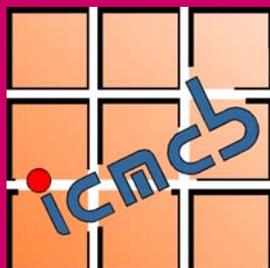


Hydrogénation et pouvoir thermoélectrique
d'intermétalliques à base de cérium **CeMX**
(M = métal de transition et X = élément p)

B. Chevalier, S. Tencé



Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux

Les propriétés physiques des composés à base de Ce résultent de l'interaction J_{cf} entre les électrons 4f(Ce) et les électrons de conduction

Interaction Kondo

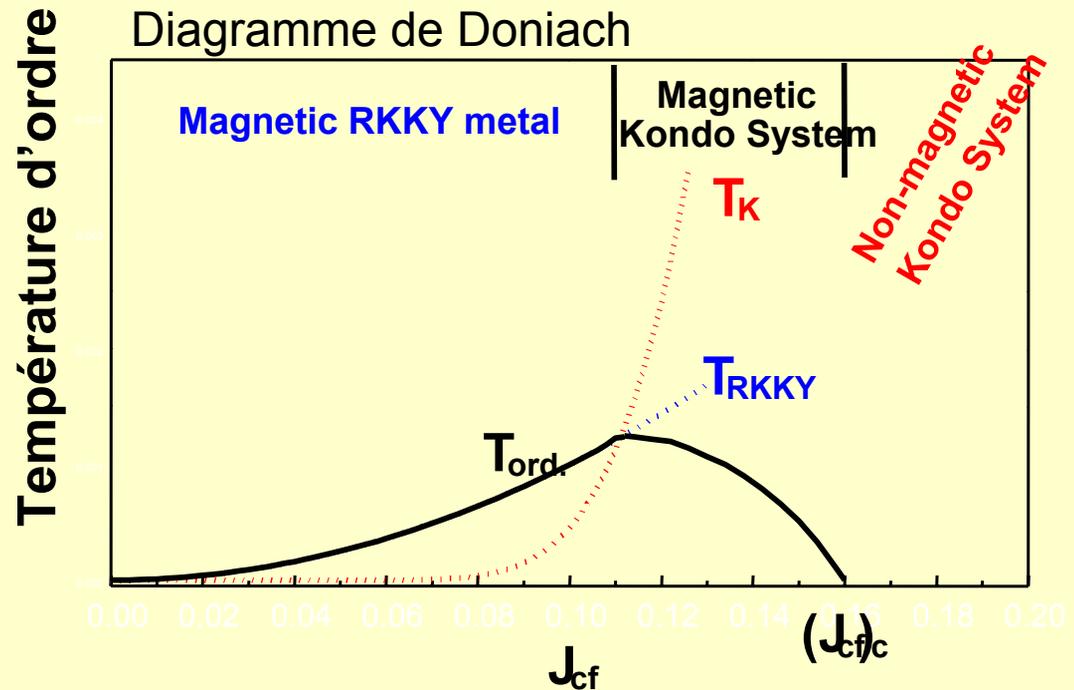
$$T_K = \exp(-1/N(E_F)J_{cf})$$

→ diminution du moment magnétique du Ce

interaction RKKY

$$T_{RKKY} = J_{cf}^2 N(E_F)$$

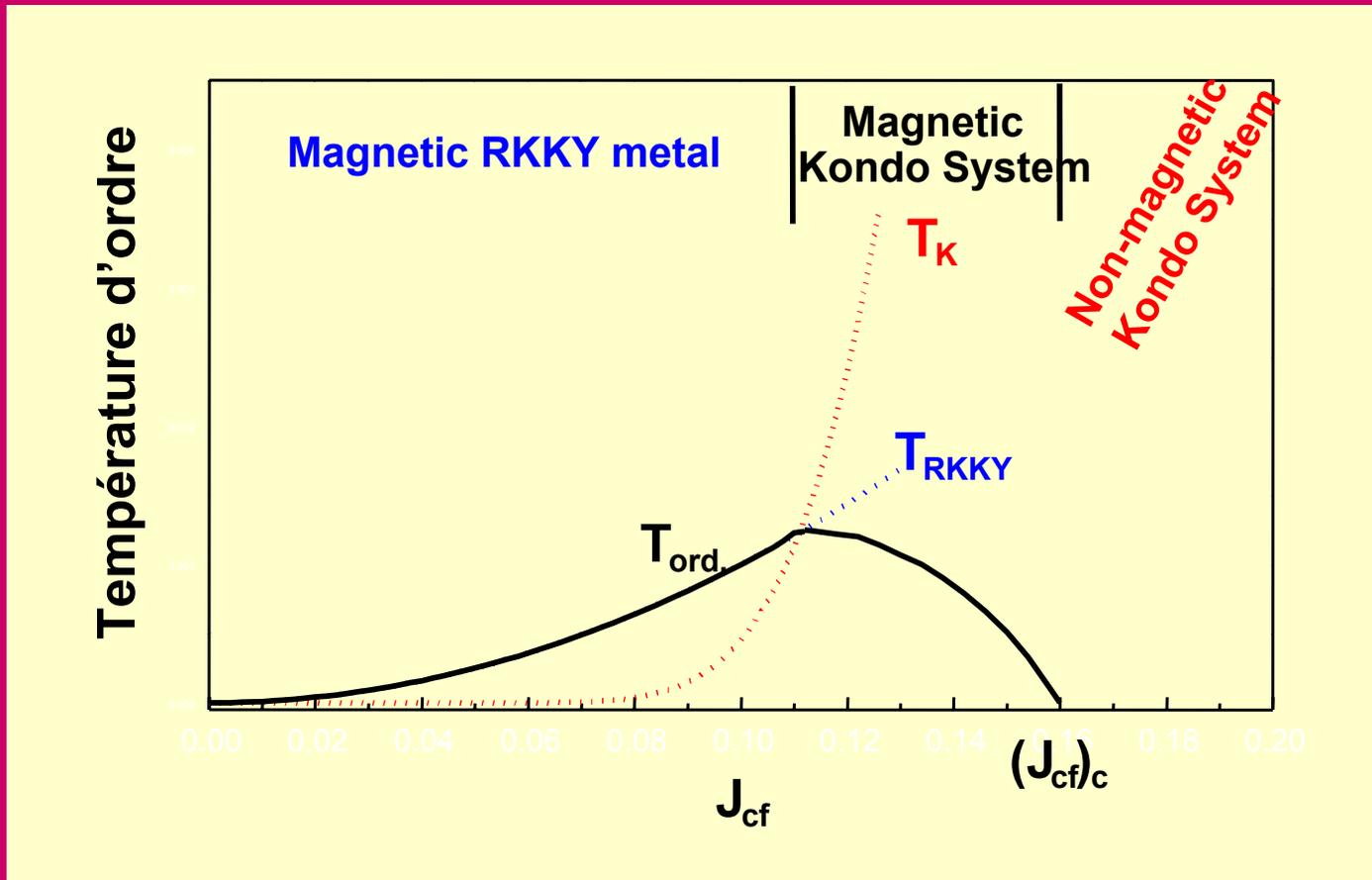
→ favorise l'apparition d'un ordre à longue distance



J_{cf} → interaction entre les électrons 4f(Ce) et les électrons de conduction

Valence intermédiaire, fermions-lourds, système Kondo magnétiques ou non magnétiques,
Système à électrons fortement corrélés

Diagramme de Doniach : compétition entre les interactions de type RKKY et de type Kondo



J_{cf} → interaction entre les électrons 4f(Ce) et les électrons de conduction

Modification de J_{cf} par hydrogénation

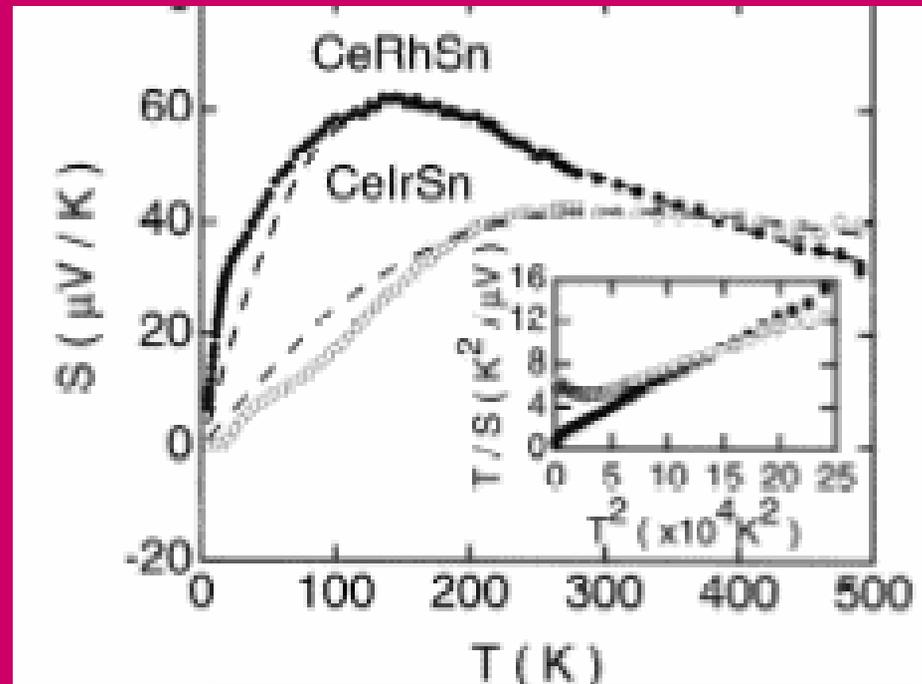
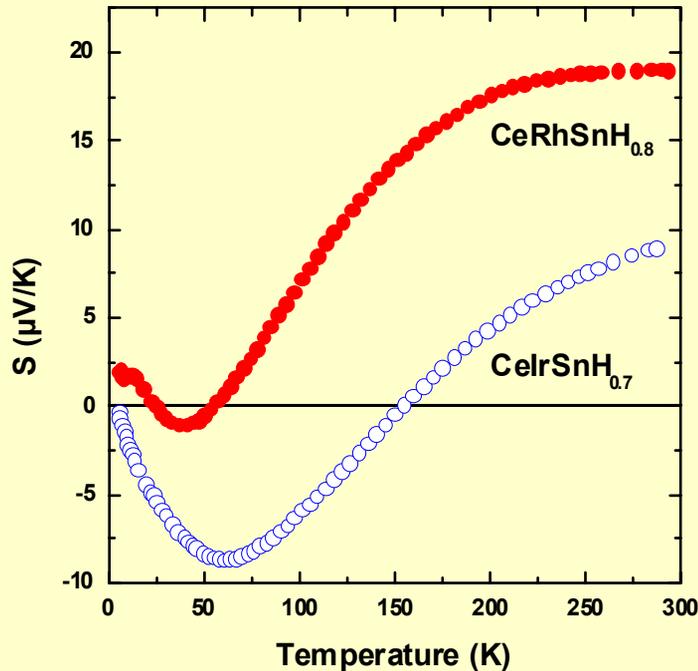
L'insertion d'hydrogène \Rightarrow
Modifie la densité d'état à E_f
Apparition de la liaison Ce-H

Hydrogénation \Rightarrow augmentation du volume de la maille,
 $\Rightarrow J_{cf}$ diminue

Transition non-magnétique \rightarrow magnétique ?
Transition Kondo magnétique \rightarrow magnétique RKKY?

\Rightarrow Modification des propriétés thermoélectriques

Propriétés thermoélectriques : CeRhSn , CeIrSn \rightarrow $\text{CeRhSnH}_{0.8}$, $\text{CeIrSnH}_{0.7}$



2 maxima positifs pour CeRhSn
et CeIrSn (valence intermédiaire).

Changement de signe pour $\text{CeRhSnH}_{0.8}$ et
 $\text{CeIrSnH}_{0.7}$ (trivalent).

*Bando et al.,
J. Alloys Comp. 313 (2000) 1*

Comparaison entre hydrogénation et application d'une pression

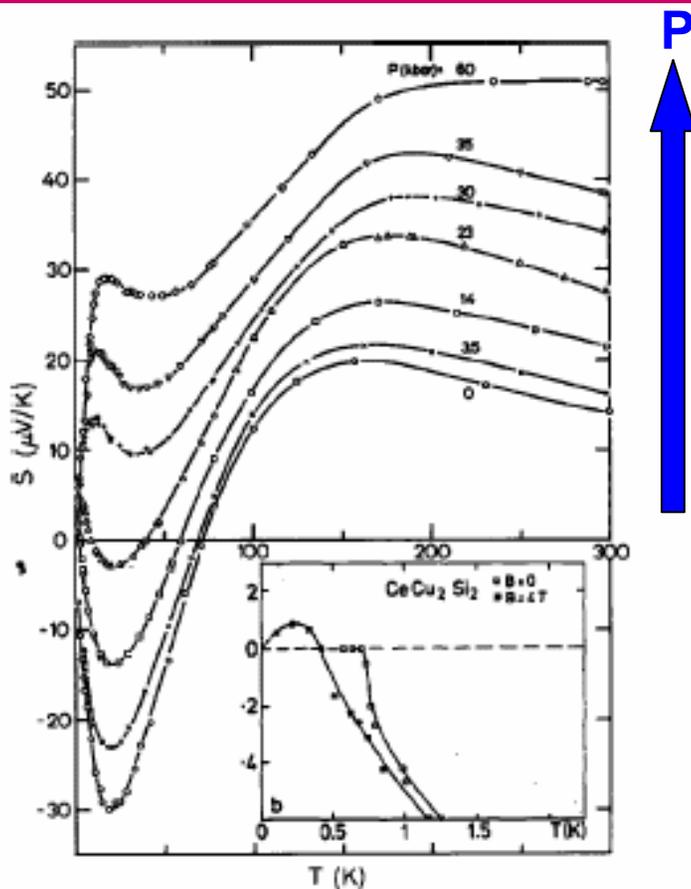


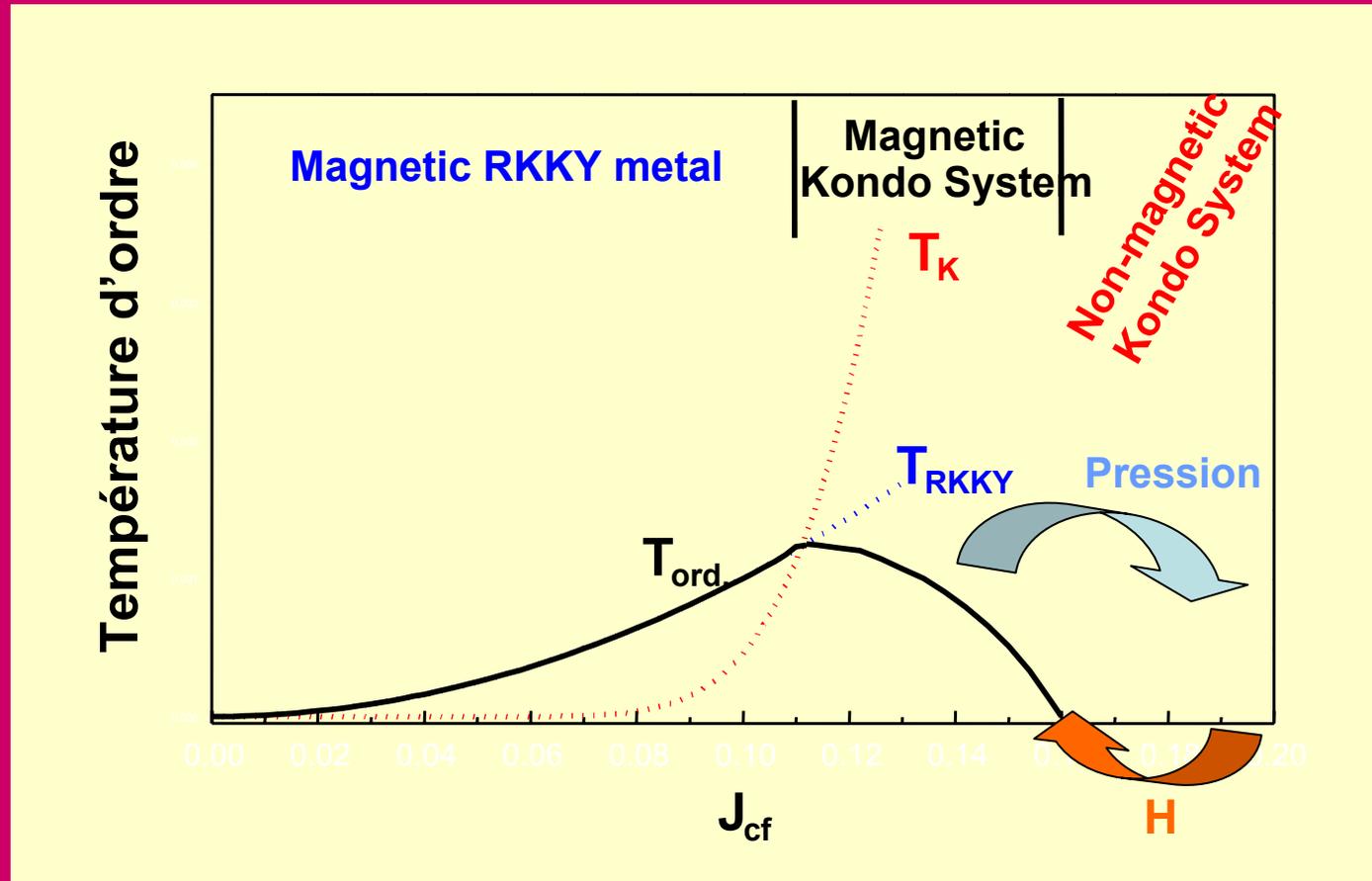
FIG. 1. The thermopower of CeCu_2Si_2 plotted as a function of temperature for various pressures (Ref. 13). The inset shows the low-temperature data (Ref. 8) at ambient pressure and small magnetic field, which suppresses the superconducting transition and reveals the positive TEP peak. Type (a) behavior is seen at zero pressure, type (b) between 14 kbar and 23 kbar, and type (c) at 30 kbar and above.

P augmente : transition d'un état quasi trivalent (CeCu_2Si_2) vers un état de valence intermédiaire

Insertion d'H : transition d'un état de valence intermédiaire (CeRhSn) vers un état trivalent ($\text{CeRhSnH}_{0.8}$)

V. Zlatic et al., Phys. Rev. B (2003)

Exemples : hydrogénation de CeNiGe, CeRhSn, CeIrSn
composés de valence intermédiaire → état quasi trivalent



Insertion d'H → diminution de l'effet Kondo, J_{cf} diminue.
→ effet opposé à celui de l'application d'une pression
(en particulier pour $S(T)$)

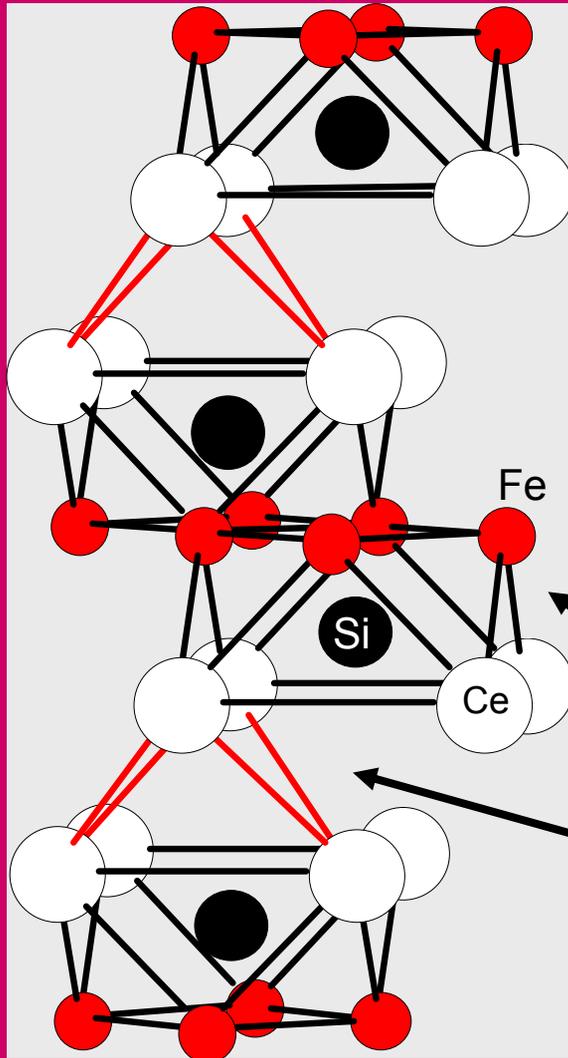
Hydrogénation de composés cristallisant dans la structure quadratique type CeFeSi :

D'antiferromagnétique (CeCoSi, CeCoGe) à comportement fluctuation de spin (CeCoSiH, CeCoGeH)

où

de non magnétique (CeRuSi) à antiferromagnétique (CeRuSiH).

La structure quadratique type CeFeSi

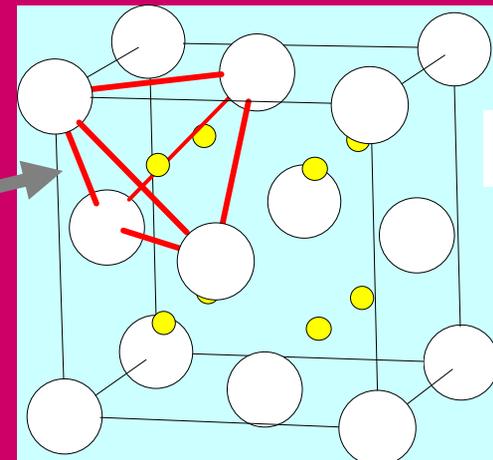


Empilement suivant l'axe c de couches d'antiprismes de $[\text{Ce}_4\text{Fe}_4]$ et couches de pseudo-tétraèdres de $[\text{Ce}_4]$ où s'insère l'H (comme dans CeH_2).

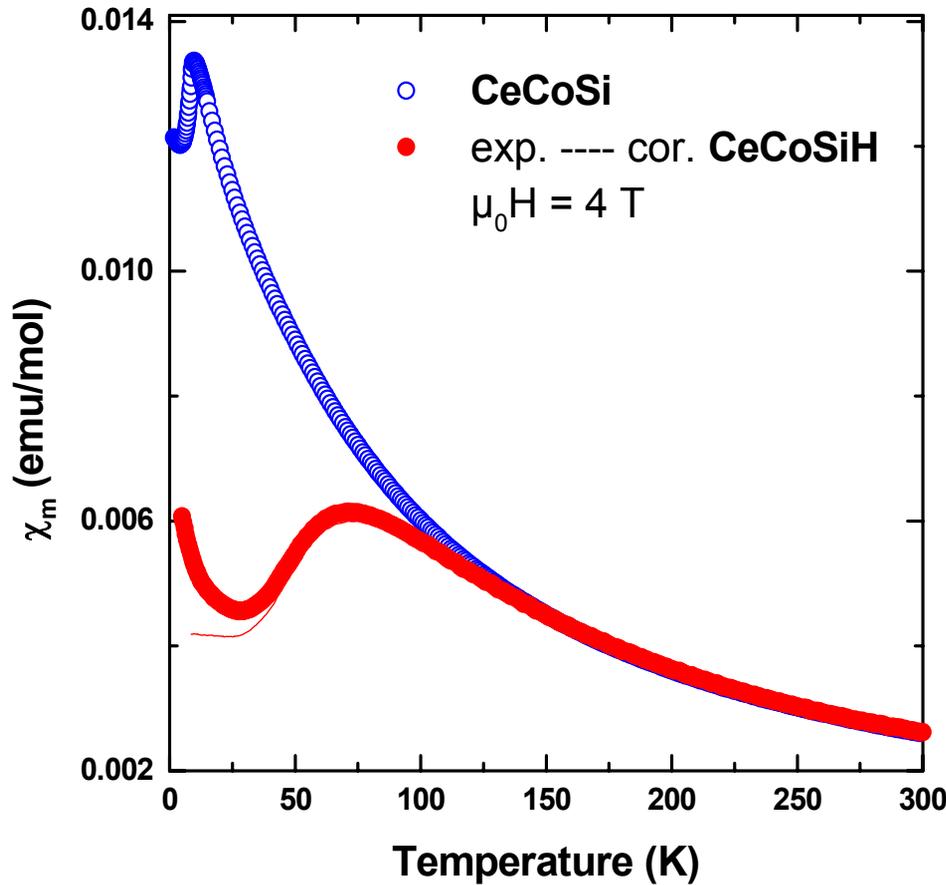
Hydrogénation → dilatation **anisotrope** de la maille cristalline (légère diminution de a et forte augmentation de c)

$[\text{Ce}_4\text{Fe}_4]$

$[\text{Ce}_4]$



Hydrogénation de CeCoSi: transition d'un état antiferromagnétique à un comportement fluctuation de spin



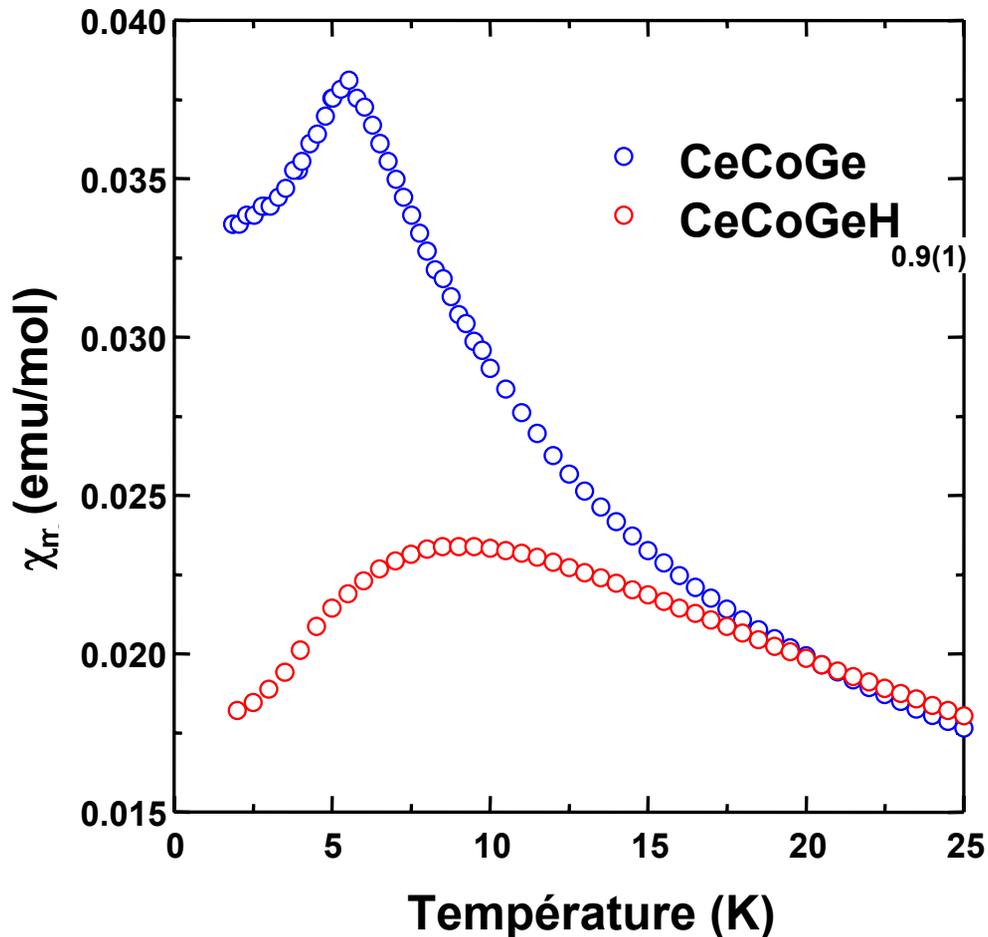
CeCoSi, pic marqué
à $T_N = 8.8$ K

CeCoSiH pic large
vers 70 K



température de
fluctuation de spin
 $T_{sf} = 130(5)$ K

Transition similaire pour CeCoGe



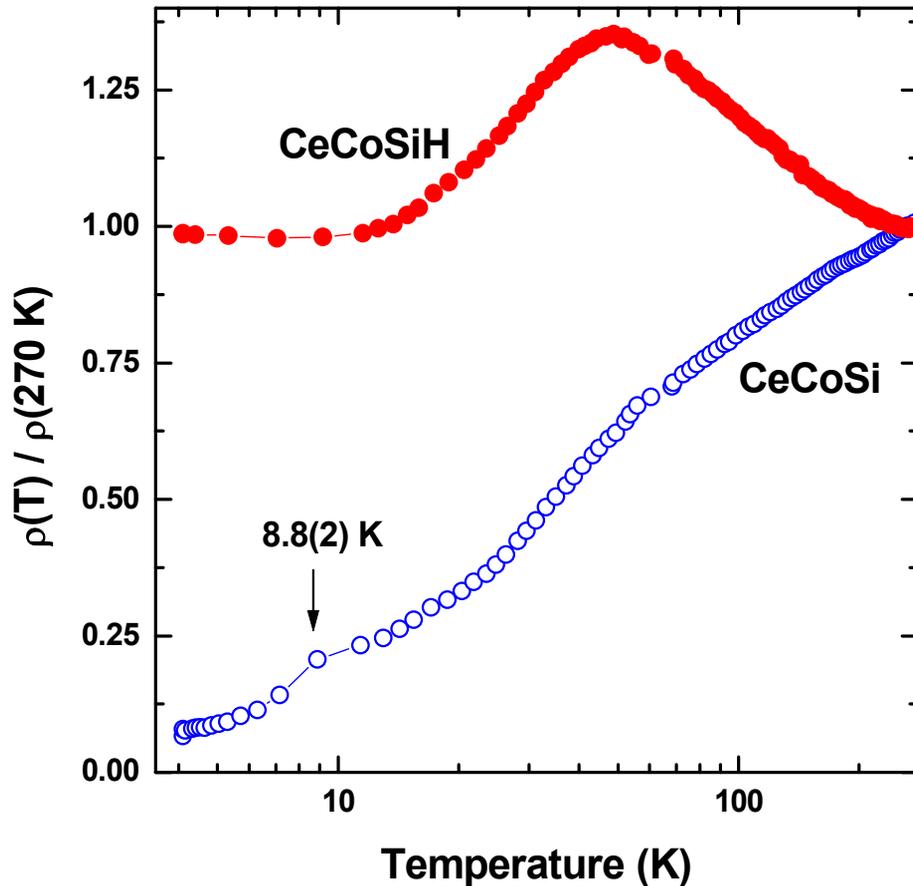
CeCoGe :
antiferromagnétique
à $T_N = 5.0$ K

CeCoGeH :
Comportement
fluctuation de spin à
 $T_{sf} = 13.3$ K



Transition d'un état
magnétique à un état non
magnétique après
hydrogénation

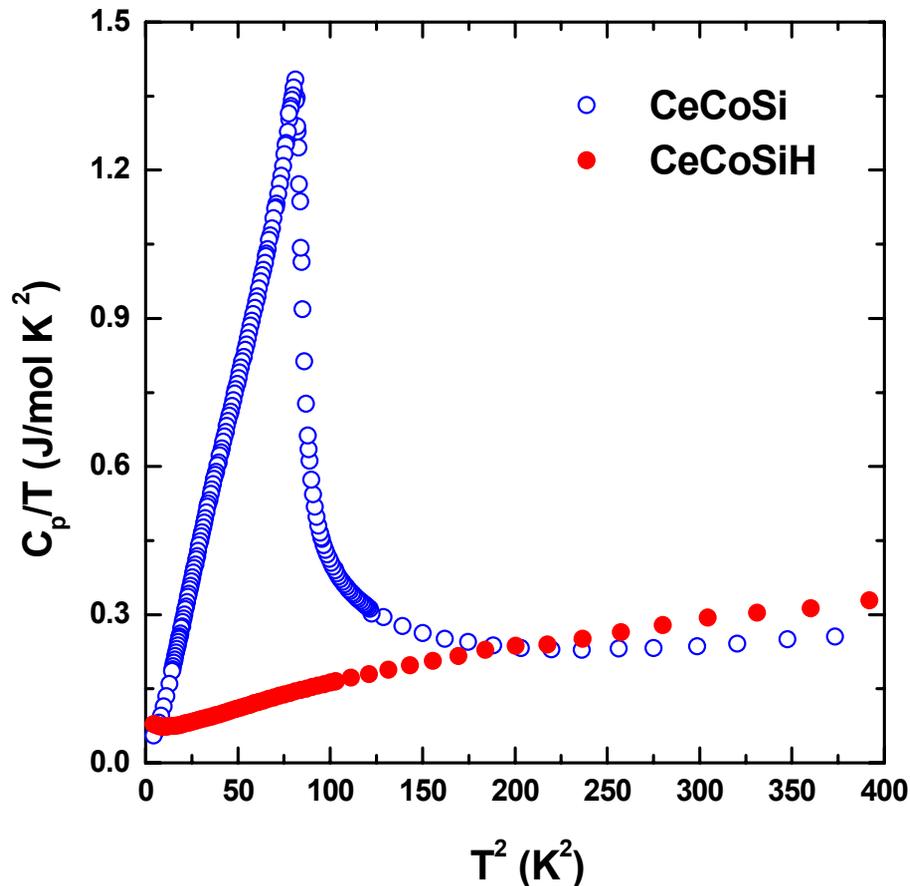
Résistivité électrique de **CeCoSi** et **CeCoSiH**



CeCoSi, chute marquée
à $T_N = 8.8 \text{ K}$
(ordre
antiferromagnétique)

CeCoSiH, large
maximum vers 50 K
⇓
valence intermédiaire

Mesures de C_p sur $CeCoSi$ et $CeCoSiH$



**Transition antiferromagnétique
pour $CeCoSi$**

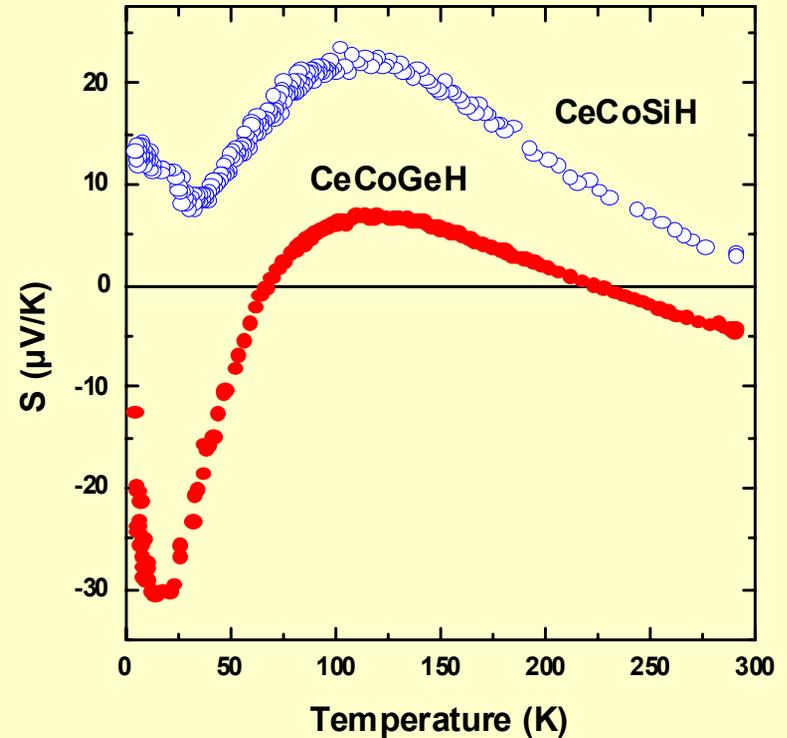
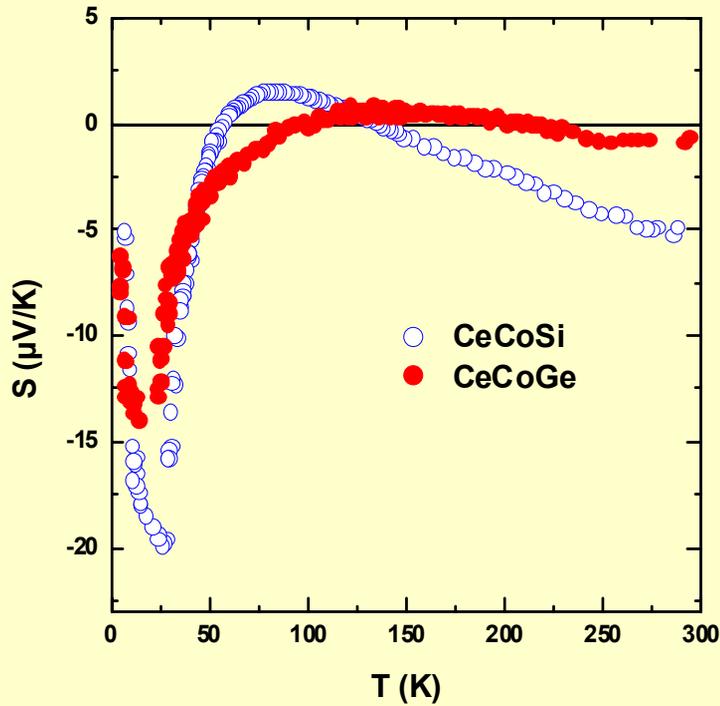
**Pas de transition magnétique
pour $CeCoSiH$**

γ diminue de 170 à 70 $mJ/mol K^2$



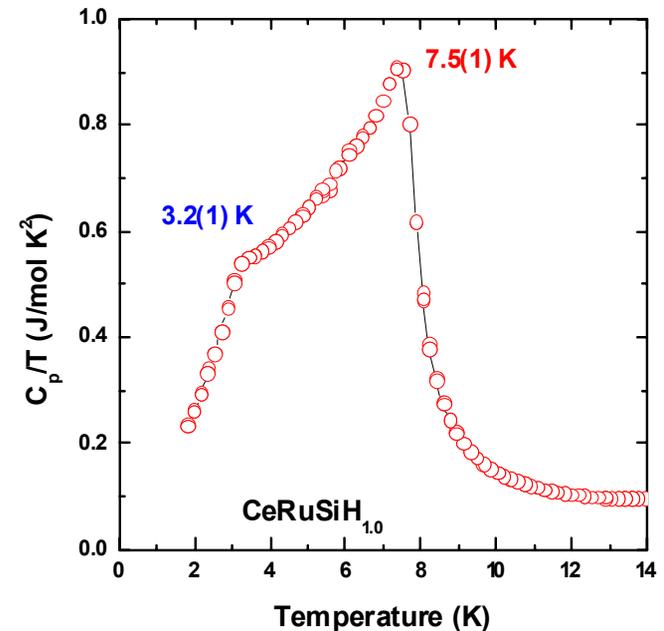
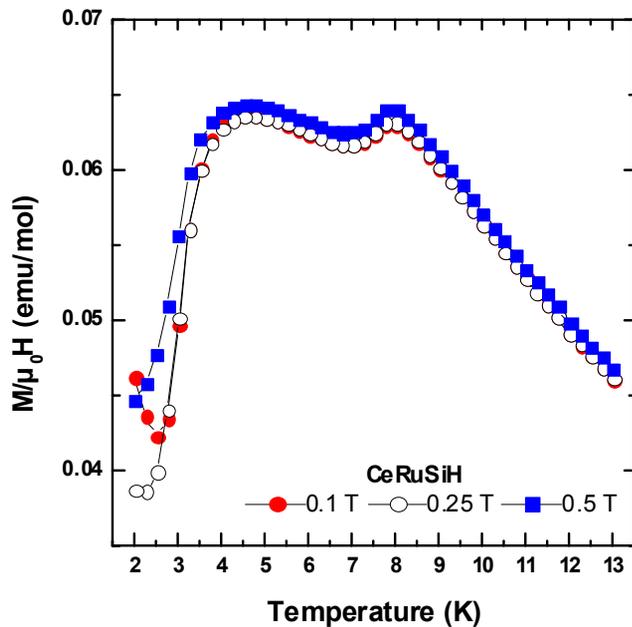
**Augmentation de l'effet Kondo
après hydrogénation**

Propriétés thermoélectriques de CeCoSiH et CeCoGeH



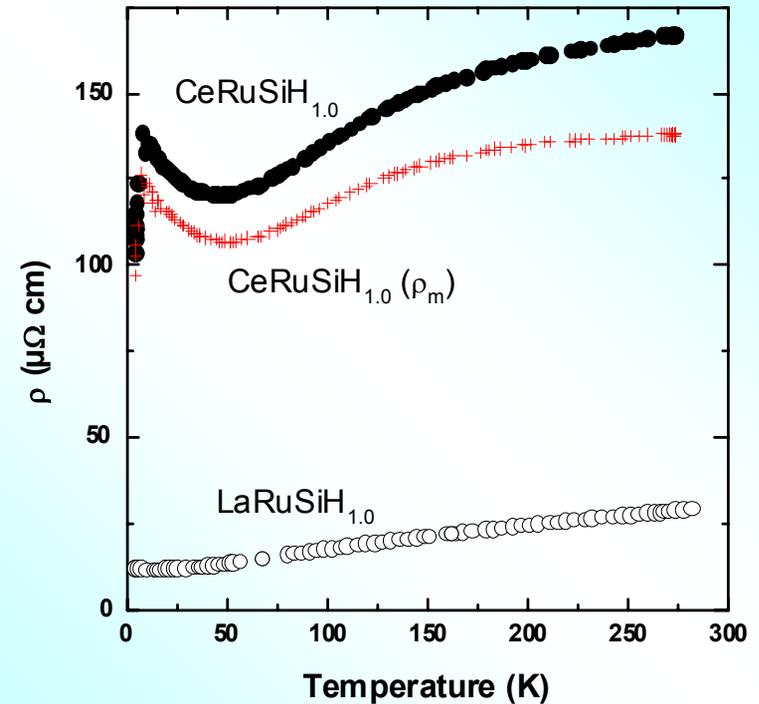
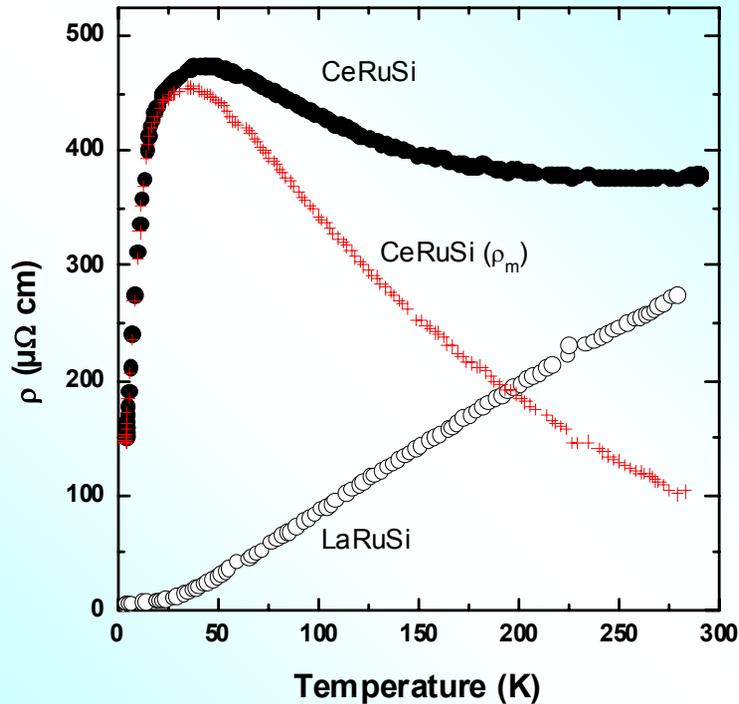
$S=f(T)$ change de signe pour CeCoSi (état trivalent)
alors qu'il reste positif pour CeCoSiH (valence intermédiaire)

Hydrogénation de **CeRuSi** (fermion lourd, $\gamma = 220$ mJ/mol K²)



CeRuSiH présente 2 transitions antiferromagnétiques à 7.5 K et 3.2 K. L'une (7.5 K) est indépendante du champ magnétique mais l'autre (3.2 K) dépend fortement du champ appliqué.

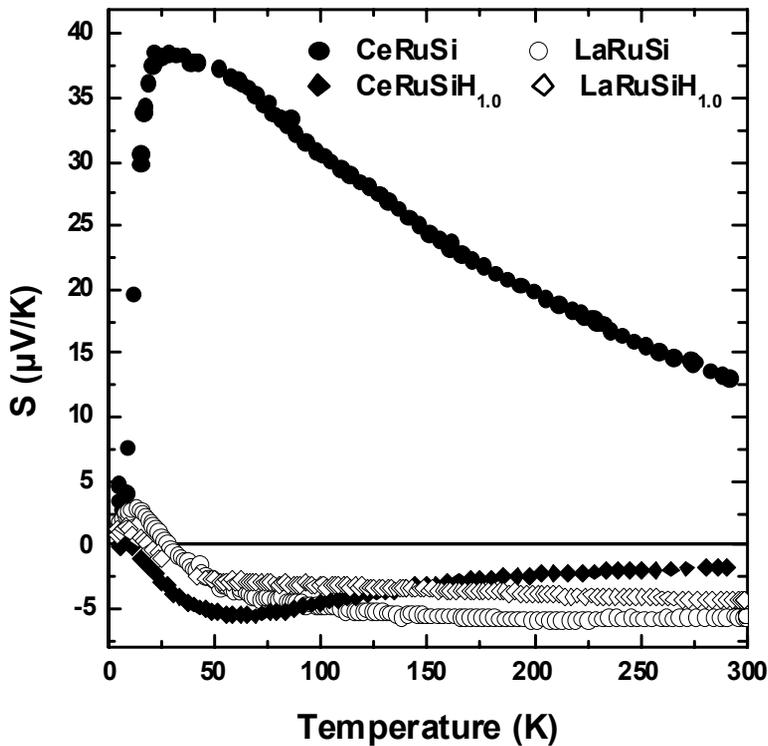
Propriétés électriques **CeRuSi** et **CeRuSiH**



$\rho_m = f(T)$ pour CeRuSi \rightarrow large maximum vers 36 K suivi par une dépendance en $\log T$

ρ_m diminue après hydrogénation \rightarrow augmentation du caractère métallique

Propriétés thermoélectriques de **CeRuSi** et **CeRuSiH**



CeRuSi → maximum à 25 K

S(T) → Changement de signe
après hydrogénation

Comportement similaire
entre **LaRuSiH** et **CeRuSiH**



Métal « normal »

Conclusion : hydrogénation
→ forte diminution de J_{cf}

CeCoSi
AF
 $T_N = 8.8$ K

CeCoGe
AF
 $T_N = 5.0$ K

CeRuSi
Fermion lourd
non magnétique

Hydrogénation

CeCoSiH_{1.0}
valence Int.
 $T_{sf} = 130$ K

CeCoGeH_{1.0}
valence Int.
 $T_{sf} = 13.3$ K

CeRuSiH_{1.0}
AF
 $T_N = 7.5$ et 3.2 K



**La distance Ce-H augmente : 2.391 Å, 2.410 Å et 2.443 Å.
la liaison Ce-H est plus faible.**

CONCLUSION

Les atomes d'H s'insèrent dans les sites $[Ce_4]$ pour
CeCoSi, CeCoGe et CeRuSi.



Compétition entre **la dilatation de la maille cristalline**
et **l'apparition de la liaison Ce – H**
(hybridation des états 4f(Ce)).



diverses transitions:

**antiferromagnétique (CeCoSi, CeCoGe) → fluctuations de
spin(CeCoSiH, CeCoGeH)**

L'effet chimique de H l'emporte sur l'augmentation de volume

non magnétique (CeRuSi) → antiferromagnétique (CeRuSiH)
Effet contraire

Remerciements

```
graph TD; A[Remerciements] --> B[ICMCB]; A --> C[Orsay]; A --> D[Santander]; B --> B1[E. Gaudin]; B --> B2[S. F. Matar]; B --> B3[M. Ménétrier]; B --> B4[R. Decourt]; C --> C1[B. Coqblin]; D --> D1[J. Sanchez Marcos]; D --> D2[J. Rodriguez Fernandez];
```

ICMCB

E. Gaudin

(Structural properties)

S. F. Matar

(Band structure calculations)

M. Ménétrier

(¹H NMR)

R. Decourt

(Specific heat)

Orsay

B. Coqblin

(Thermoelectric power)

Santander

J. Sanchez Marcos

J. Rodriguez Fernandez

(Specific heat)