Y devant les interactions de type Kondo.

Dans un premier temps, nous nous sommes intéressés à l'étude des systèmes U-Co ou Rh-Sn. Ceci nous a permis de mettre en évidence de nombreux composés. Tout d'abord, les nouveaux stannures $U_3Rh_4Sn_{13}$ et $U_5Ru_6Sn_{18}$. Ces deux composés adoptent des structures comparables à celles relevées pour les stannures à base de terres rares $SnRE_3M_4Sn_{12}$ et $Sn_{1-x}RE_{4+x}M_6Sn_{18}$. Dans le cas de $U_5Ru_6Sn_{18}$, une étude par microscopie électronique et

par diffraction X sur monocristal montre l'existence d'un certain désordre dans l'occupation des sites cristallographiques de la structure, qui peut être à l'origine de ces propriétés physiques. Nos travaux ont montré que $U_3Rh_4Sn_{13}$ est un nouveau composé "fermions lourds" qui s'ordonnent magnétiquement à 17,5 K, alors que $U_5Ru_6Sn_{18}$ présente des effets verres de spins en dessous de 11-13 K.

Le stannure "UCo_2Sn_2" n'a pas pu être préparé. Dans ce domaine de composition, nous avons pu mettre en évidence le composé sous-stoechiométrique en cobalt $UCo_{1,45}Sn_2$. Notre étude sur le nouveau stannure $UCo_{1,45}Sn_2$ a montré qu'il présentait une surstructure de type $CaBe_2Ge_2$ nécessitant un triplement des paramètres a et b.

Des mesures magnétiques de chaleur spécifique ainsi qu'une étude par spectroscopie Mössbauer font apparaître que $UCo_{1,45}Sn_2$ s'ordonne antiferromagnétiquement en dessous de 116-118 K. De plus, sous de faibles valeurs de champ appliqué, ce composé est le siège d'une transition métamagnétique.

La famille UM_2Sn est une des familles de stannures les plus étudiées jusqu'à présent. Nos travaux ont permis de synthétiser deux nouveaux stannures appartenant à cette famille UCoSn et URh_2Sn. Ces composés cristallisent dans une structure orthorhombique de type UPd_2Sn. Notre étude par diffraction X sur poudre a permis de déterminer un ordre dans la répartition des atomes au sein des différents sites de la structure. Dans la séquence Co $\rightarrow$ Rh, la valeur du paramètre d'échange J_{cf} diminue favorisant les interactions de type R.K.K.Y. Ceci se traduit par le passage d'un état de type paramagnétique de Pauli pour UCo_2Sn à un état de type fluctuations de spins pour URh_2Sn.

Les études physiques menées sur URhSn ont montré l'existence d'un changement brutal de structure électronique de l'uranium vers 56-58 K. Ce résultat original a pu être mis en évidence par de nombreuses techniques de caractérisation. Dans la troisième partie ce de mémoire, nous avons présenté l'étude d'une nouvelle famille de stannure ternaires U_2M_2Sn dont la structure cristallographique a été déterminée par diffraction X sur monocristal. Ces

travaux ont été couplés à une étude par spectroscopie Mössbauer. Tous les résultats obtenus sur cette famille font apparaître que l'état électronique de l'uranium est grandement influencé par l'hybridation 5f(U)-nd(M).

Ainsi pour les éléments dont la bande d est faiblement remplie (Fe, Ru), les stannures U_2M_2Sn ne présentent pas d'ordre magnétique. Le transfert de charge qui provient des atomes d'uranium n'est pas suffisant pour réduire la densité d'états des orbitales d au voisinage des niveaux 5f.

Lorsque le nombre d'électrons d augmente, la stabilisation en énergie des niveaux d de l'élément de transition M, conduit à une diminution de l'hybridation 5f(U)-nd(M), ce qui favorise l'établissement d'un ordre magnétique à longue distance. A travers les séries Fe $\rightarrow$ Co $\rightarrow$ Ni et Ru $\rightarrow$ Rh $\rightarrow$Pd, le paramètre J diminue permettant à un ordre magnétique de s'instaurer dans les composés U_2Ni_2Sn, U_2Rh_2Sn et U_2Pd_2Sn. Dans le cas de la série 3d, U_2Co_2Sn est à la frontière entre l'état non magnétique et l'état magnétique, ce qui correspond dans le modèle de Doniach à une valeur de J proche de la valeur critique Jc.

D'autre part, l'étude de la solution solide $U_2Pd_{2+x}Sn_{1-x}$ a montré que le remplacement de l'étain par le palladium conduisait à abaisser la valeur de la température d'ordre antiferromagnétique.

Par ailleurs, l'étude des propriétés physiques des stannures $U_2(Co_{1-x}Ni_x)_2Sn$ conduit à une transition d'un état non magnétique vers un état antiferromagnétique avec la composition. En effet, le remplacement du cobalt par le nickel favorise les interactions de type R.K.K.Y devant celles de type Kondo.

Tous ces résultats montrent que la grande variété de propriétés physiques rencontrées, les stannures ternaires à base d'uranium sont appelés à devenir des matériaux de choix pour la compréhension des phénomènes physiques comme l'état "fermions lourds" ou la supraconductivité.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

REFERENCES

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

[2] C. Geibel, C. Shank, S. Thies, H. Kitazawa, C.D. Bredl, A. Böhm, M. Rau, A. Grauel, R. Caspary, R. Helfrich, U. Ahlheim, G. Weber and F. Steglich
Z. Phys. B - Condensed Matter, 84 (1991) 1.

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

[4] V. Sechovsky, L. Havela
Ferromagnetic Materials Vol. 4, Wohlfarth and Buschow, ed. Elsevier (1988), 309.

[5] H.H. Hill
Plutonium 1970 and other actinides, ed. W.N. Miner (Mat. Soc. Aime, New-York) (1970) 2.

[6] D.D. Koelling, B.D. Dunlap and G.W. Crabtree
Phys. Rev. B,. 31 N°8 (1985) 4966.

[7] T.T.M. Palstra
Ph.D. Thèse, Leiden University (1986).

[8] A.J. Dirkmaat, T. Endstra, E.A. Knetsch, A.A. Menovsky, G.J. Nieuwenhuys and J.A. Mydosh
J. Magn. Magn. Mat., 84 (1990) 143.

[9] P. Ch. Sahu, M. Yousuf and K. Govinda Rajan
Physica B, 183 (1993) 145.

[10] T. Takabatake and H. Fujii
Japanese Journal of Applied Physics, Series 8 (1993) 37.

[11] T. Takabatake, S. Miyata, H. Fujii, K. Yokogama and M. Taniguchi
Solid State Communications, 80 (1992).

[12] S. Doniach
Physica 91 B (1977) 231.

[13] N.B. Brandt and V.V. Moshchalkov
Advances in Physics, 33 N°5 (1984) 373.

[14] R.A. Robinson, A.C. Lawson, K.H.J. Buschow, F.R. De Boer, V. Sechovsky and R.B. Von Dreele
J. Magn. Magn. Mat., 98 (1991) 147.

[15] S.K. Malik, A.M. Umarji, G.K. Shenoy
Physical Review B, 31 N°11 (1985) 69-71.

[16] M. Marezio, D.E. Cox, C. Rossel and M.B. Maple
Sol. State Commun., 67 N°9 (1988) 831.

[17] E. Parthé
Structure and Bonding in Crystals, ed. by M.O. Keeffe and A. Navrotsky,
Vol. II (1989) 259.

[18] V.H. Tran and R. Troc
J. Magn. Magn. Mat., 102 (1991) 74.

[19] H. Kawanaka, H. Fujii, M. Nishi, T. Takabatake, K. Motoya, Y. Uwatoko and Y. Ito
J. Physical Society of Japan, 58 (1989) 3481.

[20] H. Fujii, H. Kawanaka, T. Takabatake, E. Sugiura , K. Sugiyama and M. Date
J. Magn. Magn. Mat., 87 (1990) 235.

[21] F.R. De Boer, E. Brück, H. Nakotte, A.V. Andreev, V. Sechovsky, L. Havela,
P. Nozar, C.J.M. Denissen, K.H.J. Buschow, B. Vaziri, M. Meissner, H. Maletta and
P. Rogl
Physica B, 176 (1992) 275.

[22] L. Havela, V. Sechosky; F.R. De Boer, E. Brück and H. Nakotte
Physica B, 177 (1992) 159.

[23] K. Takegahare, T. Kasuya
Solid State Communications, 74 N°4 (1990) 243.

[24] T. Yuen, C.L. Lin, P. Schlottmann, N. Bykovetz, P. Permambuco-Wise and J.E. Crow
Physica B, 171 (1991) 362.

[25] T. Endstra, S.A.M. Mentink, G.J. Nieuwenhuys, J.A. Mydosh and K.H.J. Buschow
J. Phys. Condens. Matter, 2 (1990) 2447.

[26] Z. Zolnierek
J. Magn. Magn. Mat., 76-77 (1988) 231.

[27] T. Takabatake, H. Iwasaki, H. Fujii, S. Ikeda, S. Nishigori, Y. Aoki, T. Suzuki and T. Fujita
J. Physical Society of Japan, 61 N°3 (1992) 778.

[28] C. Rossel, M. Torikachvili, J.W. Chen and M.B. Maple
Sol. State Commun., 60 N°7 (1986) 563.

[29] E. Hickey
Thèse Université Bordeaux I (1992).

[30] E. Hickey, B. Chevalier, B. Lépine, J. Etourneau, M. Antonia Frey Ramos, J. Ferreira da Silva, M. Manuela Amado and J.B. Sousa,
J. Alloys and Comp., 178 (1992) 413.

[31] J.P. Remeika, G.P. Espinosa, A.S. Cooper, H. Barz, J.M. Rowell, D.B. McWhan, J.M. Vandenberg, D.E. Moncton, Z. Fisk, L.D. Woolf, H.C. Hamaker, M.B. Maple, G. Shirane and W. Thomlinson
Solid State Comm., 34 (1980) 923.

[32] J.L. Hodeau, M. Marezio, J.P. Remeika
Acta Cryst., B40 (1984) 26.

[33] S. Miraglia, J.L. Hodeau, F. De Bergevin, M. Marezio and G.P. Espinosa
Acta Cryst., B43 (1987) 76.

[34] S. Miraglia, J.L. Hodeau, M. Marezio, C. Laviron, M. Ghedira and G.P. Espinosa
J. Solid State Chem., 63 (1986) 358.

[35] G.M. Sheldrick
SHELX-76 : Program for Crystal Structure Determination, Cambridge (1976).

[36] J.A. Ibers and W.C. Hamilton (eds)
International Tables for X-ray Crystallography, Vol. IV, Kynoch Press, Birminghan, 1974, present distributor Reidel, Dordrecht.

[37] N. Walker and D. Stuart
Acta Cryst., Sect. A 39 (1983) 158.

[38] F. Ugozzoli
Comput. Chem., 11 (1987) 109.

[39] H. Sato, T. Fukuhara, Y. Aoki, S. Takayanagi, Y. Onuki and N. Wada
Jpn. J. Appl. Phys. (Suppl.), Serie 8, Physical Properties of Actinides and Rare-Earth Compounds.

[40] Z. Fisk, G.R. Stewart, J.O. Willis, H.R. Ott and F. Hullinger,
Phys. Rev., B30 (1984) 6360.

[41] V.H. Tran and R. Troc
J. Magn. Magn. Mater., 86 (1990) 231.

[42] S. Doniach and S. Engelsberg
Phys. Rev. Lett., 17 (1966) 750.

[43] L. Chelmicki, J. Leciejewicz, A. Zygmunt and Z. Ban
J. Phys. Chem. Solids, 49 (1988) 1113.

[44] R. Pöttgen, J.H. Albering, D. Kaczorowski and W. Jeitschko
J. Alloys and Comp, 196 (1993) 111.

[45] F. Mirambet, B. Chevalier, L. Fournes, P. Gravereau and J. Etourneau
J. Alloys and Comp. (acceptée).

[46] V. Sechovsky; L. Havela, G. Hilscher, N. Pillmayr, A.V. Andreev, P.A. Veenhuizen and F.R. De Boer
J. Appl. Phys., 63(8) (1988) 3070.

[47] D. Kaczorowski, Z. Zolnierek, C. Geibel and F. Steglich
J. Alloys and Comp. (in press).

[48] P. Thuéry and Z. Zolnierek
Solid State Comm., 85 N°6 (1993) 485.

[49] L. Havela, V. Sechovsky, L. Jirman, F.R. De Boer and E. Brück
J. Appl. Phys., 69(8) (1991) 4813.

[50] V. Sechovsky, L. Havela, L. Neuzil, A.V. Andreev, G. Hilscher and C. Schnitzer
J. Less-Common Met., 121 (1986) 169.

[51] A.M. Umarji, D.R. Noakes, P.V. Viccaro, G.K. Shenoy, A.T. Aldred and D. Niarchos
J. Magn. Magn. Mater., 36 (1983) 61.

[52] E.A. Görlich and K. Latka
J. Alloys and Comp., 178 (1992) 423.

[53] W.H. Zachiariasen
Acta Cryst., 2 (1949) 94.

[54] O. Loebich, Jr. and E. Raub
J. Less-Common Met., 30 (1973) 47.

[55] E. Taetum, K. Gschneider and J. Waber in Pearson (ed.).
The crystal chemistry and physics of metals and alloys, Wiley, New-York (1972) 151.

[56] J.W. Chen, R.R. Hake, S.E. Lambert, M.B. Maple, C. Rossel, M.S. Torikachvili and K.N. Yang
J. Applied Phys., 57 (1985) 3090.

[57] F. Mirambet, P. Gravereau, B. Chevalier, L. Trut and J. Etourneau
J. Alloys and Comp., 191 (1993) L1-L3.

[58] P. Burlet, F. Bourdarot, S. Quezel, J. Rossat-Mignod, P. Lejay, B. Chevalier and E. Hickey
J. Magn. Magn. Mat., 108 (1992) 202.

ANNEXES

TECHNIQUES DE SYNTHESE ET DE CARACTERISATION

1. Techniques de synthèse des composés intermétalliques

Ces composés sont préparés par fusion, sous atmosphère d'argon purifiée, des différents éléments constitutifs dans un four à induction haute fréquence (chauffage en lévitation). Les différents mélanges ainsi obtenus sont fondus plusieurs fois afin de parfaire leur homogénéité. Dans la plupart des cas, les échantillons sont recuits pendant 1 à 2 semaines à 800°C dans des tubes de silices scellés sous vide. Cette technique, compte tenu de la faible valeur du point de fusion de l'étain devant celles des autres constituants, s'est avérée parfaitement adaptée à la synthèse de nouveaux stannures ternaires.

2. Analyse quantitative par microsonde X de Castaing

Le spectre de rayonnement X émis par un solide lors de son interaction avec un faisceau d'électrons est caractéristique des différents atomes le constituant.

L'intensité d'une raie X émise par un élément donné étant proportionnelle au titre massique de ce dernier, les informations quantitatives sont obtenus par comparaison à un échantillon de composition connue, observée dans les mêmes conditions d'analyse. Au cours de notre travail, nous avons utilisé des échantillons appartenant à la famille UMSn (M = Co, Ni, Ru, Rh, Pd, Ir, Pt) comme références, dans le but de nous affranchir au maximum des effets de matrice. En effet, chaque raie d'émission doit être corrigée par rapport à la différence entre les numéros atomiques des éléments constitutifs, à l'absorption et à la fluorescence possible de cette radiation. Un programme de calcul (Z.A.F.) permet de réaliser ces corrections.

La composition et l'homogénéité des différents échantillons ont été déterminées :

- qualitativement à l'aide d'images en électrons secondaires ou rétrodiffusés,
- quantitativement par analyse point par point, ce qui permet de tracer un profil de concentration atomique des différents éléments constitutifs le long du matériau étudié.

3. Analyse par diffraction X

a) Appareillage

Les divers échantillons étudiés sont caractérisés par diffraction X sur poudre en utilisant la radiation CuKα.

- Les diagrammes de diffraction X sont obtenus à l'aide d'un diffractomètre de type Guinier. Cette méthode est particulièrement sensible pour la détection de phases parasites, de plus de par sa grande résolution angulaire, cette technique permet une détermination exacte des paramètres cristallins. Ceux-ci sont déterminés à l'aide d'une méthode des moindres carrés. le silicium étant utilisé comme référence interne.

- Les affinements par la méthode de Rietveld ont été réalisés à partir de diagrammes enregistrés dans un domaine angulaire $10° \leq 2\theta \leq 120°$ en utilisant un diffractomètre X (Philips type PW 1050).

Le montage de type Bragg-Brentano permet des enregistrements lents en mode pas à pas de 0,02°, avec un temps d'acquisition de 40s/pas. Pour les dernières couches diffractantes, l'échantillon est finement broyé et saupoudré à l'aide d'un tamis (≤ 25µm) dans le but d'éviter les orientations préférentielles.

b) La méthode de Rietveld appliqué à la diffraction X

Cette méthode permet d'affiner la structure cristalline d'échantillons polycristallins à partir de leur diagramme de diffraction X ; en minimisant, par la méthode des moindres carrés, la fonction suivante :

$$M = \sum_i w_i \left(y_{i(calc.)} - y_{i(obs.)} \right)^2$$

dans laquelle :

- w_i est le poids statistique de chaque réflexion
- $y_{i\,(obs.)}$ est l'intensité observée pour l'angle $2\theta_i$
- $y_{i(calc.)}$ est l'intensité calculée pour l'angle $2\theta_i$ à partir de l'expression :

$$y_{i(calc.)} = K \sum J_j LP_j \left|F_j\right|^2 \Omega(2\theta_i - 2\theta_j) + B_i$$

pour laquelle on tient compte de l'ensemble des réflexions (j) qui peuvent contribuer à l'intensité de diffraction pour l'angle $2\theta_i$.

- K facteur d'échelle
- J_j facteur de multiplicité de la réflexion j
- LP_j facteur de Lorentz-polarisation
- $|F_j|$ facteur de structure.
- $\Omega(2\theta_{i,j})$ fonction de profil de la réflexion j
- B_i intensité du fond continu pour l'angle $2\theta_i$.

La minimisation de cette fonction conduit à l'affinement des paramètres suivants :

- paramètres structuraux (paramètres de maille, positions atomiques, taux d'occupation facteurs d'agitation thermique).
- des paramètres de profil de raies :
  - → η de la fonction de profil de raies du type pseudo-Voigt : $\Omega = \eta L + (1-\eta)G$
  - → u, v, w, coefficients de la loi de variation de la largeur à mi-hauteur (H_j) en fonction de l'angle (θ_i) d'après Caglioti : $Hj^2 = utg^2(\theta_i) + vtg(\theta_i) + w$.
  - → coefficient d'asymétrie des pics.
- des paramètres relatifs au fond continu.

La qualité de l'affinement est évaluée à partir de trois facteurs de confiance calculés après chaque cycle :

- le résidu pondéré du spectre traduisant la convergence de l'affinement

$$R_{wp} = 100\ X \sqrt{\frac{\sum_i w_i \left(y_{i(calc.)} - y_{i(obs.)}\right)^2}{\sum_i w_i \left|y_{i(obs.)}\right|^2}}$$

- le résidu du spectre :

$$R_p = 100\ X \sqrt{\frac{\sum_i w_i \left|y_{i(calc.)} - y_{i(obs.)}\right|^2}{\sum_i y_{i(obs.)}}}$$

- le résidu de Bragg, permettant de comparer les intensités de réflexions obtenues par les expressions théoriques à celles provenant de l'intégration des valeurs observées.

$$R_I = 100\ X \frac{\sum_i \left|I_{j(obs.)} - I_{j(calc.)}\right|}{\sum \left|I_{j(obs.)}\right|}$$

Le logiciel de calcul utilisé est le programme DBW25 de Young et Wiles.

Le caractère fortement absorbant de ces matériaux peut être visualisé à l'aide de la figure 103. Celui-ci peut conduire à des phénomènes de mircroabsorption de surface ayant une influence sur l'intensité et sur la forme des raies de diffraction.

La forme des pics de diffraction X dans le cas de nos composés intermétalliques est le plus souvent difficilement affinable par les fonctions analytiques utilisées habituellement. L'utilisation d'une fonction de type pseudo-Voigt conduit à des valeurs de η de type "extra-Lorentzien" ($\eta > 1$) ; ainsi qu'à des valeurs négatives des facteurs d'agitation thermique isotrope (B).

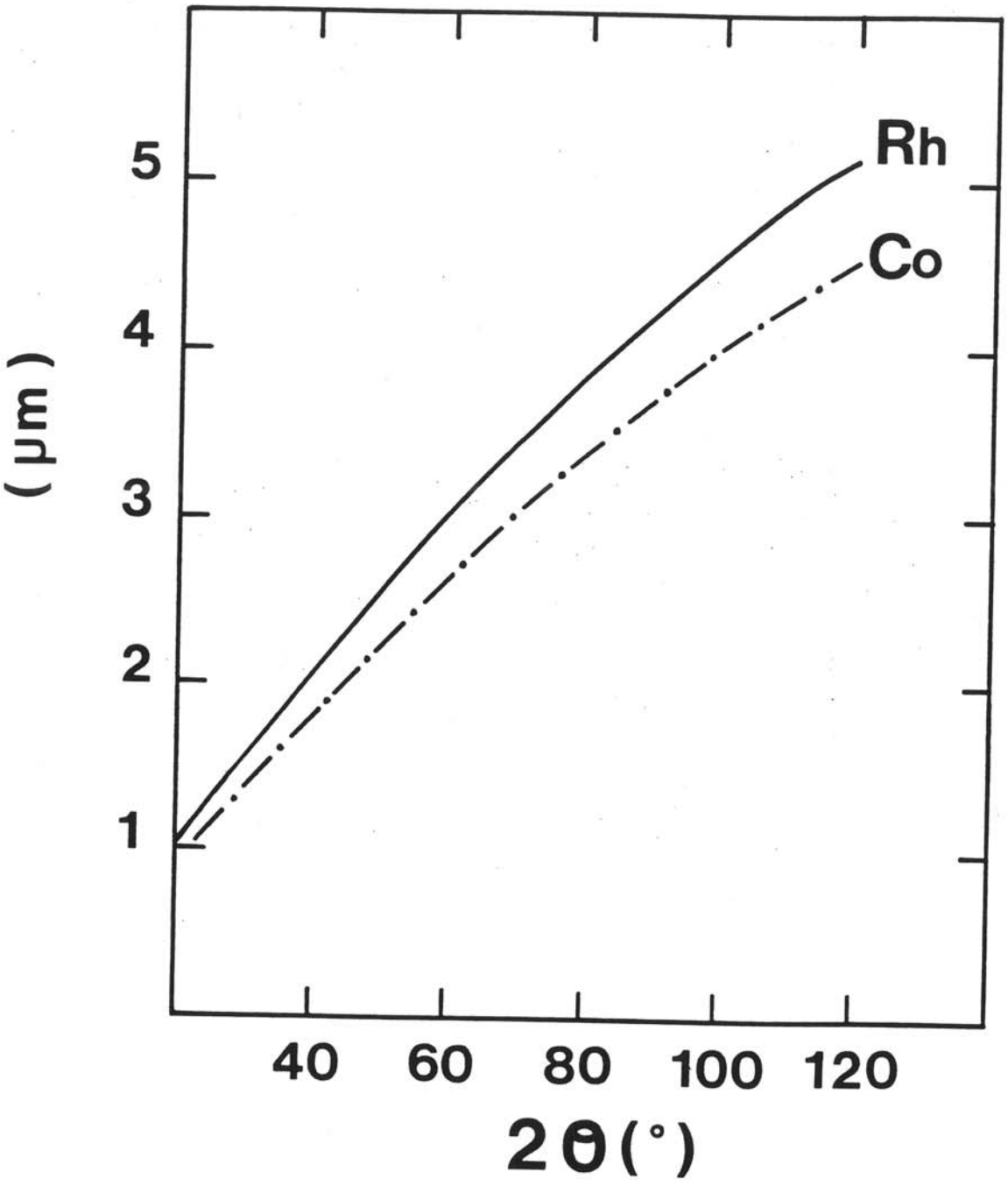


Fig. 103 :
Variation en fonction de l'angle 2θ de l'épaisseur d'échantillon conduisant à 98 % de l'intensité diffractée.

Le mode de préparation des ces composés induit des contraintes, ce qui entraîne notamment une variation de la largeur à mi-hauteur (H_j) en fonction de (θ_i) qui ne suit pas la loi de Caglioti.

Pour s'affranchir de cet artefact de calcul, deux types d'affinement ont été conduits : l'un où les facteurs d'agitation thermique B sont variables et tendent souvent vers des valeurs négatives, l'autre où ces facteurs B sont fixés à des valeurs plausibles. Les résultats obtenus par chacune de ces procédures sont généralement en bon accord (positions atomiques, taux d'occupation...).

c) Etude sur monocristaux

Les paramètres de maille et le groupe d'espace sont déduits des études sur films (cristal tournant, Buerger, Weissenberg). L'enregistrement des intensités a été réalisé à l'aide d'un diffractomètre automatique CAD-4 utilisant la radiation Kα du molybdène.

Les corrections d'absorption et de Lorentz polarisation sont appliquées aux réflexions non nulles. L'affinement de la structure est effectué grâce aux programmes SHELX. Les facteurs de diffusion et les termes de dispersion anomale sont tirés des Tables Internationales.

4. Spectroscopie Mössbauer (Noyau ^{119}Sn)

L'effet Mössbauer est un phénomène d'absorption résonnante des rayons γ par des noyaux. L'utilisation de cet effet en tant que spectroscopie est dû à son pouvoir de résolution. A partir d'un rayonnement parfaitement monochromatique, cette technique est susceptible de déceler des variations d'énergie d'un système de l'ordre de 10^{-10} eV.

Pour le noyau ^{119}Sn, les photons nécessaires à la résonnance gamma nucléaire sont émis par une source radioactive de $Ca^{119}SnO_3$. Le niveau 3/2 est peuplé par la capture de photons γ. La transition 3/2 → 1/2 donne le photon Mössbauer d'énergie E_o = 23,8 keV.
(Les échantillons sous forme de poudre contiennent en moyenne 7,5 mg d'étain par cm^2).

Les spectres Mössbauer ont été enregistrés à l'aide d'un spectromètre de type Halder à accélération constante utilisant des sources à température ambiante.

La chaîne nucléaire est constituée d'un compteur, d'un amplificateur et d'un discriminateur qui permet de sélectionner le signal correspondant à l'énergie du photon Mössbauer.

Les différentes paramètres Mössbauer sont affinés après itérations successives par minimisation de la somme des carrés des écarts entre le spectre observé et le spectre calculé.

Les raies d'absorption sont considérées comme des Lorentziennes.

Les études à basse température ont été réalisées à l'aide d'un cryostat à conduction permettant de travailler à l'hélium ou à l'azote liquide.

5. Mesures magnétiques

Les mesures d'aimantation entre 1,6 K et 300 K ont été réalisées à l'aide d'un magnétomètre à échantillon vibrant du type Foner dans un champ magnétique variant de 0 à 2T, ou à l'aide d'un magnétomètre de type SQUID ($0 \leq H \leq 6$ T) dont le système de détection à deux bobines supraconductrices lui confère une grande sensibilité ($\approx 10^{-6}$ emu).

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

6. Mesures électriques

Les mesures de résistance ont été réalisées entre 1,6 K et 300 K par la méthode dite des quatre points. Celle-ci permet de s'affranchir de l'effet des résistances de contact. La mesure est effectuée en courant continu ($\approx$ 1 à 10 mA) mais elle est répétée en inversant le sens du courant. Les tensions recueillies sont moyennées, ce qui permet de minimiser l'effet de f.e.m. parasites qui peuvent apparaître aux points de contact ou sous l'effet d'un gradient de température.

7. Microscopie électronique à transmission (T.E.M.) haute résolution

Les études par microscopie électronique à transmission ont été menées à l'aide d'un appareil de type JEOL 2000 FX équipé d'un porte échantillon à double inclinaison pouvant être refroidi à une température proche de celle de l'azote liquide. L'échantillon sous forme d'une poudre finement broyée est mis en suspension dans l'alcool, dont une goutte est déposée sur la membrane en carbone du porte-objet.

8. Mesures de chaleur spécifique

Celles-ci ont été réalisées à l'aide d'une méthode semi-adiabatique. L'échantillon est soumis à des flux d'énergie connus et son augmentation de température résultante est mesurée. Cette détermination a été réalisée au laboratoire de physique de Strasbourg et au laboratoire de physique de Porto.

LEGENDES DES FIGURES

Fig. 1 : Extension radiale des orbitales f, s, p et d pour le plutonium et le gadolinium.

Fig. 2 : Diagramme de Hill pour quelques composés à base d'uranium [5].

Fig. 3 : Spectres de bandes de valence XPS pour les composés $U_3M_3Sn_4$ (avec M = Ni, Cu) [11].

Fig. 4 : Représentation schématique de l'interaction R.K.K.Y. isotrope :
1) + et - représentent la polarisation des électrons de conduction en fonction de l'éloignement d de l'ion magnétique situé au site n_0.
2) ⇧ représente la direction des moments magnétiques des divers ions situés aux sites n_0, n_1, n_2... distants de d par rapport à n_0.

Fig. 5 : Représentation schématique des deux énergies caractéristiques E_K et $E_{R.K.K.Y.}$ et de la température magnétique T_M en fonction de la constante de couplage J_{cf}.

Fig. 6 : Variation thermique de la chaleur spécifique de UCoSn et ThCoSn représentées par les courbes $C/T = f(T^2)$ [7].

Fig. 7 : Représentation schématique de la densité d'état pour les systèmes fermions lourds à différentes températures [13].

Fig. 8 : Projection sur le plan xOy de la structure de type ZrNiAl adoptée par les stannures UMSn (M = Co, Ru, Rh, Ir).

Fig. 9a : Structure cristalline de UPdSn.

Fig. 9b : Comparaison entre la structure de type AlB_2 et la structure de UPdSn.

Fig. 10 : Structure cristalline de type MgAgAs adoptée par les stannures UMSn (M= Ni, Pt).

Fig. 11 : Structure cristalline de type $ZrPt_2Al$ adoptée par les stannures UM_2Sn (M = Pt, Cu).

Fig. 12 : Structure cristalline de type $MnCu_2Al$ adoptée par les stannures UM_2Sn (M = Ni, Au).

Fig. 13 : Prismes à base triangulaire rencontrés dans les structures de stannures ternaires UMSn et UM_2Sn.

Fig. 14 : Motifs cubiques rencontrés dans les structures des stannures ternaires UMSn et UM_2Sn.

Fig. 15 : Variation thermique de la résistivité électrique de UNiSn [24].

Fig. 16 : Variation thermique de la susceptibilité magnétique de UPd_2Sn [28].

Fig. 17 : Variation thermique de la résistivité électrique de UPd_2Sn et $ThPd_2Sn$.
(La courbe en trait continu correspondant à la contribution des électrons 5f(U) définie par $\delta\rho\ (T) = \rho(UPd_2Sn) - \rho(ThPd_2Sn)$) [28].

Fig. 18 : Variation thermique de la chaleur spécifique de UPd_2Sn et $ThPd_2Sn$ représentées par les courbes $C/T = f(T^2)$ (avec $\delta C/T = C/T(UPd_2Sn) - C/T(ThPd_2Sn)$) [28].

Fig. 19 : Variation thermique de $\delta C/T$ (...). Représentation en trait continu de $\delta C/T = f(T)$ pour une anomalie Schottky pour deux états singulet séparés par 33 K [28].

Fig. 20 : Diagrammes de phases : Uranium - (Cobalt ou Rhodium) - Etain.

Fig. 21 : Structure cristalline de $U_3Rh_4Sn_{13}$:
a) Réseau tridimensionnel de prismes trigonaux $Rh(Sn_6)$ reliés par les sommets,
b) Sites cuboctaédriques $U(Sn_{12})$,
c) Sites icosaédriques $Sn(1)(Sn_{12})$.

Fig. 22 : Clichés de diffraction électronique d'un crystal de $U_5Ru_6Sn_{18}$ correspondant aux axes de zone $[1\bar{1}1]$, $[2\bar{1}1]$.

Fig. 23 : Image d'un cristal de $U_5Ru_6Sn_{18}$ suivant l'axe de zone $[1\bar{1}1]$.

Fig. 24 : Représentation tridimensionnelle, dans le stannure $U_5Ru_6Sn_{18}$, du sous réseau cubique faces centrées généré par les positions 32f de U(2) (•) et Sn(2) (•).

Fig. 25 : Distributions atomiques compatibles (a) et (b) entre les sites 32f de U(2) et Sn(2) dans le stannure $U_5Ru_6Sn_{18}$.

Fig. 26 : Projection sur le plan (001) des tétraèdres $(Sn(2)_4)$, $(U(2)_4)$ et de l'octaèdre $(Sn(4)_6)$.

Fig. 27 : Arrangement tridimensionnel, dans le stannure $U_5Ru_6Sn_{18}$, des prismes trigonaux $Ru(Sn_6)$ reliés par les sommets.

Fig. 28 : Projection sur le plan (001) des couches A et B formés par les prismes trigonaux $Ru(Sn_6)$ (couche A : z = 0, 1/2) ; (couche B : z = 1/4, 3/4).

Fig. 29 : Variation thermique de l'inverse de la susceptibilité magnétique de $U_3Rh_4Sn_{13}$.

Fig. 30 : Variation thermique de l'aimantation de $U_3Rh_4Sn_{13}$ mesurée à divers champs magnétiques.

Fig. 31 : Variation thermique de la résistivité électrique réduite de $U_3Rh_4Sn_{13}$.

Fig. 32 : Variation thermique de la chaleur spécifique de $U_3Rh_4Sn_{13}$.
(Encart : Saut $\Delta C/T$ observé à la température de transition magnétique).

Fig. 33 : C/T en fonction de T^2 pour $U_3Rh_4Sn_{13}$ au dessus (T > 20 K) et en dessous de la température de transition magnétique (T < 5,5 K).

Fig. 34 : Spectres Mössbauer enregistrés à différentes températures de ^{119}Sn dans $U_3Rh_4Sn_{13}$.

Fig. 35 : Variation thermique de l'inverse de la susceptibilité magnétique $U_5Ru_6Sn_{18}$.

Fig. 36 : Variation thermique de l'aimantation de $U_5Ru_6Sn_{18}$ (refroidi en l'absence (ZFC) ou en présence (FC) du champ magnétique H).

Fig. 37 a : Variation thermique des susceptibilités magnétiques complexes χ' et χ'' de $U_5Ru_6Sn_{18}$ à différentes valeurs de fréquence.

Fig. 37 b : Variation thermique des susceptibilités magnétiques complexes χ' et χ'' de $U_5Ru_6Sn_{18}$ à différentes valeurs de champ magnétique.

Fig. 38 : Distribution des sites cristallographiques dans la structure idéale de type Heusler ($MnCu_2Al$).

Fig. 39 : Structure orthorhombique adoptée par les stannure UM_2Sn(M = Co, Rh).

Fig. 40 : Affinement Rietveld du diagramme de diffraction X sur poudre du stannure URh_2Sn.

Fig. 41 : Dépendance angulaire du paramètre η de la fonction pseudo-Voigt ($PV = \eta L + (1 - \eta)G$; $\eta = \eta_0 + \alpha(2\theta)°$) pour UCo_2Sn (- · -) et URh_2Sn (-). Résultats obtenus à partir des paramètres donnés au tableau XIV.

Fig. 42 : Variation thermique de l'inverse de la susceptibilité magnétique de URh_2Sn.

Fig. 43 : Variation thermique à basse température de la susceptibilité magnétique de URh_2Sn.

Fig. 44 : Variation thermique de la résistivité électrique réduite de URh_2Sn.

Fig. 45 : Variation thermique en dessous de 16 K de la résistivité électrique réduite de URh_2Sn (Encart : $\rho(T)/\rho(16K)$ en fonction de T^2).

Fig. 46 : Clichés de diffraction électronique d'un cristal de $UCo_{1,45}Sn_2$ correspondant aux axes de zone [010], [$\bar{1}$30] (les indexations en italique tiennent compte de la surstructure).

Fig. 47 : Reconstruction partielle, à partir des clichés de diffraction électronique, du réseau réciproque d'un cristal de $UCo_{1,45}Sn_2$ (les indexations sont données dans la maille primitive a = b = 4,3859 Å et c = 9,0749 Å).

Fig. 48 : Structure cristallographique moyenne du stannure $UCo_{1,45}Sn_2$.

Fig. 49 : Spectre Mössbauer à température ambiante de ^{119}Sn dans $UCo_{1,45}Sn_2$.

Fig. 50 : Variation thermique de l'inverse de la susceptibilité magnétique de $UCo_{1,45}Sn_2$.

Fig. 51: Variation thermique en dessous de 140 K de la susceptibilité magnétique de $UCo_{1,45}Sn_2$.

Fig. 52 : Variation thermique de la chaleur spécifique de $UCo_{1,45}Sn_2$.

Fig. 53 : Variation thermique de la susceptibilité magnétique complexe χ' de $UCo_{1,45}Sn_2$.

Fig. 54 : Variation en fonction du champ magnétique appliqué de l'aimantation de $UCo_{1,45}Sn_2$ mesurée à diverses températures.

Fig. 55 : Variation thermique de l'aimantation de $UCo_{1,45}Sn_2$ mesurée à divers champs magnétiques appliqués.

Fig. 56 : Diagramme de phases magnétiques (T, H) de $UCo_{1,45}Sn_2$.

Fig. 57 : Variation thermique des susceptibilités magnétiques complexes χ' et χ'' de $UCo_{1,45}Sn_2$ mesurées à divers champs magnétiques appliqués.

Fig. 58 : Affinement Rietveld du diagramme de diffraction X sur poudre de URhSn.

Fig. 59 : Variation thermique de l'inverse de la susceptibilité magnétique de URhSn.

Fig. 60 : Variation en fonction du champ magnétique appliqué de l'aimantation de URhSn mesurée à diverses températures.

Fig. 61 : Variation thermique de l'aimantation de URhSn mesurée avec un champ magnétique de 0,1 T.

Fig. 62 : Variation thermique de la résistivité électrique réduite de URhSn en fonction du logarithme de la température.

Fig. 63 : Variation thermique de la chaleur spécifique de URhSn.

Fig. 64 : Spectres Mössbauer sur ^{119}Sn de URhSn enregistrés à différentes températures.

Fig. 65 : Variation thermique du déplacement chimique (I.S.) et de l'éclatement quadrupolaire (Q.S.) de ^{119}Sn dans URhSn.

Fig. 66 : Diagramme de diffraction de neutrons observés pour URhSn à trois températures : (a) 90 K ; (b) 35 K ; (c) 1,5 K.

Fig. 67 : Diagramme de diffraction de neutrons observés pour URhSn à 90 K (a), 35 K (b) et leur différence (c) ($20 < 2\theta < 52$).

Fig. 68 : Diagramme de diffraction de neutrons observés pour URhSn à 35 K (a), 1,5 K (b) et leur différence (c) ($20 < 2\theta < 52$).

Fig. 69 : Projection sur le plan (001) de la structure des stannures U_2M_2Sn (M = Fe, Co, Ni, Ru, Rh, Pd).

Fig. 70 : Environnement des atomes d'uranium autour de l'étain et de l'élément de transition dans les stannures U_2M_2Sn.

Fig. 71 : Variation en fonction du rayon métallique de l'élément M des paramètres de maille des stannures U_2M_2Sn.

Fig. 72 : Variation des distances moyennes en fonction du rayon métallique de l'élément M.

Fig. 73 : Spectres Mössbauer de ^{119}Sn pour les composés U_2M_2Sn.

Fig. 74 : Variation de l'élément quadrupolaire de l'étain en fonction du rapport c/a' dans les U_2M_2Sn.

Fig. 75 a : Affinement Rietveld du diagramme de diffraction X sur poudre du stannure U_2Pt_2Sn.

Fig. 75 b : Projection sur le plan (001) de la structure du stannure U_2Pt_2Sn.

Fig. 76 : Variation thermique de la susceptibilité magnétique U_2Ru_2Sn.

Fig. 77 : Variation thermique de l'inverse de la susceptibilité magnétique U_2Co_2Sn.

Fig. 78 : Variation thermique en fonction du champ magnétique appliqué à 4,2 K de l'aimantation de U_2Co_2Sn.

Fig. 79 : Variation thermique de la résistivité réduite de U_2Co_2Sn.

Fig. 80 : Variation thermique de l'inverse de la susceptibilité magnétique des stannures U_2M_2Sn avec M = Ni, Rh, Pd.

Fig. 81 : Variation thermique de la résistivité réduite de U_2M_2Sn avec M = Ni, Rh, Pd.

Fig. 82 : Diagrammes de diffraction de neutrons observé, calculé et leur différence pour U_2Ni_2Sn à 300 K.

Fig. 83 a et b : Diagramme de diffraction des neutrons de U_2Ni_2Sn, enregistré à 36 K (a) et 1,5 K (b).

Fig. 84 : Structure magnétique de U_2Ni_2Sn (les moments magnétiques portés par l'uranium sont situés dans le plan (a, b). Les atomes de couleur identique ont leurs moments alignés dans la même direction).

Fig. 85 : Comparaison de la position en 2θ des raies (001) et (200) pour les spectres neutres à 36 K et 1,5 K.

Fig. 86 : Spectres Mössbauer sur ^{119}Sn relatifs à U_2Ni_2Sn enregistrés à différentes températures.

Fig. 87 : Spectre Mössbauer sur ^{119}Sn de U_2Rh_2Sn enregistré à 4,2 K.

Fig. 88 : Variation thermique de la susceptibilité magnétique de U_2Pt_2Sn.

Fig. 89 : Diagramme de phases partiel du système uranium - palladium - étain.

Fig. 90 : Variation en fonction de la composition des paramètres cristallins des stannures $U_2Pd_{2+x}Sn_{1-x}$ (le rapport c/a' est défini dans le texte).

Fig. 91 : Variation en fonction de la composition des distances U-U, des distances moyennes U-Pd et U-(Sn-Pd) dans les stannures $U_2Pd_{2+x}Sn_{1-x}$.

Fig. 92 : Spectres Mössbauer sur ^{119}Sn des stannures $U_2Pd_{2+x}Sn_{1-x}$ à 293 K.

Fig. 93 : Variation thermique de l'inverse de la susceptibilité magnétique des stannures $U_2Pd_{2+x}Sn_{1-x}$.

Fig. 94 : Variation thermique de la susceptibilité magnétique des stannures $U_2Pd_{2+x}Sn_{1-x}$.

Fig. 95 : Variation de la température de Néel (T_N) en fonction des distances moyennes U-U.

Fig. 96 : Variation thermique de la résistivité réduite pour les stannures $U_2Pd_{2+x}Sn_{1-x}$.

Fig. 97 : Spectres Mössbauer sur ^{119}Sn des stannures $U_2Pd_{2+x}Sn_{1-x}$ à 4,2 K.

Fig. 98 : Variation en fonction de la composition des paramètres des stannures $U_2(Co_{1-x}Ni_x)_2Sn$.

Fig. 99 : Variation thermique de l'inverse de la susceptibilité magnétique des stannures $U_2(Co_{1-x}Ni_x)_2Sn$.

Fig. 100 : Variation thermique de la susceptibilité magnétique des stannures $U_2(Co_{1-x}Ni_x)_2Sn$ en dessous de 40 K.

Fig. 101 : Variation thermique de la résistivité réduite des stannures $U_2(Co_{1-x}Ni_x)_2Sn$.

Fig. 102 : Variation en fonction de x de la température de Néel (T_N) et de la température de Curie paramagnétique (θ_p).

Fig. 103 : Variation en fonction de l'angle 2θ de l'épaisseur d'échantillon conduisant à 98 % de l'intensité diffractée.

LEGENDES DES TABLEAUX

Tableau I : Propriétés magnétiques et thermiques de quelques éléments d'actinides [4].

Tableau II : Nombre d'électrons n_l (E_F) et densité d'états N_l (E_F) au niveau de Fermi pour l'uranium [9].

Tableau III : Propriétés structurales et physiques de quelques composés $U_3M_3Sn_4$ [10].

Tableau IV : Types structuraux des stannures UMSn.

Tableau V : Types structuraux des stannures UM_2Sn.

Tableau VI : Propriétés structurales et physiques des stannures UMSn.

Tableau VII : Propriétés structurales et physiques des stannures UM_2Sn.

Tableau VIII : Coordonnées atomiques et facteurs d'agitation thermique isotropes affinés par la méthode de Rietveld pour $U_3Rh_4Sn_{13}$.

Tableau IX : Distances interatomiques dans USn_3 ; URh_3 ; URhSn et $U_3Rh_4Sn_{13}$.

Tableau X : Coordonnées atomiques, facteurs d'agitation anisotrope et taux d'occupation relatifs à la structure du stannure $U_5Ru_6Sn_{18}$ (groupe d'espace $Fm\bar{3}m$).

Tableau XI : Distances interatomiques dans $U_5Ru_6Sn_{18}$.

Tableau XII : Données Mössbauer relatives à $U_3Rh_4Sn_{13}$ (température ambiante).

Tableau XIII : Facteurs de confiance obtenus dans les différents modèles structuraux pour les composés UM_2Sn.

Tableau XIV : Coordonnées atomiques et facteurs d'agitation thermique ((a) libres ; (b) fixés) pour le modèle I de UCo_2Sn et URh_2Sn (tous les atomes occupent la position 4d (x, 1/4, z)).

Tableau XV : Distances interatomiques dans les stannures URh_2Sn et UCo_2Sn.

Tableau XVI : Analyse par microsonde de Castaing de divers échantillons de composition nominale proche de 1 U + 2 Co + 2 Sn (ces échantillons ont été recuits à 800°C pendant une semaine).

Tableau XVII : Indexation, distances réticulaires calculées et observées et intensités observées pour le diagrammee de diffraction X de $UCo_{1,45(3)}Sn_2$ pulvérulent (les indices hkl sont relatifs à une maille quadratique primitive de paramètres a = 4,3859 Å et c = 9,0749 Å).

Tableau XVIII : Données cristallographiques affinées à partir d'un relevé sur monocristal pour $UCo_{1,45}Sn_2$ (dans le modèle $CaBe_2Ge_2$).

Tableau XIX : Données cristallographiques affinées à partir d'un relevé sur monocristal pour $UCo_{1,45}Sn_2$ (après correction d'absorption à l'aide du programme ABSORB).

Tableau XX : Distances interatomiques dans le stannure $UCo_{1,45}Sn_2$.

Tableau XXI : Caractéristiques Mössbauer de $UCo_{1,45}Sn_2$.

Tableau XXII : Coordonnées atomiques et facteurs d'agitation thermique isotrope affinés par la méthode de Rietveld pour URhSn.

Tableau XXIII : Données Mössbauer relatives à l'étude en température effectuée sur le composé URhSn.

Tableau XXIV : Positions atomiques et facteurs d'agitation thermique isotrope pour U_2Fe_2Sn et U_2Rh_2Sn.

Tableau XXV : Distances interatomiques inférieures à 4 Å dans les stannures U_2Fe_2Sn et U_2Rh_2Sn.

Tableau XXVI : Données cristallographiques des stannures U_2M_2Sn.

Tableau XXVII : Données cristallographiques et Mössbauer de l'environnement de l'étain dans les stannures U_2M_2Sn.

Tableau XXVIII : Données cristallographiques déduites de l'affinement Rietveld de U_2Pt_2Sn ((a) B fixés ; (b) B libres).

Tableau XXIX : Distances interatomiques (Å) dans le stannure U_2Pt_2Sn.

Tableau XXX : Données cristallographiques déduites de l'analyse Rietveld du diagramme de diffraction des neutrons de U_2Ni_2Sn obtenu à 300 K.

Tableau XXXI : Distances interatomiques relatives à U_2Ni_2Sn.

Tableau XXXII: Paramètres Mössbauer pour U_2Ni_2Sn.

Tableau XXXIII : Analyse chimique par microsonde électronique de quelques stannures $U_{2+y}Pd_2Sn_{1-y}$, $U_2Pd_{2+x}Sn_x$ et $U_vPd_tSn_u$.

Tableau XXXIV : Données cristallographiques relatives aux stannures $U_2Pd_{2+x}Sn_{1-x}$.

Tableau XXXV : Paramètres magnétiques et Mössbauer (à 300 K et à 4,2 K(*)) des stannures $U_2Pd_{2+x}Sn_{1-x}$.

Tableau XXXVI : Données cristallographiques et magnétiques relatives aux stannures $U_2(Co_{1-x}Ni_x)_2Sn$.