

## Structure Electronique de Quelques Hexaborures de Type $\text{CaB}_6$

JEAN ETOURNEAU, JEAN-PIERRE MERCURIO, ROGER NASLAIN ET  
PAUL HAGENMULLER

*Service de Chimie Minérale Structurale de la Faculté des Sciences de Bordeaux associé au  
C.N.R.S., 351, cours de la Libération, 33-Talence, France*

Received March 30, 1970

Cubic  $\text{MB}_6$  borides ( $M = \text{Th, La, Yb, Ca, Sr}$ ) have been prepared with a high purity either from the elements or by borothermic reduction of oxides. Magnetic susceptibility, thermoelectric power and specific heat measurements have been done to study the electronic structure of the compounds. All the specimens were sintered at high temperature except  $\text{LaB}_6$  samples which were zone refined. Hexaborides of elements having an oxidation state higher than two ( $M = \text{Th, La}$ ) exhibit a metallic behavior. In  $\text{YbB}_6$ , ytterbium is divalent. Hexaborides of elements having an oxidation state equal to two ( $M = \text{Yb, Ca, Sr}$ ) are semiconductors. The electronic behavior of the compounds which have been studied agrees with the H. C. Longuet-Higgins and M. de V. Roberts' model.

Les hexaborures cubiques de type  $\text{CaB}_6$  figurent parmi les borures les plus anciennement connus puisque leur découverte remonte aux travaux de H. Moissan en 1897 et que L. Andrieux proposait

dès 1929 une méthode générale de préparation de ces binaires (1, 2). Leur structure cristalline (Fig. 1) est caractérisée par la présence d'un squelette tridimensionnel d'octaèdres  $\text{B}_6$  formant des cages

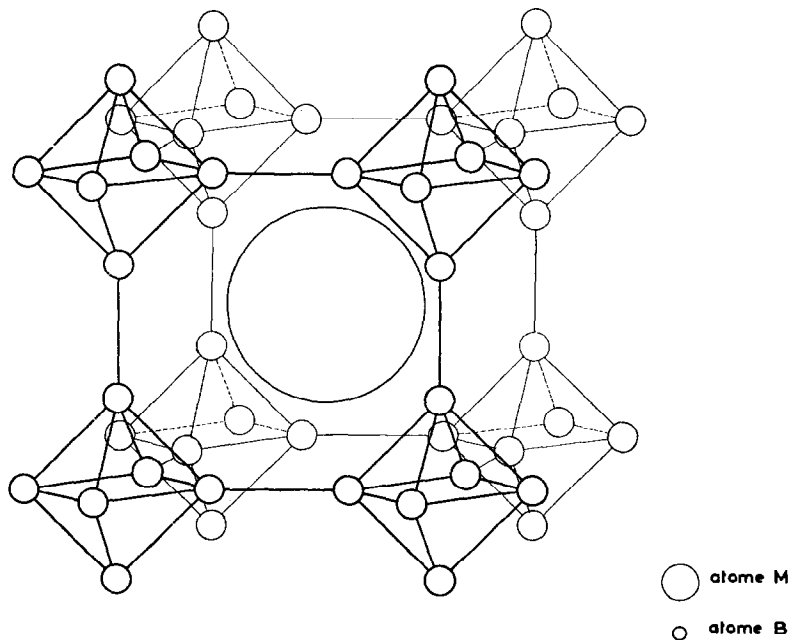


FIG. 1. Structure type  $\text{CaB}_6$ .

où se trouvent insérés les atomes de métal M. Le nombre d'électrons de conduction du métal M peut aller de 4 (thorium) à 2 (éléments alcalinoterreux) et même à 1, comme nous l'avons montré récemment en préparant l'hexaborure de potassium  $\text{KB}_6$  (3).

La simplicité de la structure cristalline a permis de proposer des modèles de structure de bandes dont ceux de H. C. Longuet-Higgins et M. de V. Roberts ou de S. Flodmark. Selon le modèle de H. C. Longuet-Higgins et M. de V. Roberts devaient être isolants ou semi-conducteurs les hexaborures  $\text{MB}_6$  des éléments divalents et métalliques ceux des éléments tri- et tétravalents. Au contraire selon le modèle proposé par S. Flodmark tous les hexaborures  $\text{MB}_6$  seraient métalliques, quelle que soit la valence du métal (4-6).

Suscitant un vif intérêt depuis la mise en évidence de leurs propriétés thermioniques en 1950, les hexaborures ont depuis lors fait l'objet d'un nombre élevé de publications, mais leurs propriétés électriques, ainsi que l'évolution de celles-ci avec le degré d'oxydation de M, n'ont pas reçu d'interprétation satisfaisante (7-9).

Les conclusions contradictoires auxquelles ont abouti les recherches antérieurs dans ce domaine peuvent s'expliquer à la fois pour des raisons théoriques et expérimentales. Les interprétations théoriques ont été faites au cours d'une décade (1950-1960) où les résultats expérimentaux étaient encore peu nombreux et souvent sujets à caution. Les échantillons étudiés, généralement polycristallins, étaient de pureté douteuse. Non seulement

les techniques de synthèse et les traitements thermiques consécutifs pouvaient être mis en cause, mais surtout la pureté des matériaux de départ, notamment celle du bore.

Dans le cadre d'une étude systématique des propriétés physiques des hexaborures  $\text{MB}_6$  en fonction du nombre d'électrons de conduction du métal M, il nous est apparu indispensable de mettre au point des méthodes de synthèse susceptibles de conduire à des matériaux de haute pureté. La plupart des hexaborures se décomposant au voisinage de la fusion, à l'exception de  $\text{LaB}_6$ , la préparation de monocristaux était délicate. Nous avons donc fait appel à des mesures physiques pratiquement pas affectées par la présence des joints de grains: mesures magnétiques, pouvoir thermo-électrique et chaleur spécifique électronique (10).

### I. Choix et Préparation des Hexaborures

Nos mesures ont porté sur les composés du thorium, du lanthane, du calcium et du strontium, métaux pour lesquels le nombre d'électrons de conduction est respectivement égal à 4, 3 et 2, ainsi que sur l'hexaborure d'ytterbium. Cet élément est particulièrement intéressant puisqu'il est susceptible de comporter soit le degré d'oxydation +II soit le degré +III. Les anomalies constatées pour l'euprium et l'ytterbium dans la courbe donnant la variation du paramètre des hexaborures de terres rares en fonction du numéro atomique laissent penser

TABLEAU I

Hexaborures	Type de Préparation	Traitement Thermique	B%		M%		Densité		Paramètre <i>a</i> (Å)
			théor	exp	théor	exp	calc	exp	
$\text{ThB}_6$	<i>a</i>	—	21,85	21,7	78,15	77,80	7,10	6,99	4,110 <sub>4</sub>
$\text{LaB}_6$	Ech. 1	<i>b</i>	31,83	31,8	68,17	68,20	4,71	4,63	4,157 <sub>0</sub>
	Ech. 2	<i>d</i>	31,83	32,2	68,17	68,10	4,71	—	4,156 <sub>7</sub>
	Ech. 3	<i>d</i>	31,83	32,2	68,17	68,10	4,71	4,69	4,156 <sub>5</sub>
$\text{YbB}_6$	<i>d</i>	—	27,27	27,7	72,73	72,30	5,53	5,45	4,147 <sub>8</sub>
$\text{CaB}_6$	<i>c</i>	—	61,81	61,8	38,19	38,15	2,45	2,41	4,152 <sub>2</sub>
$\text{SrB}_6$	Ech. 1	<i>b</i>	42,54	42,4	57,46	57,24	3,42	3,35	4,197 <sub>8</sub>
	Ech. 2	<i>c</i>	42,54	42,5	57,46	57,40	3,42	3,34	4,198 <sub>0</sub>
	Ech. 3	<i>d</i>	42,54	43,0	57,46	57,20	3,42	3,38	4,198 <sub>1</sub>

*a*—Synthèse directe.

*b*—Réduction des oxydes par un mélange bore-carbone.

*c*—Réduction des oxydes par le bore à partir des carbonates.

*d*—Réduction des oxydes par le bore.

toutefois que, au sein de l'hexaborure, l'ytterbium est au degré +II. Il en est de même pour l'euporium pour lequel ce degré +II a d'ailleurs récemment été confirmé par effet Mössbauer (11, 12).

Les hexaborures ont été préparés à l'aide d'un bore exempt d'impuretés métalliques, obtenu par réduction en phase gazeuse du tribromure de bore par l'hydrogène et titrant 99,9% (13). ThB<sub>6</sub> a été obtenu à partir de thorium à 99,9% selon une méthode antérieurement décrite (14). LaB<sub>6</sub>, YbB<sub>6</sub>, CaB<sub>6</sub> et SrB<sub>6</sub> ont été préparés par réduction des oxydes (La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> à 99,9%, CaO et SrO obtenus par décomposition thermique de CaCO<sub>3</sub> à 99,9% et SrCO<sub>3</sub> à 99,999%) par le bore ou un mélange bore-carbone. Bien que les mélanges bore-carbone permettent une réduction des oxydes à température plus basse, leur emploi présente toutefois l'inconvénient d'introduire un risque de contamination par le carbone.

Les résultats analytiques sont groupés au tableau 1. Un contrôle par fluorescence X n'a pas permis de déceler d'impuretés de concentration significative ( $Z > 14$ ). De même l'analyse radiocristallographique n'a révélé que de faibles traces de thorine dans ThB<sub>6</sub>.

## II. Propriétés Physiques

### A. Résultats Expérimentaux

1. *Propriétés Magnétiques.* La susceptibilité magnétique des hexaborures ThB<sub>6</sub>, LaB<sub>6</sub>, YbB<sub>6</sub>, CaB<sub>6</sub> et SrB<sub>6</sub> a été étudiée dans un domaine de température compris entre 77 et 500°K, à l'aide d'une balance magnétique de type Faraday.

Les résultats expérimentaux montrent que les hexaborures ThB<sub>6</sub>, LaB<sub>6</sub>, CaB<sub>6</sub> et SrB<sub>6</sub> sont tous diamagnétiques. La susceptibilité  $\chi_g = f(T)$  pour chacun de ces hexaborures est pratiquement constante dans tout le domaine de température étudié (Fig. 2). Le diamagnétisme dû aux atomes de bore et aux ions métalliques est donc prépondérant sur le paramagnétisme des électrons de conduction pour ThB<sub>6</sub> et LaB<sub>6</sub> qu'on considère généralement comme des métaux.

Pour l'hexaborure d'ytterbium YbB<sub>6</sub> les mesures magnétiques mettent en évidence un très faible paramagnétisme dépendant de la température. La courbe  $\chi_g = f(T)$  (Fig. 2) est en excellent accord avec les résultats obtenus par Yu. B. Paderno dans un domaine de température plus étroit (15). Comme nous l'avons déjà signalé, l'étude radiocristallographique effectuée sur cet hexaborure suggère le degré d'oxydation +II pour l'ytterbium. Un calcul théorique pour l'ion Yb<sup>2+</sup> qui est caractérisé par le terme fondamental <sup>1</sup>F<sub>3</sub> conduit donc à une valeur nulle pour le moment magnétique. L'hexaborure YbB<sub>6</sub> devrait donc présenter un caractère diamagnétique comme les hexaborures alcalino-terreux. Deux hypothèses peuvent être avancées pour expliquer les résultats expérimentaux. Le faible paramagnétisme peut être dû soit à des impuretés non décelées lors de nos analyses par diffraction X ou fluorescence X soit à la présence de quelques ions Yb<sup>3+</sup>. Dans ce dernier cas la formule de l'hexaborure serait Yb<sub>x</sub><sup>3+</sup>Yb<sub>1-x</sub><sup>2+</sup>B<sub>6</sub>. Nous avons tracé sur la figure 2 la courbe représentant la variation de l'inverse de la susceptibilité magnétique en fonction de la température  $1/\chi'_M = f(T)$ ;  $\chi'_M$  représente la susceptibilité

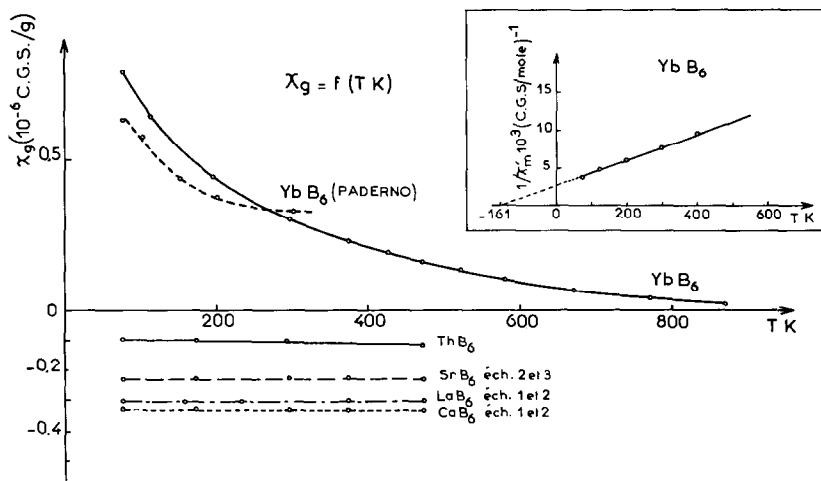


FIG. 2. Variation de la susceptibilité magnétique des hexaborures en fonction de la température.

paramagnétique après correction du diamagnétisme total et de la susceptibilité magnétique du réseau. La valeur de  $x$  déterminée expérimentalement à partir de la constante de Curie serait voisine de 0,02. Cependant la valeur de la température de Curie paramagnétique est très élevée ( $-161^{\circ}\text{K}$ ) et ne nous incite pas à retenir cette seconde hypothèse. Une détermination magnétique à température inférieure au point d'ébullition de l'azote liquide eut été intéressante dans la mesure où elle eut permis de préciser la position d'un éventuel point de Néel, nous n'avons pu la réaliser pour le moment. Il est curieux de remarquer que selon des travaux récents, le samarium serait présent dans  $\text{SmB}_6$  sous les deux degrés d'oxydation +II et +III (40%  $\text{Sm}^{2+}$ ) (15, 16). Par contre  $\text{EuB}_6$  est caractérisé par un moment magnétique effectif de  $7,9 \mu\text{B}$  impliquant le degré d'oxydation +II pour l'euporium. La température de Curie paramagnétique pour  $\text{EuB}_6$  est de  $9^{\circ}\text{K}$  (15).

2. *Pouvoir Thermoélectrique.* Les mesures ont été effectuées entre  $77$  et  $500^{\circ}\text{K}$ .  $\text{CaB}_6$  et  $\text{SrB}_6$  présentent un coefficient Seebeck  $\alpha$  négatif. La valeur de  $\alpha$  est du même ordre de grandeur pour les deux hexaborures, elle est pratiquement indépendante de la température:  $\alpha = -350 \mu\text{V}/^{\circ}\text{C}$  à  $300^{\circ}\text{K}$ . Pour  $\text{YbB}_6$  le coefficient Seebeck  $\alpha$  est également négatif. Sa valeur plus faible que pour les hexaborures alcalino-terreux reste pratiquement indépendante de la température:  $\alpha = -100 \mu\text{V}/^{\circ}\text{C}$  à  $300^{\circ}\text{K}$ .

L'hexaborure de thorium  $\text{ThB}_6$  et celui de lanthane  $\text{LaB}_6$  possèdent un coefficient Seebeck très faible et du même ordre de grandeur:  $\alpha = -5 \mu\text{V}/^{\circ}\text{C}$  à  $300^{\circ}\text{K}$ .

3. *Détermination Expérimentale des Chaleurs Spécifiques Electroniques.* La variation thermique

de la chaleur spécifique pour un métal à basse température se traduit par une équation (22).

$$C = \gamma T + \beta T^3.$$

Nous présentons les résultats sous la forme

$$\frac{C}{T} = \gamma + \beta T^2 = f(T^2).$$

Aucune mesure de chaleur spécifique n'avait été effectuée sur les hexaborures de type  $\text{CaB}_6$ , à très basse température si ce n'est l'étude de  $\text{EuB}_6$  par T. H. Geballe et B. T. Matthias. F. Westrum s'était limité dans un travail à l'étude des transitions magnétiques sans s'intéresser à la détermination du terme de chaleur spécifique électronique (17-20).

Toutes nos mesures ont été effectuées entre  $1,75$  et  $15^{\circ}\text{K}$  par une méthode de calorimétrie adiabatique (21). La courbe  $C/T = f(T^2)$  est extrapolée à  $0^{\circ}\text{K}$ .<sup>1</sup> On en déduit la température de Debye  $\theta_0$  et la densité d'états  $n(E_F)$  au niveau de Fermi pour les deux directions de spins.

La technique utilisée nécessite l'emploi de barreaux cylindriques frittés ou comprimés sous forte pression (30 kbar). Selon les cas la masse des hexaborures mis en jeu varie entre 8 et 15 g.

Pour l'hexaborure de thorium nous avons utilisé un échantillon comprimé. Dans le cas de l'hexaborure de lanthane nous avons effectué des mesures à la fois avec des échantillons frittés ou fondus et des produits comprimés.

La faible conductivité thermique des hexaborures

<sup>1</sup> Cette étude a été réalisée par l'un de nous au laboratoire de Physique des Solides de la Faculté des Sciences d'Orsay avec la collaboration de J. Bonnerot.

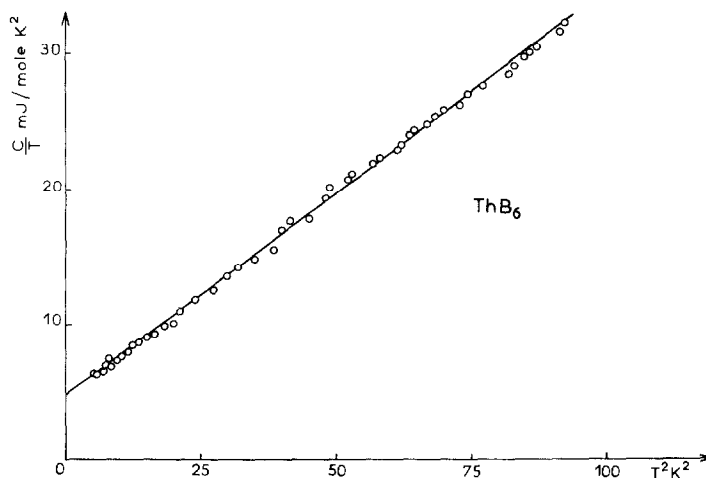


FIG. 3. Variation du rapport  $C/T$  en fonction de  $T^2$  pour  $\text{ThB}_6$ .

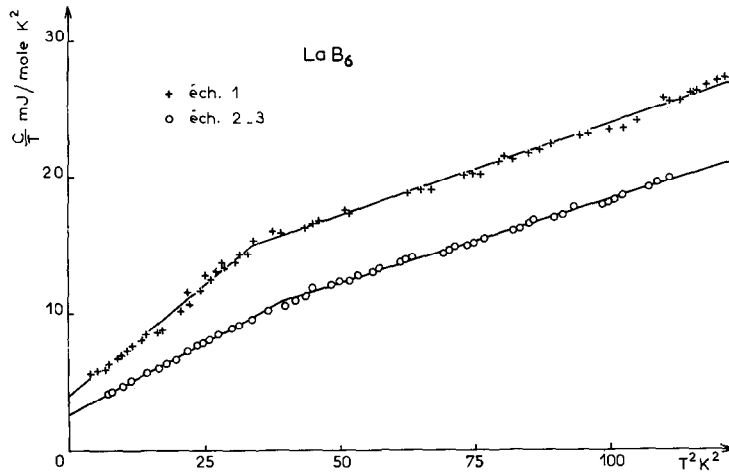


FIG. 4. Variation du rapport  $C/T$  en fonction de  $T^2$  pour  $\text{LaB}_6$ .

d'ytterbium et surtout de calcium et de strontium nous a conduit à comprimer ces borures en présence de poudre de cuivre, liant qui est un bon conducteur thermique, mais qui est sans action chimique vis-à-vis de ces matériaux à la température ambiante. La connaissance de la masse et de la chaleur spécifique du cuivre permet alors de calculer la chaleur spécifique de l'hexaborure.

Les figures 3, 4, 5, 6 et 7 représentent les courbes  $C/T = f(T^2)$  relatives respectivement à  $\text{ThB}_6$ ,  $\text{LaB}_6$ ,  $\text{YbB}_6$ ,  $\text{CaB}_6$  et  $\text{SrB}_6$  pour lesquels les données analytiques sont reproduites au tableau 1.

Le tableau 2 donne les valeurs obtenues pour  $\gamma$ ,  $\beta$ ,  $\theta_0$  à  $0^\circ\text{K}$  et  $n(E_F)$ . Ces paramètres sont déduits des branches de basse température des courbes  $C/T = f(T^2)$ .

Pour les hexaborures  $\text{ThB}_6$  et  $\text{LaB}_6$  la précision des mesures peut être évaluée approximativement à 4%. Dans le cas des hexaborures d'ytterbium, de calcium et de strontium la précision des mesures s'avère beaucoup moins satisfaisante compte tenu des très faibles valeurs de  $\gamma$ ; la dispersion des points expérimentaux due à la faible capacité calorifique des échantillons jointe au phénomène de suprafluidité à  $2,18^\circ\text{K}$  de l'hélium adsorbé par le matériau rend délicate l'extrapolation à  $0^\circ\text{K}$  que nous effectuons à partir de  $1,75^\circ\text{K}$ .

Nous avons constaté que la variation de la chaleur spécifique des hexaborures en fonction de la température diffère sensiblement suivant le mode de préparation utilisé pour les échantillons. C'est le cas incontestablement de  $\text{LaB}_6$  et  $\text{SrB}_6$ .

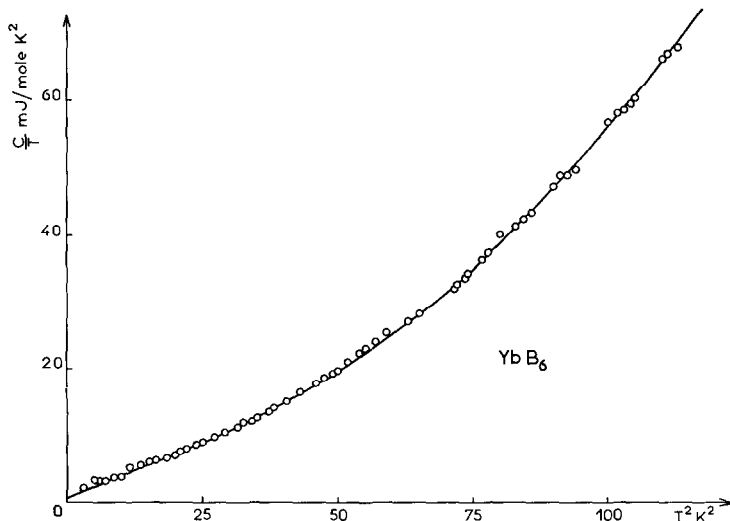


FIG. 5. Variation du rapport  $C/T$  en fonction de  $T^2$  pour  $\text{YbB}_6$ .

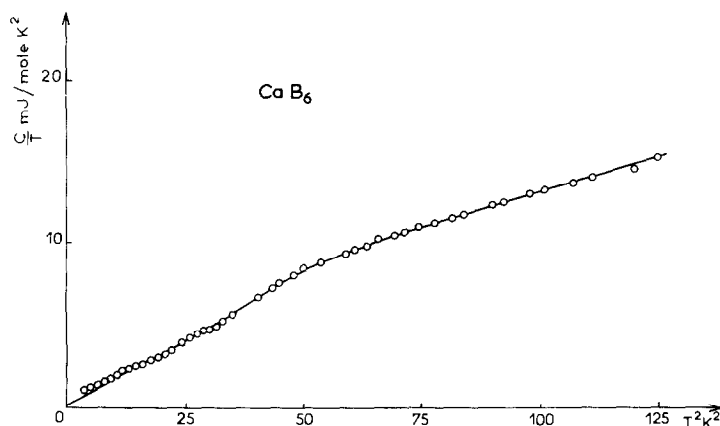


FIG. 6. Variation du rapport  $C/T$  en fonction de  $T^2$  pour  $\text{CaB}_6$ .

B. Discussion des Résultats Obtenus

1. *L'hexaborure de Thorium  $\text{ThB}_6$ .* L'extrapolation de la droite  $C/T = f(T^2)$  à 0°K (Fig. 3) montre l'existence d'un terme de chaleur spécifique électronique  $\gamma$ ; le caractère métallique de cet hexaborure se trouve donc bien établi.

Les faibles valeurs trouvées pour le pouvoir thermoélectrique ( $\alpha = -5 \mu\text{V}/^\circ\text{C}$  à 300°K) sont d'ailleurs de l'ordre de grandeur de celles généralement obtenues pour les conducteurs métalliques.

2. *L'hexaborure de Lanthane.* L'existence d'une chaleur spécifique électronique à 0°K implique également un caractère métallique pour  $\text{LaB}_6$ . Ce résultat est confirmé par les mesures magnétiques et de coefficient Seebeck.

Cependant sur les courbes d'équation  $C/T = f(T^2)$  de la figure 4 relatives à  $\text{LaB}_6$  un changement de pente apparaît vers 6°K; ce dernier est beaucoup

plus accentué pour l'échantillon 1 ( $\text{LaB}_6$  obtenu par réduction de  $\text{La}_2\text{O}_3$  par un mélange bore-carbone) que pour les produits 2 et 3 ( $\text{LaB}_6$  obtenu par réduction de  $\text{La}_2\text{O}_3$  par le bore) pour lesquels les courbes sont identiques.

Plusieurs hypothèses peuvent être formulées pour tenter d'expliquer les résultats expérimentaux: un changement de symétrie du réseau à basse température ou une transition supraconductrice partielle comme pouvaient le suggérer les travaux de B. T. Matthias et coll. ou encore l'influence d'impuretés (20).

Plusieurs méthodes ont été utilisées pour tenter d'élucider ce problème.

(a) Etude radiocristallographique de  $\text{LaB}_6$  de 300°K à 4,6°K. L'étude a été effectuée à l'aide du rayonnement  $K\alpha$  du cuivre sur l'échantillon n° 1 pour lequel l'anomalie constatée dans le comportement thermique de la chaleur spécifique était la

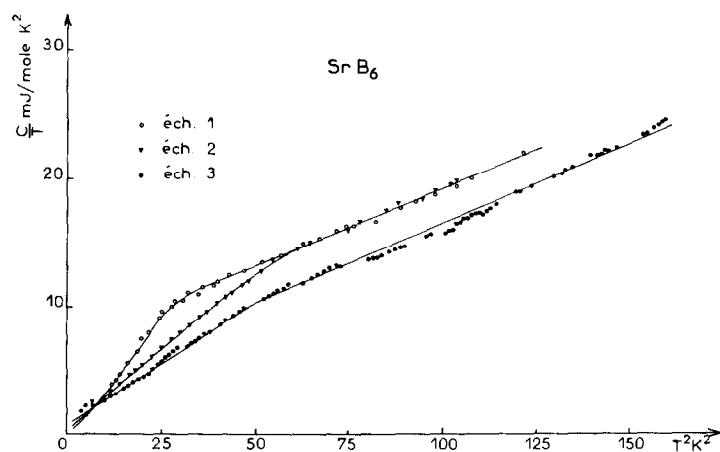


FIG. 7. Variation du rapport  $C/T$  en fonction de  $T^2$  pour  $\text{SrB}_6$ .

TABLEAU 2

Hexaborures	$\gamma$ (mJ mole <sup>-1</sup> °K <sup>-2</sup> )	$\beta$ (mJ mole <sup>-1</sup> °K <sup>-4</sup> )	$\theta_0$ (°K)	$n(E_F)$ (états eV <sup>-1</sup> at <sup>-1</sup> )
ThB <sub>6</sub>	4,8	0,3	188	2
LaB <sub>6</sub> Ech. 1	3,4	0,33	182	1,4
Ech. 2	2,6	0,21	212	1
Ech. 3	2,6	0,21	212	1
YbB <sub>6</sub>	1	0,28	193	0,4
CaB <sub>6</sub>	≈ 0	0,16	232	≈ 0
SrB <sub>6</sub> Ech. 1	0,1	0,34	180	< 0,1
Ech. 2	0,4	0,24	203	< 0,2
Ech. 3	0,8	0,20	216	0,3

plus nette.<sup>1</sup> L'échantillon de LaB<sub>6</sub> est additionné d'un étalon interne (poudre de diamant). A basse température nous avons utilisé un goniomètre Norelco équipé d'un cryostat à hélium liquide M.R.C.

Pour avoir le maximum de précision nous avons choisi d'étudier deux réflexions correspondant à un angle de Bragg élevé et sensibles par conséquent à toute déformation du réseau cubique à savoir :

$$2\theta = 149^\circ \text{ pour la raie } hkl(511, 333),$$

$$2\theta = 142^\circ \text{ pour la raie } hkl(510, 431).$$

Ces raies ont été enregistrées à la température ambiante, à 77°K et à 4,6°K. Elles présentent une légère dissymétrie. Mais à moins de 3% près, ce qui est nettement inférieur à l'erreur calculable, les largeurs des raies à mi-hauteur conservent aux diverses températures envisagées les valeurs suivantes :

$$0,234^\circ (2\theta) \text{ } hkl(511, 333),$$

$$0,203^\circ (2\theta) \text{ } hkl(510, 431).$$

Les dissymétries observées changent ni de signe ni d'importance avec la température.

Il est intéressant de noter toutefois l'évolution du paramètre de la maille cubique en fonction de la température. Les valeurs ont été mesurées pour les plans (511,333)

$$a = 4,156_7 \text{ \AA à } 296^\circ\text{K},$$

$$a = 4,152_9 \text{ \AA à } 77^\circ\text{K},$$

$$a = 4,152_8 \text{ \AA à } 4,6^\circ\text{K}.$$

<sup>1</sup> Cette étude a été réalisée en collaboration avec R. de Kouchkovsky du Service de Physique du Solide et de Résonance Magnétique du C.E.A.

On observe une contraction de la maille relativement importante entre 296°K et 77°K, mais le paramètre  $a$  garde une valeur pratiquement constante lorsque la température est encore abaissée.

Cette étude permet de conclure qu'à la température minimale atteinte il n'y a pas eu de déformation du réseau cubique de LaB<sub>6</sub>, ou plus exactement qu'à cette température la déformation moyenne, si elle existe, n'est pas mesurable.

(b) Conductivité électrique de LaB<sub>6</sub>. Bien qu'aucune anomalie de type  $\lambda$  ne semble accompagner les changements de pente observés dans les courbes  $C/T = f(T^2)$  une étude de la conductivité électrique de LaB<sub>6</sub> en fonction de la température permettait d'une part de préciser s'il existait vers 6°K une transition supraconductrice et d'autre part d'évaluer le rapport des résistivités  $\rho_{300^\circ\text{K}}/\rho_{4,2^\circ\text{K}}$  dont la valeur est liée étroitement à la pureté des matériaux utilisés.

Les mesures ont été effectuées entre 1,3°K et 300°K sur les échantillons n° 1 et n° 3 de LaB<sub>6</sub>.<sup>2</sup> Les échantillons destinés aux mesures de conductivité se présentent sous forme de petits parallélépipèdes (1,42 × 1,42 × 10 mm) taillés par électro-érosion dans la masse fondue de l'hexaborure de lanthane.

Conductivité électrique de l'échantillon préparé par réduction borothermique (n° 3). L'hexaborure préparé par réduction borothermique de La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a subi un traitement de purification par fusion de zone. Les mesures ont été effectuées sur deux échantillons : l'un taillé en tête du barreau et l'autre en son centre.

<sup>2</sup> Cette étude a été effectuée au Service de Physique des Solides de la Faculté des Sciences d'Orsay avec la collaboration de P. Monod.

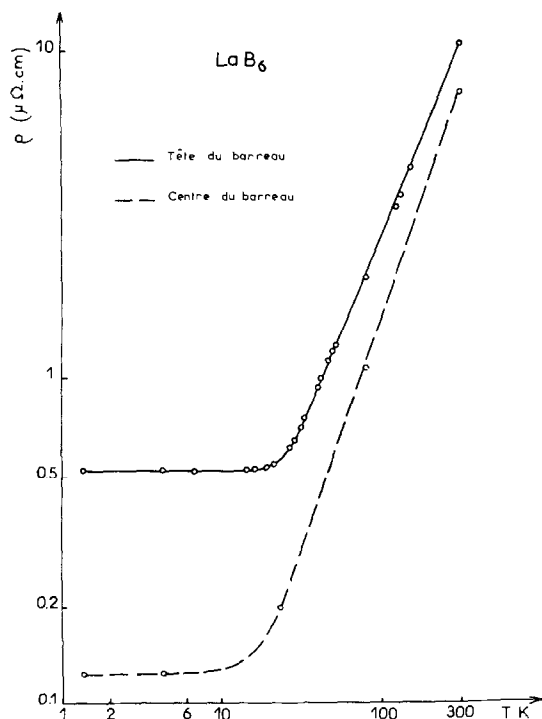


FIG. 8. Variation de la résistivité électrique en fonction de la température pour  $\text{LaB}_6$  (échantillon n° 3).

Les courbes  $\rho = f(T)$  relatives aux deux échantillons sont représentées à la figure 8.

Les résultats obtenus confirment que  $\text{LaB}_6$  n'est pas supraconducteur au-dessus de  $1,3^\circ\text{K}$ , mais conducteur métallique contrairement aux indications antérieures de B. T. Matthias (20). Ce caractère métallique, qui corrobore les autres mesures physiques effectuées sur  $\text{LaB}_6$ , est illustré ici par le sens de la variation de la résistivité avec la température.

Il est intéressant d'évaluer les rapport  $\rho_{300^\circ\text{K}}/\rho_{4,2^\circ\text{K}}$  pour chacun des deux échantillons :

Echantillon prélevé au centre du barreau

$$\frac{\rho_{300^\circ\text{K}}}{\rho_{4,2^\circ\text{K}}} \simeq 60.$$

Echantillon prélevé en tête du barreau

$$\frac{\rho_{300^\circ\text{K}}}{\rho_{4,2^\circ\text{K}}} \simeq 20.$$

Comme nous pouvions nous y attendre l'échantillon le plus pur est celui qui provient de la partie médiane du barreau de  $\text{LaB}_6$ , puisque sa résistivité résiduelle est la plus faible. Ce résultat justifie sans aucun doute l'utilité du traitement de purification de  $\text{LaB}_6$  par fusion de zone.

Pour pouvoir préciser la nature des impuretés, un test de magnéto-résistance a été effectué à  $1,5^\circ\text{K}$  et à  $4,2^\circ\text{K}$  sur l'échantillon le moins pur. La magnéto-résistance positive constatée confirme l'absence d'impuretés magnétiques.

Conductivité électrique de l'échantillon préparé par réduction à l'aide d'un mélange bore-carbone (n° 1).  $\text{LaB}_6$  est préparé par réduction de  $\text{La}_2\text{O}_3$  par un mélange bore-carbone. Aucun traitement de purification n'a été effectué. Le rapport des résistivités mesurées à la température ambiante et à celle de l'hélium liquide est  $\rho_{300^\circ\text{K}}/\rho_{4,2^\circ\text{K}} = 10$ .

Mais la valeur mesurée à  $4,2^\circ\text{K}$  montre que la résistivité résiduelle due aux atomes d'impuretés et aux défauts de réseau est six fois plus importante approximativement que celle de l'échantillon le plus pur obtenu dans le cas de la réduction borothermique (échantillon n° 3). Ce résultat pourrait expliquer que la cassure observée dans la courbe de variation thermique de la chaleur spécifique est beaucoup plus nette dans ce dernier cas (nous avons vérifié que la technique de mise en forme des échantillons ne modifiait pas les résultats des mesures).

(c) Conclusions. Les mesures de chaleur spécifique à basse température effectuées sur  $\text{LaB}_6$  dénotent une contribution électronique importante à  $0^\circ\text{K}$  et caractérisent donc un mécanisme de conduction métallique. Les mesures de susceptibilité magnétique, de résistivité et de pouvoir thermoélectrique confirment bien ce caractère métallique.

Nous avons observé une cassure dans la courbe de variation thermique de la chaleur spécifique vers  $6^\circ\text{K}$  et nous nous sommes efforcés de l'expliquer. A basse température nous n'avons observé ni transformation cristallographique ni phénomène de supraconductivité pour  $\text{LaB}_6$ . Nous avons montré en revanche, en évaluant la résistivité résiduelle due aux atomes d'impuretés et aux défauts de réseau que les échantillons les plus purs étaient ceux qui avaient été préparés par réduction borothermique de  $\text{La}_2\text{O}_3$  d'une part et purifiés par fusion de zone d'autre part. Nous sommes tentés dans ces conditions de lier la cassure au taux d'impuretés résiduelles, donc au mode de préparation de  $\text{LaB}_6$ .

3. Les hexaborures d'Ytterbium, de Calcium et de Strontium. La valeur relativement élevée que nous avons trouvée pour le paramètre de la maille de  $\text{YbB}_6$  ( $a = 4,147_6 \text{ \AA}$ ) joint aux résultats des mesures magnétiques montrent que l'ytterbium est pour l'essentiel au degré d'oxydation +II, la présence de faibles quantités d'ions  $\text{Yb}^{3+}$  n'étant pas exclue.

Nous avons été conduits à comparer les propriétés



électroniques de l'hexaborure d'ytterbium  $\text{YbB}_6$  à celles des hexaborures  $\text{CaB}_6$  et  $\text{SrB}_6$  correspondant à des métaux typiquement divalents.

(a) L'hexaborure d'ytterbium  $\text{YbB}_6$ . L'allure de la courbe  $C/T = f(T^2)$  relative à  $\text{YbB}_6$  (Fig. 5) se rapproche de celle d'un semi-conducteur, ce que semble confirmer la faible valeur de  $\gamma_{\text{YbB}_6} = 1 \text{ mJ mole}^{-1} \text{ }^\circ\text{K}^{-2}$ , obtenue par extrapolation à partir des mesures à basse température, par rapport à  $\gamma_{\text{ThB}_6} = 4,8 \text{ mJ mole}^{-1} \text{ }^\circ\text{K}^{-2}$  et  $\gamma_{\text{LaB}_6} = 2,6 \text{ mJ mole}^{-1} \text{ }^\circ\text{K}^{-2}$ . Cette faible valeur de  $\gamma$  confirme d'ailleurs l'absence de quantités notables d'ions  $\text{Yb}^{3+}$  dans le réseau, ions dont la présence impliquerait une certaine analogie avec  $\text{LaB}_6$  qui est métallique.

La variation de la température de Debye  $\theta$  exprimée sous la forme

$$\frac{\theta}{\theta_0} = f\left(\frac{T}{\theta_0}\right)$$

( $\theta_0$  température de Debye à  $0^\circ\text{K}$ ) est à rapprocher de celle obtenue pour d'autres semi-conducteurs (Si, Ge, Sn gris,  $\text{Mg}_2\text{Si}$ ,  $\text{Mg}_2\text{Ge}$  et  $\text{Mg}_2\text{Sn}$ ) (22, 23). La figure 9 montre par exemple les courbes

$$\frac{\theta}{\theta_0} = f\left(\frac{T}{\theta_0}\right)$$

pour  $\text{YbB}_6$ , Ge, Si et Sn gris. Remarquons que, quel que soit le matériau,  $\theta/\theta_0$  prend une valeur minimale pour  $T/\theta_0 \approx 0,05$ .

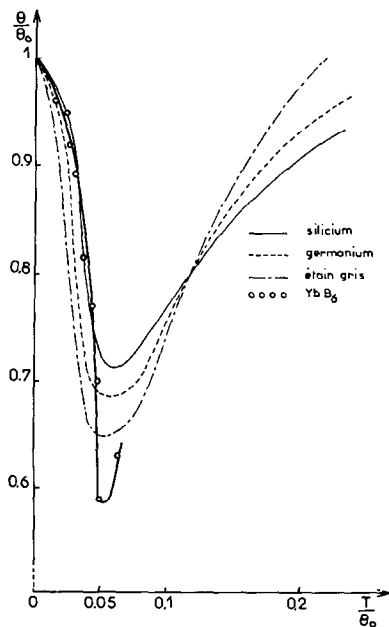


FIG. 9. Variation du rapport  $\theta/\theta_0$  en fonction de  $T/\theta_0$ .

La valeur négative du pouvoir thermoélectrique implique que pour  $\text{YbB}_6$  les porteurs de charge sont des électrons et que la conductivité est de type  $n$ . La valeur absolue relativement élevée du coefficient de Seebeck ( $\alpha = -100 \mu\text{V}/^\circ\text{C}$  à  $300^\circ\text{K}$ ) est caractéristique d'autre part d'un semi-conducteur.

Parmi les terres rares formant des hexaborures, l'ytterbium et l'euporium sont les seules susceptibles de posséder un caractère exclusivement divalent dans leurs hexaborures. Dans la mesure où tel est effectivement le cas pour l'euporium,  $\text{YbB}_6$  et  $\text{EuB}_6$  doivent posséder des propriétés électroniques analogues. Des mesures récentes de chaleur spécifique à basse température dues à T. H. Geballe et B. T. Matthias suggèrent un comportement semi-conducteur pour  $\text{EuB}_6$  mais aucune preuve concluante n'est apportée par cet auteur compte tenu du degré de pureté insuffisant du matériau utilisé (19, 24).

(b) Les hexaborures de calcium et de strontium. L'extrapolation des courbes  $C/T = f(T^2)$  (Fig. 7) relatives à trois échantillons de  $\text{SrB}_6$  préparés différemment comme nous l'avons indiqué précédemment conduit à des densités d'états au niveau de Fermi très faibles ( $n(E_F) \leq 0,3 \text{ état eV}^{-1} \text{ at}^{-1}$ ) par rapport à celles obtenues pour  $\text{LaB}_6$  et  $\text{ThB}_6$  (Tableau 2).

Dans le cas de l'hexaborure de calcium  $\text{CaB}_6$  dont la méthode de préparation est identique à celle utilisée pour l'échantillon n°2 de  $\text{SrB}_6$ , l'extrapolation de la courbe  $C/T = f(T^2)$  (Fig. 6) conduit à une valeur nulle pour la densité d'états au niveau de Fermi.

Ces résultats permettent d'attribuer à  $\text{CaB}_6$  et  $\text{SrB}_6$  un comportement analogue à celui d'un semi-conducteur; ce résultat est d'ailleurs confirmé par les valeurs absolues élevées du pouvoir thermoélectrique.

Les anomalies observées dans l'évolution thermique de la chaleur spécifique pour  $\text{LaB}_6$  (changement de pente de la courbe  $C/T = f(T^2)$ ) se retrouvent dans celle des hexaborures alcalino-terreux. Ce phénomène ne nous permet pas d'étudier la variation de la température de Debye  $\theta$  en fonction de la température comme nous l'avons fait pour  $\text{YbB}_6$ . Une étude radiocristallographique à basse température de l'échantillon d'hexaborure de strontium n° 1, pour lequel l'anomalie constatée dans la variation thermique de la chaleur spécifique est la plus nette, a montré que pas plus que pour  $\text{LaB}_6$  il n'y avait de transformation cristallographique du réseau accompagnant le changement de pente observé. Comme pour  $\text{LaB}_6$  une simple contraction de la maille a été mise en évidence. La variation du

paramètre  $a$  de la maille de  $\text{SrB}_6$  en fonction de la température est la suivante:

$$a = 4,198_1 \text{ \AA} \text{ à } 296^\circ\text{K},$$

$$a = 4,195_0 \text{ \AA} \text{ à } 77^\circ\text{K},$$

$$a = 4,194_8 \text{ \AA} \text{ à } 4,6^\circ\text{K}.$$

Alors que pour  $\text{LaB}_6$  une étude de la résistivité à basse température était possible, puisque à défaut de monocristaux de taille suffisante, les échantillons destinés à de telles mesures pouvaient être fondus, il n'était pas raisonnable d'envisager une étude de ce genre dans le cas des hexaborures alcalino-terreux qui se décomposent à la fusion (10).

Rappelons que des mesures de résistivité effectuées sur des échantillons polycristallins d'hexaborures alcalino-terreux ont conduit J. M. Lafferty d'une part et G. V. Samsonov, Yu. B. Paderno et V. S. Fomenko d'autre part à attribuer un caractère métallique à ces matériaux. Mais des mesures analogues réalisées par W. R. Eubank, L. Pruitt et H. Thurnauer sur un échantillon polycristallin de  $\text{SrB}_6$  confèrent à cet hexaborure un comportement semi-conducteur avec une énergie d'activation de 1,02 eV. Des mesures plus récentes dues à W. Johnson et A. H. Daane confirment le caractère semi-conducteur des hexaborures alcalino-terreux et leur attribuent les énergies d'activation suivante: 0,4 eV pour  $\text{CaB}_6$  (échantillon polycristallin) et 0,38 eV pour  $\text{SrB}_6$  (monocristal) (8, 9, 25).

Nos mesures de chaleur spécifique électronique et de pouvoir thermoélectrique apportent donc des arguments nouveaux importants en faveur du comportement semi-conducteur des hexaborures de calcium et de strontium.

### III. Conclusions

Nous avons étudié le comportement électronique de quelques hexaborures  $\text{MB}_6$  de type  $\text{CaB}_6$  en fonction du degré d'oxydation des éléments M insérés.

A notre connaissance c'est la première fois que des mesures de chaleur spécifique électronique sont réalisées sur  $\text{ThB}_6$ ,  $\text{YbB}_6$ ,  $\text{CaB}_6$  et  $\text{SrB}_6$ . Cette méthode d'investigation jointe aux mesures magnétiques et électriques a permis d'apporter des arguments nouveaux et importants à la controverse dont sont l'objet depuis vingt ans les propriétés physiques des hexaborures de type  $\text{CaB}_6$ .

Pour  $\text{ThB}_6$  le caractère métallique a été prouvé

sans ambiguïté, il est en accord avec les conclusions de G. V. Samsonov et Yu. B. Paderno d'une part et A. B. Auskern et S. Aronson d'autre part (9, 26). Il est intéressant de remarquer que la présence d'un nombre particulièrement élevé d'électrons dans une bande anti-liante (deux électrons de conduction par atome de thorium d'après les mesures d'effet Hall) est sans doute à l'origine de la stabilité thermique plus faible observée pour cette phase, qui peut être lacunaire en thorium, comme nous l'avons établi par ailleurs (14, 27).

Nous avons montré que l'hexaborure de lanthane possédait bien un comportement métallique sans supraconductivité à basse température, contrairement aux indications de travaux récents qui tantôt lui attribuent un caractère semi-conducteur tantôt le considèrent comme supraconducteur à basse température (20, 28, 29).

De toutes les études de propriétés physiques effectuées sur les hexaborures des terres rares, aucune n'avait jusqu'à présent montré le caractère semi-conducteur de l'hexaborure d'ytterbium dans lequel le métal possède le degré d'oxydation +II.

Pour les hexaborures de calcium et de strontium dont les métaux possèdent le degré d'oxydation +II, les mesures de chaleur spécifique électronique et de pouvoir thermoélectrique confirment le caractère semi-conducteur proposé par le modèle théorique de H. C. Longuet-Higgins et M. de V. Roberts et suggéré par certains travaux expérimentaux (8, 25).

L'ensemble des résultats obtenus ne confirment donc pas le modèle de structure de bandes établi par S. Flodmark qui à première vue semblait le plus élaboré. Celui-ci en effet suppose pour tous les hexaborures un caractère métallique, résultat que contredit formellement l'expérience.

Le modèle de H. C. Longuet-Higgins et M. de V. Roberts qui permet de prévoir la présence d'électrons de conduction au sein du réseau de  $\text{LaB}_6$  et  $\text{ThB}_6$  et leur absence dans  $\text{CaB}_6$ ,  $\text{SrB}_6$  et  $\text{YbB}_6$  paraît donc beaucoup plus judicieux. Mais en fait l'existence de l'hexaborure de potassium  $\text{KB}_6$  qui est le seul hexaborure connu d'un métal monovalent remet partiellement en cause ce modèle selon lequel l'atome métallique doit fournir deux électrons au squelette de bore pour assurer sa stabilité. Une étude des propriétés électroniques de  $\text{KB}_6$  est en cours, elle est rendu particulièrement délicate par la difficulté d'obtention d'échantillons de haute pureté.<sup>1</sup>

<sup>1</sup> La Délégation Générale à la Recherche Scientifique et Technique nous a aidés matériellement pour ce travail.

**Bibliographie**

1. H. MOISSAN ET P. WILLIAMS, *C.R. Acad. Sci.* **125**, 629 (1897).
2. L. ANDRIEUX, *Ann. Chim.* **12**, 423 (1929).
3. R. NASLAIN ET J. ETOURNEAU, *C.R. Acad. Sci.* **263**, 484 (1966).
4. H. C. LONGUET-HIGGINS ET M. DE V. ROBERTS, *Proc. Roy. Soc.* **224**, 336 (1954).
5. S. FLODMARK, *Ark. Fys.* **18**, 49 (1960).
6. M. YAMAZAKI, *J. Phys. Soc. Japan* **12**, 1 (1957).
7. J. M. LAFFERTY, *J. Appl. Phys.* **22**, 299 (1951).
8. W. JOHNSON ET A. H. DAANE, *J. Chem. Phys.* **38**, 425 (1963).
9. G. V. SAMSONOV, YU. B. PADERNO ET V. S. FOMENKO, *Porosh. Met. Akad. Nauk Ukr. SSR.* **6**, 24 (1963).
10. J. ETOURNEAU, Thèse de doctorat ès sciences physiques, Université de Bordeaux, 1970.
11. B. POST, D. MOSKOWITZ ET F. W. GLASER, *J. Amer. Chem. Soc.* **78**, 1800 (1956).
12. R. L. COHEN, *Bull. Amer. Phys. Soc. Ser. II* **13**, 667 (1968).
13. P. HAGENMULLER ET R. NASLAIN, *Rev. Hautes Temp. Réfract.* **2**, 225 (1965).
14. J. ETOURNEAU ET R. NASLAIN, *C.R. Acad. Sci.* **266**, 1452 (1968).
15. YU. B. PADERNO, S. POKRZYWNICKI ET B. STALIŃSKI, *Phys. Status. Solidi.* **24**, K73 (1967).
16. A. MENTH, E. BUEHLER ET T. H. GEBALLE, *Phys. Rev. Lett.* **22**, 295 (1969).
17. E. F. WESTRUM, JR., H. L. CLEVER, J. T. S. ANDREWS ET G. FEICK, "Rare Earth Research," p. 597, Gordon & Breach, New York, (1965).
18. E. F. WESTRUM, JR., U.S. Atomic Energy Comm., COO-1149-149 (1969).
19. T. H. GEBALLE, B. T. MATTHIAS, K. ANDRES, J. P. MAITA, A. S. COOPER, ET E. CORENZWIT, *Science* **160**, 1443 (1968).
20. B. T. MATTHIAS, T. H. GEBALLE, K. ANDRES, E. CORENZWIT, G. W. HULL, ET J. P. MAITA, *Science* **159**, 530 (1968).
21. J. BONNEROT, *J. Phys. Appl.* **1**, 61 (1966).
22. E. S. R. GOPAL "Specific Heats at Low Temperature," (K. Mendelssohn et K. D. Timmerhaus, Eds.), p. 73, Plenum Press, New York, 1966.
23. B. C. GERSTEIN, F. J. JELINEK, M. HABENSCHUSS, W. D. SHICKELL, J. R. MULLALY, ET P. L. CHUNG, *J. Chem. Phys.* **47**, 2109 (1967).
24. B. T. MATTHIAS, *Phys. Lett. A* **27**, 511 (1968).
25. W. R. EUBANK, L. PRUIIT, ET H. THURNAUER, "Boron," Proc. of the Conf. on Boron, p. 116, Ed. by Plenum Press, New York, 1960.
26. A. B. AUSKERN ET S. ARONSON, *J. Chem. Phys.* **49**, 172 (1968).
27. J. ETOURNEAU, R. NASLAIN ET S. LA PLACA, *J. Less Common Metals*, en cours de parution.
28. B. M. TSAREV ET S. V. ILLARIONOV, *Fiz. Tverd. Tela* **4**, 2603 (1962).
29. O. I. SHULISHOVA ET I. A. SHCHERBAK, *Neorg. Mater.* **3**, 1495 (1967).