

Etudes structurales et magnetiques des formes cubiques et rhomboedriques $LnFe_2H_x$, $Ln = Er, Tb$

D. FRUCHART,* Y. BERTHIER,† T. DE SAXCE†,¹ ET P. VULLIET‡

*Laboratoire de Cristallographie du CNRS, associé à l'USTMG, 166 X, 38042 Grenoble Cedex, France, †Laboratoire de Spectrométrie Physique de l'USTMG, associé au CNRS, B.P. 68, 38402 Saint Martin d'Hères, France, and ‡MDIH, Département de Recherches Fondamentales, CENG, 85 X, 38041 Grenoble Cedex, France

Received July 11, 1986

The phase diagrams $ErFe_2H_x$ and $TbFe_2H_x$ are very similar in the range $0 \leq x \leq 4$ of absorbed hydrogen. The filling of tetrahedral sites in agreement with an empirical geometrical model gives rise to successive phases as α -solid solution, a cubic hydride, and finally a rhombohedral hydride. In the latter case the distortion must be related to the large magnetostrictive potential of the alloys. The schema of filling the sites by hydrogen has been analyzed using neutron diffraction. It is in perfect agreement with the different behavior of the magnetic species as measured by magnetic experiments, NMR, and ^{57}Fe Mössbauer spectroscopy. © 1987 Academic Press, Inc.

Les diagrammes de phases $ErFe_2H_x$ et $TbFe_2H_x$ sont très similaires dans le domaine de composition $0 \leq x \leq 4$. Un modèle géométrique empirique a été utilisé pour décrire les transformations successives: -phase α (solution solide), un hydrure défini cubique, et enfin l'hydrure de symétrie rhomboédrique. Dans ce cas la distorsion de réseau est facilitée par les forces magnétostrictives des matériaux de base. Le schéma d'occupation des sites par l'hydrogène a été déterminé par diffraction neutronique. Il est tout à fait cohérent avec l'évolution différente des espèces magnétiques que révèlent les mesures magnétiques, la RMN, et l'effet Mössbauer (^{57}Fe). © 1987 Academic Press, Inc.

1. Introduction

Les composés AB_2 de type phase de LAVES, alliant un métal de terre rare A et un métal de transition B sont très nombreux. Ils présentent généralement de fortes capacités à absorber l'hydrogène.

¹ Nouvelle adresse: CILAS Alcatel, Route de Nozay—91460 Marcoussis. CNRS: Centre National de la Recherche Scientifique, USTMG: Université Scientifique, Technique et Médicale de Grenoble, MDIH: Magnétisme et Diffusion par Interactions Hyperfines, CENG: Centre d'Etudes Nucléaires de Grenoble.

Celui-ci se localise majoritairement dans les sites tétraédriques A_2B_2 , qui sont aussi les plus riches en métal de terre rare. Les propriétés magnétiques de ces alliages sont assez fortement modifiées à l'hydruration.

Déjà de nombreuses études ont porté sur les composés au fer ($B = Fe$) et plus particulièrement sur les formes cubiques dérivant du type C15, comme $ErFe_2H_x$ (1 à 10). Souvent les mesures magnétiques donnent des résultats quelque peu dispersés, les diagrammes d'équilibre faisant apparaître une série de plateaux rapprochés en compo-

tion (4, 6). Les études par diffraction neutronique suggèrent que la structure magnétique pourrait être, dans certains cas, non simplement ferrimagnétique entre les spins de terre rare et ceux du fer (2-7).

Par ailleurs, très peu de compositions riches en hydrogène, là où une distorsion rhomboédrique apparaît, ont été étudiées.

Dans ce présent travail, les résultats d'analyses structurales et magnétiques réalisées de part d'autre de la transformation cubique \rightleftharpoons rhomboédrique, sont confrontés pour $Ln = Tb, Er$, aux résultats obtenus par diffraction neutronique, résonance magnétique nucléaire (^{159}Tb , ^{167}Er), et spectroscopie Mössbauer (^{57}Fe).

2. Préparation et contrôle des échantillons

Les alliages $LnFe_2$ ($Ln = Tb, Er$) sont préparés à partir des éléments de pureté 3N par la technique du creuset froid, dans un four à induction HF. Après trempe et recuit, les clichés de contrôle par diffraction X ne laissent apparaître qu'une phase unique.

Les pressions d'équilibre des systèmes $LnFe_2$ -H sont assez précisément connues grâce aux travaux de Kierstead (4, 6). Il apparaît que les hydrures $LnFe_2H_x$ avec $x \geq 2$ sont généralement instables à la température et la pression ambiante. La réaction à l'hydruration, dont l'exothermicité se situe entre celle des métaux de terre rare et celle des hydrures réversibles, doit être modérée. Aussi de nombreuses préparations ont été nécessaires pour obtenir des échantillons monophasés, bien cristallisés ou non demixés. La masse du lingotin mis à réagir sous hydrogène est comprise entre 1 et 2 g, afin d'éviter toute inhomogénéité ultérieure. Deux méthodes de préparation des hydrures ont été mises en oeuvre. Pour les compositions les moins riches en hydrogène, la formule désirée a été stabilisée dans un ensemble à mesure volumétrique,

l'échantillon ayant été préalablement traité thermiquement sous très basse pression d'hydrogène. Pour les matériaux plus chargés ($x \geq 2$) la formule a pu être stabilisée par une oxydation très superficielle de grains, après application d'une pression d'hydrogène de quelques 10^6 Pa. La composition est définie par mesure volumétrique et plus précisément encore par double pesée. L'usage d'une thermobalance a également permis de stabiliser une composition intermédiaire en partant de la concentration maximale obtenue par la méthode précédente (9).

3. Diagramme de phase $LnFe_2H$ et schéma d'occupation des sites tétraédriques ($Ln = Tb, Er$)

3.1. Evolution des paramètres de maille

Les Figs. 1a (Er) et 1b (Tb) permettent de relier le taux d'absorption en hydrogène au paramètre de la maille cristalline. Les variations de $a(x)$ sont très semblables, et dans le cas de $ErFe_2H_x$, on retrouve les caractéristiques du diagramme d'équilibre (6). Pour $0,3 \leq x \leq 1,2$, les échantillons sont systématiquement diphasés, là où il existe un large plateau d'équilibre. Pour $1,2 \leq x \leq 3,2$ l'évolution du paramètre est quasi-linéaire avec x , et $\Delta V/H \approx 3,2 \cdot 10^6$ pm³/H est voisin de la valeur moyenne observée dans les hydrures intermétalliques (11, 12). Au delà de $x \approx 3,2$ le paramètre de maille reste pratiquement constant, la plupart des échantillons présentent alors une distorsion rhomboédrique ($\alpha \approx 91,2^\circ$). Il faut signaler l'aspect métastable du passage de la structure cubique à une structure rhomboédrique, qui dépend sans doute de la méthode de préparation (13).

Notons que l'échantillon ultérieurement étudié par diffraction neutronique n'a pas exactement la composition mesurée ($x = 3,3$). L'analyse radiocristallographique a permis d'identifier 7% environ d'oxydes

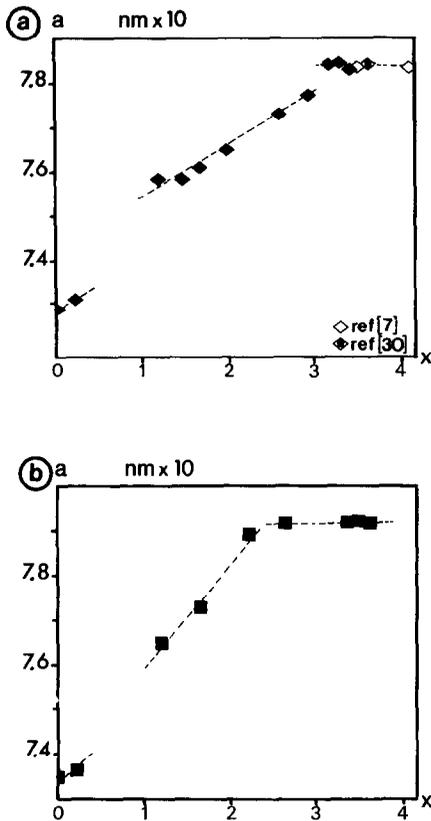


FIG. 1. Evolution avec le taux d'hydrogène x , du paramètre de la maille. (a) dans le système $ErFe_2H_x$, (b) dans le système $TbFe_2H_x$. La distorsion cubique \rightarrow rhomboédrique se traduit par une transition brutale puisque l'expansion linéaire du paramètre $a(x)$ fait place à un plateau, c'est alors probablement l'angle du rhomboèdre qui traduit les effets élastiques de l'augmentation du taux d'hydrogène. Les symboles pleins sont ceux de nos mesures.

($Er_2O_3-Fe_2O_3$) ramenant la composition de l'hydrure à $ErFe_2H \approx 3,6$. Cette oxydation résulterait de la passivation superficielle nécessaire à la stabilisation des hydrures les plus chargés. Le diagramme $a(x)$ obtenu avec le système $TbFe_2$, quoique moins échantillonné est tout à fait comparable au précédent, mais la distorsion rhomboédrique apparaît à plus basse concentration. Rappelons que l'alliage $TbFe_2$ est très magnétostrictif et sa maille cristalline s'allonge selon [III] avec $\alpha \approx 89^\circ 4$ (14). En fait,

dans le cas des hydrures, la distorsion est une contraction selon [III] avec $\alpha = 91^\circ 3$ pour $TbFe_2H_{2,65}$ (9, 15).

3.2. Schéma d'occupation des sites tétraédriques

En considérant les critères stériques: d_{H-H}^{\min} (distance hydrogène-hydrogène) $\approx 2,1 \cdot 10^2$ pm, r_{inscr}^{\min} (rayon de la sphère d'insertion) $\approx 0,4 \cdot 10^2$ pm et $\Delta V/\Delta H \approx 2,9 \cdot 10^6$ pm³/H, Westlake (11 et 12) est capable de prédire la composition et les sites occupés dans un grand nombre d'hydrures de phases de LAVES. Bien que les hydrures contenant des terres rares présentent des enthalpies de formation assez élevées, ils se comportent de façon analogue aux matériaux (à base d'éléments 3d et 4d) étudiés par Westlake.

Comme dans (11, 12) nous avons tout d'abord utilisé les rayons atomiques compilés par Teatum (16), la construction géométrique alors réalisée conduit au résultat absurde suivant: l'hydrogène ne pourrait être absorbé dans $LnFe_2$ qu'à partir d'une transition du premier ordre avec au minimum $x \approx 1,5$ si $Ln = Tb$ et $x \approx 2,1$ si $Ln = Er$. Les sites thermodynamiquement plus favorables, Ln_2Fe_2 , ne seraient pas occupés en premier.

Le schéma géométrique devient réaliste lorsque l'on prend les demi-distances $Ln-Ln$ et $Fe-Fe$ calculées dans l'alliage, comme mesures des rayons atomiques (Tableau I).

Les Figs. 2a et 2b illustrent la construction géométrique définie à partir de chacune des deux hypothèses de rayons atomiques pour $Ln = Er$. Néanmoins, un modèle d'occupation statistique ne tenant pas compte des affinités chimiques, ni de l'entropie de configuration, resterait à ce stade encore incomplet. En effet dès $x = 2$, tous les sites $LnFe_3$ deviendraient accessibles et assureraient le remplissage du cristal à la composition expérimentale maximale.

Une indication sur la stabilité relative des

TABLEAU I
 COUPLES DE SITES (OCCUPÉS PAR L'HYDROGÈNE) AUTORISÉS ($d_{H-H} > 2,1 \cdot 10^2$ PM) EN FONCTION DE LA
 COMPOSITION, DES SYSTÈMES $ErFe_2H_x$ (FIG. 2b) ET $TbFe_2H_x$ ^a

Couples de sites autorisés	$ErFe_2H_x$		$TbFe_2H_x$	
	Intervalle de composition x	Intervalle de paramètre (10^2 pm) de la maille	Intervalle de composition x	Intervalle de paramètre (10^2 pm) de la maille
Régime de la phase α	$x < 0,5$	7,292–7,34	$x < 0,3$	7,355–7,4
(2222) ⁶	0,5–1,0	7,34–7,588	0,3–0,76	7,4–7,533
{ (2222) ⁶ (1313) ² (2213) ⁴	1,0–1,8	7,588–7,62	0,76–1,0	7,533–7,62
{ (2222) ⁶ (1313) ¹ (2213) ⁴	1,8–2,1	7,62–7,65	1,0–1,3	7,62–7,64
{ (2222) ⁵ (1313) ¹ (2213) ⁴	2,1–3,3	7,65–7,838	1,3–2,0	7,64–7,825
{ (2222) ⁵ (1313) ¹ (2213) ³	3,3–4,0	≈ 7,88	2,0–3,8	7,825–7,945

^a Le chiffre n en indice supérieur indique le $n^{\text{ième}}$ voisinage du type de couple de sites: (2222)⁶ désigne le couple de site ($Er_2Fe_2-Er_2Fe_2$) en 6^{ème} voisinage dont la distance est d_{2222}^6 , (2213)¹ désigne le couple ($Er_2Fe_2-ErFe_3$) en premier voisinage à la distance d_{2213}^1

sites est fournie par la méthode de Shaltiel (3). Dans ce cas $\frac{1}{3}$ des sites A_2B_2 seraient occupés, i.e., la formule $ErFe_2H_{=4}$, avant que les sites AB_3 n'interviennent. Plus récemment Riesterer (17) a montré que cette hiérarchie dans les chaleurs de formation calculée selon Miedema (18) était extrême. Il substitue à la notion de chaleur de formation celle de chaleur de solution, qui dans le domaine des grandes concentrations diminue l'écart entre les deux types de sites invoqués.

En revenant au modèle géométrique, les valeurs du Tableau II ont été recalculées en considérant l'occupation préférentielle des sites Ln_2Fe_2 et la distance minimale d'approche $d_{H-H} \approx 2,1 \cdot 10^2$ pm. La pression de dissociation de l'hydruire augmente fortement vers $x \approx 3,3$ et les propriétés magnétiques sont très affectées vers cette concen-

tration (partie 4). Au vu du Tableau II, il est raisonnable de considérer le remplissage progressif des sites $Er-Fe_3$ à partir de $x \approx 3,3$ seulement. La distorsion rhomboédrique intervenant à cette concentration serait à relier à la symétrie ponctuelle $\bar{3}m$ de ce site AB_3 et bien sûr à la striction possible du matériau selon l'axe [III]. Pour le cas de $TbFe_2H_x$, on peut noter que les sites $LnFe_3$ sont autorisés relativement plus tôt que dans $ErFe_2H_x$ (Tableau II). Pour le même schéma d'attractivité chimique des sites, il apparaît logique d'occuper les tétraèdres $TbFe_3$ dès $x \approx 2,4$, où l'on constate effectivement la distorsion cristallographique.

Si dans la maille cubique C15 il est normal de considérer comme statistique l'occupation des sites tétraédriques de même symétrie ponctuelle, alors dans la phase distordue il n'en est probablement plus de

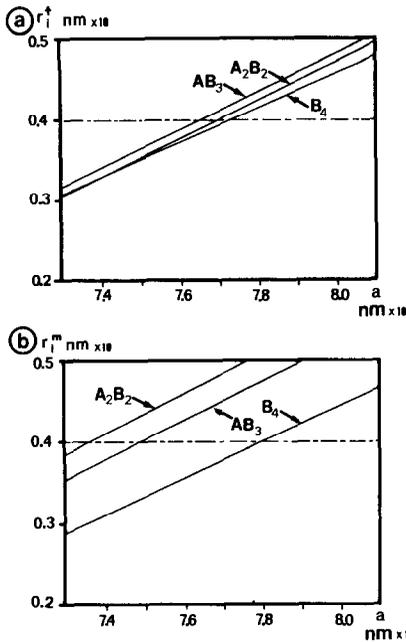


FIG. 2. Calcul du paramètre a de la maille correspondant à l'occupation progressive des sites tétraédriques dès que leur rayon d'insertion est $\geq 0,04$ nm. Ces constructions géométriques selon Westlake (11, 12) sont réalisées en utilisant les rayons atomiques r_i^{\dagger} tabulés (16)—(a) et en utilisant les rayons atomiques r_i^m mesurés dans l'alliage, (b), pour la série $ErFe_2H_x$. Le schéma est semblable avec la série $TbFe_2H_x$. Ces figures illustrent bien la difficulté à définir la notion de rayon atomique de la terre rare dans les alliages LnT_2 , ainsi que le critère de stabilité des phases de LAVES r_{Ln}/r_T selon la forme C14, C15, ou C36.

même. Il faudra tenir compte de la levée de dégénérescence imposée par l'abaissement de symétrie.

4. Evolution des propriétés magnétiques de $ErFe_2H_x$ et $TbFe_2H_x$

4.1. Mesures d'aimantation

Les mesures d'aimantation en fonction de la température sous champ appliqué de 40 kOe ont montré une différence de comportement pour les deux séries de composés. Dans le cas de $ErFe_2H_x$, les courbes présentent un point de compensation bien

défini et la température de compensation correspondante décroît de façon continue avec la concentration en hydrogène. Les composés à base de terbium par contre ne présentent pas de température de compensation. Si l'on admet que l'échange $Ln-Fe$ prédomine et qu'il reste constant pour $T < T_{comp}$, un ajustement des courbes avec une fonction de Brillouin donne une bonne estimation du champ moléculaire H_m subi par la terre rare. La variation de ce champ en fonction de la concentration en hydrogène est représentée sur la Fig. 3. Dans les deux cas, on peut considérer que si la température T_{comp} est suffisamment élevée pour approcher la fonction de Brillouin par une loi de Curie, on peut écrire:

$$T_{comp} = \frac{g^2 \mu_B^2 J(J+1)}{6k_B \mu_{Fe}} H_m + \theta_p(LnNi_2)$$

où θ_p est la température de Curie paramagnétique (du sous réseau Ln , seul magnétique) dans $LnNi_2$ composé isostruc-

TABLEAU II
VALEURS SEUIL DE DÉBLOQUAGE DES SITES DANS $ErFe_2H_x$ ET $TbFe_2H_x$ CONFORMÉMENT AU MODÈLE UTILISÉ POUR LA FIG. 2b^a

Distance	$ErFe_2H_x$		$TbFe_2H_x$	
	x seuil	paramètre seuil (10^2 pm)	x seuil	paramètre seuil (10^2 pm)
d_{0404}^1				
d_{2222}^6				
d_{1313}^3				
d_{1313}^2				
d_{1313}^1	1,8	7,615	1,25	7,620
d_{2222}^5	2,1	7,655	1,30	7,640
d_{2213}^3	3,3	7,815	2,00	7,825
d_{2222}^4	>4	7,945	2,40	7,945
d_{2222}^3	>4	7,990	2,60	8,005
d_{2222}^2				
d_{2222}^1				
d_{2213}^2				
d_{2213}^1				

^a Les notations des couples et des sites sont celles du Tableau I.

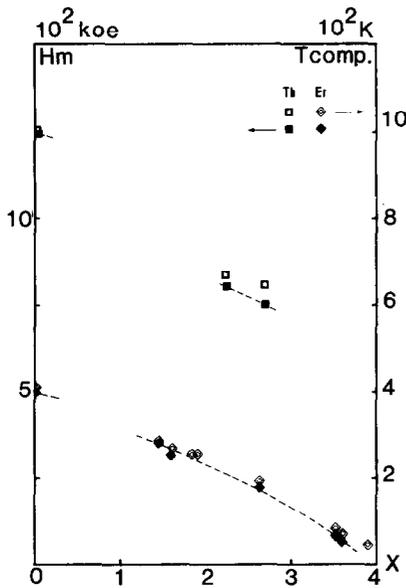


FIG. 3. Evolution avec le taux d'hydrogène x , du champ moléculaire H_m calculé sur le site de terre rare et de la température de compensation T_{comp} .

tural (19). Cette relation que est bien vérifiée dans le cas de l'erbium, confirme la non-existence du point de compensation avec le terbium.

Les courbes d'aimantation pour des champs appliqués de 0 à 150 kOe ne présentent pas de phénomène de saturation dans les deux séries isotopes. Aux faibles concentrations en hydrogène, la susceptibilité superposée est assez faible ($\approx 10^{-3} \mu_B/kOe$) et elle correspondrait à la polarisation de la bande de conduction. Au delà du seuil de $x = 3$ où les phases commencent à être distordues, cette susceptibilité superposée augmente ($\approx 2 \cdot 10^{-2} \mu_B/kOe$) indiquant une déviation possible des moments par rapport à l'alignement ferrimagnétique. L'extrapolation à $H \rightarrow 0$ de l'aimantation depuis les hauts champs qui est reportée sur la Fig. 4 met en évidence le lien qui existe entre changement brusque de la susceptibilité et le passage de la phase cubique à la phase rhomboédrique.

4.2. Interactions hyperfines

Les interactions hyperfines ont été mesurées sur les sites de terre-rares par RMN en champ nul (9, 10, 15) et sur les sites du fer par spectroscopie Mossbauer (21) en fonction de la concentration en hydrogène. L'analyse du champ hyperfin sur le site des terres rares montre, d'une part une décroissance du champ hyperfin transféré provenant des atomes de fer H_N^{Fe} en fonction de la composition x et représentée sur la Fig. 5a, d'autre part un comportement différent du moment J_z de la terre rare dans les composés à base d'erbium et de terbium (Fig. 5b). La décroissance de H_N^{Fe} en fonction de x montre l'effet de l'augmentation des distances entre atomes de terre rare et atomes de fer, et ses conséquences brutales sur l'échange $Ln-Fe$ par le biais des orbitales $3d-5d$.

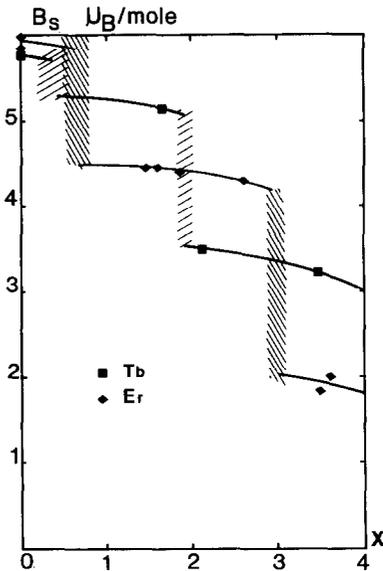


FIG. 4. Extrapolation de l'aimantation à $H \rightarrow 0$ depuis les hauts champs, mesurée dans les deux systèmes $LnFe_2H_x$, $Ln = Tb, Er$, en fonction du taux d'hydrogène x . La susceptibilité superposée ainsi définie montre ainsi que dans la Fig. 1 la brutalité de la distorsion rhomboédrique. On observe une transition aux faibles concentrations en hydrogène et une seconde au passage cubique-rhomboédrique.

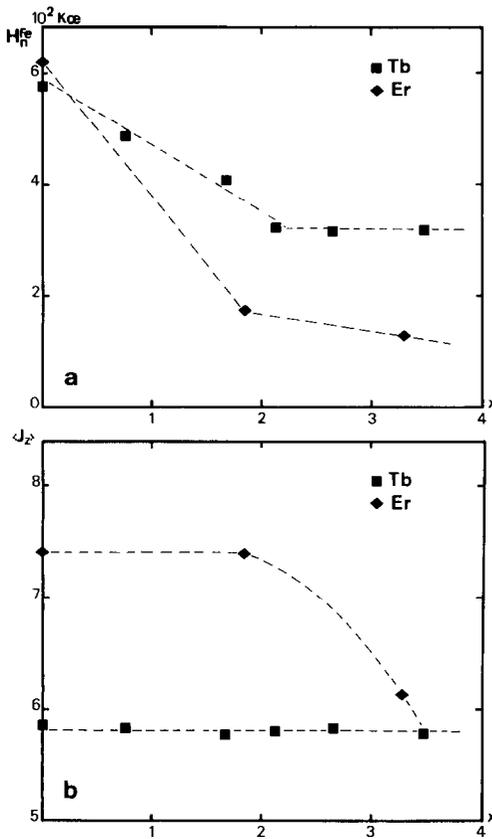


FIG. 5. Décroissance du champ hyperfin transféré H_N^{Fe} du fer sur la terre rare—(a) et du moment J_2 de la terre rare, (b) dans les composés ErFe_2H_x (9, 10) et TbFe_2H_x (9, 15).

Le comportement différent des moments des terres rares (chute du moment de l'erbium pour $x > 2,6$) est une conséquence des différences de champ moléculaire $H_m(\text{Er})$ et $H_m(\text{Tb})$ reporté sur la Fig. 4.

La spectroscopie Mössbauer du ^{57}Fe réalisée dans les deux familles de composés (21, 22) à 4,2K pour $1,45 \leq x \leq 2$, révèle deux sous spectres qui sont indépendants de la terre rare. Ceci est tout à fait cohérent avec la forte décroissance des composantes isotrope et anisotrope du champ hyperfin transféré à partir des terres rares (le champ réciproque de H_N^{Fe} mesuré par RMN). Le site I caractérisé par le champ hyperfin le

plus élevé, par des raies fines et un faible déplacement isomérique, correspond aux atomes de fer entourés par un atome d'hydrogène. Le site II, caractérisé par un champ hyperfin plus faible, des raies larges et un déplacement isomérique plus important, correspond aux atomes de fer entourés par deux atomes hydrogène. La proportion de ces sites augmente en effet avec x . Aux concentrations plus importantes $2 \leq x \leq 3$ et à 4,2 K la variation du déplacement isomérique montre que les atomes de fer sont entourés par deux ou trois atomes hydrogène, comme le prévoyait le modèle géométrique développé au paragraphe 3.2. Enfin à $T > 200$ K la diffusion de l'hydrogène transforme le spectre compliqué observé à 4,2 K en un simple spectre Zeeman.

5. Etude par diffraction neutronique de $\text{ErFe}_2\text{H}_{x \approx 3.6}$

5.1. Localisation de l'hydrogène

Une série de diagrammes a été enregistrée à 3, 40, 90, 200 K ($T < T_c$) et 300 K ($T > T_c \approx 287$ K sous $H = 3$ kOe) en utilisant le multicompteur du réacteur SILOE (Centre d'Etudes Nucléaires de Grenoble) à la longueur d'onde $\lambda = 1,336 \cdot 10^2$ pm. L'échantillon avait été préparé en une opération unique pour assurer son homogénéité. Il avait une masse voisine de 1 g, cependant grâce à l'excellente résolution de l'appareillage neutronique, un temps de comptage de l'ordre de 6 hr par spectre a assuré une statistique correcte. La Fig. 6 montre les diffractogrammes enregistrés à 3 et 300 K respectivement. Entre ces deux températures l'évolution de la maille est faible:

$$\Delta a \approx 0,5 \text{ pm} \quad \text{et} \quad \Delta \alpha \approx -0,1^\circ.$$

Il lui correspond une dilatation selon [III], comme celle attribuée à la magnétostriction dans TbFe_2 (14).

La détermination de la distribution des

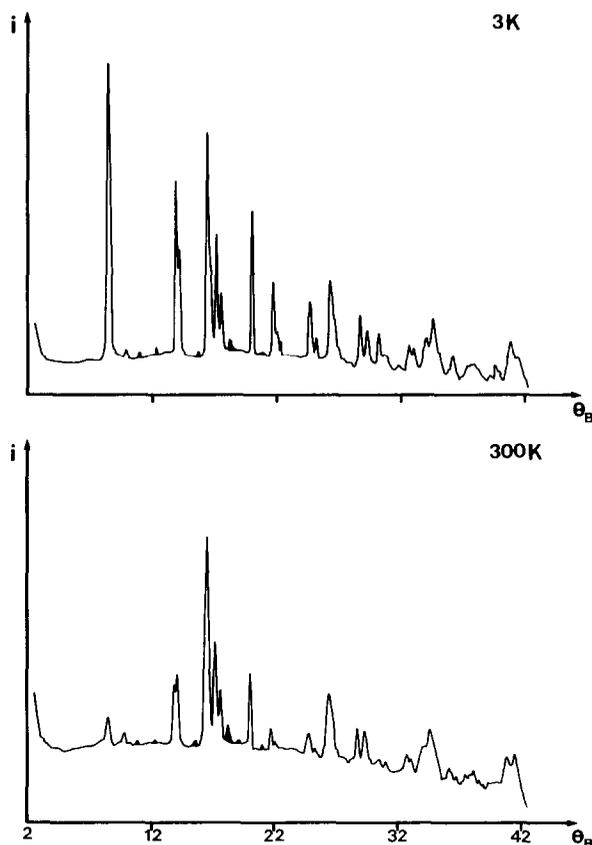


FIG. 6. Diffractogrammes neutroniques enregistrés à 3 et 300 K sur $\text{ErFe}_2\text{H}_{3.6}$. Les contributions magnétiques importantes mesurées à basse température illustrent bien la symétrie rhomboédrique de la structure magnétique.

atomes d'hydrogène a été faite à partir du diagramme paramagnétique obtenu à 300 K. Si dans l'hydrure cubique ($x < 3$) la distribution est statistique sur chaque type de sites, en accord avec les prédictions (3, 11, 12), dans le cas du réseau distordu nous avons recherché un certain degré d'ordre des atomes d'hydrogène sur chacun des sites Er_2Fe_2 d'une part et ErFe_3 d'autre part.

Aucune raie de surstructure n'apparaissant, nous avons envisagé la symétrie $R\bar{3}m$. Ce groupe a été précédemment proposé pour traduire l'abaissement de symétrie $C \rightarrow R$ consécutif à l'hydruration de certaines phases de LAVES cubiques (C) (23).

C'est aussi le groupe d'espace de TbFe_2 distordu (14).

La maille (R1) est simple:

$$a_{(R1)} \approx a_{(C)}\sqrt{2}/2, \quad \alpha_{(R1)} \approx 60^\circ$$

et les sites Er_2Fe_2 et ErFe_3 se découpent en 3 et 2 sous-sites respectivement (Tableau III).

Aucune solution satisfaisante n'a pu cependant être affinée à partir d'un modèle construit sur cette maille, pour approcher les intensités de Bragg expérimentales (Facteur de confiance $R \geq 0,55$). Dans l'étude topologique (23), une maille rhomboédrique multiple (R3) est également suggérée:

TABLEAU V
DISTANCES INTERATOMIQUES CALCULÉES DANS $\text{ErFe}_2\text{H}_{x=3,6}$ A PARTIR DES VALEURS
DU TABLEAU IV^a

	Er1	Er2	Fe1	Fe2	Fe3	Fe4	H1	H2	H3	H4
Er1	/	3,40	/	3,26	3,20	3,22	3,51	{2,09 2,96	/	3,20
Er2		{3,32 3,49	3,22	3,29	{3,15 3,29	{3,01 3,13 3,50	{2,06 2,90	2,59	{2,00 2,05 3,44	{2,17 3,23
Fe1			/	/	/	2,38	3,25	/	2,92	/
Fe2				/	2,74	3,10	3,21	{3,20 3,23	3,14	1,58
Fe3					2,65	3,10	3,46	{1,57 3,22	{2,03 3,14	{1,93 3,01 3,31
Fe4						2,40	{1,73 3,07	3,37	{1,74 3,27	2,16
H1							2,67	3,18	{3,22 3,43 3,45	{1,97 3,05
H2								{2,11 2,99	2,56	{2,91 3,04 3,25
H3									{2,16 2,31 3,05	{2,10 2,26 2,91 3,07
H4										{2,02 2,42 3,10 3,15

^a Seules les distances inférieures à $3,5 \cdot 10^2$ pm sont reportées (les incertitudes relatives sont environ de 2 à $3 \cdot 10^{-2}$).

accord avec la symétrie rhomboédrique et le sens de la distorsion ($\alpha > 90^\circ$). L'ordre et l'évolution de la symétrie, avec le remplissage en hydrogène, doivent s'expliquer par les propriétés magnétostrictives observées dans certains systèmes LnFe_2 (14).

5.2. Ordre magnétique de $\text{ErFe}_2\text{H}_{x=3,6}$

Les diffractogrammes enregistrés entre 200 et 3 K montrent l'apparition de contributions magnétiques importantes sur une bonne partie des raies. Par exemple (III) est une raie magnétiquement intense alors que (II) est quasi nulle: l'axe de facile aimantation est selon [III]. Dans la série d'affine-

ments relatifs aux données expérimentales mesurées à 3, 40, 90 et 200 K chacun des six sites magnétiques de la maille rhomboédrique (2 Er et 4 Fe) ont été considérés comme indépendants a priori. Cependant les atomes d'erbium, ainsi que les atomes de fer en 1b et 3d d'une part, et en 6f et 6h d'autre part sont trouvés porteurs de moments identiques, respectivement. Dans la suite nous ne considérons que 3 types de porteurs de moment: Er, Fe (1b et 3d), Fe (6f et 6h). En outre, les affinements montrent que toutes les configurations de symétrie ternaire obtenues en libérant les spins de la direction [III] ("fanning") ne sont per-

mises qu'avec une déviation minimale (non significative) à la colinéarité.

Dans le Tableau VI les valeurs des moments sont données en fonction de la température. Le couplage Er-Fe est "normalement" négatif respectant la règle de Russell-Saunders. La structure magnétique est donc ferrimagnétique, colinéaire selon [III] avec deux types de sous-réseaux (Er et Fe) ayant une évolution thermique magnétique distincte. Dans l'approximation de la structure cubique C15 ($\alpha = 90^\circ$), on peut montrer que les contributions magnétiques aux différents facteurs de structure sont ou mixtes (ex: (III)), ou ne dépendent que de $\langle \mu_{Fe} \rangle$ (ex: (222)) ou enfin ne dépendent que de μ_{Er} (ex: (220)). Sur la Fig. 7 sont reportées les intensités des différentes raies caractérisant, dans le cadre de cette approximation, l'évolution thermique du magnétisme des sous réseaux. De l'expression $\mu_{Er} - 2\langle \mu_{Fe} \rangle$, on peut déduire le point de compensation à 80 K environ, en accord avec la détermination faite par la mesure d'aimantation $T_{comp} \approx 85$ K (9).

6. Discussion

Les isothermes de désorption du système $ErFe_2H_x$ mesurés par Kierstead *et al.* (4) font clairement apparaître plusieurs états d'équilibre. Nos études cristallographiques (paramètre de maille, schéma d'occu-

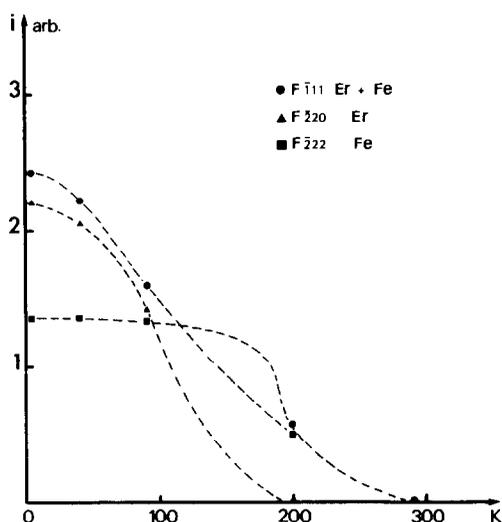


FIG. 7. Intensités magnétiques mesurées par diffraction neutronique de trois réflexions caractéristiques des sous-réseaux Er et Fe. Leurs évolutions thermiques sont très différentes. Elles montrent la dépolarisation rapide du site de terre rare avec la température. Elle peut être liée à la dynamique de l'hydrogène (21), et par ailleurs ces courbes confirment la température de compensation du système ferrimagnétique.

pation des sites, localisation par diffraction neutronique) réalisées tant sur le système $ErFe_2H_x$, que sur le système $TbFe_2H_x$ confirment tout à fait ces transformations et les différentes phases caractéristiques des deux systèmes isotopes. Les mesures physiques (magnétiques, RMN des noyaux Ln , diffraction des neutrons, spectroscopie Mössbauer ^{57}Fe . . .) révélant un comportement des paramètres mesurés tout à fait cohérent avec l'évolution en fonction de x des deux diagrammes de phase. Dans la série Ln, T_z (T métal de transition) on peut constater le comportement "anormal" des composés de fer à savoir la diminution de la température d'ordre avec la concentration en fer, contrairement aux composés contenant Co et Ni. Si sur le plan fondamental la nature des couplages magnétiques dans Ln, T_z et plus particulièrement dans $Ln Fe_2$, n'est pas clairement établie, on peut tenir compte de deux contributions majeures. L'une est directe et sensible à la dis-

TABLEAU VI

VALEURS DES MOMENTS MAGNÉTIQUES CALCULÉS DANS $ErFe_2H_{x=3,6}$ SUR LES TROIS TYPES DE SITES Er, Fe (1b ET 3d), Fe (6f ET 6h) ET REPORTÉS EN FONCTION DE LA TEMPÉRATURE

Atome	Moment (μ_B)			
	3 K	40 K	90 K	200 K
Er1, Er2	5,7 (3)	5,4 (4)	3,3 ₅ (5)	0,4 (5)
Fe1, Fe2	2,8 (2)	2,6 (2)	2,5 (3)	\
Fe3, Fe4	2,1 (2)	2,0 ₅ (2)	1,3 (3)	2,1 (4)
				/

tance Fe–Fe, l'autre est à plus longue portée et proportionnelle au facteur de de Gennes, elle soutient l'importance des interactions Ln–Fe.

L'effet de l'hydrogène agissant comme une "pression" négative (augmentation des distances Fe–Fe) provoque un effet quasi-comparable, au signe près, à celle d'une pression hydrostatique (1, 24, à 28): ce premier effet contribue donc à la réduction de T_c avec x . Cependant les mesures des champs transférés tant sur les noyaux ^{167}Er et ^{59}Tb depuis le fer que sur le noyau ^{57}Fe depuis l'erbium, indiquent une sensible diminution de ces grandeurs avec x . Il s'ensuit que le couplage Ln–T semble fortement dépendant des recouvrements orbitaux $3d$ – $5d$ (29) qui diminuent avec x . Ce dernier phénomène aurait tendance à rendre moins opérant le rôle de l'anisotropie de la terre rare. Par ailleurs les mesures spectroscopiques et neutronique mettent en évidence une différenciation des sites de fer selon le nombre et la distance des atomes d'hydrogène. Dans tous les cas les valeurs des moments et champs hyperfins sont au moins égales sinon nettement supérieures aux valeurs respectives mesurées dans l'alliage non hydruré. Lorsque l'occupation des sites Ln_2Fe_2 reste statistique ($x \leq 3$, phase C15 \leftrightarrow spectrosc. ^{57}Fe), ou lorsque la sélectivité des sites Ln_2Fe_2 ($x \approx 3,6 R3m \leftrightarrow$ diff. neutr.) induit la distorsion rhomboédrique, les moments (ou les champs hyperfins) les plus élevés correspondent au plus petit voisinage en hydrogène. L'expansion du réseau favoriserait l'accroissement du moment du fer (diminution des recouvrements orbitaux $3d$), mais l'hybridation $s(\text{H})$ – p , $d(\text{Fe})$ agirait en sens inverse.

L'hydrogène absorbé dans un système binaire LnT_2 peut se révéler une sonde intéressante et ses effets peuvent être utilisés conjointement à ceux de contraintes physiques (P , T , H . . .) pour ce qui est de la modification des interactions magnétiques. Des études plus systématiques des phases

ternaires LnFe_2H_x devront être envisagées et comparées entre elles.

Références

1. K. H. J. BUSCHOW ET R. C. SHERWOOD, *J. Appl. Phys.* **49**, (3), 1480 (1978).
2. W. E. WALLACE, S. K. MALIK, T. TAKESHITA, S. G. SANKAR, ET D. M. GUALTIERI, *J. Appl. Phys.* **49**, (3), 1486 (1978).
3. I. JACOB ET D. SHALTIEL, *J. Less-Common Met.* **65**, 117 (1979).
4. H. A. KIERSTEAD, P. J. VICCARO, G. K. SHENOY, ET B. D. DUNLAP, *J. Less-Common Met.* **66**, 219 (1979).
5. G. E. FISH, J. J. RHYNE, S. G. SANKER, ET W. E. WALLACE, *J. Appl. Phys.* **50**, (3), 2003 (1979).
6. H. A. KIERSTEAD, *J. Less-Common Met.* **70**, 199 (1980).
7. P. J. VICCARO, G. K. SHENOY, B. D. DUNLAP, D. G. WESTLAKE, ET J. F. MILLER, *J. Phys., Coll. C2, Suppl. 3*, **40**, 198 (1979).
8. J. J. RHYNE, G. E. FISH, S. G. SANKAR, W. E. WALLACE, *J. Phys. C* **5**, 209 (1979).
9. T. DE SAXCE, Thèse, Univ. de Grenoble (1984).
10. T. DE SAXCE, Y. BERTHIER, ET D. FRUCHART, *J. Less-Common Met.* **107**, 35 (1985).
11. D. G. WESTLAKE, *J. Less-Common Met.* **90**, 251 (1983).
12. D. G. WESTLAKE, *J. Less-Common Met.* **91**, 275 (1983).
13. K. H. J. BUSCHOW, *Phys. Stat. Sol. B* **86–88**, 79 (1977).
14. A. E. DWIGHT ET C. W. KIMBALL, *Acta Crystallogr. B* **30**, 2791 (1974).
15. Y. BERTHIER, T. DE SAXCE, D. FRUCHART, ET P. VUILLET, *Physica B* **130**, 520 (1985).
16. E. T. TEATUM, K. A. GSCHNEIDER, ET J. T. WABER, Rep. LA-4003, Los Alamos Scientific Laboratory, Los Alamos, NM, (1968).
17. T. RIESTERER, *J. Less-Common Met.* **103**, 219 (1984).
18. A. R. MIEDEMA, K. H. J. BUSCHOW, ET H. H. VAN MAL, *J. Less-Common Met.* **49**, 463 (1976).
19. J. VOIRON, *C. R. Acad. Sci. Paris* **274**, 589 (1972).
20. E. BURZO ET J. LAFOREST, *Int. J. Magn.* **3**, 171 (1972).
21. A. AIT-BAHAMMOU, F. HARTMANN-BOUSTRON, C. MEYER, Y. GROS, ET Y. BERTHIER, "Proc. Int. Conf. on the Appl. of Mossbauer Effect, Leuven (Belgium), 16–20 Sept. (1985).
22. P. VULLIET, *et al.*, to be published.
23. D. P. SHOEMAKER, ET C. B. SHOEMAKER, *J. Less-Common Met.* **68**, 43 (1979).
24. K. H. J. BUSCHOW, M. BROUHA, J. M. W. BIES-TERBOS, ET A. G. DIRKS, *Physica B* **91**, 261 (1977).

25. M. BROUHA ET K. H. J. BUSCHOW, *J. Appl. Phys.* **44**, 1813 (1973).
26. L. R. EDWARDS ET L. C. BARTEL, *Phys. Rev.* **5**, 1064 (1972).
27. S. JAAKKOLA, S. PARVIAINEN, ET S. PENTTILÄ, *J. Phys. F* **13**, 491 (1983).
28. N. D. LAND ET H. EHRENREICH, *Phys. Rev.* **168**, 605 (1968).
29. I. A. CAMPBELL, *J. Phys. F* **2**, 447 (1972).
30. D. M. GUALTIERI, K. S. V. L. NARASIMHAN, ET W. E. WALLACE, *AIP Conf. Proc. Sér.* **34**, 219 (1976).