



**HAL**  
open science

# Etude physico-chimique et des propriétés électroniques de composés uranifères binaires et ternaires dans les systèmes U-Si-B et U-Pt-Si

Nicolas Brisset

► **To cite this version:**

Nicolas Brisset. Etude physico-chimique et des propriétés électroniques de composés uranifères binaires et ternaires dans les systèmes U-Si-B et U-Pt-Si. Autre. Université de Rennes, 2016. Français. NNT : 2016REN1S135 . tel-01576696

**HAL Id: tel-01576696**

**<https://theses.hal.science/tel-01576696>**

Submitted on 23 Aug 2017

**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.

**THÈSE / UNIVERSITÉ DE RENNES 1**  
*sous le sceau de l'Université Bretagne Loire*

pour le grade de  
**DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE RENNES 1**  
*Mention : chimie*

**Ecole doctorale Sciences de la Matière**

**Nicolas Brisset**

Préparée à l'unité de recherche UMR UR1/CNRS 6226  
Institut des Sciences Chimiques de Rennes  
UFR Sciences et Propriété de la Matière

---

**Etude physico-  
chimique et des  
propriétés  
électroniques de  
composés uranifères  
binaires et ternaires  
dans les systèmes  
U-Si-B et U-Pt-Si**

**Thèse rapportée par :**

**Eric ALLENO**

Chargé de recherche CNRS, ICMPE / *rapporteur*

**Jean-Louis BOBET**

Professeur, Université de Bordeaux / *rapporteur*

**et soutenue à Rennes**

**le 14 décembre 2016**

devant le jury composé de :

**Eric ALLENO**

Chargé de recherche CNRS, ICMPE / *rapporteur*

**Jean-Louis BOBET**

Professeur, Université de Bordeaux / *rapporteur*

**Maryline GUILLOUX-VIRY**

Professeur, Université de Rennes 1 / *examinatrice*

**Christine MARTIN**

Directrice de recherche CNRS, CRISMAT / *examinatrice*

**Mathieu PASTUREL**

Chargé de recherche CNRS, ISCR / *co-directeur de thèse*

**Bertrand STEPNIK**

Ingénieur de recherche AREVA-CERCA / *examineur*

**Olivier TOUGAIT**

Professeur, Université de Lille 1 / *co-directeur de thèse*



# **Table des matières**

I. Introduction.....	6
II. Eléments de contexte.....	10
A. Les siliciures d'uranium pour des applications nucléaires.....	10
B. Cristallographie.....	11
C. Propriétés électroniques.....	12
1) Modèle du liquide de Fermi pour les composés métalliques classiques.....	13
2) Cas des métaux de transition interne, cas particulier de l'uranium.....	15
D. Références.....	20
III. Méthodologie et techniques expérimentales.....	25
A. Méthodologie de l'étude d'un diagramme de phase.....	25
B. Synthèses.....	25
1) Mélange intime des constituants.....	25
2) Traitements thermiques.....	27
C. Caractérisations.....	28
1) Cristallographie : formation des phases et propriétés structurales.....	29
2) Propriétés physiques.....	35
D. Références.....	37
IV. Diagrammes de phases binaire U-Si et ternaire U-Si-B.....	38
A. Introduction.....	38
B. Bibliographie.....	40
1) Etat de l'art sur le diagramme de phases binaire U-Si.....	40
2) Les diagrammes de phases binaires et ternaires U-Si-B.....	46
C. Travaux expérimentaux sur le système binaire U-Si.....	49
1) Obtention de pastilles d' $U_3Si_2$ par frittage flash.....	50
2) Existence du composé binaire $U_5Si_4$ .....	54

D.	Etude du diagramme de phases ternaire U-Si-B.....	57
1)	Le composé ternaire $U_{20}Si_{16}B_3$ .....	57
2)	Description de la section isotherme à 927 °C .....	59
3)	Conclusion sur le système U-Si-B .....	63
E.	Conclusion.....	64
F.	Références .....	65
V.	Système binaire U-Pt et ternaire U-Pt-Si.....	68
A.	Introduction .....	69
B.	Bibliographie .....	70
1)	Etat de l'art sur le système binaire U-Pt .....	70
2)	Etat de l'art sur le système Pt-Si .....	75
3)	Etat de l'art sur le système ternaire U-Pt-Si.....	79
C.	Résultats sur le système binaire U-Pt .....	82
1)	Relations d'équilibre U-Pt .....	82
2)	Propriétés physico-chimiques d' $U_3Pt_4$ et de $Th_3Pt_4$ .....	91
3)	Conclusion sur le diagramme binaire U-Pt.....	100
D.	Diagramme de phases ternaire U-Pt-Si.....	101
1)	Introduction.....	101
2)	Description de la section isotherme du diagramme de phases ternaire U-Pt-Si à 900°C .....	102
3)	Structure et propriétés électroniques d'intermétalliques U-Pt-Si.....	116
4)	Conclusion sur l'étude du diagramme ternaire U-Pt-Si .....	153
E.	Conclusion sur l'étude des diagrammes de phases binaires U-Pt et ternaire U-Pt-Si .....	155
F.	Références .....	157
VI.	Intermétalliques de formule générale $U_3TGe_5$ .....	162

A.	Introduction .....	162
1)	Etude bibliographique sur les intermétalliques $F_3TX_5$ , F = élément 4f, U ; T = métal de transition ; X = Ge, Sb, Sn .....	163
2)	Choix du système d'étude .....	165
B.	Cristallographie des phases $U_3TGe_5$ .....	165
1)	Synthèses effectuées.....	165
2)	Observation et formation des nouvelles phases .....	167
3)	Structures cristallographiques .....	172
4)	Conclusion sur la cristallographie des nouvelles phases de la famille $U_3TGe_5$ .	177
C.	Propriétés électroniques des intermétalliques $U_3TGe_5$ .....	178
1)	Propriétés électroniques pour T = Ti, Zr, Hf .....	178
2)	Propriétés électroniques pour T = V, Nb, Ta.....	184
3)	Propriétés électroniques pour T = Cr, Mo, W. ....	195
4)	Discussion sur les propriétés magnétiques et électroniques des composés de la famille $U_3TGe_5$ . ....	203
D.	Conclusion sur la famille de composés de formule générale $U_3TGe_5$ , T étant un métal de transition des colonnes 4 à 6 .....	204
E.	Références .....	206
VII.	Conclusion .....	208



# **I. Introduction**

Si l'utilisation de l'uranium comme pigment dans des faïences ou des verres (ouraline) existe de longue date, l'étude de ses propriétés radioactives a été initiée à la fin du XIXe siècle à la suite des observations d'Henri Becquerel (Becquerel, 1896). La recherche et la caractérisation de ses composés prend un essor considérable dans le cadre du projet Manhattan, par la recherche de matériaux fissiles pour des applications militaires. Pour le domaine du nucléaire, l'intérêt de l'uranium est double :

- L'uranium 235, est le seul isotope naturel fissile par des neutrons thermiques.
- Par capture neutronique, l'uranium 238 donne l'isotope 239 qui, par double désintégration  $\beta^-$ , produit du plutonium 239, autre nucléide fissile.

Les travaux entrepris lors du projet Manhattan ont porté sur tous les points nécessaires à l'émergence d'une industrie du nucléaire, militaire à l'époque, mais qui ont ouverts la voie au développement d'activités civiles. En particulier, des progrès considérables ont été effectués sur :

- L'obtention d'uranium de grande pureté, impliquant la mise au point de protocoles pour l'extraction minière et la purification des concentrés miniers, la connaissance de sa chimie (Katz & Rabinowitch, 1951), l'étude de sa métallurgie (Warner, 1953), de sa tenue sous irradiation et de sa séparation chimique, en particulier vis-à-vis du plutonium (procédé PUREX®).
- L'enrichissement de l'uranium naturel, constitué à seulement 0,7 % de  $^{235}\text{U}$ , jusqu'à des teneurs de plus de 90 % pour l'uranium de qualité militaire.
- La recherche d'alliages et de phases solides (intermétalliques, oxydes, carbures,...) pour la mise au point des combustibles et des matériaux fissiles. Les interactions de l'uranium avec la plupart des autres éléments ont été étudiées, et de nombreux diagrammes de phases ont été déterminés, donnant lieu à la publication de recueils de propriétés thermodynamiques (Snyder & Duckworth, 1957), cristallographiques (Zachariasen, 1948) et physiques (Warner, 1953) pour une multitude de composés uranifères.

Dès 1960, l'émergence du nucléaire civil avec ses besoins propres a nécessité la poursuite de ces études scientifiques.

D'un point de vue cristallographique, ces nouvelles études ont permis de découvrir un grand nombre de nouvelles structures. Selon les bases de données ICSD (ICSD) et Pearson's Crystal Data (Villars & Cenzual, 2009), environ 200 types structuraux dérivent de composés à l'uranium.

De plus, ces travaux ont permis de se rendre compte de l'importance de l'influence des éléments légers dans les structures des composés métalliques à base d'uranium. À titre d'exemple, au moins deux phases binaires U-Si annoncés se sont révélés être des oxydes ternaires (USi et  $\alpha$ -USi<sub>2</sub> (Zachariasen, 1949) se révélant être respectivement de composition USiO<sub>1/8</sub> (Laugier *et al.*, 1971) et U<sub>6</sub>Si<sub>11</sub>O (Blum *et al.*, 1967)).

L'étude de leurs propriétés physiques a mené à la découverte de comportements exotiques. L'origine de ces phénomènes est associée aux fortes corrélations électroniques impliquant les électrons *5f* pour lesquels leur masse apparente 100 à 1000 fois supérieure à celle des électrons de conduction classiques conduit à leur désignation sous l'appellation de fermions lourds.

Une extension remarquable de ces propriétés électroniques est l'apparition d'une supraconductivité dite non-conventionnelle, c'est-à-dire non expliquée par la théorie Bardeen-Cooper-Schrieffer ((Bardeen *et al.*, 1957)). Si cette dernière considère comme antagoniste magnétisme et supraconductivité, une telle coexistence a été observée à une température  $T_{sc} = 1$  K en présence d'un ordre antiferromagnétique à  $T_N = 4,6$  K pour UNi<sub>2</sub>Al<sub>3</sub> (Geibel *et al.*, 1991, Schröder *et al.*, 1994), à  $T_{sc} = 0,5$  K en présence de fluctuations de spin dans UPt<sub>3</sub> (Stewart *et al.*, 1984), à  $T_{sc} = 0,7$  K sous une pression de 1,1 GPa et coexistant avec un ordre ferromagnétique à  $T_c = 53$  K dans UGe<sub>2</sub> (Saxena *et al.*, 2000) ou à  $T_{sc} = 0,14$  K par application d'une pression dans le composé non centrosymétrique UIr, ferromagnétique à pression atmosphérique (Akazawa *et al.*, 2004). Ces composés ne représentent que quelques exemples des différents types de violations de la théorie BCS. Les modèles théoriques permettant d'expliquer cette supraconductivité non-conventionnelle se prolongent dans les supraconducteurs à haute température critique comme les cuprates (Bednorz & Müller, 1986), les supraconducteurs de basse dimensionnalité (Jérome & Caron, 2013), les supraconducteurs à base de fer (de La Cruz *et al.*, 2008, Kamihara *et al.*, 2008).

Mes travaux de thèses se placent dans la continuité de ces différents aspects :

Le système U-Si est d'un intérêt majeur dans l'industrie du nucléaire en raison de l'utilisation d' $U_3Si_2$  comme combustible des réacteurs de recherche (NUREG-1313, 1988). Récemment, une nouvelle phase de formule  $U_5Si_4$  y a été annoncée (Noël *et al.*, 1998). Toutefois, sa proximité cristallographique avec le carbure ternaire  $U_{20}Si_{16}C_3$  (Blum & Silvestre, 1966) demande à être étudiée plus en détails. De plus, si l'influence du carbone (Rogl & Noël, 1995) est d'un intérêt majeur, son étude expérimentale est délicate en raison de sa teneur dans l'uranium métal et de sa présence dans l'atmosphère résiduelle des chambres de synthèse. Le bore est lui beaucoup moins fréquent et il a été utilisé comme représentatif de l'influence des éléments légers sur les phases binaires U-Si. Une première partie de mes travaux a donc porté sur l'étude de l'influence d'éléments légers sur la formation d'une phase de formulation  $U_{20}Si_{16}X_x$ , ( $0 < x < 3$ ) et l'étude du diagramme d'équilibre U-Si-B. En complément à ses études, des essais de frittage d' $U_3Si_2$  par la méthode SPS (Spark Plasma Sintering) vont également être présentés.

Comme mentionné précédemment, la découverte de nouveaux intermétalliques à base d'uranium présentent aussi un intérêt à la fois pour leurs propriétés cristallographiques et physiques. Alors que le composé binaire  $UPt_3$  est l'un des composés à fermions lourds les plus étudiés dans la littérature (plus de 1200 publications), le diagramme binaire U-Pt est incertain pour une zone de composition allant de 30 à 70 at.% U, justifiant une nouvelle étude. De plus, de nombreux composés ternaires à base d'éléments *f* et de silicium présentent des comportements exotiques, comme  $CePt_3Si$  (supraconducteur non-centrosymétrique (Bauer *et al.*, 2004)) ou  $URu_2Si_2$  (coexistence de supraconductivité et d'un ordre magnétique « caché » (Palstra *et al.*, 1985, Amitsuka *et al.*, 2002)). L'exploration des propriétés du système ternaire U-Pt-Si nous a donc semblé intéressante. La seconde partie de mes travaux de thèse a donc porté sur l'étude de ces deux diagrammes de phases, en particulier sur la détermination des lignes d'équilibre, la recherche de nouvelles phases et leurs caractérisations chimique et physique.

Bien que mes travaux de thèse se soient concentrés sur les platinures et siliciures d'uranium, des travaux connexes effectués en collaboration avec Chantal Moussa, alors doctorante au sein du laboratoire, et Grzegorz Chajewski, doctorant au sein de l'Institute of Low Temperature and Structure Research de Wrocław (Pologne), ont été menés sur la famille d'intermétallique ternaires de formule générale  $U_3TGe_5$  (*T* : élément de transition) et

de structure anti-Hf<sub>5</sub>CuSn<sub>3</sub>. Alors que la famille isostructurale à l'antimoine comprend neuf membres (Brylak & Jeitschko, 1994, Tkachuk *et al.*, 2006, Mar *et al.*, 2006), U<sub>3</sub>TiGe<sub>5</sub> est le seul germaniure d'uranium connu adoptant ce type structural (Boulet *et al.*, 1999, Gross *et al.*, 1999). Les objectifs de ces travaux ont donc été d'étendre la famille des germaniures en s'inspirant de ce qui avait été fait sur les antimoniures, puis de mesurer leurs propriétés physiques.

Ces différents points vont être discutés dans la suite du manuscrit, dans l'ordre présenté ci-dessus. Ils seront précédés de deux chapitres présentant certains éléments de contexte, la méthodologie et les techniques expérimentales utilisées durant ces travaux, et suivis par une conclusion reprenant les points forts et les perspectives ouvertes par ces études.

## **II. *Éléments de contexte***

Ce chapitre résume les éléments du contexte de l'étude de manière à apporter un éclairage utile pour la justification des travaux et des informations nécessaires à la compréhension des parties du manuscrit traitant des résultats expérimentaux et de leur interprétation.

### **A. *Les siliciures d'uranium pour des applications nucléaires***

Les réacteurs de recherche et d'irradiation vont utiliser la création de neutrons lors de la réaction de fission, pour l'analyse de matériaux par diffusion neutronique ou leur irradiation avec pour exemple la production de radioisotopes utilisés dans la médecine nucléaire (par exemple  $^{99m}\text{Tc}$  ou  $^{131}\text{I}$ ). Afin d'obtenir des flux de neutrons les plus élevés possibles, les combustibles utilisés doivent être denses en uranium 235. Les combustibles employaient de l'uranium fortement enrichi (HEU, « high enrichment uranium »), c'est-à-dire avec une teneur en  $^{235}\text{U}$  supérieure à 90 %, les classant dans la catégorie des matières proliférantes. Afin d'accroître la sûreté de ces matières et de limiter leur prolifération, un effort international est mené pour convertir les applications civiles avec de l'uranium ayant une teneur inférieure à 20% en  $^{235}\text{U}$  (LEU, « low enrichment uranium »). Afin de garder des flux de neutrons équivalents avec une teneur en  $^{235}\text{U}$  plus faible, il est nécessaire d'augmenter la densité totale en uranium de l'âme fissile. Un des combustibles actuellement utilisé est le siliciure d'uranium  $\text{U}_3\text{Si}_2$ , employé dans un combustible composite  $\text{U}_3\text{Si}_2\text{-Al}$  en gainage d'aluminium (NUREG-1313, 1988).

La poudre d' $\text{U}_3\text{Si}_2$  est obtenue par fusion à l'arc d'uranium et de silicium, avec une légère surstoéchiométrie en Si, de manière à éviter des résidus d'U métal et la formation de la phase  $\text{U}_3\text{Si}$ . En se basant sur les données thermodynamiques actuelles, la composition du pion brut de fusion, devrait présenter une microstructure composée de grains proeutectiques  $\text{U}_3\text{Si}_2$  et de l'eutectique 53,4U-46,6Si résultant de la solidification conjointe d' $\text{U}_3\text{Si}_2$  et  $\text{U}_{34}\text{Si}_{34,5}$ . Toutefois, des travaux annonçant une phase de type  $\text{U}_5\text{Si}_4$  de type structural  $\text{U}_{20}\text{Si}_{16}\text{C}_3$  (Noël et al., 1998) remettent en cause le diagramme de phases établi et par conséquent ont une importance significative sur la nature des phases constituant le combustible. Ainsi, un réexamen de la formation de la phase  $\text{U}_5\text{Si}_4$  est nécessaire.

L'uranium de qualité nucléaire contient 0,5 % massique d'impuretés, les principales étant le carbone (800 ppm), le zirconium (250 ppm), le fer (250 ppm), le silicium (250 ppm) et l'aluminium (150 ppm) (LAUCHT, 2002). Or, la structure du composé  $U_5Si_4$  dérive de celle d'un carbure. Il est alors possible que le carbone ait une influence non négligeable sur la formation de cette phase. Un examen de l'influence des éléments légers sur la formation des siliciures d'uranium dans cette région nous a alors semblé d'un intérêt non négligeable. Afin d'avoir un meilleur contrôle de la stœchiométrie en éléments légers durant nos synthèses, nous avons utilisé le bore, peu présent de façon naturelle, comme simulant du carbone.

## **B. Cristallochimie**

La nature de la liaison dans les intermétalliques, intermédiaire entre la liaison métallique et la liaison covalente, va permettre l'existence de phases aux stœchiométries et structures cristallines extrêmement variées, allant de composés définis à des solutions solides étendues.

Le besoin de données fondamentales sur les propriétés physico-chimiques des composés uranifères a mené à de nombreuses études thermodynamiques, cristallographiques et des propriétés physiques. En particulier, le tracé de sections isothermes et isoplèthes des diagrammes d'interactions binaires (U-Al (Gordon & Kaufman, 1950, Roy, 1964)) et ternaires (U-Mo-Al (Petzow & Rexer, 1971, Keiser Jr *et al.*, 2004)) a aidé à l'élaboration et à la compréhension des propriétés d'usage de matériaux fissiles.

Les propriétés particulières de l'uranium conduisent à l'existence d'un grand nombre de structures originales : environ 200 structures types ont pour prototype un composé à base d'uranium.

Déjà, pour l'élément seul, les structures de l'uranium  $\alpha$  (orthorhombique, groupe d'espace  $Cmcm$  (Wilson & Rundle, 1949)) et de l'uranium  $\beta$  (quadratique, groupe d'espace  $P4_2nm$  (Tucker, 1951)) ne sont pas courantes pour les autres éléments. Si la structure  $\alpha U$  a depuis été rencontrée chez des éléments  $f$  sous pression (cérium (Ellinger & Zachariasen, 1974), praséodyme (Smith & Akella, 1982), curium (Itie, 1985)), elle n'existe à pression et température ambiante que pour l'uranium. Concernant la structure  $\beta U$ , seul le tantale (Moseley & Seabrook, 1973) présente également cette structure pour des échantillons sous

forme de couche minces. Dans les deux cas, seul l'uranium présente ces structures aux conditions normales de pression et sur des échantillons massifs.

Environ 40 des structures types à base d'uranium sont des structures binaires. En particulier, treize d'entre elles sont des combinaisons avec un métalloïde ou un métal pauvre.  $U_3Si_2$  est un de ceux-ci, et plus de 30 composés intermétalliques sont connus pour cristalliser dans un type structural en dérivant (Lukachuk & Pöttgen, 2003).

Ainsi, de nombreux exemples de structures types existent avec l'uranium. Toutefois, il reste encore une multitude de diagrammes de phases binaires ou ternaires qui peuvent être étudiés à la recherche de nouvelles phases. Dans cette optique, nous nous sommes intéressés au système U-Pt-Si, suite à une étude de la littérature qui sera présentée au chapitre V.

### **C. Propriétés électroniques**

L'uranium est un actinide de numéro atomique 92 et de configuration électronique  $[Rn]5f^3 6d^1 7s^2$ . Il est diamagnétique à température ambiante, et présente une transition supraconductrice à une température proche de 1 K (Gordon *et al.*, 1966).

Si les électrons des orbitales  $6d$  et  $7s$  participent à la bande de conduction et ne sont donc pas localisés sur l'uranium, la situation de ceux des orbitales  $5f$  n'est pas aussi claire, et ils peuvent présenter un caractère localisé ou délocalisé.

Les implications de ce comportement dual sur les propriétés électroniques des composés à base d'uranium vont être discutées dans cette section. En guise de contexte, je vais d'abord aborder le modèle du liquide de Fermi-Landau (Landau, 1959). D'un point de vue macroscopique, ce modèle apporte une description au moins qualitativement valable de la réalité expérimentale. À partir de ce modèle quasi universel pour les métaux classiques, seront présentées ses adaptations pour répondre aux particularités des métaux de transition interne, et en particulier de l'uranium. À la suite une description macroscopique des propriétés magnétiques et de transport électriques et thermiques sera abordée.

## **1) Modèle du liquide de Fermi pour les composés métalliques classiques**

Les distances entre les électrons dans la matière sont très grandes par rapport à leurs sections efficaces d'interaction. Pour cette raison, Enrico Fermi a proposé pour étudier leur comportement de les considérer comme étant isolés dans l'espace, comme les atomes de gaz dans la théorie des gaz parfaits : il s'agit du modèle du gaz de Fermi. Dans ce dernier, le nombre moyen d'électrons  $n_i$  occupant un niveau donné  $i$  à une température donnée  $T$  est indiqué par une statistique de Fermi-Dirac (équation II-(1)) :

$$n_i = \frac{1}{e^{(\varepsilon_i - \mu)/k_B T} + 1} \quad \text{II-(1)}$$

dans laquelle  $\varepsilon_i$  est l'énergie du niveau considéré,  $\mu$  est le potentiel chimique total (dans un semiconducteur et à 0 K, il s'agit du niveau de Fermi),  $k_B$  est la constante de Boltzmann. En vertu du principe d'exclusion de Pauli, nous avons forcément  $0 < n_i < 1$ .

Pour un échantillon de matière comportant un grand nombre d'atomes, le nombre de niveaux d'énergie va augmenter jusqu'à former un quasi-continuum de niveaux d'énergie. Il ne sera alors plus possible de différencier ces états, et donc de calculer le nombre d'électrons à chaque niveau d'énergie. On définit alors une nouvelle grandeur, la densité d'état  $N$  à une énergie donnée  $E$ , comme l'intégration du nombre d'états possibles à chaque niveau d'énergie.

Si ce premier modèle offre une première approximation du comportement des électrons, il est toutefois insuffisant pour expliquer les propriétés électroniques de matériaux réels. Le modèle du liquide de Fermi (ou de Landau-Fermi) est alors une évolution du modèle du gaz de Fermi qui prend en compte les interactions entre les électrons et leur environnement. Pour ce faire, l'électron et ses interactions vont être représentés par des quasi-particules. Dans le cas général, cette quasi-particule possédera pratiquement les mêmes caractéristiques qu'un électron à l'exception de sa masse ; en effet une masse apparente  $m^*$  sera définie, dont la différence avec la masse  $m$  de l'électron représente les influences externes à l'électron.

### a. Chaleur spécifique

En général, la chaleur spécifique d'un composé solide non magnétique peut être modélisée à l'aide de la fonction suivante :

$$C_p(T) = C_{el} + C_{ph} \quad \text{II-(2)}$$

où  $C_{el}$  et  $C_{ph}$  sont la contribution des électrons et du réseau respectivement.

Dans le cas d'un liquide de Fermi, la contribution électronique à la chaleur spécifique est exprimée par l'équation (3) :

$$C_{el} = \gamma T = \frac{2\pi^2 n k_B^2 T}{3 E_F} \quad \text{II-(3)}$$

où  $n$  est le nombre d'électrons présents au niveau de Fermi d'énergie  $E_F$ , et  $k_B$  la constante de Boltzman. Pour un matériau donné et dans un domaine restreint de température, toutes ces grandeurs vont être assimilables à des constantes. L'évolution de la conductivité thermique électronique en fonction de la température est donc liée à la température par un coefficient de proportionnalité  $\gamma$  appelé coefficient de Sommerfeld.

Le modèle de Debye permet de prendre en compte la contribution du réseau atomique d'un solide à la chaleur spécifique. Pour des températures inférieures à  $\theta_D$ , son approximation permet de modéliser  $C_{ph}$  à l'aide de l'équation suivante :

$$C_{ph} = \frac{12R\pi^4 T^3}{5 \theta_D^3} \quad \text{II-(4)}$$

dans laquelle  $R$  est la constante des gaz parfaits et  $\theta_D$ , la température de Debye, représente l'énergie des phonons.

### b. Résistivité électrique

L'évolution de la résistivité électrique avec la température dans un métal « classique » suit la loi de Bloch-Grüneisen

$$\rho(T) = \rho(0) + A \left(\frac{T}{\theta_D}\right)^n \int_0^{\frac{\theta_D}{T}} \frac{x^n}{(e^x - 1)(1 - e^{-x})} dx \quad \text{II-(5)}$$

où  $\rho(0)$  est la résistivité résiduelle à 0 K,  $A$  est une constante représentant le flux électronique,  $\theta_D$  est la température de Debye et  $n$  est un entier dont la valeur va pouvoir varier entre 2 (la résistivité n'est liée qu'à des interactions électroniques) et 5 (la résistivité est liée aux interactions électrons-phonons) et  $x$ .

Dans un métal à basse température, c'est-à-dire dans un liquide de Fermi, la résistivité va principalement être liée aux interactions électroniques, et il sera alors possible d'utiliser la

relation  $\rho(T) = \rho(0) + qT^2$ , où  $q$  est une constante, comme approximation de son comportement.

## **2) Cas des métaux de transition interne, cas particulier de l'uranium.**

### **a. Magnétisme de l'uranium**

Deux modèles principaux permettent d'expliquer le comportement magnétique de matériaux :

- Le modèle d'Heisenberg (Heisenberg & Pauli, 1929), dans lequel les moments magnétiques sont considérés comme localisés sur des atomes porteurs.
- Le modèle de Stoner (Stoner & Wohlfarth, 1948), dans lequel les électrons responsables du magnétisme sont considérés comme délocalisés.

Dans un modèle localisé, pour les éléments de transition  $3d$ , le magnétisme est lié aux électrons des orbitales  $d$ . Ces dernières sont externes et participent aux liaisons chimiques, et sont donc fortement influencées par les interactions avec les ligands voisins. Cette sensibilité forte au champ cristallin va fortement diminuer l'effet du couplage spin-orbite. Le moment magnétique va alors dépendre principalement du spin, et le moment effectif dans le domaine paramagnétique sera calculé à l'aide de la relation  $\mu_S = 2\sqrt{S(S+1)}\mu_B$  où  $S$  est le moment de spin

Dans les terres rares, le magnétisme est lié aux électrons des orbitales  $4f$ . Ces dernières sont semi-internes, et écrantées par les électrons des orbitales  $5d$  et  $6s$  externes. Pour cette raison, les électrons liés aux propriétés magnétiques des terres rares ne seront que peu influencés par les différentes liaisons chimiques, et vont principalement être liés aux couplages spin-orbite (de Russel-Saunders). Le moment effectif dans le domaine paramagnétique sera alors calculé à l'aide de la relation  $\mu_{L-S} = g\sqrt{J(J+1)}\mu_B$  où  $g$  est le facteur de Landé et  $J$  le moment cinétique total.

Alors que l'uranium métallique est diamagnétique, il existe de nombreux exemples de composés uranifères présentant un ordre magnétique (le premier étant  $UH_3$ , ferromagnétique à  $T_c = 181$  K (Trzebiatowski *et al.*, 1952, Trzebiatowski *et al.*, 1954) dans lesquels il est généralement considéré que les moments magnétiques sont portés par l'uranium. Ceci s'explique par sa situation intermédiaire entre les deux cas ci-dessus. Les

électrons qui peuvent participer au magnétisme dans l'uranium sont ceux des orbitales  $5f$ . Ces dernières sont moins externes que les orbitales  $d$  des métaux de transitions, mais plus que les orbitales  $4f$  des terres rares. Leur comportement va donc être à la fois lié aux effets du champ cristallin et des couplages spin orbite, et elles vont pouvoir présenter un caractère plus ou moins localisé suivant l'intensité de ces interactions.

Dans la plupart des composés intermétalliques, l'uranium est soit à l'état trivalent ( $\mu_{L-S} = 3,62 \mu_B$ ,  $\mu_S = 3,87 \mu_B$ ) soit à l'état tétravalent ( $\mu_{L-S} = 3,58 \mu_B$ ,  $\mu_S = 2,86 \mu_B$ ) ou à un état de valence intermédiaire. Or les moments magnétiques effectifs rencontrés dans des composés à base d'uranium peuvent s'échelonner de 0,98 à 3,78  $\mu_B$  (respectivement pour  $UCuP_2$  (Kaczorowski & Troc, 1991) et  $UPd_2In$  (Takabatake *et al.*, 1989)). Ces valeurs présentent un écart important par rapport aux valeurs théoriques, généralement expliqué comme résultant de perturbations liées à la fois à la répulsion inter-électronique, au champ cristallin et à la levée de dégénérescence due au couplage spin-orbite. Suivant la situation, ces trois facteurs ne vont pas avoir les mêmes contributions, et vont dépendre du caractère localisé ou itinérant des électrons  $5f$  de l'uranium. En première approximation, l'augmentation du recouvrement des orbitales  $5f$  va être le principal mécanisme de délocalisation des électrons  $5f$  de l'uranium, et a amené Hill à définir la distance de recouvrement limite des orbitales  $5f$  ( $3,4 \text{ \AA} < d_{U-U} < 3,6 \text{ \AA}$ , (Hill, 1970)) comme une limite en-deçà de laquelle la forte délocalisation des électrons ne permettra pas l'apparition d'ordre magnétique. Toutefois, de nombreux exemples contredisent ce critère, comme par exemple les composés  $UFe_2$  (Franse, 1983),  $UNi_2$  (Sechovsky *et al.*, 1985) ou  $U_2Fe_3Ge$  (Henriques *et al.*, 2008)

Dans les composés à base de terres rares et d'actinides, l'apparition d'ordre magnétique est également régulée par la compétition entre deux forces :

- L'effet Kondo (Kondo, 1964)
- Le couplage indirect Ruderman-Kittel-Kasuya-Yosida (ou RKKY) (Ruderman & Kittel, 1954, Kasuya, 1956, Yosida, 1957)

L'effet Kondo est une interaction antiferromagnétique entre un électron  $f$  et un électron de la bande de conduction. Cette interaction est décrite par l'Hamiltonien :

$$H_K = 2J \vec{S}_f \cdot \vec{S}_d$$

où  $J$  décrit l'amplitude de l'interaction entre les deux électrons (négative dans le cas d'interactions antiferromagnétiques),  $\vec{S}_f$  est le spin de l'atome d'élément  $f$  et  $\vec{S}_d$  le spin de l'électron de conduction.

L'énergie de cette interaction reste en général relativement faible face à l'agitation thermique. Pour cette raison, son action ne se fera sentir qu'en dessous d'une température caractéristique nommée température de Kondo et notée  $T_K$ , et dont la valeur peut être recalculée à l'aide de :

$$T_K = A e^{-\frac{1}{N(E_f)J}} \quad \text{II-(6)}$$

où  $N(E_f)$  est la densité d'états au niveau de Fermi et  $A$  une constante de proportionnalité.

En dessous de cette température, le moment effectif de l'élément  $f$  va être diminué par l'interaction avec l'électron de conduction, ce qui va être une gêne pour l'apparition d'un ordre magnétique.

Le couplage RKKY, observé aussi bien avec les métaux de transition qu'avec les éléments  $f$ , correspond à un couplage magnétique indirect entre deux atomes à travers la bande de conduction d'un matériau. Il est également défini par un hamiltonien :

$$H_{RKKY} = -9\pi \frac{J^2}{E_f} \cdot n^2 \frac{(x \cos x - \sin x)}{x^4}$$

où  $E_f$  est l'énergie au niveau de Fermi,  $J$  décrit l'amplitude de l'échange entre les électrons de la bande de conduction et les électrons  $f$  et  $x = 2\vec{k}_F \cdot \vec{d}_{ij}$ ,  $\vec{k}_F$  étant le vecteur d'onde électronique au niveau de Fermi et  $\vec{d}_{ij}$  étant la distance entre les atomes  $i$  et  $j$  considérés.

La fonction  $(x \cos x - \sin x)$  étant oscillante, cet hamiltonien décrira tour à tour des interactions antiferromagnétiques (pour des valeurs négatives) ou ferromagnétiques (pour des valeurs positives). De plus, ces interactions décroissent avec  $d_{ij}$ .

De la même manière que précédemment, une température caractéristique peut être définie et est proportionnelle à  $J^2 N(E_f)$ .

Contrairement à l'effet Kondo, le couplage RKKY va favoriser l'apparition d'ordre magnétique en-dessous d'une certaine température  $T$ , en-deçà de laquelle l'agitation thermique ne sera plus suffisante pour empêcher ce couplage.

La compétition entre ces effets est directe, car ils reposent tous deux sur des interactions entre les électrons de conduction et les électrons de valence : plus la valeur de  $J$  sera élevée, et plus l'effet Kondo sera important (Doniach, 1977), moins le composé aura de chance de présenter un ordre magnétique. Entre ces deux extrêmes va exister un régime transitoire, dans lequel l'influence des deux effets va se faire sentir et dans lequel la compétition entre ces différents effets peut être résumée dans un diagramme de Doniach  $T = f(J)$ .

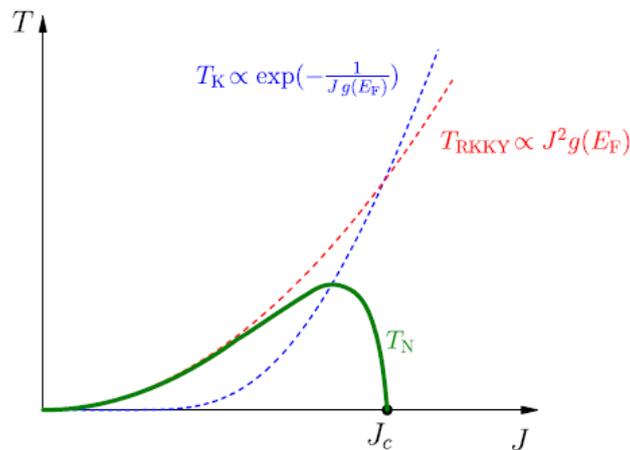


Figure 1 : diagramme de Doniach pour un système à électron  $f$ . Tiré de (Steglich *et al.*, 2012)

Il est à noter qu'à mesure que la température d'ordre magnétique  $T_N$  ou  $T_c$  va diminuer, il est possible de voir apparaître à une constante de couplage  $J_c$  un point critique quantique. En-deçà de ce point, la compétition entre les deux effets antagonistes va permettre l'apparition de propriétés exotiques comme de la supraconductivité non conventionnelle.

## b. Propriétés électroniques

### i. Résistivité électrique

Dans le cas d'un composé magnétiquement ordonné, la mise en ordre des moments magnétiques va permettre une meilleure propagation des plasmons, et va provoquer une chute de la résistivité.

Dans le cas d'un composé à fluctuations de spins, le désordre occasionné par celles-ci va entraîner une augmentation de la résistivité. Ce comportement se traduit par une évolution de la résistivité en fonction de la température en forme de  $S$ , caractéristique d'un composé à fluctuations de spin.

Dans un matériau où l'effet Kondo ne sera pas négligeable, un maximum de résistivité va être observé, proche de la température  $T_K$  définie plus haut. Ce maximum est lié à la mise en place des interactions antiferromagnétiques entre électrons de la bande de conduction et de valence. Au-delà de ce maximum, la disparition progressive de ces interactions va être la cause d'une évolution à haute température de la résistivité selon l'équation II-(7) :

$$\rho(T) = \rho_0 + \rho_0^\infty - c_K \ln(T) \quad \text{II-(7)}$$

où  $\rho_0$  et  $\rho_0^\infty$  représentent la contribution indépendante de la température respectivement des défauts cristallographiques et des moments magnétiques désordonnés, et  $c_K$  le coefficient de Kondo, proportionnel à la force de l'effet.

Ainsi, un fort effet Kondo va être aisément repérable par la forme caractéristique de l'évolution de la résistivité en fonction de la température.

## ii. Chaleur spécifique

Du fait des fortes interactions entre les électrons des bandes de conduction et de valence dans les composés à base de terre rare et d'uranium, des valeurs élevées du coefficient  $\gamma$  peuvent se rencontrer. Si dans un métal, les valeurs de  $\gamma$  sont typiquement inférieures à  $5 \text{ mJ.mol}^{-1}.\text{K}^{-2}$ , celle-ci peut atteindre  $500 \text{ mJ.mol}^{-1}.\text{K}^{-2}$  pour  $\text{UPt}_3$  par exemple. Dans le cadre du modèle d'un liquide de Fermi, ceci peut s'expliquer par une masse apparente  $m^*$  extrêmement élevée pour les électrons, de l'ordre de 100 fois celle trouvée dans un métal. Pour cette raison, ces matériaux sont désignés comme étant des composés à fermions lourds. Cette masse effective étant liée aux corrélations fortes entre les électrons de valence et de la bande de conduction, de tels composés sont également appelés composés à électrons fortement corrélés.

Le modèle de Debye ne prend pas en compte les interactions magnétiques, qui peuvent toutefois avoir une influence sur l'évolution de la chaleur spécifique. Dans le cas général d'un solide magnétiquement ordonné, elle s'écrit donc sous la forme :

$$C_{p(T)} = \gamma T + \beta T^2 + C_{mag} \quad \text{II-(8)}$$

Le terme  $C_{\text{mag}}$  va dépendre du type d'ordre qui va être rencontré au sein du composé. Les formules utilisées seront détaillées par la suite pour les composés ferromagnétiques et antiferromagnétiques.

Dans un composé paramagnétique, un grand nombre de facteurs peuvent influencer sur l'évolution de la chaleur spécifique en fonction de la température, qui vont pouvoir être modélisés par l'ajout d'un terme à l'équation de Debye. Durant ces travaux, trois cas ont été envisagés :

- Des défauts de type Schottky, modélisés par l'ajout d'un terme  $D/T^3$ .
- Un comportement de type verre de spin, modélisé par l'ajout d'un terme  $D/T^2$ .
- Un comportement de type fluctuation de spin, modélisé par l'ajout d'un terme  $DT^2 \ln T$ .

## **D. Références**

- Akazawa, T., Hidaka, H., Kotegawa, H., C. Kobayashi, T., Fujiwara, T., Yamamoto, E., Haga, Y., Settai, R. & Ōnuki, Y. (2004). *Journal of the Physical Society of Japan* **73**, 3129-3134.
- Amitsuka, H., Yokoyama, M., Miyazaki, S., Tenya, K., Sakakibara, T., Higemoto, W., Nagamine, K., Matsuda, K., Kohori, Y. & Kohara, T. (2002). *Physica B: Condensed Matter* **312–313**, 390-396.
- Bardeen, J., Cooper, L. N. & Schrieffer, J. R. (1957). *Physical Review* **108**, 1175.
- Bauer, E., Hilscher, G., Michor, H., Paul, C., Scheidt, E. W., Griбанov, A., Seropegin, Y., Noel, H., Sigrist, M. & Rogl, P. (2004). *Physical Review Letters* **92**.
- Becquerel, A. (1896). *CR Acad. Sci. Paris* **122**, 689-694.
- Bednorz, J. G. & Müller, K. A. (1986). *Zeitschrift für Physik B Condensed Matter* **64**, 189-193.
- Blum, P.-L., Laugier, J., Morlevat, P. & Vaugoyeau, H. (1967). *Comptes rendus hebdomadaires de l'académie des sciences* **t 265**, 1328-1330.
- Blum, P. L. & Silvestre, G. (1966). *Comptes Rendus Hebdomadaires Des Seances De L Academie Des Sciences Serie B* **263**, 709-&.
- Boulet, P., Gross, G. M., André, G., Bourée, F. & Noël, H. (1999). *Journal of Solid State Chemistry* **144**, 311-317.
- Brylak, M. & Jeitschko, W. (1994). *Zeitschrift Fur Naturforschung Section B-a Journal of Chemical Sciences* **49**, 747-752.
- de La Cruz, C., Huang, Q., Lynn, J. W., Li, J., Ratcliff, W., Zarestky, J. L., Mook, H. A., Chen, G. F., Luo, J. L. & Wang, N. L. (2008). *nature* **453**, 899-902.
- Doniach, S. (1977). *Physica B+C* **91**, 231-234.
- Ellinger, F. & Zachariasen, W. (1974). *Physical Review Letters* **32**, 773.
- Franse, J. J. M. (1983). *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **31**, 819-828.
- Geibel, C., Thies, S., Kaczorowski, D., Mehner, A., Grauel, A., Seidel, B., Ahlheim, U., Helfrich, R., Petersen, K., Bredl, C. D. & Steglich, F. (1991). *Zeitschrift für Physik B Condensed Matter* **83**, 305-306.
- Gordon, J. E., Montgomery, H., Noer, R. J., Pickett, G. R. & Tobón, R. (1966). *Physical Review* **152**, 432.

- Gordon, P. & Kaufman, A. (1950). *The Alloy Systems Uranium-Aluminum and Uranium-Iron*. US Atomic Energy Commission, Technical Information Division.
- Gross, G. M., Boulet, P. & Noël, H. (1999). *Materials Research Bulletin* **34**, 1929-1933.
- Heisenberg, W. & Pauli, W. (1929). *Zeitschrift für Physik A Hadrons and Nuclei* **56**, 1-61.
- Henriques, M. S., Tougait, O., Noel, H., Pereira, L. C. J., Waerenborgh, J. C. & Goncalves, A. P. (2008). *Solid State Communications* **148**, 159-162.
- Hill, H. (1970). *Plutonium and other actinides*, edited by W. Miner. AIME, New York. ICSD.
- Itie, U. B. a. R. G. H. a. J. R. P. a. J. P. (1985). *Journal of Physics F: Metal Physics* **15**, L29.
- Jérôme, D. & Caron, L. G. (2013). *Low-dimensional conductors and superconductors*. Springer Science & Business Media.
- Kaczorowski, D. & Troc, R. (1991). *Journal of Physics: Condensed Matter* **3**, 4959.
- Kamihara, Y., Watanabe, T., Hirano, M. & Hosono, H. (2008). *Journal of the American Chemical Society* **130**, 3296-3297.
- Kasuya, T. (1956). *Progress of Theoretical Physics* **16**, 45-57.
- Katz, J. J. & Rabinowitch, E. (1951). *The chemistry of uranium*. McGraw-Hill Book Co.
- Keiser Jr, D. D., Clark, C. R. & Meyer, M. K. (2004). *Scripta Materialia* **51**, 893-898.
- Kondo, J. (1964). *Progress of Theoretical Physics* **32**, 37-49.
- Landau, L. (1959). *Sov. Phys. JETP* **8**, 70-74.
- LAUCHT, J. (2002). *6th International Topical Meeting on RRFM, Ghent, Belgium, March*.
- Laugier, J., Blum, P. L. & de Tournemine, R. (1971). *Journal of Nuclear Materials* **41**, 106-108.
- Lukachuk, M. y. & Pöttgen, R. (2003). *Zeitschrift für Kristallographie/International journal for structural, physical, and chemical aspects of crystalline materials* **218**, 767-787.
- Mar, A., Tougait, O., Potel, M., Noël, H. & Lopes, E. B. (2006). *Chemistry of Materials* **18**, 4533-4540.
- Moseley, P. & Seabrook, C. (1973). *Acta Crystallographica Section B: Structural Crystallography and Crystal Chemistry* **29**, 1170-1171.
- Noël, H., Queneau, V., Durand, J. & Colomb, P. (1998). *Conf. on Strongly Correlated Electron Systems-SCES98", Paris*, p. 92.
- NUREG-1313 (1988). *United States Nuclear Regulatory Commission*.
- Palstra, T. T. M., Menovsky, A. A., Vandenberg, J., Dirkmaat, A. J., Kes, P. H., Nieuwenhuys, G. J. & Mydosh, J. A. (1985). *Physical Review Letters* **55**, 2727-2730.
- Petzow, G. & Rexer, J. (1971). *Z. Metallk* **62**, 34-38.
- Rogl, P. & Noël, H. (1995). *Journal of Phase Equilibria* **16**, 66-72.
- Roy, P. (1964). *Journal of Nuclear Materials* **11**, 59-66.
- Ruderman, M. A. & Kittel, C. (1954). *Physical Review* **96**, 99-102.
- Saxena, S. S., Agarwal, P., Ahilan, K., Grosche, F. M., Haselwimmer, R. K. W., Steiner, M. J., Pugh, E., Walker, I. R., Julian, S. R., Monthoux, P., Lonzarich, G. G., Huxley, A., Sheikin, I., Braithwaite, D. & Flouquet, J. (2000). *Nature* **406**, 587-592.
- Sechovsky, V., Havela, L., Hrebik, J., Zentko, A., Diko, P. & Sternberk, J. (1985). *Physica B+ C* **130**, 243-244.
- Schroder, A., Lussier, J., Gaulin, B., Garrett, J., Buyers, W., Rebelsky, L. & Shapiro, S. (1994). *Physical review letters* **72**, 136-139.
- Smith, G. S. & Akella, J. (1982). *Journal of Applied Physics* **53**, 9212-9213.
- Snyder, M. J. & Duckworth, W. H. (1957). BMI (Battelle Memorial Institute (United States)).
- Steglich, F., Arndt, J., Stockert, O., Friedemann, S., Brando, M., Klingner, C., Krellner, C., Geibel, C., Wirth, S. & Kirchner, S. (2012). *Journal of Physics: Condensed Matter* **24**, 294201.
- Stewart, G. R., Fisk, Z., Willis, J. O. & Smith, J. L. (1984). *Physical Review Letters* **52**, 679-682.
- Stoner, E. C. & Wohlfarth, E. P. (1948). *Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences* **240**, 599.
- Takabatake, T., Kawanaka, H., Fujii, H., Yamaguchi, Y., Sakurai, J., Aoki, Y. & Fujita, T. (1989). *Journal of the Physical Society of Japan* **58**, 1918-1921.
- Tkachuk, A. V., Muirhead, C. P. T. & Mar, A. (2006). *Journal of Alloys and Compounds* **418**, 39-44.

- Trzebiatowski, W., Sliwa, A. & Stalinski, B. (1952). *Roczn. Chem* **26**, 110-111.
- Trzebiatowski, W., Suwa, A. & Staunski, B. (1954). *Rocz. Chem.* **28**, 12-20.
- Tucker, C. W. (1951). *Acta Crystallographica* **4**, 425-431.
- Villars, P. & Cenzual, K. (2009). *Crystal Structure Database for Inorganic Compounds, Release 2012* **13**.
- Warner, J. C. e. (1953). Report NNES-IV-12A.
- Wilson, A. S. & Rundle, R. E. (1949). *Acta Crystallographica* **2**, 126-127.
- Yosida, K. (1957). *Physical Review* **106**, 893-898.
- Zachariasen, W. (1948). *Acta Crystallographica* **1**, 265-268.
- Zachariasen, W. H. (1949). *Acta Crystallographica* **2**, 94-99.



### **III. Méthodologie et techniques expérimentales**

#### **A. Méthodologie de l'étude d'un diagramme de phase**

Toute étude systématique des relations de phases débute par un examen approfondi des travaux antérieurs, tant sur les propriétés thermodynamiques, que cristallographiques que des propriétés physiques. L'ensemble de ces données doit tendre vers une description cohérente. Pour la majeure partie des systèmes binaires, ce travail d'évaluation critique des propriétés cristalochimiques a été réalisé et est compilé dans l'ouvrage de T.B. Massalski et collaborateurs (Massalski, 1990), publié par ASM International. Or depuis sa publication en 1990, des informations complémentaires ont pu apparaître, d'autres être toujours manquantes, certaines non prises en compte. L'ensemble de ces éléments est donc à ré-analyser et à compléter ou corriger en cas de doutes.

À partir de l'analyse de ces informations, une démarche scientifique est proposée. Elle pourra comprendre un ré-examen des systèmes binaires par exemple, mais surtout elle servira de base pour guider les choix des conditions expérimentales d'étude, telles les températures d'isotherme, les zones de composition, les conditions de traitement thermique en fonction de l'importance des interactions chimiques des constituants avec certains matériaux, ceux des creusets notamment, le choix préférentiel pour certaines techniques d'analyse, etc.

À titre d'exemple, le choix de la température pour une section isotherme dépendra de :

- La limite de stabilité thermique de certains composés
- La fusion d'eutectiques binaires
- La diffusion des espèces à l'état solide demandant une température de travail la plus élevée possible.
- La réactivité avec les creusets usuels.

La détermination des relations de phases va être effectuée en combinant la diffraction des rayons X et les observations et analyses élémentaires en MEB-EDS venant de deux types d'échantillons principalement :

- Des échantillons bruts d'arc (c'est-à-dire fondus et solidifiés par refroidissement rapide, mais non recuits), permettant de renseigner les conditions de la solidification dans un état hors équilibre thermodynamique.

- Des échantillons recuits à la température choisie pour un temps suffisant afin de tendre vers un équilibre thermodynamique, permettant de déterminer les équilibres de phases.

La comparaison des échantillons bruts d'arc et recuits, en particulier l'évolution de la microstructure et des quantités relatives des différentes phases, permet de comprendre les mécanismes de formation des phases obtenues. Afin d'obtenir des informations précises sur les températures de ces formations, il est nécessaire d'effectuer des analyses thermiques, soit directes soit différentielles.

L'étude des propriétés structurales et physiques sera réalisée sur des échantillons dont la synthèse aura été optimisée afin d'obtenir des échantillons cristallisés et monophasés, ou *a minima* ne contenant aucune impureté inconnue.

Ces échantillons vont être utilisés pour la détermination des structures cristallographiques par diffraction des rayons X sur poudre ou sur monocristal ou les mesures des propriétés physiques (dans notre cas : étude du magnétisme, de la chaleur spécifique et de la résistivité électrique).

Une fois toutes ses informations collectées, elles vont être confrontées aux données de la littérature (avec éventuellement des comparaisons avec des systèmes ternaires proches) pour permettre d'obtenir une vision cohérente des propriétés physico-chimiques et des propriétés physiques entre les différentes phases d'un système donné.

## **B. Synthèses**

Les synthèses ont été effectuées à partir des éléments purs sous forme de tournures, de fils ou de poudres pour les métaux, et de blocs ou de poudre pour les métalloïdes. Afin de s'assurer un mélange homogène des éléments au sein des échantillons, la plupart des échantillons ont été préparés en deux étapes :

- Mélange intime des constituants (four à arc ou broyage) ;
- Traitements thermiques (recuits en four à induction, résistif dans des ampoules de silice ou graphite en creuset scellé de molybdène).

Les éléments utilisés durant ces travaux, leur pureté et leur forme sont repris dans le tableau 1.

**Tableau 1 : forme et pureté des éléments chimiques utilisés**

Elément	Forme	Pureté (m.%)	Elément	Forme	Pureté (m.%)
B	Poudre	99,99	Nb	Feuilles	99,8
C	Poudre	>99	Mo	Morceaux	99,999
Si	Morceaux	99,9	Sn	Blocs	99,8
Sc	Poudre	99	Hf	Poudre	99,5
Ti	Blocs	99,9	Ta	Poudre	99
V	Blocs	99,9	W	Fil, poudre	99,95
Cr	Blocs	99,99	Re	Poudre	99,99
Mn	Blocs	97	Pt	Fil	99,95
Ge	Morceaux	99,999	Th	Blocs	99,5
Y	Blocs	99,9	U	Tournures	99
Zr	Feuilles	99,8			

## **1) Mélange intime des constituants**

### **a. Four à arc**

Un four à arc est constitué d'une cathode de tungstène thorié (0,5 à 4 m.%Th) et d'une anode en cuivre métallique refroidie par un courant d'eau. Lors de l'apparition d'un courant électrique entre ces électrodes, un arc va se former et ioniser l'atmosphère, produisant un plasma. Le passage du courant à travers l'échantillon va le chauffer jusqu'à des températures supérieures à 3000°C, permettant la fusion des éléments chimiques, avec difficultés cependant pour des métaux réfractaires comme le tantale ( $T_{\text{fus}} = 3017 \text{ °C}$ ) ou le tungstène ( $T_{\text{fus}} = 3422 \text{ °C}$ ) et les métaux ayant des températures de vaporisation basses comme le Mn ( $T_{\text{vap}} = 2061 \text{ °C}$ ).

Dans la majorité de nos synthèses, nous avons considéré que trois fusions de quelques secondes à l'état liquide permettraient d'obtenir un mélange suffisant des éléments.

Afin d'éviter tout risque d'oxydation lors de la fusion, cette dernière est réalisée dans une enceinte hermétique permettant d'effectuer des purges à l'argon (trois dans notre cas). De plus, une bille d'un alliage titane-zirconium est fondue avant chaque fusion des éléments,

afin de capter toute trace d'oxygène, résiduelle par effet « getter » lors de son refroidissement.

Cette technique présente l'avantage d'être rapide et efficace pour des métaux et/ou des métalloïdes. Ce procédé permet de former facilement des phases de fusion congruente. Cette technique de fusion solidification permet d'obtenir aisément des phases stables à hautes températures dont la formation implique du liquide. En revanche, des traitements thermiques additionnels sont nécessaires pour favoriser la croissance granulaire, l'homogénéisation chimique ou la formation de phase par diffusion.

### **b. Broyage et compactage**

Les éléments et/ou composés de départ ont été broyés manuellement à l'aide d'un mortier en agate avant d'être introduits dans une jarre en carbure de tungstène contenant une bille du même matériau. Le tout est fixé à un broyeur vibrant horizontal (Restch MM200). Les poudres ainsi obtenues ont été alors pastillées manuellement à l'aide d'une presse hydraulique (typiquement, des pastilles de  $\phi = 10$  mm et  $h = 1-3$  mm étaient obtenues par pressage de 100 mg à 1 g de poudre à  $P \approx 600$  MPa durant quelques minutes à température ambiante).

## ***2) Traitements thermiques***

### **a. Recuit en four résistif**

Les recuits de longue durée (typiquement quelques jours à plusieurs mois pour des températures allant de 800 à 950°C) ont été réalisés à l'aide de fours résistifs. Afin de protéger les échantillons contre l'oxydation durant les recuits, ces derniers étaient placés dans des tubes de silice préalablement purgés à l'argon et dégazés par passage dans une flamme, avant d'être scellés sous vide dynamique. Pour éviter tout contact entre la silice et ces échantillons métalliques, les billes étaient placées dans des papillotes de molybdène.

Ce traitement thermique est employé pour des recuits ne dépassant pas 1050 °C, température à laquelle la silice perd de sa tenue mécanique et devient facilement réductible par les métaux. Pour des traitements thermiques de plusieurs jours au-delà de cette

température (températures supérieures à 1200 °C), les échantillons ont été placés dans des creusets de molybdène scellés puis chauffés dans un four à résistance de graphite.

### **b. Four à induction**

Le passage d'un courant électrique alternatif de haute fréquence dans un solénoïde va entraîner l'apparition d'un champ magnétique local. Les électrons de la bande de conduction d'un intermétallique situé dans ce champ vont alors être mis en mouvement, produisant des courants de Foucault induits et provoquant un échauffement interne de l'échantillon par effet Joule.

Dans notre montage expérimental, ce dernier est placé dans un creuset de cuivre refroidi à l'eau et situé au centre du solénoïde afin de maximiser le champ auquel il est soumis. Pour éviter toute contamination par l'azote ou l'oxygène de l'air, ces recuits sont effectués sous une atmosphère d'argon ( $\approx 1$  atm et limité à  $T = 1400$  °C afin d'éviter de chauffer anormalement la cloche en silice sous l'effet de la convection) ou sous vide dynamique primaire (contrôlé à l'aide d'un manomètre, possibilité d'atteindre 2500 °C, température maximale de mesure du pyromètre IR qui sert au contrôle de la température).

## **C. Caractérisations**

### ***1) Cristallochimiques : formation des phases et propriétés structurales***

#### **a. Diffraction des rayons X (DRX)**

Les rayons X ont une longueur d'onde comprise entre 10 pm et 10 nm, encadrant l'ordre de grandeur des distances interatomiques. Pour cette raison, un faisceau de rayon X de longueur d'onde  $\lambda$  pourra être diffracté par la matière en respectant les conditions définies par la relation de Bragg :

$$2d_{hkl} \sin \theta = n\lambda \quad \text{III-(1)}$$

où  $d_{hkl}$  est la distance entre les plans réticulaires de mêmes indices de Miller  $h$ ,  $k$  et  $l$ ,  $\theta$  l'angle d'incidence du faisceau incident et  $n$  un entier naturel.

En irradiant un échantillon de structure cristallographique inconnue avec un rayonnement de longueur d'onde connue, la collecte d'un diffractogramme permettra de remonter aux distances interréticulaires caractéristiques du matériau, et de là aux

différentes informations structurales du matériau. Durant ce travail, des expériences de diffraction ont été menées sur poudre et sur monocristal.

*i. Diffraction sur poudre*

Tous les échantillons synthétisés ont été mesurés par DRX sur poudre. Cette technique permet d'analyser des échantillons polycristallins et est fondamentale pour la recherche de nouvelles phases de composition et structure inconnues.

Les échantillons ont été mesurés sur un diffractomètre Bruker D8 Advance en géométrie Bragg-Brentano modifiée ( $\theta$ - $2\theta$ ) composé de trois parties : (i) un bloc primaire comprenant un tube à anticathode de cuivre à focalisation linéaire de 120 mm alimentée par un générateur électrique (40 mA, 40kV), un monochromateur au germanium de type Johansson permettant de sélectionner la raie  $K\alpha_1$  du cuivre ( $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$ ) et une optique primaire composée d'une fente de divergence fixe et d'une fente de Sollers d'ouverture angulaire de  $0.23^\circ$ , (ii) d'un porte-échantillon en plexiglass ou en silicium monocristallin désorienté mis en rotation afin de s'affranchir des orientations préférentielles et (iii) d'un détecteur multi-angulaire Lynx-Eye permettant une discrimination en énergie afin de s'affranchir de la fluorescence X de certains éléments sous la radiation  $K\alpha_1$  du cuivre.

Il est à noter que les interactions photons-matière ayant principalement lieu avec les nuages électroniques, le facteur de diffusion atomique d'un élément va être proportionnel à son nombre d'électrons au carré. Ainsi, à quantité de matière égale, la contribution de l'uranium va être environ 50 fois supérieure à celle du silicium et 340 fois à celle du bore. Ainsi, il a été dans certain cas difficile d'affiner les positions de ces deux éléments dans mes échantillons.

Les diffractogrammes expérimentaux ont été traités à l'aide des méthodes de Le Bail et Rietveld en utilisant le logiciel PowderCell (Nolze & Kraus, 1998) et la suite FullProf (Rodríguez-Carvajal, 1993).

a) *Méthode de Le Bail*

Il s'agit d'une méthode itérative permettant d'affiner les paramètres d'une maille cristallographique ( $a, b, c, \alpha, \beta, \gamma$ ) à partir de la symétrie et du groupe d'espace.

Afin de modéliser l'intensité et la forme des pics une série de paramètres va être calculée, à l'aide d'une combinaison linéaire de fonctions analytiques (équation III-(2) : une fonction de Caglioti servant à modéliser la contribution instrumentale ((Caglioti *et al.*, 1958), équation III-(3)) et un ensemble de fonctions servant à modéliser la taille de cristallites ainsi que les microcontraintes. Des profils gaussiens et lorentziens ont été considérés dans ces travaux pour ces deux points, tous deux modélisés à l'aide des fonctions de type pseudo-Voigt de Thompson-Cox-Hastings ((Finger *et al.*, 1994), équations III-(4) et III-(5)). Un décalage de zéro est également calculé afin de corriger des problèmes de hauteur de l'échantillon.

$$H^2 = H_{ins}^2 + H_G^2 + H_L^2 \quad \text{III-(2)}$$

$$H_{ins}^2 = U_{ins}^2 \tan^2 \theta + V \tan \theta + W \quad \text{III-(3)}$$

$$\text{Profil Gaussien } H_G^2 = U^2 \tan^2 \theta + V \tan \theta + W \quad \text{III-(4)}$$

$$\text{Profil Lorentzien } H_L^2 = X \tan \theta + \frac{Y}{\cos \theta} + Z \quad \text{III-(5)}$$

b) *Méthode de Rietveld*

Comme la méthode de Le Bail, elle consiste à comparer un diagramme calculé au diagramme expérimental à l'aide de l'algorithme de Rietveld (Rietveld, 1969). Cependant, le diagramme est cette fois calculé en prenant en compte les paramètres atomiques (positions, occupations, facteurs d'agitation, ...) des phases présentes. Il est alors possible de recalculer les facteurs de structure des différentes phases pour les différentes raies.

## *ii. Diffraction sur monocristal*

En diffraction sur poudre, certaines réflexions non équivalentes vont être superposées à cause de l'orientation aléatoire des différents grains, ce qui va être gênant lors de la détermination structurale. L'avantage de la diffraction sur monocristal est de permettre d'observer ces réflexions de manière indépendante en faisant tourner un cristal dans toutes les directions de l'espace ( $\omega$ ,  $\kappa$  et  $\phi$ ) à l'aide d'un goniomètre et de pouvoir mesurer la plupart des réflexions de la sphère d'Ewald.

Les mesures ont été effectuées au « Centre de DIFfractométrie X » (CDIFX) de l'Institut des Sciences Chimiques de Rennes avec l'aide de Thierry Roisnel et Vincent Dorcet sur un diffractomètre KappaCCD constitué de : (i) un tube à anticathode de molybdène comme source de rayons X (ii) un monochromateur à lame de graphite, permettant de sélectionner la raie  $K\alpha$  du molybdène ( $\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$ ), (iii) un goniomètre 4 cercles (iv) un détecteur bidimensionnel de type CCD (Charge Coupled Device).

### *a) Collecte des données*

Avant l'enregistrement des intensités, une première mesure rapide permet d'obtenir le système cristallin, les paramètres de maille, d'évaluer la qualité du cristal et de définir une matrice d'orientation du cristal. Cette dernière est nécessaire au calcul des orientations visant à amener les différents plans réticulaires en position de diffraction. Ensuite, une stratégie de collecte est définie, prenant en compte ces différents points pour déterminer les conditions optimales de mesures, telles que le temps d'exposition ou le chemin de collecte. Les collectes ont été usuellement faites sur une demie sphère d'Ewald (assumant *a minima* l'existence d'un centre d'inversion). Chaque image est collectée deux fois afin d'éviter toute aberration expérimentale. La collecte a été effectuée à l'aide de la suite NONIUS (Nonius, 1999).

### *b) Intégration des données et correction d'absorption.*

L'ensemble des données collectées a été traité à l'aide du programme COLLECT. La mise à l'échelle des intensités intégrées et la moyenne des réflexions équivalentes ont été effectuées à l'aide du programme SCALEPACK. Les programmes DENZO et EVAL ont été utilisés pour l'indexation ainsi que l'intégration des pics de diffraction (Nonius, 1999). Des facteurs correctifs permettent de prendre en compte la polarisation et le caractère

lorentzien des données, et une correction d'absorption semi-empirique de type multi-scan a été effectuée à l'aide du programme SADABS (Sheldrick, 2002).

### *c) Résolution structurale*

Les structures cristallographiques ont été résolues par méthode directe suivi d'un affinement par la méthode des moindres carrés à l'aide du programme SIR97 (Altomare *et al.*, 1999) interfacé dans la suite WinGX (Farrugia, 2012). Les différents paramètres structuraux (positions atomiques, paramètres de déplacements atomiques isotropes ou anisotropes, taux d'occupation des sites) ont été affinés par la méthode des moindres carrés à l'aide du programme SHELXL-14 (Sheldrick, 2015). Les représentations structurales présentées dans ce document ont été dessinées à l'aide du logiciel DIAMOND 3.0.

## **b. Techniques électroniques**

L'interaction d'un faisceau d'électrons avec de la matière conduit à (i) l'émission d'électrons secondaires (arrachés à la surface du matériau), rétrodiffusés (rayon incident renvoyé après interaction avec la surface du matériau) et Auger (émis par un atome par désexcitation) (ii) l'absorption des électrons (iii) la transmission des électrons ou (iv) l'émission de rayons X par désexcitation des noyaux atomiques de surface. Toutes ces interactions sont utilisées pour caractériser des matériaux, et certaines l'ont été durant ce travail. Les électrons secondaires et rétrodiffusés vont être utilisés en microscopie électronique à balayage et vont nous permettre d'obtenir des images de la surface d'un échantillon, tandis que le point (iv) va être utilisé pour obtenir des informations sur la composition chimique des échantillons en spectroscopie à dispersion d'énergie ou bien de façon plus précise en dispersion de longueur d'onde.

### *i. Microscopie électronique à balayage (MEB) et spectroscopie à dispersion d'énergie (EDS)*

Un électron rétrodiffusé va être réémis de manière quasi-élastique lors de l'impact avec un atome, avec une faible perte d'énergie et un angle caractéristique de l'élément irradié : plus son numéro atomique sera grand, moins l'électron incident sera dévié. Un détecteur disposé de façon à avoir un angle petit par rapport au faisceau incident recueillera donc plus

d'électrons rétrodiffusés par les parties riches en éléments lourds d'un échantillon, permettant d'obtenir un contraste chimique.

Un électron va également pouvoir exciter un atome en provoquant l'arrachement d'un électron de cœur. Celui-ci reviendra ensuite à son état fondamental par émission de photons X ou d'un électron Auger. L'énergie de ces derniers va être fonction de la nature de l'élément, et l'ensemble des transitions observées va permettre d'obtenir un spectre d'émission. L'énergie et la probabilité de ces différentes transitions étant caractéristiques de chaque élément chimique, il est alors possible de remonter à la composition chimique de l'échantillon. Il est à noter que (i) la section efficace d'un atome pour une interaction électronique est fonction de son nombre d'électrons au carré, et donc que cette technique est d'autant plus efficace et précise que l'élément dosé est lourd et (ii) les éléments légers vont préférentiellement se désexciter en émettant des électrons Auger plutôt que des rayons X, rendant cette technique inutilisable pour des éléments plus légers que le fluor. De plus, cela implique qu'il va être difficile d'effectuer des dosages en présence d'éléments dont les numéros atomiques sont trop différents.

En pratique, un faisceau étroit d'électrons monochromatique est accéléré jusqu'à des énergies de l'ordre de quelques keV à l'aide d'un canon à électrons et balaye la surface d'un échantillon. Les électrons et photons émis sont alors collectés à l'aide de détecteurs placés autour de l'échantillon. Les électrons interagissant fortement avec la matière, il est nécessaire de travailler sous vide primaire.

Les différentes analyses MEB et MEB-EDS présentées ici ont été effectuées au « Centre de Microscopie Electronique à Balayage et micro-Analyse » de l'Université de Rennes 1, avec l'aide de Francis Gouttefangeas et Loïc Joanny. Le microscope utilisé est un JEOL JSM 7100F. Les électrons secondaires sont détectés à l'aide d'un scintillateur couplé à un photomultiplicateur (montage de type Everhart-Thornley), tandis que les photons X le sont grâce à un détecteur au silicium à diffusion EDS SDD X-Max couplé à la suite de logiciels AZTecEnergy de chez Oxford Instruments. Ces appareillages permettent d'obtenir des images résolues à l'échelle de quelques centaines de nanomètres, et une précision sur les analyses élémentaires de l'ordre de 1 at.% sur des zones de quelques  $\mu\text{m}^3$  au minimum. Pour la suite du manuscrit, toutes les compositions notées XXU-YYPt-ZZSi correspondent à des pourcentages atomiques déterminés par analyses EDS.

Afin d'obtenir une telle précision de mesure, il est nécessaire d'apporter un soin particulier à la préparation des échantillons observés. Ces derniers ont été encapsulés dans une résine epoxy avant d'être longuement polis à l'aide de disques de papier abrasifs de rugosité décroissante de 150 à 4000 mesh, puis sur des draps de polissage rotatifs à l'aide de pâte diamantée de grain 3  $\mu\text{m}$  puis 1  $\mu\text{m}$ .

ii. Microsonde de Castaing ( $\mu$ sonde)

Nous avons vu précédemment que l'analyse chimique d'un échantillon était possible en mesurant le spectre d'émission dans les rayons X de ce dernier après une excitation causée par un faisceau électronique. Ce spectre peut être enregistré en énergie, comme dans le cas de l'EDS. L'intégralité de l'intensité est alors mesurée en une fois, entraînant un gain de temps mais une précision sur les énergies mesurées relativement faible. Pour compenser ce problème, il est possible de mesurer ce spectre en longueur d'onde, menant à la spectroscopie en dispersion de longueur d'onde (WDS, pour wavelength dispersive spectroscopy). Pour ce faire, un ensemble de monocristaux de grande pureté sont positionnés de façon parfaitement connue autour de l'échantillon. Lors de l'excitation de ce dernier par un faisceau d'électrons, les rayons X émis vont être diffractés par ces cristaux selon les règles décrites plus haut. En orientant finement les cristaux, il est possible d'observer le diagramme de diffraction de ce dernier (connu) par un rayonnement X polychromatique (inconnu). L'analyse de ce diagramme permet de remonter à la longueur d'onde et au nombre de coups lié à chaque désexcitation, et donc au même type de spectre qu'en EDS. Toutefois, la sélection des longueurs d'ondes est beaucoup plus fine que celle des énergies, menant à une plus haute résolution et à un meilleur dosage des éléments légers (B, C, O...) en présence d'éléments lourds (U, Pt, ...). Une microsonde de Castaing est l'appareillage permettant de réaliser ce type d'analyses.

Celles présentées dans ce document ont été réalisées au service microsonde de l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Lille par Séverine Bellayer à l'aide d'une microsonde Cameca SX100.

### **c. Analyse thermique différentielle (ATD)**

Un changement de phase (fusion, solidification, changement de structure cristalline, ...) est habituellement associé à une variation de chaleur brusque au sein du matériau à une température donnée. Afin d'obtenir cette information, la différence de flux thermique entre notre échantillon et un témoin est mesurée alors que la température de l'ensemble évolue. Aux températures associées à ces transitions, un pic de chaleur va être observé. Son caractère endothermique ou exothermique ainsi que sa forme et sa position relative à d'autres pics éventuellement observés nous permettra alors de l'attribuer à un certain type de transformation.

L'appareillage disponible au laboratoire est un Setaram Labsys 1600 fonctionnant jusque 1873 K à des rampes de 1 à 50 K.min<sup>-1</sup>. Les échantillons mesurés sont placés dans des creusets d'alumine protégés par une fine couche de nitrure de bore, le tout placé dans une enceinte adiabatique sous une atmosphère d'argon afin de prévenir au maximum une potentielle oxydation. Deux thermocouples Pt/ 10%Rh@Pt situés au niveau de la référence et du matériau analysé et connectés à un voltmètre permettent de remonter à la différence de flux de chaleur.

## ***2) Propriétés physiques***

### **a. Propriétés magnétiques**

Le magnétomètre à SQUID (Superconducting Quantum Interference Device) repose sur la quantification du flux magnétique dans une boucle supraconductrice et sur l'effet tunnel Josephson, soit l'apparition d'un courant entre deux supraconducteurs séparés par un isolant. Dans le cas d'une boucle constituée de deux jonctions Josephson, l'intensité de ce courant est dépendante du flux magnétique traversant la boucle. La mesure de cette grandeur permet de détecter des modifications très faibles du champ magnétique (jusqu'à 10<sup>-15</sup> T), ici liées au déplacement d'un matériau magnétique soumis à un champ (jusqu'à 5 T sur l'appareillage disponible à Rennes). La mesure du courant électrique permet donc de remonter aux propriétés magnétiques de l'échantillon en mouvement.

## **b. Propriétés de conduction**

Les mesures de chaleur spécifique et de résistivité ont été réalisées à l'Institute of Low Temperature and Structural Research de Wrocław (Pologne) sur des échantillons polycristallins coupés sous forme de barreaux dont les faces étaient polies, afin de mesurer chaleur spécifique et résistivité électrique sur les mêmes échantillons.

### **i. Chaleur spécifique**

Les mesures ont été réalisées sur un Quantum Design PPMS (physical properties measurement system) à l'aide d'une méthode semi-adiabatique : La variation de température d'un échantillon est mesurée au cours du temps lorsqu'une quantité de chaleur bien déterminée lui est fournie. En l'absence de gradient thermique, la chaleur spécifique est alors obtenue à l'aide de l'équation :

$$C_p \frac{dT}{dt} = -K \frac{(T - T_0)}{P(t)}$$

où  $C_p$  est la chaleur spécifique,  $K$  la conductivité thermique et  $P(t)$  l'énergie fournie par le dispositif de chauffage.

Lors d'une mesure, la variation thermique mesurée ne correspond pas seulement à celle liée à l'échantillon mais comporte également une contribution de la part du porte-échantillon et de la graisse utilisée pour fixer l'échantillon. Afin d'obtenir la contribution de l'échantillon, une mesure préliminaire de celle de la graisse et du porte-échantillon est nécessaire.

### **ii. Résistivité électrique**

Les mesures de résistance ont été réalisées par la méthode classique des quatre contacts, effectués par microsoudure d'un fil de cuivre à la surface de l'échantillon. Un courant  $I$  est injecté par les pointes externes afin de créer une variation de potentiel, permettant une mesure de la tension  $U$  entre les deux contacts internes. Afin de s'affranchir de potentielles forces d'origine thermoélectrique, les mesures sont effectuées dans les deux sens de courant. Une fois la résistance connue, il est aisé de remonter à la résistivité d'un échantillon à partir de ses dimensions à partir de l'équation :

$$U = R * I \text{ et } R = \rho * \frac{d}{S} \rightarrow \rho(\Omega cm) = R * \frac{S}{l} = \frac{U(V) * S(cm^2)}{I(A) * d(cm)}$$

où  $\rho$  est la résistivité,  $I$  l'intensité du courant,  $U$  la tension,  $d$  la distance entre les contacts et  $S$  la section de l'échantillon.

## ***D. Références***

- Altomare, A., Burla, M. C., Camalli, M., Cascarano, G. L., Giacovazzo, C., Guagliardi, A., Moliterni, A. G. G., Polidori, G. & Spagna, R. (1999). *Journal of Applied Crystallography* **32**, 115-119.
- Caglioti, G., Paoletti, A. & Ricci, F. P. (1958). *Nuclear Instruments* **3**, 223-228.
- Farrugia, L. (2012). *Journal of Applied Crystallography* **45**, 849--854.
- Finger, L. W., Cox, D. E. & Jephcoat, A. P. (1994). *Journal of Applied Crystallography* **27**, 892-900.
- Massalski, B. (1990). *Binary alloy phase diagrams*, Second Edition ed. ASM International.
- Nolze, G. & Kraus, W. (1998). *Powder diffraction* **13**, 256-259.
- Nonius, B. (1999). Nonius. COLLECT, DENZO, SCALEPACK, EVAL: KappaCCD program Package, Delft, The Netherlands.
- Rietveld, H. M. (1969). *Journal of Applied Crystallography* **2**, 65-&.
- Rodríguez-Carvajal, J. (1993). *Physica B: Condensed Matter* **192**, 55-69.
- Sheldrick, G. (2002). *Bruker AXS Inc., Madison, WI*.
- Sheldrick, G. (2015). *Acta Crystallographica Section C* **71**, 3-8.

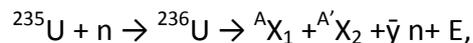
## **IV. Diagrammes de phases binaire U-Si et ternaire U-Si-B**

### **A. Introduction**

En 2015, 243 réacteurs de recherche étaient en activité dans 53 pays (IAEA, 2015). Ils visent à produire des flux de neutrons, utilisé ensuite dans deux perspectives principales :

- Tester les matériaux du domaine du nucléaire en vue de leur qualification, ces réacteurs sont classés comme MTR (Material Testing Reactors) et ils servent également à l'irradiation de cibles uranifères pour la production de radio-isotopes à usage médical.
- Poursuivre l'acquisition de données neutroniques fondamentales et l'exploitation des neutrons pour des caractérisations avancées par diffusion ou tomographie par exemple.

Ce flux de neutrons est obtenu par fission de l'uranium 235 selon la réaction suivante :



Où  $\bar{\gamma}$  est le nombre moyen de neutrons ( $n$ ) libérés (= 2,47 pour la fission de  ${}^{235}\text{U}$ ),  $E$  est la quantité moyenne d'énergie libérée (l'ordre de grandeur de 200 MeV),  ${}^A\text{X}_1$  et  ${}^{A'}\text{X}_2$  sont les fragments de fission.

Le siliciure d'uranium,  $\text{U}_3\text{Si}_2$  est l'un des combustibles principalement utilisé dans les réacteurs de recherche, de faible à moyenne puissance. Ses intérêt principaux sont un gonflement limité sous irradiation neutronique et la possibilité de réaliser des âmes fissiles ayant une charge en uranium élevée de l'ordre de  $6.0\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$  soit environ trois fois plus que celles du combustible historique à base de l'alliage UAlx (IAEA, 2012).

Le procédé industriel d'obtention d' $\text{U}_3\text{Si}_2$  est basé sur une fusion à l'arc des éléments (NUREG-1313, 1988). Les lingots sont ensuite broyés, la poudre résultante est tamisée puis est mélangée à de l'aluminium puis pressé afin d'obtenir un noyau. Ce dernier est inséré dans un cadre en Al qui est recouvert de feuilles d'Al. Cet ensemble est laminé à chaud avec éventuellement des périodes de recuits intermédiaires entre les passes. L'épaisseur en fin d'opération conduit à des plaques combustibles de 1,52 mm d'épaisseur (Ballagny *et al.*, 2015).

Au cours de ma thèse, j'ai essayé une méthode alternative de densification de pastilles d' $U_3Si_2$  par frittage flash en utilisant un appareillage SPS (spark plasma sintering) afin d'étudier sa densification. Je présenterai par la suite les résultats des quelques essais entrepris.

Ensuite, si les échantillons obtenus par le procédé industriel sont souvent d'une grande pureté, l'existence de traces d'éléments légers (carbone, azote, oxygène) présents comme impuretés dans les éléments ou comme polluants introduits lors de la préparation du combustible peuvent entraîner l'apparition de composés ternaires, dont le comportement sous irradiation est inconnu. Si l'étude des diagrammes ternaires U-Si-X (X = N, O) présente alors un fort intérêt, contrôler précisément la quantité d'oxygène ou d'azote n'a pas été possible avec les appareillages disponibles au laboratoire. Nous avons donc décidé de travailler avec un élément solide à température et pression ambiante.

Le diagramme de phases U-Si-C a été intensivement étudié par le passé, et les résultats de ces études consignés dans une revue par Rogl & Noël (Rogl & Noël, 1995). En revanche, aucune étude n'a été rapportée à ma connaissance sur le système ternaire U-Si-B. Travailler avec le bore présente pourtant l'avantage d'introduire un élément qui n'est pas présent autrement que sous forme de traces dans l'uranium métallique ou dans l'atmosphère des enceintes réactionnelles, et donc de pouvoir en contrôler plus facilement la quantité présente au sein des échantillons.

Dans ce chapitre, je vais donc résumer l'état de l'art sur le système binaire U-Si, en présence ou absence d'un élément léger d'insertion (B, C, N, O). Ensuite, je développerai mes résultats expérimentaux sur le frittage d' $U_3Si_2$ , sur l'étude de la stabilité de la phase  $U_5Si_4$  et enfin sur la détermination des lignes d'équilibre au sein du système U-Si-B.

## **B. Bibliographie**

### **1) Etat de l'art sur le diagramme de phases binaire U-Si**

Les premières études systématiques du diagramme de phases binaire U-Si ont combiné la diffraction des rayons X, les observations métallographiques et les analyses thermiques simples (Bitsianes *et al.*, 1945, Schramm *et al.*, 1951, Katz & Rabinowitch, 1951, Warner, 1953, Kaufmann *et al.*, 1957). Elles ont mis en évidence l'existence de six composés binaires définis :  $USi_3$ ,  $USi_2$ ,  $U_2Si_3$ ,  $USi$ ,  $U_5Si_3$  et une phase  $\epsilon$  de composition proche d' $U_3Si$ . L'existence de cette dernière a été confirmée par Wyatt (Wyatt *et al.*, 1968) lors d'un réexamen de la région 70-100 at.% U par observations métallographiques. La stœchiométrie d' $U_5Si_3$  annoncée par Bitsianes et al. (Bitsianes *et al.*, 1945) et reprise par Katz et Rabinovitch (Katz & Rabinowitch, 1951) a été changée en  $U_3Si_2$  lors de la résolution structurale effectuée par Zachariasen (Zachariasen, 1949). De même, les stœchiométries des phases  $USi_2$  et  $U_2Si_3$  ont été corrigées par Brown & Norreys (Brown & Norreys, 1959, Brown & Norreys, 1961) et Vaugoyeau et al. (Vaugoyeau *et al.*, 1971) en  $USi_{1,88}$  et  $U_3Si_5$  lors d'études complémentaires par diffraction des rayons X et observations métallographiques dans la région 30-50 at.% U. Enfin, une phase supplémentaire de composition définie  $U_5Si_4$  a été rapportée par Noël et al. (Noël *et al.*, 1998).

La structure d' $USi_3$  a été résolue par diffraction des rayons X sur poudre (Kaufmann *et al.*, 1957). Ce composé cristallise dans une maille de structure-type  $Cu_3Au$  (groupe d'espace  $Pm\bar{3}m$ , n°221) de paramètre de maille  $a = 4,03 \text{ \AA}$ .

La stœchiométrie et la structure d' $USi_2$  est toujours sujette à débat. Deux phases semblent exister :

- Une phase de composition stœchiométrique stable jusqu'à une température de 450 °C, de structure  $ThSi_2$  et de paramètres de maille  $a = 3,922 \text{ \AA}$  et  $c = 14,154 \text{ \AA}$  (Sasa & Uda, 1976).
- Une phase sous-stœchiométrique en silicium de composition plus proche d' $USi_{1,88}$  (Brown & Norreys, 1961) ou  $USi_{1,84}$  (Remschnig *et al.*, 1992), dont la structure a été déterminée par diffraction des rayons X sur monocristal (Remschnig *et al.*, 1992).  $USi_{2-x}$  cristallise dans une maille  $ThSi_2$  (groupe d'espace  $I4_1/amd$ , n° 141) déficitaire en silicium et de paramètres de maille  $a = 3,937 \text{ \AA}$  et  $c = 13,654(8) \text{ \AA}$ . Dans la littérature, cette phase est nommée  $USi_{1,88}$ .

L'existence de deux phases de même structure à des compositions aussi proche est expliquée par Sasa et Uda (Sasa & Uda, 1976) comme étant liée à un comportement métastable de la forme stœchiométrique basse température. Néanmoins, la formation de cette phase stœchiométrique  $USi_2$ , n'a jamais été confirmée dans des études ultérieures du système binaire U-Si ni observée au cours de l'exploration de systèmes ternaires impliquant l'uranium et le silicium, à ma connaissance.

$U_3Si_5$  cristallise dans une forme déficitaire de la structure  $AlB_2$  (groupe d'espace  $P6/mmm$ , n° 191) et de paramètres de maille  $a = 3,843 \text{ \AA}$ ,  $c = 4,069 \text{ \AA}$ . Une transformation polymorphique a récemment été observée à  $450 \text{ }^\circ\text{C}$ , toutefois la structure de cette nouvelle forme n'a pas été déterminée (White, Nelson, Byler, *et al.*, 2015).

La structure d' $USi$  a tout d'abord été résolue par diffraction des rayons X sur poudre comme dérivant du type structural FeB (groupe d'espace  $Pnma$ , n°62) avec des paramètres de maille  $a = 7,66 \text{ \AA}$ ,  $b = 3,91 \text{ \AA}$  et  $c = 5,66 \text{ \AA}$ . Toutefois, des études ultérieures révélèrent que cette structure était stabilisée par la présence d'oxygène, pour une formulation estimée d' $USiO_{1/8}$  (Vaugoyeau *et al.*, 1971). L'analyse structurale de monocristaux provenant d'un échantillon  $USi$  obtenu par fusion en four à induction sous atmosphère d'argon (Vaugoyeau *et al.*, 1971) indiqua une structure quadratique ( $I4/mmm$ , n°139) de paramètres de maille  $a = 10,61(1) \text{ \AA}$  et  $b = 24,42(2) \text{ \AA}$  (Laugier *et al.*, 1971) et présentant une légère surstoéchiométrie en silicium, pour une formule plus proche d' $USi_{1.02}$  (Vaugoyeau *et al.*, 1971). La détermination des positions atomiques d' $USi$  fut par la suite réalisée par diffraction des rayons X sur monocristal par Le Bihan *et al.* (Le Bihan *et al.*, 1996) conduisant à la formule cristallographique  $U_{34}Si_{34.5}$ .

La phase  $U_5Si_4$  est annoncée comme cristallisant dans le type structural  $U_{20}Si_{16}C_3$  ( $P6/mmm$ , n° 191), dans lequel le site de carbone serait vacant (Noël *et al.*, 1998). Les paramètres de mailles annoncés sont  $a = 10,467 \text{ \AA}$  et  $c = 7,835 \text{ \AA}$  mais aucun affinement structural n'est disponible, ni dans la littérature ouverte ni au laboratoire.

La structure d' $U_3Si_2$ , déterminée par diffraction des rayons X sur poudre (Zachariasen, 1949), présente une structure quadratique (groupe d'espace  $P4/mbm$ , n° 127) propre de paramètres de maille  $a = 7,3151(4) \text{ \AA}$  et  $c = 3,8925(4) \text{ \AA}$ . Les positions atomiques déterminées par Zachariasen ont été ultérieurement confirmées par affinement Rietveld de diffractogrammes neutroniques sur poudre (Birtcher *et al.*, 1990) et des rayons X sur monocristal (Remschnig *et al.*, 1992).

Trois phases de composition  $U_3Si$ , et dont les structures ont été résolues par diffraction des rayons X sur poudre, existent en fonction de la température :

- $\alpha$ - $U_3Si$ , adopte une structure propre orthorhombique (groupe d'espace  $Fmmm$ , n° 69) de paramètres de maille  $a = 8,654 \text{ \AA}$ ,  $b = 6,549 \text{ \AA}$  et  $c = 8,523 \text{ \AA}$  (Kimmel *et al.*, 1980), pour des températures inférieures à  $-253^\circ\text{C}$  (Rosen *et al.*, 1973, Kimmel *et al.*, 1980).
- $\beta$ - $U_3Si$ , adoptant une structure quadratique dérivée d' $Ir_3Si$  (groupe d'espace  $I4/mcm$ , n° 140) et de paramètres de mailles  $a = 6,033 \text{ \AA}$  et  $c = 8,691 \text{ \AA}$  (Kimmel & Nadiv, 1975, Kimmel, 1978, Zachariasen, 1949). Cette structure est stable jusqu'à une température comprise entre  $755 \text{ }^\circ\text{C}$  (White *et al.*, 2014) et  $768^\circ\text{C}$  (Blum, Silvestre, *et al.*, 1965)
- $\gamma$ - $U_3Si$ , cristallisant dans le type structural cubique  $Cu_3Au$  (Groupe d'espace  $Pm\bar{3}m$ , n° 221) et de paramètre de maille  $a = 4,346 \text{ \AA}$  et stable jusqu'à la décomposition péritectoïde du matériau à une température de  $930 \text{ }^\circ\text{C}$  (Blum, Silvestre, *et al.*, 1965). Il a été noté que la présence de carbone va provoquer l'apparition d'une zone d'équilibre entre l'uranium,  $U_3Si_2$  et  $U_3Si$ , dont l'extension ternaire a pour limite maximum une concentration en carbone de 2000 ppm dans  $U_3Si$  (Wyatt, 1968).

Le tableau 2 liste les principales données structurales des phases binaires du système U-Si.

Tableau 2 : données cristallographiques des éléments et des intermétalliques binaires observés dans le diagramme de phases uranium-silicium

Formule	Structure type	Groupe d'espace	Paramètres de maille(Å)			Références
			a	b	c	
$\alpha$ U	$\alpha$ U	<i>Cmcm</i> (63)	2,852	5,865	4,954	(Jacob & Warren, 1937)
$\beta$ U	$\beta$ U	<i>P4<sub>2</sub>/mnm</i> (136)	10,759	10,759	5,653	(Lawson <i>et al.</i> , 1988)
$\gamma$ U	W	<i>Im<math>\bar{3}m</math></i> (229)	3,49	3,49	3,49	(Wilson & Rundle, 1949)
$\alpha$ -U <sub>3</sub> Si	$\alpha$ -U <sub>3</sub> Si	<i>Fmmm</i> (69)	8,654	8,549	8,523	(Kimmel <i>et al.</i> , 1980)
$\beta$ -U <sub>3</sub> Si	$\beta$ -U <sub>3</sub> Si	<i>I4/mcm</i> (140)	6,033	6,033	8,691	(Zachariasen, 1949)
$\gamma$ -U <sub>3</sub> Si	Cu <sub>3</sub> Au	<i>Pm<math>\bar{3}m</math></i> (221)	4,346	4,346	4,346	(Blum, Silvestre, <i>et al.</i> , 1965)
U <sub>3</sub> Si <sub>2</sub>	U <sub>3</sub> Si <sub>2</sub>	<i>P4/mbm</i> (127)	7,330	7,330	3,900	(Zachariasen, 1949)
U <sub>5</sub> Si <sub>4</sub>	U <sub>20</sub> Si <sub>16</sub> C <sub>3</sub>	<i>P6/mmm</i> (191)	10,467	10,467	7,835	(Noël <i>et al.</i> , 1998)
U <sub>34</sub> Si <sub>34,5</sub>	U <sub>34</sub> Si <sub>34,5</sub>	<i>I<sub>4</sub>/mmm</i> (139)	10,58	10,58	24,31	(Laugier <i>et al.</i> , 1971, Le Bihan <i>et al.</i> , 1996)
U <sub>5</sub> Si <sub>3</sub>	AlB <sub>2</sub> distordu	<i>P6/mmm</i> (191)	3,843	3,843	4,069	(Brown & Norreys, 1959)
USi <sub>1,88</sub>	ThSi <sub>2</sub>	<i>I4<sub>1</sub>/amd</i> (141)	3,942	3,942	13,65	(Remschnig <i>et al.</i> , 1992)
USi <sub>2</sub>	GdSi <sub>2</sub>	<i>Imma</i> (74)	3,953	3,929	13,65	(Remschnig <i>et al.</i> , 1992)
USi <sub>3</sub>	Cu <sub>3</sub> Au	<i>Pm<math>\bar{3}m</math></i> (221)	4,036	4,036	4,036	(Kaufmann <i>et al.</i> , 1957)
Si	C	<i>Fd<math>\bar{3}m</math></i> (227)	5,4304	5,4304	5,4304	(Dutta, 1962)

La description des lignes d'équilibres du système U-Si provient des travaux de Kaufmann *et al.* (Kaufmann *et al.*, 1957), effectués par analyse thermique simple, métallographie et par diffraction des rayons X d'échantillons recuits. Elle fut modifiée par une nouvelle détermination des lignes d'équilibres dans la région 30-50 at.% Si, entreprise par Vaugoyeau *et al.* (Vaugoyeau *et al.*, 1971) selon un procédé similaire mais en portant une attention toute particulière à la pureté des éléments de départ et de l'atmosphère. Cette dernière version est reprise par Massalski dans son recueil de données sur les diagrammes binaires (Massalski, 1990).

Un maximum de solubilité de 4 at.% Si dans  $\gamma$ U à une température de 985 °C a été déterminé par Straatmann et Neumann (Straatmann & Neumann, 1964). La solubilité maximale de l'uranium dans le silicium est inférieure à 2 % à une température de 1315 °C (Katz & Rabinowitch, 1951).

$U_3Si_5$  et  $U_3Si_2$  sont les deux seuls composés se formant de manière congruente, à des températures respectives de 1770 °C (1700 °C selon Kaufmann) et 1665 °C.  $USi_3$ ,  $USi_{1,88}$  et  $U_{34}Si_{34,5}$  se forment de façon péritectique à des températures de 1510 °C, 1710 °C et 1580 °C respectivement.  $USi_2$  et  $U_3Si$  se forment de manière péritectoïde, respectivement à des températures de 450 °C et 930 °C. Enfin trois eutectiques sont observés à des compositions 13U-87Si, (1315 °C) 54U-46Si (1540 °C) et 92U-8Si (985 °C). Toutes ces transformations sont représentées sur la figure 2.

Le mode de formation d' $U_5Si_4$  n'a pas été élucidé, mais Berche *et al.* (Berche *et al.*, 2009) et Wang *et al.* (Wang *et al.*, 2016) proposent un mode de formation péritectique à une température de 1567 °C. Des études thermochimiques menées sur  $U_3Si_5$  (White, Nelson, Byler, *et al.*, 2015),  $U_{34}Si_{34,5}$  (White *et al.*, 2016),  $U_3Si_2$  (White, Nelson, Dunwoody, *et al.*, 2015) et  $U_3Si$  (White *et al.*, 2014) confirment les températures de fusion et l'existence d'une transformation polymorphique pour  $U_3Si$  à 775 °C.

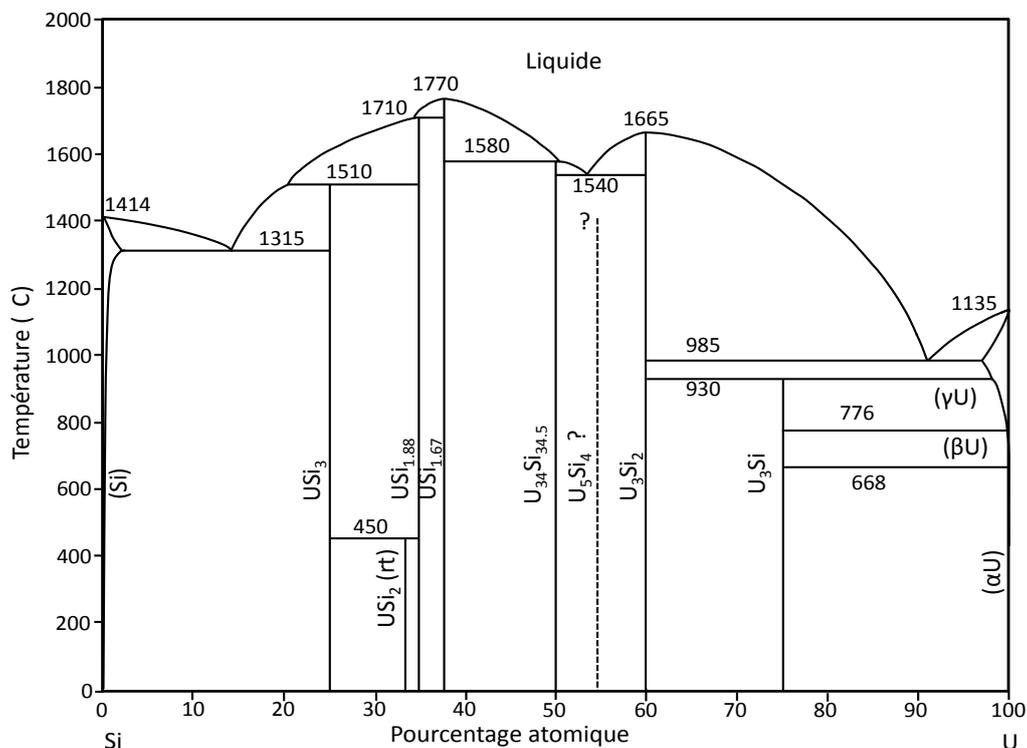


Figure 2 : diagramme de phases binaire U-Si, repris de (Massalski, 1990) et (Noël *et al.*, 1998)

Les enthalpies de formation des différents composés binaires du système ont été mesurées par calorimétrie pour  $U_3Si$  (Rand & Kubaschewski, 1963, O'Hare, 1975)  $U_3Si_2$ ,  $USi$ ,  $U_3Si_5$ ,  $USi_2$  et  $USi_3$  (Gross *et al.*, 1962) ou calculées à partir de mesures de pression de vapeur de silicium (Alcock & Gieveson, 1962).

À ces études expérimentales s'ajoutent des travaux de modélisation thermodynamique par méthode CALPHAD, (Berche *et al.*, 2009, Wang *et al.*, 2016). La première étude reprend qualitativement la version compilée par Massalski (Massalski, 1990). La seconde intègre le binaire  $U_5Si_4$  et la transformation polymorphique d' $U_3Si$ .

Il faut noter qu'une étude récente de la stabilité et des relations de phases pour le système U-Si, réalisées par la méthode DFT (density functional theory), annoncent comme résultats principaux la formation potentielle d'un nouveau binaire  $U_2Si$  de structure monoclinique et la stabilité à basse température d'une structure triclinique pour  $U_3Si_2$  (Noordhoek *et al.*, 2016).

Finalement, si de nombreuses études se sont intéressées à ce système binaire, la littérature sur le diagramme U-Si contient toujours certaines incertitudes, concernant (i) l'existence de nouveaux composés binaires riches en uranium, comme  $U_5Si_4$  ou  $U_2Si$ , (ii) la structure du composé de stœchiométrie proche d' $USi$ , (iii) l'existence de différents composés de stœchiométrie proches d' $USi_{1,88}$  et (iv) le rôle des éléments légers dans la détermination des lignes d'équilibres et des structures.

Les travaux que j'ai effectués sur l'existence d' $U_5Si_4$  et l'étude du diagramme ternaire U-Si-B seront présentés dans la suite de ce chapitre. Cette dernière a été entreprise dans l'objectif d'utiliser ce système comme un simulant pour comprendre l'influence d'un élément léger sur la formation des phases binaires du système U-Si.

## 2) Les diagrammes de phases binaires et ternaires U-Si-B

### a. Etat de l'art sur le diagramme de phases binaire U-B

Trois borures d'uranium sont connus :  $UB_2$  (Brewer *et al.*, 1951),  $UB_4$  (Andrieux, 1929) et  $UB_{12}$  (Andrieux & Blum, 1949).

$UB_{12}$  cristallise dans une maille cubique ( $Fm\bar{3}m$ , n° 225) de paramètre de maille  $a = 7,473 \text{ \AA}$  (Bertaut & Blum, 1949). Sa structure est classique des dodecaborures de métaux de transition (Matkovich *et al.*, 1965) et d'éléments  $f$  (La Placa *et al.*, 1961).

$UB_4$  présente une structure originale (Bertaut & Blum, 1949), également rencontrée pour  $ThB_4$  et  $CeB_4$  (Zalkin & Templeton, 1950), de symétrie quadratique ( $P4/mbm$ , n°127) et de paramètres de maille  $a = 7,080 \text{ \AA}$  et  $c = 3,978 \text{ \AA}$ .

Le diagramme de diffraction des rayons X sur poudre d' $UB_2$  s'indexe à l'aide d'une maille hexagonale  $AlB_2$  ( $P6/mmm$ , n°191) de paramètres de maille  $a = 3,1293 \text{ \AA}$  et  $c = 3,9893 \text{ \AA}$  (Brewer *et al.*, 1951, Howlett, 1959).

Les températures de fusion et les invariants ont été déterminés par Howlett (Howlett, 1959) et Hansen *et al.* (Hansen *et al.*, 1958) par analyse thermique simple, puis repris par Hansen *et al.* (Hansen *et al.*, 1965) et Shunk (Shunk, 1969). Mar (MAR, 1975) a par la suite mené une nouvelle étude des équilibres thermodynamiques pour des teneurs en bore supérieures à 67 at.% par analyse des courbes de refroidissement et des microstructures d'échantillons recuits jusqu'à 2150 °C. Une modélisation par la méthode Calphad a été réalisée par Chevalier et Fischer (Chevalier & Fischer, 2001), reprise par Okamoto (Okamoto, 2006) et vérifiée par Nishihara *et al.* (Nishihara *et al.*, 2009).

De toutes ces études, il ressort qu'aucune solubilité de bore dans l'uranium ou d'uranium dans le bore n'a été observée.  $UB_4$  et  $UB_{12}$  semblent être des composés définis, tandis qu' $UB_2$  présenterait une légère solubilité de bore, non déterminée (Chevalier & Fischer, 2001).

Les trois composés intermédiaires observés sont de fusion congruente, respectivement à des températures de 2385 °C, 2495 °C et 2145 °C. Quatre eutectiques sont observés entre  $UB_2$  et  $\gamma U$  (1107 °C),  $UB_2$  et  $UB_4$  (2300 °C),  $UB_4$  et  $UB_{12}$  (2100 °C) et  $UB_{12}$  et le bore (2035 °C). Les relations d'équilibres entre les différentes phases du diagramme U-B sont regroupées sur la figure 3.

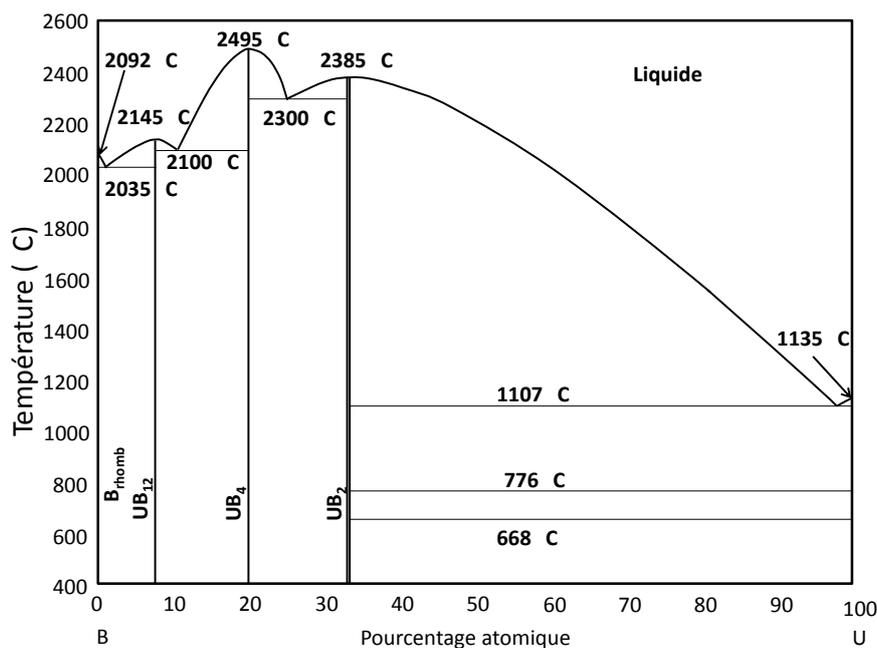


Figure 3 : diagramme de phases binaire U-B, repris de (Chevalier & Fischer, 2001) et (Nishihara *et al.*, 2009)

### b. Etat de l'art sur le diagramme de phases binaire Si-B

Trois composés binaires sont connus dans le diagramme Si-B :  $SiB_3$  (Moissan & Stock, 1900),  $SiB_6$  (Moissan & Stock, 1900) et  $SiB_x$  (Armas *et al.*, 1979).

$SiB_3$  présente un domaine d'homogénéité s'étendant de  $SiB_{2,89}$  (Magnusson & Brosset, 1962) à  $SiB_{3,65}$  (Ettmayer *et al.*, 1970) et cristallise dans une maille rhomboédrique (groupe d'espace  $R\bar{3}m$ , n°166) de paramètres de maille  $a = 6,319(5) \text{ \AA}$  et  $c = 12,713(10) \text{ \AA}$  (Brosset & Magnusson, 1960) à  $a = 6,330 \text{ \AA}$  et  $c = 12,736 \text{ \AA}$  (Matkovich, 1961). Ce composé a été par le passé identifié comme  $SiB_4$ , la présence systématique de  $SiB_6$  comme impureté faussant les analyses chimiques (Brosset & Magnusson, 1960, Samsonov & Latysheva, 1955). Sa stœchiométrie a été confirmée par des analyses chimiques sur monocristal (Ettmayer *et al.*, 1970).

$SiB_6$  ne présente pas de domaine de composition. Il cristallise dans une maille orthorhombique (groupe d'espace  $Pnmm$ , n° 58) de paramètres de maille  $a = 14,397 \text{ \AA}$ ,  $b = 18,318 \text{ \AA}$  et  $c = 9,911 \text{ \AA}$  (Adamsky, 1958). Sa structure a été résolue par diffraction des rayons X sur monocristal (Vlasse *et al.*, 1986).

La phase  $SiB_x$  s'étend de  $x = 18$  (Imai *et al.*, 2000, Babizhetskyy *et al.*, 2004) à  $x = 36$  (Vlasse & Viala, 1981). Elle cristallise dans une maille rhomboédrique similaire à celle du

bore avec des paramètres de maille variant peu autour de  $a = 11,015 \text{ \AA}$  et  $c = 23,86 \text{ \AA}$  (Vlasse & Viala, 1981, Viala *et al.*, 1980) pour  $x = 36$ .

Une solubilité de 2,4 at.% de silicium dans le bore à une température de 2020 °C a été déterminée par étude de la variation des paramètres de mailles du bore en fonction de l'ajout de silicium (Viala & Bouix, 1980). Sa proximité avec  $\text{SiB}_x$  a pu faire douter par le passé de l'existence de cette phase (Viala *et al.*, 1980), mais la présence simultanée de deux phases de même structure et de paramètres différents sur des échantillons aussi bien bruts d'arc que recuits (Babizhetskyy *et al.*, 2004) semble contredire cette hypothèse.

La solubilité de bore dans le silicium est estimée entre 3 at.% B à 1385 °C (Hesse, 1968) et 3,8 at.% B à 1375 °C (Samsonov & Sleptsov, 1963). Lors des descriptions ultérieures des relations d'équilibres dans le diagramme, la première concentration a été favorisée.

Le tracé du liquidus a été réalisé par (Brosset & Magnusson, 1960), (Samsonov & Sleptsov, 1963), (Hesse, 1968) et (Male & Salanoubat, 1981) par analyses thermiques directes. Les différentes données de la littérature ont été compilées par Olesinski et Abbaschian (Olesinski & Abbaschian, 1984) pour donner une première vision globale du diagramme, qui a par la suite été affinée par modélisation Calphad (Tokunaga *et al.*, 2003, Wu *et al.*, 2012). Les résultats de ces deux modélisations sont pleinement cohérents avec la vision reportée dans par Massalski *et al.* (Massalski, 1990).

L'ensemble des transformations observées dans le diagramme Si-B sont décrites sur la figure 4.  $\text{SiB}_x$  et  $\text{SiB}_6$  se décomposent de manière péritectique à des températures respectives de 2020 °C et 1850 °C.  $\text{SiB}_3$  quant à lui se décompose de manière péritectoïde à une température de 1270 °C. Un eutectique est observé entre le silicium et  $\text{SiB}_6$  à 1385 °C.

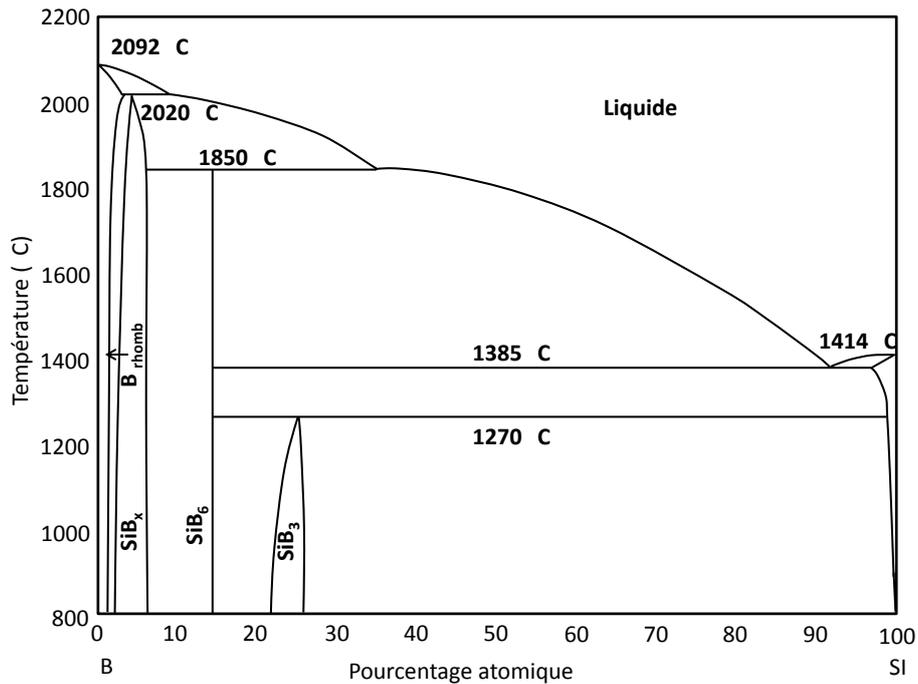


Figure 4 : diagramme de phases binaire Si-B, repris de (Massalski, 1990)

### c. Etat de l'art sur le diagramme de phases ternaire U-Si-B

Aucun composé ternaire n'est répertorié dans les bases de données cristallographiques ICSD (ICSD) et Pearson's Crystal Data (Villars & Cenzual, 2009). De plus, je n'ai trouvé aucune étude portant sur les relations existant entre les différentes phases de ce diagramme (*Atomwork*).

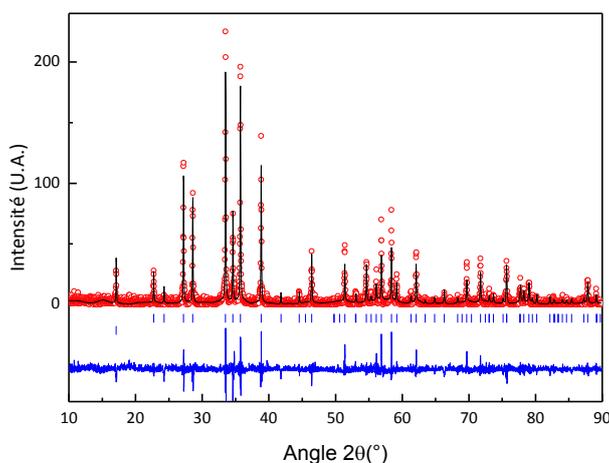
### C. Travaux expérimentaux sur le système binaire U-Si

L'intérêt d' $U_3Si_2$  comme combustible nucléaire tient dans sa forte masse volumique théorique en uranium ( $11,3 \text{ g}_U \cdot \text{cm}^{-3}$ ). Des essais de frittage flash (SPS) ont été réalisés afin d'évaluer le comportement en frittage d' $U_3Si_2$ . La microstructure des pastilles obtenues a été observée par pycnométrie hélium et microscopie électronique à balayage.

Un composé  $U_5Si_4$  (Noël *et al.*, 1998) se formant potentiellement de manière péritectique à partir d' $U_3Si_2$  et  $U_{34}Si_{34,5}$  (Berche *et al.*, 2009), est une impureté qui pourrait être présente dans les combustibles nucléaires  $U_3Si_2$  car la composition du pion fondu est enrichie en Si pour éviter la présence d'uranium libre ou d'une phase  $U_3Si$  (Durand *et al.*, 2003). Pour cette raison, je me suis attaché à statuer sur l'existence de ce composé binaire.

## 1) *Obtention de pastilles d'U<sub>3</sub>Si<sub>2</sub> par frittage flash*

Le produit de départ a été obtenu par fusion à l'arc d'uranium métallique et de silicium en billes d'environ 800 mg, qui ont été ensuite broyées dans une jarre en carbure de tungstène à l'aide d'un broyeur vibrant horizontal (10 minutes à 30 Hz). Le diffractogramme de la poudre ainsi obtenue est présenté en figure 5. Il est indexé par la méthode de Le Bail dans le groupe d'espace  $P4/mbm$  (n°127) avec les paramètres de maille  $a = 7,330 \text{ \AA}$  et  $c = 3,9000 \text{ \AA}$ , en accord avec les paramètres structuraux d'U<sub>3</sub>Si<sub>2</sub>. Tous les pics de diffraction sont indexés, indiquant un échantillon monophasé.



**Figure 5 : affinement par la méthode de Le Bail du diffractogramme des rayons X sur poudre d'un échantillon U<sub>3</sub>Si<sub>2</sub> obtenu par fusion à l'arc et pulvérisé par broyage mécanique. Les intensités mesurées sont représentées par des cercles rouges, celles calculées par une ligne noire et la différence entre les deux par une ligne bleue. Les positions théoriques de pics de Bragg apparaissent sous forme de tirets verticaux bleus.**

La poudre ainsi obtenue a été introduite dans un moule de graphite d'un diamètre intérieur de 10 mm, protégé d'interactions avec la poudre par une feuille de graphite (Papyex®) d'épaisseur 0,4 mm. Les différentes conditions de frittage utilisées lors de ces travaux sont reprises dans le tableau 3. En plus de la poudre dont la synthèse est détaillée ci-dessus, une autre poudre, provenant d'un lot Areva-CERCA, a été utilisée pour des tests complémentaires. Cependant, cette dernière comportant d'infimes traces d'U<sub>3</sub>Si<sub>5</sub>, nous avons préférentiellement travaillé avec la poudre préparée au laboratoire.

Le cycle de frittage était le suivant : après application d'une pression de 38 à 50 MPa, l'ensemble moule + échantillon a été chauffé à une vitesse donnée jusqu'à la température de travail, comprise entre 500 et 1000 °C et contrôlée par un thermocouple de type K. Là, l'échantillon a été maintenu dans ces conditions durant 10 à 20 minutes, avant d'être

refroidi à la même vitesse que lors de la montée. Après retour à la température ambiante, la pression était relâchée.

Pour les échantillons 7 et 8 du tableau 3, le retour à la température ambiante a été effectué à deux vitesses, d'abord plus lentement jusqu'à 500 °C afin d'améliorer la croissance de grains, puis plus rapidement de 500 °C jusqu'à la température ambiante. Toutefois, aucune différence n'a pu être observée.

**Tableau 3: paramètres de frittage utilisés pour la préparation de pastilles d'U<sub>3</sub>Si<sub>2</sub>. Toutes les poudres utilisées ont été synthétisées au laboratoire à l'exception de n° 7 et 8 qui proviennent d'un lot industriel d'Areva-CERCA.**

N°	Température (°C)	Pression appliquée (MPa)	Durée (min)	Vitesse de chauffe (°C.min <sup>-1</sup> )	Masse de poudre utilisée (g)
1	1000	38	10	100	1,420
2	800	38	10	100	1,412
3	500	38	10	100	1,084
4	1000	38	20	100	0,750
5	1000	50	10	100	0,950
6	800	50	10	100	0,879
7	1000 et 500	38	20	50 jusque 500 °C puis 100	1,956
8	1000 et 500	50	20	50 jusque 500 °C puis 100	1,921

À l'exception de l'essai à 500 °C, des pastilles densifiées et mécaniquement solides ont été obtenues pour tous les essais. Quelque soient les conditions expérimentales de frittage, la feuille de graphite utilisée pour la protection du moule a systématiquement réagi avec la pastille, entraînant une forte pollution de carbone à sa surface. Avant caractérisations complémentaires, les pastilles étaient donc longuement polies manuellement, l'absence de graphite étant contrôlée par diffraction des rayons X et analyses MEB-EDS. En surface des pastilles 1 et 2 et après polissage, une phase d'interaction U<sub>20</sub>Si<sub>16</sub>C<sub>3</sub> (groupe d'espace *P6/mmm*, paramètres de maille  $a = 10,373(2)$  Å et  $c = 7,986(2)$  Å) a été observée. Elle ne l'a

toutefois pas été sur le diffractogramme sur poudre d'un morceau de la pastille la traversant dans son intégralité, impliquant une faible pénétration du carbone.

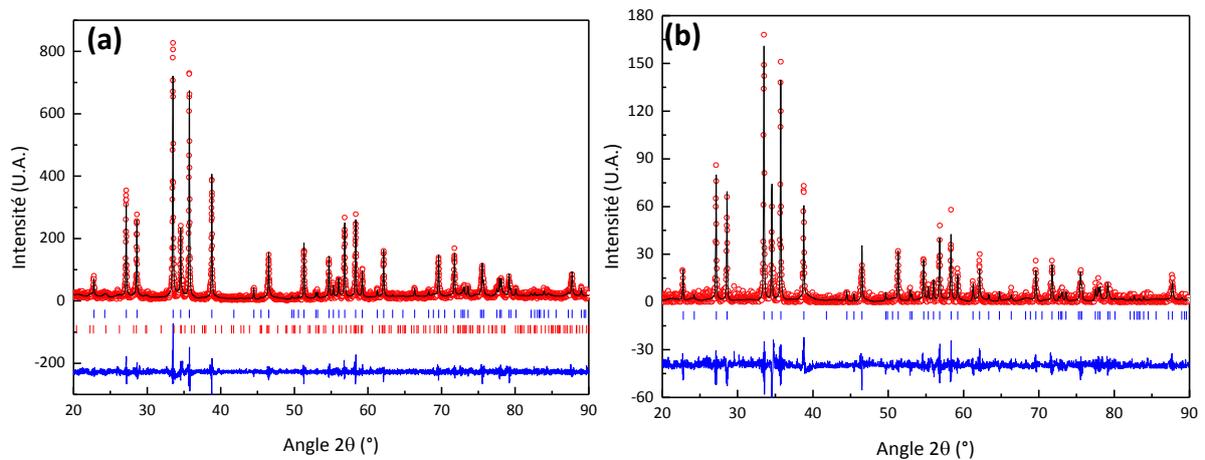


Figure 6 : affinement par la méthode de Le Bail de diffractogrammes des rayons X de la pastille 2 après frittage. Le diffractogramme (a) a été enregistré en 6 h sur la surface polie, le diffractogramme (b) en 1 h sur une poudre réalisée à partir d'un morceau traversant la pastille. Les intensités mesurées sont représentées par des cercles rouges, celles calculées par des lignes noires, la différence entre les deux par une ligne bleue. Les positions théoriques de pics de Bragg apparaissent sous forme de tirets verticaux bleus ( $U_3Si_2$ ) et rouge ( $U_{20}Si_{16}C_3$ ).

La figure 7 montre une même poudre frittée à 800°C (essai n° 2) et 1000 °C (essais n° 1). Si à 800 °C les grains semblent peu liés entre eux, à 1000°C des joints de grains sont nettement visibles, impliquant que le frittage n'a pas seulement été mécanique (compaction) à cette température mais qu'une diffusion de la matière activée thermiquement a eu lieu.

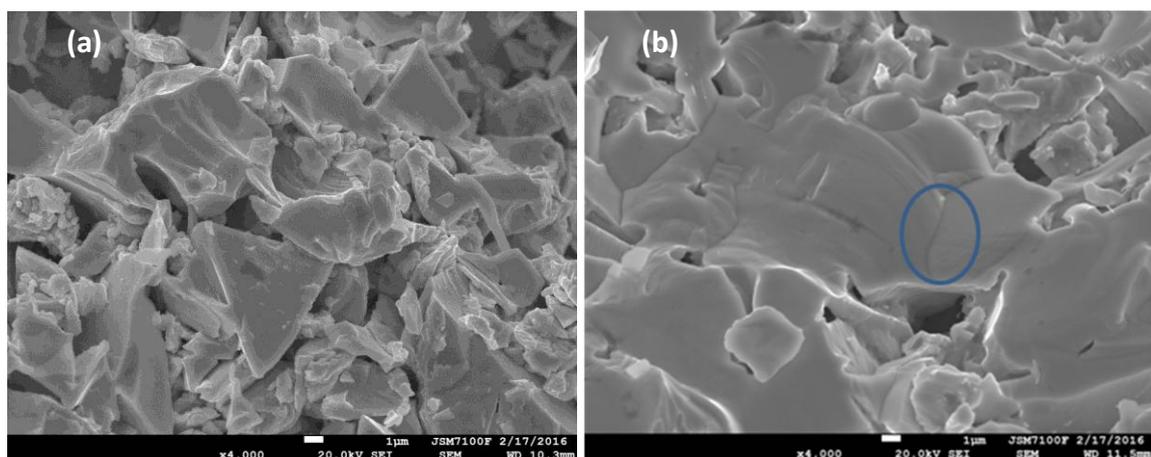


Figure 7 : clichés MEB en électrons rétrodiffusés d'une pastille d' $U_3Si_2$  frittée (a) à 800°C et (b) 1000°C sous une pression de 38 MPa pour une durée de 10 minutes (respectivement essais 2 et 1 du tableau 3). Les clichés ont été pris sur la section de pastilles brisées manuellement.

Afin d'évaluer la densité squelettique de nos échantillons, nous avons calculé le rapport entre la masse volumique des échantillons et celle théorique d' $U_3Si_2$  ( $12,21 \text{ g.cm}^{-3}$ ). La mesure de leur masse volumique à l'aide d'un pycnomètre à hélium en collaboration avec Nathalie Herbert de l'équipe Verres et Céramiques de notre Institut. Les résultats de ces mesures se trouvent dans le tableau 4.

**Tableau 4 : masses volumiques en  $\text{g.cm}^{-3}$  mesurées à l'aide d'un pycnomètre à hélium d'échantillons d' $U_3Si_2$  frittés par SPS. Les numéros d'échantillons correspondent à ceux présentés dans le tableau 3.**

N°	Température (°C)	Mesure 1	Mesure 2	Mesure 3	Moyenne	Densité squelettique
1	1000	12,17(4)	11,99(3)		12,1(2)	0,99(2)
2	800	11,58(7)	11,30(2)		11,4(2)	0,93(2)
4	1000	12,10(20)	11,03(7)		11,5(6)	0,94(6)
5	1000	11,57(3)	11,37(4)	11,25(3)	11,4(2)	0,96(5)
6	800	12,26(4)	11,63(7)	11,30(7)	11,7(5)	0,93(2)
7	1000 et 500	11,71(2)	11,56(2)	11,47(2)	11,6(2)	0,95(2)

Les densités squelettiques obtenues sont toutes supérieures à 0,9, indiquant que la porosité fermée est faible, et ce dès une température de 800 °C. Il peut être noté que de façon générale, la densification semble meilleure si la température est plus élevée, en accord avec une augmentation de cinétiques de diffusion de la matière. L'application d'une pression plus importante à température constante ne semble pas augmenter la densification, comme le prouve les différences faibles de compacité entre les échantillons 1 et 5 ainsi qu'entre 2 et 6.

Le frittage SPS semble être une façon rapide et efficace d'obtenir des lingots d' $U_3Si_2$  sans porosité fermée. Reste toutefois le problème de la présence d'une pollution carbonée surfacique, conduisant à la formation de phases ternaires comme  $U_{20}Si_{16}C_3$  par exemple. Une optimisation de la procédure de densification est à mener afin de réduire la diffusion du carbone entre la poudre et le moule de pressage, par l'utilisation d'autres matériaux à effet barrière par exemple.

## 2) Existence du composé binaire $U_5Si_4$

Deux composés  $U_5Si_4$  et  $U_{20}Si_{16}C_3$ , de compositions chimiques proches (en particulier même ratio U/Si), isostructuraux et de paramètres de maille proches ( $a = 10,45 \text{ \AA}$ ,  $c = 7,82 \text{ \AA}$  pour  $U_5Si_4$  (Noël *et al.*, 1998) et  $a = 10,377 \text{ \AA}$ ,  $c = 8,005 \text{ \AA}$  pour  $U_{20}Si_{16}C_3$  (Blum & Silvestre.G, 1966)) sont reportés dans la littérature. La question se pose donc de savoir si :

- Il existe une solubilité de carbone par remplissage progressif du site  $3f$  du groupe d'espace  $P6/mmm$  entre ces deux compositions extrêmes ou si nous sommes en présence de deux phases en équilibre ;
- l'existence d' $U_5Si_4$  n'est pas liée à sa stabilisation par la présence d'éléments légers en impuretés dans l'uranium (C) utilisé ou de l'atmosphère résiduelle dans les fours de synthèse (C, O, N); dans la littérature, ce point est illustré pour l'oxygène par la formation des composés  $U_6Si_{11}O$  (Blum *et al.*, 1967) et  $USiO_{1/8}$  (Laugier *et al.*, 1971), qui avaient tout d'abord été annoncés comme des phases binaires de composition respective,  $USi_2$  et  $U_{34}Si_{34,5}$ .

Afin de répondre à ces différentes questions, des échantillons de composition générale «  $U_{20}Si_{16}C_x$  », avec  $0 < x < 3$ , ont été fondus à l'arc et recuits à des températures de  $750 \text{ }^\circ\text{C}$  à  $900 \text{ }^\circ\text{C}$  pour des durées d'une semaine à un mois.

La figure 8 présente les diffractogrammes de 3 échantillons de compositions 56U-44Si, 54U-43Si-3C et 51U-41Si-8C recuits à  $750^\circ\text{C}$  durant un mois, ainsi que les diagrammes simulés des phases  $U_{20}Si_{16}C_3$  et  $U_5Si_4$ . Afin de se situer dans des conditions de contamination équivalentes, les trois échantillons ont été synthétisés avec les mêmes produits de départ et recuits dans un même tube de silice. Les trois échantillons contiennent après recuit une quantité d' $UO_2$  de l'ordre de 2 %.

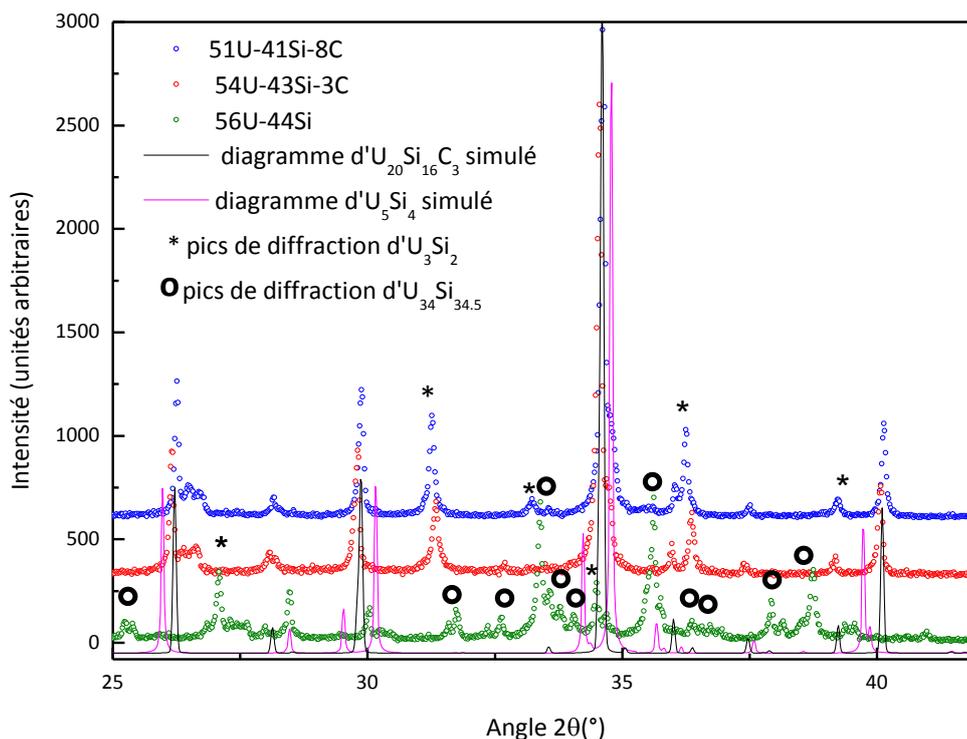


Figure 8 : comparaisons des diagrammes de diffraction X d'échantillons de compositions  $U_5Si_4$  (vert), 54U-43Si-3C (rouge) et  $U_{20}Si_{16}C_3$  (bleu) recuits à 750°C et des diagrammes simulés d' $U_{20}Si_{16}C_3$  (noir) (Blum & Silvestre, G, 1966) et  $U_5Si_4$  (magenta) (Noël *et al.*, 1998)

Le diffractogramme de l'échantillon dans lequel il n'y a pas eu d'ajout de carbone (vert) révèle la présence d' $U_{34}Si_{34,5}$ ,  $U_3Si_2$ . En revanche, aucun pic ne correspond à ceux attendus pour la phase  $U_5Si_4$  proposée précédemment. Un affinement par la méthode de Le Bail de cette phase hexagonale permet de remonter aux paramètres de maille listés dans le tableau 5 en fonction de la composition de départ de l'échantillon.

Tableau 5 : paramètres de la maille hexagonale correspondant à  $U_5Si_4$  ou  $U_{20}Si_{16}C_3$ , obtenus par affinement par la méthode de Le Bail de plusieurs échantillons recuits à 750°C de composition initiale comprise entre ces 2 extrêmes.

Composition initiale	Paramètres de maille (Å)		Autres phases en présence
	<i>a</i>	<i>c</i>	
56U-44Si	10,3806(3)	7,9201(2)	$U_3Si_2 + U_{34}Si_{34,5} + UO_2$
54U-43Si-3C	10,3759(3)	8,0108(3)	$UO_2 + UC + U_3Si_5$
53U-42Si-5C	10,3892(4)	8,0015(6)	$UO_2 + UC + U_3Si_5$
51U-41Si-8C	10,3840(2)	8,0186(2)	$UO_2 + UC + U_3Si_5$

Lorsque la quantité de carbone dans l'échantillon augmente, l'aire des pics liés à la présence de la phase hexagonale de type  $U_{20}Si_{16}C_3$  augmente également. Pour un échantillon de composition 54U-43Si-3C fondu à l'arc puis recuit au four HF à une température de 1200 °C, le diagramme est explicable par la présence de 2 % d' $UO_2$ , 11 % d'UC, 7 % d' $U_3Si_5$  et 80 % d' $U_{20}Si_{16}C_3$ . Enfin, pour une composition fondue 51U-41Si-8C, cette phase est obtenue à 85 %, avec les mêmes impuretés présentes dans des proportions similaires.

Il peut être noté que la position des pics de diffraction n'évolue que très peu avec la composition. En particulier, elle ne semble pas évoluer de façon régulière entre les positions attendues pour les pics d' $U_5Si_4$  et celles des pics d' $U_{20}Si_{16}C_3$ , infirmant la possibilité d'une solution solide. Ainsi, il semblerait à la lueur de ces expériences que la phase  $U_5Si_4$  ne se forme pas dans les conditions de synthèses utilisées. Une formation péritectique comme proposée par Berche (Berche *et al.*, 2009) et Wang (Wang *et al.*, 2016) est donc peu probable.

L'obtention « d' $U_5Si_4$  » par le passé pourrait alors être liée à la présence de carbone comme impureté lors de la synthèse. La principale source potentielle est la présence de carbone au sein de l'uranium métallique. Ce point sera également abordé au chapitre suivant traitant du système binaire U-Pt, où la présence d'impuretés carbonées a été suspectée et pourrait être liée à une contamination via le carbone dissout dans l'uranium métallique.

Finalement, mes travaux ne permettent pas de conclure à l'existence ou pas d'une phase de composition  $U_5Si_4$  en l'absence de carbone, cet élément étant un contaminant rencontré à plusieurs étapes de la synthèse des échantillons. J'ai toutefois montré que l'ajout de carbone même en quantité très limitée permet d'obtenir facilement la phase  $U_{20}Si_{16}C_3$ . Cet élément semble donc favoriser la stabilisation de ce type structural. Des synthèses à base d'uranium électrolytique, exempt de carbone, seraient donc souhaitables pour conclure cette étude. En l'absence d'un tel métal au laboratoire, j'ai étudié le système ternaire U-Si-B afin d'avoir une meilleure maîtrise sur l'élément léger d'insertion, le bore étant beaucoup moins présent que le carbone dans notre environnement.

## **D. Etude du diagramme de phases ternaire U-Si-B**

Le diagramme ternaire U-Si-C a fait l'objet de nombreuses études dont les résultats ont été compilés par (Rogl & Noël, 1995). En revanche, aucune étude du diagramme ternaire U-Si-B n'a été effectuée jusque-là et, à ma connaissance, aucune phase ternaire ou pseudo-binaire n'est mentionnée dans la littérature. J'ai donc entrepris d'étudier la section isotherme à 927 °C (1200 K) de ce système. Cette température a été choisie comme un compromis entre l'existence de la phase  $U_3Si$ , se décomposant à 930 °C, et une diffusion rapide des espèces.

Cette section isotherme a été tracée à partir de l'analyse par diffraction X, observations MEB et analyse micro-sonde, d'échantillons couvrant la totalité du triangle de Gibbs recuits à la température de 927°C pour des durées de quelques jours à un mois.

Dans une première sous-section, l'existence de la phase ternaire  $U_{20}Si_{16}B_3$  sera discutée. Puis les relations d'équilibres déterminées expérimentalement à 927 °C seront présentées dans une seconde étape.

### **1) Le composé ternaire $U_{20}Si_{16}B_3$**

Comme guide pour la recherche de composés ternaires dans le système U-Si-B, nous sommes basés sur l'existence des phases associant l'uranium, le silicium et un élément léger (C, N, O), soit  $U_{20}Si_{16}C_3$  (Blum & Silvestre.G, 1966),  $U_3Si_2C_2$  (Blum, Guinet, *et al.*, 1965),  $U_3Si_2C_3$  (Pöttgen *et al.*, 1993),  $USi_{0,27}N_{0,73}$  (Imoto *et al.*, 1968),  $USiO_{1/8}$  (Vaugoyeau *et al.*, 1971) et  $U_6Si_{11}O$  (Blum *et al.*, 1967). Des échantillons avec ces stœchiométries ont été fondus à l'arc en substituant l'élément de la deuxième période par du bore et recuits à des températures allant de 900°C à 1550 °C pour des durées de quelques heures à plusieurs jours. Seule la formation d'une phase  $U_{20}Si_{16}B_3$  a été établie de manière fiable et reproductible.

Le diagramme de diffraction des rayons X d'un échantillon de composition fondue 52U-41Si-7B (soit proche d'une stœchiométrie  $U_{20}Si_{16}B_3$ ) recuit au four HF à 1450 °C durant 8 h (figure 10(a)) s'indexe à l'aide d' $UB_2$ ,  $UO_2$  et d'une phase de type structural  $U_{20}Si_{16}C_3$  ayant pour paramètres de maille  $a = 10,4455(3)$  Å et  $c = 7,8539(3)$  Å. Le dosage par EDS de cet échantillon révèle l'existence d'une phase de composition 56U-44Si en présence de bore. Ce dernier, trop léger, ne peut pas être dosé précisément par cette technique et n'a

pas pu l'être à l'aide d'une microsonde de Castaing. En effet, des analyses de dosage par microsonde électronique ont été effectuées à l'École Nationale Supérieure de Chimie de Lille par Mme. Séverine Bellayer mais les concentrations obtenues divergeaient fortement de celles attendues, même sur des composés références tels que les binaires U-B. La très forte différence d'absorption des électrons et des rayons X entre l'uranium et le bore semble une hypothèse raisonnable pour expliquer les difficultés rencontrées.

Le volume de maille calculé à partir des paramètres affinés est de  $742,1 \text{ \AA}^3$ , contre  $746,5 \text{ \AA}^3$  pour  $\text{U}_{20}\text{Si}_{16}\text{C}_3$ , soit des volumes sensiblement similaires. Ceci peut s'expliquer par (i) la faible quantité d'élément B ou C au sein de la structure et (ii) le faible rayon atomique de ces éléments en regard de la taille du site octaédrique d'uranium enserrant la position  $3f$  ( $d_{U-C} = 4 * 2,86 \text{ \AA}$  et  $2 * 2,29 \text{ \AA}$  selon (Pöttgen *et al.*, 1993) alors que  $r_C = 0,70 \text{ \AA}$  et  $r_B = 0,85 \text{ \AA}$  (Slater, 1964)).

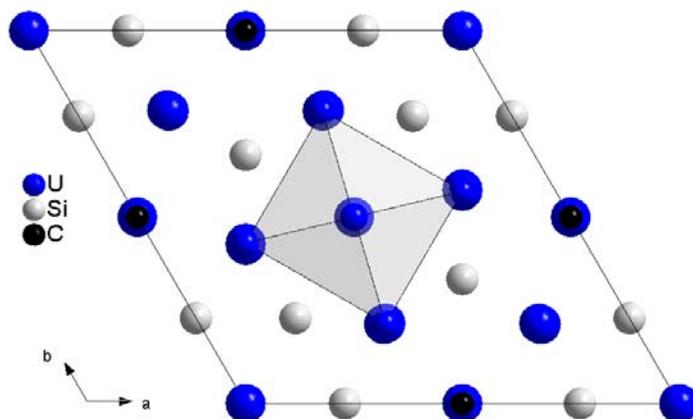


Figure 9 : vue selon l'axe c de la structure d' $\text{U}_{20}\text{Si}_{16}\text{C}_3$  et du site octaédrique déformé du carbone.

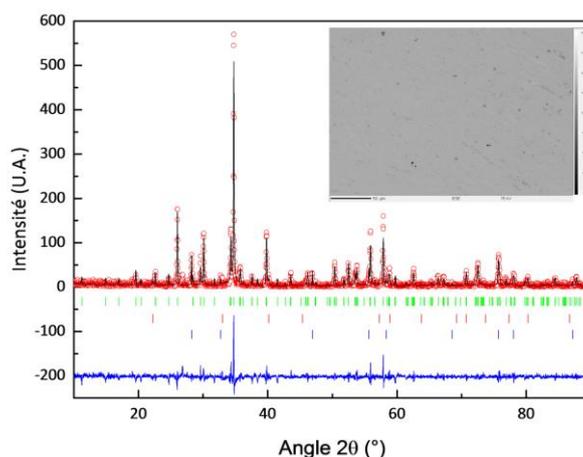


Figure 10: affinement par la méthode de Le Bail de diffractogrammes des rayons X sur poudre d'un échantillon de composition 52U-41Si-7B recuit à  $1450 \text{ °C}$  durant 8 heures. Les intensités mesurées sont représentées par des cercles rouges, celles calculées par des lignes noires, la différence entre les deux par une ligne bleue. Les positions théoriques des pics de Bragg apparaissent sous forme de tirets verticaux bleus ( $\text{UO}_2$ ), rouges ( $\text{UB}_2$ ) et verts ( $\text{U}_{20}\text{Si}_{16}\text{B}_3$ ) En insert : cliché obtenu par microsonde de Castaing du même échantillon.

Cette phase a été observée sur des échantillons recuits jusqu'à des températures de 1540°C. Même à cette température, les échantillons ne semblent pas avoir fondu, indiquant des températures élevées de liquidus dans cette zone du diagramme de phases ternaire, en accord par exemple avec la valeur de plateau eutectique  $U_3Si_2$ -USi annoncée à 1540°C.

## **2) Description de la section isotherme à 927 °C**

Une fois l'existence d'une phase ternaire établie, je me suis intéressé à la détermination des lignes d'équilibres dans ce diagramme.

Si les échantillons pour lesquels la teneur en bore était inférieure à 70 at.% purent être obtenus par fusion à l'arc, le caractère réfractaire ( $T_{fus} = 2092$  °C) et non conducteur électrique du bore (non fusion de cet élément), ainsi que son ajout sous forme de poudre (dispersé lors des purges de l'enceinte du four ou sous le passage de l'arc) lors des synthèses ont été une gêne pour l'obtention d'échantillons au-delà de cette limite.

D'autres voies de mélanges ont donc été utilisées pour obtenir des échantillons riches en bore, notamment par réaction à l'état solide.

### **a. Obtention de mélanges U-Si-B contenant plus de 70 at.% B**

#### **i. Synthèses de composés binaires Si-B**

Nous avons utilisé des binaires et mélanges de binaires Si-B afin d'étudier la solubilité de l'uranium dans ces derniers et comme précurseurs afin d'obtenir par la suite des échantillons triphasés par ajout d'uranium ou de binaires U-B. Afin de pallier aux problèmes liés à l'utilisation du bore dans le four à arc, la voie de synthèse des composés binaires Si-B la plus efficace a été le frittage SPS de mélanges de poudres de silicium et de bore.

Une poudre préalablement homogénéisée manuellement et mécaniquement (à l'aide d'un broyeur vibrant horizontal, 5 minutes d'agitation à 30 Hz) a été placée dans un moule en graphite de 18 mm de diamètre, protégé de tout contact avec la poudre par une feuille de graphite expansé (Papyex®). Une pression de 38 MPa a ensuite été appliquée préalablement à une montée en température jusqu'à 1400°C pour  $SiB_x$  et  $SiB_6$  et 1200 °C pour  $SiB_3$  à une vitesse de 50 °C.min<sup>-1</sup>. Un palier de 2 à 4 heures à ces températures et pression a été maintenu avant une redescende à température ambiante à la même vitesse

que la montée puis la pression a été relâchée. Toutes ces étapes ont eu lieu dans une enceinte sous vide primaire dynamique.

Les pastilles obtenues sont constituées, d'après la diffraction des rayons X sur poudre, de mélanges de binaires Si-B (majoritairement  $\text{SiB}_6$ ), de silicium et de bore. Elles présentent une bonne tenue mécanique. Il faut noter qu'avant de les caractériser et de les utiliser, un polissage de la surface a été nécessaire pour éliminer la contamination par le carbone issue du papier de graphite.

ii. Mélanges de phases binaires U-B et d'éléments

Des mélanges de binaires  $\text{UB}_4$  et  $\text{UB}_{12}$  obtenus par fusion à l'arc ont été broyés, puis associés à du bore et du silicium sous formes élémentaires. Le mélange obtenu était ensuite pastillé ( $P = 210 \text{ MPa}$  durant 10 minutes) puis chauffé à l'arc durant quelques instants, afin de faire fondre le silicium et d'obtenir un échantillon homogène et résistant.

Ce mode de préparation a été utilisé pour la préparation d'échantillons proches de l'axe U-B.

iii. Mélanges de composés binaires Si-B et U-B.

Les mélanges de binaires Si-B et U-B obtenus précédemment ont été broyés et compactés à l'aide d'une presse hydraulique ( $P = 210 \text{ MPa}$  durant 10 minutes) ou par frittage flash (même protocole que pour les mélanges Si-B, recuits à une température de  $800^\circ\text{C}$  durant 10 minutes). Les pastilles ainsi obtenues ont alors été recuites à  $927^\circ\text{C}$  durant 10 jours.

**b. Description de la section isotherme à  $927^\circ\text{C}$**

En raison de la difficulté du contrôle de la stœchiométrie en bore des échantillons, environ 120 échantillons ont été utilisés pour la détermination des lignes d'équilibres dans ce diagramme ternaire. Aucun échantillon d'une composition en bore supérieure à 95 at.% n'a pu être synthétisé, même à l'aide des techniques décrites plus haut.

Les équilibres entre les différentes phases du diagramme ont été vérifiés principalement par diffraction des rayons X et analyses MEB-EDS. Cependant, le dosage précis du bore dans les échantillons n'a pas été possible, aussi les clichés MEB réalisés ont-ils surtout servis à confirmer le nombre de phase en présence et les analyses EDS à établir le rapport U/Si. Le

cliché MEB et le diagramme de diffraction des rayons X d'un échantillon de composition 10U-12Si-78B sont donnés comme exemples en figure 11. Trois phases de contrastes différents sont visibles. Leurs compositions moyennes, de la plus claire à la plus foncée, sont 16U-0Si-84B (« UB<sub>5,25</sub>»), 5U-1Si-94B (« UB<sub>19</sub> ») et 100Si. Le diffractogramme X de cet échantillon s'explique par la présence d'UB<sub>12</sub> (vert), UB<sub>4</sub> (bleu) et de silicium (rouge), à laquelle s'ajoute une impureté inconnue. Une grande différence est observée entre les compositions théorique des phases binaires et celles relevées par MEB-EDS, illustrant le point soulevé dans le paragraphe précédent.

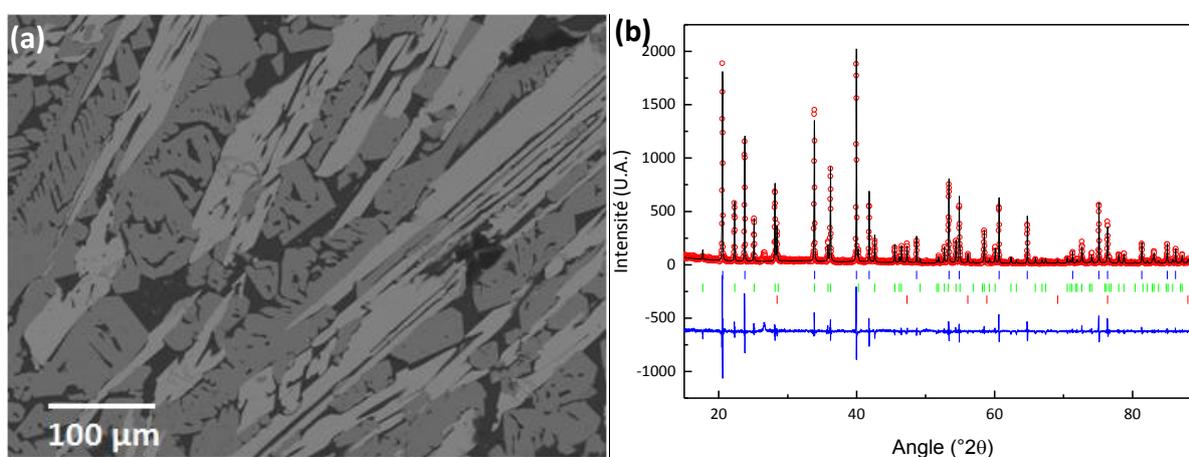


Figure 11 : (a) cliché MEB en électrons rétrodiffusés d'un échantillon de composition initiale 10U-12Si-78B recuit à 927 °C durant sept jours et montrant la présence de trois phases, la plus foncée étant Si. (b) Diagramme de diffraction des rayons X correspondant indexé par la méthode de Le Bail, contenant UB<sub>4</sub> (tirets verticaux bleus), UB<sub>12</sub> (tirets verts) et Si (tirets rouges)

Une compilation des échantillons les plus représentatifs pour déterminer les équilibres à 927 °C sont résumés dans le tableau 6 et une représentation de l'isotherme à 927 °C du diagramme de phases ternaire U-Si-B est visible en figure 12. Les trois éléments, douze composés binaires et un composé ternaires sont observés à cette température, définissant quinze lignes d'équilibres. Aucune solubilité notable n'est observée dans les éléments, en accord avec la littérature ((Noordhoek *et al.*, 2016, Tokunaga *et al.*, 2003, Nishihara *et al.*, 2009)). Aucune solubilité importante et reproductible en troisième élément n'a été observée dans les composés binaires.

Cinq binaires U-Si sont en équilibre avec UB<sub>2</sub>, trois avec UB<sub>4</sub> et aucun avec UB<sub>12</sub>. Aucun équilibre n'est observé entre les binaires U-Si et Si-B. Si la présence de SiB<sub>3</sub> et SiB<sub>x</sub> en équilibre avec UB<sub>12</sub> a été observée. En revanche, aucun échantillon triphasé contenant SiB<sub>6</sub>

n'a été mis en évidence. Ceci est en contradiction avec sa stabilité thermique, annoncée jusqu'à la température de 1850°C et vérifiée au moins jusqu'à 1400°C dans les pastilles Si-B frittées par SPS. Afin de vérifier la validité de ce point, des échantillons ternaires contenant la phase SiB<sub>6</sub> et entre 4 et 6 at.% d'uranium ont été recuits à 927 °C durant un mois, entraînant la disparition de cette phase.

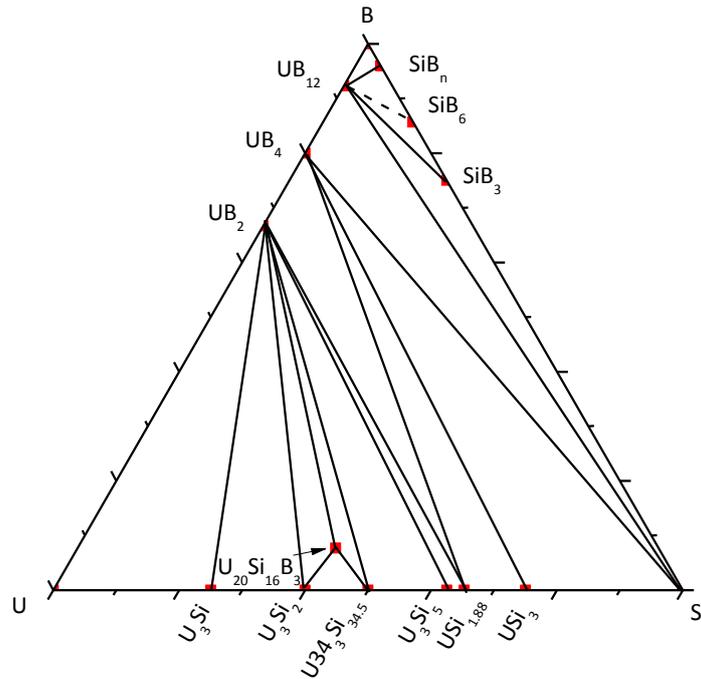


Figure 12 : section isotherme expérimentale à 927 °C du diagramme de phases ternaire U-Si-B

Tableau 6 : domaines d'équilibres observés dans le diagramme de phases ternaire U-Si-B à 927 °C

Composition de l'échantillon	Phases en présences	Composition de l'échantillon	Phases en présences
76U-16Si-8B	U <sub>3</sub> Si + UB <sub>2</sub> + αU	66U-38Si-36B	UB <sub>2</sub> + U <sub>20</sub> Si <sub>16</sub> B <sub>3</sub> + U <sub>3</sub> Si <sub>2</sub>
59U-33Si-8B	U <sub>3</sub> Si <sub>2</sub> + UB <sub>2</sub> + U <sub>3</sub> Si	62U-38Si-40B	UB <sub>2</sub> + U <sub>20</sub> Si <sub>16</sub> B <sub>3</sub> + U <sub>34</sub> Si <sub>34,5</sub>
52U-42Si-6B	U <sub>3</sub> Si <sub>2</sub> + U <sub>34</sub> Si <sub>34,5</sub> + U <sub>20</sub> Si <sub>16</sub> B <sub>3</sub>	30U-35Si-35B	USi <sub>1,88</sub> + UB <sub>4</sub> + UB <sub>2</sub>
45U-47Si-8B	U <sub>3</sub> Si <sub>5</sub> + UB <sub>2</sub> + U <sub>34</sub> Si <sub>34,5</sub>	5U-85Si-10B	UB <sub>12</sub> + SiB <sub>3</sub> + Si
28U-64Si-8B	USi <sub>1,88</sub> + UB <sub>4</sub> + USi <sub>3</sub>	8U-5Si-87B	UB <sub>12</sub> + UB <sub>4</sub> + Si
18U-74Si-8B	UB <sub>4</sub> + USi <sub>3</sub> + Si		

Si aucune ligne d'équilibre n'a été observée avec le bore pur, l'existence d'une ligne UB<sub>12</sub>-SiB<sub>x</sub> observée à plusieurs reprises semble délimiter un domaine triphasé avec ce dernier. Enfin, le nouveau composé ternaire U<sub>20</sub>Si<sub>16</sub>B<sub>3</sub> est en équilibre avec U<sub>3</sub>Si<sub>2</sub>, UB<sub>2</sub> et U<sub>34</sub>Si<sub>34,5</sub>.

### 3) Conclusion sur le système U-Si-B

Ces travaux se sont soldés par la découverte d'un nouveau composé ternaire de formule  $U_{20}Si_{16}B_3$  et cristallisant dans le type  $U_{20}Si_{16}C_3$ .  $U_{20}Si_{16}B_3$  est en équilibre avec  $U_3Si_2$  et  $U_{34}Si_{34.5}$  et se forme dès la fusion à l'arc.

L'étude expérimentale du diagramme de phases ternaire U-Si-B a permis de tracer les lignes d'équilibre entre les axes binaires U-B et U-Si. Aucune ligne d'équilibre n'a été observée entre les axes Si-B et U-Si. Si les lignes d'équilibres entre le composé binaire  $UB_{12}$  et les phases  $SiB_x$ ,  $SiB_3$  et le silicium sont observées de manière reproductible, la déstabilisation de  $SiB_6$  dans nos échantillons en présence d'uranium est un point qu'il serait intéressant d'élucider.

Les équilibres observés diffèrent de ceux au sein du diagramme de phases ternaire U-Si-C a des températures proches, comme le montre les sections isothermes reprises de (Rogl *et al.*, 1989) en figure 13.

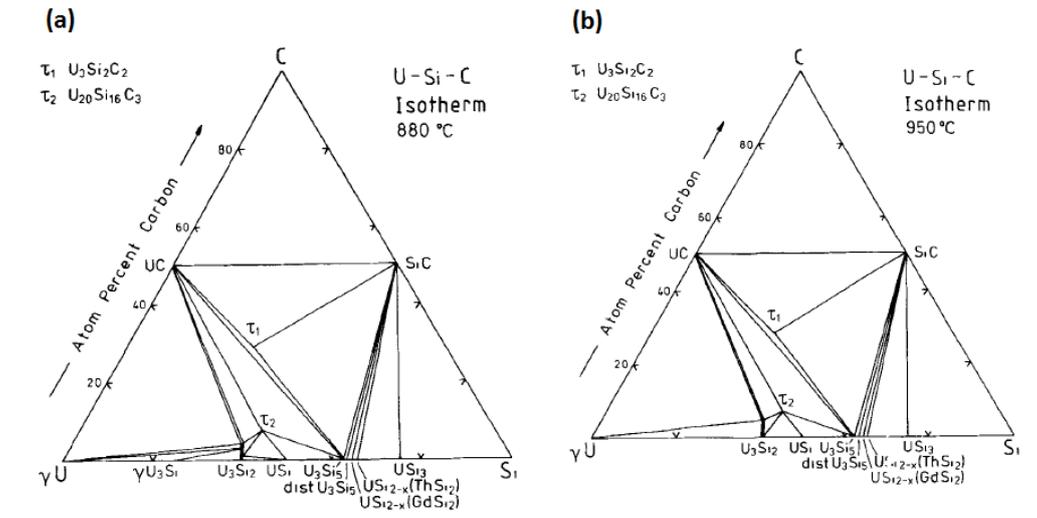


Figure 13 : sections isothermes du diagramme de phases ternaire U-Si-C tracées à 880 °C (a) et 950 °C (b)

Outre l'existence d'un seul composé ternaire, aucune ligne d'équilibre entre les axes U-Si et Si-B n'a été observé. Ainsi, l'utilisation du bore comme simulant du carbone semble ne pas être une voie à explorer.

## **E. Conclusion**

Des pastilles d' $U_3Si_2$  ont été frittées par spark plasma sintering. Des densités squelettiques supérieures à 0.9 ont été obtenues de manière reproductible, et ce dès 800 °C. Toutefois, à ces températures les poudres semblent avoir simplement été compactées. A plus haute température, l'apparition de joint de grains permet de conclure à un début de frittage thermiquement activé. Une pollution surfacique de carbone liée à l'enveloppe de graphite utilisée est observée, et se caractérise par l'apparition d'une phase d'interaction  $U_{20}Si_{16}C_3$ . Toutefois, la proportion de cette dernière sur l'intégralité de la pastille est en-dessous de la limite de détection par diffraction des rayons X, permettant de conclure à une faible diffusion du carbone au sein de l'échantillon.

Après obtention de ces pastilles, la question des impuretés potentielles s'est posée, en particulier la présence de la phase binaire  $U_5Si_4$ , sur laquelle peu de données sont disponibles dans la littérature.

Des échantillons dans lequel le rapport entre les fractions atomique  $xU/xSi$  est 1.25 ne montrent pas de façon certaine de pics attribuables à la phase  $U_5Si_4$  proposée dans la littérature. De plus, l'ajout de quantités croissantes de carbone montre l'apparition des pics de diffraction caractéristiques de  $U_{20}Si_{16}C_3$ , semblant infirmer existence d'une phase  $U_5Si_4$ .

Toutefois, les paramètres de maille du composé  $U_{20}Si_{16}C_3$  sont différents de ceux observés par Noël et al. (Noël *et al.*, 1998). L'existence d'un composé équivalent avec un autre élément léger (comme N ou O) est alors une hypothèse à envisager.

Le bore, peu présent dans l'environnement du laboratoire, a été utilisé comme simulant des éléments légers. Une phase de composition  $U_{20}Si_{16}B_3$  a bien été découverte, de paramètres de maille  $a = 10,4455(3) \text{ \AA}$  et  $c = 7,8539(3) \text{ \AA}$ . Des équivalents au bore des autres carbures, nitrures et oxydes ternaires d'uranium et de silicium ont également été recherchés, mais sans succès.

L'existence de ce composé ternaire a motivé une détermination des lignes d'équilibres au sein du diagramme de phases ternaire U-Si-B. La section isotherme de ce dernier a été tracée à 927 °C, par des méthodes expérimentales mêlant diffraction des rayons X et analyse de la microstructure des échantillons. Un point intéressant de cette étude est l'absence de lignes d'équilibres entre les axes binaires U-Si et Si-B, au profit de relations avec le système U-B.

## **F. Références**

- Adamsky, R. (1958). *Acta Crystallographica* **11**, 744-745.
- Alcock, C. N. & Gieveson, P. (1962). *J. Inst. of Metals* **90**.
- Andrieux, J. & Blum, P. (1949). *COMPTEs RENDUS HEBDOMADAIRES DES SEANCES DE L ACADEMIE DES SCIENCES* **229**, 210-212.
- Andrieux, L. (1929).
- Armas, B., Combescure, C., Male, G. & Morales, M. (1979). *Journal of the Less Common Metals* **67**, 449-453.
- Atomwork*.
- Babizhetskyy, V., Roger, J., Députier, S., Jardin, R., Bauer, J. & Guérin, R. (2004). *Journal of Solid State Chemistry* **177**, 415-424.
- Ballagny, A., Lemoine, P. & Dubois, S. (2015). CEA.
- Berche, A., Rado, C., Rapaud, O., Guéneau, C. & Rogez, J. (2009). *Journal of Nuclear Materials* **389**, 101-107.
- Bertaut, F. & Blum, P. (1949). *Compt. rend.* **229**.
- Birtcher, R., Mueller, M. & Richardson, J. (1990). *MRS Proceedings*, p. 579. Cambridge Univ Press.
- Bitsianes, G., Cullity, B., Bostian, R. B. & Kaufmann, A. (1945).
- Blum, P.-L., Laugier, J., Morlevat, P. & Vaugoyeau, H. (1967). *Comptes rendus hebdomadaires de l'académie des sciences* **t 265**, 1328-1330.
- Blum, P. L., Guinet, P. & Silvestre, G. (1965). *Compte rendu de l'académie des sciences* **260**, 3.
- Blum, P. L., Silvestre, G. & Vaugoyeau, H. (1965). *Comptes rendus de l'académie des sciences* **260**, 5538-5541.
- Blum, P. L. & Silvestre, G. (1966). *Comptes Rendus Hebdomadaires Des Seances De L Academie Des Sciences Serie B* **263**, 709-&.
- Brewer, L., Sawyer, D. L., Templeton, D. & Dauben, C. H. (1951). *Journal of the American Ceramic Society* **34**, 173-179.
- Brosset, C. & Magnusson, B. (1960). *Nature* **187**, 54-55.
- Brown, A. & Norreys, J. J. (1959). *Nature* **183**, 673-673.
- Brown, A. & Norreys, J. J. (1961). *Nature* **191**, 61-62.
- Chevalier, P.-Y. & Fischer, E. (2001). *Journal of nuclear materials* **288**, 100-129.
- Durand, J., Duban, B., Lavastre, Y. & de Perthuis, S. (2003). *Proceedings of the 2003 International Meeting on Reduced Enrichment for Research and Test Reactors, Chicago, Illinois, USA*.
- Dutta, B. (1962). *physica status solidi (b)* **2**, 984-987.
- Ettmayer, P., Horn, H. C. & Schwetz, K. A. (1970). *Mikrochimica acta* **4**, 87-95.
- Gross, P., Hayman, C. & Clayton, H. (1962). *IAEA, Vienna* **653**.
- Hansen, M., Anderko, K. & Salzberg, H. (1958). *Journal of the Electrochemical Society* **105**, 260C-261C.
- Hansen, M., Elliott, R. P. & Shunk, F. A. (1965). *Constitution of binary alloys. First-supplement*. McGraw-Hill.
- Hesse, J. (1968). *Z. Metallkunds* **59**, 499-503.
- Howlett, B. (1959). *J. Inst. Metals* **88**.
- IAEA (2012). *Experiences and Trends of Manufacturing Technology of Advanced Nuclear Fuels*. Vienna: INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY.
- IAEA (2015). international atomic energy agency.
- ICSD.
- Imai, M., Kimura, T., Sato, K. & Hirano, T. (2000). *Journal of Alloys and Compounds* **306**, 197-202.
- Imoto, S., Niihara, K. & Stoecker, H.-. (1968). Osaka Univ.
- Jacob, C. & Warren, B. (1937). *Journal of the American Chemical Society* **59**, 2588-2591.
- Katz, J. J. & Rabinowitch, E. (1951). *The chemistry of uranium*. McGraw-Hill Book Co.
- Kaufmann, A., Cullity, B. & Bitsianes, G. (1957). *Journal of Metals*, 23-27.
- Kimmel, G. (1978). *Journal of the Less Common Metals* **59**, P83-P86.

- Kimmel, G. & Nativ, S. (1975). *Acta Crystallographica Section B* **31**, 1351-1353.
- Kimmel, G., Sharon, B. & Rosen, M. (1980). *Acta Crystallographica Section B* **36**, 2386-2389.
- La Placa, S., Binder, I. & Post, B. (1961). *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry* **18**, 113-117.
- Laugier, J., Blum, P. L. & de Tournemine, R. (1971). *Journal of Nuclear Materials* **41**, 106-108.
- Lawson, A. C., Olsen, C. E., Richardson, J. W. J., Mueller, M. H. & Lander, G. H. (1988). *Acta Crystallographica Section B* **44**, 89-96.
- Le Bihan, T., Noel, H. & Rogl, P. (1996). *Journal of Alloys and Compounds* **240**, 128-133.
- Magnusson, B. & Brosset, C. (1962). *Acta Chemica Scandinavica* **16**, 449-455.
- Male, G. & Salanoubat, D. (1981). *Rev. Int. Hautes Temp. Refract* **18**, 109-120.
- MAR, R. W. (1975). *Journal of the American Ceramic Society* **58**, 145-145.
- Massalski, B. (1990). *Binary alloy phase diagrams*, Second Edition ed. ASM International.
- Matkovich, V. (1961). *Journal of the American Chemical Society* **83**, 1804-1806.
- Matkovich, V., Economy, J., Giese, R. & Barrett, R. (1965). *Acta Crystallographica* **19**, 1056-1058.
- Moissan, H. & Stock, A. (1900). *CR* **131**, 139-143.
- Nishihara, Y., Ohtani, H. & Hasebe, M. (2009). *Journal of the Japan Institute of Metals and Materials* **73**, 446-452.
- Noordhoek, M. J., Besmann, T. M., Andersson, D., Middleburgh, S. C. & Chernatynskiy, A. (2016). *Journal of Nuclear Materials* **479**, 216-223.
- Noël, H., Queneau, V., Durand, J. & Colomb, P. (1998). *Conf. on Strongly Correlated Electron Systems-SCES98", Paris*, p. 92.
- NUREG-1313 (1988). *United States Nuclear Regulatory Commission*.
- O'Hare, P. (1975). *Thermodynamics of Nuclear Materials*, pp. 439-453. Vienna.
- Okamoto, H. (2006). *Journal of Phase Equilibria and Diffusion* **27**, 304-304.
- Olesinski, R. & Abbaschian, G. (1984). *Bulletin of alloy phase diagrams* **5**, 478-484.
- Pöttgen, R., Kaczorowski, D. & Jeitschko, W. (1993). *Journal of Materials Chemistry* **3**, 253-258.
- Rand, M. H. & Kubaschewski, O. (1963). *The thermochemical properties of uranium compounds*. Oliver & Boyd Edinburgh.
- Remschnig, K., Le Bihan, T., Noël, H. & Rogl, P. (1992). *Journal of Solid State Chemistry* **97**, 391-399.
- Rogl, P., Bauer, J. & Debuigne, J. (1989). *Journal of Nuclear Materials* **165**, 74-82.
- Rogl, P. & Noël, H. (1995). *Journal of Phase Equilibria* **16**, 66-72.
- Rosen, M., Gefen, Y., Kimmel, G. & Halwany, A. (1973). *Philosophical magazine* **28**, 8.
- Samsonov, G. & Sleptsov, V. (1963). *ZhNH* **8**, 2009-2011.
- Samsonov, G. V. & Latysheva, V. P. (1955). *DOKLADY AKADEMII NAUK SSSR* **105**, 499-499.
- Sasa, Y. & Uda, M. (1976). *Journal of Solid State Chemistry* **18**, 63-68.
- Schramm, C., Gordon, P. & Kaufmann, A. (1951). *Transactions* **188**, 195.
- Shunk, F. A. (1969). *Constitution of Binary Alloys: 2nd Supplement*. McGraw-Hill.
- Slater, J. C. (1964). *The Journal of Chemical Physics* **41**, 3199-3204.
- Straatmann, J. & Neumann, N. (1964). Mallinckrodt Chemical Works. Uranium Div., Weldon Spring, Mo.
- Tokunaga, T., Nishio, K., Ohtani, H. & Hasebe, M. (2003). *Materials Transactions* **44**, 1651-1654.
- Vaugoyeau, H., Lombard, L. & Morlevat, J. P. (1971). *Journal of Nuclear Materials* **39**, 323-329.
- Viala, J., Hillel, R. & Bouix, J. (1980). *Journal of the Less Common Metals* **71**, 207-218.
- Viala, J. C. & Bouix, J. (1980). *Journal of the Less Common Metals* **71**, 195-206.
- Villars, P. & Cenzual, K. (2009). *Crystal Structure Database for Inorganic Compounds, Release 2012* **13**.
- Vlasse, M., Slack, G. A., Garbaskas, M., Kasper, J. S. & Viala, J. C. (1986). *Journal of Solid State Chemistry* **63**, 31-45.
- Vlasse, M. & Viala, J. (1981). *Journal of Solid State Chemistry* **37**, 181-188.
- Wang, J., Wang, K., Ma, C. & Xie, L. (2016). *The Journal of Chemical Thermodynamics* **92**, 158-167.
- Warner, J. C. e. (1953). Report NNE-IV-12A.
- White, J. T., Nelson, A. T., Byler, D. D., Safarik, D. J., Dunwoody, J. T. & McClellan, K. J. (2015). *Journal of Nuclear Materials* **456**, 442-448.

- White, J. T., Nelson, A. T., Byler, D. D., Valdez, J. A. & McClellan, K. J. (2014). *Journal of Nuclear Materials* **452**, 304-310.
- White, J. T., Nelson, A. T., Dunwoody, J. T., Byler, D. D. & McClellan, K. J. (2016). *Journal of Nuclear Materials* **471**, 129-135.
- White, J. T., Nelson, A. T., Dunwoody, J. T., Byler, D. D., Safarik, D. J. & McClellan, K. J. (2015). *Journal of Nuclear Materials* **464**, 275-280.
- Wilson, A. S. & Rundle, R. E. (1949). *Acta Crystallographica* **2**, 126-127.
- Wu, J., Ma, W., Tang, D., Jia, B., Yang, B., Liu, D. & Dai, Y. (2012). *Procedia Engineering* **31**, 297-301.
- Wyatt, B. S. (1968). *Journal of Nuclear Materials* **27**, 201-215.
- Wyatt, B. S., Berthiaume, L. C. & Conversi, J. L. (1968). Report AECL--2761 Canada Wed Feb 06 00:12:33 EST 2008DTIE; NSA-23-014354English.
- Zachariasen, W. H. (1949). *Acta Crystallographica* **2**, 94-99.
- Zalkin, A. & Templeton, D. H. (1950). *The Journal of Chemical Physics* **18**, 391-391.

## V. Système binaire U-Pt et ternaire U-Pt-Si

### A. Introduction

Dans l'objectif d'obtenir de nouveaux composés intermétalliques présentant des propriétés originales, en particulier des types structuraux inédits et des propriétés physiques variées (ordre magnétique complexe, état fermion lourd, fluctuations de spin, voire supraconductivité, ...), l'étude du système U-Pt-Si a été entreprise. Ce choix a été guidé par les arguments suivants :

- Les systèmes ternaires associant l'uranium, un platinoïde et le silicium n'ont été que ponctuellement explorés. Aucune étude systématique des relations de phases dans ces systèmes n'est aujourd'hui disponible dans la littérature.
- Les systèmes binaires associant l'uranium à un métal du groupe du platine ont mis en évidence une grande richesse de phases ayant des structures cristallines et des comportements physiques variés. L'exemple typique est  $UPt_3$ , qui cristallise dans un arrangement différent de celui des autres phases  $UT_3$  ( $T$  = platinoïde) et qui est supraconducteur. L'origine de cette supraconductivité classée comme non-conventionnelle en fait un des composés fermions lourds les plus étudiés (sujet de plus de 1300 publications référencées sur Web of Science en Juin 2016) et le plus intrigant, car aujourd'hui encore les mécanismes guidant ses propriétés physiques ne sont pas totalement élucidés. Il peut être noté également que le dopage de l'uranium en phase  $\gamma$  par le platine conduit à une augmentation de la température critique associée à la transition supraconductrice de l'uranium non dopé ( $T_{sc} = 0,78$  K) (Kim Nban et al., 2015).
- L'examen de systèmes ternaires analogues avec le cérium, connu pour afficher une certaine similitude de comportement électronique avec l'uranium, a mis en évidence la cristallisation de nombreuses phases, dont certaines présentent des propriétés remarquables. Ainsi, 19 phases ternaires ont été recensées pour Ce-Pt-Si, (Gribanov *et al.*, 2008), dont certains ayant des propriétés électroniques frappantes :  $CePt_3Si$  est un fermion lourd de structure non centrosymétrique présentant une transition antiferromagnétique à  $T_N = 2,2$  K et une transition supraconductrice pour une

température  $T_{sc} = 0,75$  K (Bauer *et al.*, 2004), CePtSi est un fermion lourd non magnétique avec un coefficient de Sommerfeld élevé  $\gamma = 800$  mJ.mol<sup>-1</sup>.K<sup>-2</sup> (Lee & Shelton, 1987) et CePtSi<sub>2</sub>, est un fermion lourd de  $\gamma = 600$  mJ.mol<sup>-1</sup>.K<sup>-2</sup> (Geibel *et al.*, 1992) ordonné antiferromagnétiquement en-dessous de  $T_N = 1,8$  K (Lee *et al.*, 1990). Similairement, le système Ce-Pd-Si affiche 18 phases ternaires (Lipatov *et al.*, 2009), dont les fermions lourds CePd<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>, composé antiferromagnétique en-dessous de  $T_N = 10$  K et supraconducteur à  $T_{sc} = 0,4$  K sous une pression de 2,3 GPa (Grosche *et al.*, 2001) et de  $\gamma = 110$  mJ.mol<sup>-1</sup>.K<sup>-2</sup> (Dhar & Sampathkumaran, 1987). Le système Ce-Rh-Si comporte 26 phases dont le composé CeRhSi<sub>3</sub>, fermion lourd non-centrosymétrique, supraconducteur sous pression ( $P = 12$  kbar) (Kimura *et al.*, 2005).

- L'analyse des données cristallographiques disponibles pour les systèmes ternaires combinant un métal de transition interne  $f$ , un métal du groupe du platine et le silicium révèle un grand nombre de prototypes structuraux ayant des formules variées et qui ne se rencontrent pas avec les autres métaux de transition  $d$ , tels Ce<sub>3</sub>Pd<sub>5</sub>Si (Gribanov *et al.*, 2001), YPd<sub>2</sub>Si (Moreau *et al.*, 1982), LaPtSi (Klepp & Parthe, 1982) Ce<sub>3</sub>Pt<sub>23</sub>Si<sub>11</sub> (Tursina *et al.*, 2002), Er<sub>2</sub>RhSi<sub>3</sub> (Chevalier *et al.*, 1984), U<sub>4</sub>Re<sub>7</sub>Si<sub>6</sub> (Akselrud *et al.*, 1978), Ce<sub>3</sub>Rh<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> (Prots *et al.*, 1997) Ce<sub>2</sub>Rh<sub>15</sub>Si<sub>7</sub> (Tursina *et al.*, 2001) ou Ho<sub>4</sub>Ir<sub>13</sub>Si<sub>9</sub> (Verniere *et al.*, 1995). De plus, de nombreuses structures sont communes pour des composés au cérium et à l'uranium, comme par exemple pour les phases CePtSi<sub>2</sub> (Lee *et al.*, 1990) et UPtSi<sub>2</sub> (Geibel *et al.*, 1990), CePtSi (Lee & Shelton, 1987) et UPtSi (Troć & Tran, 1988), Ce<sub>3</sub>Pt<sub>23</sub>Si<sub>11</sub> (Tursina *et al.*, 2002) et U<sub>3</sub>Pt<sub>23</sub>Si<sub>11</sub> (Chotard *et al.*, 2006), ou proches, comme Ce<sub>3</sub>Pd<sub>5</sub>Si (Gribanov *et al.*, 2001) et Ce<sub>3</sub>Pt<sub>5</sub>Si (Gribanov *et al.*, 2008) qui ne diffèrent d'U<sub>3</sub>Pt<sub>5</sub>Si (Chotard *et al.*, 2006) que par la position d'un site de Pt. Ces observations suggèrent pour ces systèmes, une formation des phases proche entre le cérium et l'uranium et laissent présager, pour l'uranium, de la cristallisation de nombreuses phases ternaires ayant des arrangements structuraux inhabituels.
- Comme indiqué, l'étude systématique du système ternaire U-Pt-Si n'est pas disponible dans la littérature. Toutefois, neuf phases sont déjà répertoriées, leurs propriétés cristallographiques et physiques seront présentées dans la sous-section V.B).2). Également, une première exploration des relations de phases à 900 °C est

disponible au laboratoire (Chotard, 2003) montrant une liste de neuf nouveaux composés aux caractérisations cristallographiques incomplètes.

L'objectif de mes travaux a été d'établir les relations de phases pour une section isotherme U-Pt-Si et de déterminer les propriétés structurales et électroniques des phases intermédiaires.

La méthodologie d'une étude systématique des relations de phases ternaires nécessite de connaître parfaitement les diagrammes binaires bordant le triangle de Gibbs. Par la suite est donc donnée une revue critique de la littérature sur les systèmes binaires U-Pt et Pt-Si, Le système U-Si ayant été présenté dans le chapitre IV.

## ***B. Bibliographie***

### ***1) Etat de l'art sur le système binaire U-Pt***

#### **a. Diagramme de phases U-Pt**

L'étude expérimentale la plus complète du diagramme de phases U-Pt fut réalisée par (Park & Fickle, 1960). Elle compile un ensemble d'analyses réalisées par analyse thermique simple en creuset d'oxyde de béryllium jusqu'à 1550 °C et par pyrométrie pour les températures supérieures, des observations métallographiques et par diffraction des rayons X d'une série d'échantillons couvrant l'intégralité du domaine de composition, recuits en tubes de silice à des températures comprises entre 750 °C et 1000 °C. Elle confirme l'existence de quatre intermétalliques binaires :  $UPt$ ,  $UPt_2$ ,  $UPt_3$  et  $UPt_5$ , ayant été découverts précédemment (Warner, 1953). Depuis cette étude initiale, la littérature ouverte ne fait état à ma connaissance d'aucun travail expérimental sur les relations de phases dans le système U-Pt.

$UPt_3$  est annoncé comme étant de fusion congruente à une température estimée de 1700 °C,  $UPt$  se forme de façon péritectoïde à 961 °C,  $UPt_2$  et  $UPt_5$  de manière péritectique respectivement à 1370 °C et 1460 °C. Également, deux plateaux eutectiques sont observés, l'un entre  $\gamma U$  et  $UPt_2$  et l'autre entre Pt et  $UPt_5$  à 1005 °C et 1345 °C respectivement.

Bien que cette étude constitue encore aujourd'hui l'étude de référence pour ce système binaire, une oxydation importante des échantillons, liée à l'interaction avec les contenants

pour des compositions allant de 45 à 75 at.% de platine, conduit les auteurs à émettre des réserves sur les températures de solidus et liquidus pour cette zone du diagramme de phases binaire.

Une analyse critique du diagramme de phase U-Pt a été effectuée par Ross et Peterson (Ross & Peterson, 1990), qui s'appuie essentiellement sur les travaux expérimentaux de Park et Fickle avec l'intégration de mesures d'enthalpies libres et d'entropies de formation des phases intermédiaires (Schmidt, 1974, Möbius *et al.*, 1986, Kleykamp, 1991). Cette évaluation conduit à la représentation du diagramme binaire donnée en figure 14.

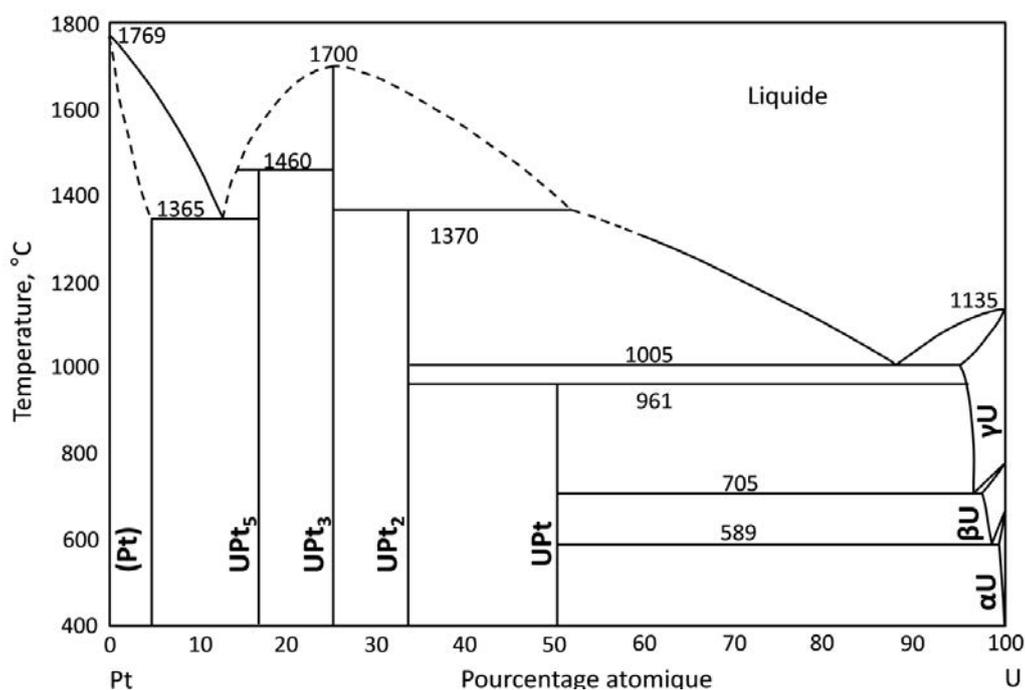


Figure 14 : diagramme de phases binaire platine-uranium, d'après Ross & Peterson (1990)

Les propriétés structurales et physiques de ces phases intermédiaires ont été étudiées par plusieurs groupes de recherche.

Le premier examen cristallographique d'UPt indique une structure orthorhombique de type CrB (Kutaitsev *et al.*, 1967). Une réévaluation de la structure par diffraction des rayons X sur des échantillons polycristallins suggère plutôt une structure distordue isostructurale à celle d'UIr (structure type PdBi, dérivée monoclinique de CrB). (Dommann, Hulliger, 1989). Une étude par diffraction des neutrons (Frings *et al.*, 1989) nécessite de prendre en compte deux jeux de données pour indexer pleinement le diffractogramme nucléaire (température ambiante). La première série de pics de diffraction est analysé par une structure type PdBi

(identique à celle de UIr) et la seconde série en considérant une structure du type CrB. Il est suggéré par les auteurs que la coexistence de ces deux phases UPt serait liée à une contamination en oxygène avec des teneurs différentes. Une étude ultérieure par diffraction des neutrons haute résolution indique que le diagramme dans le domaine paramagnétique ne peut pas être parfaitement indexé par les structures cristallographiques PdBi et CrB (Rodriguez, 1997).

la seule détermination structurale d'UPt<sub>2</sub> disponible dans la littérature (Hatt & Williams, 1959) décrit un arrangement original dérivant du type Ni<sub>2</sub>In par une réduction de la symétrie hexagonale en orthorhombique. Il est à noter que préalablement à cette étude, une maille hexagonale avait été attribuée, mais sans aucune autre précision (Saller & Rough, 1955).

UPt<sub>3</sub> adopte une structure hexagonale de type Ni<sub>3</sub>Sn (Heal & Williams, 1955).

La structure d'UPt<sub>5</sub> a été identifiée par isotypie avec AuBe<sub>5</sub> (Erdmann & Keller, 1971) par diffraction des rayons X sur des échantillons polycristallins.

Les données cristallographiques des différents éléments ou composés du diagramme de phases binaire U-Pt sont reprises dans le tableau 7.

**Tableau 7 : Données cristallographiques des différents éléments et intermétalliques binaires répertoriés dans le diagramme uranium-platine.**

Formule	Structure type	Groupe d'espace	Paramètres de maille			Références
			a (Å)	b (Å)	c (Å)	
UPt	PdBi	$P2_1$ (4)	5,727	10,78 $\beta=99,6^\circ$	5,760	(Dommann & Hulliger, 1988)
UPt <sub>2</sub>	UPt <sub>2</sub>	$Ama2$ (40)	4,12	9,680	5,600	(Hatt & Williams, 1959)
UPt <sub>3</sub>	Ni <sub>3</sub> Sn	$P6_3/mmc$ (194)	5,734	-	4,901	(Heal & Williams, 1955)
UPt <sub>5</sub>	AuBe <sub>5</sub>	$F\bar{4}3m$ (216)	7,417	-	-	(Erdmann & Keller, 1971)
Pt	Cu	$Fm\bar{3}m$ (225)	3,923	-	-	(Swanson <i>et al.</i> , 1953)

Sur la formation et la cristallographie de ces différents intermétalliques, plusieurs points sont à noter :

- La seule étude présentant les lignes d'équilibre a été perturbée dans la zone allant de 25 at.% à 55 at.% d'uranium en raison d'une oxydation des échantillons (Park & Fickle, 1960).
- Les observations MEB-EDS disponibles au laboratoire montrent de manière reproductible des points d'analyses convergeant vers une composition 43U-57Pt. Les diagrammes de diffraction X correspondant présentent des pics de diffraction n'étant pas indexables à l'aide des types structuraux des binaires U-Pt référencés (Chotard, 2003).

L'ensemble de ces éléments, m'a poussé à m'intéresser à la zone du diagramme de phases U-Pt pour la portion comprise entre 50 et 70 at.%. Les résultats de ces travaux sont présentés dans la section C.

### **b. Propriétés physiques**

Les propriétés électroniques des phases U-Pt ont été largement étudiées tant par une approche physique, grâce à une multitude de techniques et d'environnement échantillon, que par une approche chimique grâce aux substitutions sur les sous-réseaux d'U et de Pt.

L'étude des propriétés magnétiques de UPt (Matthias *et al.*, 1969) révèle un comportement ferromagnétique en dessous de  $T_c = 29,8(3)$  K, et un coefficient de Sommerfeld de  $105 \text{ mJ.mol}^{-1}.\text{K}^{-2}$  (Prokeš *et al.*, 1999), classant ce composé dans les composés à fermions lourds modérés. L'application d'une pression de l'ordre de 200 MPa conduit à une diminution du moment à saturation de l'ordre de 90 %, qui s'explique par une transition vers un ordre antiferromagnétique à basse température (Huber *et al.*, 1975). Une étude complémentaire par diffraction des neutrons confirme la structure ferromagnétique en dessous de  $T_c = 27$  K mais laisse en suspens l'interprétation d'une transition magnétique observée vers 19 K (Frings *et al.*, 1989). Une forte anisotropie des propriétés magnétiques mesurées sur poudre (Prokes *et al.*, 1998) et sur monocristal (Prokeš *et al.*, 1999) indiquent que l'axe *b* de la structure monoclinique serait l'axe de facile aimantation de ce composé. Il est à noter qu'au cours de leurs travaux expérimentaux, Prokeš *et al.* attribuent la transition à  $T_c = 19$  K à la présence d'une impureté ferromagnétique inconnue sur un échantillon brut

d'arc, renforçant le besoin de ré-examiner le système binaire U-Pt dans cette zone de composition.

UPt<sub>2</sub> a été initialement annoncé comme présentant un comportement ferromagnétique pour une température de transition inférieure à 10 K (Schneider & Laubschat, 1980). Les travaux postérieurs (Franse, 1983, Frings *et al.*, 1983) de mesure de la susceptibilité au-dessus de 2 K, avec ou sans l'application de pression, révèlent un comportement paramagnétique de type Curie-Weiss. Des mesures de chaleur spécifique permettent de remonter à un coefficient de Sommerfeld de 89 mJ.mol<sup>-1</sup>.K<sup>-2</sup>. Les différences remarquables de comportement rapportées pour UPt<sub>2</sub> consolident une nouvelle fois le choix d'une ré-investigation des propriétés électroniques d'échantillons binaires U-Pt.

Lors des premières mesures de la susceptibilité magnétique d'UPt<sub>3</sub>, un pic a été observé à T = 15 K et a été interprété comme une transition antiferromagnétique (Schneider & Laubschat, 1981). Cependant, une réinterprétation des données prenant en compte l'absence de pic à cette température lors de mesures de chaleur spécifique jusque 2 K semble plutôt indiquer un comportement de type fluctuations de spins (Frings *et al.*, 1983, Franse, 1983). Un fort coefficient de Sommerfeld  $\gamma = 420$  mJ.mol<sup>-1</sup>.K<sup>-2</sup> est extrait de ces mesures, classant ce composé parmi les fermions lourds. Des mesures complémentaires de chaleur spécifique et de résistivité électrique réalisées jusqu'à 200 mK révélèrent la coexistence des fluctuations de spins avec un comportement supraconducteur en-dessous de T<sub>c</sub> = 0,58 K (Stewart *et al.*, 1984), caractérisé par l'existence de trois phases supraconductrices distinctes dans le diagramme H<sub>c</sub> = f(T) (Hasselbach *et al.*, 1989), deux en l'absence de champ et une troisième à partir du point critique H = 5 kOe, T = 0,5 K.

UPt<sub>5</sub> est un composé paramagnétique, comportement déduit de l'absence de transition magnétique lors de mesure de susceptibilité magnétique, de résistivité (Frings *et al.*, 1983) et de chaleur spécifique (Franse *et al.*, 1987). Ces dernières conduisent à un coefficient de Sommerfeld  $\gamma = 87$  mJ.mol<sup>-1</sup>.K<sup>-2</sup> typique d'un fermion lourd modéré. La résistivité électrique en fonction de la température est caractéristique d'un comportement de type fluctuations de spin.

Une caractéristique importante des composés binaires U-Pt est l'importance de la contribution électronique à la chaleur spécifique.

Tableau 8 : Propriétés physiques des composés binaires dans le système U-Pt

Composé	Ordre magnétique	Température d'ordre (K)	Moment effectifs ( $\mu_B$ )	Coefficient de Sommerfeld ( $\text{mJ}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-2}$ )	Références
UPt	Ferromagnétique	29,3	3,18	105	(Prokeš <i>et al.</i> , 1999)
UPt <sub>2</sub>	Paramagnétique	N.A.	3,5	89	(Franse <i>et al.</i> , 1987)
UPt <sub>3</sub>	Fluctuation de spin, Supraconducteur	$T_N = 5 \text{ K}$ $T_{SC} = 0,58$	2,8	420	(De Visser <i>et al.</i> , 1987)
UPt <sub>5</sub>	Paramagnétique	N.A.	4,3	87	(Franse <i>et al.</i> , 1987)

## 2) Etat de l'art sur le système Pt-Si

L'évaluation des relations de phases du système binaire Pt-Si repose principalement sur les études expérimentales de (Voronov, 1936) (Ram & Bhan, 1978) (Gohle & Schubert, 1964) et (Massara & Feschotte, 1993), sur l'optimisation par la méthode Calphad de (Xu *et al.*, 2008, Okamoto, 2011) et par l'analyse critique de (Okamoto, 2011). Cette dernière retient 7 phases binaires: PtSi, Pt<sub>6</sub>Si<sub>5</sub>, PtSi<sub>2</sub>, Pt<sub>17</sub>Si<sub>8</sub>, Pt<sub>5</sub>Si<sub>2</sub>, Pt<sub>3</sub>Si et Pt<sub>25</sub>Si<sub>7</sub> (tableau 9) avec pour PtSi<sub>2</sub>, Pt<sub>17</sub>Si<sub>8</sub> et Pt<sub>3</sub>Si deux variétés allotropiques (Xu *et al.*, 2008). Toutefois, des doutes sur l'existence, les stœchiométries et les structures cristallines subsistent pour certaines de ces phases. En particulier :

- La structure cristalline pour la phase de stœchiométrie Pt<sub>5</sub>Si<sub>2</sub> ; tout d'abord désignée par Pt<sub>12</sub>Si<sub>5</sub> (Voronov, 1936), elle a donné lieu à deux déterminations structurales (Gold & Schubert, 1969, Ram & Bhan, 1978). La première effectuée par DRX sur monocristal annonce un type structural propre (quadratique, P4/n) à température ambiante ; la seconde réalisée par DRX sur poudre à la température de 1173 K propose le type structural Ni<sub>12</sub>P<sub>5</sub> (quadratique, I4/m). À ma

connaissance, aucune étude thermodynamique envisageant une transition polymorphique n'a été menée.

- Aucune donnée structurale n'est disponible pour les phases  $Pt_{17}Si_8$  et  $Pt_{25}Si_7$ . L'existence de ces deux phases a été remise en question lors de l'étude systématique du diagramme ternaire Ce-Pt-Si (Gribanov *et al.*, 2008), en raison de (i) la proximité de composition élémentaire entre  $Pt_{17}Si_8$  et  $Pt_2Si$  et (ii) de l'indexation d'un diagramme de diffraction des rayons X d'un échantillon de composition  $Pt_{17}Si_8$  par un mélange de  $Pt_5Si_2$  et de  $Pt_2Si$ . De la même manière, le diffractogramme X d'un échantillon de composition  $Pt_{25}Si_7$  a pu être expliqué par un mélange de  $Pt_3Si$  et de Pt. En dépit de ce fait, ces deux phases ont été retenues lors des études des relations de phases par modélisation Calphad (Xu *et al.*, 2008, Okamoto, 2011).
- En complément, deux phases métastables ont été observées sous bombardement ionique :  $Pt_2Si_3$  (type structural  $Pt_2Sn_3$ ,  $a = 3,84 \text{ \AA}$ ,  $c = 11,92 \text{ \AA}$ ) et  $Pt_4Si_9$  (Tsaor *et al.*, 1979). Etant hors équilibre, elles n'ont pas été prises en compte lors des modélisations du diagramme binaire (Xu *et al.*, 2008, Okamoto, 2011).

Les évaluations du diagramme de phases les plus récentes de (Xu *et al.*, 2008) et (Okamoto, 2011) retiennent 7 phases binaires considérées comme des composés définis. Aucune solubilité de platine n'est observée dans le silicium, tandis que le platine peut accommoder 1,4 at.% Si. Les composés PtSi et  $\beta$ -Pt<sub>2</sub>Si fondent de façon congruente à 974 °C et 1105 °C respectivement. Les binaires Pt<sub>6</sub>Si<sub>5</sub>,  $\beta$ -Pt<sub>17</sub>Si<sub>8</sub> et  $\beta$ -Pt<sub>3</sub>Si se forment de façon péritectique à des températures de 1019 °C, 1004 °C et 874 °C respectivement. Pt<sub>25</sub>Si<sub>7</sub> serait de formation péritectoïde à 842 °C. Trois transformations polymorphiques sont visibles pour des compositions Pt<sub>2</sub>Si, Pt<sub>17</sub>Si<sub>8</sub> et Pt<sub>3</sub>Si à des températures de 745 °C, 770 °C et 440 °C respectivement. Trois eutectiques et un eutectoïde sont observés à 974 °C et 65,7 at.% Si entre le silicium et PtSi, à 1008°C et 39,1 at.% Si entre Pt<sub>6</sub>Si<sub>5</sub> et  $\beta$ -Pt<sub>2</sub>Si, à 870 °C entre  $\beta$ -Pt<sub>3</sub>Si et  $\beta$ -Pt<sub>17</sub>Si<sub>8</sub> pour donner Pt<sub>5</sub>Si<sub>2</sub> et enfin à 851 °C et 21,6 at.% Si entre  $\beta$ -Pt<sub>3</sub>Si et le platine.

La version de Xu *et al.*, du diagramme binaire est reprise en figure 15.

Tableau 9: données cristallographiques des différents éléments et intermétalliques binaires répertoriés dans le diagramme platine-silicium

Formule	Structure type	Groupe d'espace	Paramètres de maille			Références
			<i>a</i> (Å)	<i>b</i> (Å)	<i>c</i> (Å)	
Si	Diamant	$Fd\bar{3}m$ (227)	5,4307	-	-	(Okada & Tokumaru, 1984)
PtSi	FeAs	$Pnma$ (62)	5,577	3,587	5,916	(Graeber <i>et al.</i> , 1973)
Pt <sub>6</sub> Si <sub>5</sub>	Pt <sub>6</sub> Si <sub>5</sub>	$P2_1/m$ (11)	6,169	3,499 $\beta = 93,68$	15,462	(Gohle & Schubert, 1964)
$\alpha$ -Pt <sub>2</sub> Si	ThH <sub>2</sub>	$I_4/mmm$ (139)	3,933	-	5,91	(Ram & Bhan, 1978)
$\beta$ -Pt <sub>2</sub> Si	Fe <sub>2</sub> P	$P\bar{6}2m$ (189)	6,560	-	3,6114	(Ram & Bhan, 1978)
$\alpha$ -Pt <sub>17</sub> Si <sub>8</sub>	Présenté comme une maille très proche de $\alpha$ -Pt <sub>2</sub> Si et $\beta$ -Pt <sub>2</sub> Si respectivement, paramètres de maille non publiés.				(Massara & Feschotte, 1993)	
$\beta$ -Pt <sub>17</sub> Si <sub>8</sub>						
$\alpha$ -Pt <sub>5</sub> Si <sub>2</sub>	« Pt <sub>12</sub> Si <sub>5</sub> »	$P4/n$ (85)	13,404	-	5,451	(Gold & Schubert, 1969)
$\beta$ -Pt <sub>5</sub> Si <sub>2</sub>	Ni <sub>12</sub> P <sub>5</sub>	$I4/m$ (87)	9,607	-	5,542	(Ram & Bhan, 1978)
$\alpha$ -Pt <sub>3</sub> Si	Pt <sub>3</sub> Ge	$C2/m$ (12)	7,702	7,765 $\beta = 133,81$	5,378	(Gohle & Schubert, 1964)
$\beta$ -Pt <sub>3</sub> Si	Fe <sub>3</sub> C	$Pnma$ (62)	5,579	7,697	5,520	(Ram & Bhan, 1978)
Pt <sub>25</sub> Si <sub>7</sub>	Déformation de la maille du platine, paramètres de maille non publiés.				(Massara & Feschotte, 1993)	
Pt	Cu	$Fm\bar{3}m$ (225)	3,923	-	-	(Swanson <i>et al.</i> , 1953)



### 3) Etat de l'art sur le système ternaire U-Pt-Si

L'examen de la littérature sur le système U-Pt-Si révèle l'existence de sept phases ternaires :

$UPtSi_2$  (Geibel *et al.*, 1990, Sato *et al.*, 1992) est annoncé comme un composé défini de structure orthorhombique de type  $CeNiSi_2$ . Il serait de formation péritectique mais sa température de transition n'est pas déterminée,

$UPt_2Si_2$  a été identifié par (Marazza *et al.*, 1977) qui lui attribuèrent le type structural quadratique  $ThCr_2Si_2$ . Un réexamen de la structure par (Hiebl & Rogl, 1985) corrige le type structural en  $CaBe_2Ge_2$ . (Menovsky *et al.*, 1986) confirmèrent le type structural  $CaBe_2Ge_2$  et attribuèrent une formation congruente à une température supérieure à 1500 °C. L'étude préliminaire de Jean-Noël Chotard (Chotard, 2003) suggère l'existence d'un domaine d'homogénéité étendu pour cette phase.

$UPtSi$  est décrit par (Troc & Tran, 1988) dans le type structural orthorhombique  $KHg_2$  avec une occupation mixte des atomes de platine et de silicium sur le site  $8e$  du groupe d'espace  $Imma$ , contrairement à une majorité des composés  $UTSi$  ( $T$  : métal de transition) qui cristallisent dans la version ordonnée  $TiNiSi$  (Prokeš *et al.*, 1997). Cette première analyse structurale réalisée à partir d'un diagramme de diffraction des rayons X sur poudre a été confirmée par un affinement structural à partir de données de diffraction neutronique sur poudre (Prokeš *et al.*, 1997).

$U_2PtSi_3$ , initialement identifié par (Sato *et al.*, 1991), cristallise dans le type structural  $AlB_2$  avec une occupation mixte des atomes de platine et de silicium sur le site  $2d$  du groupe d'espace (*Pöttgen & Kaczorowski, 1993*). Une étude ultérieure par diffraction électronique montre l'absence de tâche de surstructure, indiquant l'absence de mise en ordre sur ce site (Yamamura *et al.*, 2006). L'étude préliminaire de Jean-Noël Chotard (Chotard, 2003) suggère l'existence d'un domaine d'homogénéité s'étendant de  $U_2Pt_xSi_{4-x}$  à  $U_2Pt_ySi_{4-y}$ .

$U_3Pt_{23}Si_{11}$ , initialement identifié comme  $U_2Pt_{15}Si_7$  (Geibel *et al.*, 1990), adopte le type structural  $Ce_3Pt_{23}Si_{11}$  (Tursina *et al.*, 2002) d'après une étude par diffraction des rayons X sur monocristal (Chotard *et al.*, 2006).

$U_3Pt_5Si$  (Chotard *et al.*, 2006) cristallise dans une structure proche de celle de  $Ce_3Pd_5Si$ , la seule différence résultant d'un désordre partiel sur un site de Pt (site  $8i$  à moitié occupé pour  $U_3Pt_5Si$ , site  $4c$  rempli pour  $Ce_3Pd_5Si$  du groupe d'espace  $Imma$  (Gribanov *et al.*, 2001)).

$U_6Pt_{30}Si_{19}$  (Chotard *et al.*, 2006), dont la structure a été affinée à partir de données de diffraction sur monocristal, adopte le type structural  $Eu_6Rh_{30}As_{19}$ .

Les données structurales de ces 7 phases sont rassemblées dans le tableau 10. Les travaux préliminaires effectués lors du stage de Master 2 de Jean-Noël Chotard (Chotard, 2003) indiquent de plus l'existence d'au moins huit phases supplémentaires pour lesquelles seules les formulations chimiques sont avancées :  $UPtSi_3$  (pour lequel une structure orthorhombique de type  $SmNiGe_3$  est proposée par isotypie),  $U_3Pt_8Si_5$ ,  $U_3Pt_6Si_4$ ,  $U_3Pt_{12}Si_4$ ,  $U_3Pt_7Si$ ,  $U_2Pt_6Si$  et  $U_3PtSi_5$ .

Tableau 10 : données structurales des phases ternaires dans le système U-Pt-Si

Formule	Structure type	Groupe d'espace	Paramètres de maille (Å)			Référence
			<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	
$UPtSi_2$	$CeNiSi_2$	<i>Cmcm</i>	4,1195	16,4521	4,1632	(Sato <i>et al.</i> , 1992)
$UPtSi$	$KHg_2$	<i>Imma</i>	4,24	7,225	7,342	(Troć & Tran, 1988)
$U_2PtSi_3$	$AlB_2$	<i>P6/mmm</i>	4,0840	-	3,9730	(Yamamura <i>et al.</i> , 2006)
$UPt_2Si_2$	$CaBe_2Ge_2$	<i>P_4/nmm</i>	4,1270	-	9,7040	(Palstra <i>et al.</i> , 1986)
$U_6Pt_{30}Si_{19}$	$Eu_6Rh_{30}As_{19}$	<i>P6_3/m</i>	15,937	-	3,9874	(Chotard <i>et al.</i> , 2006)
$U_3Pt_{23}Si_{11}$	$Ce_3Pt_{23}Si_{11}$	<i>Fm\bar{3}m</i>	16,834	-	-	(Chotard <i>et al.</i> , 2006)
$U_3Pt_5Si$	$U_3Pt_5Si$	<i>Imma</i>	7,1733	12,967	7,3578	(Chotard <i>et al.</i> , 2006)

Ces composés ternaires présentent une grande variété de propriétés physiques. Quatre d'entre eux sont ordonnés magnétiquement à basse température :  $UPtSi_2$  est ferromagnétique en dessous de  $T_c = 90$  K (Sato *et al.*, 1992),  $UPtSi$  est antiferromagnétique en dessous de  $T_N = 51$  K (Troć & Tran, 1988, Prokeš *et al.*, 1996),  $U_3Pt_5Si$  est antiferromagnétique en dessous de  $T_N = 11$  K (Chotard *et al.*, 2006) et  $UPt_2Si_2$  est, antiferromagnétique avec une température de transition  $T_N$  comprise entre 32 K (Bleckmann *et al.*, 2010) et 37 K (Hiebl & Rogl, 1985). Le comportement magnétique d' $U_2PtSi_3$  a été interprété tout d'abord comme étant faiblement ferromagnétique, sans qu'aucune température de Curie ne soit annoncée (Sato *et al.*, 1991). Des études ultérieures, sur poudre (Li *et al.*, 1997) puis monocristal (Kimura *et al.*, 2000) indiquent un comportement de

type verre de spin à basse température avec une transition ferromagnétique à  $T_c = 75$  K observée lors de l'étude sur monocristal. Enfin,  $U_3Pt_{23}Si_{11}$  (Geibel *et al.*, 1990, Chotard *et al.*, 2006) demeure paramagnétique jusqu'à 2K et semble présenter des interactions de type Kondo à basse température. Le comportement magnétique d' $U_6Pt_{30}Si_{19}$  n'a pas été mesuré jusqu'à maintenant. Des mesures de chaleur spécifique ont permis de déterminer des coefficients de Sommerfeld  $\gamma$  de 32 (Steeman *et al.*, 1990), 388 (Li *et al.*, 1997), 44 (Prokeš *et al.*, 1996) et  $100 \text{ mJ.mol}^{-1}.\text{K}^{-2}$  (Geibel *et al.*, 1990) pour  $UPt_2Si_2$ ,  $U_2PtSi_3$ ,  $UPtSi$  et  $U_3Pt_{23}Si_{11}$  respectivement. À l'exception de  $U_2PtSi_3$  dont le comportement de verre de spin conduit à une augmentation de la valeur expérimentale de  $\gamma$  les autres composés affichent des valeurs modérées en accord avec celles typiquement rencontrées pour les intermétalliques d'uranium.

Ces comportements magnétiques indiquent une forte tendance à l'apparition d'ordre magnétique dans les composés ternaires du système U-Pt-Si, renforçant l'intérêt potentiel d'une étude systématique de ce système.

**Tableau 11 : propriétés physiques des composés ternaires dans le système U-Pt-Si**

Composé	Ordre magnétique	Moment effectif ( $\mu\text{B}$ )	$\gamma$ ( $\text{mJ.mol}^{-1}.\text{K}^{-2}$ )	Références
$UPtSi_2$	Ferromagnétique $T_c = 85$ K	2,59	N.D.	(Sato <i>et al.</i> , 1992)
$UPt_2Si_2$	Antiferromagnétique $T_N = 32-37$ K	3,37	32	(Bleckmann <i>et al.</i> , 2010, Steeman <i>et al.</i> , 1990)
$U_2PtSi_3$	Ferromagnétique le long de l'axe $c$ , $T_c = 75$ K	2,1	388	(Kimura <i>et al.</i> , 2000, Li <i>et al.</i> , 1997)
$UPtSi$	Antiferromagnétique $T_N = 51$ K	2,83	44	(Prokeš <i>et al.</i> , 1996)
$U_3Pt_5Si$	Antiferromagnétique $T_N = 11$ K	2,67	N.D.	(Chotard <i>et al.</i> , 2006)
$U_3Pt_{23}Si_{11}$	Paramagnétique de Curie-Weiss	2,69	100	(Chotard <i>et al.</i> , 2006, Geibel <i>et al.</i> , 1990)
$U_6Pt_{30}Si_{19}$	N.D.	N.D.	N.D.	(Chotard <i>et al.</i> , 2006)

## **C. Résultats sur le système binaire U-Pt**

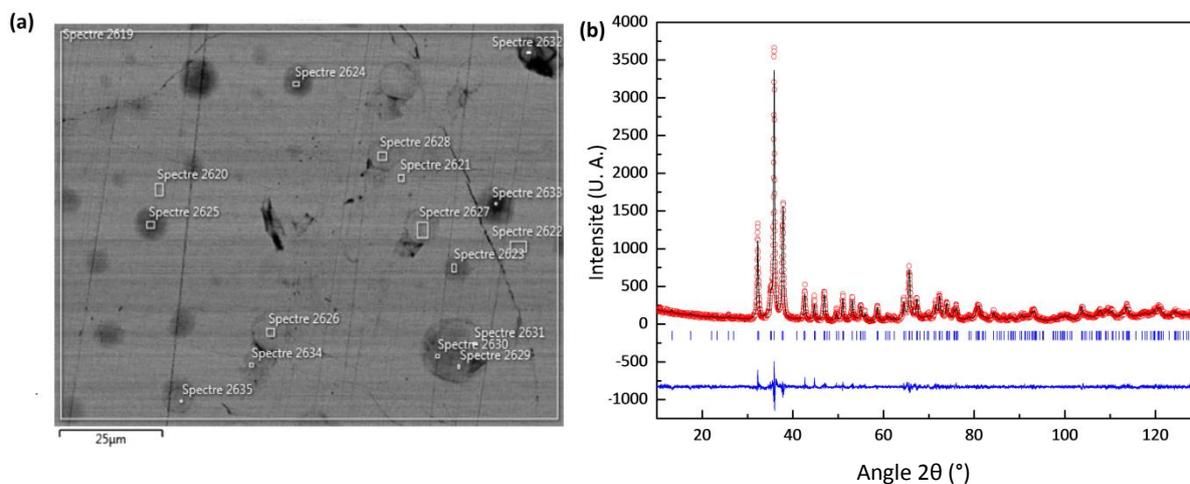
Des imprécisions existent dans la littérature concernant le système binaire U-Pt, relatives principalement aux températures du liquidus et du solidus dans la zone 50-70 at.% Pt, et à la présence de transitions magnétiques attribuées à des impuretés lors de la caractérisation des binaires UPt et UPt<sub>2</sub>. Associées à l'observation répétée de points d'analyses MEB-EDS pour une composition proche de 45U-55Pt et à l'intérêt majeur de ce système pour l'étude du ternaire U-Pt-Si, ces incertitudes ont motivé un réexamen partiel de ce diagramme de phase. Des échantillons U-Pt ayant une composition comprise entre 90U-10Pt et 12U-88Pt ont été synthétisés par fusion directe des éléments, puis analysés par MEB-EDS et DRX sur poudre à l'état brut d'arc et recuit. Certaines compositions ayant été traitées thermiquement ont été analysées par ATD jusqu'à 1600 °C. Je vais tout d'abord discuter de la nouvelle détermination des lignes d'équilibres dans le diagramme binaire U-Pt, ayant amené à la découverte d'une nouvelle phase, puis présenter l'optimisation thermodynamique par la méthode CALPHAD effectuée par Alexandre Berche, en parallèle des travaux expérimentaux présentés dans ce manuscrit. Enfin, la structure et les propriétés électroniques des deux nouveaux intermétalliques isotypes U<sub>3</sub>Pt<sub>4</sub> et Th<sub>3</sub>Pt<sub>4</sub> seront décrites.

### **1) Relations d'équilibre U-Pt**

#### **a. Obtention de la phase U<sub>3</sub>Pt<sub>4</sub> et mode de formation**

L'analyse des diagrammes de diffraction des rayons X sur poudre d'échantillons brut d'arc de compositions comprises entre 50 at.% Pt et 70 at.% Pt révèle l'existence d'une phase dont les pics de diffraction ne correspondent pas aux composés binaires connus au début de cette étude. Des analyses MEB-EDS indiquent une composition 44,7U-55,3Pt. Un échantillon de cette stœchiométrie, fondu à l'arc, montre une microstructure homogène (figure 16(a)) et son diagramme de DRX sur poudre s'indexe par une structure rhomboédrique (groupe d'espace  $R\bar{3}$ , n° 138) de type Pu<sub>3</sub>Pd<sub>4</sub> (Cromer *et al.*, 1973) avec des paramètres de maille  $a = 13,2380(2) \text{ \AA}$ ,  $c = 5,6808(2) \text{ \AA}$  (figure 16(b)). L'affinement de la structure par la méthode de Rietveld sera décrit dans la sous-section V.C.3). L'analyse d'échantillons de compositions légèrement plus riches ou plus pauvres en Pt n'entraîne pas

de décalage sensible ni de la composition élémentaire, ni des paramètres de maille de la phase majoritaire. Pour cette raison,  $U_3Pt_4$  est considéré comme un composé défini.



**Figure 16 : (a) cliché MEB en électrons rétrodiffusés d'un échantillon  $U_3Pt_4$  à l'état brut d'arc, montrant une matrice de composition homogène 45U-55Pt. Les tâches visibles sont des traces de pollution superficielle par des résidus d'éthanol. (b) indexation par la méthode de Le Bail du diagramme de diffraction des rayons X du même échantillon par une maille rhomboédrique dans le groupe d'espace R-3. Les données expérimentales sont représentées par les cercles rouges, le diagramme calculé par la ligne noire, la différence entre les deux par la ligne bleue et les positions des réflexions par les traits bleus verticaux.**

Des traitements thermiques ont été réalisés en four à induction pour deux conditions de températures : (i) supérieures à  $1400^\circ C$  pour des durées de 4 à 6h et (ii) entre  $1200^\circ C$  à  $1350^\circ C$  durant 4h. Les diffractogrammes X indiquent pour les premiers une faible amélioration de la cristallinité et, pour les seconds l'apparition de pics supplémentaires qui ne peuvent pas être indexés avec les autres phases binaires U-Pt (figure 17(a)), et seulement partiellement par  $UO_2$ . Le cliché MEB en électrons rétrodiffusés (figure 17(b)) d'un tel échantillon révèle une microstructure avec un léger contraste ainsi que la présence d'inclusions submicrométriques pour lesquelles les analyses EDS donnent une composition riche en oxygène ou en carbone, suggérant la présence d'un carbure binaire ou ternaire.

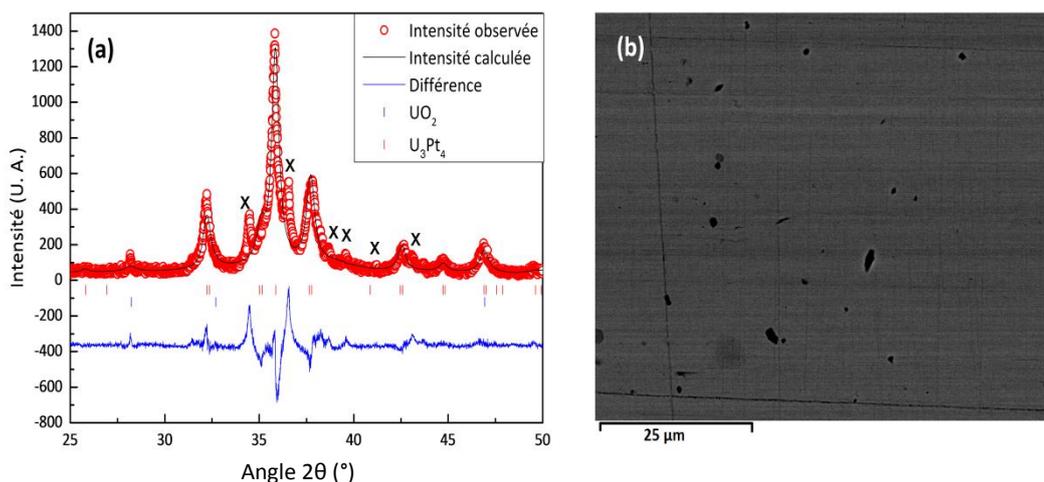


Figure 17: (a) agrandissement dans la zone 25-50° du diagramme de diffraction X sur poudre d'un échantillon de composition 42U-57Pt recuit à 1300 °C pendant 4 h. Les symboles X marquent l'emplacement des pics d'une impureté non identifiée. (b) cliché MEB en électrons rétrodiffusés du même échantillon montrant des zones foncées riches en carbone ou en oxygène.

Des synthèses dans le système ternaires U-Pt-C jusqu'à 25 at.% C ont été réalisées par fusion des éléments à l'arc suivies de recuits à des températures comprises entre 1200°C et 1450°C pour des durées de quelques heures. Tous les diffractogrammes X de ces échantillons indiquent la présence d'une phase inconnue observée uniquement lors de la présence concomitante d'UO<sub>2</sub> suggérant une phase transitoire pouvant être un oxycarbure. L'impossibilité du dosage de l'oxygène et du carbone par EDS ne permet ni de statuer sur la nature de cette phase ni d'évaluer sa composition élémentaire.

En résumé, la formation d'une phase de composition définie U<sub>3</sub>Pt<sub>4</sub> de structure type Pu<sub>3</sub>Pd<sub>4</sub> a été établie. Elle est présente dans les échantillons dès la fusion et demeure stable au moins jusqu'à 900°C. Les traitements thermiques à haute température conduisent à une homogénéisation chimique avec la formation de précipités carbures ou oxycarbures comme avéré par la présence de pics de diffraction supplémentaires et par la présence de zones contrastées sur les images de microscopie électronique en électrons rétrodiffusés. La composition exacte et la structure de cette phase secondaire n'ont pas pu être déterminées. En revanche, les traitements thermiques même de courte durée semblent favoriser la croissance de cette phase au détriment d'U<sub>3</sub>Pt<sub>4</sub>.

## b. Détermination des relations d'équilibres dans la zone 10-75 at.%Pt

La présence d'une nouvelle phase binaire inconnue jusqu'alors oblige à reprendre le tracé des lignes d'équilibres dans le diagramme U-Pt. Pour ce faire, une série d'analyses thermiques différentielles a été réalisée jusqu'à des températures de 1600°C sur des échantillons bruts d'arc et recuits. De plus, cette nouvelle détermination expérimentale a été consolidée par une optimisation thermodynamique à l'aide de la méthode CALPHAD.

### i. Analyses thermiques différentielles

Des mesures ATD ont été réalisées pour plusieurs vitesses de chauffe et de refroidissement allant de 5 à 20 K.min<sup>-1</sup> pour des échantillons de composition compris entre 10U-90Pt et 29U-71Pt. Les faibles échanges thermiques, dus à l'utilisation de nitrure de bore pour limiter les interactions entre l'échantillon et le creuset d'alumine a rendu l'exploitation des courbes réalisées avec des rampes de 5 K.min<sup>-1</sup> impossible. En dépit de l'utilisation de BN comme couche protectrice, une oxydation forte des échantillons a conduit à ne considérer que les mesures réalisées lors du chauffage.

La figure 18 regroupe une sélection des résultats les plus probants obtenus pour les compositions 47U-53Pt, 44U-56Pt (binaire U<sub>3</sub>Pt<sub>4</sub>), 37,5U-62,5Pt et 29U-71Pt pour la gamme de température 1200-1500°C. La température des transitions a été déterminée par la méthode des tangentes. Des analyses DRX et MEB-EDS ont été réalisées sur l'ensemble des échantillons après les mesures ATD pour appuyer l'attribution des accidents thermiques aux différentes transformations.

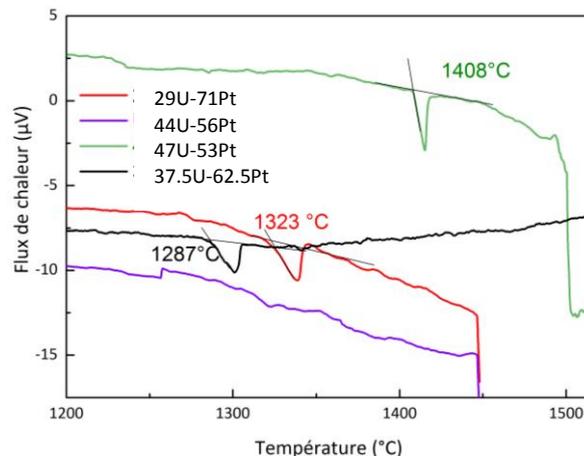


Figure 18 : analyse thermique différentielle d'échantillons binaires dans le système U-Pt. Les mesures ont été obtenues lors du 1er chauffage à 10 °C.min<sup>-1</sup>.

L'échantillon de composition 47U-53Pt est composé avant ATD des binaires  $U_3Pt_4$  et UPt. La courbe ATD présente une transition à 1408(5) °C. À plus haute température le changement de ligne de base vers 1500 °C indiquerait la fusion complète de l'échantillon. Comme indiqué précédemment,  $U_3Pt_4$  se forme brut d'arc et sa présence est avérée dans des échantillons recuits à des températures de 1450 °C et 900 °C. La transition visible à 1408(5) °C n'est donc pas attribuable à ce dernier, et peut être due à UPt.

L'échantillon 44U-56Pt correspond à la phase  $U_3Pt_4$  obtenue dès la fusion à l'arc. La courbe ATD ne présente aucune anomalie jusqu'à 1450 °C, confirmant que la transition observée sur l'échantillon précédent (U47Pt53) à  $T = 1408(5)$  °C est attribuable au composé binaire UPt.

L'absence de transformation d' $U_3Pt_4$  jusqu'à 1500 °C est confirmée par l'analyse ATD de l'échantillon 37,5U-62,5Pt où cette phase est majoritaire. Avant analyse, la microstructure de cet échantillon présente une structure eutectique de composition moyenne 38U-62Pt avec des grains proeutectiques d' $U_3Pt_4$  (figure 19). Le pic endothermique de la courbe ATD à 1286 °C serait par conséquent attribuable au plateau eutectique. Plus aucune autre anomalie n'est détectable sur cette courbe jusqu'à 1520 °C.

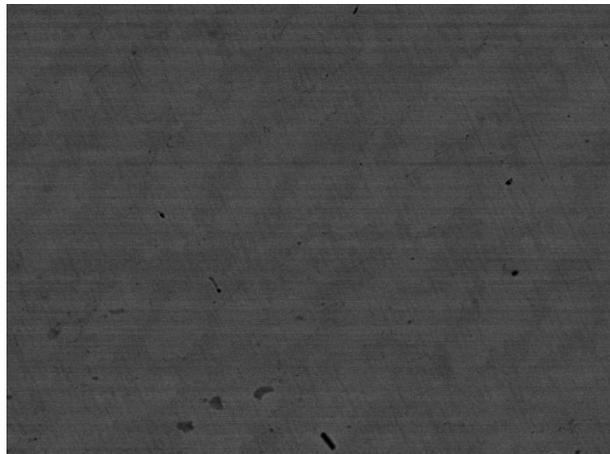
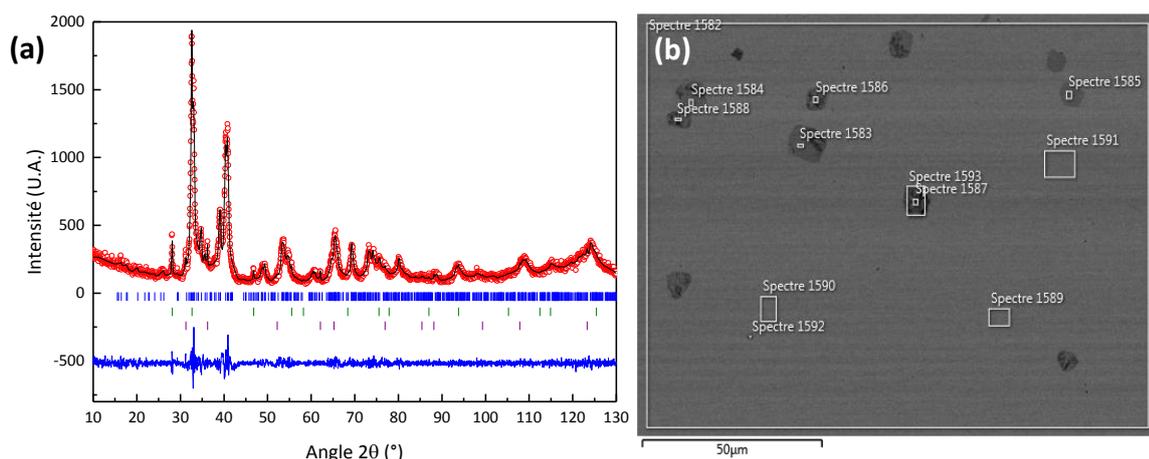


Figure 19 : cliché MEB en électrons retro-diffusés de la microstructure de l'échantillon brut d'arc de composition 37,5U-62,5Pt. Les grains clairs sont de composition  $U_3Pt_4$ , la matrice de composition 38U-62Pt.

L'échantillon 29U-71Pt est composé avant analyse d' $UPt_2$  et d' $UPt_3$ . Le pic endothermique à 1325 °C correspond à la décomposition péritectique d' $UPt_2$ . Conformément à ce qui est attendu au regard de la température probable de formation d' $UPt_3$  (> 1700 °C), aucun autre accident n'est observé avant 1500 °C.

De ces différentes analyses, les points suivants peuvent être déduits :

- UPt se décomposerait à des températures bien plus élevées qu'annoncé précédemment par (Park & Frickle, 1960) et serait de décomposition péritectique et non péritectoïde. La stabilité supposée à haute température ( $T > 961\text{ °C}$ ) et le mode de formation envisagé pour UPt sont confirmés par la présence de cette phase sur des échantillons bruts d'arc et recuits à  $1300\text{ °C}$ . La figure 20 présente le diffractogramme et la microstructure d'un échantillon de composition 51U-49Pt recuit à  $1300\text{ °C}$  pendant 6 h au four à induction. Les analyses indiquent qu'à l'exception de traces d'impuretés UC et  $\text{UO}_2$ , la composition de la phase majoritaire correspond bien à 50U-50Pt et que les pics de diffraction correspondant s'indexent dans une maille monoclinique de type PdBi.
- Une hypothèse peut être que la présence d'impuretés (carbone et oxygène) stabilise cette phase aux plus hautes températures. Afin de la vérifier, des échantillons binaires de compositions proches de 44U-55Pt et dans lesquels du carbone (de 1 à 10 at.%) a été ajouté ont été recuits à  $900\text{ °C}$  pour 3 semaines en four résistif et jusque  $1280\text{ °C}$  pour quelques heures en four à induction. Ils ne montrent pas d'augmentation de la quantité d'UPt mais plutôt a disparition au profit d'un équilibre UC- $\text{U}_3\text{Pt}_4$ - $\text{U}_2\text{PtC}_2$  au-delà de 5 at.% de carbone.



**Figure 20 :** (a) indexation par la méthode de Le Bail du diagramme de diffraction des rayons X d'un échantillon de composition 51U-49Pt recuit au four à induction à  $1300\text{ °C}$  durant 6 h. Les données expérimentales sont représentées par les cercles rouges, le diagramme calculé par la ligne noire, la différence entre les deux par la ligne bleue et les positions des réflexions par les traits verticaux bleus (UPt), verts ( $\text{UO}_2$ ) et mauves (UC). (b) Cliché MEB-EDS du même échantillon.

La matrice est de composition 50U-50Pt, les inclusions les plus claires sont riches en carbone, les plus foncées en oxygène.

Nous n'avons pas observé d'accident thermique à 961 °C, contrairement à ce qui est annoncé dans la littérature (Park & Fickle, 1960). La proximité de cette température avec celle du plateau eutectique observé à 1005 °C est peut-être une explication. Selon nos observations UPt serait de formation péritectique à partir de  $U_3Pt_4 + L$  à 1408(5) °C, avec un liquidus à une température supérieure à 1500 °C.

Le nouveau composé  $U_3Pt_4$  se forme directement par solidification du liquide de même composition. La température de solidification est supérieure à 1500 °C.

Un eutectique binaire ayant une composition proche de 38U-62Pt entraîne l'existence d'un plateau eutectique à 1286(5) °C entre  $U_3Pt_4$  et  $UPt_2$ .

$UPt_2$  est de formation péritectique avec un plateau à 1325(5) °C, valeur inférieure à celle proposée par (Park & Fickle, 1960).

Afin de prendre ces observations en compte, le diagramme binaire peut-être redessiné tel que présenté en figure 21). Les nouvelles relations d'équilibres à partir d' $U_3Pt_4$  y sont reprises en rouge. Les relations dessinées en noir sont issues des précédentes études du diagramme (Park & Fickle, 1960, Ross & Peterson, 1990).

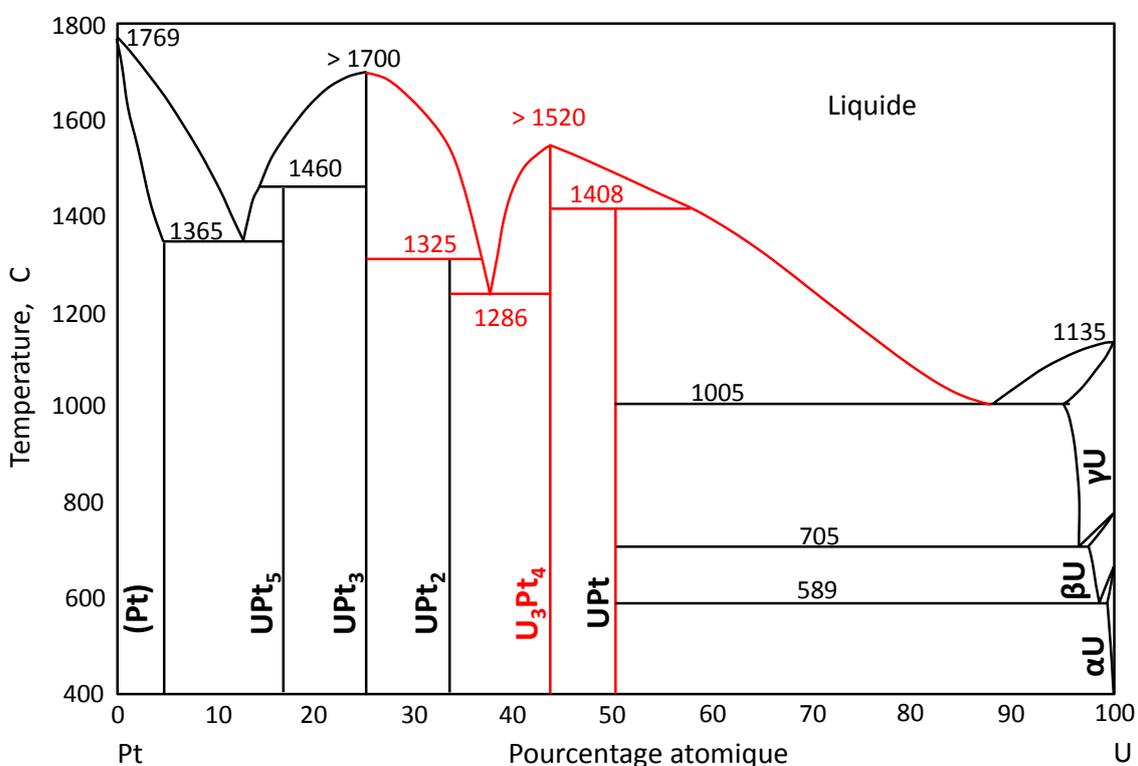


Figure 21 : diagramme de phases binaire U-Pt. Les nouvelles relations d'équilibres sont présentées en rouge.

Afin de renforcer cette vision du diagramme, une simulation a été effectuée par Alexandre Berche, post-doctorant dans le laboratoire, à l'aide de la méthode CALPHAD, et va être présentée succinctement dans la partie suivante.

ii. Modélisation du diagramme binaire par la méthode CALPHAD

La méthode CALPHAD (Saunders & Miodownik, 1998) consiste à modéliser un ensemble cohérent de données thermodynamiques à partir d'un jeu d'informations expérimentales et théoriques variées, qui sera optimisé afin d'obtenir une simulation la plus convenable possible. Elle permet entre autres de tracer des diagrammes de phases par modélisation de l'énergie de Gibbs des différentes phases en présence et prise en compte des températures auxquelles ont lieu les différentes transitions.

La modélisation visible en figure 22 est une ébauche issue des données de la littérature répertoriées plus haut, auxquelles s'ajoute la présence de la phase  $U_3Pt_4$  et les données recueillies par ATD et étude des métallographies.

Au-delà de 75 at.% de platine, la modélisation effectuée et les données expérimentales sont en bon accord sur les températures des invariants. Toutefois, la forme du liquidus au niveau du plateau péritectique correspondant à la formation d' $UPt_5$  n'est pas en accord parfait avec les données expérimentales. Il peut être nécessaire d'allonger le plateau péritectique de formation de cette phase.

Pour des compositions plus riches en uranium, des désaccords sont visibles par rapport aux informations de la littérature, en particulier concernant les invariants impliquant l'uranium et  $UPt$ . Toutefois, l'allure générale du diagramme est en bon accord avec notre réévaluation expérimentale, et la formation péritectique d' $UPt$  est confirmée.

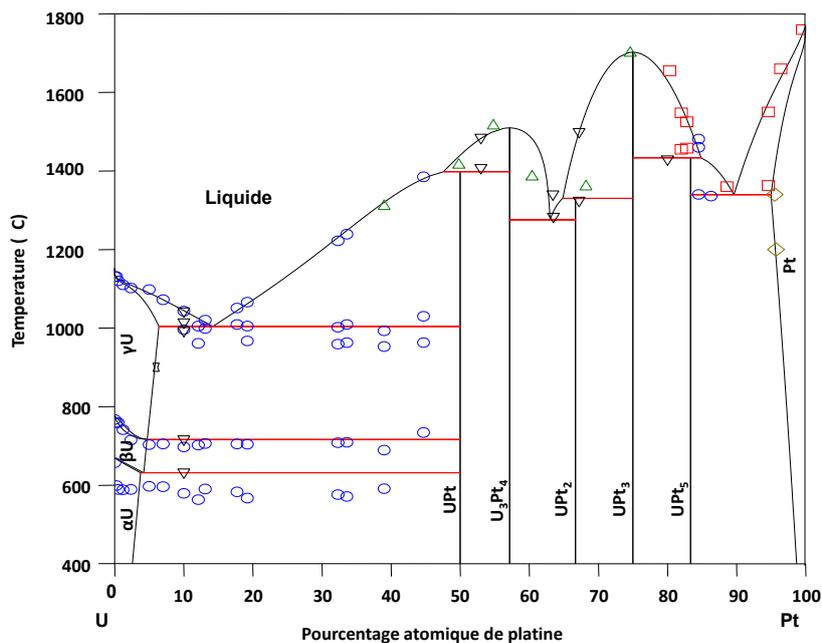


Figure 22 : optimisation du diagramme binaire U-Pt par la méthode CALPHAD à l'aide du logiciel Thermo-Calc. Sont représentés les points expérimentaux mesurés par (Park & Fickle, 1960) à l'aide d'un thermocouple platine-platine rhodié (cercles bleus) ou tungstène-molybdène (carrés rouges), et des mesures pyrométriques directes (triangles verts), ainsi que les résultats issus des mesures ATD réalisées durant ce travail (triangles noirs).

Afin d'améliorer et de valider ce modèle, il serait nécessaire d'effectuer de nouvelles mesures d'enthalpies de formation des différents binaires UPt.

### c. Conclusion sur la réinvestigation du diagramme de phases binaire U-Pt

L'ensemble de notre étude du diagramme de phase U-Pt conduit à une version significativement différente de celle de la littérature pour la zone de composition 40 - 70 at.% Pt. Les points majeurs de notre étude sont (i) la découverte et la caractérisation de la nouvelle phase  $U_3Pt_4$ , pour laquelle il reste à évaluer la température de formation, (ii) l'observation d'une formation péritectique d'UPt à une température bien plus élevée que ce qui avait été déterminé précédemment, et (iii) une nouvelle description des lignes d'équilibre. Cette nouvelle vision a donné lieu à une première ébauche par modélisation à l'aide de la méthode CALPHAD du diagramme de phases U-Pt. Cette dernière devrait être améliorée par la suite, en particulier par une meilleure compréhension du comportement du liquide.

## **2) Propriétés physico-chimiques d' $U_3Pt_4$ et de $Th_3Pt_4$**

En parallèle des travaux sur la phase  $U_3Pt_4$ , l'analyse structurale d'une phase de même composition au thorium a été entreprise. En effet, les travaux de (Thomson, 1964) sur le système binaire Th-Pt indiquent l'existence d'une phase de formule «  $Th_3Pt_4$  » dont la formation résulterait d'une réaction péritectique entre  $Th_3Pt_5$  et le liquide au-dessus de 1500 °C. Aucune information spécifique sur sa structure cristalline n'est annoncée et aucun travail postérieur ne mentionne cette phase à ma connaissance. La formation de cette phase binaire a été confirmée par analyses MEB-EDS et DRX sur des échantillons bruts d'arc de composition initiale  $Th_3Pt_4$ . Ces mesures confirment la stoechiométrie attendue et indiquent qu'elle cristallise comme  $U_3Pt_4$  dans le type  $Pu_3Pd_4$  avec des paramètres de maille  $a = 13,6870(3)$  Å et  $c = 5,7991(2)$  Å. Outre sa caractérisation structurale, l'objectif était de disposer d'un analogue non magnétique à  $U_3Pt_4$  pour l'interprétation des données électroniques du composé à l'uranium.

### **a. Affinement structural**

L'état cristallographique des phases  $A_3Pt_4$  ( $A = Th, U$ ) n'a pas permis d'obtenir des cristaux de qualité suffisante, quel que soit le recuit effectué. En particulier, des recuits en four résistif à une température de 900 °C pour des périodes de 10 jours à 2 mois et en four à induction pour des températures de 1150 °C à 1450 °C pour des durées de 2 à 12 h n'ont pas permis l'obtention d'échantillon cristallisés. L'affinement de la structure cristalline a été réalisé par la méthode de Rietveld à partir de données de diffraction sur poudre. En complément, des clichés de diffraction des électrons en transmission ont été collectés dans l'objectif de confirmer le groupe d'espace.

#### **i. Microscopie électronique en transmission**

Des clichés de diffraction des électrons ont été collectés sur des particules de poudre préparée par broyage dans du cyclohexane avec un broyeur vibrant horizontal. Une attention particulière a été portée à diminuer au maximum le temps d'exposition à l'air des échantillons ; toutefois, aucune des poudres observées n'a été exempte d'oxydation, notamment les grains les plus petits qui auraient pu facilement être traversés par le faisceau d'électrons.

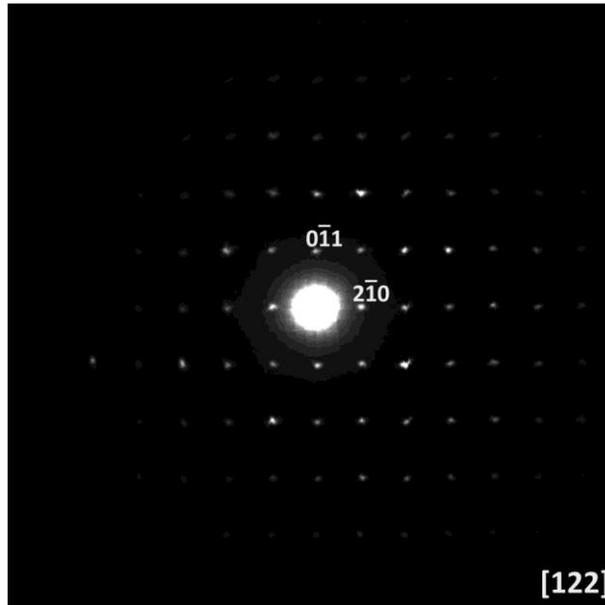


Figure 23: cliché de diffraction électronique d'un cristal d' $U_3Pt_4$  selon l'axe de zone  $[122]$  de la maille rhomboédrique de type  $Pu_3Pd_4$ .

Le cliché de diffraction électronique présenté sur la figure 23 a été collecté selon l'axe de zone  $[1\ 2\ 2]$ . Aucune extinction systématique n'est visible. Les tâches de diffraction s'indexent horizontalement par les indices de Miller  $(2\bar{h}\ h\ 0)$  en diagonale par les indices  $(2\bar{h}\ 2h\ \bar{h})$  et verticalement par les indices  $(0\ h\ \bar{h})$ , compatibles avec les conditions générales du groupe d'espace  $R\bar{3}$ . L'absence d'un second jeu de réflexions est la preuve de l'absence de surstructure dans ce plan ci du réseau réciproque.

ii. Affinement Rietveld de la structure d' $A_3Pt_4$  ( $A = Th, U$ ).

Les diagrammes de diffraction X ont été enregistrés dans le domaine angulaire  $10 - 130^\circ$  (pas de  $0.02^\circ$ ,  $2\ \text{secondes.pas}^{-1}$ ) sur des échantillons obtenus bruts d'arc d' $U_3Pt_4$  et de  $Th_3Pt_4$ . Les principaux paramètres cristallographiques sont résumés dans le tableau 12.

Une fonction de Thompson-Cox-Hastings (TCH) a permis de modéliser le profil de raie. La contribution de l'appareillage à la largeur de raie a été obtenue à partir d'un standard de corindon. La déconvolution des contributions de l'appareillage et de l'échantillon, possible grâce à la fonction de TCH, a permis d'extraire un rayon moyen de cristallites de  $190\ \text{Å}$  et  $250\ \text{Å}$  respectivement pour  $U_3Pt_4$  et  $Th_3Pt_4$ . Ces faibles tailles expliquent l'impossibilité de trouver des monocristaux utilisables en diffraction des rayons X dans les échantillons bruts d'arc. La microabsorption a été prise en compte à l'aide du modèle d'Hermann développé

par (Pitschke *et al.*, 1993), en utilisant les paramètres obtenus au laboratoire dans le système U-Co-Ge ( $P_0 = 0$ ,  $C_p = 1,5265$ ,  $\tau = 0,1454$ ) et l'orientation préférentielle à l'aide d'une fonction de March-Dollase ( $G1 = 1,199(4)$ ).

Tableau 12 : données cristallographiques et affinement structural par la méthode Rietveld d' $U_3Pt_4$  et  $Th_3Pt_4$

Formule	$U_3Pt_4$	$Th_3Pt_4$	
Masse molaire ( $g.mol^{-1}$ )	1494,45	1476,47	
Système cristallin et groupe d'espace	Rhomboédrique, $R\bar{3}$ (n° 148)		
Paramètres de maille (Å)	$a = 13,2380(2)$ Å $c = 5,6808(2)$ Å	$a = 13,6870(3)$ Å $b = 5,7991(2)$ Å	
Volume (Å <sup>3</sup> )	862,15(6)	940,83(4)	
Nombre de motifs par maille/ densité calculée à 298 K	6/ 17,27	6/ 15,64	
Nombre de réflexions	364	387	
Nombre de paramètres affinés	16	29, dont 13 pour $Th_3Pt_5$ et $ThO_2$ , présents comme impuretés	
Fonction de profil	Pseudo-Voigt modifiée de Thompson-Cox-Hastings		
Facteurs résiduels et de qualité	$R_p$	18,1	19,6
	$R_{wp}$	19,1	21,9
	$\chi^2$	1,67	1,26
	$R_B$	5,10	4,50
	$R_F$	3,29	3,37

L'affinement structural a été débuté en prenant les quatre positions atomiques de  $Pu_3Pd_4$  (Cromer *et al.*, 1973) comme modèle initial. L'agitation thermique a été traitée de façon isotrope pour chaque atome indépendant. L'affinement de l'occupation de chacun des sites indépendants n'a révélé aucune déviation significative à une occupation entière confirmant l'assignement d'un seul type d'atome sur ces sites cristallographiques. L'affinement des positions atomiques (tableau 13) conduit à des valeurs proches de celles de  $Pu_3Pd_4$ .

Tableau 13: coordonnées atomiques et facteurs d'agitation thermique isotrope équivalents ( $\text{\AA}^2$ ) pour  $\text{U}_3\text{Pt}_4$  et  $\text{Th}_3\text{Pt}_4$ .

Atome	Wyckoff	x	y	z	$B_{\text{iso}}$ ( $\text{\AA}^2$ )
U	18f	0,2114(2)	0,1656(2)	0,2637(5)	0,37(3)
Pt3	18f	0,0552(3)	0,2760(2)	0,2222(6)	0,51(5)
Pt2	3b	0	0	$\frac{1}{2}$	0,70(2)
Pt1	3a	0	0	0	0,60(2)
Th	18f	0,2093(3)	0,1672(3)	0,2618(7)	0,86(6)
Pt3	18f	0,0560(4)	0,2759(3)	0,2160(9)	0,67(8)
Pt2	3b	0	0	$\frac{1}{2}$	1,2(3)
Pt1	3a	0	0	0	0,70(2)

Une sélection des distances interatomiques se trouve dans le tableau 14. Elles sont (i) en accord avec les données de la littérature pour ces systèmes binaires avec des valeurs de l'ordre de 2,8, 2,85 et 2,96  $\text{\AA}$ , pour les contacts Pt-Pt, U-Pt et Th-Pt (Villars & Cenzual, 2009) et (ii) proches de la somme des rayons métalliques ( $r_{\text{Pt}} = 1,387 \text{\AA}$ ,  $r_{\text{U}} = 1,56 \text{\AA}$ ,  $r_{\text{Th}} = 1,798 \text{\AA}$  (Teatum *et al.*, 1960)), indiquant la formation de liaisons métalliques (Doverbratt *et al.*, 2015, Chotard *et al.*, 2006). Les plus proches distances entre actinides sont de 3,398  $\text{\AA}$  pour  $\text{U}_3\text{Pt}_4$  soit de l'ordre de grandeur du critère de Hill, et de 3,577  $\text{\AA}$  pour  $\text{Th}_3\text{Pt}_4$ . Pour ce dernier, de nombreuses distances sont inférieures à la somme des rayons métalliques dès lors qu'un atome de thorium est impliqué, pouvant laisser penser à une surévaluation du rayon tabulé pour ce dernier.

Tableau 14 : sélection de distances interatomiques ( $\text{\AA}$ ) dans les composés  $\text{U}_3\text{Pt}_4$  et  $\text{Th}_3\text{Pt}_4$

		$\text{U}_3\text{Pt}_4$	$\text{Th}_3\text{Pt}_4$			$\text{U}_3\text{Pt}_4$	$\text{Th}_3\text{Pt}_4$
U/Th	-1 Pt3	2,842(3)	2,894(1)	Pt1	-2 Pt2	2,840(3)	2,899(2)
	-1 Pt3	2,874(2)	2,928(1)		-6 U/Th	2,957(1)	3,032(1)
	-1 Pt2	2,882(3)	2,964(2)	Pt2	-2 Pt1	2,840(3)	2,899(2)
	-1 Pt1	2,957(1)	3,032(1)		-6 U/Th	2,882(3)	2,966(1)
	-1 Pt3	2,996(4)	3,137(3)	Pt3	-1 U/Th	2,842(3)	2,894(1)
	-1 Pt3	3,028(2)	3,139(5)		-1 Pt3	2,851(1)	2,928(2)
	-1 Pt3	3,080(2)	3,141(2)		-1 U/Th	2,874(2)	2,964(2)
	-1 Pt3	3,152(1)	3,255(4)		-2 Pt3	2,929(2)	3,020(2)
	-1 Pt3	3,247(1)	3,367(1)		-1 U/Th	2,996(4)	3,137(3)
	-1 U/Th	3,398(2)	3,577(1)		-1 U/Th	3,028(2)	3,139(5)
	-2 U/Th	3,703(1)	3,810(2)		-1 U/Th	3,080(2)	3,141(2)
	-2 U/Th	3,929(2)	4,013(3)		-1 U/Th	3,152(1)	3,255(4)
	-2 U/Th	3,934(3)	4,039(2)		-1 U/Th	3,247(1)	3,367(1)

La sphère de coordination de l'actinide est composée de 9 atomes de platine et 7 atomes de thorium ou uranium, formant un polyèdre de Frank-Kasper très fortement distordu. Ce type d'environnement est souvent rencontré dans des composés à l'uranium, comme par exemple dans  $\text{UFe}_4\text{Ge}_2$  (Henriques *et al.*, 2015) ou  $\text{UCo}_{3-x}\text{Ge}_x$  (Soude *et al.*, 2011). La sphère de coordination des atomes de platine est constituée de 6 actinides et 2 atomes de platine pour Pt1 et Pt2 et de 7 atomes d'actinides et deux atomes de platine pour Pt3. Les atomes de platine Pt1 et Pt2 forment des chaînes le long de l'axe  $c$ . Leur environnement est constitué de six atomes d'actinides dans une géométrie octaédrique. (Bennett *et al.*, 2009). Les atomes Pt3 sont quant à eux situés au centre d'un polyèdre déformé constitué de 7 atomes d'actinides et 3 atomes Pt3. La distribution des différents polyèdres permet de conclure à l'existence d'un réseau tridimensionnel de platine et d'actinides.

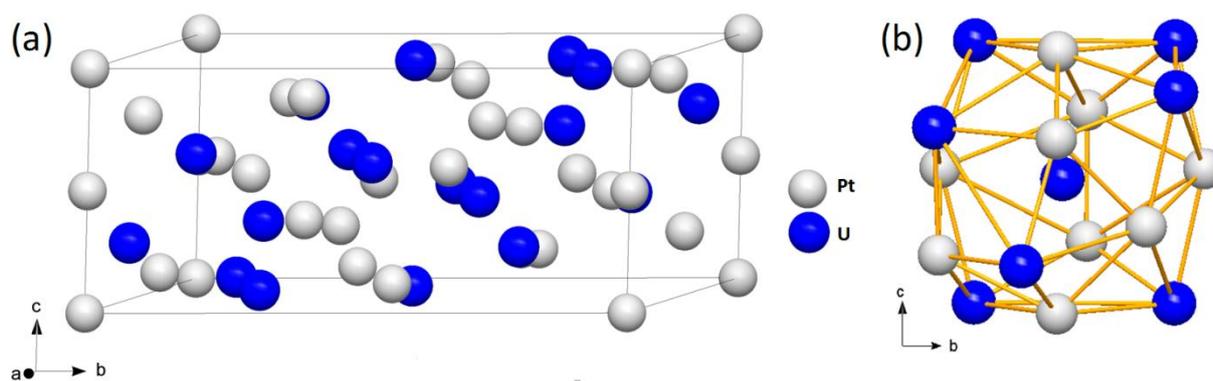


Figure 24: (a) vue en perspective de la structure  $\text{U}_3\text{Pt}_4$  (b) polyèdre de Frank-Kasper entourant un atome d'uranium au sein de la structure  $\text{U}_3\text{Pt}_4$

Il est important de noter qu'en dépit des nombreuses études sur les propriétés électroniques des binaires U-Pt, l'existence de la phase  $\text{U}_3\text{Pt}_4$  n'avait jamais été relevée. Sa découverte constitue donc un apport majeur pour l'étude des propriétés cristallographiques dans ce système binaire.

## b. Propriétés magnétiques et électroniques

### i. Propriétés magnétiques

Les mesures de l'aimantation à basse température et en fonction du champ ont été réalisées sur un échantillon brut d'arc, elles sont présentées sur les courbes de la figure 25. La susceptibilité alternative (partie réelle et imaginaire) a été mesurée entre 2 et 12 K pour différentes fréquences, l'aimantation a été mesurée entre 2 et 300 K pour des champs appliqués jusqu'à 50 kOe. L'ensemble de ces mesures confirme le comportement ferromagnétique d' $U_3Pt_4$  à basse température. La dérivée de l'aimantation en fonction de la température indique une température de transition  $T_c = 7,5(5)$  K, confirmée par des mesures de susceptibilité sous champ alternatif donnant une température d'ordre de  $6,5(5)$  K. L'absence de décalage du pic de  $\chi'_{ac}$  en fonction de la fréquence exclut tout état verre de spins. L'isotherme à 2 K de l'aimantation en fonction du champ montre une très faible hystérèse et l'absence d'un plateau lié à la saturation magnétique. Cet effet peut être imputé à l'état métallurgique de l'échantillon polycristallin qui présente une taille de grains élémentaires faible de l'ordre de 200 Å (voir affinement structural) retardant la croissance de larges domaines magnétiques (Arzt, 1998).

Dans le domaine paramagnétique, l'inverse de la susceptibilité magnétique a été modélisé à l'aide d'une loi de Curie-Weiss modifiée :

$$\chi^{-1} = \left( \frac{C}{T - \theta_p} + \chi_0 \right)^{-1} \quad V-(1)$$

Dans laquelle  $\chi_0 = 2,42(3) \cdot 10^{-3}$  emu.mol<sup>-1</sup> est la contribution indépendante de la température,  $\theta_p = -14,8(7)$  K est la température paramagnétique de Curie et  $C = 0,629(4)$  emu.K.mol<sup>-1</sup> est la constante de Curie, soit un moment effectif  $\mu_{eff} = \sqrt{8C} = 2,24 \mu_B$  par atome d'uranium.

La valeur du moment effectif est cohérente avec celles rencontrées dans les autres composés binaires uranium-platine présentant un ordre magnétique, UPt ( $\mu_{eff} = 2,0 \mu_B \cdot U^{-1}$ ) ou UPt<sub>3</sub> ( $\mu_{eff} = 2,6 \mu_B \cdot U^{-1}$ ) (Frings *et al.*, 1983). La température de Weiss négative mais de faible valeur absolue est intermédiaire entre ce qui est obtenu pour un composé ferromagnétique (valeur positive, cas rencontré dans UPt) et antiferromagnétique (valeur négative de forte valeur absolue, cas rencontré dans UPt<sub>3</sub>).

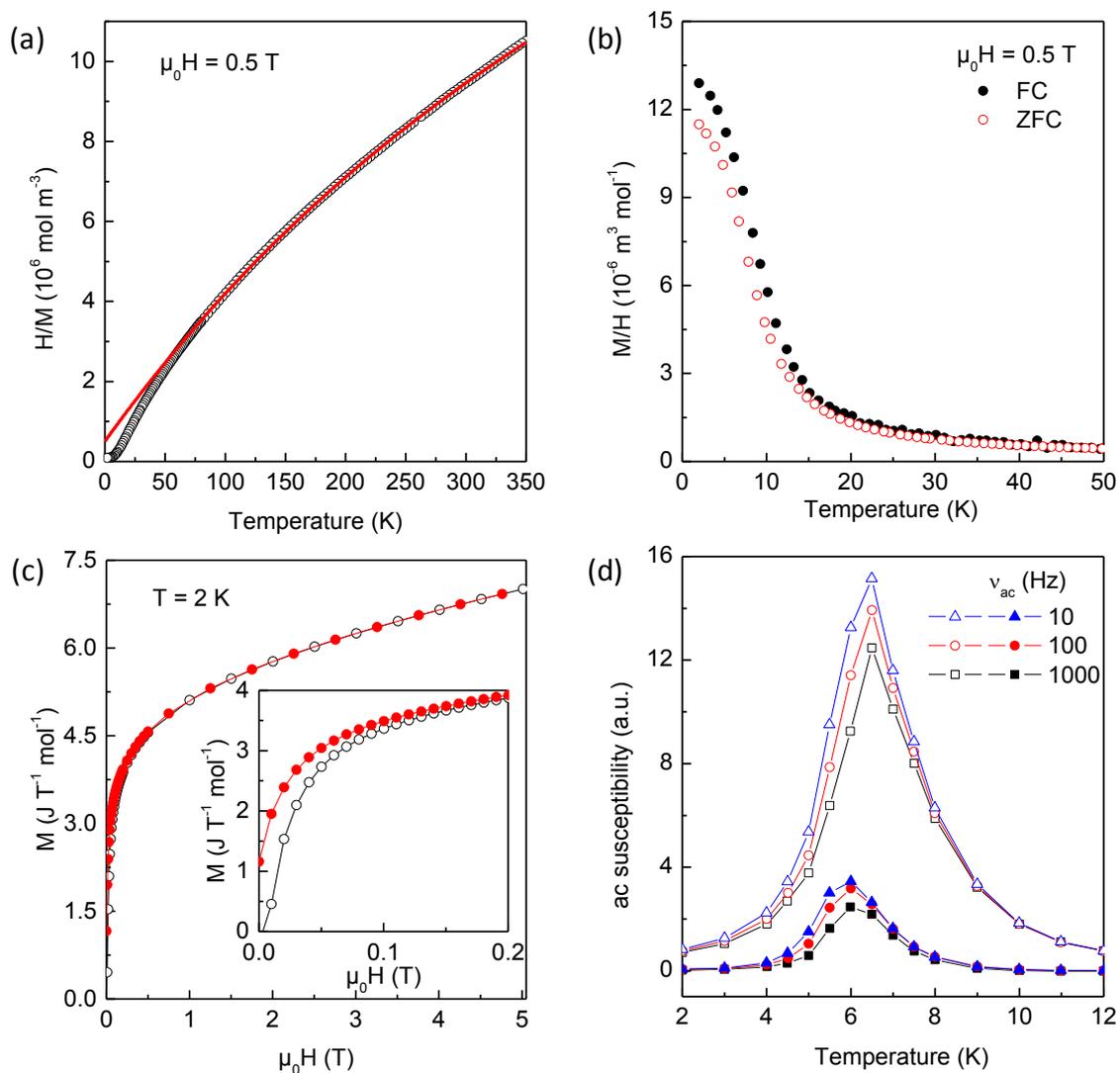


Figure 25: (a) variation de l'inverse de la susceptibilité magnétique d' $U_3Pt_4$  en fonction de la température (symboles) et résultat du fit des données en utilisant une loi de Curie Weiss modifiée (ligne rouge) ; (b) variation thermique de l'aimantation divisée par le champ en fonction de la température pour  $U_3Pt_4$ , mesurée en modes ZFC (rouge) et FC (noir) ; (c) isotherme à 2 K de l'aimantation en fonction du champ magnétique mesuré en champ croissant (ronds noirs vides) et décroissant (ronds rouges pleins) ; (d) Variation de la partie réelle (symboles ouverts) et imaginaire (symboles pleins) de la susceptibilité alternative mesurée à différentes fréquences.

Ces valeurs semblent indiquer qu' $U_3Pt_4$  pourrait être l'impureté ferromagnétique qui avait été observée lors des mesures de susceptibilité d' $UPt_2$  décrites précédemment (Schneider & Laubschat, 1980).

ii. Chaleur spécifique et résistivité

La mesure de la chaleur spécifique d' $U_3Pt_4$  et de  $Th_3Pt_4$  a été réalisée entre 2 et 300 K et est visible en figure 26(a). Un pic large observé sur la courbe d' $U_3Pt_4$  à proximité de  $T_C$  apporte une confirmation supplémentaire d'une transition à basse température. La courbe de  $Th_3Pt_4$  ne présente aucun pic associable à une transition.

La chaleur spécifique de  $Th_3Pt_4$  peut être considérée comme décrivant la contribution des vibrations de réseau dans ce type structural  $Pu_3Pd_4$ . Ainsi, la courbe différence  $\Delta C_p = C_p(U_3Pt_4) - C_p(Th_3Pt_4)$  peut être vue comme la contribution des électrons  $5f$  et des interactions magnétiques à la chaleur spécifique du composé  $U_3Pt_4$ . Elle a été modélisée à l'aide de l'équation V-(2), où  $\gamma$  est le coefficient de Sommerfeld lié à la contribution électronique,  $\Delta$  est l'énergie lié à la contribution des magnons, et B un coefficient de proportionnalité :

$$\frac{\Delta C_p}{T} = \gamma + BT^{1/2}e^{-\Delta/T} \quad V-(2)$$

Le coefficient de Sommerfeld  $\gamma = 246(2) \text{ mJ.mol}_U^{-1}.\text{K}^{-2}$ , place  $U_3Pt_4$  dans la catégorie des fermions lourds. Cette valeur est intermédiaire entre celles rencontrées dans  $UPt$  ( $109 \text{ mJ.mol}_U^{-1}.\text{K}^{-2}$  (Frings & Franse, 1985)) et  $UPt_3$  ( $420 \text{ mJ.mol}^{-1}.\text{K}^{-2}$  (Stewart *et al.*, 1984)). La valeur de  $\Delta = 5,4 \text{ K}$  est proche de la température d'ordre magnétique, en accord avec ce qui est attendu pour un composé ferromagnétique. Enfin, le coefficient de proportionnalité B est de  $280(2) \text{ mJ.mol}^{-1}.\text{K}^{-5/2}$ .

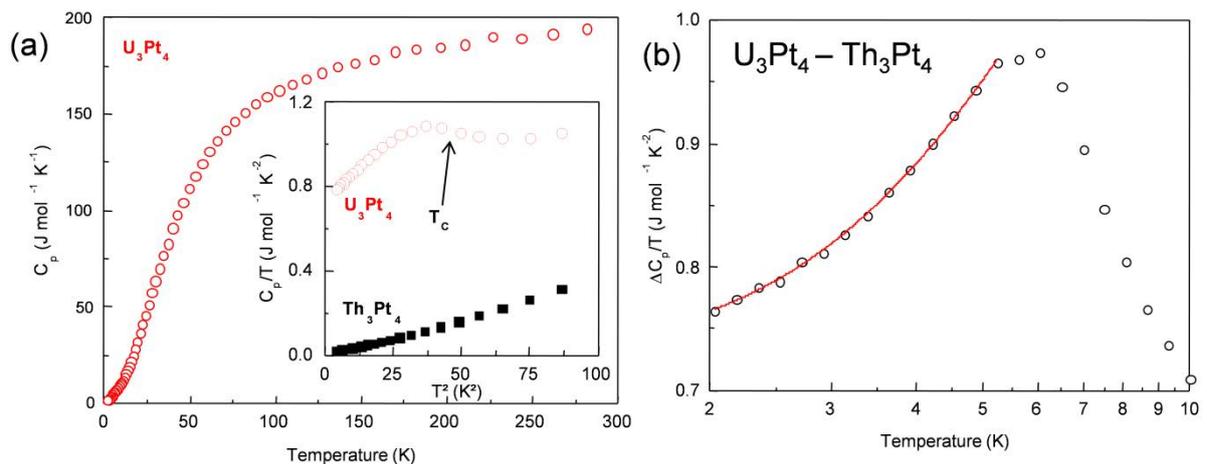


Figure 26: (a) évolution de la chaleur spécifique d' $U_3Pt_4$  en fonction de la température. En insert : Evolution de  $C_p/T$  en fonction de la température au carré pour  $U_3Pt_4$  (rouge) et  $Th_3Pt_4$  (noir); (b) : Evolution de  $(C_{p,U_3Pt_4} - C_{p,Th_3Pt_4})/T$  en fonction de la température (symboles noirs). La courbe rouge correspond à la modélisation des données expérimentales à l'aide de l'équation V-(2)

### c. Conclusion sur les nouveaux binaires $U_3Pt_4$ et $Th_3Pt_4$

Une nouvelle phase  $U_3Pt_4$  a été découverte dans le système binaire U-Pt. Elle cristallise dans le type structural rhomboédrique  $Pu_3Pd_4$ . Les résultats combinés de l'affinement structural et des mesures EDS indiquent un composé défini à fusion congruente. Les mesures ATD n'ont pas permis d'évaluer la température de solidification d' $U_3Pt_4$ , qui est supposée être supérieure à 1500 °C. Son équivalent au thorium, dont l'existence était annoncée (Thomson, 1964), a été réétudié. Sa structure cristalline est isotype de celle de  $Pu_3Pd_4$ . Il a été employé comme analogue non magnétique à  $U_3Pt_4$ , la variation thermique de sa chaleur spécifique pouvant être considérée comme la contribution phononique pour les binaires actinide-platine de type  $Pu_3Pd_4$ .

À basse température  $U_3Pt_4$  présente une seule transition de type ferromagnétique, avec une température de Curie de 6,5(10) K. Un coefficient de Sommerfeld élevé de  $246(2) \text{ mJ.mol}_U^{-1}.\text{K}^{-2}$ , permet de classer ce composé dans la famille des fermions lourds. L'existence de ce nouvel intermétallique permettrait d'expliquer la présence d'une transition ferromagnétique visible aux alentours de 10 K, vue lors des mesures de la susceptibilité magnétique d' $UPt_2$  par Schneider et Laubschat (Schneider & Laubschat, 1980).

Le comportement général de ce composé présente des similarités fortes avec les deux autres binaires magnétiquement ordonnés du système ( $UPt$  et  $UPt_3$ ), suscitant un intérêt pour l'étude de ses propriétés physiques dans des conditions extrêmes de pression et de température. En revanche, l'état métallurgique des échantillons  $U_3Pt_4$  à l'état brut d'arc, composé de grains de très petite taille (200 nm) pourrait contribuer à une résistivité résiduelle importante à basse température. Il apparaît donc nécessaire de travailler sur les conditions de traitements thermiques pour améliorer la croissance granulaire des échantillons  $U_3Pt_4$ .

### ***3) Conclusion sur le diagramme binaire U-Pt***

Le réexamen partiel du système binaire U-Pt dans la zone de composition 30 à 70 at.% Pt a permis de mettre en évidence un nouveau composé binaire  $U_3Pt_4$ . Sa structure cristalline est isotype de celle de  $Pu_3Pd_4$ . Les examens par DRX sur poudre, analyses MEB-EDS et ATD, indiqueraient un composé défini de fusion congruente avec une température de formation supérieure à 1500 °C. Les transitions impliquant ce nouveau binaire ont été ré-évaluées conduisant à une nouvelle version du diagramme de phase. En complément de cette étude expérimentale une nouvelle modélisation des relations de phase pour le système U-Pt a été effectuée par la méthode CALPHAD en collaboration avec Alexandre Berche lors de son séjour post-doctoral dans l'équipe, les deux versions étant en accord l'une avec l'autre.

$U_3Pt_4$  s'ordonne ferromagnétiquement en dessous de 6,5(1) K et présente un coefficient de Sommerfeld  $\gamma = 246(2) \text{ mJ.mol}_U^{-1}.\text{K}^{-2}$ , le classant dans la catégorie des fermions lourds.

En parallèle, l'étude du composé analogue  $Th_3Pt_4$  a été menée. Elle a permis de déterminer l'isotypie de sa structure cristalline avec  $Pu_3Pd_4$ . L'étude de sa chaleur spécifique à basse température indique l'absence de transition jusqu'à 2 K avec le comportement classique d'un composé métallique.

## **D. Diagramme de phases ternaire U-Pt-Si**

### **1) Introduction**

Une investigation étendue du système ternaire U-Pt-Si a été entreprise avec comme objectifs la détermination d'une section isotherme et l'évaluation des propriétés structurales et physiques des phases intermédiaires. Dans la continuité des travaux initiés au laboratoire par (Chotard *et al.*, 2006), la température de 900°C a été choisie pour la coupe isotherme de ce système.

L'identification de nouvelles phases a été réalisée grâce à la combinaison d'analyses par diffraction des rayons X sur poudre et MEB-EDS d'échantillons bruts d'arc et recuits ayant une teneur en Pt inférieure à 80 at.%. Les compositions chimiques des phases en présence déduites des analyses élémentaires ont été alors sélectionnées pour préparer des échantillons par fusion à l'arc suivie de traitements thermiquement adaptés afin d'obtenir la plus grande pureté possible et une bonne cristallinité. L'objectif était de (i) collecter des données de diffraction des rayons X sur monocristal et (ii) mesurer leurs propriétés magnétiques et de transport. Les recuits à haute température (> 1100°C) ont été réalisés pour des durées de l'ordre de quelques heures en four haute fréquence et pour des durées de plusieurs jours en four à résistance de graphite après scellement des échantillons dans des creusets de molybdène. Des essais de croissance cristalline en flux métallique (Pb, Bi, Sn, Sb) ont été tentés. Ce chapitre débute par une présentation générale du diagramme ternaire avec une attention particulière sur les relations d'équilibre entre les phases ternaires. Elle se poursuit par la description des structures cristallines et des propriétés physiques de certains des nouveaux intermétalliques isolés au cours de cette étude.

## 2) Description de la section isotherme du diagramme de phases ternaire U-Pt-Si à 900°C

L'exploration expérimentale à 900 °C du diagramme ternaire U-Pt-Si a été effectuée sur des échantillons recuits en tubes de silice scellés pour des durées allant de 10 jours à 3 mois.

Une ébauche de la section isotherme est présentée en figure 27. Les compositions chimiques des phases ternaires et leur identification se trouvent dans le tableau 15 pour celles ayant été caractérisées cristallographiquement et dans le tableau 16 pour celles de structure inconnue.

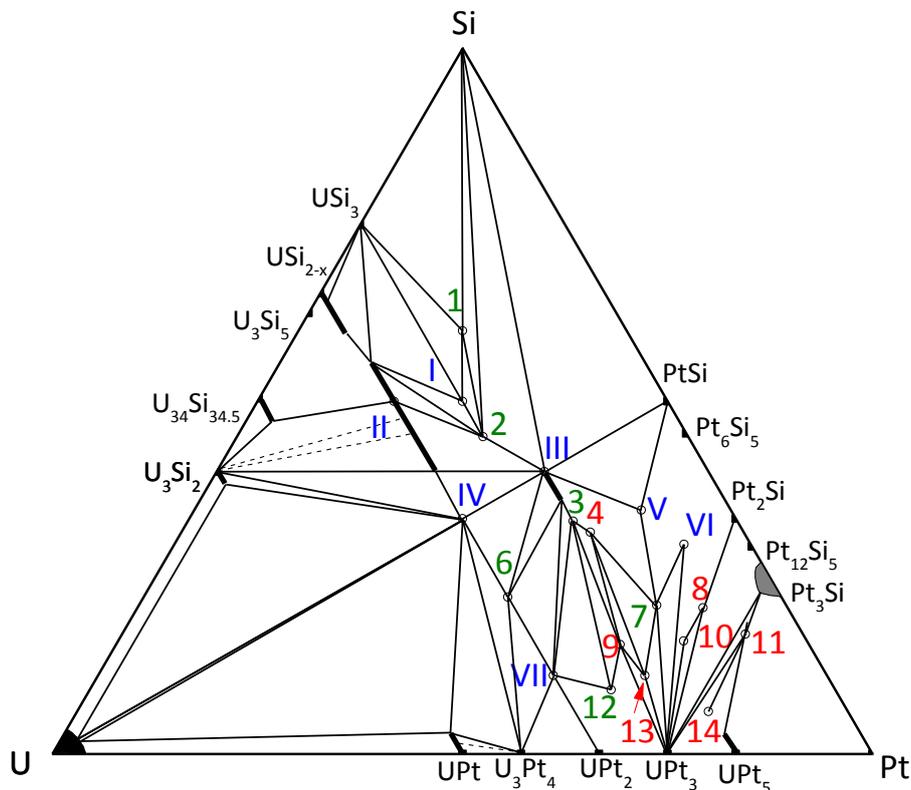


Figure 27: ébauche de la section isotherme à 900°C du système ternaire U-Pt-Si. Les phases ternaires sont identifiées par des numéros, en chiffres romains bleus pour celles répertoriées dans la littérature ; en chiffres arabes verts pour les phases nouvelles ayant été pleinement caractérisées et en chiffres arabes rouges pour celles identifiées par leur composition élémentaire. Une zone liquide est également représentée en gris, à proximité de l'axe Pt-Si.

**Tableau 15: compositions élémentaires en at.% des différentes phases ternaires dans le système U-Pt-Si. Celles reportées dans la littérature sont numérotées en chiffres latins et celles caractérisées durant cette étude en chiffres arabes.**

Composition élémentaire (MEB-EDS)	Numéro d'identification et formule chimique	Composition élémentaire (MEB-EDS)	Numéro d'identification et formule chimique
25U-25Pt-50Si	I UPtSi <sub>2</sub>	33U-56Pt-11Si	VII U <sub>3</sub> Pt <sub>5</sub> Si
34U-11Pt-55Si à 33U-26Pt-41Si	II solution solide « U <sub>2</sub> PtSi <sub>3</sub> »	20U-20Pt-60Si	1 UPtSi <sub>3</sub>
		25U-30Pt-45Si	2 U <sub>3</sub> Pt <sub>4</sub> Si <sub>6</sub>
21U-39Pt-41Si à 21U-44Pt-35Si	III UPt <sub>2</sub> Si <sub>2</sub>	23U-46Pt-31Si	3 U <sub>3</sub> Pt <sub>6</sub> Si <sub>4</sub>
33U-34Pt-33Si	IV UPtSi	33U-44Pt-22Si	6 U <sub>3</sub> Pt <sub>4</sub> Si <sub>2</sub>
11U-54Pt-35Si	V U <sub>6</sub> Pt <sub>30</sub> Si <sub>19</sub>	17U-64Pt-20Si	7 U <sub>3</sub> Pt <sub>12</sub> Si <sub>4</sub>
8U-62Pt-30Si	VI U <sub>3</sub> Pt <sub>23</sub> Si <sub>11</sub>	27U-64Pt-9Si	12 U <sub>3</sub> Pt <sub>7</sub> Si

**Tableau 16 : composition élémentaire en at.% obtenue par analyses MEB-EDS des phases ternaires observées mais de structure inconnue à la fin de mon étude.**

Composition élémentaire (MEB-EDS)	Numéro d'identification	Composition élémentaire (MEB-EDS)	Numéro d'identification
19U-50Pt-31Si	4	15U-69Pt-16Si	10
16U-54Pt-30Si	5 *	7U-76Pt-17Si	11
10U-69Pt-21Si	8	22U-67Pt-11Si	13
23U-62Pt-15Si	9	17U-77Pt-6Si	14

\* Composé observé sur des échantillons recuits à plus haute température

Les domaines d'homogénéité des éléments constitutifs ont été déterminés pour l'uranium et le silicium, confirmant pour ce dernier l'absence de solubilité en U et en Pt. Les mesures pour l'uranium montrent une solubilité en platine de 4,1 % et en silicium de 3,5 %. Ces solubilités sont en accord avec celles établies dans les systèmes binaires U-Pt (Park & Fickle, 1960) et U-Si (Berche *et al.*, 2009).

Pour les composés binaires du système U-Si, des extensions dans le domaine ternaire sont observées pour U<sub>3</sub>Si<sub>2</sub>, U<sub>34</sub>Si<sub>34.5</sub> et USi<sub>2-x</sub> de structure ThSi<sub>2</sub> qui accommodent

respectivement 2,0, 3,6 et 6,1 at.% de platine. Les mesures EDS pour ces phases indiquent une teneur constante en uranium indiquant une substitution sur les sites des atomes de silicium. Un affinement Rietveld effectué pour un échantillon de composition 34U-5Pt-61Si et dont le diagramme de diffraction s'indexe grâce à la structure d' $USi_{1.88}$  confirme une telle substitution pour 5 % de platine sur le site  $8e$  du groupe d'espace  $I4_1/amd$ . Au cours de cette étude, le composé  $U_3Si_5$  de structure  $AlB_2$  lacunaire n'a pas été observé.

Concernant les phases binaires du système U-Pt, des solubilités de 3,2 at.% de silicium dans UPt et de 2,9 at.% de silicium dans  $UPt_5$  ont été observées, ces valeurs n'ont pas pu être appuyées par des affinements Rietveld. Aucune solubilité n'a été observée pour  $U_3Pt_4$ ,  $UPt_2$  ou  $UPt_3$ .

Dans le système Pt-Si, seuls les binaires PtSi,  $Pt_2Si$  et  $Pt_3Si$  ont été observés lors des études préliminaires effectuées par Jean-Noël Chotard (Chotard, 2003). Ces composés ne présentent pas de solubilités en uranium. À la température de 900 °C, les billes de composition proche de  $Pt_3Si$  présentent un aspect fondu après recuit, confirmant la fusion de cette phase en dessous de 900 °C.

Les relations d'équilibres dans le diagramme vont être décrites selon trois zones de composition :

- La zone riche en uranium délimitée par un triangle U- $USi_{2-x}$ - $UPt_2$
- La zone riche en silicium délimitée par un quadrilatère Si-PtSi- $UPtSi$ - $USi_{2-x}$
- La zone riche en platine délimitée par un quadrilatère Pt-PtSi- $UPtSi$ - $UPt_2$

#### **a. Zone riche en uranium**

Aucun composé ternaire ne se forme pour une teneur en U supérieure à 34 %. Cette zone du diagramme de phases est caractérisée par deux domaines triphasés entre U,  $UPtSi$  et les composés binaires  $U_3Si_2$  et UPt. Aucun équilibre n'est observé entre les binaires du système U-Si et les binaires du système U-Pt.

## b. Zone riche en silicium

Six phases ternaires sont observées dans ce domaine :  $UPtSi_2$  (I),  $UPt_2Si_2$  (III),  $UPtSi$  (IV) et  $U_2PtSi_3$  (II) déjà connues et dont les types structuraux sont confirmés dans cette étude, et les nouveaux intermétalliques  $UPtSi_3$  (1) et  $U_3Pt_4Si_6$  (2). Deux solutions solides intermédiaires sont observées pour les composés  $U_2Pt_{1+x}Si_{3-x}$  et  $UPt_{2+x}Si_{2-x}$ , ayant comme domaine d'existence,  $-0,33 < x < 1,42$  et  $0 < x < 0,21$  à 900 °C, respectivement. Toutes les autres phases ternaires ne présentent pas de domaine d'homogénéité détectable et sont donc à considérer comme des composés définis à la température d'étude.

Un eutectique de composition 10U-10Pt-80Si est observé, mais sans que sa température de fusion ne soit déterminée. Toutefois, la disparition partielle de la microstructure eutectique observée entre les échantillons bruts d'arc (figure 28(a)) et recuits à 900 °C (figure 28(b)) suggèrent que le plateau eutectique est situé à une température plus élevée que cette dernière.

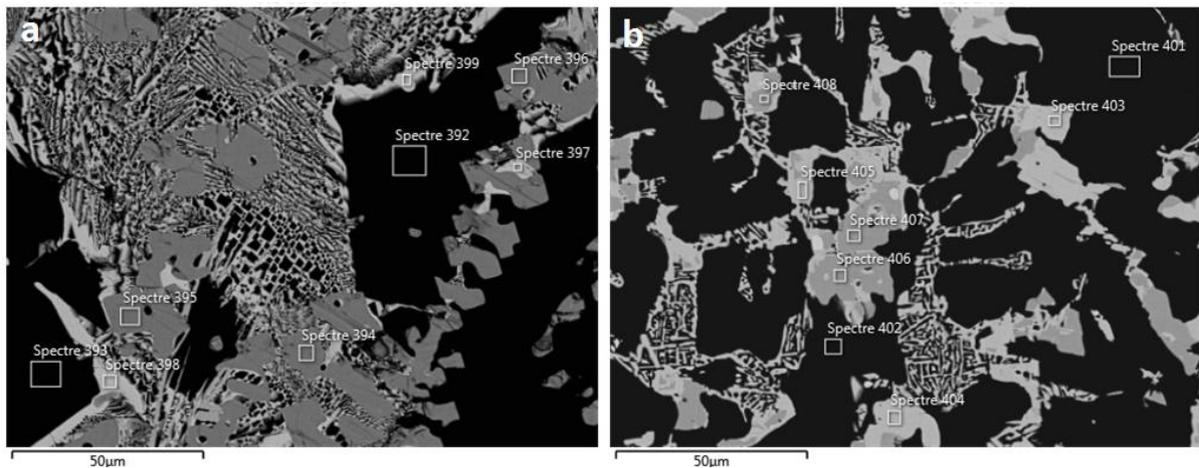


Figure 28 : clichés MEB en électrons rétrodiffusés d'un échantillon de composition 9U-8Pt-83Si brut d'arc (a) et recuit à 900°C pendant 10 jours (b). le silicium est visible en noir,  $USi_3$  en gris moyen. La phase gris clair est de composition 25U-31Pt-44Si (a) ou 21U-21Pt-58Si (b), correspondant respectivement à  $U_3Pt_4Si_6$  et  $UPtSi_3$ .

### i. $UPtSi_3$ (1)

Une phase de composition 20U-20Pt-60Si présentant un diagramme de DRX compatible avec la structure-type  $SmNiGe_3$  (groupe d'espace  $Cmmm$ , n° 65) avec pour paramètres de maille  $a = 4,051 \text{ \AA}$ ,  $b = 21,390 \text{ \AA}$  et  $c = 4,048 \text{ \AA}$  est observée en équilibre avec Si,  $USi_3$ ,  $U_3Pt_4Si_6$  et  $UPtSi_2$ . Des essais de recuit en four HF confirment sa stabilité jusqu'à une température de 1380 °C. Bien qu'observée sur des échantillons bruts d'arc, ce fut toujours de façon minoritaire et en présence d' $USi_3$ , Si et la phase  $U_3Pt_4Si_6$  (figure 28(a)). Ceci pourrait

indiquer qu'elle se forme de manière péritectique mais plus vraisemblablement de manière peritectoïde à partir de deux ou de trois de ces phases à l'état solide.

ii. UPtSi<sub>2</sub> (1)

En accord avec les données de la littérature (Sato *et al.*, 1992), un composé UPtSi<sub>2</sub> de structure CeNiSi<sub>2</sub> (groupe d'espace *Cmcm*, n° 63) ayant pour paramètres de maille  $a = 4,141 \text{ \AA}$ ,  $b = 16,521 \text{ \AA}$  et  $c = 4,183 \text{ \AA}$  est observé en équilibre avec USi<sub>3</sub>, UPtSi<sub>3</sub>, U<sub>3</sub>Pt<sub>4</sub>Si<sub>6</sub>, et U<sub>2</sub>Pt<sub>0,67</sub>Si<sub>3,33</sub>. UPtSi<sub>2</sub> est observé sur des échantillons bruts d'arc impliquant une formation à partir du liquide. Elle ne se décompose pas en dessous de 1400 °C.

iii. U<sub>3</sub>Pt<sub>4</sub>Si<sub>6</sub> (2)

Une phase de composition 25U-30Pt-45Si cristallisant dans une maille monoclinique de groupe d'espace *Pm* (n°6) et de paramètres de maille  $a = 8,474 \text{ \AA}$ ,  $b = 4,245 \text{ \AA}$ ,  $c = 12,973 \text{ \AA}$  et  $\beta = 99,4^\circ$  a été observée. Les détails de sa résolution structurale seront présentés à la sous-section V.D.3). Elle est en équilibre avec Si, UPtSi<sub>3</sub>, UPt<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>, U<sub>2</sub>Pt<sub>0,67</sub>Si<sub>3,33</sub> et UPtSi<sub>2</sub>. En l'état actuel de l'avancement de la détermination de la section isotherme, elle est engagée dans une zone quadrilatérale avec UPt<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> et la solution solide U<sub>2</sub>Pt<sub>1+x</sub>Si<sub>3-x</sub> obligeant à considérer une conode avec la limite riche en Pt de cette solution solide. La phase U<sub>3</sub>Pt<sub>4</sub>Si<sub>6</sub> est systématiquement observée sur des échantillons bruts d'arc comme illustré sur la figure 29, elle se présente sous la forme de dendrites aciculaires laissant supposer une solidification congruente.

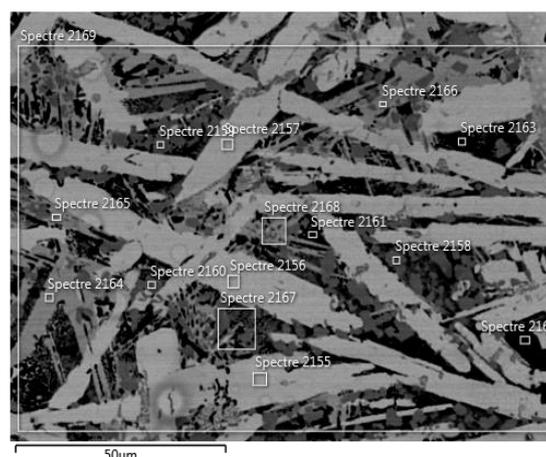


Figure 29 : image MEB en électrons rétrodiffusés d'un échantillon brut d'arc de composition 20U-18Pt-61Si. La phase noire est du silicium, le phase gris foncé est USi<sub>3</sub>, les larges zones en grisclair correspondent à U<sub>3</sub>Pt<sub>4</sub>Si<sub>6</sub>.

L'image MEB en électrons rétrodiffusés (figure 30(a)) d'un échantillon  $U_3Pt_4Si_6$  recuit à  $900^\circ C$  pendant 3 mois montre une microstructure homogène de composition 27U-30Pt-42Si, légèrement plus pauvre en silicium qu'attendue. Le cliché de diffraction sur poudre s'indexe par la méthode de Le Bail à l'aide du groupe d'espace et des paramètres de maille indiqués ci-dessus. Un cliché de microscopie électronique à transmission haute résolution (figure 30(b)) du même échantillon révèle un enchainement de domaines cristallins maclés à une échelle nanoscopique. Ceci explique les difficultés pour obtenir des monocristaux de qualité convenable pour la résolution structurale.

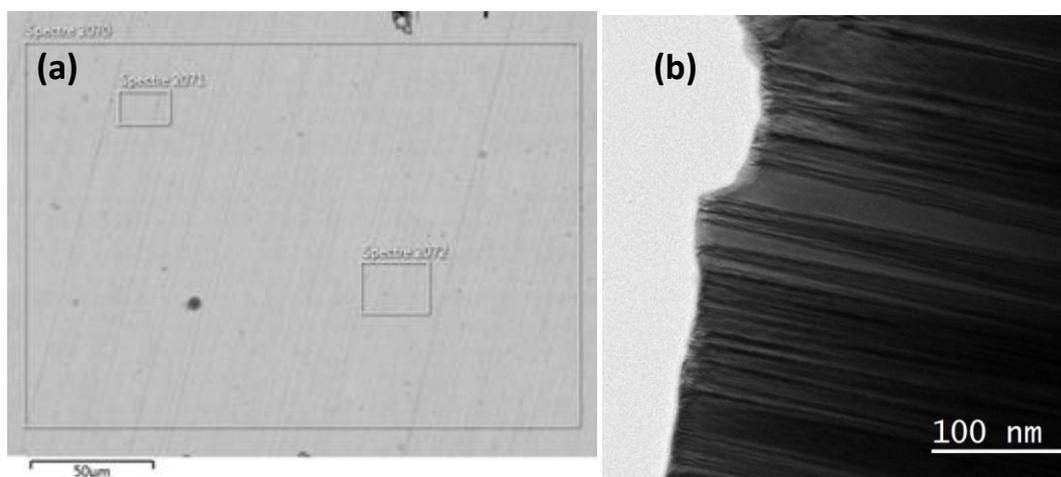


Figure 30 : (a) cliché MEB en électrons rétrodiffusés et (b) cliché MET en champ clair d'un échantillon polyphasé contenant des domaines d' $U_3Pt_4Si_6$ .

iv.  $U_2Pt_{1+x}Si_{3-x}$   $-0.33 < x < 1.42$  (II)

En accord avec les travaux de (Sato *et al.*, 1991) une phase de structure  $AlB_2$  (groupe d'espace  $P6/mmm$ , n°191) se forme. Elle est stable sur un domaine de composition variant de 34U-11Pt-55Si à 33U-26Pt-50Si, suggérant une solution solide  $U_2Pt_{1+x}Si_{3-x}$  avec  $-0,33 < x < 1,42$ . (Chotard, 2003). L'affinement Rietveld d'un échantillon de composition nominale 35U-11Pt-55Si confirme une occupation partielle du site  $2d$  par le platine et le silicium avec des occupations de 0,183(8) et 0,817(8) respectivement. Les relations d'équilibre de cette phase avec les binaires U-Si, et en particulier avec USi ( $U_{34}Si_{34,5}$ ), restent à mieux préciser.

v.  $UPt_{2+x}Si_{2-x}$ ,  $0 < x < 0.21$  (III)

Mon étude confirme la formation de la phase  $UPt_2Si_2$  adoptant le type structural  $CaBe_2Ge_2$  ( $P4/nmm$ , n°129) (Heibel & Rogl, 1985) et indique sa stabilité jusqu'à la composition  $UPt_{2,21}Si_{1,79}$ . Sa présence dans de nombreux échantillons recuits, ayant même une composition initiale éloignée de cette zone du triangle de Gibbs et conduisant alors à des analyses avec 4 phases en présence, suggère qu' $UPt_2Si_2$  possède un domaine de cristallisation primaire étendu.

vi.  $UPtSi$  (IV)

La formation de la phase  $UPtSi$  est confirmée dès l'état brut d'arc. Elle ne présente pas de domaine d'homogénéité détectable à 900°C. L'absence de raies de surstructure sur les diagrammes de diffraction X confirme la structure type  $KHg_2$  ( $Imma$ , n°74) avec des paramètres de maille  $a = 4,244 \text{ \AA}$ ,  $b = 7,225 \text{ \AA}$ ,  $c = 7,342 \text{ \AA}$ .

**c. Zone riche en platine**

Cette zone du diagramme de phases est la plus riche en composés ternaires : elle en compte 15 (dont 3 seulement étaient reportées dans la littérature au début de mon étude). Les structures cristallographiques de quatre des quatorze phases ternaires découvertes ont été établies, et seront exposées dans la sous-section V.D.3).

i.  $U_3Pt_6Si_4$  (3)

Une phase de composition 23U-46Pt-31Si a été observée par analyse MEB-EDS. Elle cristallise dans le groupe d'espace orthorhombique  $Pnma$  (n°63), avec des paramètres  $a = 15,143 \text{ \AA}$ ,  $b = 4,156 \text{ \AA}$  et  $c = 14,772 \text{ \AA}$ . Sa structure est originale, et sera présentée à la sous-section V.D.3). Elle est présente dès la solidification du liquide comme illustré sur la figure 31, qui présente la microstructure d'un échantillon 25U-45Pt-30Si. Sa localisation à l'interface de la phase  $UPt_2Si_2$  qui cristallise sous la forme de dendrites primaires (aiguilles en gris sombre) et de zones claires pouvant correspondre à un mélange intime de deux phases (très certainement un eutectique  $U_3Pt_4Si_2$  et  $U_3Pt_5Si$ ) suggère un mode de formation péritectique.  $U_3Pt_6Si_4$  est en équilibre avec les phases  $U_3Pt_5Si$ ,  $UPt_{2,21}Si_{1,79}$ ,  $U_3Pt_7Si$ , 23U-62Pt-15Si (9) et 19U-50Pt-31Si (4).

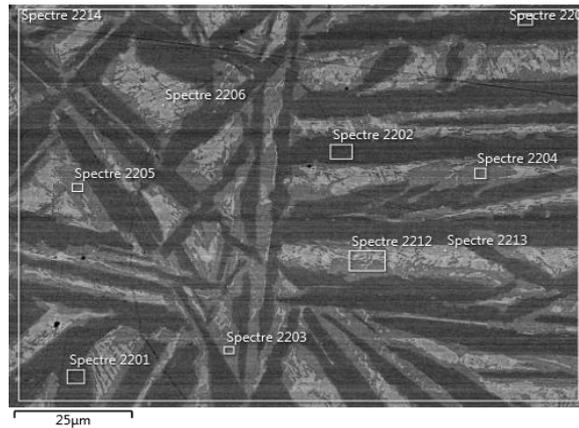


Figure 31 : clichés MEB en électrons rétrodiffusés d'un échantillon brut d'arc de composition 25U-45Pt-30Si. (a) Echantillon brut d'arc : la phase la plus foncée est  $UPt_{2+x}Si_{2-x}$  avec  $x=0,21$ , le phase gris moyen est  $U_3Pt_6Si_4$  et la zone la plus claire aurait une composition proche de 34U-48Pt-18Si.

ii. 19U-50Pt-31Si (4)

La formation d'une phase ayant cette composition est avérée sur plusieurs échantillons traités thermiquement à 900°C, comme illustré sur la figure 32, où la matrice en gris moyen est de composition 19U-50Pt-31Si. Elle est en équilibre avec  $U_3Pt_6Si_4$ , 23U-62Pt-15Si (9), 22U-67Pt-11Si (13) et  $U_3Pt_{12}Si_4$ . Aucun échantillon monophasé, ou contenant des phases secondaires connues n'a pu être obtenu, et ce malgré des recuits à 900 °C de 15 à 30 jours et des recuits à 1200 °C de 6 h en four à induction. En conséquence, aucune tentative d'analyse structurale n'a été entreprise.

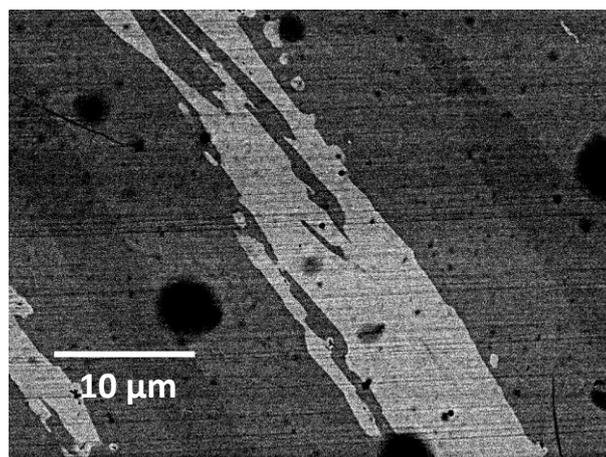


Figure 32 : clichés MEB en électrons rétrodiffusés d'un échantillon recuit de composition 22U-49Pt-31Si recuit à 900 °C. La phase la plus foncée est  $U_3Pt_6Si_4$ , le phase gris moyen est de composition 19U-50Pt-31Si et la plus claire de composition 23U-62Pt-15Si (9).

iii.  $U_6Pt_{30}Si_{19}$  (V)

En accord avec la littérature (Chotard *et al.*, 2006), une phase de composition 11U-54Pt-35Si et de structure  $Eu_6Rh_{30}As_{19}$  ( $P6_3/m$ , n°176) avec des paramètres  $a = 15,937 \text{ \AA}$  et  $c = 3,9874 \text{ \AA}$  a été observée. Elle est en équilibre avec  $UPt_2Si_2$  et PtSi, et a été observée sur des échantillons biphasés avec  $U_3Pt_{12}Si_4$ . Elle est présente aussi bien sur des échantillons recuits que bruts d'arc. L'analyse des microstructures correspondantes ne permet pas d'émettre des hypothèses sur son mode de formation.

iv.  $U_3Pt_{23}Si_{11}$  (VI)

En accord avec la littérature (Chotard *et al.*, 2006), une phase de composition 8U-62Pt-30Si et de structure  $Ce_3Pt_{23}Si_{11}$  ( $Fm\bar{3}m$ , n°225) avec un paramètre  $a = 16,834 \text{ \AA}$  a été observée. Elle est en équilibre avec  $U_3Pt_{12}Si_4$  et  $UPt_3$ . Aucune hypothèse sur son mode de formation ne peut être émise en l'état actuel de mes recherches.

v.  $U_3Pt_4Si_2$  (6)

Une phase de composition 33U-44Pt-22Si a été observée sur des échantillons bruts d'arc et recuits à des températures allant de 800°C à 1300°C. Son diagramme de diffraction sur poudre s'indexe parfaitement à l'aide d'une phase de structure  $KHg_2$  et de paramètres de maille  $a = 4,328 \text{ \AA}$ ,  $b = 6,8914 \text{ \AA}$  et  $c = 7,5723 \text{ \AA}$ . La possibilité d'une solution solide d' $UPtSi$ , dans laquelle le silicium présent sur le site mixte Pt/Si *8e* serait progressivement remplacé par du platine a été initialement envisagée. Toutefois, une série d'échantillons de formule  $U_1Pt_{1+x}Si_{1-x}$   $0 < x < 0,33$  montre clairement l'existence de deux phases en équilibre à 900°C de compositions 33U-33Pt-34Si et 33U-44Pt-22Si (figure 33(a)). L'affinement des paramètres de maille de ces deux phases par la méthode de Le Bail (figure 33(b)), que ce soit avant ou après recuit à des températures jusque 1300 °C, indiquent qu'ils varient peu pour une composition donnée (tableau 17), et confirmant l'existence simultanée de ces deux phases de type  $KHg_2$ . L'obtention d' $U_3Pt_4Si_2$  et  $UPtSi$  dès la fusion à l'arc laisse penser à une formation à partir de liquide de ces deux phases, soit de façon congruente, soit résultant d'une démixtion liée à un gap de miscibilité dans une solution solide homogène à haute température.

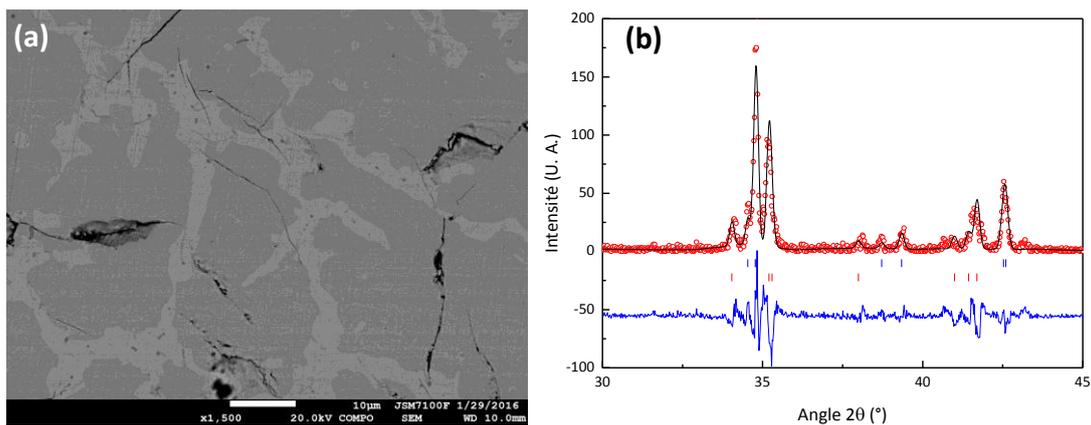


Figure 33 : (a) image MEB en électrons rétrodiffusés d'un échantillon de composition initiale 35U-34Pt-31Si recuit à 900°C durant 1 mois. La phase claire a une composition 33U-44Pt-22Si qui correspond à  $U_3Pt_4Si_2$ , la phase foncée à une composition 33U-33Pt-34Si qui correspond à  $UPtSi$ . (b) Agrandissement entre 30 et 45 ° du diagramme de diffraction des rayons X du même échantillon, indexé par la méthode de Le Bail. Les données expérimentales sont représentées par les cercles rouges, le diagramme calculé par la ligne noire, la différence entre les deux par la ligne bleue et les positions des réflexions par les traits verticaux bleus ( $UPtSi$ ) et rouge ( $U_3Pt_4Si_2$ )

Tableau 17 : paramètres de maille des phases  $UPtSi$  et  $U_3Pt_4Si_2$  de structure  $KHg_2$  dans des échantillons bruts d'arc de compositions intermédiaires. Les compositions élémentaires correspondent aux analyses globales de la surface des échantillons.

Composition MEB-EDS	Paramètres de maille $UPtSi$			Paramètres de maille $U_3Pt_4Si_2$		
	$a$ (Å)	$b$ (Å)	$c$ (Å)	$a$ (Å)	$b$ (Å)	$c$ (Å)
35U-34Pt-31Si	4,2416(3)	7,2259(4)	7,3646(6)	4,3282(4)	6,8835(5)	7,5690(6)
35U-38Pt-27Si	4,2418(4)	7,2230(5)	7,3627(8)	4,3289(4)	6,8992(6)	7,5574(7)
35U-39Pt-26Si	4,2475(3)	7,2289(7)	7,3679(9)	4,3267(4)	6,8923(7)	7,5494(6)
35U-40Pt-25Si	4,2409(5)	7,2375(8)	7,3682(12)	4,3383(5)	6,8991(10)	7,5684(9)

L'enrichissement en Pt a un effet anisotrope sur les paramètres de maille avec une contraction selon l'axe  $b$  et une augmentation dans le plan  $(a,c)$  dont l'origine serait liée à l'augmentation des distances interatomiques Pt-Si (2,45 Å) vers Pt-Pt (2,85 Å).

vi.  $U_3Pt_{12}Si_4$  (7)

Une phase de composition 17U-69Pt-21Si et de structure anti- $Gd_3Ru_4Al_{12}$  ( $P6_3/mmc$ , n°194) de paramètres de maille  $a = 8,727$  Å et  $c = 9,339$  Å a été observée sur des échantillons bruts d'arc et ceux recuits à 900°C. Un traitement thermique jusque 1400 °C entraîne la fusion de l'échantillon. L'affinement structural sera présenté en sous-section V.D.3. Elle est en équilibre avec  $U_3Pt_{23}Si_{11}$ ,  $UPt_3$ , 22U-67Pt-11Si (13) et

19U-50Pt-31Si (4). Des échantillons biphasés ont également permis de tracer une ligne d'équilibres vers  $U_6Pt_{30}Si_{19}$ . Un équilibre avec 16U-54Pt-30Si (5) a également été observé à 1200°C et jugée comme stable à plus basse température (voir figure 27).

vii. 10U-69Pt-21Si (8)

Cette composition a été observée sur des échantillons recuits à 900 °C en équilibre avec  $UPt_3$  et une phase inconnue de composition 15U-69Pt-16Si (10) (figure 34). Une ligne d'équilibre a également pu être tracée avec  $Pt_2Si$ . Des essais d'obtention par recuits en four à induction à 1300 °C n'ont pas permis d'obtenir d'échantillons monophasés ou ne contenant que des phases secondaires connues permettant de tenter une analyse structurale.

viii. 23U-62Pt-15Si (9)

Une phase de cette composition a été observée sur des échantillons recuits à 900 °C en équilibre avec  $U_3Pt_6Si_4$ , 19U-50Pt-31Si (4), 22U-67Pt-11Si (13),  $UPt_3$  et  $U_3Pt_7Si$ . Elle n'apparaît plus sur des recuits à plus haute température suggérant une décomposition au-delà de la température de 900 °C.

ix. 15U-69Pt-16Si (10)

Une phase de cette composition a été observée sur des échantillons recuits à 900 °C en présence de la phase 10U-69Pt-21Si (8) et  $UPt_3$ . Elle n'est pas observée lors de recuits à des températures de 1200 °C.

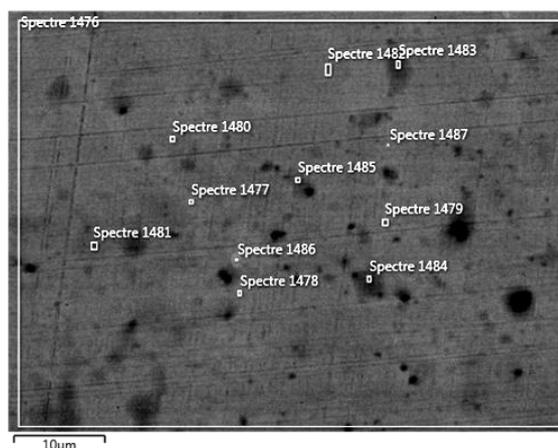


Figure 34: image MEB en électrons rétrodiffusés d'un échantillon de composition initiale 10U-10Pt-20Si recuit à 900°C durant 2 semaines. La phase foncée a une composition 15U-69Pt-16Si, la phase intermédiaire a une composition 11U-70Pt-19Si (8) et la plus claire est de composition 24U-76Pt, correspondant à  $UPt_3$ .

x. 7U-76Pt-17Si (11)

Elle a été observée sur un échantillon de composition initiale 10U-80Pt-10Si recuit à 900 °C durant 1 mois, en équilibre avec 17U-76Pt-6Si (14).

xi.  $U_3Pt_5Si$  (VII)

Conformément à ce qui a été annoncé par (Chotard *et al.*, 2006), une phase de composition 33U-56Pt-11Si de structure orthorhombique (groupe d'espace *Imma*, n°74) et de paramètres de maille  $a = 7,173 \text{ \AA}$ ,  $b = 12,967 \text{ \AA}$  et  $c = 7,3578 \text{ \AA}$  a été observée sur des échantillons, qu'ils soient bruts d'arc ou recuits à des températures inférieures à 900 °C. Les analyses MEB-EDS indiquent qu'elle est en équilibre avec  $U_3Pt_6Si_4$ ,  $U_3Pt_7Si$ ,  $U_3Pt_4$ ,  $U_3Pt_4Si_2$ , et la limite riche en Pt de  $UPt_2Si_2$ . Un échantillon biphasé a également donné une relation d'équilibre avec  $UPt_2$ .

xii.  $U_3Pt_7Si$  (12)

Une phase de composition 27U-64Pt-09Si de symétrie orthorhombique (groupe d'espace *Immm*, n°71) et de paramètres de maille  $a = 4,815 \text{ \AA}$ ,  $b = 5,686 \text{ \AA}$  et  $c = 14,708 \text{ \AA}$  a été observée sur des échantillons bruts d'arc et recuits jusqu'à 1250 °C. La résolution de ce nouveau type structural sera développée à la sous-section V.D.3).  $U_3Pt_7Si$  a été observé en équilibre avec  $U_3Pt_5Si$ ,  $U_3Pt_6Si_4$  et 33U-50Pt-17Si (9). Les relations d'équilibres avec l'axe U-Pt n'ont pas été établies. L'observation d'un échantillon 24U-62Pt-13Si à l'état brut d'arc (figure 35) montre que la phase  $U_3Pt_7Si$  entoure largement les grains  $UPt_3$  suggérant une formation par une réaction péritectique impliquant ce binaire.

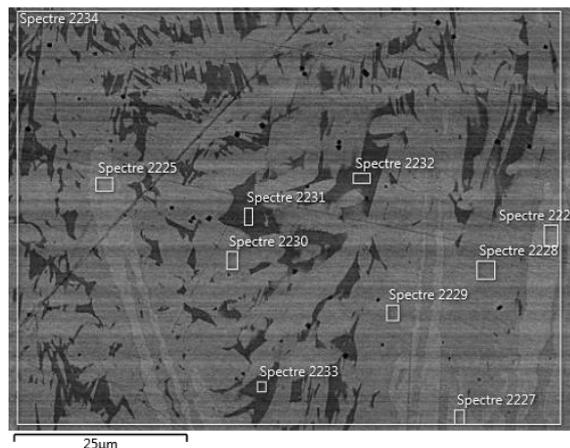


Figure 35 : image MEB en électrons rétrodiffusés d'un échantillon de composition 24U-62Pt-13Si brut d'arc. La phase claire correspond à  $UPt_3$ , la phase étendue en gris moyen correspond à  $U_3Pt_7Si$  et la phase en gris foncé correspond à  $U_3Pt_6Si_4$ .

xiii. 22U-67Pt-11Si (13)

Cette composition a été observée sur de nombreux échantillons recuits jusqu'à des températures de 1200 °C, mais toujours avec une grande quantité de phases secondaires. Elle a été observée en équilibre avec  $UPt_3$ , 23U-62Pt-15Si (9), 19U-50Pt-31Si (4) et  $U_3Pt_{12}Si_4$ .

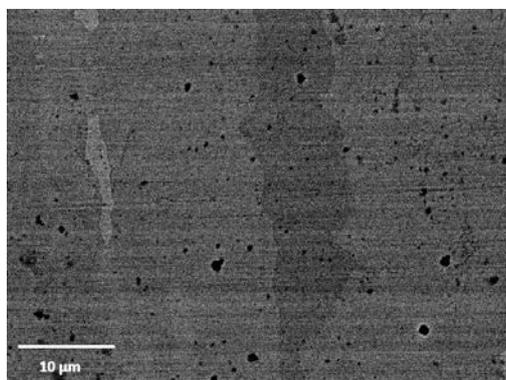


Figure 36 : image MEB en électrons rétrodiffusés d'un échantillon de composition 23U-67Pt-10Si recuit à 900 °C durant 10 jours. La phase claire correspond à  $UPt_3$ , la phase étendue en gris moyen est de composition 22U-67Pt-11Si et correspond à 13 et la phase en gris foncé correspond à 23U-62Pt-15Si, soit la phase 9.

xiv. 17U-77Pt-06Si(14)

Cette composition n'a été observée que dans des échantillons recuits à des températures inférieures à 1000 °C comportant également une composition 7U-76Pt-17Si (11).

**d. Phase observée à haute température.**

i. 16U-54Pt-30Si(5)

Une phase d'une telle composition a été observée sur les clichés MEB-EDS d'échantillons recuits à 1300°C durant 6 à 10 heures en four à induction. Elle correspond aux zones en gris moyen sur le cliché MEB présenté en figure 37.

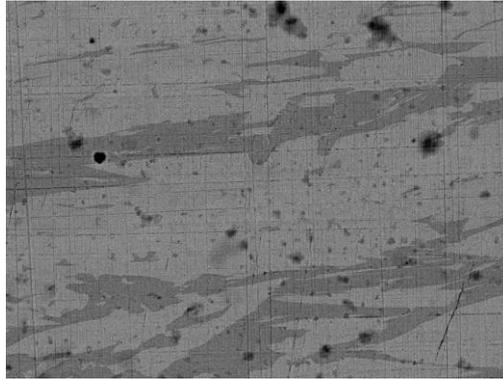


Figure 37: cliché MEB en électrons rétrodiffusés d'un échantillon de composition 21U-61Pt-18Si recuit à 1300 °C durant 6 h. La phase la plus claire est de composition 22U-66Pt-12Si, la phase intermédiaire est de composition 27U-64Pt-9Si ( $U_3Pt_7Si$ ), et la plus foncée est de composition 16U-54Pt-30Si.

#### e. Conclusion sur la section isotherme du diagramme ternaire U-Pt-Si

Aux sept phases connues de la littérature dans le système U-Pt-Si, nos travaux ont montré l'existence d'au moins 14 nouvelles phases intermédiaires. Seules deux solutions solides intermédiaires sont observées pour les composés ternaires  $U_2Pt_{1+x}Si_{3-x}$  et  $UPt_{2+x}Si_{2-x}$ , ayant comme domaine d'existence,  $-0,33 < x < 1,42$  et  $0 < x < 0,21$  respectivement. Toutes les autres phases ternaires ne présentent pas de domaine d'homogénéité détectable et sont donc à considérer comme des composés définis.

Pour six d'entre elles, les propriétés structurales et physiques ont été mesurées et seront présentées dans la section suivante. Néanmoins, les analyses précises des nombreux échantillons ont permis de recouper les données sur la formation des huit autres phases.

Également les observations de nombreux échantillons ont permis de tracer un certain nombre de lignes d'équilibres et d'évaluer les domaines d'homogénéité. Toutefois, en raison du grand nombre de phases et de leur caractère réfractaire, l'équilibre thermodynamique n'a pas toujours été atteint en dépit de recuits prolongés allant jusqu'à plusieurs mois dans certains cas. L'évaluation de la section isotherme complète à 900°C du diagramme de phases U-Pt-Si reste à poursuivre. En particulier, pour déterminer les relations de phases impliquant l'axe binaire Pt-Si et dans la zone riche en Pt. Certaines extensions binaires sur les axes U-Si et U-Pt sont aussi à préciser.

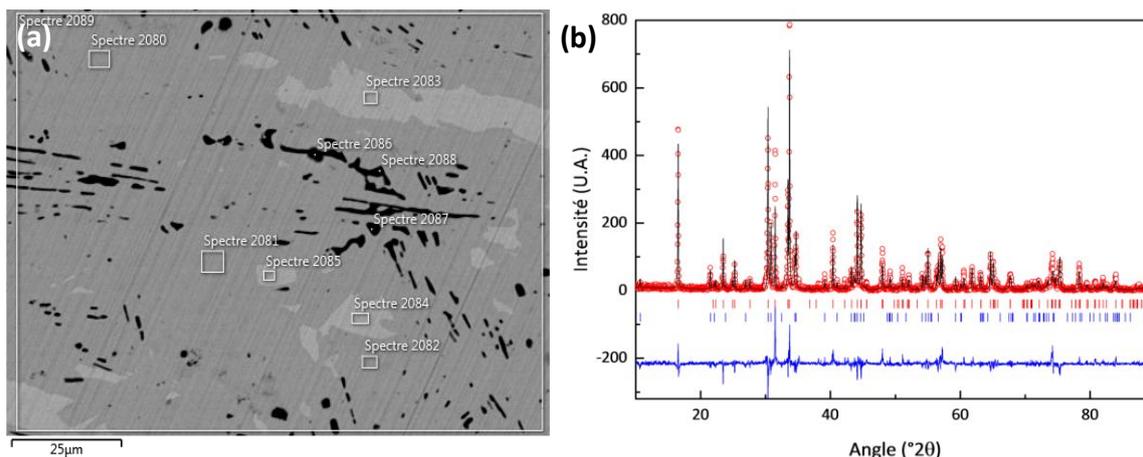
### **3) Structure et propriétés électroniques d'intermétalliques U-Pt-Si**

Cette sous-section décrit les propriétés structurales et physiques des phases intermédiaires  $\text{UPtSi}_3$ ,  $\text{U}_3\text{Pt}_4\text{Si}_6$ ,  $\text{U}_3\text{Pt}_6\text{Si}_4$ ,  $\text{U}_3\text{Pt}_{12}\text{Si}_4$ ,  $\text{U}_3\text{Pt}_4\text{Si}_2$  et  $\text{U}_3\text{Pt}_7\text{Si}$ . Pour chaque phase, les caractérisations s'organisent en (i) l'affinement structural, (ii) la description de la structure cristalline et (iii) les résultats des mesures physiques. Enfin, une comparaison des propriétés des différentes phases étudiées sera présentée.

#### **a. $\text{UPtSi}_3$ – (1)**

##### *i. Affinement structural*

Les échantillons contenant les teneurs les plus élevées en  $\text{UPtSi}_3$  ont été obtenus pour des pions de composition initiale 20U-20Pt-60Si recuits pendant trois mois à 900°C, et dont l'analyse MEB-EDS (figure 38(a)) révèle la présence d'une majorité d' $\text{UPtSi}_3$ , ainsi que d' $\text{UPtSi}_2$  et Si comme impuretés. L'affinement structural a été mené par la méthode de Rietveld à partir de données de diffraction X (figure 38(b)), collectées sur poudre dans les mêmes conditions que pour  $\text{U}_3\text{Pt}_4$  (voir V.C.2.). En plus de la phase  $\text{UPtSi}_3$  majoritairement présente, la phase secondaire  $\text{UPtSi}_2$  a été prise en compte par la méthode de Le Bail. Aucun des pics de diffraction ne correspondant au silicium n'a été observé. Les données de l'affinement par la méthode de Rietveld sont reportées dans le tableau 18. Les valeurs élevées des facteurs de mérite sont expliquées par un rapport signal sur bruit défavorable malgré un temps de comptage de 6 heures. La microabsorption a été prise en compte à l'aide du modèle d'Hermann développé par (Pitschke *et al.*, 1993), en utilisant les paramètres obtenus au laboratoire dans le système U-Co-Ge ( $P_0 = 0$ ,  $C_p = 1,5265$ ,  $\tau = 0,1454$ ). L'orientation préférentielle n'a pas été prise en compte.



**Figure 38 : (a) Cliché MEB en électrons rétrodiffusés du même échantillon dont l'analyse EDS indique que la phase noire est du silicium, celle en gris moyen  $UPTi_3$  et celle en gris claire  $UPTi_2$ . (b) Diffractogramme X d'un échantillon de composition initiale 20U-20Pt-60Si recuit à  $900^\circ C$  affiné par méthode de Rietveld. Et présentant es intensités observées (ronds rouges), calculées (ligne noire) et la différence entre les deux (ligne bleue). L'indexation des phases correspond à  $UPTi_3$  (tirets rouges) et  $UPTi_2$  (tirets bleus)**

Les pics de diffraction de la phase  $UPTi_3$  sont bien indexés par une structure orthorhombique (groupe d'espace  $Cmmm$ , n° 65) du type  $SmNiGe_3$  (Gladyshevskii *et al.*, 1985) (tableau 18), qui a servi de modèle initial. L'affinement des positions atomiques conduit aux valeurs rassemblées dans le tableau 19. L'agitation thermique a été traitée de manière isotrope. En accord avec les analyses EDS, le taux occupation des sites a été fixé à 1.

Devant la difficulté d'obtention d'échantillons de qualité suffisante pour une détermination expérimentale des positions atomiques, une approche calculatoire a été envisagée. En partant du modèle publié pour  $SmNiGe_3$ , les coordonnées atomiques ont été optimisées par Małgorzata Samsel-Czekąła de l'InTiBS (Wrocław) par calcul DFT (density functional theory) en se plaçant dans l'approximation des gradients généralisés (GGA). Les résultats préliminaires obtenus ne diffèrent pas significativement des positions obtenues lors de l'affinement par la méthode de Rietveld.

Tableau 18 : données cristallographiques et affinement structural par la méthode de Rietveld d'UPtSi<sub>3</sub>

Formule	UPtSi <sub>3</sub>	
Masse molaire (g.mol <sup>-1</sup> )	517,36	
Système cristallin et groupe d'espace	Orthorhombique, <i>Cmmm</i> (n° 65)	
Paramètres de maille (Å)	$a = 4,0514(2)$ Å, $b = 21,3899(6)$ Å, $c = 4,0482(2)$ Å	
Volume (Å <sup>3</sup> )	350,80(2)	
Nombre de motifs par maille	4	
Densité calculée à 298 K	9,794(7)	
Nombre de réflexions	106	
Nombre de paramètres affinés	16	
Fonction de profil	Thompson-Cox-Hastings	
Facteurs résiduels et de qualité	R <sub>p</sub>	24,4
	R <sub>wp</sub>	33,8
	χ <sup>2</sup>	2,03
	R <sub>B</sub>	16,9
	R <sub>F</sub>	11,6

Tableau 19: coordonnées atomiques et facteurs d'agitation thermique isotrope équivalents (Å<sup>2</sup>) pour UPtSi<sub>3</sub>

Atome	Wyckoff	x	y	z	B <sub>iso</sub> (Å <sup>2</sup> )
U	4j	0	0,3243(3)	½	1,2(1)
Si2	4j	0	0,054 (2)	½	1,8(9)
Pt	4i	0	0,1133(3)	0	1,0(2)
Si1	4i	0	0,2240(8)	0	2,2(9)
Si3	4i	0	0,446(2)	0	3,1(9)

Une sélection des distances interatomiques est donnée dans le tableau 20. Elles sont compatibles avec les valeurs habituellement rencontrées de 2,35 Å pour des distances Si-Si, 2,80 Å pour Pt-Pt, 2,95 Å pour U-Si et 3,10 Å pour U-Pt (Chotard *et al.*, 2006) et sont en accord avec la somme des rayons atomiques/métalliques ( $r_{Si} = 1,176$  Å,  $r_{Pt} = 1,387$  Å et  $r_U = 1,56$  Å (Teatum *et al.*, 1960)). Les plus courtes distances U-U sont de 3,768 Å.

Tableau 20 : sélection de distances interatomiques dans le composé UPtSi<sub>3</sub>

Atome 1	Atome 2	Distance (Å)	Atome 1	Atome 2	Distance (Å)
U	2Si1	2,949(4)	Si1	1Pt	2,368(2)
	4Si1	3,044(3)		2U	2,949(4)
	4Pt	3,160(5)		4U	3,044(3)
	2Si2	3,292(4)	Si2	1Si2	2,328(1)
	2Si3	3,292(6)		2Pt	2,384(1)
	2U	3,768(3)		2U	3,292(4)
Pt	1Si1	2,368(1)	Si3	1Si3	2,325(1)
	2Si2	2,384(1)		2Pt	2,386(1)
	2Si3	2,386(1)		4Si2	2,864(1)
	4U	3,160(5)		2U	3,292(6)
Si1	2Si1	2,311(3)			

ii. Description de la structure

Une représentation des environnements des atomes indépendants est donnée en figure 39. L'uranium est entouré, le long de l'axe *b*, d'un côté par un antiprisme à base rectangulaire formé par 4 atomes de platine à 3,160(5) Å, 2 atomes Si2 à 3,292(6) Å et 2 atomes Si3 à 3,292(6) Å et de l'autre côté par un prisme à base triangle formé par 6 atomes Si1 (2 à 2,943 Å et 4 à 3,0439 Å).

Le polyèdre de coordination du platine est un antiprisme à base quadrilatère constitué d'un côté par 2 atomes Si2 à 2,384(1) Å et 2 atomes Si3 à 2,386(1) Å et de l'autre côté par 4 atomes d'uranium à 3,160(5) Å, cette face étant coiffée d'un atome de Si1 à 2,368(1) Å de Pt. L'assemblage des polyèdres [Si<sub>5</sub>U<sub>4</sub>] est assuré dans le plan (*a,c*) par le partage de faces triangulaires (figure 39(b)).

Les atomes Si1 sont situés au cœur de polyèdres constitués de 9 atomes, dont 2 atomes de Si1 à une distance de 2,311(3) Å, 1 atome de platine à 2,368(2) Å, 2 atomes d'uranium à 2,949(4) Å et 4 atomes d'uranium à 3,044(3) Å. Les atomes d'uranium forment un prisme à base triangulaire dont les faces rectangulaires sont coiffées par les 2 atomes Si1 et l'atome de platine. Ces différents polyèdres se condensent par le partage d'une face rectangulaire (figure 39(c)).

Les atomes Si2 sont entourés de neuf atomes voisins : 1 atome Si2 à une distance de 2,328(1) Å, 2 atomes de platine à 2,384(1) Å, 4 atomes de Si3 à 2,864(1) Å et 2 atomes d'uranium à 3,292(6) Å. Les atomes de Si3 forment un plan carré autour de l'atome Si2, les atomes restants se trouvant de part et d'autre de ce plan.

Comme visible sur les figure 39(d) et (e), les environnements des atomes de Si3 sont très semblables à ceux des atomes Si2, possédant la même géométrie en inversant les positions des atomes Si2 et Si3. Les distances interatomiques sont également très proches, l'atome Si3 le plus proche étant à 2,325(1) Å, les atomes de platine à 2,386(1) Å et les 2 atomes d'uranium à 3,292(6) Å.

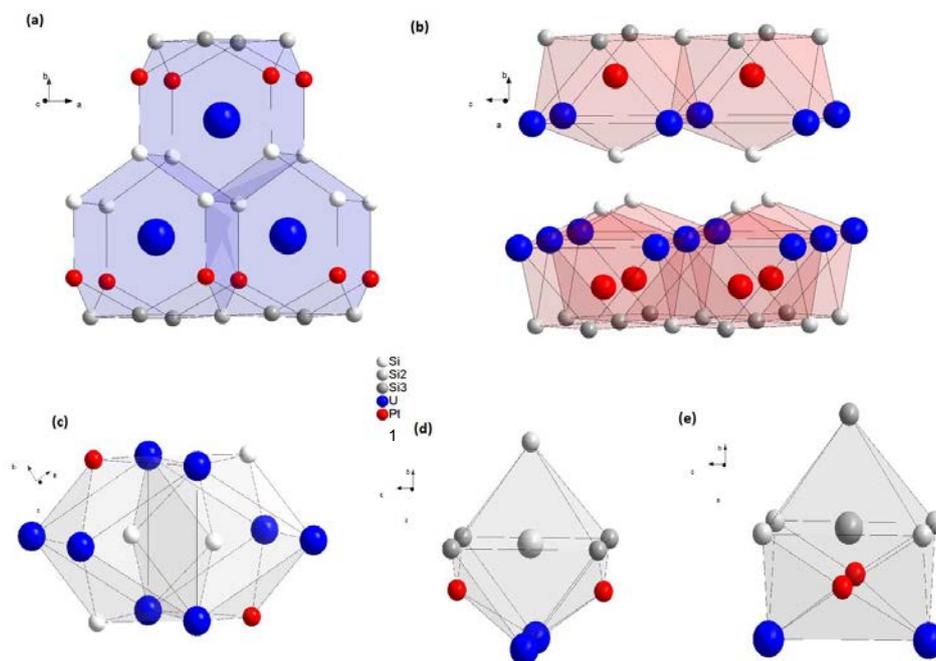


Figure 39 : polyèdres de coordinations des atomes d'uranium (a), de platine (b) et de silicium Si1 (c), Si2 (d) et Si3 (e) dans  $UPtSi_3$ .

La construction de la structure à partir des polyèdres de coordination des atomes d'uranium et de platine est visible en figure 40. Les polyèdres de coordination des premiers sont connectés par leurs faces perpendiculairement à la direction a. Ceux des atomes de platine sont connectés entre eux de la même façon. Ces deux types d'environnement partagent un atome de silicium Si1.

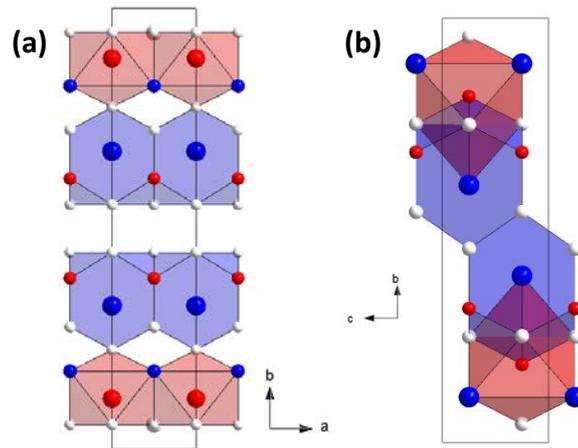


Figure 40 : enchainement des polyèdres de coordination dans les composés  $\text{UPtSi}_3$  (a) et  $\text{UPtSi}_2$  (b)

### iii. Mesures des propriétés magnétiques et électroniques

Les propriétés magnétiques et de conduction d'un échantillon recuit à 900 °C durant 3 mois et contenant environ 6 % d' $\text{UPtSi}_2$  et 1 à 2 % de silicium comme impureté ont été évaluées par la mesure de la susceptibilité magnétique, de la chaleur spécifique et de la résistivité électrique. La présence d' $\text{UPtSi}_2$  en impureté engendre la présence d'une transition ferromagnétique à 88 K sur les courbes  $\chi(T)$  mesurées jusqu'à des champs de 50 kOe (figure 41(a)), et d'une hystérèse visible sur l'isotherme de l'aimantation en fonction du champ (figure 41(b)).

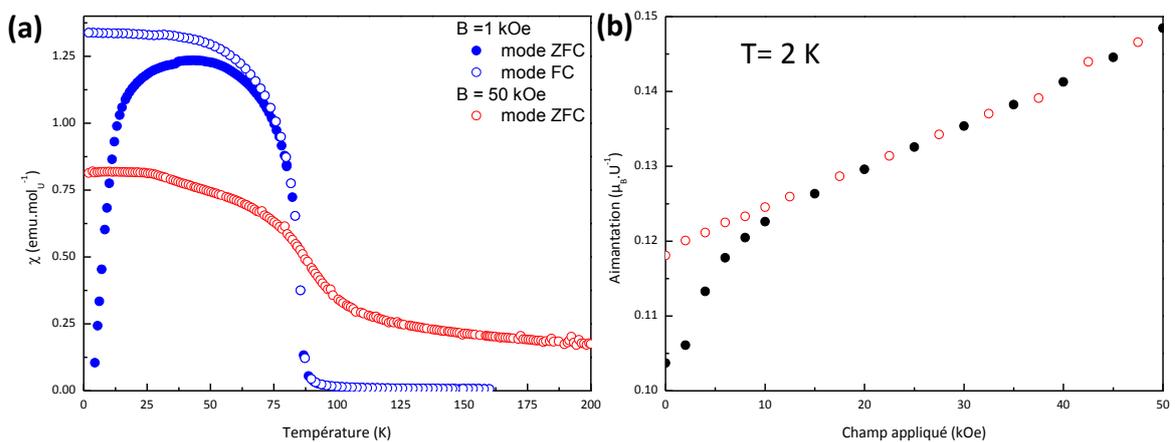
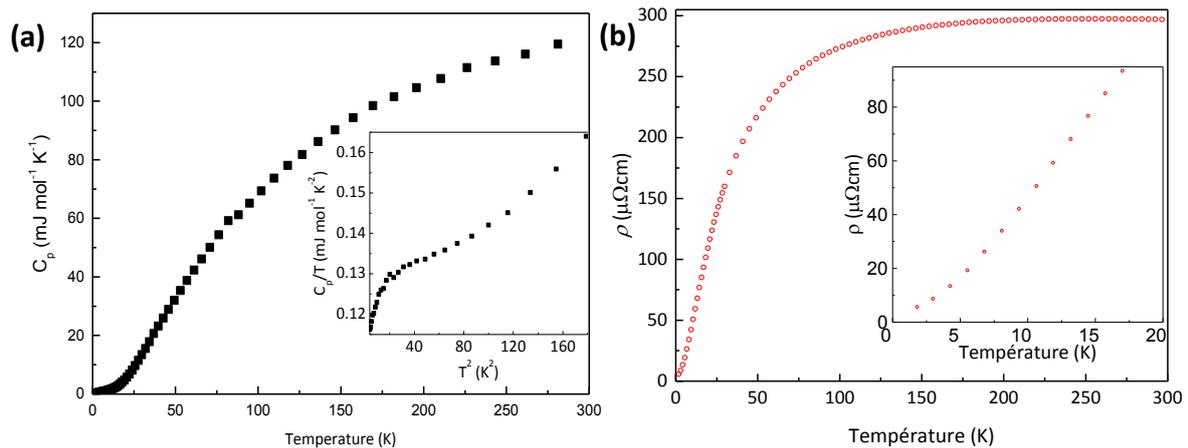


Figure 41: (a) variation de la susceptibilité magnétique en mode ZFC (disques) et FC (cercles) sous des champs de 1 kOe (bleu) et 50 kOe (rouge) d'un échantillon d' $\text{UPtSi}_3$  contenant environ 16 % d' $\text{UPtSi}_2$  comme impureté. (b) Isotherme à 2 K de l'aimantation du même échantillon mesuré en champs croissant (disques noirs) et décroissant (cercles rouges).



**Figure 42 : évolution de la chaleur spécifique (a) et de la résistivité électrique (b) d'UPtSi<sub>3</sub> en fonction de la température. En insert sont présentées la courbe  $C_p/T = f(T^2)$  (a) et la zone basse température de la résistivité électrique (b).**

De même, une très légère anomalie visible sur la courbe de la variation thermique de la chaleur spécifique (figure 42(a)) à environ 90 K est imputable à l'impureté UPtSi<sub>2</sub>. Aucune autre transition n'est détectable, confirmant le caractère paramagnétique d'UPtSi<sub>3</sub>. L'encart présente la courbe  $C_p/T$  en fonction de  $T^2$  dont l'extrapolation à 0 K conduit à un coefficient de Sommerfeld d'environ  $110 \text{ mJ} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-2}$ . Toutefois, la chute à très basse température ( $T^2 < 40 \text{ K}^2$ ) pourrait indiquer une transition vers un état thermodynamique plus stable.

La courbe de la résistivité électrique en fonction de la température (figure 42(b)) montre une évolution continue sans transition détectable, en particulier celle à basse température que l'on aurait pu imputer à UPtSi<sub>3</sub>. L'allure générale est caractéristique de la présence de fluctuations de spins (Kaczorowski, 1996). On peut noter un ratio RRR entre la résistivité électrique à 300 K et à 2 K supérieur à 60, ce qui est énorme pour un échantillon polycristallin.

Des calculs de structure électronique ont été réalisés par Malgorzata Samsel-Czekała de l'Institute of Low Temperature and Structure Research (Wrocław, Pologne) qui semblent indiquer l'existence d'états ferromagnétiques instables dans UPtSi<sub>3</sub>. Il est alors possible que des études dans des conditions extrêmes révèlent une transition magnétique, justifiant des études à plus basse température et sous pression, afin d'essayer de stabiliser les états ferromagnétiques.

L'étude des propriétés électroniques d'UPtSi<sub>3</sub> laisse une interprétation ambiguë en raison principalement d'une analyse des mesures de susceptibilité et de chaleur spécifique perturbées par la présence de la phase ferromagnétique dure UPtSi<sub>2</sub>. En accord avec

l'évaluation de la section isotherme, la synthèse d'échantillons légèrement enrichis en U et en Si et recuits à 900 °C, aurait pu conduire à la seule présence d'USi<sub>3</sub> et Si en impuretés, le silicium étant diamagnétique et USi<sub>3</sub> paramagnétique de type Pauli ((Miyadai *et al.*, 1990, Miyadai *et al.*, 1992)).

### b. U<sub>3</sub>Pt<sub>4</sub>Si<sub>6</sub> - (2)

#### i. Affinement de la structure par diffraction des rayons X sur monocristal

La structure de cette nouvelle phase a été résolue par diffraction des rayons X sur un monocristal tiré d'un échantillon recuit à 1250°C durant 8 jours. Cet intermétallique cristallise dans une maille monoclinique (groupe d'espace *Pm*, n°6) de paramètres de maille  $a = 8,474(5) \text{ \AA}$ ,  $b = 4,245(5) \text{ \AA}$ ,  $c = 12,973(5) \text{ \AA}$  et  $\beta = 99,4^\circ$ . Les principales données relatives à la collecte et aux paramètres cristallographiques sont listées dans le tableau 21.

Tableau 21 : données cristallographiques et affinement structural sur monocristal d'U<sub>3</sub>Pt<sub>4</sub>Si<sub>6</sub>.

Formule	U <sub>3</sub> Pt <sub>4</sub> Si <sub>6</sub>	
Masse molaire (g.mol <sup>-1</sup> )	1662,94	
Système cristallin et groupe d'espace	Monoclinique, <i>Pm</i> (n° 6)	
Paramètres de maille (Å)	$a = 8,474 \text{ \AA}$ , $b = 4,245 \text{ \AA}$ , $c = 12,973 \text{ \AA}$ , $\beta = 99,4^\circ$	
Volume (Å <sup>3</sup> )	461,3(2)	
nombre de motifs par maille/ densité calculée à 298 K	2/ 11,98(8)	
Taille du cristal (mm <sup>3</sup> )	0.05*0.07*0.05	
Domaine angulaire (°)	3,678-31,999	
Limite des indices	-12 < h < 12 ; 0 < k < 13 ; 0 < l < 18	
Réflexions collectées/uniques	1762 / 1281	
Correction d'absorption	Semi-empirique	
Coefficient d'absorption (cm <sup>-1</sup> )	107,3	
Contraintes/paramètres	0 / 158	
Différences de Fourier (e.Å <sup>-3</sup> )	5,714/ -9,800	
Facteurs de confiance	R <sub>1</sub>	0,0396
	wR <sub>2</sub>	0,0871
	G,o,F	1,007

Tableau 22 : coordonnées atomiques et facteurs d'agitation thermique isotrope équivalents ( $\text{\AA}^2$ , donnés pour indication uniquement) pour  $\text{U}_3\text{Pt}_4\text{Si}_6$

Atome	Position de Wyckoff	Coordonnées atomiques			$U_{\text{eq.}} (\text{\AA}^2)$
		x	y	z	
Si1	1b	0,023	$\frac{1}{2}$	0,090	13,0
Si2	1b	0,061	$\frac{1}{2}$	0,660	5,32
Pt1	1b	0,117	$\frac{1}{2}$	0,469	6,43
U1	1b	0,230	$\frac{1}{2}$	0,908	1,85
Pt2	1b	0,293	$\frac{1}{2}$	0,188	9,53
Si3	1b	0,344	$\frac{1}{2}$	0,369	-9,55
U2	1b	0,413	$\frac{1}{2}$	0,656	3,93
Si4	1b	0,520	$\frac{1}{2}$	0,096	-16,0
Pt3	1b	0,614	$\frac{1}{2}$	0,469	13,1
U3	1b	0,721	$\frac{1}{2}$	0,909	7,31
Si5	1b	0,770	$\frac{1}{2}$	0,657	-16,0
Pt4	1b	0,797	$\frac{1}{2}$	0,180	4,29
Si6	1b	0,840	$\frac{1}{2}$	0,364	-0,00
Pt5	1a	0,000	0	0,000	4,79
U4	1a	0,064	0	0,280	9,45
Pt6	1a	0,178	0	0,721	1,06
Si7	1a	0,240	0	0,519	21,1
Si8	1a	0,271	0	0,095	-12,1
Si9	1a	0,457	0	0,813	28,5
Pt7	1a	0,499	0	0,006	1,53
Si10	1a	0,527	0	0,514	44,5
U5	1a	0,573	0	0,282	7,72
Pt8	1a	0,680	0	0,722	2,44
Si11	1a	0,771	0	0,090	51,8
U6	1a	0,882	0	0,533	11,2
Si12	1a	0,955	0	0,804	56,5

Dans cette structure, l'uranium occupe 6 positions, le platine 8 et le silicium 12. Tous les atomes occupent une position *1a* ou *1b* (tableau 22). Les occupations ont été affinées et ne montrent pas de déviations significatives par rapport à l'occupation pleine des sites. Les facteurs d'agitations des atomes d'uranium et de platine sont de valeurs acceptables, mais ceux des atomes de silicium sont de valeurs incohérentes, soit trop élevées, en raison probablement du maillage du cristal ayant été collecté. Celui-ci présente deux individus reliés par mériédrie.

Les distances les plus courtes sont observées entre les atomes de platine et de silicium, et sont comprises dans la gamme 2,32(2)-2,42(2) Å, comparables à celles rencontrées pour les autres composés ternaires U-Pt-Si et inférieures à la somme des rayons métalliques des atomes ( $r_{\text{Pt}} = 1,387 \text{ \AA}$ ,  $r_{\text{Si}} = 1,176 \text{ \AA}$ ). Les plus courtes distances Pt-Pt de 3,76(1) Å indiquent l'absence d'interaction Pt-Pt. Les distances Si-Si les plus courtes sont de 2,45 Å entre les atomes Si<sub>3</sub> et Si<sub>4</sub> et 2,47 Å entre les atomes Si<sub>11</sub> et Si<sub>12</sub> et sont elles aussi conformes à celles observées dans les siliciures binaires ou ternaires. La séparation entre atomes d'uranium est d'une distance minimale de 3,83(1) Å, au-dessus de la somme des rayons métalliques ( $r_{\text{U}} = 1,56 \text{ \AA}$ ) et du critère de Hill ( $3,4 \text{ \AA} < d_{\text{U-U}} < 3,6 \text{ \AA}$  (Hill, 1970)). Les distances U-Pt les plus courtes sont de 3,20(1) Å, également en accord avec celles habituellement observées et légèrement supérieures à la somme des rayons. Une sélection de distances interatomiques est donnée dans le tableau 23.

Tableau 23 : Sélection de distances interatomiques dans le composé  $U_3Pt_4Si_6$

Atome 1	Atome 2	Distance (Å)	Atome 1	Atome 2	Distance (Å)	Atome 1	Atome 2	Distance (Å)
U1	1Si6	3,17(2)	U5	2Si3	2,91(1)	Pt3	1U2	3,47(2)
	1Si2	3,17(2)		2Si4	2,95(1)	Pt4	2Si11	2,36(1)
	2Pt6	3,20(3)		1Si11	2,98(3)		1Si8	2,44(3)
	2Si7	3,20(2)		2Si5	3,04(1)		1Si5	2,51(3)
	2Pt8	3,22(1)		1Si12	3,08(3)		1Si3	2,58(2)
	2Pt7	3,24(1)		2Pt4	3,12(1)		2U5	3,12(1)
	2Si10	3,24(3)		2Pt1	3,12(1)		1U3	3,20(1)
	2Si9	3,28(4)		1Pt5	3,12(1)		2U4	3,20(1)
	1Si4	3,30(2)		1Pt6	3,20(1)		Pt5	1Si10
U2	2Si1	3,15(2)	U6	2Si5	3,16(1)	1Si9		2,41(2)
	1Si6	3,18(1)		1Si12	3,20(3)	2Si3		2,45(3)
	1Si2	3,19(2)		1Si1	3,21(2)	1Si11		2,79(2)
	2Si10	3,19(2)		1Si7	3,21(3)	2U3		3,12(1)
	2Pt5	3,20(1)		2Pt1	3,22(1)	1U5		3,20(1)
	2Pt8	3,23(1)		2Pt3	3,22(1)	2U2		3,20(1)
	2Pt7	3,26(1)		2Si6	3,23(1)	Pt6		1Si9
	2Si9	3,34(2)		2Pt2	3,24(1)		2Si4	2,43(2)
	1Si3	3,36(3)		2Si8	3,25(2)		1Si10	2,46(3)
1Pt3	3,47(1)	2Si12	2,41(1)	1Si12	2,77(2)			
U3	2Si10	2,92(2)	Pt1	1Si8	2,49(3)		2U3	3,12(1)
	1Si4	2,99(2)		1Si5	2,52(2)		2U1	3,20(3)
	2Si12	2,30(2)		1Si4	2,59(2)		1U5	3,20(1)
	1Si3	3,03(2)		2U5	3,12(1)		Pt7	2Si6
	2Si11	3,08(2)		1U3	3,13(1)	1Si7		2,42(3)
	2Pt6	3,12(1)		2U6	3,19(1)	1Si1		2,42(2)
	2Pt5	3,12(1)		1Si8	2,32(2)	1Si9		2,50(3)
	1Pt1	3,19(1)		1Si2	2,42(2)	2U1		3,24(1)
	1Pt4	3,20(1)		1Si6	2,43(1)	2U2		3,25(1)
U4	1Si11	3,10(3)	Pt2	2Si7	2,43(1)	1U6		3,60(1)
	2Si5	3,16(1)		2U6	3,24(1)	Pt8		1Si1
	2Si2	3,19(2)		2U4	3,27(1)		1Si7	2,41(2)
	2Pt4	3,20(1)		1Si5	2,36(2)		2Si2	2,42(3)
	2Si8	3,21(2)		1Si6	2,40(2)		1Si10	2,48(2)
	1Si1	3,22(3)		2Si1	2,42(2)		2U1	3,22(1)
	1Si7	3,23(2)		1Si2	2,42(2)		2U2	3,23(1)
	2Pt3	3,27(1)		2U6	3,22(1)			
	2Pt2	3,27(1)		2U4	3,27(1)			

ii. Description structurale

Quatre environnements distincts existent pour les atomes d'uranium et sont représentés sur la figure 43.

Les atomes U1, U4 et U6 sont entourés par 9 atomes de silicium ( $3,10(3) \text{ \AA} < d_{\text{U-Si}} < 3,30(2) \text{ \AA}$ ) et 6 atomes de platine ( $3,20(3) \text{ \AA} < d_{\text{U-Pt}} < 3,24(1) \text{ \AA}$ ) (figure 43(a), (d) et (f)). Ils se trouvent entourés d'un anti-prisme à base carré [ $\text{Pt}_4\text{Si}_4$ ] et un prisme à base triangulaire [ $\text{Pt}_2\text{Si}_4$ ], dont l'une des faces est coiffée par un atome de silicium. L'atome de platine non coordonné le plus proche se trouve à une distance de 3,52 à 3,58 Å. Un tel environnement est proche de ceux observés dans  $\text{UPtSi}_3$  et  $\text{UPtSi}_2$  pour l'uranium.

Les atomes U2 sont entourés par 9 atomes de silicium ( $3,15(2) \text{ \AA} < d_{\text{U-Si}} < 3,36(3) \text{ \AA}$ ) et 6 atomes de platine ( $3,20(3) \text{ \AA} < d_{\text{U-Pt}} < 3,25(1) \text{ \AA}$ ) (figure 43(b)). Cet environnement est très proche du précédent, toutefois l'atome de platine le plus proche n'est qu'à 3,47(1) Å, soit une distance qui pourrait justifier son appartenance à l'environnement de U2.

Les atomes U3 sont quant à eux entourés de 8 atomes de silicium ( $2,92(1) \text{ \AA} < d_{\text{U-Si}} < 3,08(2) \text{ \AA}$ ) et 6 atomes de platine ( $3,12(1) \text{ \AA} < d_{\text{U-Pt}} < 3,20(1) \text{ \AA}$ ) (figure 43(c)). L'environnement de cet atome peut être décrit comme un prisme à base pentagonal [ $\text{Pt}_4\text{Si}_6$ ] dont 4 des arêtes Si-Si ou Pt-P sont surmontées par un atome de platine ou de silicium respectivement. L'atome de silicium non connecté le plus proche se trouve à 3,68(1) Å.

Enfin l'environnement des atomes U5 est constitué de 9 atomes de silicium ( $2,91(2) \text{ \AA} < d_{\text{U-Si}} < 3,47(2) \text{ \AA}$ ) et 6 atomes de platine ( $3,12(1) \text{ \AA} < d_{\text{U-Pt}} < 3,20(1) \text{ \AA}$ ). Il est très semblable à celui des atomes U3, à l'exception d'un atome de silicium supplémentaire qui vient coiffer la face trapézoïdale du prisme pentagonal qui n'est constituée que d'atomes de silicium (en bas sur la figure 43(d)).

L'ensemble de ces polyèdres de coordination est comparable à ceux classiquement rencontrés pour les siliciures ternaires d'uranium. En particulier, les polyèdres autour des atomes U1, U2, U4 et U6 présentent de grandes similitudes avec ceux observés dans  $\text{UPtSi}_3$  et  $\text{UPtSi}_2$  dont les types structuraux ( $\text{CeNiSi}_2$  et  $\text{SmNiGe}_3$ ) sont abondamment rencontrés dans les intermétalliques à base de métaux de transition interne.

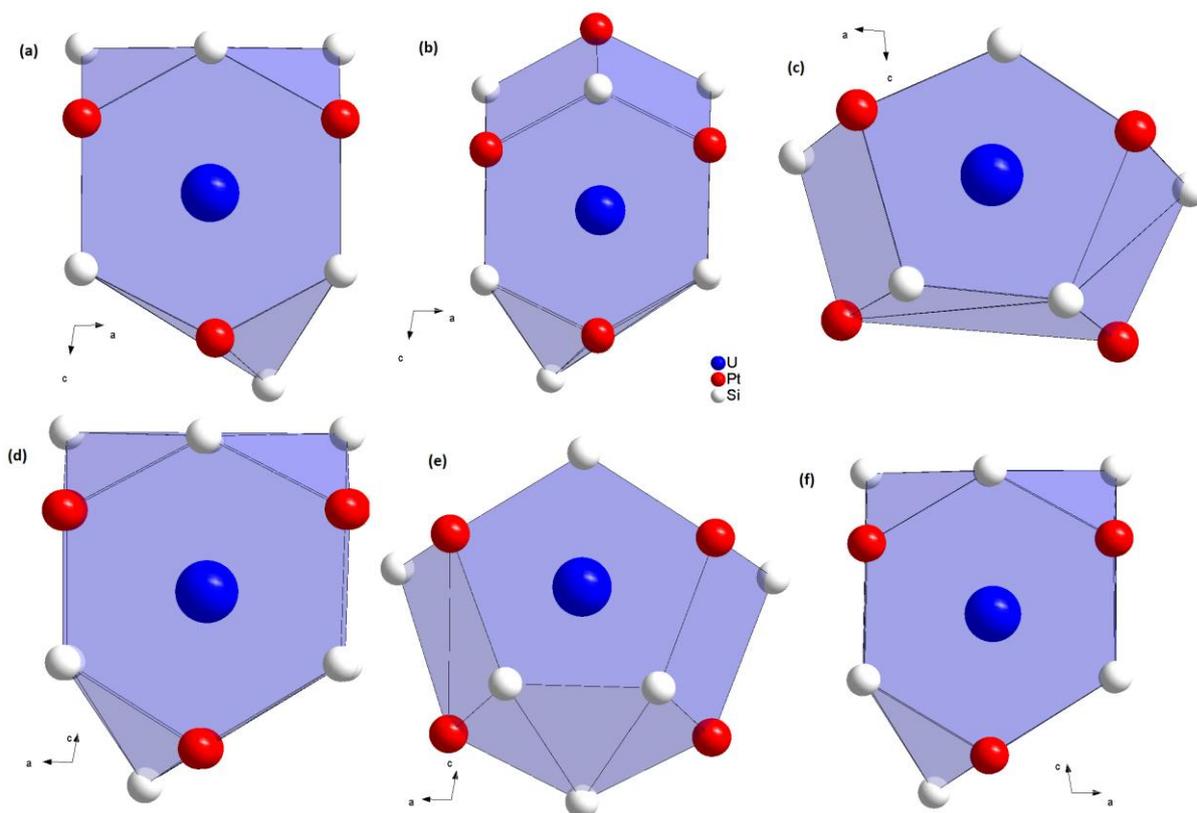


Figure 43 : environnement des atomes d'uranium U1 (a), U2 (b), U3 (c), U4 (d), U5 (e) et U6 (f) dans la structure  $U_3Pt_4Si_6$

Trois types d'environnements existent pour les atomes de platine, et sont représentés sur la figure 44.

Les atomes Pt1, Pt4, Pt5 et Pt6 sont entourés de 5 atomes d'uranium ( $3,12(3) \text{ \AA} < d_{Pt-U} < 3,20(1) \text{ \AA}$ ) et 5 atomes de silicium ( $2,33(2) \text{ \AA} < d_{Pt-Si} < 2,77(3) \text{ \AA}$ ) (figure 44(a)).

Les atomes de platine Pt2, Pt7 et Pt8 sont entourés de 4 atomes d'uranium ( $3,22(3) \text{ \AA} < d_{Pt-U} < 3,27(1) \text{ \AA}$ ) et 5 atomes de silicium ( $2,32(2) \text{ \AA} < d_{Pt-Si} < 2,50(3) \text{ \AA}$ ) (figure 44(b)). L'atome central est entouré par un antiprisme à base carré  $[U_4Si_4]$ , dont la face composée d'uranium est coiffée par un atome de silicium supplémentaire. Le même type d'environnement se retrouve dans  $UPtSi_3$ .

Enfin l'environnement des atomes Pt3 est constitué de 5 atomes d'uranium ( $3,22(3) \text{ \AA} < d_{Pt-U} < 3,47(1) \text{ \AA}$ ) et 5 atomes de silicium ( $2,36(2) \text{ \AA} < d_{Pt-Si} < 2,42(2) \text{ \AA}$ ) (figure 44(c)), et est fortement semblable à l'environnement décrit ci-dessus, à la différence qu'un atome d'uranium supplémentaire vient coiffer la face de l'antiprisme constitué de silicium. Il peut être noté que cet environnement est semblable à celui observé pour

l'élément *d* dans le type structural CeNiSi<sub>2</sub> (Bodak & Gladyshevsky, 1970), dans lequel cristallise UPtSi<sub>2</sub>.

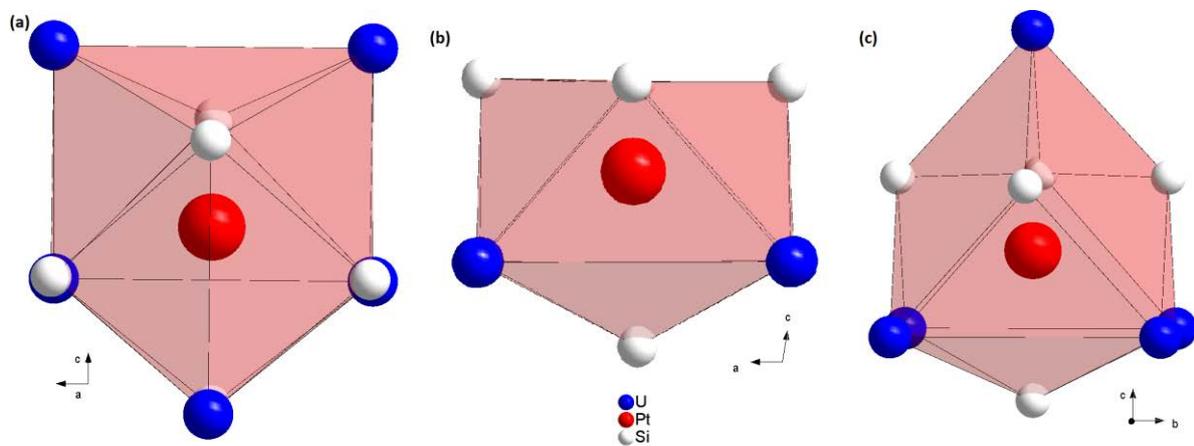


Figure 44 : environnement des atomes de platines Pt1, Pt4, Pt5 et Pt6 (a), Pt2, Pt7 et Pt8 (b) et Pt3 (c) dans la structure U<sub>3</sub>Pt<sub>4</sub>Si<sub>6</sub>

Les sept environnements différents observés pour les atomes de silicium dans cette structure sont représentés sur la figure 45.

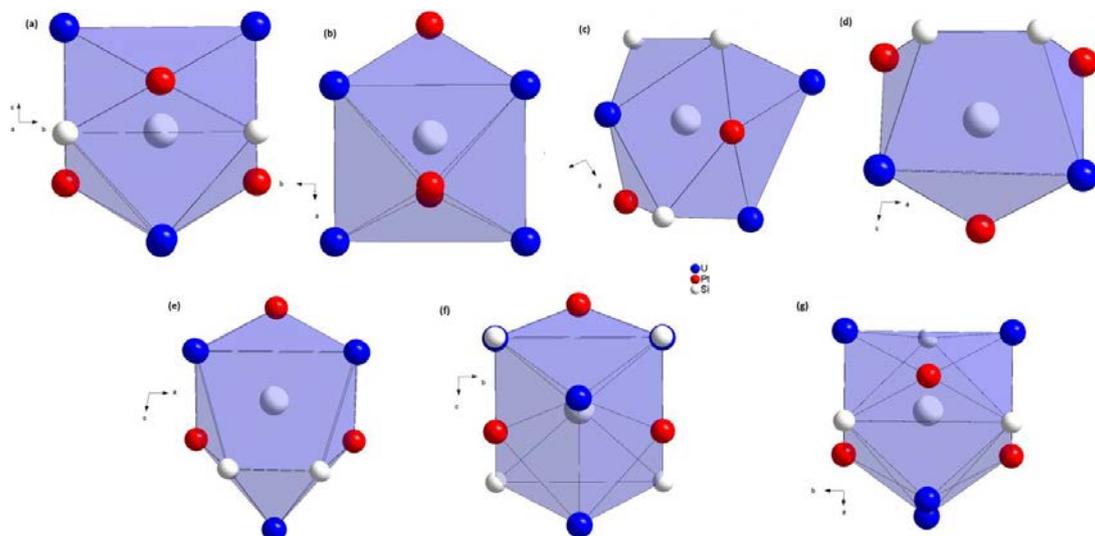


Figure 45 : environnement des atomes de silicium Si1, Si6 et Si7 (a), Si2, Si5 et Si10 (b), Si3 et Si4 (c), Si8 (d), Si9 (e), Si11 (f) et Si12 (g) dans la structure U<sub>3</sub>Pt<sub>4</sub>Si<sub>6</sub>.

Les enchainements des polyèdres d'uranium et de platine dans cette structure sont présentés en figure 46.

Les sites U1 et U2, U4 et U6 sont connectés par leurs faces pentagonales, tandis que les polyèdres centrés sur U3 et U5 sont respectivement connectés à ceux centrés sur U1 et U2

ou U4 et U6 par les faces dont au moins une arête n'est pas « coiffée » (voir description des polyèdres précédente et figure 46(a)).

Les sites des atomes de platine sont connectés entre eux par des faces triangulaires perpendiculaires à  $a$  pour Pt1-Pt4, Pt2-Pt3, Pt5-Pt6 et Pt7-Pt8. Ces différents doublés sont connectés par des faces triangulaires [USi<sub>2</sub>].

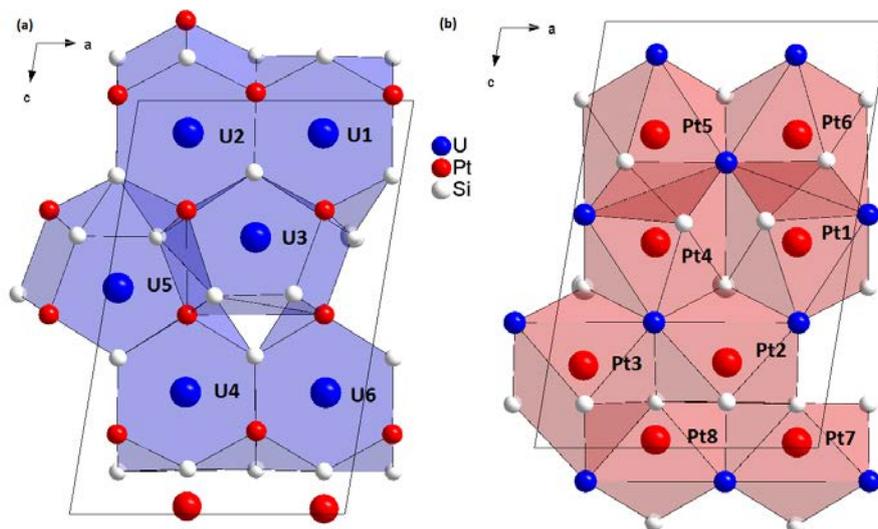


Figure 46 : enchainement des polyèdres de coordination de l'uranium (a) et du platine (b) dans la structure U<sub>3</sub>Pt<sub>4</sub>Si<sub>6</sub>

U<sub>3</sub>Pt<sub>4</sub>Si<sub>6</sub> cristallise dans nouvelle structure monoclinique, qui présente de fortes ressemblances avec celles d'UPtSi<sub>2</sub> et UPTSi<sub>3</sub> (figure 47). Comme attendu, on y retrouve les environnements pour l'uranium et le platine similaires, mais toutefois organisés différemment.

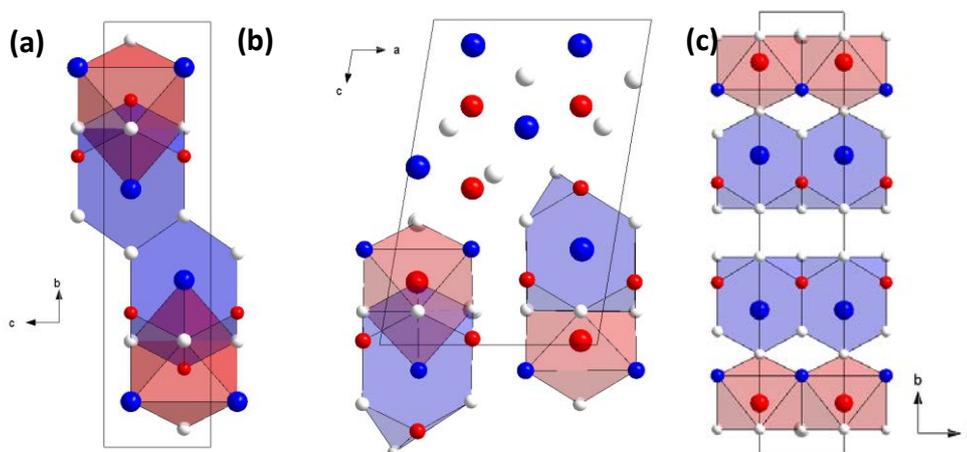


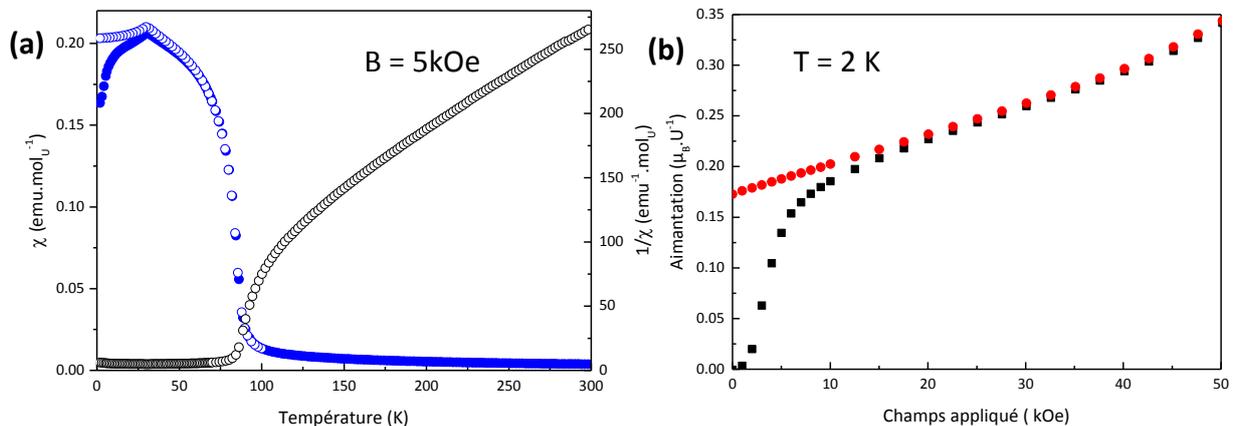
Figure 47 : Polyèdres de coordinations autour de l'uranium et du platine pour UPTSi<sub>2</sub> (a), U<sub>3</sub>Pt<sub>4</sub>Si<sub>6</sub> (b) et UPTSi<sub>3</sub> (c)

### iii. Propriétés magnétiques

Un échantillon recuit en four à résistance de graphite durant 6 jours à 1250 °C a été utilisé pour mesurer les propriétés magnétiques d' $U_3Pt_4Si_6$ . La présence d' $UPtSi_3$  et  $UPtSi_2$  a été observée par diffraction des rayons X, mais non quantifiée.

La mesure de la susceptibilité magnétique est visible sur la figure 48(a). Une transition ferromagnétique est clairement visible à une température de 89(2) K, en accord avec la température d'ordre d' $UPtSi_2$ . De plus, une seconde transition est visible à une température de 32 K. La faible intensité de cette dernière ne permet pas de l'attribuer à la phase majoritaire de l'échantillon, et pourrait correspondre à la présence d' $UPt_2Si_2$  comme impureté antiferromagnétique ( $T_N = 32-37$  K) ou à  $UO_2$  ( $T_N = 31$  K). L'absence d'anomalie magnétique quantifiable laisse penser qu' $U_3Pt_4Si_6$  présente un comportement paramagnétique. La présence d'impuretés dans l'échantillon interdisant l'extraction des paramètres paramagnétiques crédibles, la modélisation par une loi de type Curie-Weiss modifiée de l'inverse de la susceptibilité à haute température n'est pas présentée.

L'isotherme à 2 K de l'aimantation en fonction du champ est visible en figure 48(b). Une hystérèse de faible amplitude est observée jusqu'à un champ de 15 kOe, confirmant la présence d'une phase ferromagnétique comme impureté.



**Figure 48: (a) variation de la susceptibilité magnétique en mode ZFC (disques bleus) et FC (cercles bleus) et de son inverse (cercles noirs) sous un champ de 5 kOe d'un échantillon d' $U_3Pt_4Si_6$  (b) isotherme à 2 K de l'aimantation du même échantillon mesuré en champs croissant (carrés noirs) et décroissant (cercles rouges).**

c.  $U_3Pt_6Si_4$  - (3)

i. Résolution structurale par diffraction des rayons X sur monocristal

Des cristaux micrométriques de la phase  $U_3Pt_6Si_4$  ont été extraits d'un pion de cette composition recuit à 1250°C durant 8 jours et utilisé pour des expériences de diffraction X. L'indexation des tâches de diffraction conduit à une maille orthorhombique ( $Pnma$ , n°62) ayant pour paramètres de maille  $a = 15,143(5)$  Å,  $b = 4,156(5)$  Å,  $c = 14,772(5)$  Å. Les principales données relatives à la collecte et aux paramètres cristallographiques sont listées dans le tableau 24.

Tableau 24 : données cristallographiques et affinement structural sur monocristal d' $U_3Pt_6Si_4$ .

Formule	$U_3Pt_6Si_4$	
Masse molaire ( $g \cdot mol^{-1}$ )	2424,27	
Système cristallin et groupe d'espace	Orthorhombique, $Pnma$ (n° 63)	
Paramètres de maille (Å)	$a = 15,143$ Å, $b = 4,156$ Å, $c = 14,772$ Å	
Volume (Å <sup>3</sup> )	929,61	
Nombre de motifs par maille/ densité calculée à 298 K	4/ 14,267	
Taille du cristal (mm <sup>3</sup> )	0,075 * 0,04 * 0,06	
Domaine angulaire (°)	3,854-41,027	
Limite des indices	$-7 < h < 7$ ; $-27 < k < 27$ ; $-23 < l < 27$	
Réflexions collectées/uniques	3364 / 1770	
Correction d'absorption	Semi-empirique	
Coefficient d'absorption ( $cm^{-1}$ )	127,43	
Contraintes/paramètres	0 / 80	
Différences de Fourier ( $e \cdot \text{Å}^{-3}$ )	7,705 / -6,693	
Facteurs de confiance	$R_1$	0,056
	$wR_2$	0,0617
	G,o,F	1,046

Tous les atomes occupent une position  $4c$ . L'affinement des taux d'occupation ne montre pas de déviation significative, conduisant à considérer tous les sites comme totalement

occupés. Les positions atomiques de la structure sont reprises dans le tableau 25. Les distances interatomiques sont comparables à celles typiquement rencontrées dans les binaires et les autres phases ternaires U-Pt-Si.

Tableau 25 : coordonnées atomiques et facteurs d'agitation thermique isotrope équivalents ( $\text{\AA}^2$ ) pour  $\text{U}_3\text{Pt}_6\text{Si}_4$

Atome	Position de Wyckoff	Coordonnées atomiques			$U_{\text{eq.}} (\text{\AA}^2)$
		x	y	z	
U1	4c	0,1385	¼	0,8694	0,0069(2)
U2	4c	0,3697	¼	0,0148	0,0073(2)
U3	4c	0,3893	¼	0,7438	0,0064(2)
Pt1	4c	0,0310	¼	0,6148	0,0068(1)
Pt2	4c	0,1762	¼	0,0890	0,0083(1)
Pt3	4c	0,2010	¼	0,3746	0,0094(1)
Pt4	4c	0,2104	¼	0,6556	0,0137(1)
Pt5	4c	0,4430	¼	0,2428	0,0083(1)
Pt6	4c	0,4446	¼	0,53393	0,0059(2)
Si1	4c	0,0161	¼	0,1169	0,0046(3)
Si2	4c	0,0466	¼	0,3897	0,0032(2)
Si3	4c	0,2783	¼	0,2358	0,0120(5)
Si4	4c	0,2851	¼	0,5080	0,0130(7)

L'analyse de ces distances indique la formation de liaisons courtes entre les atomes de platine et de silicium, [2,347(5)  $\text{\AA}$  – 2,459(5)  $\text{\AA}$ ], et entre les atomes de platine, de 2,782(1)  $\text{\AA}$ . La séparation entre atomes d'uranium est une distance minimale de 4,014(1)  $\text{\AA}$ , bien au-dessus de la somme des rayons ( $r_{\text{U}} = 1,56 \text{\AA}$ ) et du critère de Hill (3,4  $\text{\AA} < d_{\text{U-U}} < 3,6 \text{\AA}$  (Hill, 1970)). Les distances U-Si sont de 3,023(5)  $\text{\AA}$ , et les distances U-Pt sont de 2,960(1)  $\text{\AA}$ .

Tableau 26 : Sélection de distances interatomiques dans le composé  $U_3Pt_6Si_4$

Atome 1	Atome 2	Distance (Å)	Atome 1	Atome 2	Distance (Å)	Atome 1	Atome 2	Distance (Å)
U1	-2Pt4	2,960(1)	Pt2	-2Si2	2,398(2)	Si1	-1Pt6	2,347(5)
	-1Si4	3,028(5)		-1Si1	2,457(5)		-1Pt5	2,446(5)
	-2Si4	3,056(3)		-1Pt4	2,782(1)		-1Pt2	2,457(5)
	-1Pt4	3,104(1)		-2Pt3	2,870(1)		-2Pt3	2,469(2)
	-2Pt6	3,123(1)		-1U3	3,007(1)		-2U1	3,134(3)
	-1Pt3	3,129(1)		-2U1	3,181(1)		-2U2	3,139(3)
	-2Si1	3,134(3)		-1U2	3,340(1)		-1Pt6	2,361(5)
	-2Pt2	3,181(1)	Pt3	-1Si3	2,459(5)	-2Pt2	2,398(2)	
	-1Si2	3,546(5)		-2Si1	2,469(2)	-1Pt1	2,497(5)	
	-1Pt1	3,547(1)		-1Si2	2,663(5)	-1Pt3	2,663(5)	
	-1U3	4,014(1)		-2Pt2	2,870(1)	-2U2	3,130(3)	
	-1U2	4,108(1)		-2Pt5	2,886(1)	-2U3	3,283(4)	
	-2U1	4,1560(1)		-1U1	3,129(1)	-1U1	3,546(5)	
	-2U1	4,482(1)		-2U3	3,245(1)	-1Pt1	2,349(6)	
U2	-2Pt1	3,055(1)	Pt4	-1U2	3,295(1)	Si3	-1Pt3	2,459(5)
	-2Si2	3,130(3)		-2Si4	2,389(2)		-1Pt5	2,477(6)
	-2Si3	3,137(3)		-1Pt2	2,782(1)		-2Pt5	2,485(3)
	-2Si1	3,139(3)		-2Pt1	2,837(1)		-2U2	3,137(3)
	-2Pt6	3,199(1)		-2U1	2,960(1)		-2U3	3,143(4)
	-1Pt5	3,265(1)		-1U3	2,995(1)		-1Pt6	2,349(5)
	-1Pt3	3,295(1)		-1U1	3,104(1)		-2Pt4	2,389(2)
	-1Pt2	3,340(1)		-1Si4	3,333(5)		-1Pt1	2,508(5)
U3	-2Pt5	3,437(1)	Pt5	-2Si2	3,981(4)	Si4	-1U1	3,028(5)
	-1Pt4	2,995(1)		-1Si1	2,446(5)		-2U1	3,056(3)
	-1Pt2	3,007(1)		-1Si3	2,477(6)		-2U3	3,147(3)
	-2Si3	3,143(4)		-2Si3	2,485(3)		-1Pt4	3,333(5)
	-2Si4	3,147(3)		-2Pt5	2,853(1)			
	-2Pt6	3,150(1)		-2Pt3	2,886(1)			
	-1Pt5	3,211(1)		-1U3	3,211(1)			
	-2Pt3	3,245(1)		-1U2	3,265(1)			
Pt1	-2Si2	3,283(4)	Pt6	-2U2	3,437(1)			
	-2Pt1	3,287(1)		-1Si1	2,347(5)			
	-1Si3	2,349(6)		-1Si4	2,349(5)			
	-1Si2	2,497(5)		-1Si2	2,361(5)			
	-1Si4	2,508(5)		-2U1	3,123(1)			
	-2Pt4	2,837(1)		-2U3	3,150(1)			
	-2U2	3,055(1)		-2U2	3,199(1)			
	-2U3	3,287(1)						
	-2Pt2	3,373(1)						
	-1U1	3,547(1)						

ii. Description de la structure

Les différents environnements des atomes indépendants d'uranium sont représentés en figure 49.

Le site U1 est entouré de 13 atomes, soit 8 atomes de platine (3 Pt4, 2 Pt6, 1 Pt3, 2 Pt2) et 5 atomes de silicium (3 Si4 et 2 Si1), situés à des distances comprises entre 2,960(1) Å et 3,181(1) Å. Le polyèdre de coordination peut être décrit comme dérivant d'un prisme à base pentagonale déformée dont une face rectangulaire et les deux arrêtes opposées sont coiffées respectivement par un atome de platine et un atome de platine ou de silicium.

L'environnement de l'atome U2 est constitué de 15 atomes, soit 9 atomes de platine (2 Pt1, 2 Pt6, 3 Pt5, 1 Pt3, 1 Pt2) et 6 atomes de silicium (2 Si2, 2 Si3, 2 Si1), situés à des distances comprises entre 3,055(1) Å et 3,437(1) Å. Il est constitué d'un prisme à base quadrilatère [Pt<sub>4</sub>Si<sub>4</sub>] et d'un prisme à base triangulaire [Pt<sub>4</sub>Si<sub>2</sub>] encageant l'atome d'uranium. L'atome Pt2 quant à lui coiffe une des faces rectangulaires du prisme à base triangulaire.

Enfin, l'environnement de l'atome U3 est également constitué de 15 atomes, soit 9 atomes de platine (1 Pt4, 1 Pt2, 2 Pt6, 1 Pt5, 2 Pt3, 2 Pt1) et 6 atomes de silicium (2 Si3, 2 Si4, 2 Si2), situés à des distances comprises entre 2,995(1) Å et 3,287(1) Å. Cet environnement est identique à celui de l'atome U2, constitué des mêmes antiprismes [Pt<sub>4</sub>Si<sub>4</sub>] et prisme à base triangulaire [Pt<sub>4</sub>Si<sub>2</sub>].

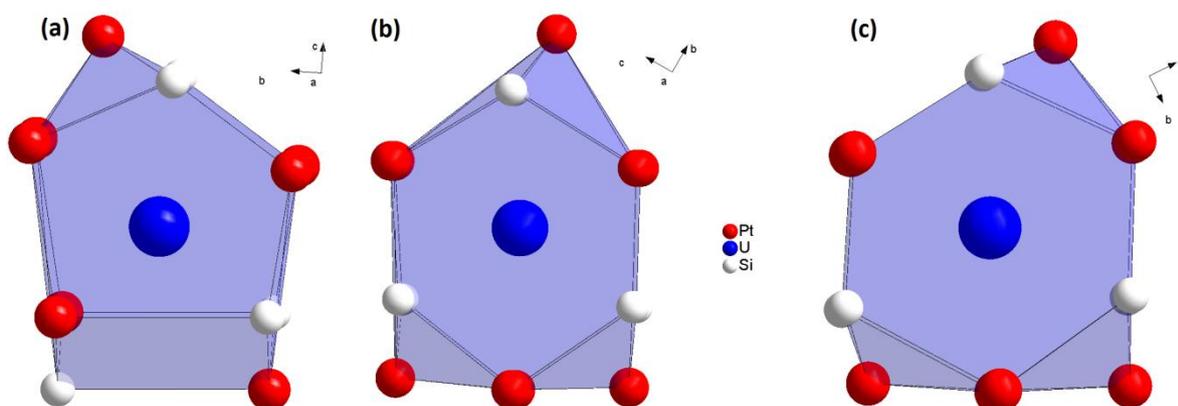


Figure 49 : environnement des atomes d'uranium U1 (a), U2 (b) et U3 (c) au sein d' $U_3Pt_6Si_4$

Les environnements des six atomes de platine sont représentés en figure 50. Ils sont constitués de 12 atomes pour :

- Pt2, entouré de 2 Pt1, 2 Pt3, 1 Pt4, 2 U1, 1 U2, 1 U3, 2 Si2 et 1 Si1 à des distances comprises entre 2,398(2) Å et 3,373(1) Å ;
- Pt3, entouré de 2 Pt2, 2 Pt5, 1 U1, 1 U2, 2 U3, 2 Si1, 1 Si2 et 1 Si3 à des distances comprises entre 2,459(5) Å et 3,295(1) Å ;
- Pt5, entouré de 2 Pt5, 2 Pt3, 3 U2, 1 U3, 1 Si1, 3 Si3 à des distances comprises entre 2,446(5) Å et 3,437(1) Å.

Ces trois polyèdres sont caractérisés par un plan rectangulaire de platine contenant l'atome central, les 8 atomes restants se positionnant de part et d'autre de ce plan.

Le site Pt1 est entouré de 11 atomes : 4 de platine (2 Pt2 et 2 Pt4), 4 d'uranium (2 U2 et 2 U3) et 3 de silicium (1 Si2, 1 Si3 et 1 Si4) compris à des distances de 2,497(6) Å à 3,373(1) Å. Les atomes d'uranium et de platine forment un parallélépipède autour de l'atome central, dont trois faces sont coiffées par un atome de silicium.

L'atome Pt4 est entouré de 10 atomes : 3 de platine (2 Pt1, 1 Pt2) 4 d'uranium (3 U1, 1 U3) et 3 de silicium (3 Si4) à des distances comprises entre 2,389(2) Å et 3,333(5) Å. Ce polyèdre est constitué de deux faces rectangulaires et douze faces triangulaires.

Enfin l'atome Pt6 est entouré de 9 atomes : 6 d'uranium (2 U1, 2 U2 et 2 U3) et 3 atomes de silicium (1 Si1, 1 Si2, 1 Si4), situés à des distances comprises entre 2,347(5) Å et 3,199(1) Å. Les six atomes d'uranium forment un prisme à base triangulaire, dont chacun des cotés latéraux est coiffé par un atome de silicium.

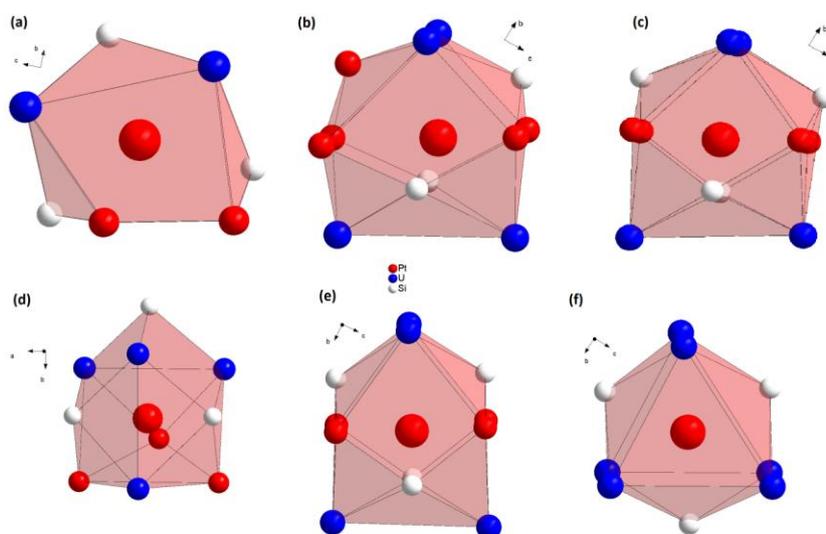


Figure 50 : Environnement des atomes de platine Pt1 (a), Pt2 (b), Pt3 (c), Pt4 (d), Pt5 (e) et Pt6 (f) au sein de la structure d' $U_3Pt_6Si_4$

Les environnements des six sites occupés par le silicium sont représentés en figure 51. Ceux de Si1, Si2 sont constitués de 9 atomes : 5 atomes de platine (2 Pt3, 2 Pt5, 1 Pt6 et 1 Pt1, 2 Pt2, 1 Pt3, 1 Pt6 respectivement) et 4 atomes d'uranium (2 U1, 2 U2 et 2 U2, 2 U3 respectivement) situés à des distances comprises entre 2,347(5) Å et 3,139(3) Å pour Si1 et entre 2,361(5) Å et 3,283(4) Å pour Si2. Ces atomes forment un antiprisme à base carrée autour de l'atome de silicium. L'atome de platine Pt6 coiffe le plan carré d'uranium, complétant le polyèdre.

Le polyèdre entourant Si3 est constitué de 9 atomes : 5 atomes de platine (1 Pt1, 1 Pt3, 3 Pt5) et 4 atomes d'uranium (2 U2 et 2 U3), situés à des distances comprises entre 2,349(6) Å et 3,143(4) Å. Son environnement est similaire à ceux de Si1 et Si2, à ceci près que le plan d'uranium est coiffé par l'atome de platine Pt1.

Enfin, le polyèdre de coordination de Si4 est constitué de 10 atomes : 5 de platine (1 Pt1, 1 Pt6, 3 Pt4) et 5 d'uranium (3 U1, 2 U3) situés à des distances comprises entre 2,349(5) Å et 3,333(5) Å. Il est constitué de 2 faces rectangulaires et de 10 faces triangulaires.

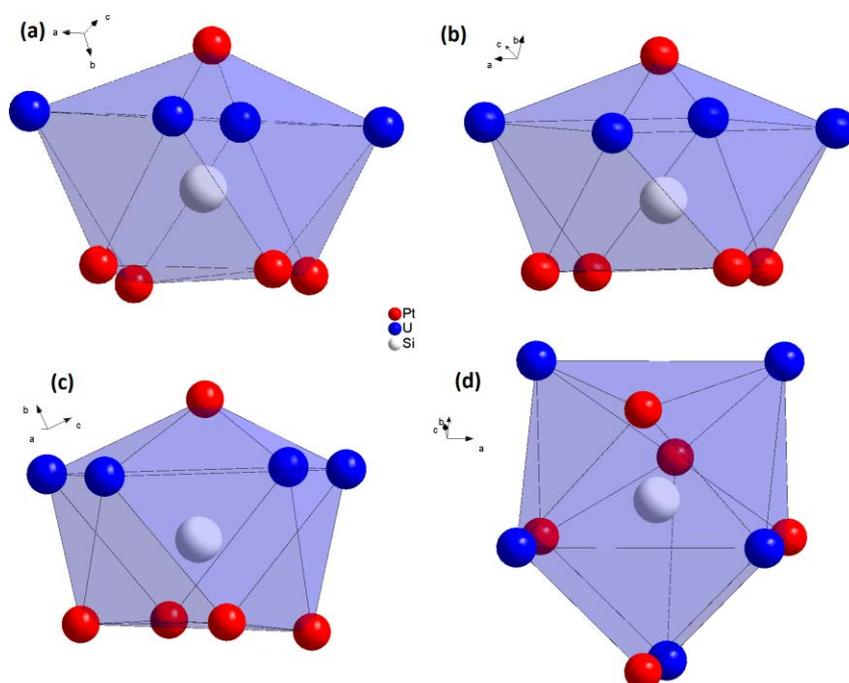


Figure 51 : Environnement des atomes de silicium Si1 (a), Si2 (b), Si3 (c), Si4 (d) au sein de la structure d' $U_3Pt_6Si_4$

L'enchaînement des différents polyèdres de coordination d'uranium et de platine est visible sur la figure 52.

Les polyèdres centrés sur les sites U2 et U3 sont connectés par leurs faces perpendiculairement au plan (b, c), tandis que ceux centrés sur U1 sont le long des arrêtes Pt5-Pt3 (Figure 52(a)).

Les polyèdres de platine sont connectés par des faces en forme de quadrilatère perpendiculaires au plan (b, c) et par des faces triangulaires [U<sub>2</sub>Si] ou [Pt<sub>2</sub>Si].

Ces deux types d'enchaînement forment un réseau tridimensionnel.

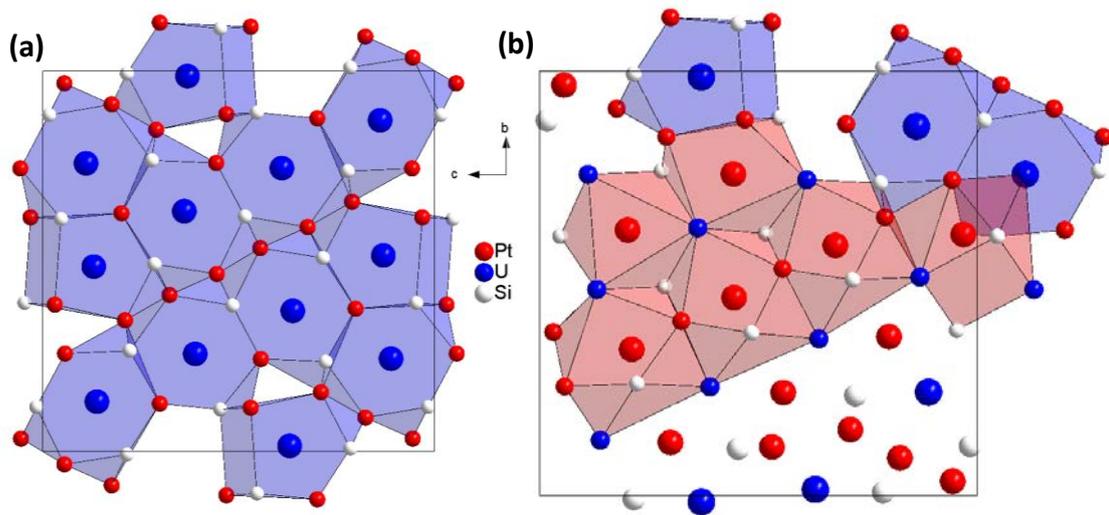
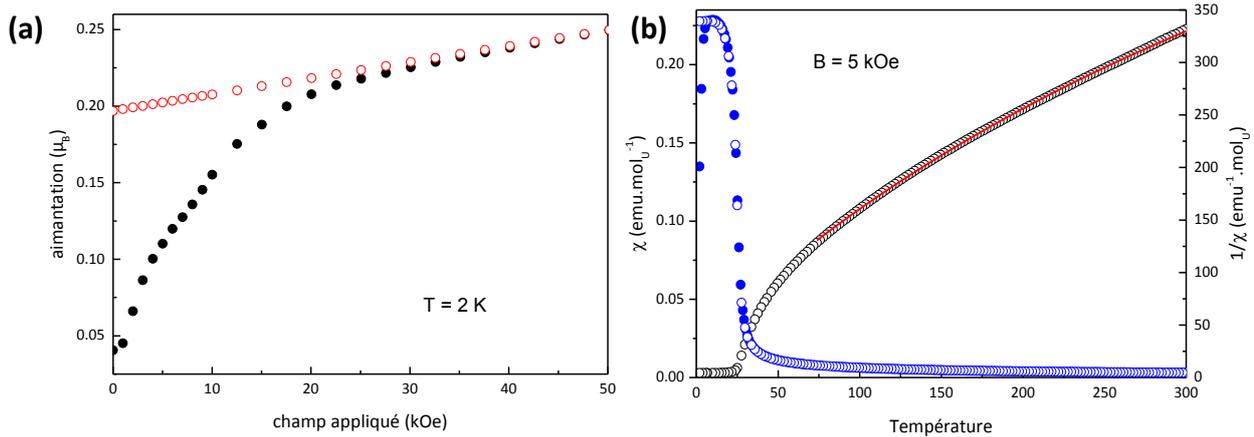


Figure 52: enchaînement des polyèdres de coordination de l'uranium (a) et du platine (b) dans la structure U<sub>3</sub>Pt<sub>6</sub>Si<sub>4</sub>

### iii. Propriétés magnétiques et électroniques

L'isotherme à 2 K de l'aimantation en fonction du champ (figure 53(a)) et la susceptibilité magnétique entre 2 et 300 K sous un champ de 5 kOe en modes ZFC et FC (figure 53(b)) ont été mesurés sur un échantillon de composition initiale 23U-46Pt-31Si recuit à 1250 °C durant 6 jours. Les analyses par DRX et MEB-EDS indiquent la présence d'U<sub>3</sub>Pt<sub>6</sub>Si<sub>4</sub> seule, sans impureté observable. L'isotherme de l'aimantation présente une hystérèse ne se refermant qu'à un champ de plus de 30 kOe, signe d'un phénomène de parois de Bloch. En accord avec cette observation, une transition caractéristique d'une mise en ordre ferromagnétique est observée pour une température de Curie de 25(2) K. Au-dessus de 75 K, l'inverse de la susceptibilité magnétique a été modélisé à l'aide d'une loi de Curie-Weiss modifiée (équation V-(1)), dont sont extraits les paramètres  $\chi_0 = 1,10(2) \cdot 10^{-3} \text{ emu} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,  $\theta_p = -20,7(9) \text{ K}$  et  $C = 0,619(6) \text{ emu} \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ , soit un moment effectif  $\mu_{\text{eff}} = 2,22 \mu_B$  par atome d'uranium.



**Figure 53: (a) isotherme à 2 K de l'aimantation d'un échantillon pur d' $\text{U}_3\text{Pt}_6\text{Si}_4$  mesuré en champs croissant (disques noirs) et décroissant (cercles rouges). (b) Variation de la susceptibilité magnétique en mode ZFC (disques bleus) et FC (cercles bleus) et de son inverse (cercles noirs) modélisé par une loi de Curie-Weiss modifiée (courbe rouge) en fonction de la température de ce même composé sous un champ de 5 kOe.**

Le moment effectif par atome d'uranium est plus faible que ceux des composés entourant cette phase, comme par exemple  $\text{UPt}_2\text{Si}_2$  ( $\mu_{\text{eff}} = 3,37\ \mu_B$ , (Ptasiewicz-Bąk *et al.*, 1985, Bleckmann *et al.*, 2010)), et se rapprochent plus du comportement d' $\text{U}_3\text{Pt}_4$ , pour lequel le moment effectif est de  $2,21\ \mu_B$  par atome d'uranium. L'examen des distances interatomiques U-U ne permettent pas d'expliquer cette différence de comportements, celles rencontrées dans  $\text{U}_3\text{Pt}_6\text{Si}_4$  ( $4,0143\ \text{Å}$ ) étant comparables à celles mesurées dans  $\text{UPt}_2\text{Si}_2$  ( $d_{\text{U-U}} = 4,192\ \text{Å}$  (Bleckmann *et al.*, 2010)) plus qu'à celles dans  $\text{U}_3\text{Pt}_4$  ( $3,398\ \text{Å}$ ), ceci corrobore pleinement les modèles d'hybridation U-ligand proposés par B.R. Cooper dès le début des années 80 (Thayamballi & Cooper, 1982, 1985, Sheng & Cooper, 1991a, b).

Des mesures complémentaires de la résistivité et de la chaleur spécifique devront être effectuées afin de mieux caractériser le comportement physique de ce nouvel intermétallique.

#### d. $U_3Pt_{12}Si_4$ (7)

##### i. Resolution structurale

Le diagramme de diffraction sur poudre d'un échantillon de composition 17U-64Pt-19Si à l'état brut d'arc s'indexe à l'aide d'une structure type  $U_3Co_{12-x}Si_4$  (symétrie hexagonale, groupe d'espace  $P6_3/mmc$ , n°194) (Soude *et al.*, 2010), dérivée d' $EuMg_{5,2}$ . La mise en ordre ternaire résulte de l'occupation distincte des atomes de métal  $d$  et de métalloïde sur les sites  $12k$ ,  $8h$ ,  $4f$ ,  $2b$  (occupés par le métal) et  $4e$ ,  $6g$  (occupés par le métalloïde). Les effets de la microabsorption ont été pris en compte à l'aide du modèle d'Hermann, de la même manière que pour  $U_3Pt_4$  et  $Th_3Pt_4$ . L'orientation préférentielle de l'échantillon a été prise en compte à l'aide d'une fonction de March ( $G1 = 1,070(5)$ ).

Il faut noter qu'afin de tenir compte de la forme particulière des raies de diffraction, deux modèles structuraux identiques mais avec des élargissements lorentziens différents ont été employés. Ainsi une double distribution de la taille des grains, respectivement de rayons moyens de 525 Å et 90 Å est mise en évidence. Cette double distribution pourrait s'expliquer par une formation péritectique de la phase  $U_3Pt_{12}Si_4$  : les premiers grains formés en présence de liquide auraient la possibilité de croître tandis que ceux résultant de la décomposition des phases congruentes seraient de plus petite taille (Trivedi & Park, 2002).

Tableau 27 : données cristallographiques et affinement structural par la méthode de Rietveld d' $U_3Pt_{12}Si_4$

Formule	$U_3Pt_{12}Si_4$	
Masse molaire ( $g \cdot mol^{-1}$ )	3167,44	
Système cristallin et groupe d'espace	Hexagonal, $P6_3/mmc$ (n° 194)	
Paramètres de maille (Å)	$a = 8,7267(1)$ Å $b = 9,3385(2)$ Å,	
Volume (Å <sup>3</sup> )	615,903(3)	
Nombre de motifs par maille	2	
Densité calculée à 298 K	16,957	
Nombre de réflexions (phase 1/phase 2)	212/ 248	
Nombre de paramètres affinés	23	
Fonction de profil	Pseudo-Voigt modifiée de Thompson-Cox-Hastings	
Figures de mérite	$R_{ptot}$	17,1
	$R_{wptot}$	19,9
	$\chi^2_{tot}$	1,63
	$R_{B1}/R_{B2}$	3,77 / 2,89
	$R_{F1}/R_{F2}$	5,47 / 3,14

L'affinement structural a débuté en considérant des positions et des occupations similaires à celles d' $U_3Co_{12-x}Si_4$ , en assignant les atomes de Pt sur les sites des atomes de Co. L'agitation thermique sur chaque position a été prise en compte à l'aide de paramètres isotropes. Plusieurs mécanismes de substitutions ont été testés, les meilleurs affinements conduisent aux positions atomiques et aux taux occupation présentés dans le tableau 28.

Tableau 28 : coordonnées atomiques et facteurs d'agitation thermique isotrope équivalents ( $\text{\AA}^2$ ) pour  $U_3Pt_{12}Si_4$

Atome	Wyckoff	x	y	z	Occupation	$B_{iso}$ ( $\text{\AA}^2$ )
U1	6h	0,1929(2)	0,3858(3)	¼	1	1,46274
Pt2	2b	0	0	¼	0,77(1)	0,89066
Pt3	4f	⅓	⅓	0,0265(3)	1	1,25044
Pt4	6h	0,5545(2)	0,1088(3)	¼	1	1,49522
Pt5	12k	0,1597(1)	0,3194(1)	0,5805(2)	1	1,67244
Si6/Pt6	6g	1/2	0	0	0,95(1)/0,05(1)	0,15883
Si7	4e	0	0	0,01(2)	0,42(8)	0,15883

L'existence d'une seule position 6h entièrement occupée pour l'uranium est confirmée. Les sites de platine sont totalement occupés, à l'exception du site 2b. Ceci est cohérent avec l'observation de cette même sous-stœchiométrie pour  $U_3Co_{12+x}Si_4$ . Enfin, les deux sites de silicium sont désordonnés, la position 4e ayant une occupation inférieure à 50% et la position 4f présentant une solubilité de 5% de platine. Le désordre atomique est très commun dans les structures dérivées d' $EuMg_{5,2}$ , en particulier entre les sites 2a, 2b et 4e. Par exemple, les sites 2a et 4e ne peuvent être occupés en même temps vu la proximité des positions. dans certains cas comme dans celui du composé  $Sc_3Ni_{11}Si_4$  (Kotur *et al.*, 1983), les deux positions peuvent être vides en même temps, le site 2b étant alors occupé par un atome de silicium, entraînant une sous-stœchiométrie en nickel. Ce site 2b est d'ailleurs partiellement occupé dans  $U_3Co_{12-x}X_4$  (X= Si, Ge), avec le site 4e à moitié rempli. La formule développée  $U_3Pt_{12+x-y}Si_{4-x-z}$ , avec  $x = 0,15$ ,  $y = 0,23$  et  $z = 0,16$ , permet de prendre en compte l'intégralité de ces occupations mixtes et lacunaires conduisant à une formule cristallographique  $U_3Pt_{11,9}Si_{3,7}$  (soit 16U-64Pt-20Si, en bonne accord avec la composition observée en EDS).

## ii. Description structurale

Dans cette structure (figure 54), les atomes d'uranium sont organisés en réseau de Kagomé déformé, c'est-à-dire constitués de deux sortes de triangles équilatéraux de 3,677(2) Å et 5,055(2) Å de côté. Les petits triangles sont coiffés par un atome de platine, tandis que les grands sont partiellement occupés par les atomes de platine en  $2b$  et coiffés par les atomes de silicium en  $4e$ . Les atomes de platine en  $6h$  sont situés au centre des hexagones formés par les atomes d'uranium, ceux en position  $6g$  se trouvent au milieu des arêtes selon  $a$ .

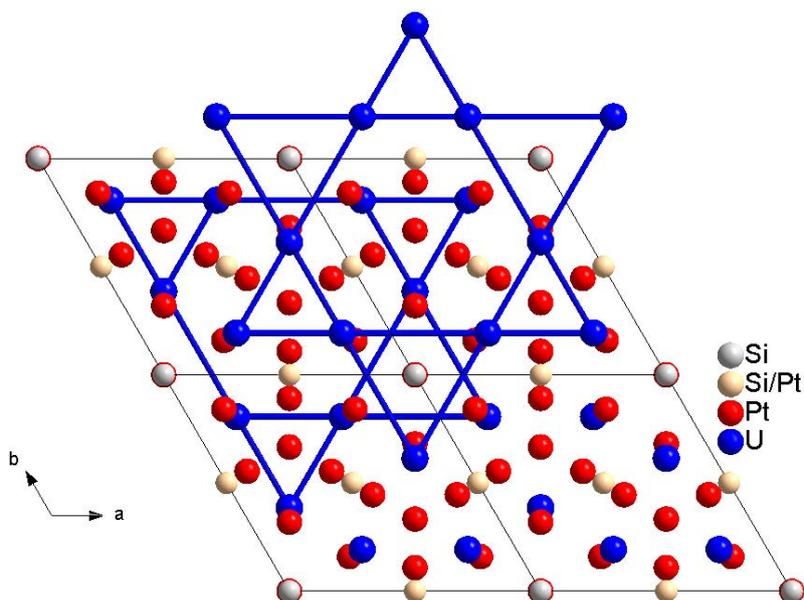


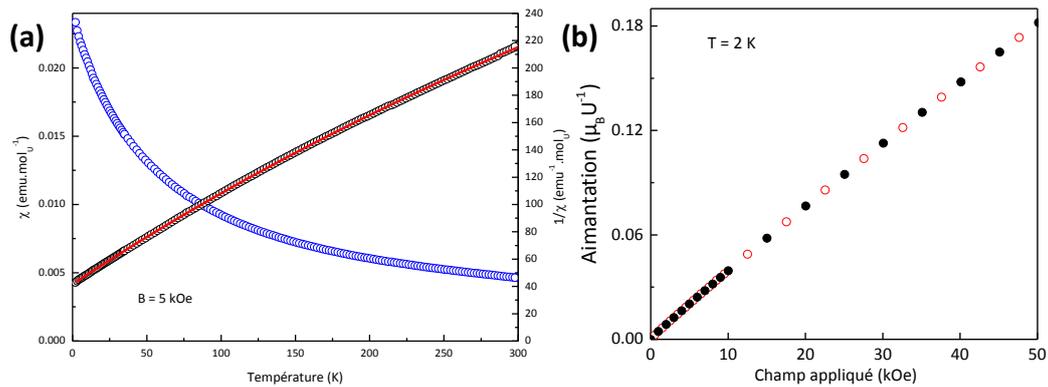
Figure 54 : structure d' $U_3Pt_{12}Si_4$  vue selon l'axe  $c$  (4 mailles). Les atomes d'uranium forment un réseau de Kagomé distordu (en bleu).

Les distances  $d_{U-U}$  les plus courtes (3,677(2) Å) se trouvent au sein des petits triangles équilatéraux. Elles sont légèrement supérieures au critère de Hill, laissant envisager l'apparition d'un ordre magnétique dans ce composé.

## iii. Propriétés magnétiques et électroniques

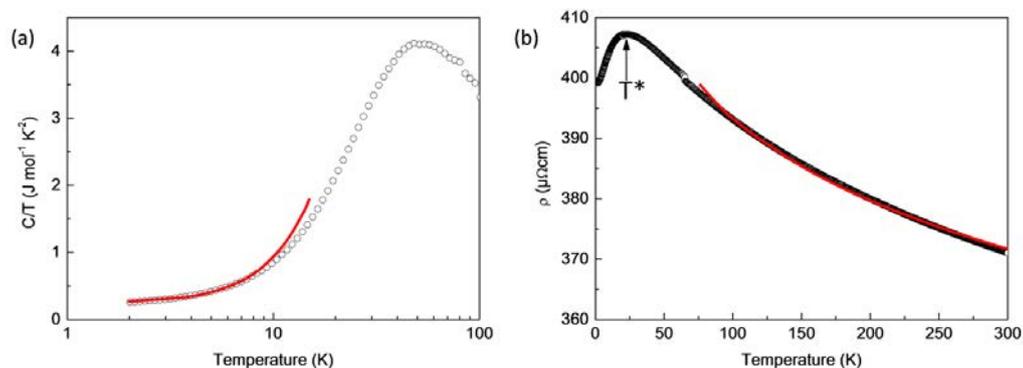
Afin de vérifier cette hypothèse, la susceptibilité magnétique en fonction de la température et l'isotherme à 2 K de l'aimantation en fonction du champ magnétique appliqué ont été mesurés (figure 55). Les 2 courbes présentent l'allure caractéristique d'un composé paramagnétique. La variation de l'aimantation est linéaire et réversible. L'inverse de sa susceptibilité suit une loi de type Curie-Weiss modifiée dans l'ensemble du domaine de température, avec les paramètres  $\chi_0 = 1,08(1) \cdot 10^{-3} \text{ emu mol}_U^{-1}$ ,  $\theta_p = -55,3(2) \text{ K}$  et  $C = 1,268(3) \text{ emu.K.mol}_U^{-1}$ , soit  $\mu_{\text{eff}} = 3,18 \mu_B$ . Cette valeur, bien que plus élevée que celle

rencontrée pour  $U_3Pt_{23}Si_{11}$  ( $\mu_{\text{eff}} = 2,69 \mu_B$ ), autre composé ternaire paramagnétique du système étudié, est cohérente avec celles rencontrées pour les ternaires de composition proche comme  $UPt_2Si_2$  ( $\mu_{\text{eff}} = 3,37 \mu_B$ ), dans lesquels les distances U-U sont également supérieures au critère de Hill, semblant confirmer le caractère plutôt localisé des électrons  $5f$  dans cette phase.



**Figure 55 :** (a) variation de la susceptibilité magnétique (cercles bleus) d' $U_3Pt_{12}Si_4$  et de son inverse (cercles noirs) en fonction de la température. La modélisation à l'aide d'une loi de Curie-Weiss modifiée est représentée en ligne rouge. (b) Isotherme à 2 K de l'aimantation de ce composé mesuré en champ croissant (ronds noirs) et décroissant (cercles rouges).

La chaleur spécifique et la résistivité de ce composé ont été mesurées entre 2 et 300 K. Aucune transition n'est observée sur la courbe de chaleur spécifique, tandis que la résistivité passe par un large maximum à une température  $T^* \approx 21$  K, avant de décroître de façon logarithmique. Ce comportement est usuellement interprété pour des intermétalliques d'éléments  $f$  comme résultant de la diffusion de type Kondo des électrons de conduction par des moments magnétiques localisés (Kaczorowski, 1996).



**Figure 56 :** Evolution thermique (a) du rapport de la chaleur spécifique sur la température et (b) de la résistivité électrique pour  $U_3Pt_{12}Si_4$ . Les courbes rouges représentent la modélisation des données à l'aide des équations (2) et (3) respectivement.

La chaleur spécifique a été modélisée en dessous de 7 K à l'aide d'un modèle de Debye prenant en compte un terme électronique ( $\gamma$ ) et un terme phononique ( $\theta_D$ ):

$$C/T = \gamma + \frac{12\pi^4}{5} R \left( \frac{T^2}{\theta_D^3} \right) \quad \text{V-(3)}$$

où R est la constante des gaz parfaits, avec un coefficient de Sommerfeld  $\gamma = 79(1) \text{ mJ.mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-2}$  et une température de Debye  $\theta_D = 175(1) \text{ K}$ . La température de Debye est intermédiaire entre celles observées dans UPt (Prokes *et al.*, 1998) et UPt<sub>3</sub> (De Visser *et al.*, 1987), soit 200 K et 141 K respectivement. La faible valeur du coefficient de Sommerfeld indique une corrélation modérée des électrons 5f du composé en accord avec une faible délocalisation des électrons 5f suggérée par les mesures magnétiques.

La résistivité a été modélisée entre 75 et 300 K à l'aide de l'équation :

$$\rho = (\rho_0 + \rho_0^\infty) - c_K \log T \quad \text{V-(4)}$$

permettant d'extraire une contribution indépendante de la température à la résistivité  $(\rho_0 + \rho_0^\infty) = 484,0(3) \mu\Omega \cdot \text{cm}$  et un coefficient de Kondo  $c_K = 45,3(1) \mu\Omega \cdot \text{cm}$ . Ces valeurs sont du même ordre de grandeur que celles rencontrées pour d'autres siliciures d'uranium, comme par exemple la famille des composés UMSi<sub>2</sub> pour M = Fe, Co, Ni (Kaczorowski, 1996).

En conclusion, la nouvelle phase U<sub>3</sub>Pt<sub>12</sub>Si<sub>4</sub> cristallise dans un réseau hexagonal de type structural U<sub>3</sub>Co<sub>12-x</sub>Si<sub>4</sub> (groupe d'espace *P6<sub>3</sub>/mmc*, n°194) dérivant d'EuMg<sub>5.2</sub>. Sa susceptibilité magnétique révèle un comportement paramagnétique de type Curie-Weiss avec un moment effectif par atome d'uranium élevé, indiquant une certaine localisation des électrons 5f. Cette hypothèse est confortée par la mesure de chaleur spécifique indiquant l'absence de forte corrélation électronique et par la mesure de la résistivité électrique suggérant la présence d'interactions de type Kondo modérées.

**e.  $U_3Pt_4Si_2$  - (6)**

i. Résolution structurale par la méthode de Rietveld

En dépit de tentatives de recuit à haute température pour des durées importantes, il n'a pas été possible d'isoler un monocristal permettant une étude cristallographique sur un diffractomètre 4-cercle. L'affinement de la structure a donc été réalisé à partir de données de diffraction sur poudre d'un échantillon contenant  $U_3Pt_4$ ,  $U_3Pt_5Si$  et  $UO_2$  comme impuretés. La résolution de la structure par la méthode de Rietveld conduit à une maille de type  $KHg_2$  avec une occupation statistique de Pt et Si sur la position  $8h$  du groupe d'espace  $Imma$ . Un essai de résolution à partir de la structure ordonnée  $TiNiSi$ , dans laquelle la position  $8h$  est partagée en deux positions  $4c$  (impliquant un changement de groupe d'espace et un dédoublement de la maille), a également été testée, sans convergence de l'affinement. De ce fait, nous sommes restés sur le modèle dérivant de  $KHg_2$ . Les effets de la microabsorption ont été pris en compte à l'aide du modèle d'Hermann, de la même manière que pour  $U_3Pt_4$  et  $Th_3Pt_4$ . L'orientation préférentielle de l'échantillon a été prise en compte à l'aide d'une fonction de March ( $G_1 = 0,11623(5)$ ). Les positions atomiques ont été affinées, en admettant une occupation des sites  $4c$  et  $8h$  en accord avec la stœchiométrie supposée à partir des analyses EDS. Les facteurs d'agitations thermiques n'ont pas été affinés.

Les paramètres de l'affinement par la méthode de Rietveld sont repris dans le tableau 29. Les figures de mérite sont élevées. Les positions atomiques de cette phase sont reprises dans le tableau 30.

Tableau 29 : données cristallographiques et affinement structural par la méthode de Rietveld d' $U_3Pt_4Si_2$

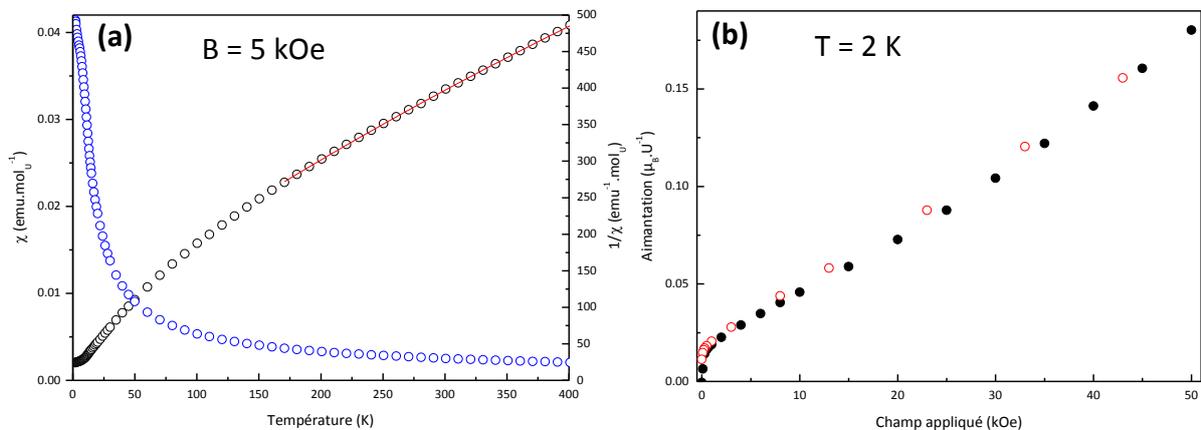
Formule	$U_3Pt_4Si_2$	
Masse molaire ( $g \cdot mol^{-1}$ )	1550,59	
Système cristallin et groupe d'espace	Orthorhombique, <i>Imma</i> (n° 62)	
Paramètres de maille (Å)	$a = 4,3230(2)$ Å $b = 6,9369(3)$ Å, $c = 7,5368(3)$ Å	
Volume (Å <sup>3</sup> )	226,01(2)	
Nombre de motifs par maille	4	
Densité calculée à 298 K	15,188	
Nombre de réflexions	325	
Nombre de paramètres affinés	16	
Fonction de profil	Pseudo-Voigt modifiée de Thompson-Cox-Hastings	
Figures de mérite	$R_{ptot}$	12,085
	$R_{wpt}$	16,707
	$\chi^2_{tot}$	9,1117
	$R_B$	8.51
	$R_F$	9.91

Tableau 30 : coordonnées atomiques pour  $U_3Pt_4Si_2$

Atome	Wyckoff	x	y	z	Occupation
Si	<i>8h</i>	0	0,118(2)	0.205(1)	0.33
Pt	<i>8h</i>	0	0,118(2)	0.205(1)	0.67
U	<i>4c</i>	0	0	¼	1

## ii. Propriétés magnétiques

La mesure de la susceptibilité magnétique d'un échantillon de composition initiale  $U_3Pt_4Si_2$  recuit à  $1250^\circ C$  pendant 6 heures a été réalisée dans la gamme de température 2 300 K sous un champ appliqué de 5 kOe (figure 57). L'absence de transition est caractéristique d'un comportement paramagnétique. En dessous de 7 K un effet de saturation est observable sur la courbe  $\chi^{-1}(T)$ , très certainement dû à la présence d' $U_3Pt_4$  comme impureté dans l'échantillon. L'ajustement mathématique par une relation de Curie-Weiss modifiée de l'inverse de la susceptibilité permet de remonter aux paramètres  $\chi_0 = 4,04(2) \cdot 10^{-4} \text{ emu.mol}_U^{-1}$ ,  $\theta_p = -65,7(3) \text{ K}$  et  $C = 0,7730(2) \text{ emu.K.mol}_U^{-1}$ , soit  $\mu_{\text{eff}} = 2,49 \mu_B$ . L'isotherme de l'aimantation à 2 K montre une légère hystérésis suivi d'une évolution linéaire et réversible du moment magnétique, à partir d'un champ de 20 kOe. Le comportement à bas champ est caractéristique de la présence d'une impureté ferromagnétique en faible proportion dans l'échantillon mesuré et celui à plus haut champ est caractéristique d'un comportement paramagnétique, qui est attribuable à  $U_3Pt_4Si_2$ .



**Figure 57 : (a) susceptibilité (cercles bleus) et inverse de la susceptibilité magnétique (cercles noirs) d' $U_3Pt_4Si_2$  mesurée sous un champ de 5 kOe en fonction de la température et modélisation par une loi de Curie-Weiss modifiée (équation V-(1), courbe rouge). (b) Isotherme à 2 K de l'aimantation en champ croissant (disques noirs) et décroissant (cercles rouges) du même échantillon**

Il est intéressant de noter qu'en dépit d'avoir le même type structural  $KHg_2$ ,  $U_3Pt_4Si_2$  et  $UPtSi$  présentent un comportement magnétique différent,  $UPtSi$  étant antiferromagnétique à  $T_N = 51 \text{ K}$  (Prokeš *et al.*, 1996).

## f. U<sub>3</sub>Pt<sub>7</sub>Si - (12)

### i. Résolution structurale par diffraction des rayons X sur monocristal

La résolution structurale d'U<sub>3</sub>Pt<sub>7</sub>Si a été effectuée sur un monocristal tiré d'un échantillon avec cette composition nominale recuit à 1250 °C durant 8 jours. Une maille orthorhombique de paramètres  $a = 4,8153(3) \text{ \AA}$ ,  $b = 5,6856(3) \text{ \AA}$  et  $c = 14,7075(10) \text{ \AA}$  a été trouvée. Les paramètres significatifs de l'affinement sont repris dans le tableau 31.

Tableau 31: données cristallographiques et affinement structural sur monocristal d'U<sub>3</sub>Pt<sub>7</sub>Si

Formule	U <sub>3</sub> Pt <sub>7</sub> Si	
Masse molaire (g.mol <sup>-1</sup> )	2107,81	
Système cristallin et groupe d'espace	Orthorhombique, <i>Immm</i> (n° 71)	
Paramètres de maille (Å)	$a = 4,8153(3) \text{ \AA}$ , $b = 5,6856(3) \text{ \AA}$ , $c = 14,7075(10) \text{ \AA}$	
Volume (Å <sup>3</sup> )	402,66(4)	
Nombre de motifs par maille/ densité calculée à 298 K	2/ 17,385	
Taille du cristal (mm <sup>3</sup> )	0,05 * 0,03 * 0,08	
Domaine angulaire (°)	2,77-45,128	
Limite des indices	-9 < h < 8 ; -11 < k < 11 ; -27 < l < 29	
Réflexions collectées/uniques	988 / 773	
Correction d'absorption	Semi-empirique	
Coefficient d'absorption (cm <sup>-1</sup> )	181,2	
Contraintes/paramètres	0/ 29	
Différences de Fourier (e.Å <sup>-3</sup> )	9,526 / -11,253	
Facteurs de mérite	R <sub>1</sub>	0,0456
	wR <sub>2</sub>	0,1087
	G,o,F	0,959

Les différentes positions atomiques affinées sont reprises dans le tableau 32. Les atomes d'uranium occupent deux positions distinctes, les atomes de platine trois et le silicium une. L'affinement des occupations révèle que le site Pt4 du platine et le site de silicium ne sont que partiellement occupés (à environ 50%). Ceci est lié à des distances Pt2-Si, Pt2-Pt2 et Si-Si respectivement de 0,6087 Å, 1,7297 Å et de 1,8683 Å, ne permettant pas une occupation simultanée de ces deux sites.

Les coefficients d'agitation isotropes sont tous du même ordre de grandeur et en accord avec ce qui peut être habituellement observé pour des composés à l'uranium.

Tableau 32 : coordonnées atomiques et facteurs d'agitation thermique isotrope équivalents ( $\text{\AA}^2$ ) pour d' $\text{U}_3\text{Pt}_7\text{Si}$

Atome	Wyckoff	Occupation	Positions atomiques			$U_{\text{eq.}} (10^{-3} \text{\AA}^2)$
			x	y	z	
Pt3	8l	1	0	0,2614(1)	0,1206(1)	6,5(2)
U2	4j	1	$\frac{1}{2}$	0	0,1896(1)	3,3(2)
Pt1	4i	1	0	0	0,3064 (1)	5,1(2)
Pt2	4e	0,497	0,3204(4)	0	0	4,1(4)
Si	4e	0,51	0,194(4)	0	0	6,00(3)
U1	2c	1	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	0	6,9(2)

Une sélection des distances interatomiques est donnée dans le tableau 33. Les autres distances interatomiques ont des valeurs comparables à celles rencontrées dans les binaires et ternaires. Les distances U-U les plus courtes sont de 3,983(1)  $\text{\AA}$  et donc supérieures au critère de Hill.

Tableau 33 : sélection de distances interatomiques dans le composé  $\text{U}_3\text{Pt}_7\text{Si}$

Atome 1	Atome 2	Distance ( $\text{\AA}$ )	Atome 1	Atome 2	Distance ( $\text{\AA}$ )
U1	2Pt1	2,848(2)	Pt2	1Si	2,477(1)
	4Pt2	2,971(1)		4Pt3	2,790(2)
	4Si	3,202(1)		2U2	2,920(1)
	8Pt3	3,278(3)		2U1	2,971(1)
	4U2	3,983(2)		1Pt2	3,086(2)
U2	2Pt1	2,843(2)	Pt3	2Si	2,505(1)
	2Pt2	2,920(1)		1Pt3	2,682(2)
	2Pt1	2,957(2)		2Pt2	2,790(2)
	4Pt3	3,013(1)		2Pt1	2,958(1)
	2Pt3	3,096(1)		1Pt3	3,003(1)
	2Si	3,154(1)		2U2	3,013(1)
	2U1	3,983(2)		1U2	3,096(1)
	4U2	4,127(1)		1Pt2	2,338(1)
Pt1	2U2	2,843(2)	Si	1Pt2	2,477(1)
	1U1	2,848(2)		4Pt3	2,505(1)
	2U2	2,957(2)		1Si	2,947(2)
	4Pt3	2,958(1)		2U2	3,154(1)
	2Pt3	3,117(1)		2U1	3,202(1)
Pt2	1Si	2,338(1)		2U2	3,154(1)

ii. Description de la structure  $U_3Pt_7Si$ .

Les polyèdres de coordination des atomes d'uranium dans  $U_3Pt_7Si$  sont visibles en figure 58.

L'atome U1 a une coordinence désordonnée impliquant 14 sites : 8 atomes Pt3 à une distance de 3,278(3) Å forment un parallélépipède rectangle autour de l'atome central. Les plus petites faces sont coiffées par deux atomes Pt1, tandis que les plus grandes faces sont coiffées par des sites non totalement occupés,  $0,49 \times 4$  Pt2 situés à 2,971(1) Å et  $0,51 \times 4$  Si situés à 3,2020 Å.

L'atome U2 présente également un polyèdre de coordination désordonné composé de 12 atomes, soit 6 atomes Pt3 (4 à 3,013(1) Å et 2 à 3,096(1) Å), 4 atomes Pt1 (2 à 2,843(2) Å et 2 à 2,957(2) Å),  $2 \times 0,49$  Pt2 à 2,920(1) Å et  $2 \times 0,51$  Si à 3,154(1) Å), formant un polyèdre constitué de 10 faces triangulaires et de 4 faces en forme de parallélogramme. Il pourrait être assimilé à un prisme à base triangle d'atomes Pt3 dont les faces triangulaires seraient coiffées d'atomes Pt1, et les faces rectangulaires par les atomes Pt1 et par les atomes Pt2/Si des sites partiellement occupés.

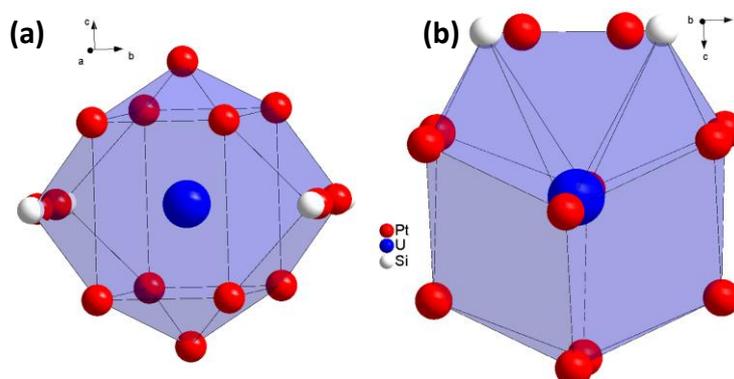


Figure 58 : polyèdres de coordination des sites U1 (a) et U2 (b) d' $U_3Pt_7Si$

Les polyèdres de coordination des sites de platine dont l'occupation est totale sont visibles en figure 59.

Le site Pt1 est entouré de 11 atomes : 6Pt3 (4 à 2,957(2) Å et 2 à 3,117(1) Å), 1 U1 à 2,848(2) Å et 4 U2 (2 à 2,843(2) Å et 2 à 2,957(2) Å). Il ressemble fortement au site de U2, à ceci près que les trois cotés sont ici coiffés par un atome d'uranium (2 par un atome U2 et le dernier par un atome U1).

La sphère de coordinence autour de Pt3 est composée de 12 atomes, certains ayant une occupation partielle. Ainsi Pt3 est entouré par 3 atomes Pt1 (2 à 2,958(1) Å et 1 à 3,117(1)

Å), 2 atomes Pt3 à 2,682(2) Å et 3,003(1) Å, 2 atomes U1 à 3,278(3) Å, et 2 atomes statistiquement désordonnés, 2×0.49 Pt2 à 2,790(1) Å et 2×0.51 Si à 2,505(1) Å. Le polyèdre de coordination est constitué de 12 faces triangulaires, 2 faces rectangulaires et une face trapézoïdale, constituée des atomes U1 et des sites partiellement occupés.

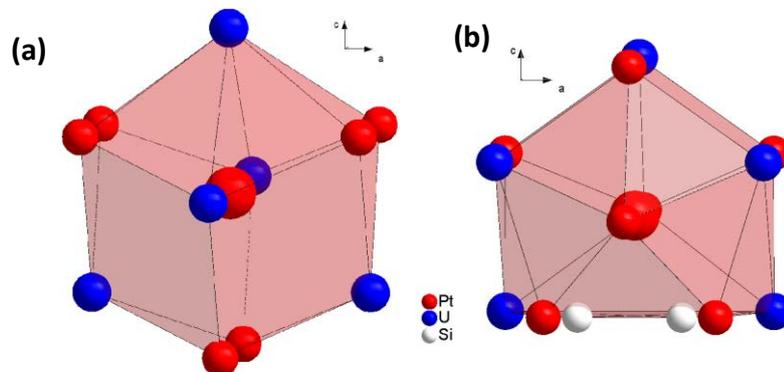


Figure 59: polyèdres de coordination des sites Pt1 (a) et Pt3 (b) dans  $U_3Pt_7Si$

Le polyèdre de coordination du site d'occupation mixte est visible en figure 60. Les atomes Pt2 et Si sont entourés de 10 atomes, soit 4 atomes Pt3 (respectivement à des distances de 2,790(2) Å et 2,505(1) Å), 2 atomes U1 (respectivement à des distances de 2,971(1) Å et 3,202(1) Å), 2 atomes U2 (respectivement à des distances de 2,920(1) Å et 3,154(1) Å), 1 atome Pt2 à des distances respectives de 3,086(2) Å et 2,338(1) Å et enfin 1 site Si à des distances respectives de 2,338(1) Å et 2,947(2) Å. Ces polyèdres peut être décrit comme un antiprisme à base carrée composés des 4 atomes d'uranium et des 4 atomes Pt3 dont chaque face carrée est coiffée un atome Si et Pt2.

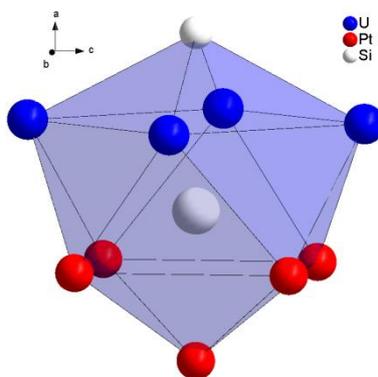


Figure 60: Polyèdre de coordination des sites partiellement occupés par le Pt et le Si dans  $U_3Pt_7Si$

Afin de construire la structure 3D (figure 61), les polyèdres d'uranium sont connectés par des faces pentagonales constituées de 3 atomes de platine et de deux sites mixtes Pt/Si.

Les polyèdres de coordination des platines sont connectés entre par les atomes d'uranium. Le polyèdre entourant le site mixte est quant à lui connecté aux sites de platine par une face triangulaire constituée de platine et d'uranium. Enfin, les polyèdres de platine et d'uranium sont connectés entre eux par des arêtes.

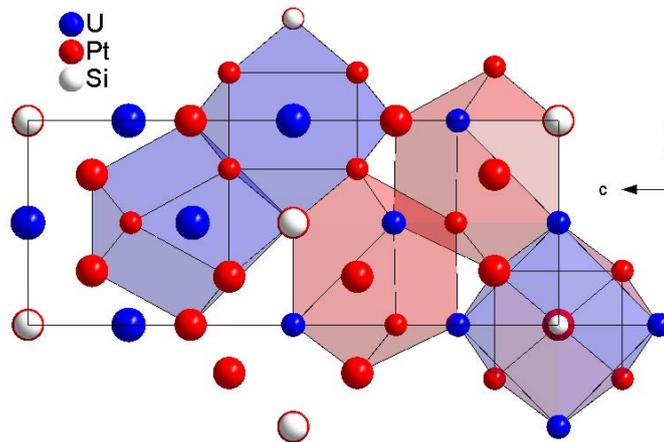
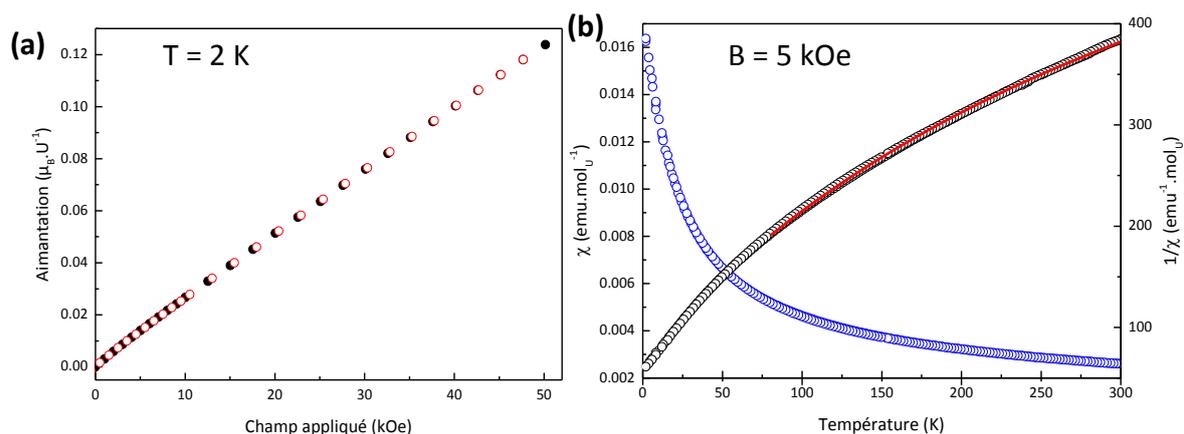


Figure 61 : construction de la structure  $U_3Pt_7Si$  à partir des polyèdres décrits précédemment

### iii. Propriétés magnétiques et électroniques

L'aimantation à 2 K en fonction du champ appliqué d'un échantillon monophasé d' $U_3Pt_7Si$  est visible sur la figure 62(a). La linéarité et la réversibilité est observée entre la montée et la descente suggère un comportement paramagnétique ou antiferromagnétique.

La susceptibilité magnétique (figure 62(b)) mesurée à 5 kOe de 2 K à la température ambiante ne montre pas de transition assimilable à un ordre magnétique. Son inverse a été modélisé en fonction de la température à l'aide d'une loi de Curie-Weiss modifiée (équation V-(1)) avec les paramètres  $\chi_0 = 0,00125(8) \text{ emu.mol}_U^{-1}$ ,  $\theta_p = -34,7(5) \text{ K}$  et  $C = 0,459(3) \text{ emu.K.mol}_U^{-1}$ , soit un moment effectif par uranium de  $1,916(6) \mu_B$ . Cette valeur est la plus faible rencontrée dans les différents intermétalliques du diagramme U-Pt-Si. En particulier, les moments des différents composés paramagnétiques du système sont de  $2,69 \mu_B$  pour  $U_3Pt_{23}Si_{11}$  (Chotard *et al.*, 2006) et  $3,18 \mu_B$  pour  $U_3Pt_{12}Si_4$ . Toutefois, certains des composés ordonnés, pour lesquels les distances  $d_{U-U}$  les plus courtes sont du même ordre de grandeur que pour  $U_3Pt_7Si$  ( $3,9825 \text{ \AA}$ ), présentent des moments similaires. Citons par exemple  $U_3Pt_6Si_4$  ( $\mu_{\text{eff}} = 2,25 \mu_B$ ,  $d_{U-U} = 4,0143 \text{ \AA}$ , composé ferromagnétique en-dessous de 25 K) ou le binaire UPt ( $\mu_{\text{eff}} = 2 \mu_B$ ,  $d_{U-U} = 3,700 \text{ \AA}$ , composé antiferromagnétique en dessous de  $T_N = 51 \text{ K}$ ).



**Figure 62: (a) isotherme à 2 K de l'aimantation d' $U_3Pt_7Si$  mesurée en fonction d'un champ appliqué croissant (disques noirs) et décroissant (cercles rouges) , (b) susceptibilité magnétique d' $U_3Pt_7Si$  mesurée en fonction de la température sous un champ de 5kOe (cercles bleus) et son inverse (cercles noirs) dont le fit par une loi de Curie-Weiss modifiée (équation V-(1)) est représenté par la ligne rouge.**

#### **4) Conclusion sur l'étude du diagramme ternaire U-Pt-Si**

Nos travaux, reposant principalement sur la synthèse et la caractérisation par DRX sur poudre et MEB-EDS d'environ 120 échantillons, donnent une vision préliminaire des relations d'équilibre au sein du diagramme ternaire U-Pt-Si. 14 nouvelles phases ont été identifiées mais peu d'échantillons monophasés ont pu être obtenus, probablement à cause de la faible diffusion des éléments à 900 °C, température choisie pour éviter au maximum les zones liquides. De même, la cristallinité d'échantillons recuits à 900 °C pour des durées allant jusqu'à 3 mois n'a que rarement été suffisante pour permettre d'isoler des monocristaux exploitables. Ceci est cohérent avec les difficultés rencontrées pour l'obtention d'échantillons bien cristallisés pour  $U_3Pt_4$ . Toutefois, la cristallinité et l'homogénéisation de certaines phases ternaires ont été améliorées par des recuits à 1250 °C pour des durées longues (6 jours). Malgré ces difficultés, les structures de 6 de ces nouvelles phases ont été résolues (tableau 34), dont 3 avec une structure originale :  $U_3Pt_7Si$ ,  $U_3Pt_6Si_4$  et  $U_3Pt_4Si_6$ . Les trois autres adoptent des types structuraux connus,  $UPtSi_3$  cristallisant dans le type structural  $SmNiGe_3$ ,  $U_3Pt_4Si_2$  dans le type structural  $KHg_2$  et  $U_3Pt_{12}Si_4$  dans le type structural  $U_3Co_{12-x}Si_4$ .

Tableau 34 : tableau récapitulatif des structures des nouveaux intermétalliques caractérisés durant ces travaux

Composition	Groupe d'espace	Structure type	Paramètres de maille		
			$a$ (Å)	$b$ (Å)	$c$ (Å)
UPtSi <sub>3</sub>	<i>Cmmm</i> (65)	SmNiGe <sub>3</sub>	4,051	21,390	4,048
U <sub>3</sub> Pt <sub>4</sub> Si <sub>6</sub>	<i>Pm</i> (6)	U <sub>3</sub> Pt <sub>4</sub> Si <sub>6</sub>	8,474	4,245 $\beta = 99,4^\circ$	12,973
U <sub>3</sub> Pt <sub>6</sub> Si <sub>4</sub>	<i>Pnma</i> (63)	U <sub>3</sub> Pt <sub>6</sub> Si <sub>4</sub>	15,143	4,156	14,772
U <sub>3</sub> Pt <sub>12</sub> Si <sub>4</sub>	<i>P6<sub>3</sub>/mmc</i> (194)	U <sub>3</sub> Co <sub>12-x</sub> Si <sub>4</sub>	8,727	-	9,339
U <sub>3</sub> Pt <sub>7</sub> Si	<i>Immm</i> (71)	U <sub>3</sub> Pt <sub>7</sub> Si	4,815	5,686	14,708
U <sub>3</sub> Pt <sub>4</sub> Si <sub>2</sub>	<i>Imma</i> (72)	KHg <sub>2</sub>	4,328	6,8914	7,5723

L'étude de leurs propriétés physiques révèle une grande variété de comportements : paramagnétisme pour UPtSi<sub>3</sub>, U<sub>3</sub>Pt<sub>4</sub>Si<sub>6</sub>, U<sub>3</sub>Pt<sub>12</sub>Si<sub>4</sub>, U<sub>3</sub>Pt<sub>23</sub>Si<sub>11</sub>, U<sub>3</sub>Pt<sub>30</sub>Si<sub>19</sub>, U<sub>3</sub>Pt<sub>4</sub>Si<sub>2</sub> et U<sub>3</sub>Pt<sub>7</sub>Si, antiferromagnétisme pour UPtSi ( $T_N = 11$  K) (Prokeš *et al.*, 1996), UPt<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> ( $T_N = 37$  K) (Bleckmann *et al.*, 2010, Steeman *et al.*, 1990) et U<sub>3</sub>Pt<sub>5</sub>Si ( $T_N = 11$  K) et ferromagnétiques pour UPtSi<sub>2</sub> ( $T_C = 83$  K) (Chotard *et al.*, 2006), U<sub>2</sub>PtSi<sub>3</sub> (verre de spin,  $T_C = 75$  K selon l'axe  $c$ ) (Kimura *et al.*, 2000, Li *et al.*, 1997) et U<sub>3</sub>Pt<sub>6</sub>Si<sub>4</sub> ( $T_C = 25$  K). Les phases ordonnées magnétiquement se situent toutes dans une zone plutôt centrale du triangle de Gibbs. Les moments effectifs varient grandement, allant de 1,91  $\mu_B$  pour U<sub>3</sub>Pt<sub>7</sub>Si à 3,37  $\mu_B$  pour UPt<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>. Il peut être observé que les moments les plus élevés s'observent pour des composés pauvres en uranium, où les électrons  $5f$  seront *a priori* les plus localisés.

Des mesures de résistivité électrique et de chaleur spécifique ont été effectuées sur U<sub>3</sub>Pt<sub>12</sub>Si<sub>4</sub> et UPtSi<sub>3</sub>, et vont également l'être sur les autres composés de la série. Les caractéristiques du premier démontrent un comportement dicté par un effet Kondo d'une intensité classique pour un composé à l'uranium. Le coefficient de Sommerfeld du second est plus élevé, et l'évolution thermique de sa résistivité est caractéristique de fluctuations de spin.

## **E. Conclusion sur l'étude des diagrammes de phases binaires U-Pt et ternaire U-Pt-Si**

Préalablement à l'étude du diagramme ternaire U-Pt-Si, la réinvestigation du diagramme binaire U-Pt a mené à la découverte du nouvel intermétallique binaire  $U_3Pt_4$ , se formant de manière congruente et de structure  $Pu_3Pd_4$ , portant le nombre de composés binaires du système U-Pt à cinq. De plus, sa découverte a motivé la résolution structurale de  $Th_3Pt_4$ , cristallisant dans la même structure type.

$U_3Pt_4$  est ordonné ferromagnétiquement en dessous d'une température de 6,5 K. La modélisation de la chaleur spécifique à basse température permet de remonter à un coefficient de Sommerfeld de  $246(2) \text{ mJ.mol}^{-1}.\text{K}^{-2}$ . Pour améliorer cette modélisation,  $Th_3Pt_4$  a été pris comme analogue non magnétique afin de retirer la contribution du réseau cristallin à la chaleur spécifique.

Suite à cette découverte, une réinvestigation du diagramme binaire U-Pt a été entreprise, en particulier en ce qui concerne les relations d'équilibres avec  $U_3Pt_4$ . Le mode de formation d'U<sub>3</sub>Pt a été remis en cause, les analyses ATD et les recuits effectués durant ce travail indiquant plutôt une formation péritectique à une température de 1408(5) °C. La description du diagramme de phases binaire obtenue suite à ces travaux a été renforcée par une modélisation Calphad, en bon accord avec nos travaux malgré des points de doutes, en particulier en ce qui concerne le liquidus.

L'étude du diagramme ternaire U-Pt-Si a amené la découverte de 14 nouvelles phases, portant le nombre de composés ternaires U-Pt-Si à 21. La structure de 6 d'entre elles a été résolue, permettant de décrire trois nouveaux types structuraux et confirmant par là le fort intérêt cristallographique de ce système. A côté des stœchiométries classiquement rencontrées dans les intermétalliques U-T-Si (*T* étant un métal de transition) comme  $UTSi$ ,  $UT_2Si_2$ ,  $UTSi_2$ ,  $UTSi_3$ ,  $U_2TSi_3$  ou les moins fréquentes mais usuelles  $UT_5Si_3$ ,  $U_3T_5Si$ ,  $U_3T_{12}Si_4$  et  $U_3T_{23}Si_{11}$ , des stœchiométries originales  $U_3T_7Si$ ,  $U_3T_6Si_4$  et  $U_3T_4Si_6$  ont été mises en évidence. La formation des phases semble construite autour de liaisons Pt-Pt et Pt-Si, les distances les plus courtes étant constamment trouvées entre ces éléments, en accord avec leurs rayons atomiques. Les atomes d'uranium se retrouvent ainsi relativement isolés.

Une seule des six nouvelles phases,  $U_3Pt_6Si_4$ , est ordonnée magnétiquement et présente un ordre ferromagnétique en dessous de  $T_c = 25$  K. Toutes les phases montrent un comportement de type Curie-Weiss dans le domaine paramagnétique.

Les corrélations électroniques déduites des mesures de chaleur spécifiques sont relativement faibles par rapport à ce qui peut être observé dans d'autres systèmes à l'uranium. Également, les températures de Debye sont de valeurs classiques pour des intermétalliques à base d'uranium, de l'ordre de 150 à 200 K, indiquant une faible énergie des phonons.

D'un point de vue de l'obtention de nouvelles phases, et malgré une grande difficulté à obtenir des échantillons de pureté et/ou cristallinité suffisantes pour pouvoir effectuer une caractérisation acceptable de leur structure, la découverte de trois nouveaux types structuraux est encourageante pour la suite des études ; au moins huit autres composés attendent de voir leur structure élucidée, et présentent des rapports élémentaires peu courants, proches de stœchiométries originales comme  $U_2Pt_6Si$ ,  $U_3Pt_8Si_2$   $U_2Pt_{21}Si_5$ , ou encore  $U_5Pt_{21}Si_2$ .

L'un des objectifs de ces travaux était d'obtenir des phases présentant des propriétés physiques originales. Les composés dont les propriétés électroniques ont été mesurées se classent au mieux dans la catégorie des fermions lourds modérés et ne présentent pas de comportements inhabituels dans ces systèmes dans le domaine de température étudié. Toutefois, la structure de bande d' $UPtSi_3$  a été calculée et semble indiquer la proximité d'une instabilité magnétique. Enfin  $UPtSi_2$ ,  $U_3Pt_4Si_6$  et  $UPtSi_3$  ont des comportements magnétiques différents malgré l'existence d'environnements de l'uranium très semblables. Pour ces raisons, l'étude sous pression et à plus basse température de ces trois composés serait intéressante pour comprendre les mécanismes guidant l'apparition d'un ordre magnétique et des propriétés électroniques dans ces composés.

## **F. Références**

- Akselrud, L., Jarmoljuk, J. & Gladyshevskij, E. (1978). *DOPOVIDI AKADEMII NAUK UKRAINSKOI RSR SERIYA A-FIZIKO-MATEMATICHNI TA TECHNICHNI NAUKI*, 359-362.
- Altomare, A., Burla, M. C., Camalli, M., Cascarano, G. L., Giacobazzo, C., Guagliardi, A., Moliterni, A. G. G., Polidori, G. & Spagna, R. (1999). *Journal of Applied Crystallography* **32**, 115-119.
- Arzt, E. (1998). *Acta Materialia* **46**, 5611-5626.
- Bauer, E., Hilscher, G., Michor, H., Paul, C., Scheidt, E. W., Griбанov, A., Seropegin, Y., Noel, H., Sigrist, M. & Rogl, P. (2004). *Physical Review Letters* **92**.
- Beckstein, O., Klepeis, J. E., Hart, G. L. W. & Pankratov, O. (2001). *Physical Review B* **63**, 134112.
- Bennett, M. C., Khalifah, P., Sokolov, D. A., Gannon, W. J., Yiu, Y., Kim, M. S., Henderson, C. & Aronson, M. C. (2009). *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **321**, 2021-2026.
- Berche, A., Rado, C., Rapaud, O., Guéneau, C. & Rogez, J. (2009). *Journal of Nuclear Materials* **389**, 101-107.
- Bleckmann, M., Otop, A., Süllow, S., Feyerherm, R., Klenke, J., Loose, A., Hendrikx, R. W. A., Mydosh, J. A. & Amitsuka, H. (2010). *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **322**, 2447-2453.
- Bodak, O. & Gladyshevsky, E. (1970). *Sov. Phys. Crystallogr.* **14**, 859-862.
- Chevalier, B., Lejay, P., Etourneau, J. & Hagenmuller, P. (1984). *Solid state communications* **49**, 753-760.
- Chotard, J. (2003). thesis, Université de Rennes 1.
- Chotard, J. N., Tougait, O., Noël, H., Rogl, P., Zelinskiy, A. & Bodak, O. I. (2006). *Journal of Alloys and Compounds* **407**, 36-43.
- Cromer, D. T., Larson, A. C. & Roof, R. B. J. (1973). *Acta Crystallographica Section B* **29**, 564-567.
- De Visser, A., Menovsky, A. & Franse, J. J. M. (1987). *Physica B+C* **147**, 81-160.
- Dhar, S. K. & Sampathkumaran, E. V. (1987). *Physics Letters A* **121**, 454-456.
- Dommann, A. & Hulliger, F. (1988). *Solid State Communications* **65**, 1093-1095.
- Doverbratt, I., Ponou, S., Zhang, Y., Lidin, S. & Miller, G. J. (2015). *Chemistry of Materials* **27**, 304-315.
- Erdmann, B. & Keller, C. (1971). *Inorganic and Nuclear Chemistry Letters* **7**, 675-683.
- Franse, J. J. M. (1983). *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **31**, 819-828.
- Franse, J. J. M., Menovsky, A. A., de Visser, A., Frings, P. H. & Vettier, C. (1987). *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **70**, 351-358.
- Frings, P. H. & Franse, J. J. M. (1985). *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **51**, 141-150.
- Frings, P. H., Franse, J. J. M., de Boer, F. R. & Menovsky, A. (1983). *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **31-34, Part 1**, 240-242.
- Frings, P. H., Vettier, C., Dommann, A., Hulliger, F. & Menovsky, A. (1989). *Physica B: Condensed Matter* **156-157**, 832-835.
- Gas, P., d'Heurle, F., LeGoues, F. & La Placa, S. (1986). *Journal of applied physics* **59**, 3458-3466.
- Geibel, C., Kämmerer, C., Göring, E., Moog, R., Sparn, G., Henseleit, R., Cordier, G., Horn, S. & Steglich, F. (1990). *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **90-91**, 435-437.
- Geibel, C., Kämmerer, C., Seidel, B., Bredl, C. D., Grauel, A. & Steglich, F. (1992). *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **108**, 207-208.
- Gladyshevskii, E., Bodak, O. & Pecharskii, V. (1985). *Zhurnal Vsesoyuznogo Khimicheskogo Obshchestva im D. I. Mendeleeva, im. D. I. Mendeleeva* **30**, 515-520.
- Gohle, R. & Schubert, R. (1964). *Z. Metallkd* **55**, 503-511.
- Gold, W. & Schubert, K. (1969). *Zeitschrift für Kristallographie-Crystalline Materials* **128**, 406-413.
- Graeber, E. J., Baughman, R. J. & Morosin, B. (1973). *Acta Crystallographica Section B* **29**, 1991-1994.
- Griбанov, A., Grytsiv, A., Royanian, E., Rogl, P., Bauer, E., Giester, G. & Seropegin, Y. (2008). *Journal of Solid State Chemistry* **181**, 2964-2975.
- Griбанov, A. V., Seropegin, Y. D., Kubarev, O. L., Akselrud, L. G. & Bodak, O. I. (2001). *Journal of Alloys and Compounds* **317-318**, 324-326.

- Grosche, F., Walker, I., Julian, S., Mathur, N., Freye, D., Steiner, M. & Lonzarich, G. (2001). *Journal of Physics: Condensed Matter* **13**, 2845.
- Hasselbach, K., Taillefer, L. & Flouquet, J. (1989). *Physical Review Letters* **63**, 93-96.
- Hatt, B. A. & Williams, G. I. (1959). *Acta Crystallographica* **12**, 655-657.
- Heal, T. J. & Williams, G. I. (1955). *Acta Crystallographica* **8**, 494-498.
- Henriques, M. S., Berthebaud, D., Lignie, A., El Sayah, Z., Moussa, C., Tougait, O., Havela, L. & Gonçalves, A. P. (2015). *Journal of Alloys and Compounds* **639**, 224-234.
- Hiebl, K. & Rogl, P. (1985). *Journal of magnetism and magnetic materials* **50**, 39-48.
- Hill, H. (1970). *Plutonium and other actinides*, edited by W. Miner. AIME, New York.
- Huber, J. G., Maple, M. B. & Wohlleben, D. (1975). *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **1**, 58-63.
- Jacob, C. & Warren, B. (1937). *Journal of the American Chemical Society* **59**, 2588-2591.
- Kaczorowski, D. (1996). *Solid State Communications* **99**, 949-953.
- Kimura, A., Li, D. X. & Shiokawa, Y. (2000). *Physica B: Condensed Matter* **281–282**, 247-248.
- Kimura, N., Ito, K., Saitoh, K., Umeda, Y., Aoki, H. & Terashima, T. (2005). *Physical Review Letters* **95**, 247004.
- Klepp, K. & Parthe, E. (1982). *Acta Crystallographica Section B* **38**, 1105-1108.
- Kleykamp, H. (1991). *Pure and Applied Chemistry* **63**, 1401-1408.
- Kotur, B. Y., Sikiritsa, M., Bodak, O. I. & Gladyshevsky, E. I. (1983). *Kristallografiya* **28**, 658-661.
- Kutaitsev, V. I., Chebotarev, N. T., Lebedev, I. G., Andrianov, M. A., Konev, V. N. & Menshikova, T. S. (1967). Academy of Sciences, Moscow.
- Lawson, A. C., Olsen, C. E., Richardson, J. W. J., Mueller, M. H. & Lander, G. H. (1988). *Acta Crystallographica Section B* **44**, 89-96.
- Lee, W. H., Kwan, K. S., Klavins, P. & Shelton, R. N. (1990). *Physical Review B* **42**, 6542-6545.
- Lee, W. H. & Shelton, R. N. (1987). *Physical Review B* **35**, 5369-5371.
- Li, D. X., Shiokawa, Y., Homma, Y., Uesawa, A. & Suzuki, T. (1997). *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **176**, 261-266.
- Lipatov, A., Griбанov, A., Grytsiv, A., Rogl, P., Murashova, E., Seropegin, Y., Giester, G. & Kalmykov, K. (2009). *Journal of Solid State Chemistry* **182**, 2497-2509.
- Marazza, R., Ferro, R., Rambaldi, G. & Zanicchi, G. (1977). *Journal of the Less Common Metals* **53**, 193-197.
- Massara, R. & Feschotte, P. (1993). *Journal of Alloys and Compounds* **201**, 223-227.
- Matthias, B. T., Chu, C. W., Corenzwit, E. & Wohlleben, D. (1969). *Proceedings of the National Academy of Sciences* **64**, 459-461.
- Menovsky, A. A., Moleman, A. C., Snel, G. E., Gortenmulder, T. J., Tan, H. J. & Palstra, T. T. M. (1986). *Journal of Crystal Growth* **79**, 316-321.
- Miyadai, T., Mori, H., Oguchi, T., Tazuke, Y., Amitsuka, H., Kuwai, T. & Miyako, Y. (1992). *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **104**, 47-48.
- Miyadai, T., Mori, H., Tazuke, Y. & Komatsubara, T. (1990). *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **90**, 515-516.
- Moreau, J., Le Roy, J. & Paccard, D. (1982). *Acta Crystallographica Section B: Structural Crystallography and Crystal Chemistry* **38**, 2446-2448.
- Möbius, S., Hellwig, L. & Keller, C. (1986). *Journal of the Less Common Metals* **121**, 43-48.
- Okada, Y. & Tokumaru, Y. (1984). *Journal of Applied Physics* **56**, 314-320.
- Okamoto, H. (2011). *Journal of Phase Equilibria and Diffusion* **32**, 394-395.
- Palstra, T. T. M., Menovsky, A. A., Nieuwenhuys, G. J. & Mydosh, J. A. (1986). *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **54–57, Part 1**, 435-436.
- Park, J. J. & Fickle, D. P. (1960). *J. Res. Natl. Bur. Std.*, **64A**, 107-117.
- Pitschke, W., Mattern, N. & Hermann, H. (1993). *Powder Diffraction* **8**, 223-228.
- Prokes, K., Klaasse, J., Hagmusa, I. H., Menovsky, A. A., Brück, E. H., F.R., d. B. & T., F. (1998). *Journal of Physics: Condensed Matter* **10**, 10643.

- Prokeš, K., Buschow, K. H. J., Brück, E., de Boer, F. R., Svoboda, P. & Sechovský, V. (1997). *Physica B: Condensed Matter* **230–232**, 39-42.
- Prokeš, K., Fujita, T., Brück, E., de Boer, F. R. & Menovsky, A. A. (1999). *Physical Review B* **60**, R730-R733.
- Prokeš, K., Sechovský, V., Brück, E., Bourée, F., André, G., Tran, V. H., Sonntag, R., de Boer, F. R., Buschow, K. H. J., Troć, R., Kindo, K. & Maletta, H. (1996). *Physica B: Condensed Matter* **225**, 166-176.
- Prots, Y. M., Stępień-Damm, J., Salamakha, P. & Bodak, O. (1997). *Journal of alloys and compounds* **256**, 166-169.
- Ptasiewicz-Bąk, H., Leciejewicz, J. & Zygmunt, A. (1985). *Solid State Communications* **55**, 601-604.
- Pöttgen, R. & Kaczorowski, D. (1993). *Journal of Alloys and Compounds* **201**, 157-159.
- Ram, R. P. & Bhan, S. (1978). *Zeitschrift fur Metallkunde* **69**, 524-529.
- Ross, B. A. S. & Peterson, D. E. (1990). *Bulletin of Alloy Phase Diagrams* **11**, 240-243.
- Saller, H. A. & Rough, F. A. (1955). U.S. Atomic Energy Commission.
- Sato, N., Kagawa, M., Tanaka, K., Takeda, N. & Komatsubara, T. (1992). *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **104**, 31-32.
- Sato, N., Kagawa, M., Tanaka, K., Takeda, N., Satoh, T., Sakatsume, S. & Komatsubara, T. (1991). *Journal of the Physical Society of Japan* **60**, 757-759.
- Saunders, N. & Miodownik, A. P. (1998). *CALPHAD (calculation of phase diagrams): a comprehensive guide*. Elsevier.
- Schmidt, N. (1974). *Kernforschungszentrum Karlsruhe Rep. KFK-1987*, 1-122.
- Schneider, W.-D. & Laubschat, C. (1981). *Physical Review B* **23**, 997-1005.
- Schneider, W. D. & Laubschat, C. (1980). *Physica B+C* **102**, 111-113.
- Sheng, Q. & Cooper, B. R. (1991a). *Journal of Applied Physics* **69**, 5472-5474.
- Sheng, Q. & Cooper, B. R. (1991b). *Journal of applied physics* **70**, 6083-6085.
- Soude, A., Tougait, O., Pasturel, M., Kaczorowski, D. & Noel, H. (2010). *Journal of Solid State Chemistry* **183**, 1180-1185.
- Soude, A., Tougait, O., Pasturel, M., Kaczorowski, D. & Noel, H. (2011). *Solid Compounds of Transition Elements*, edited by J. L. Bobet, B. Chevalier & D. Fruchart, pp. 232-239.
- Steeman, R., Frikkee, E., Mentink, S., Menovsky, A., Nieuwenhuys, G. & Mydosh, J. (1990). *Journal of Physics: Condensed Matter* **2**, 4059.
- Stewart, G. R., Fisk, Z., Willis, J. O. & Smith, J. L. (1984). *Physical Review Letters* **52**, 679-682.
- Swanson, H. E., Tatge, E. & Fuyat, R. K. (1953).
- Teatum, E., Gschneidner, K. A. & Waber, J. (1960). *Compilation of calculated data useful in predicting metallurgical behavior of the elements in binary alloy systems*. Los Alamos Scientific Laboratory of the University of California.
- Thayamballi, P. & Cooper, B. R. (1982). *Journal of Applied Physics* **53**, 7902-7904.
- Thayamballi, P. & Cooper, B. R. (1985). *Physical Review B* **31**, 6004.
- Thomson, J. R. (1964). *Journal of the Less-Common Metals* **6**, 3-10.
- Trivedi, R. & Park, J. S. (2002). *Journal of Crystal Growth* **235**, 572-588.
- Troc, R. & Tran, V. H. (1988). *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **73**, 389-397.
- Troc, R. & Tran, V. H. (1988). *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **73**, 389-397.
- Tsaur, B. Y., Liau, Z. L. & Mayer, J. W. (1979). *Physics Letters A* **71**, 270-272.
- Tursina, A. I., Griбанov, A. V. & Seropegin, Y. D. (2001). *Acta Crystallographica Section E: Structure Reports Online* **57**, i55-i56.
- Tursina, A. I., Griбанov, A. V., Seropegin, Y. D., Kuyukov, K. V. & Bodak, O. I. (2002). *Journal of Alloys and Compounds* **347**, 121-123.
- Verniere, A., Lejay, P., Bordet, P., Chenavas, J., Tholence, J. L., Boucherle, J. X. & Keller, N. (1995). *Journal of Alloys and Compounds* **218**, 197-203.
- Villars, P. & Cenzual, K. (2009). *Crystal Structure Database for Inorganic Compounds, Release 2012* **13**.
- Voronov, N. (1936). *Izv. Sektora Platiny* **13**, 145-166.
- Warner, J. C. e. (1953). Report NNEs-IV-12A.

Wilson, A. S. & Rundle, R. E. (1949). *Acta Crystallographica* **2**, 126-127.

Xu, L. L., Wang, J., Liu, H. S. & Jin, Z. P. (2008). *Calphad* **32**, 101-105.

Yamamura, T., Li, D. X., Yubuta, K. & Shiokawa, Y. (2006). *Journal of Alloys and Compounds* **408–412**, 1324-1328.



## **VI. Intermétalliques de formule générale $U_3TGe_5$ .**

### **A. Introduction**

Dans le cadre d'une recherche de nouvelles phases à propriétés physiques exotiques, je me suis intéressé à l'étude des composés de la famille  $U_3TGe_5$  ( $T$  étant un élément de transition des colonnes 3 à 7) suite aux observations suivantes :

- Les germaniures d'uranium présentent une grande variété de comportements magnétiques et électroniques exotiques. La coexistence de l'ordre ferromagnétique et de la supraconductivité dans  $UGe_2$  (Saxena et al., 2000),  $URhGe$  (Aoki et al., 2001) et  $UCoGe$  (Huy et al., 2007) fait partie des plus surprenants.
- Alors que les familles de composés isostructuraux  $U_3TSb_5$  (Brylak & Jeitschko, 1994, Mar et al., 2006, Tkachuk et al., 2006b) et  $TR_3TX_5$  ( $TR$  = élément  $4f$ ,  $X = Sn, Sb, Ge$ ) (Bollore et al., 1995, Moore et al., 2002) comportent de nombreux membres, seul  $U_3TiGe_5$  est connu dans la famille des germaniures d'uranium.
- Les composés de la famille  $TR_3TiSb_5$  ( $TR = La, Ce, Nd$ ) sont supraconducteurs (Moore et al., 2002), alors que les composés  $U_3TiX_5$  ( $X = Sn, Sb, Ge$ ) sont ferromagnétiques, avec  $65 K < T_c < 160 K$  (Brylak & Jeitschko, 1994, Boulet et al., 1999, Mar et al., 2006, Tkachuk et al., 2006b).

Nous avons donc cherché à obtenir et caractériser d'autres membres de cette famille, dans l'espoir d'observer des comportements magnétiques et physiques originaux.

Ce travail a été effectué dans le cadre du PICS CNRS « FINUG » (Fundamental Investigation of Novel Uranium Germanides), liant notre laboratoire (ISCR) et l'«Institute of Low Temperature and Structural Research » (INTiBS) de Wrocław (Pologne) et implique trois étudiants en doctorat, Chantal Moussa (ISCR), Grzegorz Chajewski (INTiBS) et moi-même. Les travaux effectués à Rennes ont principalement porté sur la synthèse des nouvelles phases ainsi que sur leur caractérisation structurale et magnétique et les mesures des propriétés de transport ont majoritairement été réalisées à Wrocław Ce chapitre présente les différents travaux menés sur cette famille de composés.

**1) Etude bibliographique sur les intermétalliques  $F_3TX_5$ ,  $F = \text{élément } 4f, U$  ;  
 $T = \text{métal de transition} ; X = \text{Ge, Sb, Sn}$**

La structure hexagonale  $Hf_5CuSn_3$  dérive de celle de  $Ti_5Ga_4$  ( $P6_3/mcm$ , n° 193) (Potzschke & Schubert, 1962) par mise en ordre d'atomes de cuivre sur le site  $2b$  du gallium (Rieger *et al.*, 1965). Si plus de 200 composés cristallisant avec cette structure type sont connus (Villars & Cenzual, 2009), en particulier avec des terres rares, il n'existe aucune phase  $U_5TX_3$ . En revanche, son antitype, obtenu en inversant les positions  $6g$  et  $4d$  du métal de transition et  $6g$  du métalloïde, est observé pour les antimoniures  $U_3TSb_5$ ,  $T = Ti, V, Cr, Mn$  (Brylak & Jeitschko, 1994),  $Sc$  (Mar *et al.*, 2006),  $Zr, Nb, Hf, Ta$  (Tkachuk *et al.*, 2006a), le stanure  $U_3TiSn_5$  et le germaniure  $U_3TiGe_5$  (Boulet *et al.*, 1999). Il est également observé pour les antimoniures de formule générale  $TR_3TSb_5$  pour  $TR = La, Ce, Pr, Nd, Sm$  et  $T = Ti, Zr, Hf$  et  $Nb$  (Bollere *et al.*, 1995).

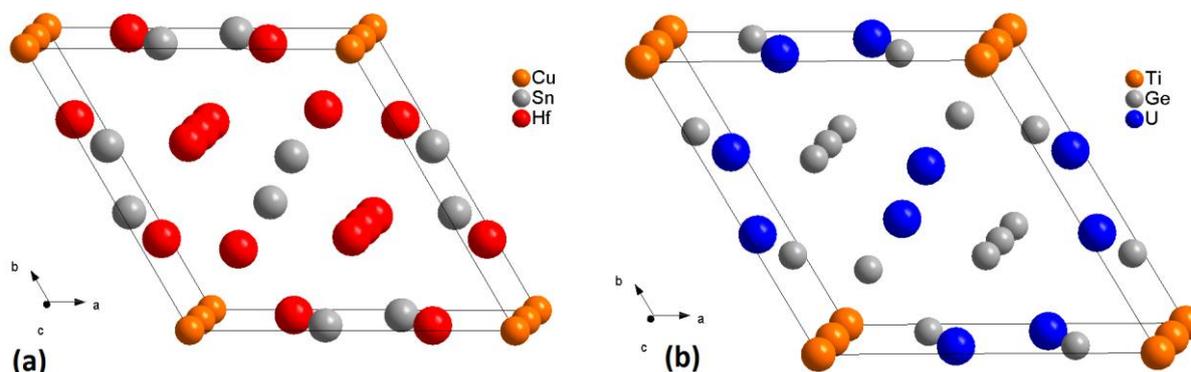


Figure 63 : vue en perspective des structures de (a)  $Hf_5CuSn_3$  et (b) de son antitype présenté pour  $U_3TiGe_5$

Alors que l'étude des propriétés électroniques de la série  $TR_3TiSb_5$  (tableau 36) révèle un comportement paramagnétique pour  $Ce_3TiSb_5$  et  $Nd_3TiSb_5$ , et supraconducteur pour  $La_3TiSb_5$  ( $T_{sc} = 4,1(1)$  K),  $Pr_3TiSb_5$  ( $T_{sc} = 4,0(1)$  K) et  $Nd_3TiSb_5$  ( $T_{sc} = 3,7$  K) (Moore *et al.*, 2002), tous les composés à l'uranium dont les propriétés électroniques ont été mesurées sont ferromagnétiques, avec des températures de Curie allant de 65 K pour  $U_3TiSn_5$  à 160 K pour  $U_3TiSb_5$  (tableau 35).

Tableau 35 : paramètres de maille et comportement magnétique pour les intermétalliques d'uranium de formule  $U_3TX_5$  et de structure anti- $Hf_5CuSn_3$ ,  $T$  étant un métal de transition et  $X = Sb, Sn, Ge$

$U_3TSb_5$	Paramètres de maille (Å)		Propriétés magnétiques	Références
	a	c		
Sc	9,215(2)	6,194(2)	Ferromagnétique, $T_c = 130$ K	(Mar <i>et al.</i> , 2006)
Ti	9,139(1)	6,100(1)	Ferromagnétique, $T_c = 160$ K	(Brylak & Jeitschko, 1994, Mar <i>et al.</i> , 2006)
V	9,082(2)	6,083(2)	Non déterminées	(Brylak & Jeitschko, 1994)
Cr	9,110(2)	6,115(1)	Non déterminées	(Brylak & Jeitschko, 1994)
Mn	9,168(2)	6,132(1)	Non déterminées	(Brylak & Jeitschko, 1994)
Zr	9,222(3)	6,169(2)	Ferromagnétique, $T_c = 135$ K	(Tkachuk <i>et al.</i> , 2006a)
Nb	9,138(4)	6,091(6)	Ferromagnétique, $T_c = 107$ K	(Tkachuk <i>et al.</i> , 2006a)
Hf	9,208(4)	6,163(3)	Ferromagnétique, $T_c = 141$ K	(Tkachuk <i>et al.</i> , 2006a)
Ta	9,233(3)	6,091(6)	Non déterminées	(Tkachuk <i>et al.</i> , 2006a)
$U_3TiSn_5$	9,200(2)	6,128(3)	Ferromagnétique, $T_c = 65$ K	(Boulet <i>et al.</i> , 1999)
$U_3TiGe_5$	8,495(1)	5,711(1)	Ferromagnétique, $T_c = 76$ K	(Boulet <i>et al.</i> , 1999)

Tableau 36 : paramètres de maille (Bollere *et al.*, 1995) et propriétés électroniques (Moore *et al.*, 2002) des composés  $TR_3TiSb_5$

$TR_3TiSb_5$ , TR =	Paramètres de maille (Å)		Propriétés électroniques
	A	c	
La	9,526(1)	6,278(2)	Supraconducteur, $T_c = 4,1$ K
Ce	9,439(1)	6,235(2)	Supraconducteur, $T_c = 4,0$ K
Pr	9,401(3)	6,224(2)	Paramagnétique
Nd	9,353(1)	6,196(1)	Supraconducteur, $T_c = 3,7$ K
Sm	9,275(1)	6,162(1)	Paramagnétique

## **2) Choix du système d'étude**

L'examen de la littérature révèle que des composés  $U_3TX_5$  ( $T$  un métal de transition,  $X$  un métalloïde) peuvent cristalliser dans le type structural anti- $Hf_5CuSn_3$  pour des éléments  $d$  des colonnes 3 à 7 du tableau périodique et le germanium, l'étain ou l'antimoine comme métalloïde. L'étude systématique des systèmes ternaires comprenant un métal de transition d'une colonne plus tardive, comme U-Fe-Ge (Henriques *et al.*, 2015) ou U-Co-Ge (Soudé, 2010) ne révèlent pas l'existence de tels composés. De plus, aucun intermétallique  $U_3TSi_5$  de ce type structural n'a été reporté, malgré les études effectuées sur les systèmes U-V-Si (Noel & Rogl, 2010), U-Nb-Si (Le bihan *et al.*, 2000), U-Hf-Si (Weitzer *et al.*, 2005) et U-Ta-Si (Rogl & Noel, 2010). Il est alors possible de corrélérer l'existence de composés ternaires d'une telle structure à celle des composés binaires  $U_5X_4$  de structure  $Ti_5Ga_4$ , rencontrés pour  $X = Ge$  (Boulet *et al.*, 1997), Sn (Palenzona & Manfrinetti, 1995) et Sb (Wastin *et al.*, 1995).

Nous nous sommes intéressés aux composés uranifères de type  $U_3TX_5$  à l'étain et au germanium et les métaux de transition pauvres en électrons. La synthèse des composés de formule  $U_3TSn_5$  ( $T = V, Cr, Mo, Nb$ ) par fusion à l'arc a été tentée, mais les échantillons obtenus se décomposent rapidement en présence d'humidité. N'ayant pas de four à arc utilisable en boîte à gants, nous n'avons pas poussé plus loin cet axe de recherche, et nous nous sommes concentrés sur les composés moins sensibles à base de germanium. Les différentes synthèses, la formation des phases et leur étude structurale seront présentés dans la section B de ce chapitre. Leurs propriétés magnétiques et physiques seront présentées en section C.

## **B. Cristallochimie des phases $U_3TGe_5$**

### **1) Synthèses effectuées**

Des mélanges de stœchiométries proches ou correspondant à  $U_3TGe_5$  à partir de tournures d'uranium, de morceaux de germanium et d'un métal  $d$  des colonnes 3 à 7 du tableau périodique (Sc, Ti, V, Cr, Mn, Y, Zr, Nb, Mo, Hf, Ta, W, Re), sous forme de poudre ou de morceaux, ont été fondus dans un four à arc. Les pions ont été recuits soit à 900°C entre 5 jours et trois semaines, en ampoules de silice scellées dans un four résistif, soit à des températures comprises entre 1100°C et 1500°C pour des durées de quelques heures (en four à induction). Un recuit d'échantillons avec  $T = Zr, Nb, Hf, Ta, W$  a été effectué à 1400 °C

durant six jours en four à résistance de graphite après scellement sous vide dans un creuset de molybdène.

Afin de pallier au problème posé par le caractère réfractaire du tungstène ( $T_{\text{fus}} \approx 3422 \text{ °C}$ ) et du rhénium ( $T_{\text{fus}} = 3186 \text{ °C}$ ), deux stratégies alternatives ont été tentées :

- à partir d'une pastille de poudre de tungstène et de germanium, fondue à l'arc en présence d'uranium métallique;
- La préparation d'un alliage mère 75U-25W, de point de fusion relativement bas ( $T_{\text{fus}} \approx 2450 \text{ °C}$  (Massalski, 1990)) et de limiter ainsi l'évaporation de Ge lorsque ce dernier est ajouté.

De plus, ces échantillons ont été recuits en deux fois : un broyage intermédiaire suivi d'un nouveau pastillage ont été réalisés afin d'optimiser la diffusion des espèces chimiques.

Tous les échantillons synthétisés lors de ce travail ont été caractérisés par diffraction des rayons X sur poudre et analyses MEB-EDS, avant et après recuit. Pour les échantillons au tungstène, des diffractogrammes X sur poudre ont été enregistrés lors des broyages intermédiaires afin de s'assurer de l'absence d'oxydation. L'observation des échantillons dans lesquels une phase  $\text{U}_3\text{TGe}_5$  était identifiée a servi à optimiser les voies de synthèse afin de minimiser la quantité d'impuretés. Lorsqu'il n'était pas possible d'obtenir des échantillons purs, des décalages de la composition de départ ont parfois permis de s'affranchir de la contribution de phases secondaires, ou *a minima* de favoriser les équilibres des phases impliquant les composés binaires U-Ge, dont le comportement magnétique est bien connu. Cette voie a été particulièrement suivie lors de la synthèse (i) d' $\text{U}_3\text{CrGe}_5$ , et (ii) d' $\text{U}_3\text{NbGe}_5$ , ou la présence de composés binaires Nb-Ge comme  $\text{NbGe}_2$ , supraconducteur à  $T_c = 2,2 \text{ K}$  (Remeika *et al.*, 1978) ou  $\text{Nb}_3\text{Ge}$ , supraconducteur à  $T_c = 4,8 \text{ K}$  (Ferdegini *et al.*, 1989) et ternaires comme  $\text{U}_2\text{Nb}_3\text{Ge}_4$ , ferromagnétique à  $130 \text{ K}$  (Le Bihan *et al.*, 1994) pouvaient rendre l'interprétation des mesures physiques plus complexes. Au final, plus d'une centaine d'échantillons ont été préparés au cours de ce travail.

Les échantillons les plus purs de chacune des phases ont fait l'objet de mesures en analyse thermique différentielle afin de déterminer leur domaine de stabilité et de mesures physiques afin de caractériser leurs propriétés magnétiques, électriques et de chaleur spécifique.

## 2) Observation et formation des nouvelles phases

Le couplage de la diffraction des rayons X sur poudre et des analyses MEB-EDS montre que les phases  $U_3TGe_5$  se forment pour  $T = Ti, V, Cr, Mn, Zr, Nb, Mo, Hf, Ta$  et  $W$ . Un tel composé n'a jamais été observé pour  $T = Sc, Y$  et  $Re$ . Le tableau 37 reprend les compositions données par l'EDS sur ces phases en fonction des différents types de recuits effectués.

**Tableau 37 : composition élémentaire (% at. U-T-Ge) obtenue par MED-EDS des phases ternaires  $U_3TGe_5$  en fonction des conditions de recuit pour une composition de départ 33U-11T-55Ge. N.A. signifie que l'échantillon considéré n'a pas suivi le type de traitement thermique en question.**

$T =$	Brut d'arc	1450°C, t = 6 jours	1100°C < T < 1450°C, t = 4-6 h	900°C, t > 5 jours
Ti	34-12-53	N.A.	34-12-53	34-12-53
V	35-11-54	N.A.	34-11-55	34-11-55
Cr	35-10-55	N.A.	31-10-59	33-10-57
Mn	Non observée	N.A.	Non observée	35-11-54
Zr	36-09-55	35-08-56	35-10-55	37-06-57
Nb	36-09-55	35-11-54	34-11-55	35-11-54
Mo	34-11-55	N.A.	3610-54	34-11-55
Hf	35-10-55	38-07-56	33-11-56	N.A.
Ta	34-09-57	34-11-55	35-11-54	35-11-54
W	33-11-55	35-10-55	34-11-55	Non observée

Les diagrammes de DRX sur poudre des échantillons avec  $T = Ti, V, Cr, Mn, Zr, Nb, Mo, Hf, Ta$  et  $W$  ont pu être indexés à l'aide de la méthode de Le Bail dans le groupe d'espace  $P6_3/mcm$  et avec des paramètres de maille proches de ceux d' $U_3TiGe_5$  (exemple d' $U_3VGe_5$  en figure 64). Ces paramètres de maille en fonction du traitement thermique sont listés dans le tableau 38, et représentés en fonction du rayon métallique de l'élément de transition dans la figure 65.

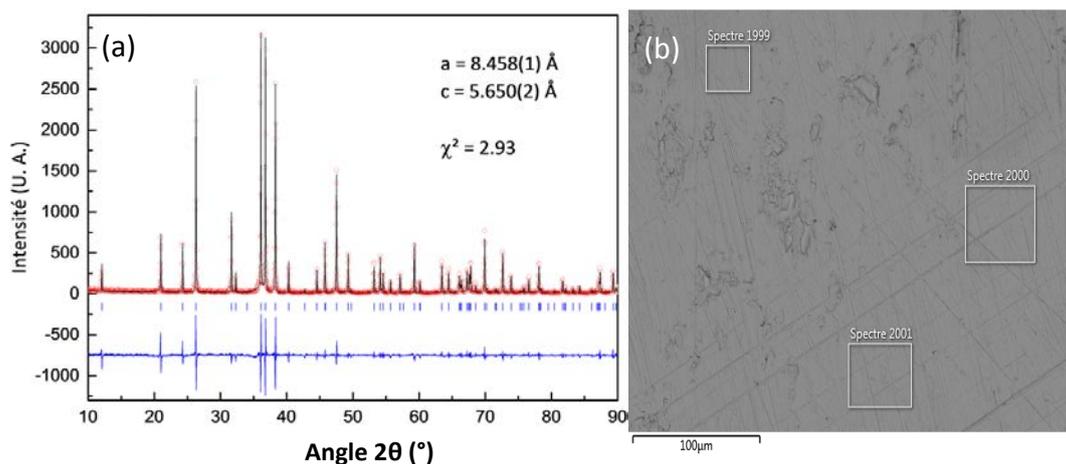


Figure 64 : (a) diagramme de diffraction des rayons X d' $U_3VGe_5$  brut d'arc indexé par la méthode de Le Bail. Diagramme observé (cercles rouge), calculé (ligne noire), différence entre les deux (ligne bleue) et position des réflexions de Bragg (tirets bleus). (b) cliché MEB-EDS en électrons rétrodiffusés du même l'échantillon.

Tableau 38 : paramètres et volume de maille des différents composés  $U_3TGe_5$ , obtenus par la méthode de Le Bail pour les différents éléments de transition T de rayons métalliques  $r_T$ .

$U_3TGe_5$ , T =	$r_T$ (Å)	a (Å)	c (Å)	Volume (Å <sup>3</sup> )	Recuit
Ti	1,462	8,495(1)	5,715(9)	357,17(8)	Aucun
V	1,346	8,462(2)	5,652(1)	350,05(3)	Aucun
Cr	1,282	8,418(1)	5,659(1)	347,29(2)	900°C, 10 jours
Mn	1,264	8,521(3)	5,737(2)	360,75(5)	900°C, 10 jours
Zr	1,602	8,587(1)	5,808(1)	370,89(4)	900°C, 10 jours
Nb	1,468	8,520(1)	5,735(1)	360,53(2)	1400°C, 6 jours
Mo	1,400	8,453(1)	5,695(3)	352,41(4)	Aucun
Hf	1,580	8,624(2)	5,822(5)	374,99(6)	1400°C, 6 jours
Ta	1,467	8,518(1)	5,733(1)	360,24(3)	1400°C, 6 jours
W	1,408	8,496(2)	5,711(2)	357,00(1)	1400°C, 6 jours

Les paramètres de maille de cette famille augmentent plutôt linéairement (à l'exception d' $U_3MnGe_5$ ) et faiblement (2 à 3 %) avec le rayon métallique des éléments de transition, induisant une augmentation de volume d'environ 8% sur la série.

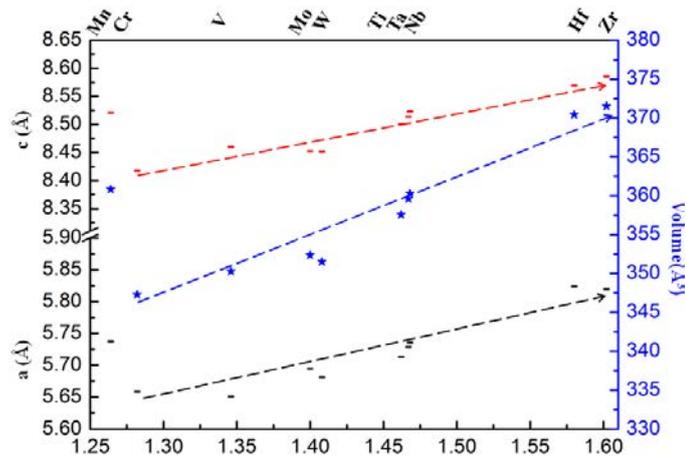


Figure 65 : évolution des paramètres et du volume de maille des phases  $U_3TGe_5$  en fonction du rayon métallique de l'élément de transition  $r_T$  (Å)

La formation de ces différentes phases a été étudiée en couplant l'observation de clichés MEB-EDS et l'indexation des diagrammes de diffraction des rayons X sur poudre des échantillons avant ATD, effectuées jusqu'à des températures de l'ordre de 1500 °C. Les ATD de ces échantillons révèlent deux pics endothermiques lors de la montée en température pour  $T = V, Cr, Zr, Nb, Mo$ , un seul pour  $T = Ti, Mn$  et aucun dans le domaine de température étudié pour  $T = Hf, Ta, W$  (tableau 39).

Une hypothèse pour expliquer ces pics serait un mécanisme de décomposition péritectique  $U_3TGe_5 \rightarrow S_1 + S_2 + \text{liquide}$ . Les analyses MEB-EDS semblent indiquer que les deux solides pourraient correspondre à un binaire U-Ge et à une phase ternaire U-T-Ge, par exemple  $U_2T_3Ge_4$  pour  $T = Ta, Mo, Nb$ . L'accident thermique situé le plus haut correspondrait alors au liquidus (1356 °C au chauffage sur la figure 66).

Lors du refroidissement, un pic supplémentaire est généralement visible par rapport au chauffage, probablement dû à une modification de la composition du liquide après oxydation de l'uranium (figure 66). L'analyse des températures de transition entre le chauffage et le refroidissement indiquerait une fusion congruente du solide 1 vers 1335(5) °C, moyenne des deux températures. Le fort décalage observé pour la formation du solide 2 et d' $U_3CrGe_5$  confirme une réaction péritectique.

En général, le produit utilisé pour les analyses ATD a réagi avec le creuset d'alumine, rendant la récupération de l'échantillon pour analyse post-mortem difficile et l'interprétation des pics exothermiques sujette à caution.

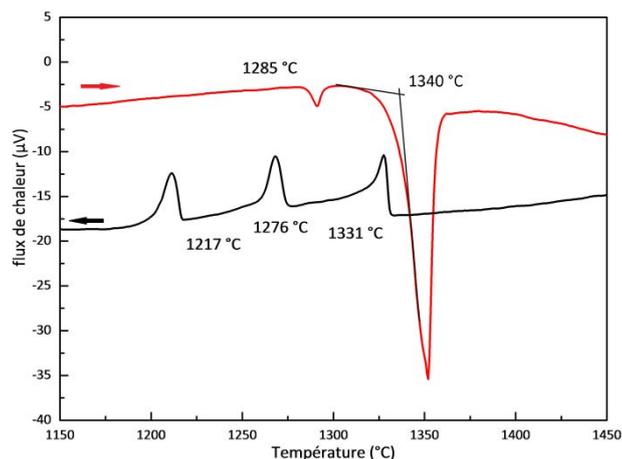
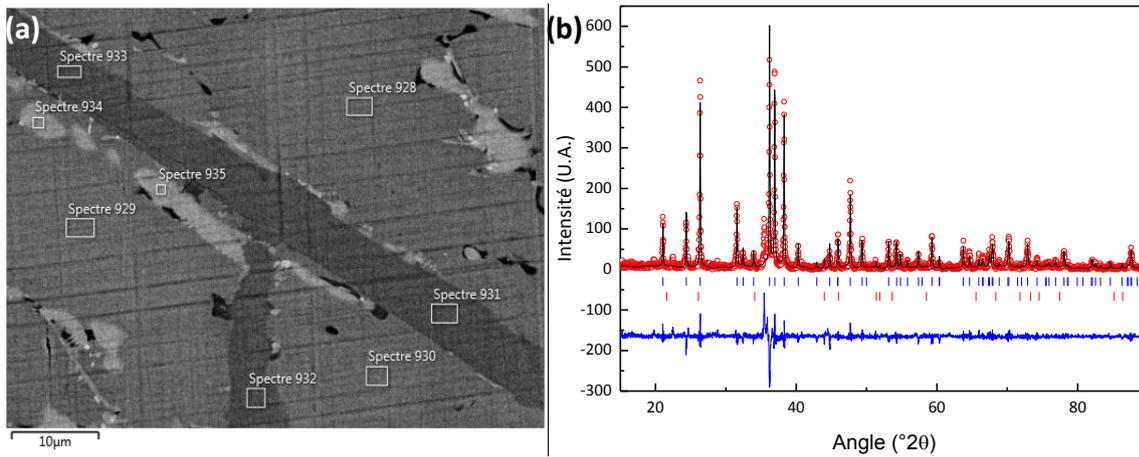


Figure 66: analyse thermique différentielle d'un échantillon d' $U_3CrGe_5$  recuit à  $900^\circ C$ . La courbe rouge a été enregistrée lors de la montée en température à  $5^\circ C \cdot min^{-1}$ , la courbe noire lors du refroidissement à cette même vitesse.

Cette interprétation est corroborée par l'analyse métallographique d'un échantillon  $U_3CrGe_5$  à l'état brut d'arc, dont l'image MEB en électrons rétrodiffusés est donnée en figure 67. Des dendrites aciculaires (gris foncé) sont visibles au centre, correspondant au premier solide à se former, à proximité des grains isolés (gris clair) et une matrice de couleur gris moyen, qui correspond à  $U_3CrGe_5$ . Les analyses élémentaires indiquent que la matrice correspond à la phase  $U_3CrGe_5$ , que les dendrites correspondent à une phase  $UGe_{2-x}Cr_x$  dont la teneur en Cr est de l'ordre de 3(1) at.% et que les grains clairs correspondent à la phase  $U_3Ge_5$ . Bien que partielles, les données du diagramme de phases U-Ge proposées par (Lyashenko & Bykov, 1961) annoncent une formation congruente pour  $UGe_2$  vers  $1450^\circ C$  et une formation péritectique en dessous de  $1400^\circ C$  pour  $U_3Ge_5$ .

La confrontation des analyses ATD, de la métallographie et du diagramme de phase U-Ge étayent la formation d' $U_3CrGe_5$  par réaction péritectique impliquant deux solides, dont l'un est de solidification congruente et le second de formation péritectique.



**Figure 67:** (a) image MEB en électrons rétrodiffusés d'un échantillon  $U_3CrGe_5$  à l'état brut d'arc. Les dendrites en gris foncé correspondent à  $UGe_{2-x}Cr_x$ , les grains en gris clair à  $U_3Ge_5$  et la matrice en gris moyen à  $U_3CrGe_5$ . (b) Diagramme de diffraction des rayons X d' $U_3CrGe_5$  brut d'arc indexé par la méthode de Le Bail. Y sont présentés le diagramme observé (cercles rouges), calculé (ligne noire), différence entre les deux (ligne bleue) et position des réflexions de Bragg de  $U_3CrGe_5$  (tirets bleus) et  $U_3Ge_5$  (tirets rouges).  $UGe_2$  n'a pas été observé en diffraction.

**Tableau 39 :** Température de décomposition relevées sur les courbes ATD des composés  $U_3TGe_5$  (N.O. : Non Observé jusqu'à 1600°C)

T =	Ti	V	Cr	Mn	Zr	Nb	Mo	Hf	Ta	W
Température (°C)	1375	1416	1285	1252	1405	1440	1404	N.O.	N.O.	N.O.

### 3) Structures cristallographiques

Les structures cristallines de certains des nouveaux composés ont été affinées par diffraction des rayons X sur monocristal. Des expériences ont été réalisées sur des cristaux de tailles micrométriques d' $U_3VGe_5$ ,  $U_3CrGe_5$ ,  $U_3NbGe_5$ ,  $U_3MoGe_5$ , et  $U_3TaGe_5$ , nos essais pour obtenir des cristaux des autres phases n'ayant pas été fructueux.

Tableau 40 : conditions de collecte et paramètres de l'affinement de données de diffraction X sur monocristal des phases  $U_3TGe_5$ ,  $T = V, Cr, Mo$

Formule	$U_3VGe_5$	$U_3CrGe_5$	$U_3MoGe_5$	
Masse molaire (g.mol <sup>-1</sup> )	1128,23	1129,28	1173,25	
Structure-type, système cristallin et groupe d'espace	anti-Hf <sub>5</sub> CuSn <sub>3</sub> / hexagonal / $P6_3/mcm$ (n°193)			
Paramètres de maille (Å)	a = 8,4662(3) c = 5,6550(2)	a = 8,4265(3) c = 5,6640(2)	a = 8,451(5) c = 5,689(5)	
Volume (Å <sup>3</sup> )	350,86(3)	348,30(3)	351,9(5)	
Z / $\rho_{calc}$ (g.cm <sup>-3</sup> )	2/10,68	2/10,77	2/11,07	
Taille du cristal ( $\mu m^3$ )	65 × 40 × 30	70 × 45 × 35	78 × 38 × 24	
Domaine angulaire	4,82°-41,94°	4,84°-41,98°	4,82°-42,00°	
Limite des indices de Miller	-14 ≤ h ≤ 13, -15 ≤ k ≤ 15, -10 ≤ l ≤ 10	-15 ≤ h ≤ 15, -15 ≤ k ≤ 15, -10 ≤ l ≤ 10	-15 ≤ h ≤ 15, -15 ≤ k ≤ 15, -10 ≤ l ≤ 10	
Nombre de réflexions collectées/uniques	4789/477	4399/470	4566/478	
Paramètres	14	14	14	
Correction d'absorption	Semi-empirique			
Coefficient d'absorption (cm <sup>-1</sup> )	91,2	92,1	91,4	
Densités électroniques résiduelles (e.Å <sup>-3</sup> )	3,93/ -3,33	3,42/ -3,94	2,34/ -3,55	
Facteurs de mérite	R <sub>1</sub>	0,0331	0,0211	0,0264
	wR <sub>2</sub>	0,0581	0,0506	0,0425
	G.o.F	0,987	1,208	1,090

Tableau 41 : conditions de collecte et paramètres de l'affinement de données de diffraction X sur monocristal des phases  $U_3TGe_5$ ,  $T = Nb, Ta$

Formule	$U_3NbGe_5$	$U_3TaGe_5$	
Masse molaire ( $g \cdot mol^{-1}$ )	1128,23	1258,2	
Structure-type, système cristallin et groupe d'espace	anti-Hf <sub>5</sub> CuSn <sub>3</sub> / hexagonal / $P6_3/mcm$ (n°193)		
Paramètres de maille (Å)	a = 8,521(5) c = 5,739(5)	a = 8,554(5) c = 5,756(5)	
Volume (Å <sup>3</sup> )	360,9(5)	364,7(5)	
Z / $\rho_{calc}$ ( $g \cdot cm^{-3}$ )	2/10,77	2/11,45	
Taille du cristal ( $\mu m^3$ )	50*50*70	50*50*80	
Domaine angulaire	4,79°-44,99°	2,75°-45,18°	
Limite des indices de Miller	-10 ≤ h ≤ 16, -16 ≤ k ≤ 15, -11 ≤ l ≤ 6	-16 ≤ h ≤ 17, -17 ≤ k ≤ 17, -11 ≤ l ≤ 11	
Nombre de réflexions collectées/uniques	7111/574	4652/588	
Paramètres	14	14	
Correction d'absorption	Semi-empirique		
Coefficient d'absorption ( $cm^{-1}$ )	89,0	101,4	
Différences de Fourier ( $e \cdot \text{Å}^{-3}$ )	3,39/ -3,25	2,01/ -1,75	
Facteurs de mérite	R <sub>1</sub>	0,0310	0,0173
	wR <sub>2</sub>	0,0430	0,0384
	G.o.F	0,987	1,158

Les différentes mesures ont été enregistrées à température ambiante (tableau 40 et tableau 41). Les paramètres de maille obtenus sont en accord avec ceux affinés lors des indexations par la méthode de Le Bail des diffractogrammes sur poudre. Les pics de densité électronique résiduelle sont tous inférieurs à  $\pm 10 e \cdot \text{Å}^{-3}$ , ce qui peut être considéré comme satisfaisant dans des composés fortement absorbants à l'uranium. Les valeurs des facteurs de confiance indiquent une bonne qualité finale des affinements.

Les positions atomiques affinées pour ces cinq phases (tableau 42) correspondent bien à celles de l'anti-type de la structure  $\text{Hf}_5\text{CuSn}_3$ . Les occupations des différentes positions atomiques ont été affinées, ne montrant pas d'écart significatif à une occupation totale par un seul type d'atome, et a donc par la suite été fixé à 1.

Tableau 42 : positions atomiques affinées par diffraction des rayons X sur monocristal pour  $\text{U}_3T\text{Ge}_5$ ,  $T = \text{V}, \text{Cr}, \text{Nb}, \text{Mo}, \text{Ta}$

	Atome	Positions de Wyckoff	Positions atomiques			$U_{\text{éq}}$ ( $10^{-3} \text{ \AA}^2$ )
			x	y	z	
$\text{U}_3\text{VGe}_5$	U	$6g$	0,6146(1)	0	1/4	6,9 (1)
	Ge1	$6g$	0,2587(2)	0	1/4	7,7(1)
	Ge2	$4d$	1/3	2/3	0	7,8(2)
	V	$2b$	0	0	0	5,3(1)
$\text{U}_3\text{CrGe}_5$	U	$6g$	0,61437(3)	0	1/4	3,28(9)
	Ge1	$6g$	0,2565(1)	0	1/4	4,3(2)
	Ge2	$4d$	1/3	2/3	0	3,9(2)
	Cr	$2b$	0	0	0	3,50(4)
$\text{U}_3\text{NbGe}_5$	U	$6g$	0,61602(3)	0	1/4	6,89(8)
	Ge1	$6g$	0,2682 (1)	0	1/4	7,1(2)
	Ge2	$4d$	1/3	2/3	0	7,9(2)
	Nb3	$2b$	0	0	0	5,7(2)
$\text{U}_3\text{MoGe}_5$	U	$6g$	0,6161(1)	0	1/4	4,6(1)
	Ge1	$6g$	0,2651(1)	0	1/4	5,3(2)
	Ge2	$4d$	1/3	2/3	0	5,1(2)
	Mo	$2b$	0	0	0	3,5(2)
$\text{U}_3\text{TaGe}_5$	U	$6g$	0,61603(2)	0	1/4	5,23(5)
	Ge1	$6g$	0,26771(7)	0	1/4	5,38(9)
	Ge2	$4d$	1/3	2/3	0	6,0(2)
	Ta	$2b$	0	0	0	3,93(6)

Une sélection des distances interatomiques de ces différents composés est donnée dans le tableau 43. Les plus courtes distances se trouvent entre les atomes  $T$  et le germanium

Ge1, comprises entre 2,5825 Å ( $U_3CrGe_5$ ) et 2,7046 Å ( $U_3TaGe_5$ ) ; elles sont proches de la somme des rayons métalliques de l'élément de transition ( $r_{Cr} = 1,282$  Å,  $r_{Ta} = 1,467$  Å) et du germanium ( $r_{Ge} = 1,225$  Å). Les plus courtes distances U-U sont comprises entre 3,4202 Å ( $U_3CrGe_5$ ) et 3,4962 Å ( $U_3TaGe_5$ ), et sont proches de la distance limite de Hill (Hill, 1970), suggérant un recouvrement modéré des orbitales  $5f$  ( $r_U = 1,56$  Å).

Tableau 43 : sélection de distances interatomiques (Å) dans les composés  $U_3TGe_5$ , T = V, Cr, Nb, Mo et Ta

Atome 1	Atome 2	$U_3VGe_5$	$U_3CrGe_5$	$U_3NbGe_5$	$U_3MoGe_5$	$U_3TaGe_5$
U	2Ge1	2,879(2)	2,865(2)	2,907(2)	2,877(2)	2,917(2)
	1Ge2	2,983(2)	2,973(1)	3,014(2)	2,989(2)	3,025(2)
	1Ge2	2,983(2)	2,974(1)	3,014(2)	2,989(1)	3,025(2)
	2Ge2	2,983(1)	2,974(1)	3,014(1)	2,999(1)	3,026(1)
	1Ge1	3,011(2)	3,015(1)	2,963(2)	2,966(2)	2,980(2)
	2Ge1	3,020(2)	3,028(2)	3,034(2)	3,017(2)	3,045(2)
	2U	3,425(1)	3,420(2)	3,484(2)	3,456(2)	3,496(2)
	2T	3,554(2)	3,544(2)	3,572(2)	3,543(2)	3,586(2)
T	6Ge1	2,605(2)	2,583(2)	2,698(2)	2,654(2)	2,705(1)
	2T	2,824(3)	2,826(3)	2,869(3)	2,845(3)	2,878(3)
Ge1	2T	2,605(1)	2,583(3)	2,698(2)	2,654(2)	2,705(1)
	2U	2,879(2)	2,865(2)	2,907(2)	2,877(2)	2,917(2)
	1U	3,011(2)	3,015(2)	2,963(2)	2,966(1)	2,980(2)
	2U	3,020(2)	3,028(2)	3,034(2)	3,017(2)	3,045(2)
Ge2	2Ge2	2,824(3)	2,826(3)	2,869(3)	2,845(3)	2,878(3)
	2U	2,983(1)	2,973(1)	3,014(2)	2,989(2)	3,025(2)
	2U	2,983(2)	2,974(1)	3,014(1)	2,989(2)	3,025(1)
	2U	2,984(1)	2,974(1)	3,015(1)	2,999(1)	3,026(1)

Au sein de ces composés, les atomes d'uranium sont entourés de 9 atomes de germanium (5 Ge1 et 4 Ge2) situés à des distances comprises entre 2,85 Å et 3,05 Å, formant un polyèdre complexe constitué de 10 faces triangulaires et 2 faces rectangulaires (figure 68(a)). Ces polyèdres sont en contact par leurs faces le long de l'axe c, formant un

réseau 3D. Les atomes  $T$  sont quant à eux situés au sein d'octaèdres d'atomes Ge1 dans lesquels les différents atomes de germanium se situent à 2,6-2,7 Å de  $T$ . Ces octaèdres sont connectés selon leurs faces le long de l'axe  $c$  (figure 68(b)).

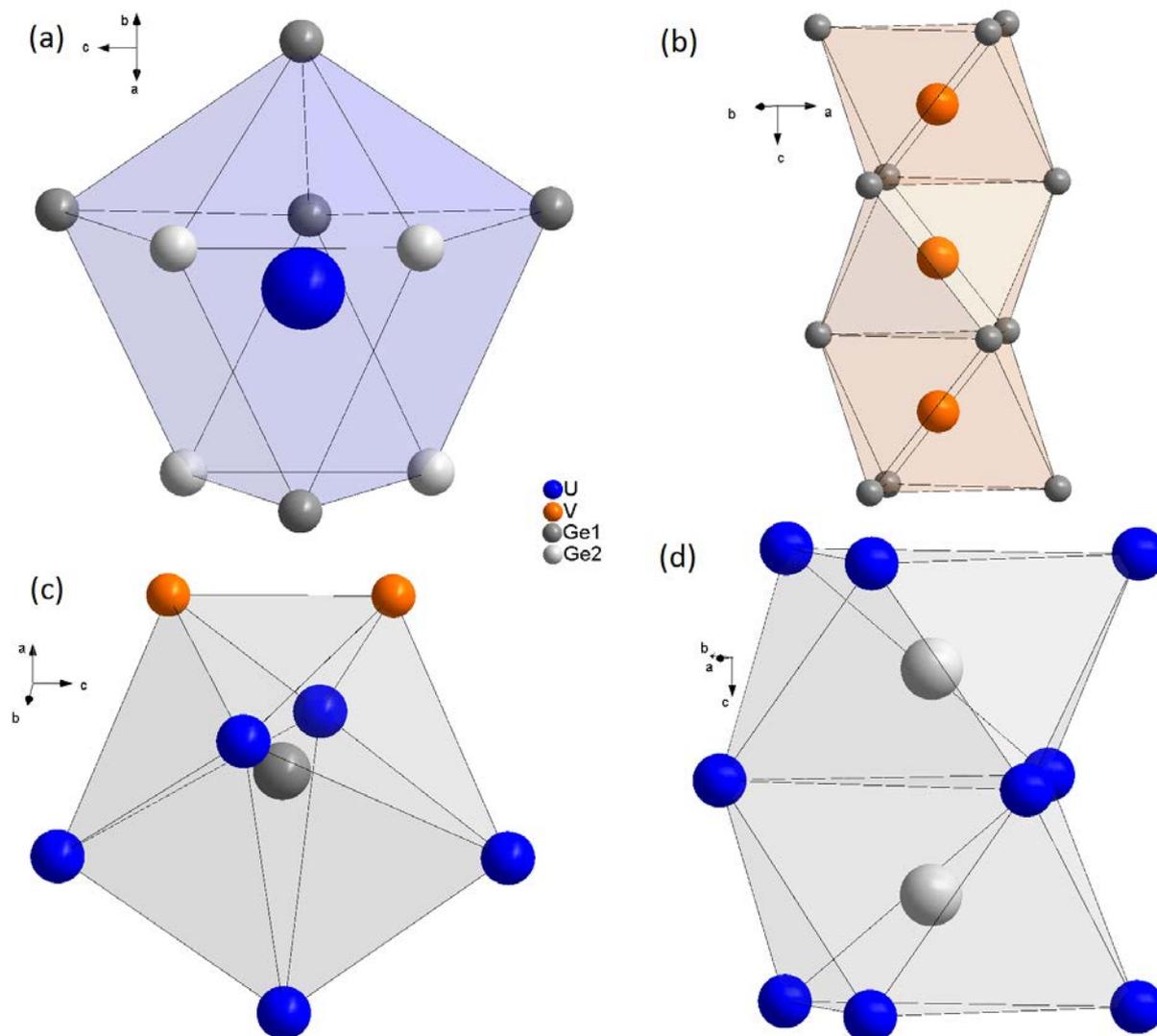


Figure 68 : Environnement des atomes (a) d'uranium, (b) d'élément de transition  $T$  (avec ici le vanadium comme exemple), (c) de germanium Ge1 et (d) de germanium Ge2 dans les intermétallique  $U_3TGe_5$

Les atomes de germanium Ge1 sont situés au centre d'un polyèdre constitué de 5 atomes d'uranium et de 2 atomes  $T$  (figure 68(c)) tandis que les atomes de germanium Ge2 sont situés au sein d'un octaèdre fortement distordu constitué de 6 atomes d'uranium (figure 68(d)). Ces derniers polyèdres sont connectés suivant leurs faces le long de l'axe  $c$ , formant des chaînes dans cette direction et donnant lieu à des distances interatomiques Ge2-Ge2 de 2,8235 Å.

#### **4) Conclusion sur la cristallographie des nouvelles phases de la famille**

##### **$U_3TGe_5$**

Neuf nouvelles phases  $U_3TGe_5$  ont été obtenues lors de ces travaux, avec  $T = V, Cr, Mn, Zr, Nb, Mo, Hf, Ta$  et  $W$ . Des essais ont été réalisés avec  $T = Sc, Y, Re$ , mais n'ont pas donné lieu à la découverte d'un composé adoptant cette structure-type. Toutes les phases se forment après fusion à l'arc mais l'obtention d'échantillons de grande pureté a nécessité des recuits à des températures comprises entre 900 °C ( $T = Cr, Mn$ ) et 1400 °C ( $Zr, Nb, Hf, Ta, W$ ) durant quelques jours. Ces échantillons d'une pureté suffisante ont été employés pour les caractérisations physiques. Les phases  $U_3TGe_5$  seraient de formation péritectique, dont la réaction impliquerait deux solides et du liquide. L'un des deux solides serait un binaire U-Ge et l'autre solide un ternaire U-T-Ge. La température de décomposition augmente avec la période du métal de transition. Elle est de l'ordre de 1300 °C pour  $T = 3d$ , 1400 °C pour  $T = 4d$  et supérieure à 1600 °C pour  $T = 5d$ .

Les paramètres de mailles des composés augmentent avec le rayon métallique de l'élément de transition, à l'exception du composé au manganèse. Toutefois, cette même anomalie est observée pour les antimoniures, où le volume d' $U_3MnSb_5$  est le plus important parmi les composés de métaux  $3d$  (Brylak & Jeitschko, 1994). Pour un même métal de transition, le volume de la maille est plus petit pour les germaniures que pour les antimoniures d'environ 15 à 20 %, ce qui est explicable par la différence de rayon atomique des métalloïdes ( $r_{Ge} = 1,23 \text{ \AA}$ ,  $r_{Sb} = 1,59 \text{ \AA}$ ). De là, des distances U-U plus courtes sont observées dans les composés  $U_3TGe_5$  (de l'ordre de 3,45 Å) que dans les composés  $U_3TSb_5$  (de l'ordre de 3,75 Å). De ce fait, un recouvrement des fonctions d'ondes plus important est attendu, pouvant impliquer une délocalisation plus forte des électrons  $5f$ , amenant à de nouvelles propriétés physiques.

### ***C. Propriétés électroniques des intermétalliques $U_3TGe_5$***

Les propriétés physiques des phases  $U_3TGe_5$  ont été déterminées par (i) des mesures magnétiques pour toutes les nouvelles phases sauf pour  $T = Mn$ , que nous n'avons pas obtenu avec une pureté suffisante, et (ii) des mesures de la chaleur spécifique et de la résistivité électrique, effectuées pour  $T = Ti, V, Cr, Nb, Mo, Ta$  et  $W$ .

Les résultats obtenus sont présentés en regroupant les éléments d'une même colonne de la classification périodique, et par numéro atomique croissant au sein de chaque groupe.

#### ***1) Propriétés électroniques pour $T = Ti, Zr, Hf$***

##### **a. $U_3TiGe_5$**

$U_3TiGe_5$  présente un comportement ferromagnétique défini par une température de Curie  $T_c = 76$  K et un moment rémanent de  $0,85(1) \mu_B$  à 5 K (Boulet *et al.*, 1999). Le moment effectif porté par les atomes d'uranium, évalué à l'aide de la modélisation de la partie paramagnétique de la courbe  $1/\chi = f(T)$  par une loi de Curie-Weiss modifiée est de  $2,24 \mu_B$ , valeur classique pour des intermétalliques à base d'uranium. Sa structure magnétique a été déterminée à partir de données de diffraction neutronique sur poudre, ne révélant aucune différence entre les mailles nucléaires et magnétiques. Dans le modèle magnétique proposé, les moments magnétiques ne sont pas parfaitement alignés selon l'axe cristallographique  $c$  de facile aimantation. À la température de 1,4 K, un arrangement ferromagnétique est observé parallèlement à l'axe  $c$  ( $M_F = 0,91(7) \mu_B$ ) et antiferromagnétique dans le plan  $(a, b)$  ( $M_{AF} = 0,42(8) \mu_B$ ).

L'évolution de la chaleur spécifique et de la résistivité électrique en fonction de la température n'ayant pas été étudiée pour ce composé, nous avons effectué ces mesures sur un échantillon fondu à l'arc et recuit à 1000 °C durant 6 h. Le diagramme de DRX sur poudre montre une faible présence de l'ordre de 2 à 3 % en masse d' $U_3Ge_5$  et d' $UGe_2$ . L'évolution de la chaleur spécifique de cet échantillon en fonction de la température (figure 69(a)) présente un pic débutant à 74(2) K, attribuable à la transition ferromagnétique. Un léger épaulement est visible sur la courbe  $C_p = f(T)$  aux alentours de  $T^* = 50$  K, attribuable soit à l'impureté  $UGe_2$  vue en diffraction des rayons X, soit à une mise en ordre du couplage des ondes de densité de charges (CDW) et des ondes de densité de spins (SDW), plus connue sous le nom d'anomalie de Kohn. La modélisation de la courbe  $C_p/T = f(T^2)$  (figure 69(b)) a été réalisée à

l'aide de l'équation VI-(1), développée pour des composés ferromagnétiques, et où  $\gamma = 104,2(4) \text{ mJ.mol}^{-1}.\text{K}^{-2}$  est le coefficient de Sommerfeld (terme vert, modélisant la contribution électronique),  $\theta_D = 142,0(2) \text{ K}$  est la température de Debye (comprise dans le terme bleu décrivant la contribution des phonons),  $\Delta = 38,7 (18) \text{ K}$  et  $B = 0,707(9) \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{5/2}$  sont les termes d'interaction ferromagnétique (compris dans le terme rouge décrivant la contribution magnétique).

$$\frac{C_p}{T} = \gamma + \frac{12R\pi^4}{5} \left(\frac{T^2}{\theta_D^3}\right) + BT^{1/2} e^{-(\Delta/T)} \quad \text{VI-(1)}$$

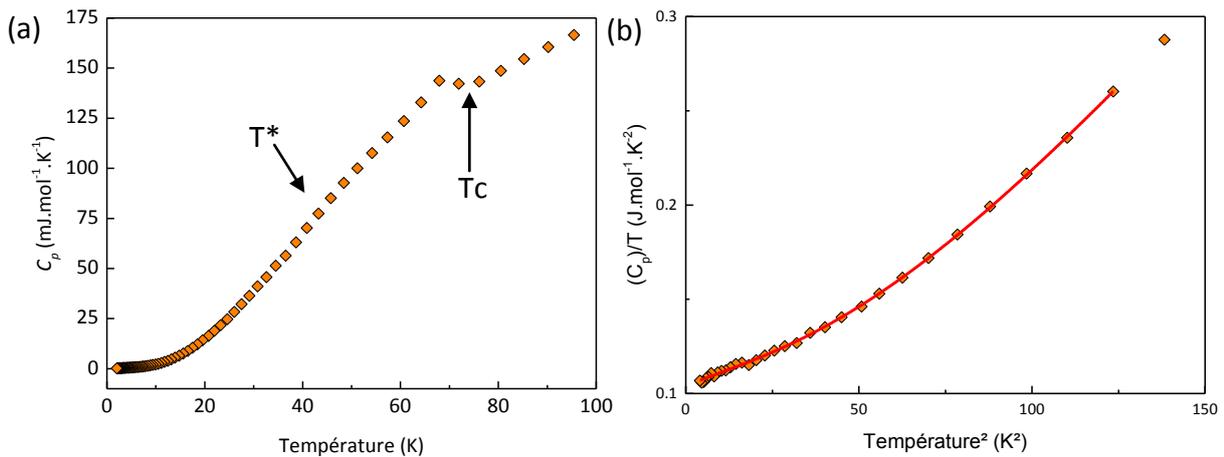


Figure 69 : (a) variation de la chaleur spécifique d' $\text{U}_3\text{TiGe}_5$  en fonction de la température  $T$ . (b) variation de  $C_p/T$  en fonction de  $T^2$ . La courbe rouge est la modélisation des données expérimentales à l'aide de l'équation (1).

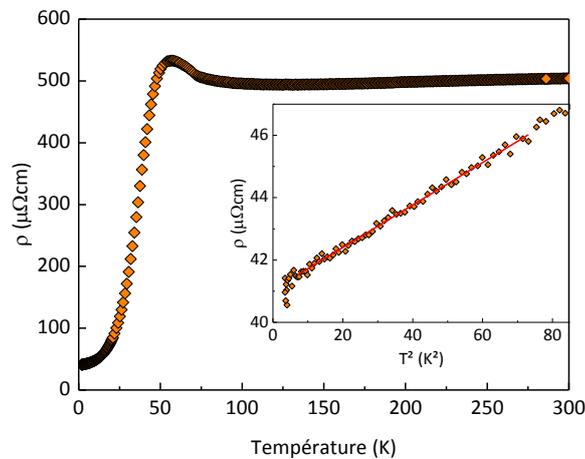
La résistivité électrique de ce composé a été mesurée de 2 à 300 K (figure 70). Un large pic est visible en dessous de  $T_c = 76 \text{ K}$ , en contradiction avec la diminution normalement attendue lors d'une mise en ordre magnétique. Ce comportement peut s'interpréter à deux niveaux d'échelle:

- la manifestation macroscopique d'un désordre des spins, pouvant résulter de frustrations magnétiques, comme dans le cas des verres de spin ( $\text{U}_2\text{PtSi}_3$ , (Sato *et al.*, 1992)) ou pour les structures magnétiques incommensurables ( $\text{UNiGe}$ , (Prokes *et al.*, 1994, Nakotte *et al.*, 1996)). Dans le cas de  $\text{U}_3\text{TiGe}_5$ , l'origine du désordre des spins pourrait être liée à de la frustration magnétique d'origine géométrique résultant de la localisation des atomes d'uranium sur un réseau de triangles (Boulet *et al.*, 1999).
- Une manifestation quantique liée à la présence d'onde de densité de spins (SDW)(Overhauser, 1962, Kamihara *et al.*, 2008) conduisant à l'ouverture d'un gap dans la surface de Fermi comme rencontré par exemple dans  $\text{UGe}_2$  (Onuki *et al.*,

1992, Huxley *et al.*, 2001, Watanabe & Miyake, 2002). Cette hypothèse serait corroborée par la présence de  $T^*$ , la température d'ordre du couplage CDW-SDW suggéré par la mesure de la  $C_p$ .

Une hypothèse pouvant associer ces deux niveaux d'analyse, macroscopique et quantique, serait que les structures magnétiques incommensurables auraient pour origine des ondes de densité de spin comme proposé pour  $UNi_2Al_3$  (Lussier *et al.*, 1997) et  $UCu_2Si_2$  (Honda *et al.*, 2006).

Pour des températures inférieures à 9 K, la résistivité semble évoluer linéairement en fonction du carré de la température (insert de la figure 70), avec une résistivité extrapolée à 0 K  $\rho_0 = 41,04(3) \mu\Omega.cm$  et un coefficient directeur  $A = 0,0681(7) \mu\Omega.cm.K^{-2}$ . Le ratio de Kadowaki-Woods  $A/\gamma^2$  est de  $6,27 \cdot 10^{-6} \mu\Omega.cm.mol^2.K^2.mJ^{-2}$ , soit une valeur intermédiaire entre celles attendues pour des métaux de transitions ( $0,4 \cdot 10^{-6} \mu\Omega.cm.mol^2.K^2.mJ^{-2}$ ) et des systèmes à fermions lourds ( $10^{-5} \mu\Omega.cm.mol^2.K^2.mJ^{-2}$ ) (Miyake *et al.*, 1989, Coleman, 2015), en accord avec la valeur relativement modérée du coefficient de Sommerfeld (environ  $35 mJ.mol^{-1}.K^{-2}$ ).



**Figure 70 : évolution de la résistivité d' $U_3TiGe_5$  en fonction de la température. Insert : évolution à basse température de la résistivité de ce même matériau en fonction de  $T^2$ .**

## b. $U_3ZrGe_5$

La susceptibilité magnétique d' $U_3ZrGe_5$  a été mesurée entre 2 et 300 K sous un champ magnétique de 5 kOe sur un échantillon obtenu par fusion à l'arc des éléments et recuit en four à résistance de graphite à une température de 1400°C durant 6 jours. Les analyses MEB-EDS et par diffraction des rayons X sur poudre montrent que la phase majoritaire a une composition « 25U-30Zr-45Ge », correspondant à la phase  $U_2Zr_3Ge_4$  reportée par Gross et al. (Gross *et al.*, 1999) et annoncée comme antiferromagnétique à  $T_N = 20$  K. Les autres phases présentes sont  $U_3ZrGe_5$  et une impureté inconnue de composition « 30U-25Zr-45Ge ».

L'évolution de la susceptibilité magnétique en fonction de la température est caractérisée par deux transitions à  $T_1 = 48$  K et  $T_2 = 61$  K (figure 71(a)). L'allure globale de la courbe et les effets de parois de Bloch observés entre les modes ZFC et FC suggèrent 2 mises en ordre ferromagnétiques. Deux sauts sont également visibles à des champs  $B_1 = 5,9$  kOe et  $B_2 = 27,4$  kOe sur la courbe de première aimantation de l'isotherme à 2 K de l'aimantation en fonction du champ (figure 71, (b)), confirmant l'existence de deux phases ferromagnétiques dans cet échantillon. Il est alors possible d'estimer qu' $U_3ZrGe_5$  s'ordonne ferromagnétiquement à l'une des deux températures  $T_1$  ou  $T_2$ . L'absence de signal antiferromagnétique à 20 K peut s'expliquer de deux façons : (i) une forte ségrégation au sein de l'échantillon ou (ii) la dissimulation de la transition antiferromagnétique par les deux transitions ferromagnétiques. Afin de résoudre ce point, des mesures à plus bas champs et sur des morceaux différents de cet échantillon devraient être effectués.

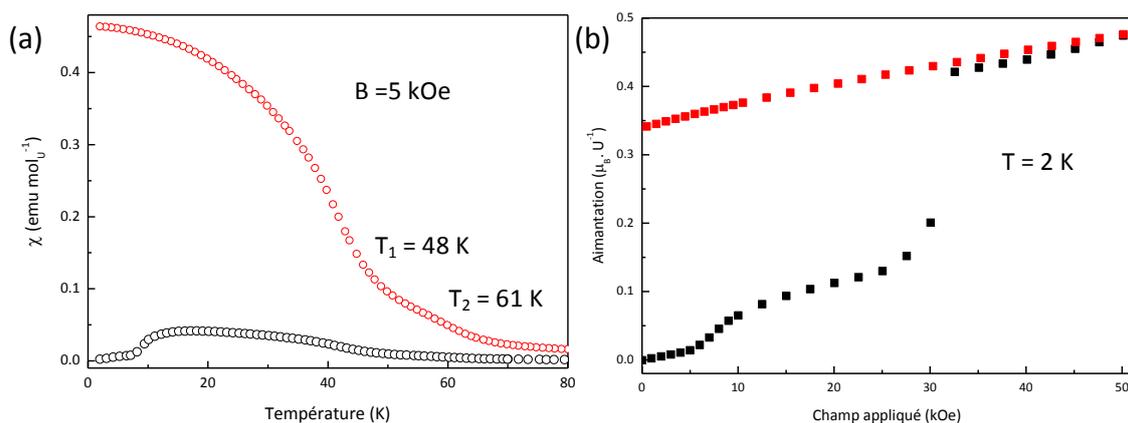
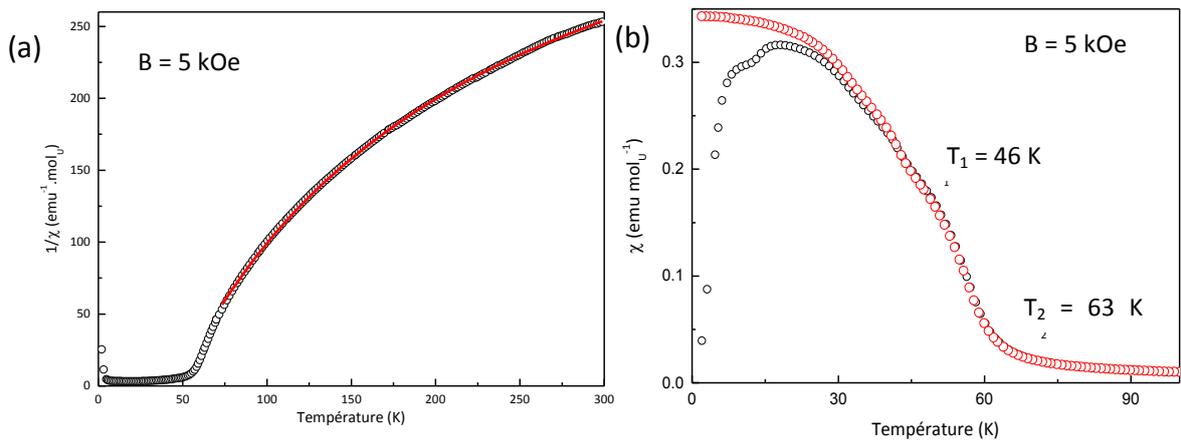


Figure 71 : (a) évolution de la susceptibilité magnétique en fonction de la température d' $U_3ZrGe_5$  mesurée, en mode FC (refroidissement sous champ magnétique, ronds rouges) ou ZFC (refroidissement sans champ magnétique, cercles noirs) sous un champ magnétique de 5 kOe. (b) Isotherme à 2 K de l'aimantation en fonction d'un champ magnétique allant de 0 à 50 kOe (carrés noirs) et de 50 à 0 kOe (carrés rouges)

### c. $U_3HfGe_5$

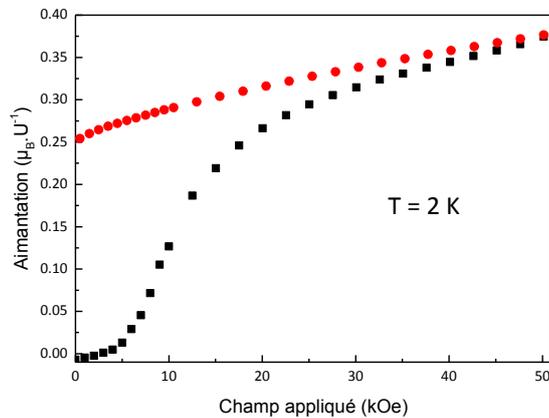
La susceptibilité magnétique d' $U_3HfGe_5$  a été mesurée entre 2 et 300 K sous un champ de 5 kOe sur un échantillon obtenu par fusion à l'arc des éléments et recuit en four à résistance de graphite à une température de 1400°C durant 6 jours. Les analyses MEB-EDS et par diffraction des rayons X sur poudre montrent que  $U_3HfGe_5$  est majoritaire, avec 35 % d' $U_5Ge_4$  et 4 à 5 % d'un composé ternaire de composition chimique et de structure compatible avec une phase  $U_2Hf_3Ge_4$  isotype d' $U_2Mo_3Ge_4$  et de paramètres de maille  $a = 6,864(2)$  Å,  $b = 13,382(2)$  Å et  $c = 7,121(1)$  Å. L'inverse de la susceptibilité magnétique a été modélisée dans le domaine haute température ( $T > 75$  K) à l'aide d'une loi de Curie-Weiss modifiée (équation V-1, figure 72(a)), avec une contribution des électrons indépendante de la température  $\chi_0 = 2,28(9) \cdot 10^{-3}$  emu.mol $U^{-1}$ , une température de Curie-Weiss  $\theta_p = 46,1(2)$  K, et une constante de Curie  $C = 0,421(2)$  emu.K.mol $U^{-1}$ , soit un moment effectif  $\mu_{eff} = 1,83 \mu_B \cdot U^{-1}$ , en prenant pour hypothèse un moment totalement localisé sur les atomes d'uranium. Ce dernier est plus faible que celui rencontré pour  $U_3TiGe_5$ , pouvant indiquer une plus forte délocalisation des moments, mais cette interprétation doit être tempérée par la présence des impuretés. La susceptibilité magnétique à basse température montre clairement un minimum de deux mises en ordre magnétique, à  $T_1 = 46$  K et  $T_2 = 63$  K. Le composé  $U_5Ge_4$  est paramagnétique de type Pauli, sa présence ne permet donc pas d'expliquer une quelconque transition. Si les différents membres connus de la famille  $U_2T_3Ge_4$  sont ordonnés, soit ferromagnétiquement pour  $T = Mo, Nb, Ta$  (Le Bihan & Noël, 1995, Le Bihan *et al.*, 1994), soit antiferromagnétiquement pour  $T = Zr$  (Gross *et al.*, 1999), la faible quantité d' $U_2Hf_3Ge_4$  ne permet pas de statuer avec certitude sur son comportement et donc sa contribution.

L'isotherme à 2 K de l'aimantation en fonction du champ magnétique est visible en figure 73. L'allure de la courbe est caractéristique d'un ordre ferromagnétique. L'absence de saturation à  $B = 5$  T est délicate à interpréter sur un échantillon massif polycristallin et multiphasé. Une hypothèse envisageable serait une croissance retardée des domaines magnétique de la phase majoritaire, contrainte par l'absence de libre orientation dans le champ due entre autres à la présence d'une phase secondaire ferromagnétique qui crée des points d'ancrage opposés au rétrécissement des parois.



**Figure 72:** (a) inverse de la susceptibilité magnétique d' $U_3HfGe_5$  mesurée entre 2 et 300 K sous un champ de 5 kOe. Les données expérimentales sont représentées par les cercles noirs, la modélisation des données expérimentales à l'aide d'une loi de Curie-Weiss modifiée par une courbe rouge. (b) Susceptibilité magnétique d' $U_3HfGe_5$  mesurée en mode ZFC (cercles noirs) ou FC (cercles rouges) sous un champ magnétique de 5 kOe.

L'évolution de la susceptibilité magnétique en fonction de la température et l'isotherme à 2 K de l'aimantation sont cohérents avec un échantillon majoritairement ferromagnétique. La majorité de celui-ci étant composé d' $U_3HfGe_5$ , et l'impureté la plus importante étant paramagnétique, il semble logique d'attribuer ce comportement à  $U_3HfGe_5$ .



**Figure 73:** isotherme à 2 K de l'aimantation d'un échantillon d' $U_3HfGe_5$  en champ croissant (carrés noirs) puis décroissant (disques rouges)

**d. Comparaison des propriétés électroniques des trois intermétalliques  $U_3TGe_5$ ,  
 $T = Ti, Zr$  et  $Hf$**

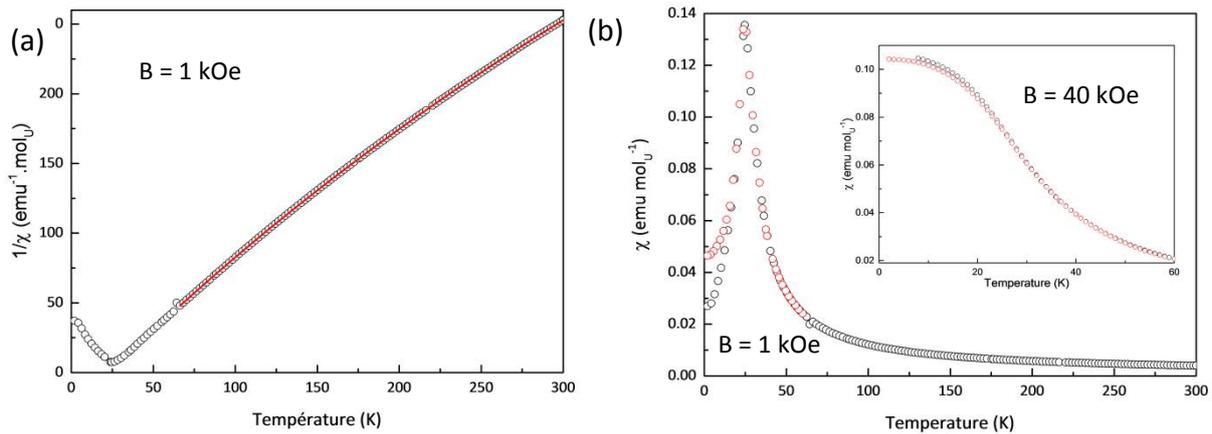
La qualité des échantillons d' $U_3ZrGe_5$  et  $U_3HfGe_5$ , présentant des quantités non négligeables d'impuretés, ne permet pas de discuter de manière crédible des valeurs des paramètres magnétiques. De ce fait, seule une analyse qualitative peut être livrée. Ces trois composés semblent s'ordonner de façon ferromagnétique à des températures  $T_{C_{Ti}} = 76$  K,  $T_{C_{Zr}} = 48$  ou  $61$  K et  $T_{C_{Hf}} = 46$  ou  $63$  K.

Pour des raisons de qualité d'échantillons, la chaleur spécifique et la résistivité ont été mesurées uniquement pour  $U_3TiGe_5$ . Un coefficient de Sommerfeld de  $104,2(4)$   $mJ.mol^{-1}.K^{-2}$  et un coefficient de Kadowaki-Woods  $A/\gamma^2$  de  $6,27 \cdot 10^{-6}$   $\mu\Omega.cm.mol^2.K^2.mJ^{-2}$  font de ce composé un intermédiaire entre un comportement classique et fermion lourd.

**2) Propriétés électroniques pour  $T = V, Nb, Ta$ .**

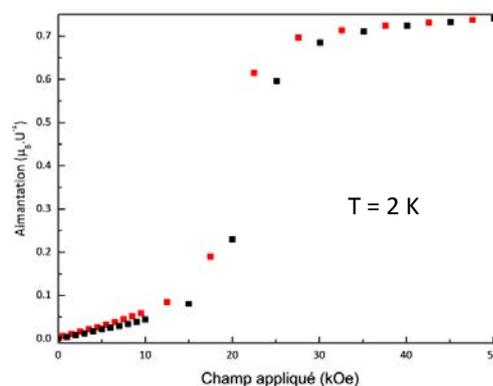
**a.  $U_3VGe_5$**

La susceptibilité magnétique d' $U_3VGe_5$  a été mesurée entre 2 et 300 K sous un champ de 1 kOe sur un échantillon brut d'arc sur lequel aucune impureté n'est visible sur les analyses MEB-EDS et par diffraction des rayons X sur poudre, et donc considéré comme pur. L'inverse de la susceptibilité a été modélisée au-dessus de 75 K à l'aide d'une loi de Curie-Weiss modifiée (équation V-(1), figure 74(a)), avec  $\chi_0 = 8,2(2) \cdot 10^{-3}$   $emu.mol_U^{-1}$ ,  $\theta_p = 23,1(1)$  K et  $C = 0,867(7)$   $emu.K.mol^{-1}$ , soit un moment effectif  $\mu_{eff} = 2,63$   $\mu_B.U^{-1}$  en prenant pour hypothèse que seuls les atomes d'uranium sont porteurs d'un moment magnétique. Sur la courbe  $\chi(T)$  (figure 74(b)), un pic caractéristique d'une mise en ordre antiferromagnétique est observable à une température  $T_N = 24(1)$  K. Une légère hystérèse entre les mesures en modes ZFC et FC tend toutefois à prouver que cet ordre n'est pas purement antiferromagnétique mais comporte une composante ferromagnétique non négligeable.



**Figure 74: (a) inverse de la susceptibilité magnétique d' $\text{U}_3\text{VGe}_5$  mesurée entre 2 et 300 K sous un champ de 1 kOe. Les données expérimentales sont représentées par les cercles noirs, la modélisation des données expérimentales à l'aide d'une loi de Curie-Weiss modifiée par une ligne rouge. (b) Variation de la susceptibilité magnétique en fonction de la température mesurée en modes ZFC (cercles noirs) ou FC (cercles rouges) sous un champ magnétique de 1 kOe (fenêtre principale) et 40 kOe (insert).**

L'isotherme à 2 K de l'aimantation en fonction du champ (figure 75) montre une augmentation linéaire avec le champ appliqué jusqu'à  $B = 10 \text{ kOe}$  en accord avec un ordre antiferromagnétique. Une forte augmentation de l'aimantation se produit entre 15 et 25 kOe avant d'arriver à une saturation vers 30 kOe, pour une valeur de  $0,7 \mu_B$ . Ce comportement est classique des transitions métamagnétiques d'un ordre antiferromagnétique vers un ordre ferromagnétique sous l'effet du champ magnétique appliqué. Les courbes de susceptibilité magnétique en modes ZFC et FC mesurées au-delà de la réorientation des spins (insert de la figure 74(b)) confirment l'ordre ferromagnétique pour les forts champs appliqués. Il faut noter que les courbes d'aimantation en champ croissant et décroissant présentent une petite hystérèse, en accord avec de nombreux exemples de la littérature de transitions métamagnétiques (Goto *et al.*, 2001, Eriksson *et al.*, 1989).



**Figure 75: isotherme à 2 K de l'aimantation d'un échantillon d' $\text{U}_3\text{VGe}_5$  en fonction du champ magnétique appliqué mesuré en champ croissant (carrés noirs) et décroissant (carrés rouges)**

L'évolution de la chaleur spécifique de ce même échantillon en fonction de la température de 2 K à 30 K est visible en figure 76(a). Un pic peu intense est visible à  $T_N = 26$  K, proche de la température de Néel déterminée par les mesures magnétique. La partie linéaire de la courbe  $C_p/T = f(T^2)$  (figure 76(b)) a été modélisée à l'aide du développement limité de l'équation de Debye à basse température pour des composés ordonnés antiferromagnétiquement:

$$\frac{C_p}{T} = \gamma + (\beta^*)T^2 + DT^2 \ln(T) \text{ avec } \beta^* = \beta + \beta_{mag} \quad \text{VI-(2)}$$

avec un coefficient de Sommerfeld  $\gamma = 350,5(2) \text{ mJ.mol}^{-1}.\text{K}^{-2}$ , un terme  $\beta^* = 1,8(3) \cdot 10^{-4} \text{ mJ.mol}^{-1}.\text{K}^{-4}$  somme du terme de Debye  $\beta$  et du terme lié aux magnons antiferromagnétiques  $\beta_{mag}$  et d'un terme caractéristique des fluctuations de spin  $D = 7(1) \cdot 10^{-4} \text{ mJ.mol}^{-1}.\text{K}^{-4}$ . Le coefficient de Sommerfeld est environ 3 fois supérieur à celui du composé au titane, suggérant un caractère fermion lourd pour  $\text{U}_3\text{VGe}_5$ . Il faut noter aussi un épaulement à  $T^* = 17$  K comme observé pour le composé au titane, pouvant suggérer la mise en ordre du couplage CDW-SDW (Watanabe & Miyake, 2002).

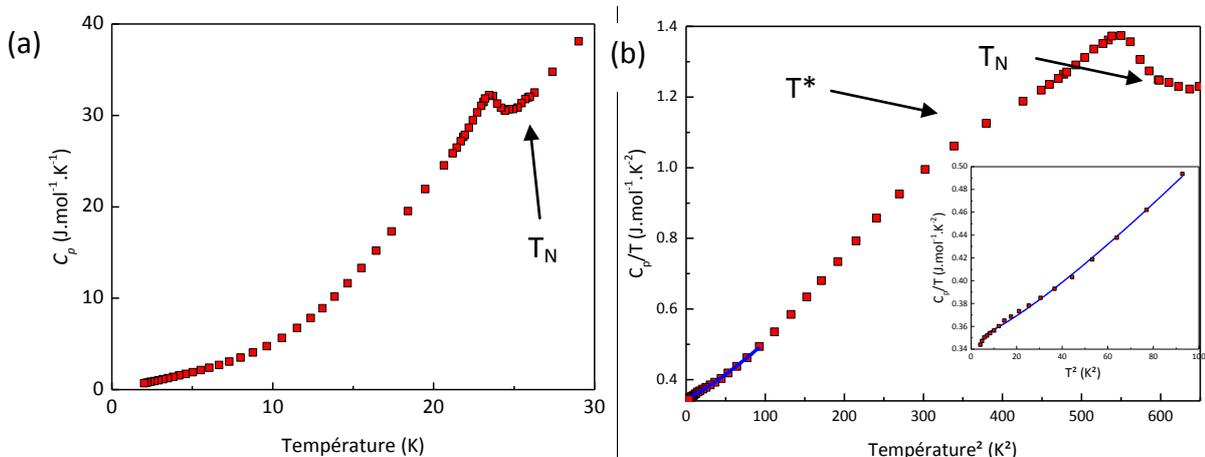


Figure 76 : (a) évolution de la chaleur spécifique d' $\text{U}_3\text{VGe}_5$  en fonction de la température. (b) Courbe  $C_p/T = f(T^2)$ . La ligne bleue est une modélisation de la courbe dans sa partie linéaire à l'aide de l'équation (2). Insert : agrandissement de cette même courbe dans la partie modélisée

La résistivité électrique de ce composé a été mesurée de la température ambiante jusqu'à 2 K (figure 77). Une augmentation en dessous de  $T_N = 25$  K, similaire à celle observée pour  $\text{U}_3\text{TiGe}_5$  est visible sur la courbe  $\rho(T)$ . L'absence de données complémentaires sur la distribution spatiale des spins ne permet pas d'attribuer formellement la cause de cet accident, toutefois il semble raisonnable d'attribuer ce dernier à la présence d'ondes de

densité de spins (SDW) (Overhauser, 1962, Wu *et al.*, 2008, Kamihara *et al.*, 2008). Il faut noter qu'aux plus basses températures mesurées (1,8 K) la résistivité résiduelle n'est toujours pas atteinte et  $\rho(T^2)$  (insert de la figure 77) ne suis pas une droite comme attendu pour un comportement de liquide de Fermi.

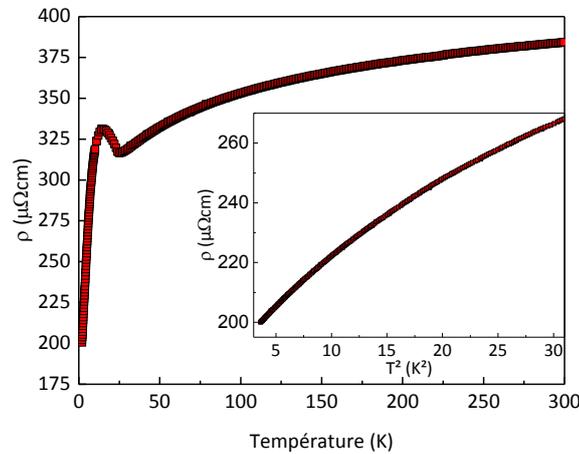
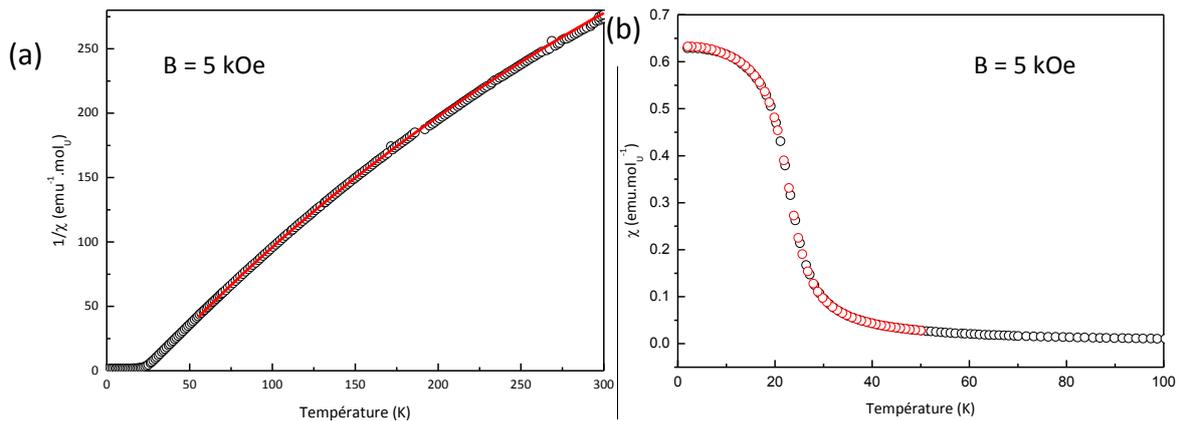


Figure 77 : évolution de la résistivité d' $U_3VGe_5$  en fonction de la température. En insert, évolution de  $\rho$  en fonction de  $T^2$ .

### b. $U_3NbGe_5$

La susceptibilité magnétique d' $U_3NbGe_5$  a été mesurée entre 2 et 300 K sous un champ de 5 kOe sur un échantillon obtenu par fusion à l'arc des éléments et recuit en four à résistance de graphite à une température de 1400°C durant six jours. Les analyses MEB-EDS et par diffraction des rayons X sur poudre montrent que  $U_3NbGe_5$  est fortement majoritaire dans l'échantillon, avec toutefois la présence de quelques pourcents d' $UGe_2$  comme impureté. L'inverse de la susceptibilité a été modélisé entre 75 et 200 K à l'aide d'une loi de Curie-Weiss modifiée (équation V-(1), figure 78(a)). Cette modélisation nous permet de remonter à  $\chi_0 = 1,0(1) \cdot 10^{-3} \text{ emu.mol}_U^{-1}$ ,  $\theta_p = 24,4(2) \text{ K}$ , et  $C = 0,709(2) \text{ emu.K.mol}^{-1}$ , soit un moment effectif  $\mu_{\text{eff}} = 2,38 \mu_B.U^{-1}$ . Il faut noter que la courbe  $\chi^{-1}(T)$  entre 200 et 300 K est très légèrement décalée à cause d'un mouvement de l'échantillon dans la paille de mesure. Toutefois, comme le montre la figure 78(a), l'extrapolation à plus de 200 K de la modélisation effectuée à plus basse température rend bien compte de la forme de la courbe expérimentale, confirmant la valeur des paramètres de Curie-Weiss dans ce domaine de température.

Une augmentation brusque de la susceptibilité magnétique mesurée en mode ZFC et FC à une température  $T_C = 24$  K (figure 78(b)) suivie d'une saturation de  $\chi(T)$  aux températures inférieures indique un caractère ferromagnétique doux (pas d'hystérèse ZFC-FC). La valeur de  $\chi_{\text{sat}}$  ( $0,632 \text{ emu.mol}_U^{-1}$ ) permet de conclure que la phase présentant cette transition est majoritaire au sein de l'échantillon, et donc qu'il s'agit d' $\text{U}_3\text{NbGe}_5$ .



**Figure 78: (a) inverse de la susceptibilité magnétique d' $\text{U}_3\text{NbGe}_5$  mesurée entre 2 et 300 K sous un champ de 5 kOe. Les données expérimentales sont représentées par les cercles noirs, la modélisation des données expérimentales à l'aide d'une loi de Curie-Weiss modifiée par une ligne rouge. (b) Susceptibilité magnétique d' $\text{U}_3\text{NbGe}_5$  mesurée en modes ZFC (cercles noirs) ou en FC (cercles rouges) sous un champ magnétique de 5 kOe.**

L'isotherme à 2 K de l'aimantation en fonction d'un champ appliqué (figure 79) montre une augmentation rapide et réversible de cette dernière entre 0 et 3 kOe pour atteindre un premier « plateau ». Puis un très léger accident pouvant correspondre à une réorientation de spins, accompagné d'une très légère hystérèse entre la courbe de première aimantation et la courbe de désaimantation, est visible entre 10 à 40 kOe. La saturation semble être atteinte pour des champs magnétiques supérieurs à 45 kOe, avec une aimantation à saturation  $M_{\text{sat}} = 0,760 \mu_B$  à 50 kOe, similaire à celle observée pour  $\text{U}_3\text{VGe}_5$  après la transition métamagnétique. Également, il ne peut être exclu que cette légère anomalie résulte du mouvement de l'échantillon lors de la mesure, comme observé sur la courbe de la variation thermique de la susceptibilité.

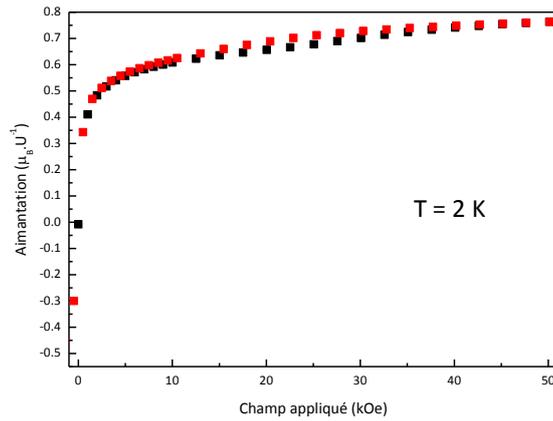


Figure 79: isotherme à 2 K de l'aimantation d'un échantillon d' $U_3NbGe_5$  en fonction du champ magnétique appliqué croissant (carrés noirs) et décroissant (carrés rouges).

L'évolution de la chaleur spécifique en fonction de la température révèle une très légère transition à  $T_C = 24$  K, correspondant à la température de Curie d' $U_3NbGe_5$ . Aucune autre transition n'est visible sur ces courbes, confirmant la faible présence d'impuretés. La courbe  $C_p/T = f(T^2)$  a été modélisée pour des températures inférieures à 20 K ( $T^2 < 400$  K<sup>2</sup>) à l'aide de l'équation VI-(1), permettant de calculer un coefficient de Sommerfeld  $\gamma = 333,2(7)$  mJ.mol<sup>-1</sup>.K<sup>-2</sup>, une température de Debye  $\theta_D = 111,8(9)$  K, un terme  $\Delta = 37,7(9)$  K et  $B = 0,45(1)$  J.mol<sup>-1</sup>.K<sup>5/2</sup>.

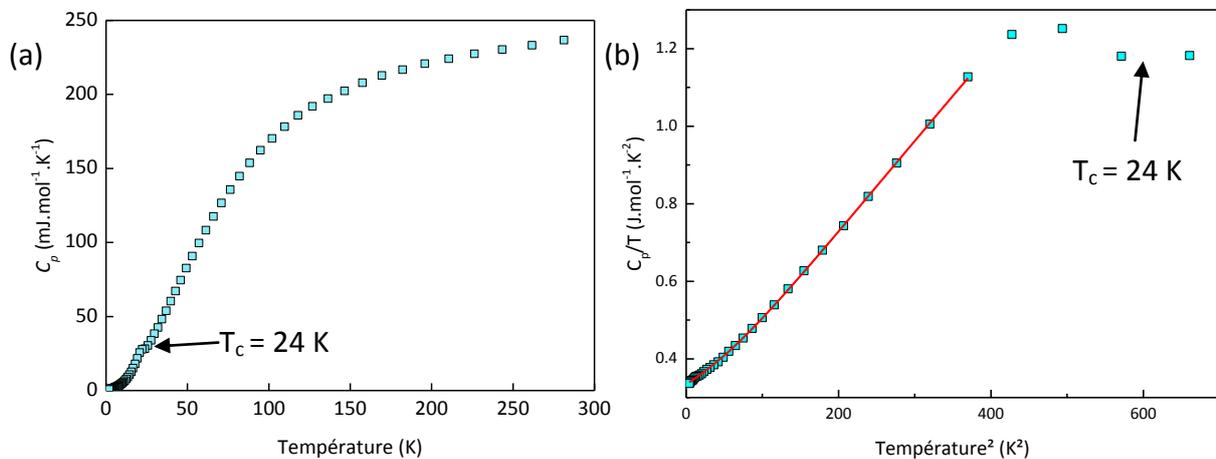


Figure 80 : (a) évolution de la chaleur spécifique d' $U_3NbGe_5$  en fonction de la température. (b) Courbe  $C_p/T = f(T^2)$  expérimentale (carrés bleus) et modélisation des données à l'aide de l'équation VI-(1) (courbe rouge). La température de Curie déduite des mesures magnétiques est indiquée par des flèches.

La valeur du coefficient de Sommerfeld  $\gamma$  est comparable à celle obtenue pour le composé isostructural et isoélectronique au vanadium, suggérant un caractère fermion lourd pour ce composé. La résistivité électrique de ce composé a été mesurée de la température

ambiante jusqu'à 2 K (figure 81). Au-dessus de  $T_C$ , la courbe varie peu avec la température et présente une forme convexe rencontrée dans des composés à fluctuations de spin tel que  $UAl_2$  (Trainor *et al.*, 1975, Stewart *et al.*, 1983). Un changement de pente est observé à 24 K en accord avec le comportement attendu lors de la mise en ordre des moments magnétique. Aucun autre signal n'est observé. En particulier, la bosse de résistivité en-dessous de la température de transition observée pour  $U_3TiGe_5$  (figure 70) et  $U_3VGe_5$  (figure 77) n'apparaît pas dans le cas présent. La résistivité évolue linéairement en fonction de  $T^2$  pour des températures inférieures à 6 K ( $T^2 < 36 K^2$ ), avec  $\rho_0 = 191,29(8) \mu\Omega.cm$  et  $A = 0,494(5) \mu\Omega.cm.K^{-2}$ , soit un rapport  $A/\gamma^2 = 4,45 \cdot 10^{-6} \mu\Omega.cm.mol^2.K^2.mJ^{-2}$ , du même ordre de grandeur que celui trouvé pour  $U_3TiGe_5$ , autre composé ferromagnétique de la série.

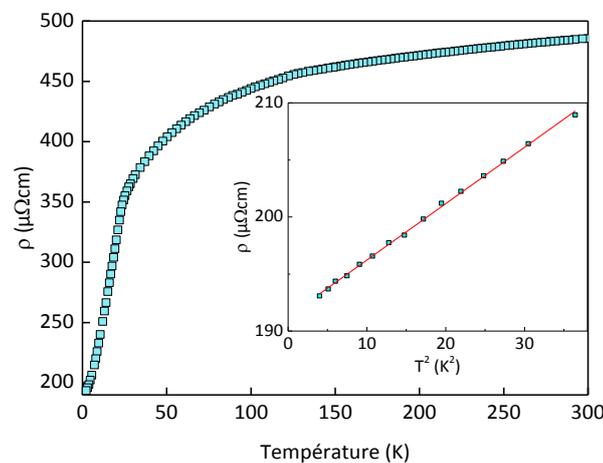


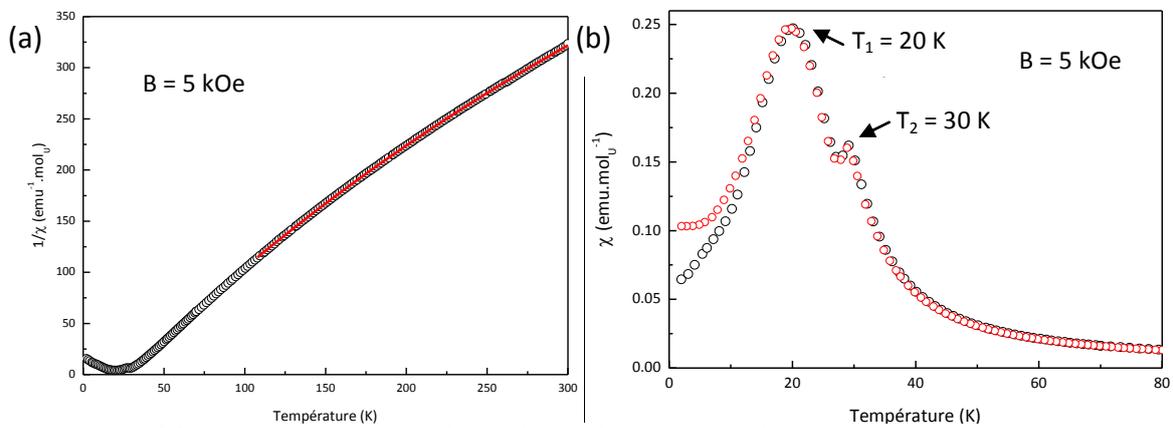
Figure 81 : évolution de la résistivité électrique de  $U_3NbGe_5$  en fonction de la température. Insert : évolution de la résistivité de ce même matériau en fonction du carré de la température.

### c. $U_3TaGe_5$

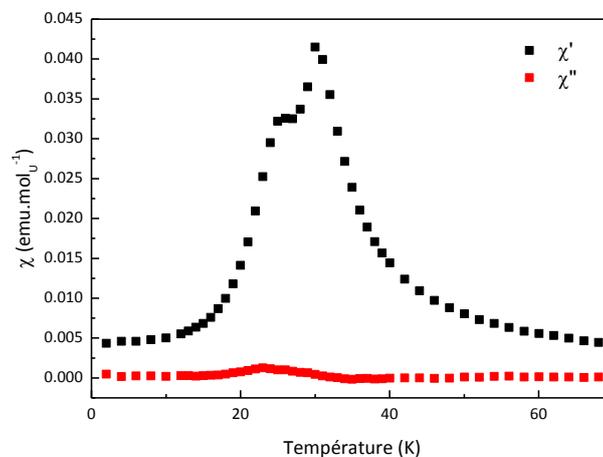
La susceptibilité magnétique de  $U_3TaGe_5$  a été mesurée entre 2 et 300 K sous un champ de 5 kOe sur un échantillon obtenu par fusion à l'arc des éléments et recuit en four à résistance de graphite à une température de 1400°C durant 6 jours. Les analyses MEB-EDS et par diffraction des rayons X sur poudre révèlent un échantillon pratiquement monophasé, avec une faible présence d'un composé ternaire ayant une stœchiométrie compatible avec  $U_2TaGe_2$ . Aucune information sur l'existence et le comportement magnétique d'une telle phase n'a pu être trouvée dans la littérature ou dans les travaux du laboratoire. L'inverse de cette susceptibilité a été modélisé dans le domaine haute température ( $T > 100 K$ ) à l'aide

d'une loi de Curie-Weiss modifiée (équation V-(1), figure 82(a)) avec  $\chi_0 = 7,7(6) \cdot 10^{-4} \text{ emu.mol}_U^{-1}$ ,  $\theta_p = 28,0(3) \text{ K}$  et  $C = 0,636(1) \text{ emu.K.mol}_U^{-1}$ , soit un moment effectif  $\mu_{\text{eff}} = 2,26 \mu_B.U^{-1}$ , en prenant pour hypothèse un moment totalement localisé sur les atomes d'uranium.

Deux transitions magnétiques sont visibles sur la courbe de la susceptibilité à  $T_1 = 20 \text{ K}$  et  $T_2 = 30 \text{ K}$ . Le pic étroit à  $T_2$  suggérerait un ordre antiferromagnétique, alors que celui à  $T_1$ , s'étalant sur plusieurs degrés indiquerait plutôt un ordre ferromagnétique. À basse température, la divergence des courbes en modes ZFC et FC confirme le maintien d'une rémanence magnétique. En raison de l'absence d'identification claire d'impuretés magnétiquement ordonnées, il est difficile d'attribuer ces 2 transitions à la phase  $U_3TaGe_5$  uniquement.



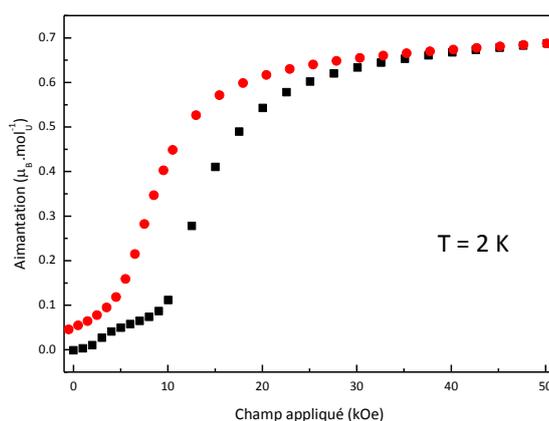
**Figure 82:** (a) inverse de la susceptibilité magnétique d' $U_3TaGe_5$  mesurée sous un champ de 5 kOe. Les données expérimentales sont représentées par les cercles noirs, la modélisation des données expérimentales à l'aide d'une loi de Curie-Weiss modifiée par une ligne rouge. (b) Variation de la susceptibilité magnétique en fonction de la température mesurée en modes ZFC (cercles noirs) ou en FC (cercles rouges) sous un champ magnétique de 5 kOe.



**Figure 83 :** variation thermique de la partie réelle (carrés noirs) et imaginaire (disques rouges) de la susceptibilité alternative d' $U_3CrGe_5$  en l'absence de champ.

La figure 83 présente la variation thermique de la susceptibilité alternative de l'échantillon  $U_3TaGe_5$  entre 2 et 70 K sous champ nul. En accord avec l'analyse de la mesure précédente, deux transitions sont détectées, une à  $T_1 = 25$  K et une à  $T_2 = 30$  K. L'allure des courbes  $\chi'(T)$  et  $\chi''(T)$  suggère un ordre ferromagnétique pour  $T_1$  caractérisé par une légère variation en  $\chi''$  et un ordre antiferromagnétique pour  $T_2$  identifiable à l'absence de variation en  $\chi''$ , en accord avec les mesures de susceptibilité en fonction de la température.

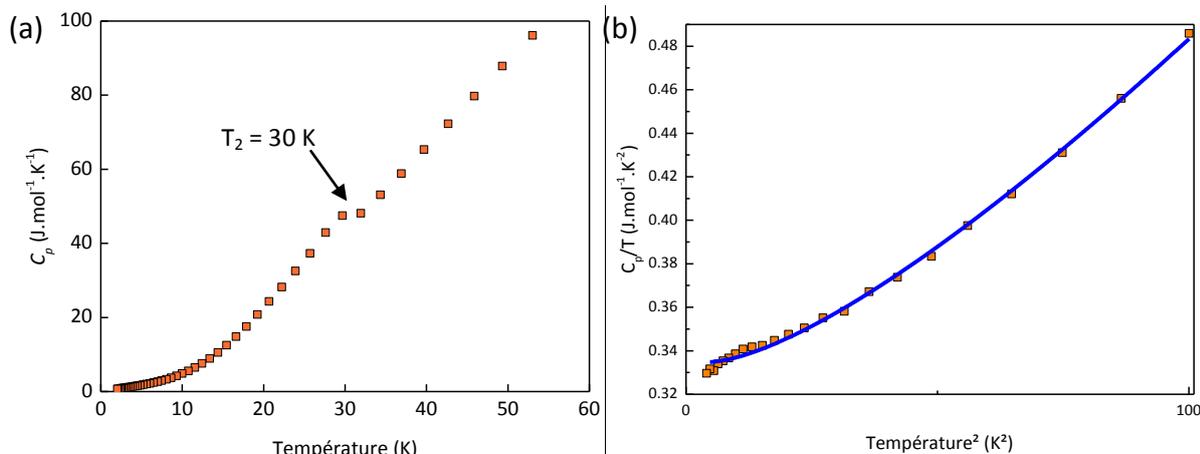
L'isotherme à 2 K de l'aimantation de cet échantillon permet d'observer une hystérèse magnétique caractérisée par deux sauts d'aimantation lors de la montée en champ : une première de faible intensité et non-réversible à un champ de 6-7 kOe, et une deuxième, plus importante et réversible, à un champ de 13 kOe. La nature de la première transition est difficile à distinguer, quelques traces d'une impureté ferromagnétique dur pouvant induire un tel signal. La seconde traduirait soit une réorientation des spins sous l'effet du champ appliqué.



**Figure 84: isotherme à 2 K de l'aimantation d'un échantillon d' $U_3TaGe_5$  en fonction d'un champ magnétique croissant (carrés noirs) et décroissant (cercles rouges).**

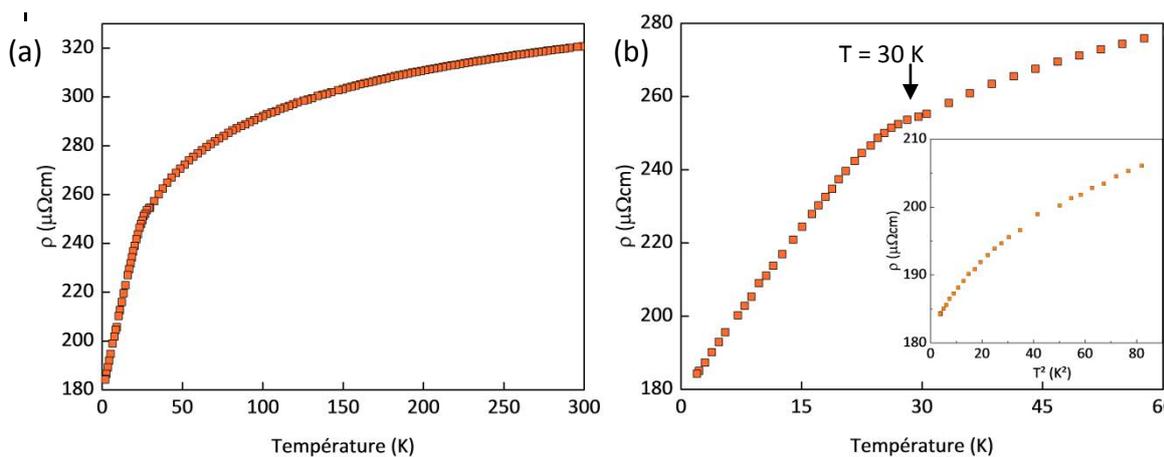
La courbe de la variation de la chaleur spécifique en fonction de la température de ce composé (figure 85(a)) montre une seule anomalie visible sous la forme d'un épaulement à  $T = 30(2)$  K, correspondant à la température  $T_2$ , tandis qu'aucune anomalie n'est visible à la température  $T_1$ . Pour cette raison, Il semble alors probable que  $T_2$  corresponde à la température de mise en ordre magnétique de la phase majoritaire de l'échantillon, c'est-à-dire d' $U_3TaGe_5$ . La courbe  $Cp/T = f(T^2)$  a été modélisée en-dessous de  $200$  K<sup>2</sup> à l'aide de l'équation VI-(2), permettant de calculer un coefficient de Sommerfeld  $\gamma = 337(1)$  mJ.mol<sup>-1</sup>.K<sup>-2</sup>, un terme  $\beta^* = 1,49(2) \cdot 10^{-3}$  mJ.mol<sup>-1</sup>.K<sup>-4</sup> et

$D = 1,29(1) \cdot 10^{-3} \text{ mJ} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-4}$ . La valeur de  $\gamma$  reste donc relativement constante pour  $\text{U}_3\text{TGe}_5$  pour des éléments de transition de la colonne 5.



**Figure 85 : (a) évolution de la chaleur spécifique de  $\text{U}_3\text{TaGe}_5$  en fonction de la température. (b) Partie basse température de la courbe  $C_p/T = f(T^2)$  expérimentale (carrés orange) et modélisation des données à l'aide de l'équation (2) (ligne bleue).**

La résistivité électrique de ce composé a été mesurée de la température ambiante jusqu'à 2 K (figure 86(a)), et a une forme générale proche de celle des autres composés de cette famille. Un changement de pente est observé à une température de 30 K (figure 86(b)) suivi une chute importante comme attendu lors de la mise en ordre des moments magnétiques. Bien qu'aucune augmentation de la résistivité ne soit visible, l'allure globale suggère une similitude de comportement avec les composés  $\text{U}_3\text{TiGe}_5$  et  $\text{U}_3\text{VGe}_5$ .



**Figure 86 : (a) évolution de la résistivité électrique de  $\text{U}_3\text{TaGe}_5$  en fonction de la température. (b) agrandissement de cette courbe pour  $T < 60 \text{ K}$ . Insert : évolution de la résistivité en fonction du carré de la température.**

Les mesures de  $C_p(T)$  et de  $\rho(T)$  moins sensibles à la présence d'impuretés confirment la présence d'une seule transition magnétique pour  $T_2 = 30(2)$  K. La mesure de la susceptibilité magnétique indiquerait pour cette température une transition antiferromagnétique attribuable  $U_3TaGe_5$ . Le saut d'aimantation pour un champ critique de 13 kOe serait la signature d'une transition métamagnétique.

#### **d. Comparaison des comportements des 3 intermétalliques $U_3TGe_5$ , $T = V, Nb, Ta$**

Ces trois composés s'ordonnent magnétiquement à des températures proches, que cet ordre soit antiferromagnétique ( $T_{N,V} = 24$  K,  $T_{N,Ta} = 30$  K) ou « ferromagnétique » ( $T_{C,Nb} = 23$  K). Une transition métamagnétique entre un ordre antiferromagnétique à bas champ et un ordre ferromagnétique à plus fort champ est observée pour  $U_3VGe_5$  (confirmé par la mesure de susceptibilité magnétique sous un champ de 40 kOe) et  $U_3TaGe_5$ , tandis qu' $U_3NbGe_5$  est ordonné ferromagnétiquement.

Leurs coefficients de Sommerfeld, respectivement de 350,3, 333,2 et 337  $mJ.mol^{-1}.K^{-2}$  pour  $T = V, Nb, Ta$  sont du même ordre de grandeur.

Les courbes de résistivité électrique présentent un accident à la température d'ordre magnétique : se traduisant par une diminution brusque grâce à la moindre diffusion des plasmons par un réseau magnétiquement ordonné pour  $U_3NbGe_5$ , une large bosse pour  $U_3VGe_5$  et qui peut indiquer l'existence d'ondes de densité de spins (Kamihara *et al.*, 2008). Le cas d' $U_3TaGe_5$  est plus délicat, la transition magnétique se manifeste par un changement de pente, donnant un court plateau suivi par une réduction significative de la résistivité. À basse température, seule la résistivité de  $U_3NbGe_5$  a pu être modélisée par un comportement de liquide de Fermi, la courbe  $\rho = f(T^2)$  est une droite d'ordonnée à l'origine  $\rho_0 = 191,29(8)$   $\mu\Omega.cm$  et de pente  $A = 0,494(5)$   $\mu\Omega.cm.K^{-2}$ , soit un coefficient de Kadowaki-Woods de  $4.49 \cdot 10^{-6}$   $\mu\Omega.cm.mol^2.K^2.mJ^{-2}$ , valeur peu éloignée de celle calculée pour  $U_3TiGe_5$  et indiquant un comportement intermédiaire entre un métal classique et un composé à fermions lourds.

### 3) Propriétés électroniques pour $T = Cr, Mo, W$ .

#### a. $U_3CrGe_5$

La susceptibilité magnétique d' $U_3CrGe_5$  a été mesurée entre 2 et 300 K sous un champ de 5 kOe sur un échantillon fondu à l'arc puis recuit à 900°C. Une impureté inconnue de composition 22U-33Cr-44Ge et dont le diffractogramme X correspondrait à la structure  $U_2Mo_3Ge_4$  était présente de façon minime dans cet échantillon. L'inverse de la susceptibilité a été modélisée dans le domaine haute température ( $T > 75$  K) à l'aide d'une loi de Curie-Weiss modifiée (équation V-(1)), avec  $\chi_0 = 1,22(1) \cdot 10^{-3}$  emu.molU<sup>-1</sup>,  $\theta_p = 24,9(8)$  K et  $C = 0,479(4)$  emu.K.molU<sup>-1</sup>, soit un moment effectif  $\mu_{eff} = 1,92$   $\mu_B \cdot U^{-1}$ , en prenant pour hypothèse un moment uniquement localisé sur l'uranium (figure 87(a)). Une déviation de l'inverse de la susceptibilité à cette loi de Curie-Weiss modifiée en-dessous de 25 K environ est observée. Toutefois sa faible amplitude laisse penser à l'action d'une impureté ordonnée ferromagnétiquement plutôt qu'à un comportement intrinsèque, en accord avec l'absence de saturation à basse température. L'isotherme à 5 K de l'aimantation en fonction du champ magnétique (équation V-(1), figure 87(b)) montre une légère hystérèse, cohérente avec l'hypothèse de la présence d'une impureté ordonnée. Pour des valeurs du champ appliqué supérieures à 10 kOe, la courbe de l'aimantation est légèrement incurvée mais pleinement réversible. En dehors de l'anomalie vers 20 K, attribuable à des traces d'une phase secondaire ferromagnétique, aucune transition n'étant clairement visible sur la courbe  $\chi(T)$ ,  $U_3CrGe_5$  montre un comportement paramagnétique.

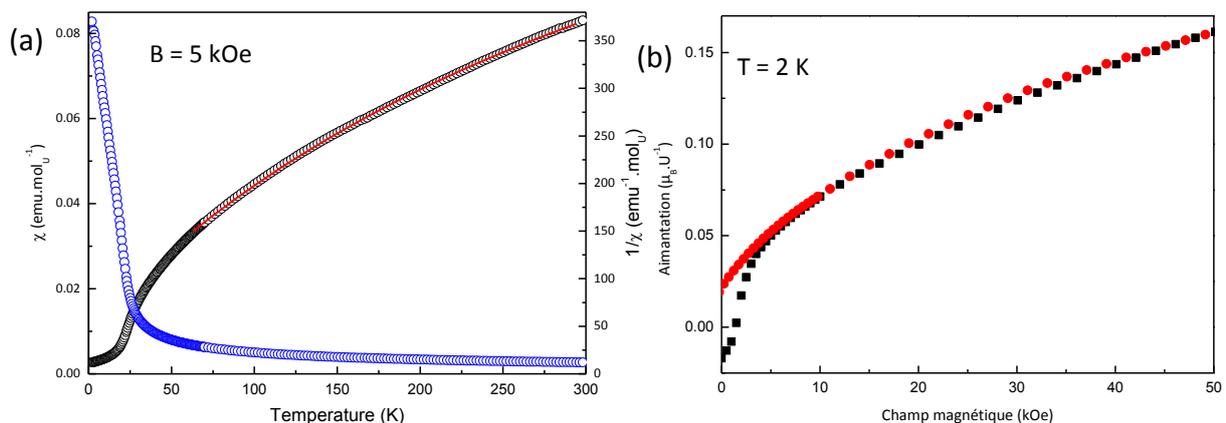


Figure 87 : (a) variation de la susceptibilité magnétique (cercles bleus) et de son inverse (cercles noirs) d' $U_3CrGe_5$  en fonction de la température. L'inverse de la susceptibilité a été modélisé à l'aide d'une loi de Curie-Weiss modifiée par la ligne rouge. (b) Isotherme à 2 K de l'aimantation en fonction d'un champ mesurée en champ croissant (carrés noirs) et décroissant (disques rouges)

Les propriétés de conduction de ce composé paramagnétique de type Curie-Weiss ont été mesurées sur un échantillon différent de celui employé pour les mesures magnétiques. Il a été obtenu par fusion à l'arc des éléments suivie d'un recuit en four résistif à 900°C durant dix jours. Les analyses MEB-EDS et par diffraction des rayons X sur poudre montrent l'existence de traces minimes d' $UGe_2$ ,  $UO_2$  et d'un composé ternaire inconnu de composition « 24U-29Cr-47Ge ».

Lors de la mesure de la chaleur spécifique en fonction de la température (figure 88(a)), aucune transition n'a été observée, confirmant le caractère paramagnétique d' $U_3CrGe_5$ . La seule anomalie observée est une remontée de  $C_p/T=f(T^2)$  en dessous de 40 K<sup>2</sup> (figure 88(b)) Afin de comprendre l'origine de cette anomalie, trois équations de Debye (équation II-(4)) modifiées ont été utilisées pour modéliser la courbe :

- Une équation modélisant des défauts de type Schottky par l'ajout d'un terme  $D/T^3$ .
- Une équation modélisant un comportement de type verre de spin par l'ajout d'un terme  $D/T^2$ .
- Une équation modélisant un comportement de type fluctuation de spin par l'ajout d'un terme  $DT^2 \ln T$ .

De ces trois modèles, celui des fluctuations de spin semble le mieux correspondre aux données expérimentales. Il permet d'extraire un coefficient de Sommerfeld d'une valeur de 510,2(1) mJ.mol<sup>-1</sup>.K<sup>-2</sup>, une température de Debye de 66,6(2) K et un coefficient de proportionnalité D de 2,83\*10<sup>-3</sup> mJ.mol<sup>-1</sup>.K<sup>-4</sup>.

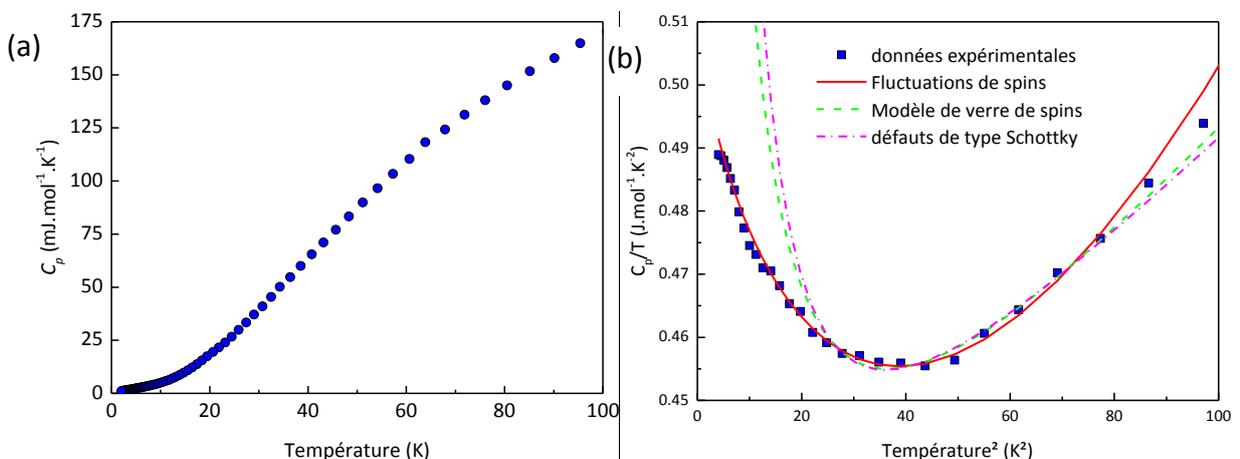


Figure 88 : (a) évolution de la chaleur spécifique d' $U_3CrGe_5$  en fonction de la température. (b) Courbe expérimentale de  $C_p/T = f(T^2)$  (carrés bleus) modélisée avec un terme additionnel correspondant à des défauts de type Schottky (pointillés magenta), un modèle de verre de spin (pointillés verts) et des fluctuations de spin (ligne continue rouge)

La résistivité de ce composé a été mesurée de la température ambiante jusqu'à 2 K. La résistivité augmente sur tout le domaine de température. Sa forme concave est similaire à celle observée par Pikul *et al.* (Pikul & Kaczorowski, 2012) pour le composé à fluctuations de spin  $\text{UCoSi}_2$ , en accord avec la modélisation effectuée sur la chaleur spécifique.

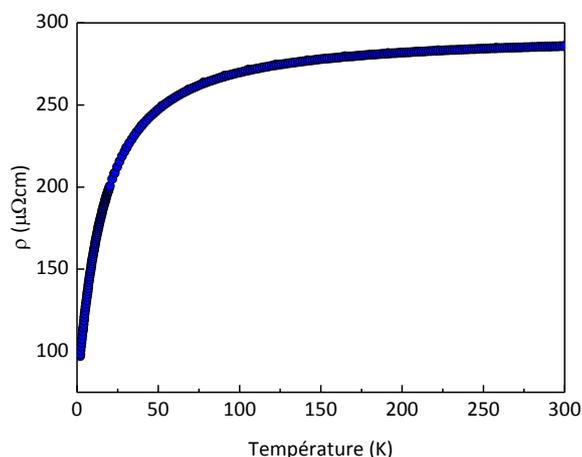
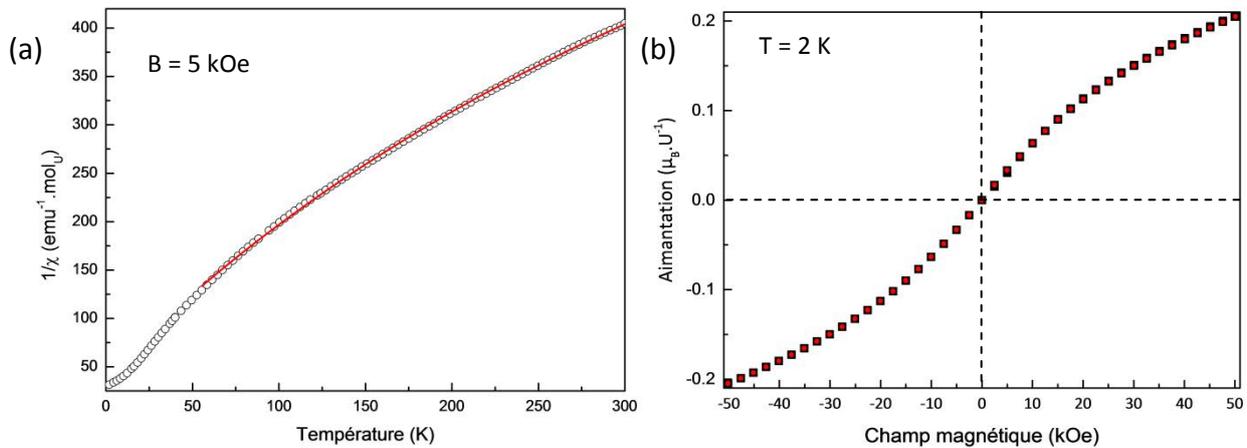


Figure 89 : évolution de la résistivité électrique d' $\text{U}_3\text{CrGe}_5$  en fonction de la température.

#### b. $\text{U}_3\text{MoGe}_5$

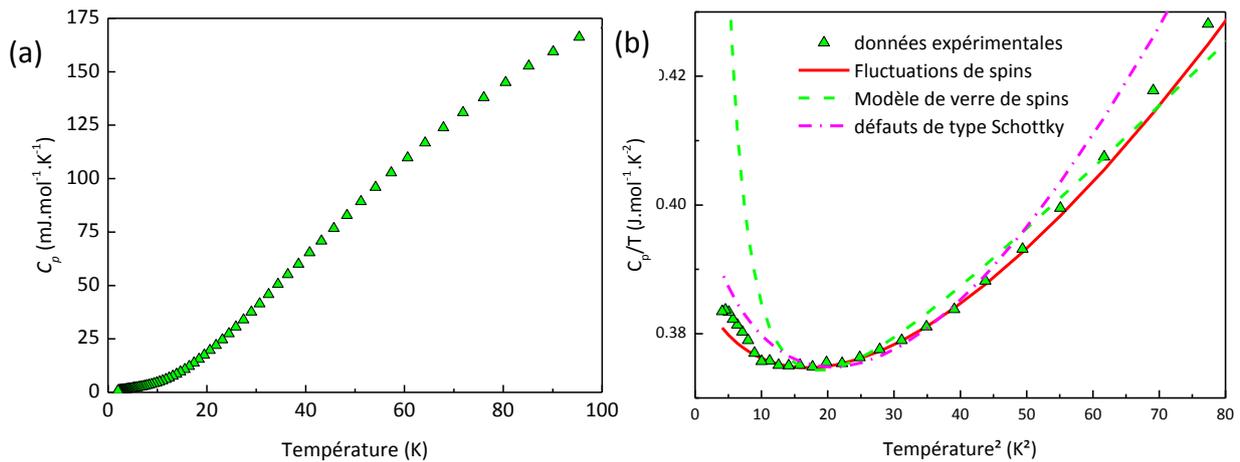
La susceptibilité magnétique d' $\text{U}_3\text{MoGe}_5$  a été mesurée entre 2 et 300 K sous un champ de 5 kOe sur un échantillon brut d'arc. La microstructure de cet échantillon affiche une teneur en  $\text{U}_3\text{MoGe}_5$  de 95% surfacique sur des clichés MEB-EDS et un seul pic de faible intensité non indexé en diffraction des rayons X sur poudre, pouvant correspondre au pic majoritaire d' $\text{U}_2\text{Mo}_3\text{Ge}_4$ . L'inverse de la susceptibilité magnétique a été modélisée dans le domaine haute température ( $T > 75$  K) à l'aide d'une loi de Curie-Weiss modifiée (équation V-(1), figure 90(a)), avec  $\chi_0 = 8,8(2) \cdot 10^{-3} \text{ emu.mol}_U^{-1}$ ,  $\theta_p = -22,3(11)$  K et  $C = 0,510(7) \text{ emu.K.mol}_U^{-1}$ , soit un moment effectif  $\mu_{\text{eff}} = 2,02 \mu_B.U^{-1}$ , en prenant pour hypothèse un moment totalement localisé sur l'uranium. Cette valeur relativement faible pour un composé intermétallique à base d'uranium semble indiquer une délocalisation forte des électrons  $5f$ . Une légère anomalie est observée en-dessous de 35-40 K, toutefois sa très faible amplitude laisse penser à l'action d'une impureté ordonnée magnétiquement plutôt qu'à un comportement intrinsèque, et peut correspondre à la présence d' $\text{U}_2\text{Mo}_3\text{Ge}_4$ , ferromagnétique à 30 K (Le Bihan & Noël, 1995).  $\text{U}_3\text{MoGe}_5$  semble donc avoir un comportement paramagnétique jusqu'à 1,8 K. L'isotherme à 2 K de l'aimantation en fonction

du champ magnétique ne montre aucune hystérèse et, malgré une légère courbure (figure 90(b)), supporte l'hypothèse selon laquelle ce composé est paramagnétique.



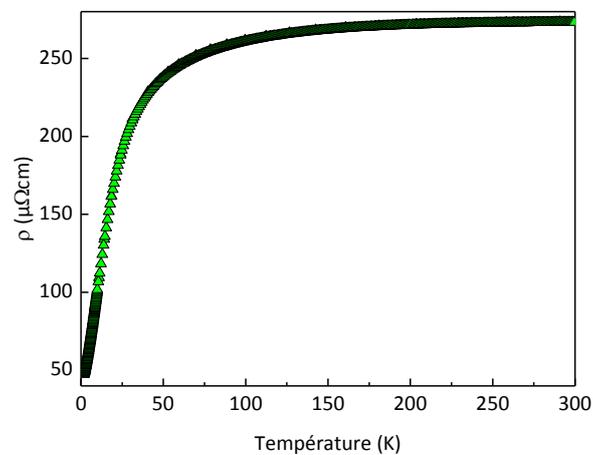
**Figure 90: (a) variation de l'inverse de la susceptibilité magnétique d' $\text{U}_3\text{MoGe}_5$  en fonction de la température. Les données expérimentales sont représentées par les cercles noirs, la modélisation des données expérimentales à l'aide d'une loi de Curie-Weiss modifiée par la ligne rouge. (b) Isotherme à 2 K de l'aimantation en fonction d'un champ allant de -50 à 50 kOe (carrés noirs) et de 50 à -50 kOe (cercles rouges)**

Lors de la mesure de la chaleur spécifique en fonction de la température, aucune transition n'a été observée, confirmant le caractère paramagnétique de cette phase (Figure 91). La seule anomalie reste, comme dans le cas du composé au chrome, une remontée de  $C_p/T = f(T^2)$  à basse température. Afin de modéliser cette courbe, les trois mêmes équations que pour  $\text{U}_3\text{CrGe}_5$  ont été utilisées. Là encore, le modèle qui se superpose le mieux aux données expérimentales est celui prenant en compte des fluctuations de spin, et mène à un coefficient de Sommerfeld de  $389,6(3) \text{ mJ} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-2}$ , une température de Debye de  $83,2(5) \text{ K}$  et un coefficient D de  $0,00176 \text{ mJ} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-4}$ . Le coefficient de Sommerfeld, comme dans le cas d' $\text{U}_3\text{CrGe}_5$ , atteint des valeurs relativement élevées, classifiant cet intermétallique dans la famille des fermions lourds.



**Figure 91: (a) évolution de la chaleur spécifique d' $U_3MoGe_5$  en fonction de la température. (b) : Courbe  $C_p/T = f(T^2)$  expérimentale (triangles verts) et modélisée en prenant en compte des défauts de type Schottky (pointillés magenta), un modèle de verre de spin (pointillés verts) et des fluctuations de spin (ligne continue rouge)**

La résistivité électrique de ce composé a été mesurée de la température ambiante jusqu'à 2 K (figure 92). La résistivité augmente sur tout le domaine de température. Comme pour  $U_3CrGe_5$ , son allure générale est en accord avec celle attendue dans le cas d'un composé à fluctuations de spins.

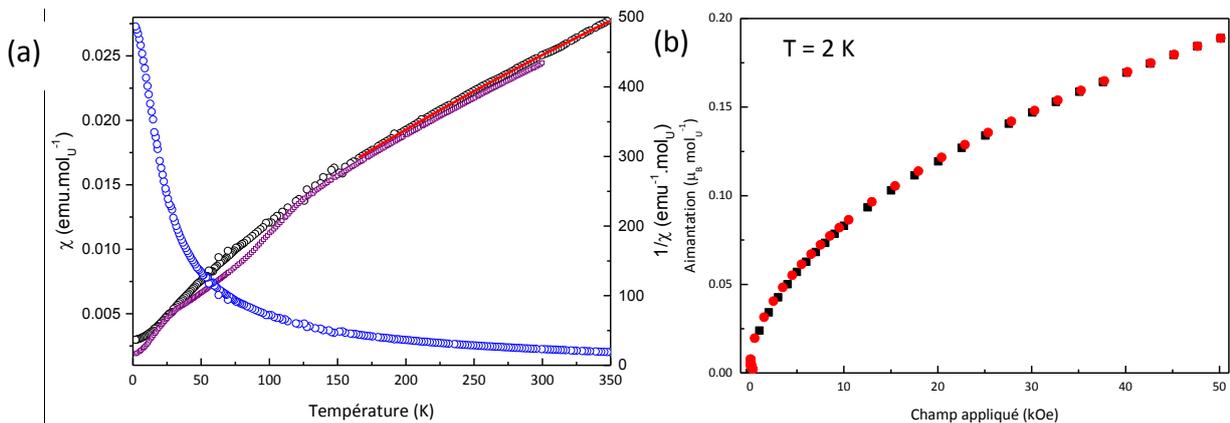


**Figure 92: évolution de la résistivité électrique d' $U_3MoGe_5$  en fonction de la température**

### c. $U_3WGe_5$

La susceptibilité magnétique d' $U_3WGe_5$  a été mesurée entre 2 et 300 K sous un champ de 5kOe sur un échantillon obtenu par fusion à l'arc des éléments et recuit en four à résistance de graphite à une température de 1400°C durant 6 jours (figure 93). Les analyses MEB-EDS et par diffraction des rayons X sur poudre montrent la présence d'impuretés  $U_3Ge_5$ , de tungstène métallique et d'une phase quaternaire inconnue de composition

« 39U-14W-6Mo-41Ge », dans laquelle le molybdène vient d'une réaction de l'échantillon avec le creuset utilisé pour le recuit. La courbe de la variation de l'inverse de la susceptibilité magnétique en fonction de la température présente deux petites anomalies à  $T = 30$  K et  $T = 100$  K probablement liées à la présence des 2 impuretés mentionnées auparavant. Afin de s'affranchir de leur influence, une seconde mesure a été réalisée à un champ plus élevé ( $B = 30$  kOe) entre 2 et 350 K de manière à saturer les domaines magnétiques des phases secondaires ordonnées. La courbe a été modélisée à l'aide d'une loi de Curie-Weiss modifiée (équation V-(1)), avec  $\chi_0 = 4,6(2) \cdot 10^{-3} \text{ emu.mol}_U^{-1}$ ,  $\theta_p = -50,6(32)$  K et  $C = 0,626(1) \text{ emu.K.mol}_U^{-1}$ , soit un moment effectif  $\mu_{\text{eff}} = 2,23 \mu_B.U^{-1}$ . Comme pour les autres composés de cette famille, ce moment effectif traduirait une délocalisation prononcée des électrons  $5f$  dans  $U_3WGe_5$ . Cette observation est corroborée pour ce composé paramagnétique par la valeur fortement négative de la température de Weiss.

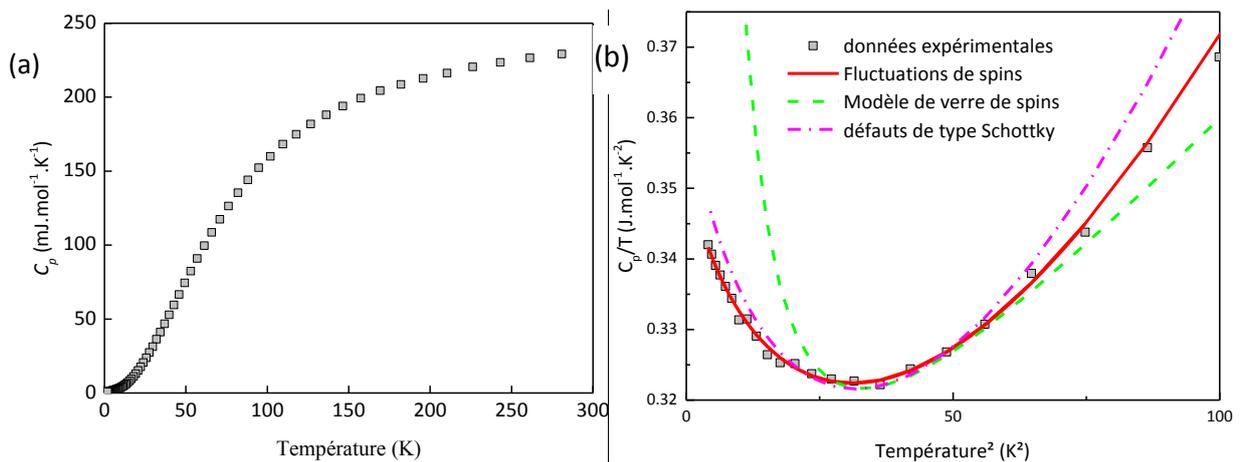


**Figure 93: variation de la susceptibilité d' $U_3WGe_5$  sous un champ de 30 kOe (cercles bleus) ou de son inverse mesurée sous un champ de 5 kOe (carrés mauves) ou de 30 kOe (cercles noirs) en fonction de la température et modélisation des données expérimentales à l'aide d'une loi de Curie-Weiss modifiée ( ligne rouge). (b) isotherme à 2 K de l'aimantation d' $U_3WGe_5$  en fonction d'un champ croissant (carrés noirs) et décroissant (cercles rouges)**

L'isotherme à 2 K de l'aimantation de 0 à 50 kOe (figure 93) ne montre aucune hystérèse entre la courbe de première aimantation et celle en champ décroissant, confirmant le caractère globalement paramagnétique de l'échantillon, sa forme courbe et l'augmentation rapide de  $M(B)$  à bas champ confirment la présence d'au moins une impureté ferromagnétique.

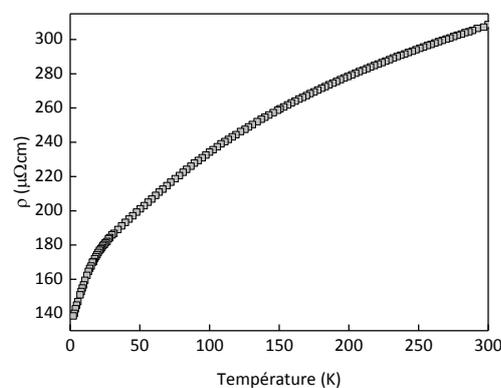
Aucune transition n'est observée sur la courbe de chaleur spécifique en fonction de la température (figure 94(a)) en accord avec le caractère paramagnétique de la phase majoritaire  $U_3WGe_5$ . Afin de modéliser la remontée à basse température sur la courbe

$C_p/T = f(T^2)$  (figure 94(b)), les trois mêmes modèles que pour  $U_3CrGe_5$  ont été utilisés. Là encore, les données expérimentales sont le mieux modélisées en prenant en compte des fluctuations de spin, menant à un coefficient de Sommerfeld  $354,5(6) \text{ mJ.mol}^{-1}.K^{-2}$ , une température de Debye de  $75,2(9) \text{ K}$  et un coefficient  $D$  de  $0,00206(5) \text{ mJ.mol}^{-1}.K^{-4}$ . Les trois membres de cette série isoélectronique présentent donc un caractère fermion lourd avec des fluctuations de spin.



**Figure 94 : (a) évolution de la chaleur spécifique d' $U_3WGe_5$  en fonction de la température. (b) Courbe  $C_p/T = f(T^2)$  (carrés gris) modélisée et modélisée en prenant en compte des défauts de type Schottky (pointillés magenta), un modèle de verre de spin (pointillés verts) et des fluctuations de spin (ligne continue rouge)**

La résistivité électrique de ce composé a été mesurée de la température ambiante jusqu'à 2 K (figure 95). L'allure globale de la courbe se rapproche des deux précédentes pour  $T = Cr$  et  $Mo$ , mais la quantité plus importante d'impuretés, notamment du tungstène métallique, diminue le rayon de courbure traduisant les fluctuations de spin. Les impuretés magnétiques ordonnées vers 90 et 40 K, observées par mesures magnétiques, semblent aussi jouer un rôle important sur la résistivité de l'échantillon en induisant un changement de pente (90K) puis un décrochement assez net (40K) sur la courbe  $\rho(T)$ .



**Figure 95: évolution de la résistivité d' $U_3WGe_5$  en fonction de la température**

#### **d. Comparaison du comportement des 3 intermétalliques $U_3TGe_5$ , $T = Cr, Mo, W$**

Les trois composés  $U_3TGe_5$  pour  $T = Cr, Mo$  et  $W$  présentent un comportement similaire. Ils sont tous les trois paramagnétiques de type Curie-Weiss. La présence d'impuretés magnétiques dans les échantillons empêche de discuter de manière quantitative des constantes paramagnétiques. Il peut toutefois être remarqué que similairement aux autres membres de la famille  $U_3TGe_5$ , une forte délocalisation des électrons  $5f$  peut être suspectée dans ces phases. Concernant les propriétés de chaleur spécifique, aucune anomalie n'a été détectée en accord avec le caractère paramagnétique de ces intermétalliques. La remontée observée de  $C_p/T=f(T^2)$  à basse température peut être modélisée par une équation prenant en compte des fluctuations de spins. Les trois composés ont des coefficients de Sommerfeld élevés, de 510,2(1), 389,6(3) et 354,5(6)  $mJ.mol^{-1}.K^{-2}$  respectivement pour  $T = Cr, Mo$  et  $W$ , classifiant ces composés dans la famille de fermions lourds ( $\gamma > 70 mJ.mol_U^{-1}.K^{-2}$ ). Des mesures de chaleur spécifique sur des composés isostructuraux non-magnétiques seraient toutefois souhaitables pour soustraire la contribution réelle des phonons et pour affiner ces valeurs de  $\gamma$ . Les fortes corrélations électroniques mises en évidence par ces valeurs de  $\gamma$  sont en adéquation avec la forte délocalisation des électrons  $5f$  déduite des mesures magnétiques.

Les courbes de résistivité électriques sont caractéristiques de composés à fluctuations de spins, en accord avec les résultats de chaleur spécifique.

#### 4) Discussion sur les propriétés magnétiques et électroniques des composés de la famille $U_3TGe_5$ .

L'ordre magnétique, les moments effectifs par atome d'uranium, les coefficients de Sommerfeld et les températures de Debye des différents intermétalliques  $U_3TGe_5$  sont repris dans le tableau 44.

Tableau 44: données magnétique et de chaleur spécifique obtenues lors de cette étude sur des composés de la famille  $U_3TGe_5$ .

$T =$	$\theta_p$ (K)	Ordre magnétique	$\mu_{\text{eff}}$ ( $\mu_B \cdot U^{-1}$ )	$\gamma$ ( $\text{mJ} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-2}$ )	$\theta_D$ (K)
Ti	74 (Boulet <i>et al.</i> , 1999)	F, $T_c = 76$ K	2,24	104,2(4)	142,0(2)
Zr	N.A.	F, $T_c = 61$ K*	N.A.	N.A.	N.A.
Hf	46,1(2)*	F, $T_c = 46$ K*	1,83*	N.A.	N.A.
V	23,1(1)	AF, $T_N = 24$ K	2,63	350,5(2)	N.A.
Nb	24,4(2)	F, $T_c = 23$ K	2,38	333,2(7)	111,8(6)
Ta	28,0(3)	AF, $T_N = 30$ K	2,26 *	337(1)	N.A.
Cr	-24,9(8)	P CW	1,92 *	510,2(1)	66,6(2)
Mo	-22,3(11)	P CW	2,02 *	389,6(3)	83,2(5)
W	-32,8(1)	P	2,12 *	354,5(6)	75,2(9)
F : Ferromagnétique, AF : antiferromagnétique, P CW : paramagnétique de Curie-Weiss					
* valeurs perturbées par la présence d'impuretés ferromagnétiques dans les échantillons.					

L'ordre magnétique semble être fortement dépendant de la configuration électronique de l'élément  $d$ , allant d'un ferromagnétisme à des températures d'ordre de 46 à 76 K pour des atomes de la colonne 4 à un ordre magnétique autour de 25 K pour ceux de la colonne 5 et finalement à un paramagnétisme de type Curie-Weiss pour ceux de la colonne 6. Le comportement au sein d'une même colonne varie peu. Les moments effectifs par atome d'uranium dans cette famille sont inférieurs à ceux attendus pour des ions  $U^{3+}$  ou  $U^{4+}$  dans un couplage spin-orbite de Russel-Saunders (respectivement 3,58 et 3,62  $\mu_B$ ) et plutôt modérés pour des composés intermétalliques à base d'uranium, traduisant une forte

délocalisation des électrons  $5f$  de l'uranium probablement associée à l'hybridation des orbitales  $5f$  avec celles des ligands.

À l'exception du composé au titane, les coefficients de Sommerfeld sont tous supérieurs à  $300 \text{ mJ.mol}^{-1}.\text{K}^{-2}$ , soit à  $100 \text{ mJ.mol}_U^{-1}.\text{K}^{-2}$ , permettant de classer cette famille de composés dans celle des composés à fermions lourds modérés.

L'évolution de la résistivité en fonction de la température montre un comportement de liquide de Fermi pour les seuls composés  $\text{U}_3\text{TiGe}_5$  et  $\text{U}_3\text{NbGe}_5$ , les seuls également à s'ordonner ferromagnétiquement. L'allure des courbes mesurées pour les autres phases suggèrent la présence de fluctuations de spin. Pour ces deux composés la modélisation de la résistivité à basse température conduit à un rapport de Kadowaki-Woods  $A/\gamma^2$  compris entre ceux attendus pour des métaux et pour des fermions lourds. De plus, pour  $T = \text{Ti}$  et  $\text{V}$ , et peut-être pour  $T = \text{Ta}$ , l'évolution de la résistivité juste en dessous des températures de transition magnétique suggère l'apparition d'ondes de densité de spin.

#### **D. Conclusion sur la famille de composés de formule générale $\text{U}_3\text{TGe}_5$ , $T$ étant un métal de transition des colonnes 4 à 6**

Neuf nouvelles phases de structure anti- $\text{Hf}_5\text{CuSn}_3$  ont été découvertes, avec  $T = \text{V}$ ,  $\text{Cr}$ ,  $\text{Mn}$ ,  $\text{Zr}$ ,  $\text{Nb}$ ,  $\text{Mo}$ ,  $\text{Hf}$ ,  $\text{Ta}$  et  $\text{W}$ . Des essais réalisés avec d'autres éléments  $d$  ne montrent pas l'apparition de phases isostructurales. Des analyses thermiques différentielles couplées à des observations microstructurales par microscopie électronique à balayage et analyses par diffraction X permettent de proposer une formation péritectique à partir d'un binaire  $\text{U-Ge}$ , d'un ternaire  $\text{U-T-Ge}$  (certainement de composition  $\text{U}_2\text{T}_3\text{Ge}_4$  et de structure  $\text{U}_2\text{Mo}_3\text{Si}_4$  pour  $T = \text{Cr}$ ,  $\text{Nb}$ ,  $\text{Mo}$ ,  $\text{Ta}$ ) et du liquide. L'obtention d'échantillons de bonne cristallinité pour certains des échantillons a permis d'affiner leur structure cristalline par diffraction des rayons X sur monocristal, confirmant le type structural anti- $\text{Hf}_5\text{CuSn}_3$  (groupe d'espace  $\text{P6}_3/\text{mcm}$ ). Une variation plutôt linéaire des paramètres de mailles (de l'ordre de 2 à 3%) est observée avec le rayon atomique du métal de transition, avec toutefois l'exception du manganèse comme observé précédemment dans la famille des antimoniures. Les distances

les plus courtes entre atomes d'uranium sont de 3,45 Å environ, soit la limite inférieure du critère de Hill permettant l'apparition d'un ordre magnétique.

Le comportement magnétique des membres de la famille  $U_3TGe_5$  semble guidé par la nature du métal de transition, et particulièrement par le nombre d'électrons de valence, plutôt que par l'évolution (faible) des distances interatomiques. Les éléments de transition de la colonne 4 conduisent à un comportement ferromagnétique plutôt dur avec des températures de Curie entre 46 et 76 K. Ceux de la colonne 5 induisent l'apparition d'un ordre antiferromagnétique ou ferromagnétique mou autour de 25 K, les ordres antiferromagnétiques comportant une certaine composante ferromagnétique et subissant une transition métamagnétique vers un ordre ferromagnétique pour des champs de 10 à 30 kOe.

À l'exception du composé au titane, les coefficients de Sommerfeld sont tous supérieurs à  $300 \text{ mJ.mol}^{-1}.\text{K}^{-2}$ , soit  $100 \text{ mJ.mol}_U^{-1}.\text{K}^{-2}$ , permettant de classer cette famille de composés dans celle des composés à fermions lourds modérés. Les fortes corrélations électroniques se traduisent aussi par des moments magnétiques effectifs portés par les atomes d'uranium plutôt faibles, traduisant une forte hybridation des orbitales  $5f$  avec celles des ligands voisins et une forte délocalisation de leurs électrons.

Afin de poursuivre l'étude de cette famille de composé, il pourrait être intéressant d'étudier le comportement d' $U_3CrGe_5$  à très basse température. En effet, ses propriétés électroniques sont fortement similaires à celles du composé  $UCoSi_2$  (Pikul & Kaczorowski, 2012), composé à fluctuation de spin se situant à proximité du point critique quantique du système  $UNi_{1-x}Co_xSi_2$ , pouvant laisser croire à une situation similaire pour  $U_3CrGe_5$  au sein de la famille  $U_3TGe_5$ .

L'étude des composés  $Ac_3TX_5$  ayant été menée en faisant varier T et X, il pourrait être intéressant d'étudier l'influence d'autres actinides. En particulier, l'existence de nombreux composés fortement magnétiques lors du remplacement de l'uranium par du neptunium (comme  $NpBe_{13}$  (Stewart *et al.*, 1984) qui comme son analogue à l'uranium est un fermion lourd mais présentant une transition magnétique à 3,4 K), nous porte à croire que l'étude des composés  $Np_3TGe_5$  peut mener à la découverte de nouveaux composés dont le magnétisme devrait être influencé par le caractère plus localisé des électrons  $f$  dans le neptunium. Dans ce but, une collaboration avec l'European Commission Joint Research

Center de Karlsruhe est en projet pour rechercher et éventuellement caractériser les composés  $\text{Np}_3\text{TiGe}_5$  et  $\text{Np}_3\text{VGe}_5$ .

## ***E. Références***

- Altomare, A., Burla, M. C., Camalli, M., Cascarano, G. L., Giacovazzo, C., Guagliardi, A., Moliterni, A. G. G., Polidori, G. & Spagna, R. (1999). *Journal of Applied Crystallography* **32**, 115-119.
- Aoki, D., Huxley, A., Ressouche, E., Braithwaite, D., Flouquet, J., Brison, J. P., Lhotel, E. & Paulsen, C. (2001). *Nature* **413**, 613-616.
- Bollore, G., Ferguson, M. J., Hushagen, R. W. & Mar, A. (1995). *Chemistry of Materials* **7**, 2229-2231.
- Boulet, P., Gross, G. M., André, G., Bourée, F. & Noël, H. (1999). *Journal of Solid State Chemistry* **144**, 311-317.
- Boulet, P., Potel, M., Levet, J. & Noel, H. (1997). *Journal of Alloys and Compounds* **262**, 229-234.
- Brylak, M. & Jeitschko, W. (1994). *Zeitschrift Fur Naturforschung Section B-a Journal of Chemical Sciences* **49**, 747-752.
- Coleman, P. (2015). *arXiv preprint arXiv:1509.05769*.
- Eriksson, O., Johansson, B. & Brooks, M. (1989). *Journal of Physics: Condensed Matter* **1**, 4005.
- Ferdeghini, C., Putti, M., Siri, A. S., Ferretti, M. & Masini, R. (1989). *Journal of the Less Common Metals* **154**, 187-193.
- Goto, T., Fukamichi, K. & Yamada, H. (2001). *Physica B: Condensed Matter* **300**, 167-185.
- Gross, G. M., Boulet, P. & Noël, H. (1999). *Materials Research Bulletin* **34**, 1929-1933.
- Henriques, M. S., Berthebaud, D., Lignie, A., El Sayah, Z., Moussa, C., Tougait, O., Havela, L. & Gonçalves, A. P. (2015). *Journal of Alloys and Compounds* **639**, 224-234.
- Hill, H. (1970). *Plutonium and other actinides*, edited by W. Miner. AIME, New York.
- Honda, F., Metoki, N., D. Matsuda, T., Haga, Y. & Ōnuki, Y. (2006). *Journal of the Physical Society of Japan* **75**, 121-123.
- Huxley, A., Sheikin, I., Ressouche, E., Kernavanois, N., Braithwaite, D., Calemczuk, R. & Flouquet, J. (2001). *Physical Review B* **63**, 144519.
- Huy, N. T., Gasparini, A., de Nijs, D. E., Huang, Y., Klaasse, J. C. P., Gortenmulder, T., de Visser, A., Hamann, A., Gorchach, T. & von Lohneysen, H. (2007). *Physical Review Letters* **99**.
- Kamihara, Y., Watanabe, T., Hirano, M. & Hosono, H. (2008). *Journal of the American Chemical Society* **130**, 3296-+.
- Le Bihan, T. & Noël, H. (1995). *Journal of Alloys and Compounds* **227**, 44-48.
- Le Bihan, T., Noël, H. & Rogl, P. (1994). *Journal of Alloys and Compounds* **213**, 540-544.
- Le bihan, T., Rogl, P. & Noël, H. (2000). *Journal of Nuclear Materials* **277**, 82-90.
- Lussier, J. G., Mao, M., Schröder, A., Garrett, J. D., Gaulin, B. D., Shapiro, S. M. & Buyers, W. J. L. (1997). *Physical Review B* **56**, 11749-11760.
- Lyashenko, V. & Bykov, V. (1961). *Atomic Energy* **8**, 132-134.
- Mar, A., Tougait, O., Potel, M., Noël, H. & Lopes, E. B. (2006). *Chemistry of Materials* **18**, 4533-4540.
- Massalski, B. (1990). *Binary alloy phase diagrams*, Second Edition ed. ASM International.
- Miyake, K., Matsuura, T. & Varma, C. M. (1989). *Solid State Communications* **71**, 1149-1153.
- Moore, S. H. D., Deakin, L., Ferguson, M. J. & Mar, A. (2002). *Chemistry of Materials* **14**, 4867-4873.
- Nakotte, H., Purwanto, A., Robinson, R. A., Tun, Z., Prokes, K., Larson, A. C., Havela, L., Sechovský, V., Maletta, H. & Brück, E. (1996). *Physical Review B* **54**, 7201.
- Noel, H. & Rogl, P. F. (2010). *Journal of Nuclear Materials* **404**, 77-81.
- Onuki, Y., Ukon, I., Yun, S. W., Umehara, I., Satoh, K., Fukuhara, T., Sato, H., Takayanagi, S., Shikama, M. & Ochiai, A. (1992). *Journal of the Physical Society of Japan* **61**, 293-299.
- Overhauser, A. W. (1962). *Physical Review* **128**, 1437-1452.
- Palenzona, A. & Manfrinetti, P. (1995). *Journal of Alloys and Compounds* **221**, 157-160.

- Pikul, A. & Kaczorowski, D. (2012). *Physical Review B* **85**, 045113.
- Potzschke, M. & Schubert, K. (1962). *Zeitschrift Fur Metallkunde* **53**, 474-488.
- Prokes, K., Nakotte, H., Bruck, E., De Boer, F., Havela, L., Sechovsky, V., Svoboda, P. & Maletta, H. (1994). *IEEE transactions on magnetics* **30**, 1214-1216.
- Remeika, J. P., Cooper, A. S., Fisk, Z. & Johnston, D. C. (1978). *Journal of the Less Common Metals* **62**, 211-213.
- Rieger, W., Nowotny, H. & Benesovs.F (1965). *Monatshefte Fur Chemie Und Verwandte Teile Anderer Wissenschaften* **96**, 232-&.
- Rogl, P. & Noel, H. (2010). *Journal of Nuclear Materials* **404**, 55-59.
- Sato, N., Kagawa, M., Tanaka, K., Takeda, N., Satoh, T. & Komatsubara, T. (1992). *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **108**, 115-116.
- Saxena, S. S., Agarwal, P., Ahilan, K., Grosche, F. M., Haselwimmer, R. K. W., Steiner, M. J., Pugh, E., Walker, I. R., Julian, S. R., Monthoux, P., Lonzarich, G. G., Huxley, A., Sheikin, I., Braithwaite, D. & Flouquet, J. (2000). *Nature* **406**, 587-592.
- Sheldrick, G. (2008). *Acta Crystallographica Section A* **64**, 112-122.
- Soudé, A. (2010). thesis, Université de Rennes 1.
- Stewart, G., Giorgi, A., Brandt, B., Foner, S. & Arko, A. (1983). *Physical Review B* **28**, 1524.
- Stewart, G. R., Fisk, Z., Smith, J. L., Willis, J. O. & Wire, M. S. (1984). *Physical Review B* **30**, 1249-1252.
- Tkachuk, A. V., Muirhead, C. P. T. & Mar, A. (2006a). *Journal of Alloys and Compounds* **418**, 39-44.
- Tkachuk, A. V., Muirhead, C. P. T. & Mar, A. (2006b). *Journal of Alloys and Compounds* **418**, 39-44.
- Trainor, R. J., Brodsky, M. B. & Culbert, H. V. (1975). *Physical Review Letters* **34**, 1019.
- Villars, P. & Cenzual, K. (2009). *Crystal Structure Database for Inorganic Compounds, Release 2012* **13**.
- Wastin, F., Spirlet, J. C. & Rebizant, J. (1995). *Journal of Alloys and Compounds* **219**, 232-237.
- Watanabe, S. & Miyake, K. (2002). *Journal of the Physical Society of Japan* **71**, 2489-2499.
- Weitzer, F., Rogl, P. & Noël, H. (2005). *Journal of Alloys and Compounds* **387**, 246-250.
- Wu, G., Chen, H., Wu, T., Xie, Y., Yan, Y., Liu, R., Wang, X., Ying, J. & Chen, X. (2008). *Journal of Physics: Condensed Matter* **20**, 422201.

## VII. Conclusion

L'objectif de mes travaux de thèse était de clarifier les relations d'équilibres au sein du diagramme de phases binaire U-Si, ainsi que de découvrir de nouvelles phases intermétalliques ternaires à base d'uranium, d'un métal de transition et d'un métalloïde, afin d'étudier leurs propriétés cristallographiques, magnétiques et de transport.

L'étude du composé binaire  $U_5Si_4$  n'a pas permis de confirmer sa présence dans le système binaire U-Si. Ses paramètres de maille, proches de la phase ternaire  $U_{20}Si_{16}C_3$ , ainsi que l'augmentation de sa quantité avec des ajouts de carbone, laissent penser que sa formation n'est liée qu'à la présence d'éléments légers, essentiellement du carbone en provenance de l'uranium ou de l'environnement de l'échantillon lors de la synthèse ou des traitements thermiques. Nous avons essayé d'identifier l'effet de cet élément en effectuant des synthèses avec des ajouts volontaires de bore. Dans ce cas, l'obtention d'un composé ternaire de formule  $U_{20}Si_{16}B_3$  nous a poussé à explorer le diagramme de phases ternaire U-Si-B, afin d'en tracer les lignes d'équilibres à une température de 927°C. Les composés riches en bore et en silicium n'étant pas facilement synthétisables par les techniques usuelles de fusion-solidification à l'arc employées au laboratoire, des voies de synthèses originales ont été envisagées, comme l'utilisation de frittage SPS pour l'obtention de binaires Si-B. Un autre problème rencontré a été la quantification du bore au sein des échantillons synthétisés. Des observations à l'aide d'une microsonde de Castaing ont permis de s'assurer de la présence de bore, sans toutefois permettre de quantifier cet élément. Afin de renforcer la description obtenue par des techniques expérimentales, un travail de modélisation Calphad a été réalisé par Alexandre Berche, post-doctorant dans le laboratoire, confirmant les lignes d'équilibres observées. Il reste toutefois une interrogation concernant la stabilité en présence d'uranium du composé binaire  $SiB_6$ , dont la présence n'a jamais été observée sur des échantillons recuits.

La deuxième partie de ces travaux a consisté à obtenir de nouveaux composés dans le système ternaire U-Pt-Si.

Au préalable à cette étude, une revue de la littérature et des travaux effectués précédemment au laboratoire ont révélés certaines incertitudes, portant sur les lignes

d'équilibres  $50 < \text{Pt} < 70$  at.% Pt et la potentielle existence d'une phase dans cette zone diagramme de phases binaire U-Pt. Un intermétallique de composition  $\text{U}_3\text{Pt}_4$  et de structure type  $\text{Pu}_3\text{Pd}_4$  a été obtenu par fusion à l'arc. L'étude de sa micrographie sur des échantillons recuits et bruts d'arc ainsi que des analyses thermiques différentielles permettent de conclure à une formation congruente à une température supérieure à  $1500$  °C. La mesure de ses propriétés magnétiques indique un comportement ferromagnétique à une température de  $7(1)$  K, tandis que la mesure de l'évolution de sa chaleur spécifique permet de remonter à un coefficient de Sommerfeld de  $246(2)$   $\text{mJ}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-2}$ , caractéristique d'un comportement fermion lourd. Le besoin d'un analogue non magnétique a également permis d'obtenir le composé isostructural  $\text{Th}_3\text{Pt}_4$ , dont la structure n'avait jamais été résolue.

Suite à la découverte de cette nouvelle phase dans le diagramme de phases binaire U-Pt, j'ai effectué une nouvelle détermination des lignes d'équilibres dans le diagramme de phases binaire U-Pt par analyses thermique différentielle et analyses microstructurales d'échantillons préparés par fusion solidification et recuits en four à induction. En parallèle, une modélisation Calphad de ce diagramme de phases binaire a été réalisée par Alexandre Berche. Les résultats obtenus permettent de lever les zones d'ombre existantes dans la littérature sur les relations d'équilibres entre  $\text{UPt}$ ,  $\text{UPt}_2$  et  $\text{UPt}_3$ , ainsi qu'avec le nouvel intermétallique  $\text{U}_3\text{Pt}_4$ .

Ces résultats confirment que cinq phases intermédiaires sont stables à température ambiante dans ce système binaire,  $\text{UPt}$ ,  $\text{U}_3\text{Pt}_4$ ,  $\text{UPt}_2$ ,  $\text{UPt}_3$  et  $\text{UPt}_5$ . Aucune d'entre elles ne présente de transformation polymorphique jusqu'à leur température de décomposition. Nos mesures ATD confirment les températures de décomposition d' $\text{UPt}_5$  et  $\text{UPt}_2$  (celle d' $\text{UPt}_3$  en dehors de la gamme de mesure de notre équipement n'a pas pu être remesurée).  $\text{UPt}$  se décompose de manière péritectique à  $1408(5)$ °C en  $L + \text{U}_3\text{Pt}_4$ . La température de fusion d' $\text{U}_3\text{Pt}_4$  est estimée à  $1520$ °C. Un eutectique de composition proche de  $63(1)\text{U}-37(1)\text{Pt}$  et ayant pour température de fusion  $1286(5)$ °C a été mis en évidence entre  $\text{U}_3\text{Pt}_4$  et  $\text{UPt}_2$ . D'un point de vue cristallographique, les structures cristallines de  $\text{UPt}$  et  $\text{UPt}_2$  mériteraient d'être ré-examinées. Pour  $\text{UPt}$ , la suspicion d'une pollution avec du C ou de l'O entame la crédibilité d'une structure monoclinique de type PdBi. La structure orthorhombique d' $\text{UPt}_2$  annoncée comme dérivant de la structure hexagonale  $\text{Ni}_2\text{In}$ , n'a jamais été confirmée par des affinements structuraux sur poudre ou sur monocristal.

L'étude du diagramme de phases ternaire U-Pt-Si s'est révélée très riche, débouchant sur la découverte de 14 nouveaux composés ternaires, en plus des sept déjà connus dans la littérature. La structure de six d'entre eux a été résolue par diffraction des rayons X sur poudre ou monocristal. Si  $U_3Pt_{12}Si_4$ ,  $U_3Pt_4Si_2$  et  $UPtSi_3$  cristallisent dans des types structuraux déjà connus,  $U_3Pt_7Si$ ,  $U_3Pt_6Si_4$  et  $U_3Pt_6Si_8$  présentent tous trois des arrangements cristallographiques inédits. L'examen des distances interatomiques de ces composés permet de mettre en évidence la prédominance des contacts Pt-Pt et Pt-Si assurant la charpente structurale des édifices cristallins et laissant les atomes d'uranium faiblement liés à leur environnement.

$UPtSi_3$ ,  $U_3Pt_{12}Si_4$ ,  $U_3Pt_4Si_2$  et  $U_3Pt_7Si$  suivent un comportement paramagnétique de Curie-Weiss jusqu'à 2 K.  $U_3Pt_6Si_4$  est quant à lui ordonné ferromagnétiquement en-dessous de  $T_C = 25$  K. La mesure de leur chaleur spécifique révèle des coefficients de Sommerfeld de l'ordre de  $\approx 110 \text{ mJ.mol}_U^{-1}.\text{K}^{-2}$  pour  $UPtSi_3$  et  $79(1) \text{ mJ.mol}_U^{-1}.\text{K}^{-2}$  pour  $U_3Pt_{12}Si_4$ , les situant dans la famille des composés à fermions lourds modérés. La résistivité d' $U_3Pt_{12}Si_4$  révèle un comportement influencé par l'effet Kondo. Nos mesures confirment le comportement ferromagnétique d' $UPtSi_2$  en-dessous de  $86(1)$  K.

Le tracé de la section isotherme à  $900^\circ\text{C}$  du système U-Pt-Si a été entrepris par analyse des diagrammes de diffractions de rayons X et de la microstructure d'échantillons bruts d'arcs et recuits. L'absence de données cristallographiques pour 8 phases, qui ont donc été identifiées par leur composition chimique seulement, n'a pas permis de finaliser ce travail. Ceci est lié à une grande difficulté d'obtenir des échantillons de cristallinité suffisante pour des études par diffraction des rayons X ou suffisamment purs. Malgré cela, un grand nombre des relations entre les phases ternaires a toutefois pu être établi.

A l'issue de mes travaux, il est probable que l'intégralité des composés ternaires ayant une composition atomique en platine  $< 80\%$  existant dans ce système a été identifiée. Toutefois, la caractérisation des propriétés structurales et électroniques de ces composés reste à poursuivre, notamment pour les 8 phases dont la structure n'a pas été résolue. Au regard des résultats obtenus durant cette étude, la synthèse par recuits de plusieurs jours à des températures supérieures à  $1200^\circ\text{C}$  semble être la voie la plus prometteuse pour obtenir des échantillons permettant des études structurales et physiques. La section isotherme pourra ensuite être complétée par recuit à  $900^\circ\text{C}$  de ces échantillons. Concernant les intermétalliques dont la structure a été résolue, des études complémentaires sont en

cours en collaboration avec l'INAC de Grenoble et l'INTiBS de Wrocław, en particulier sur des calculs de structure de bandes et l'étude de leurs propriétés à très basse température ( $< 1.8$  K) et sous pression.

La troisième partie de ce manuscrit a présenté les travaux effectués en commun avec Chantal Moussa et Grzegorz Chajewski sur l'étude de la famille de germaniures ternaires  $U_3TGe_5$  de structure anti- $Hf_5CuSn_3$ , où  $T$  est un élément de transition des colonnes 4 à 7. L'objectif était d'étendre cette famille qui ne comportait que la phase au titane et d'étudier leurs propriétés physiques. Neuf nouvelles phases isostructurales ont été obtenues pour  $T = V, Cr, Mn, Zr, Nb, Mo, Hf, Ta$  et  $W$ . Si l'évolution des paramètres et du volume de maille est corrélée au rayon atomique du métal de transition, ils n'augmentent que faiblement avec ce dernier. Contrairement aux autres composés de même structure connus à l'uranium (c'est-à-dire des antimoniures et un stanure), les membres de la famille des germaniures présentent un comportement varié. Pour les éléments de transition de la colonne 4, un ordre ferromagnétique plutôt « dur » est observé en-dessous de  $T_c \approx 46-76$  K ; pour les éléments de transition de la colonne 5, un ordre antiferromagnétique ou ferromagnétique mou a été mis en évidence à une température plus basse autour de 23-30 K ; enfin du paramagnétisme de Curie-Weiss associé à des fluctuations de spins domine pour les composés lorsque  $T$  appartient à la colonne 6. Ainsi, il semblerait que les propriétés magnétiques soient corrélées au nombre d'électrons de valence du métal de transition. Les mesures de chaleur spécifique et de résistivité électrique effectuées sur ces composés révèlent des comportements divers. Si pour  $T = Cr, Mo$  et  $W$  les composés se comportent comme des fermions lourds modérés à fluctuation de spin, les autres intermétalliques caractérisés ( $Ti, V$ ) de cette famille présentent un maximum de résistivité au moment de la transition magnétique qui est plus inhabituel et pourrait indiquer selon moi une forte compétition entre différents types d'ordre. L'obtention d'échantillons de meilleure pureté pour  $T = Zr, Hf, W$  et  $Mn$  serait un atout non négligeable pour cet objectif, ainsi que d'échantillons monocristallins. Il est à mon avis possible d'atteindre ces objectifs par des recuits à des températures de plus de 1400 °C pour des durées d'une semaine ou plus, sauf pour le  $Mn$  qui demandera des températures inférieures.



## **Etude physico-chimique et des propriétés électroniques de composés uranifères binaires et ternaires dans les systèmes U-Si-B et U-Pt-Si**

Ce travail de thèse repose sur deux axes d'étude: (i) l'influence des éléments légers solides, B et C sur la stabilité des phases binaires U-Si, et (ii) la recherche de nouvelles phases et leurs caractérisations physiques dans le système ternaire U-Pt-Si.

Des ajouts mineurs de carbone ou de bore au sein d'échantillons U-Si ont montré que la formation de la phase de composition  $U_5Si_4$  était corrélée à la présence de ces éléments légers, conduisant à mettre en doute son existence au sein du système binaire U-Si. Afin d'étudier le potentiel du bore comme simulant des non-métaux de la seconde période (C, N, O), la section isotherme à 927 °C du diagramme de phases ternaire U-Si-B a été tracée, révélant des équilibres entre les axes U-B et U-Si majoritairement et l'existence d'une nouvelle phase  $U_{20}Si_{16}B_3$  isotype du composé ternaire au carbone. Ces résultats tendent à montrer les spécificités physico-chimiques de chacun de ces éléments légers sur le diagramme de phase U-Si.

L'étude du diagramme de phases ternaire U-Pt-Si a été effectuée pour la section isotherme à 900 °C. Elle a abouti à la découverte de 14 nouvelles phases, dont  $U_3Pt_6Si_4$  et  $U_3Pt_7Si$ , présentant des arrangements structuraux inédits. Au préalable de cette étude, un examen du système U-Pt a été entrepris pour la zone de composition 30-70 at.% Pt, conduisant à une nouvelle évaluation du diagramme de phases binaire, intégrant le nouveau composé  $U_3Pt_4$ . La température des transformations a été mesurée par ATD. Nos résultats couplés aux données de la littérature ont permis une modélisation par la méthode Calphad. Les caractérisations physiques du nouveau composé binaire  $U_3Pt_4$ , indique un comportement de fermion lourd ordonné ferromagnétiquement en dessous de  $T_c = 7(1)K$ .

En parallèle de ces travaux, l'étude de la famille  $U_3TGe_5$  de type structural anti- $Hf_5CuSn_3$  a permis la découverte de neuf nouveaux composés pour  $T = V, Cr, Mn, Zr, Nb, Mo, Hf, Ta$  et  $W$  en plus du composé  $U_3TiGe_5$  déjà répertorié. Leurs propriétés magnétiques et électroniques ont été évaluées, révélant des composés aux corrélations électroniques modérés avec des comportements évoluant en fonction du nombre d'électrons de valence du métal de transition  $d$ . Pour les composés avec  $T = Ti$  et  $V$  des corrélations entre ondes de densités de spin et de charge sont suspectées en dessous de la température d'ordre magnétique.

Mots clés : uranium, silicium, diagramme de phases, structure cristalline, magnétisme, propriétés électroniques.

### **Study of physical, chemical and electronic properties of binaries and ternaries uranium compounds in the U-Si-B and U-Pt-Si systems**

Two main research axes were defined for this Ph-D work: (i) studying the effect of light elements (B, C) on the stability of U-Si compounds, and (ii) identifying and physically characterizing new phases in the U-Pt-Si system.

Minor additions of carbon and boron in U-Si samples revealed that the formation of  $U_5Si_4$  would be correlated to the presence of these light elements, questioning its existence in the U-Si system. To evaluate the boron potential as a stimulant for non-metallic light elements of the second period (C, N, O), the isothermal section of the ternary phase diagram U-Si-B has been drawn at 927 °C, disclosing solid equilibrium mainly between the U-B and U-Si binary axes and the existence of the novel compound  $U_{20}Si_{16}B_3$ , isostructural to the carbon equivalent one. These results suggest a specific behavior for a given light element on the U-Si phase relations.

The isothermal section at 900 °C of the U-Pt-Si ternary system was experimentally determined, leading to the discovery of 14 new phases, among which  $U_3Pt_4Si_6$ ,  $U_3Pt_6Si_4$  and  $U_3Pt_7Si$  crystallized in their own structural type. As a prerequisite for this study, the phase relations in the U-Pt binary phase diagram were re-examined for the composition range 30 at.% and 70 at.% Pt, leading to a new assessment of the phase diagram which comprises the new  $U_3Pt_4$  compound. The temperature of the transformations has been measured by DTA. By coupling our experimental results to the literature data, a modeling of the phase diagram by the Calphad method was performed. Physical characterizations of the new  $U_3Pt_4$  compound revealed a moderate heavy fermion behavior, with ferromagnetic ordering below  $T_c = 7(1) K$ .

As a side project, a study of the  $U_3TGe_5$  family with the anti- $Hf_5CuSn_3$  structural type lead to the discovery of nine new compounds for  $T = V, Cr, Mn, Zr, Nb, Mo, Hf, Ta$  and  $W$  in addition to the previously reported  $U_3TiGe_5$ . Their magnetic and electronic properties were evaluated, disclosing moderate heavy-fermion compounds, with behavior evolving with valence electron count of the transition metal. For  $T = Ti, V$  compounds, correlation between spin and charge density waves are suspected below the magnetic ordering temperature.

Keywords: uranium, silicon, phase diagram, crystalline structure, magnetism, electronic properties.