

## Etude par Spectroscopie XPS du Rôle de l'Hydrogène et de la Température sur la Ségrégation du Cérium dans le Composé Intermetallique CeNi<sub>2</sub>

Atika Roustila <sup>1</sup> et Jacques Chêne <sup>2</sup>

<sup>1</sup> Laboratoire Microstructure et Défauts, Université Mentouri Constantine, 25000, Algérie.

<sup>2</sup> Laboratoire de Physico-Chimie de l'Etat Solide, CNRS UMR 8648, Université Paris-Sud, 91405 Orsay Cedex, France.

**Résumé** – L'étude du rôle de l'hydrogène et de la température sur les propriétés électroniques de la surface du composé intermétallique CeNi<sub>2</sub> a été entreprise par spectroscopie de photoélectrons X. Cette technique a permis de suivre l'évolution des propriétés électroniques, avant et après hydrogénation en phase gazeuse in situ, au cours de différents maintiens en température. Cette étude montre que l'hydrogénation in situ du composé intermétallique CeNi<sub>2</sub> conduit à des résultats similaires à ceux obtenus par hydrogénation cathodique. Des modifications notables dans la structure électronique (niveaux de cœur, densité d'état au niveau de Fermi) ont été observées par photoémission X sur la surface du composé intermétallique CeNi<sub>2</sub> après hydrogénation. Le maintien en température conduit à une décontamination de la surface. La présence d'hydrogène favorise la ségrégation du cérium à température élevée sur la surface de CeNi<sub>2</sub>.

**Abstract** – XPS in situ studies of the effect of hydrogen gas on the superficial segregation of cerium in pure cerium and CeNi<sub>2</sub> intermetallic compound have been performed. XPS allows to follow the changes as a function of temperature in the electronic properties of the surface before and after in situ exposures to gaseous hydrogen. The present study shows that the electronic properties of the surface exposed in situ at room temperature to hydrogen gas are very much like those obtained after a cathodic discharge of hydrogen. Various changes of the electronic structure (core levels, electronic density of states at the Fermi level) have been measured on the surface of both hydrogenated Ce and CeNi<sub>2</sub> massive samples. In situ annealing of the samples with or without a hydrogen partial pressure favors the removing of oxygen atoms from the surface leading to clean surfaces. Moreover the presence of hydrogen favors at high temperature the segregation of cerium on the surface of CeNi<sub>2</sub>.

**Mots clés** : Hydrogène – Température – Propriétés électroniques – Ségrégation – Spectroscopie de photoélectrons X – Hydrogénation in situ.

### 1. INTRODUCTION

L'utilisation des composés intermétalliques terre rare et métal de transition pour le stockage de l'hydrogène s'est largement développée ces dernières années [1,2]. Des études fondamentales ont été entreprises sur ces systèmes afin de déterminer les facteurs morphologiques, thermodynamiques et électroniques, responsables des caractéristiques d'hydrogénation. Nous avons étudié précédemment, par spectroscopie de photoélectrons X (X.P.S.) [3], l'évolution en présence d'hydrogène des propriétés électroniques de la surface du composé intermétallique CeNi<sub>2</sub> hydrogéné ex situ par chargement cathodique.

Le but de ce travail est de suivre l'évolution, en fonction de la température et de la pression partielle d'hydrogène, des spectres XPS obtenus sur le composé CeNi<sub>2</sub> hydrogéné in situ en phase gazeuse, et de les comparer aux résultats obtenus par chargement cathodique.

### 2. MATERIAU ET TECHNIQUE DE CARACTERISATION

#### 2.1. Matériau

Le composé CeNi<sub>2,1</sub> a été élaboré par cofusion dans un creuset de cuivre refroidi, sous vide secondaire. Les éléments constitutifs Ce et Ni, de pureté 99.9% et 99.99%

respectivement, sont soumis à plusieurs fusions, afin d'obtenir une bonne homogénéité. L'alliage est ensuite recuit sous vide à la température de 650°C pendant 30 jours. Le diagramme de diffraction de rayons X révèle la présence de pics caractéristiques de la phase cubique  $CeNi_{2,1}$  avec un paramètre de maille mesuré de 0.7187 nm [4].

## 2.2. Analyse par spectroscopie de photoélectrons (XPS)

Le rayonnement X excitateur est généré par une anode de magnésium ( $h\nu = 1253.6$  eV) ou une anode en aluminium ( $h\nu = 1486.6$  eV). Les spectres XPS ont été enregistrés en mode CAT : l'énergie de passage des électrons dans l'analyseur a été fixée à une valeur constante de 100 eV. La chambre d'analyse de l'appareillage XPS est équipée d'un canon à ions qui permet le nettoyage de la surface de l'échantillon par pulvérisation ionique (ions  $Ar^+$ , 3 keV, 3 mA). La vitesse d'abrasion est de l'ordre de 1 nm/mn [5]. Les durées de décapage ionique sont faibles car nous avons pu constater que cette technique conduisait rapidement à la décomposition de l'hydrure formé en surface par un effet d'abrasion sélective.

Pour étudier l'évolution des propriétés électroniques de la surface, nous avons utilisé un porte échantillon permettant d'imposer à l'échantillon une température constante comprise entre -196 °C et 700 °C. Ce dispositif a l'avantage de limiter la cinétique de désorption de l'hydrogène et la décomposition de l'hydrure aux basses températures et de les favoriser aux températures élevées. Ce qui permet la comparaison sur un même échantillon, de spectres dans les états hydrogéné puis déshydrogéné.

## 3. ROLE DE LA TEMPERATURE SUR LES PROPRIETES ELECTRONIQUES DE LA SURFACE DE $CeNi_2$

Nous avons suivi l'évolution des spectres XPS du nickel et du cérium dans le composé  $CeNi_2$  après maintien à des températures comprises entre 20°C (température ambiante) et 240°C (figure 1), sous ultra-vide dans la chambre de préparation du spectromètre ( $p = 10^{-5}$  Pa).

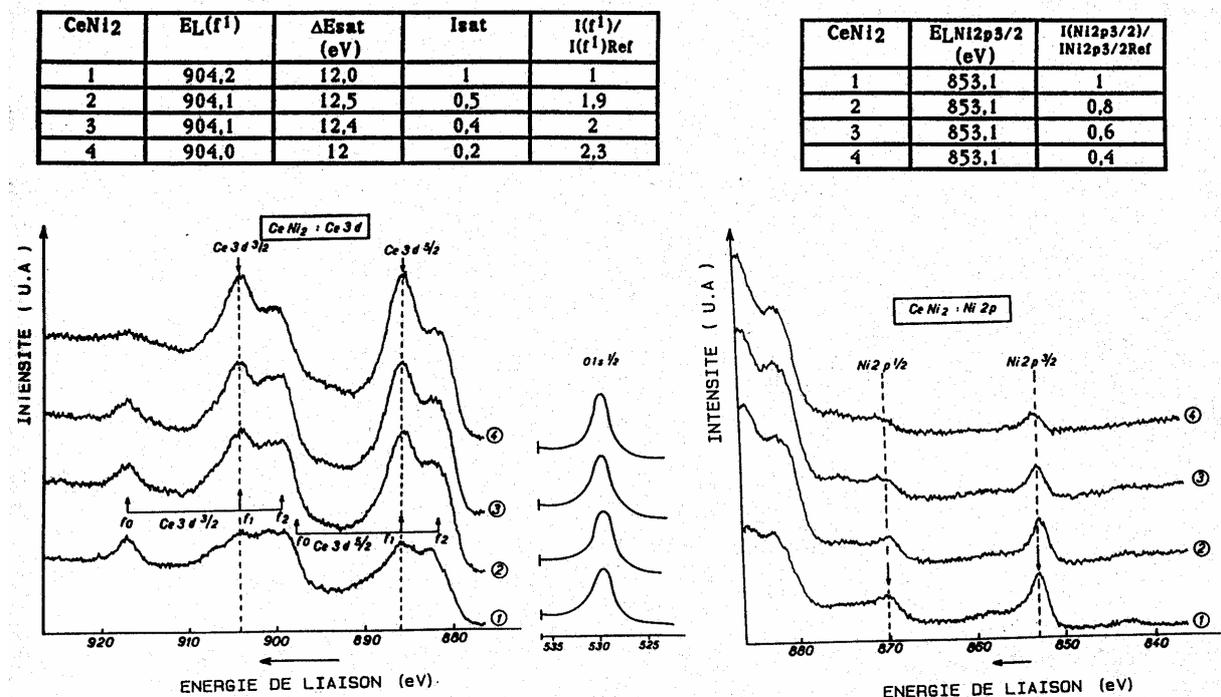


Fig. 1: Rôle de la température (20-240°C) sur les propriétés électroniques de la surface de  $CeNi_2$ . a) Ce 3d, b) Ni 2p. 1-  $CeNi_2 + Ar^+$  15 mn ; 2-  $CeNi_2 + Ar^+$  15 mn + maintien 180°C (60 mn) ; 3- idem + maintien 200°C (60 mn) ; 4- idem + maintien 240°C (60 mn).

L'évolution en fonction de la température des niveaux de cœur Ce3d et des spectres O1s montre une faible décontamination de la surface après un maintien de 60 mn à 180°C. Une faible ségrégation du cérium à la surface est observée à 200°C. A 240°C, la ségrégation du cérium sur la surface apparaît nettement (Tableaux 1a et 1b). Les spectres de photoémission obtenus après un maintien de 60 mn à des températures comprises entre 300°C et 600°C sont reportés sur la figure 2.

CeNi <sub>2</sub>	E <sub>L</sub> (f <sup>1</sup> ) (eV)	ΔE <sub>sat</sub> (eV)	I <sub>sat</sub>	I(f <sup>1</sup> )/I(f <sup>1</sup> ) <sub>Ref</sub>
1	904,2	13,1	1	1
2	904,2	-	0,3	1,7
3	904,2	13	0,7	1,6
4	904,7	12,3	0,5	1,7
5	904,5	-	0,2	1,7

CeNi <sub>2</sub>	E <sub>L</sub> (Ni2p <sub>3/2</sub> ) (eV)	I(Ni2p <sub>3/2</sub> )/I(Ni2p <sub>3/2</sub> ) <sub>Ref</sub>
1	853,1	1
2	853,0	0,4
3	852,9	> 0,3
4	852,9	< 0,3
5	-	< 0,1

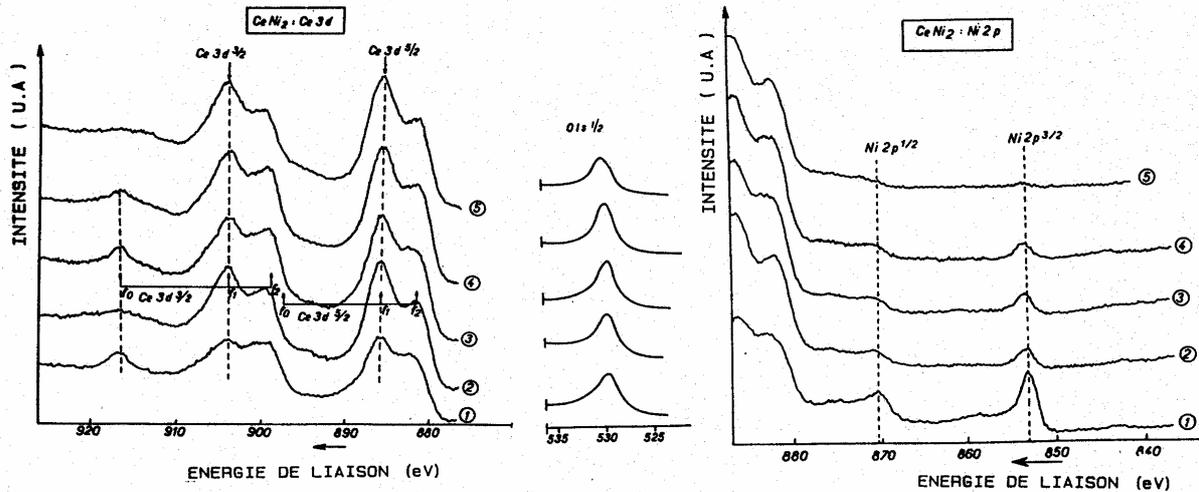


Fig. 2: Rôle de la température (20-600°C) sur les propriétés électroniques de la surface de CeNi<sub>2</sub>. a) Ce 3d, b) Ni 2p. 1- CeNi<sub>2</sub> + Ar<sup>+</sup> 15 mn ; 2- CeNi<sub>2</sub> + Ar<sup>+</sup> 15 mn + maintien 300°C (60 mn) ; 3- idem + maintien 400°C (60 mn) ; 4- idem + maintien 500°C (60 mn) ; 5- idem + maintien 600°C (60 mn).

La ségrégation du cérium sur la surface est bien marquée à 300 et 400°C. A 500°C, la ségrégation du cérium n'est pas complète : le signal du nickel reste observable (Tableau 2a). La disparition du nickel Ni 2p à 600°C indique une intense ségrégation sur toute la surface à cette température (Tableau 2b). Nous notons également sur les spectres des niveaux de cœur Ce 3d, la disparition du satellite Ce 3d<sub>3/2</sub>f<sup>0</sup> lorsque la température augmente. Ceci s'explique par l'enrichissement en Ce de la surface en relation avec le phénomène de ségrégation. En effet, à l'inverse de CeNi<sub>2</sub>, il n'existe pas de pic Ce 3d<sub>3/2</sub>f<sup>0</sup> dans Ce pur [6].

Cette observation est différente de celle faite par d'autres auteurs [7] qui constatent la disparition du pic Ce 3d<sub>3/2</sub>f<sup>0</sup> lorsque la température décroît de 500 K à 100 K, et qu'ils attribuent à un effet de changement de valence de Ce<sup>4+</sup> à Ce<sup>3+</sup> dans un composé CePd<sub>3</sub>.

#### 4. ROLE D'UNE FAIBLE PRESSION D'HYDROGENE

L'évolution des spectres pour des maintiens de 15 mn en présence d'hydrogène (pH<sub>2</sub>=1Pa) à des températures comprises entre 180°C et 240°C est présentée sur la figure 3. Elle traduit d'une part une ségrégation progressive du cérium (Tableaux 3 a et b) et d'autre part des effets propres à l'hydrogène. La comparaison des spectres Ni 2p et Ce 3d des figures 1 et 3 montre que, sous une faible pression d'hydrogène, la ségrégation du cérium n'est

observable qu'au delà de 180°C et que ce phénomène n'est donc pas notablement activé en présence d'hydrogène dans ce domaine de température.

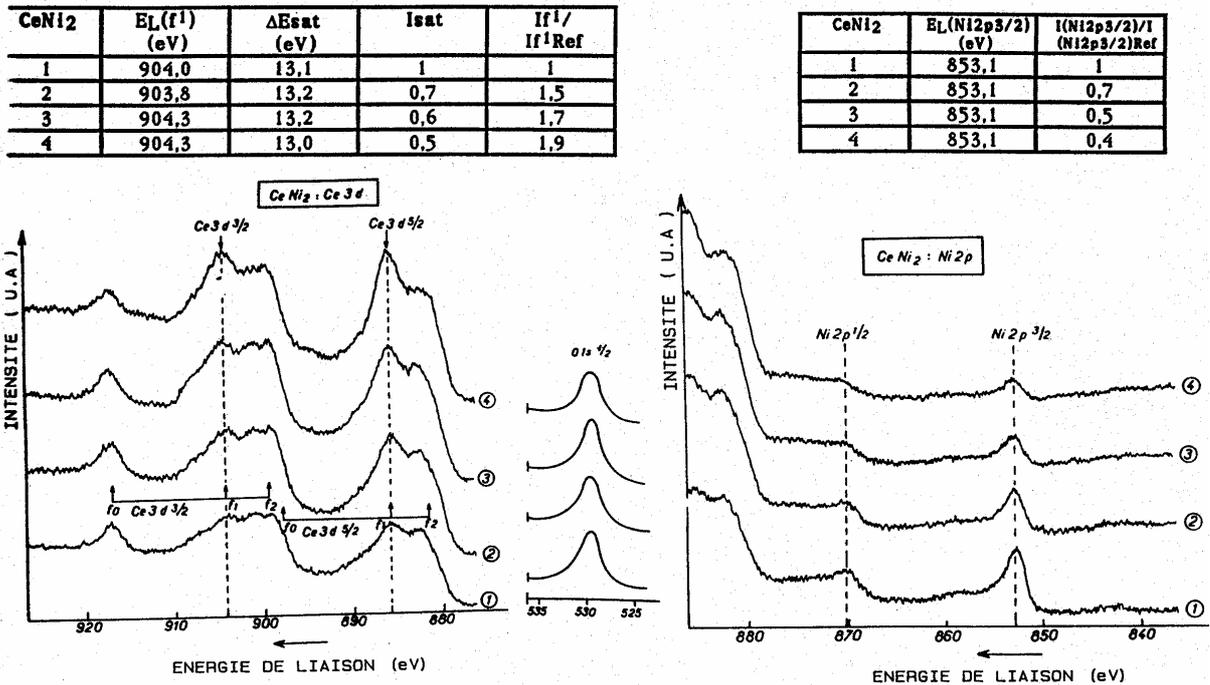


Fig. 3: Rôle de la température (20-240°C) et de l'hydrogène introduit in situ ( $p_{H_2} = 1\text{ Pa}$ ,  $t = 15\text{ mn}$ ) sur les propriétés électroniques de la surface CeNi<sub>2</sub>. a) Ce 3d, b) Ni 2p. 1- CeNi<sub>2</sub> + Ar<sup>+</sup> 15 mn ; 2- CeNi<sub>2</sub> + Ar<sup>+</sup> 15 mn + maintien 180°C (45 mn) sous H<sub>2</sub> (15 mn) ; 3- idem + maintien 200°C (45 mn) sous H<sub>2</sub> (15 mn) ; 4- idem + maintien 240°C (45 mn) sous H<sub>2</sub> (15 mn).

L'évolution des spectres pour des maintiens de 60 mn à des températures comprises entre 300°C et 600°C en présence d'hydrogène est présentée sur la figure 4. Nous constatons une ségrégation importante du cérium (figure 4, courbes 2). Si la surface est exposée à un maintien à 300°C, ensuite à une faible pression d'hydrogène à 25°C, nous observons un effet propre à l'hydrogène contrairement aux observations faites à la température ambiante en l'absence de maintien préalable. L'effet favorable du maintien à 300°C sur l'absorption d'hydrogène dans le composé peut s'expliquer par une décontamination de la surface et/ou la ségrégation de cérium en surface. Les spectres obtenus après un maintien à 600°C sont caractéristiques de la surface du cérium avec la disparition totale du signal Ni (Tableau 4b). Parallèlement, la disparition du phénomène d'hybridation dans les niveaux de cœur Ce 3d, confirme la ségrégation du Ce à la surface de CeNi<sub>2</sub> à cette température (Tableau 4a). Un décapage ionique de la surface pendant 15 à 30 mn ne fait pas réapparaître les pics caractéristiques du nickel; cela indique que la couche superficielle de cérium a une épaisseur nettement supérieure à 10 nm. La comparaison des figures 2 et 4, montre que la ségrégation du cérium est accélérée en présence d'hydrogène. Ce phénomène pourrait avoir pour origine une forte interaction attractive cérium/hydrogène et une distorsion importante du réseau associée à l'absorption d'hydrogène; la combinaison de ces deux effets pourrait accroître la cinétique de ségrégation du cérium vers la surface.

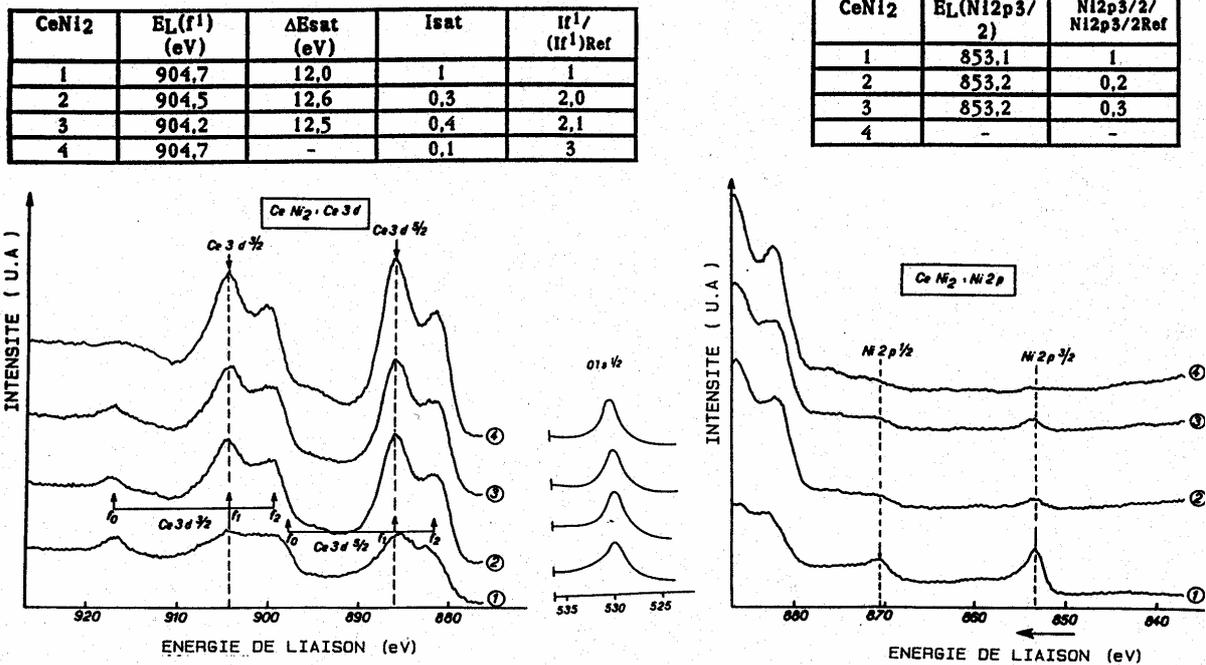


Fig. 4: Rôle de la température (20-600°C) et de l'hydrogène introduit in situ ( $p_{H_2} = 1$  Pa,  $t = 15$  mn) sur les propriétés électroniques de CeNi<sub>2</sub>. a) Ce 3d, b) Ni 2p. 1- CeNi<sub>2</sub> + Ar<sup>+</sup> 15 mn ; 2- CeNi<sub>2</sub> + Ar<sup>+</sup> 15 mn + maintien 300°C (45 mn) sous H<sub>2</sub> (15 mn) ; 3- idem + maintien 400°C (45 mn) sous H<sub>2</sub> (15 mn) ; 4- idem + maintien 600°C (45 mn) sous H<sub>2</sub> (15 mn).

## 5. DISCUSSION

### 5.1. Rôle de la température et des phénomènes de ségrégation en surface

L'évolution des niveaux de CeNi<sub>2</sub> a été suivie pour différents maintiens en température (dans l'intervalle 20°C - 600°C) sous ultra-vide ou sous une faible pression d'hydrogène. Il est important de constater que sous ultra-vide l'augmentation de la température se traduit par une ségrégation du cérium vers la surface. Ce phénomène qui apparaît dès 200°C (figure 1), est très marqué au-delà de 400°C (figure 2). A partir de 560°C le cérium ségrégué recouvre la totalité de la surface. Cela se traduit sur les spectres XPS (figures 2 et 4) par la disparition des raies caractéristiques du nickel et du phénomène d'hybridation habituellement observé sur les niveaux de cœur du cérium dans CeNi<sub>2</sub>. Cette dernière observation est en accord avec l'influence du nickel sur le phénomène d'hybridation dans les composés cérium-nickel [6].

L'exposition de l'échantillon à la température ambiante à une faible pression d'hydrogène ne modifie pas les spectres des niveaux de cœur par rapport à l'état de référence (courbes 2, figure 5). L'absence d'effet de l'hydrogène à 25°C est due à la pollution de la surface qui limite l'absorption d'hydrogène par le composé à cette température.

L'introduction de l'hydrogène in situ à la température ambiante sur une surface ayant subi préalablement un maintien à température élevée conduit en fait à l'hydrogénation du cérium ségrégué en surface. Les spectres XPS obtenus sur CeNi<sub>2</sub> dans ces conditions sont similaires à ceux obtenus sur le cérium (courbes 3, figure 5). L'effet marqué de l'hydrogène (Tableau 5 a) dans ces conditions est comparable à celui observé pour le cérium hydrogéné par chargement cathodique [3]. Nous notons la présence de la structure située à 5 eV en dessous du niveau de Fermi qui correspond à l'interaction hydrogène-cérium, et la diminution de la densité d'états au niveau de Fermi. L'intensité du pic Ce 5p est plus élevée.

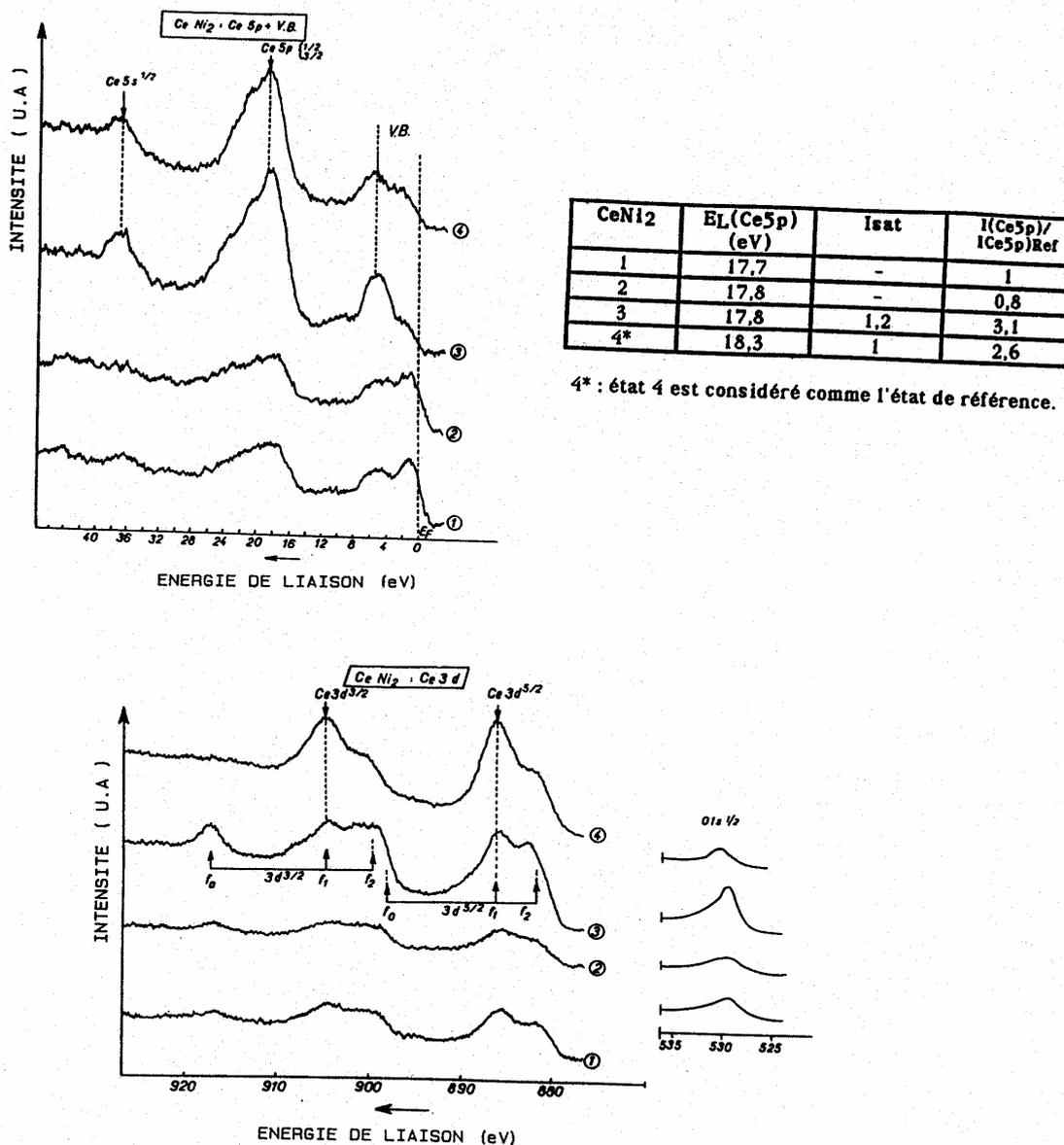


Fig. 5: Rôle de l'hydrogène introduit in situ à la température ambiante sur la surface de  $\text{CeNi}_2$  après un maintien en température. a) Bande de valence + Ce 5p, Ce 3d. 1-  $\text{CeNi}_2 + \text{Ar}^+$  15 mn, 2-  $\text{CeNi}_2 + \text{Ar}^+$  15 mn +  $\text{H}_2$  (30 mn) à  $20^\circ\text{C}$ , 3- Idem + maintien  $560^\circ\text{C}$  (60 mn) sous  $\text{H}_2$  (15mn) +  $\text{Ar}^+$  15 mn +  $\text{H}_2$  (15mn) à  $20^\circ\text{C}$ , 4- Idem + maintien  $560^\circ\text{C}$  (120 mn) sous ultra-vide in situ.

De plus, il est intéressant de noter une forte hybridation des niveaux de cœur du cérium en présence d'hydrogène avec l'augmentation de l'intensité des satellites ( $f^0$ ,  $f^2$ ). Les spectres XPS représentés par les courbes 4 de la figure 5 sont caractéristiques d'un état déshydrogéné. Ils traduisent une décomposition de l'hydrure superficiel  $\text{CeH}_x$  et une désorption de l'hydrogène après maintien in situ sous ultra-vide à la température de  $560^\circ\text{C}$  pendant 120 mn. L'ensemble de ces résultats montre que la formation à température élevée de  $\text{CeH}_2$  à la surface de  $\text{CeNi}_2$  est la conséquence d'une interaction de l'hydrogène avec le cérium ségrégué sur la surface plutôt que d'une décomposition de  $\text{CeNi}_2\text{H}_x$  en  $\text{CeH}_2$  et  $\text{CeNi}_5$  [4,8]. Ce phénomène de ségrégation intervient donc dans le domaine de température ( $180$ - $240^\circ\text{C}$ ) habituellement utilisé pour l'hydrogénation en phase gazeuse de ce composé [8, 9]. Il

explique également les résultats des mesures de diffraction de rayons X réalisés en fonction de la température et du temps d'hydrogénation en phase gazeuse du composé  $\text{CeNi}_2$  [8]. Ces résultats montrent que  $\text{CeNi}_2\text{H}_x$  se décompose en  $\text{CeH}_2$  et  $\text{CeNi}_5$ . En particulier, la mise en évidence d'un hydrure de cérium dès  $90^\circ\text{C}$  et la décroissance progressive du paramètre de maille de  $\text{CeNi}_2\text{H}_x$  sont en bon accord avec ce phénomène de ségrégation.

## 5.2. Rôle de l'hydrogène

L'hydrogénation conduit à l'augmentation des satellites ( $f^0$ ,  $f^2$ ) dans les niveaux 3d du cérium; ce phénomène résulte de l'hybridation des niveaux 4f avec les états de conduction. L'augmentation de l'intensité du satellite  $f^0$  indique que l'hydrogène favorise la valence mixte du cérium avec une augmentation de la configuration  $4f^+$  du cérium ( $4f^05d^2$ ). Ce dernier résultat ne paraît pas en accord avec des travaux précédents.

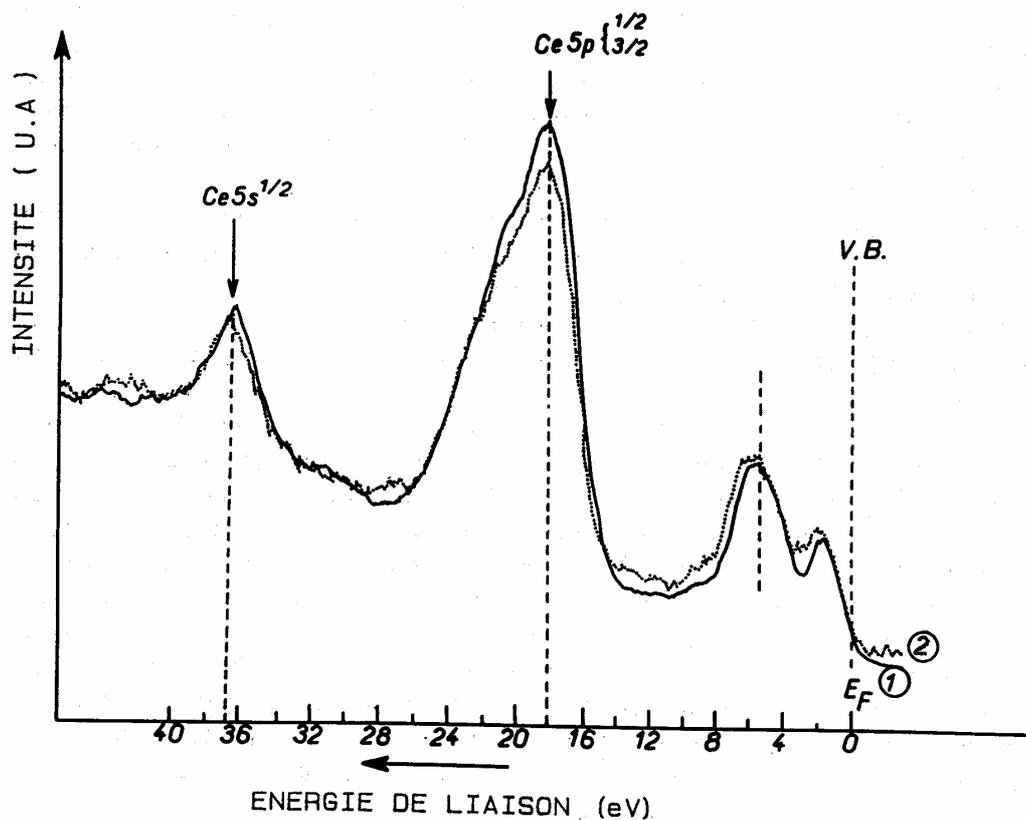


Fig. 6: Mise en évidence du phénomène de ségrégation du cérium sur la surface de  $\text{CeNi}_2$  : comparaison entre les spectres obtenus sur la surface du cérium pur et du composé  $\text{CeNi}_2$  après un maintien à  $600^\circ\text{C}$  en présence d'hydrogène. 1-  $\text{Ce} + \text{Ar}^+$  15 mn + maintien  $600^\circ\text{C}$  (100 mn) sous  $\text{H}_2$  (15 mn), 2-  $\text{CeNi}_2 + \text{Ar}^+$  15 mn + maintien  $600^\circ\text{C}$  (60 mn) sous  $\text{H}_2$  (15 mn).

Il a été montré [10], que l'hydrogénation du composé  $\text{CeNi}_2$  par chargement en phase gazeuse modifie notablement ses propriétés électroniques : la susceptibilité magnétique du nickel augmente et le cérium change de valence dans l'hydrure (le cérium est à valence intermédiaire dans  $\text{CeNi}_2$  et devient trivalent dans  $\text{CeNi}_2\text{H}_4$ ). L'exposition in situ à  $20^\circ\text{C}$  de la surface du composé à une faible pression partielle d'hydrogène ne modifie pas sensiblement

ses propriétés électroniques (figure 5). Cependant, si l'on s'abstrait des phénomènes de surface par un décapage ionique et des maintiens préalables à température modérée le composé  $CeNi_2$  présente les caractéristiques d'un état hydrogéné [3]. On observe en revanche à 20°C un effet important de l'hydrogène gaz lorsque la surface a été au préalable maintenue dans des conditions de température telles ( $T > 300^\circ C$ ) que le cérium ségrège à la surface du composé (figure 5). Les spectres XPS obtenus dans ces conditions sont caractéristiques du système cérium/hydrogène (figure 6).

## 6. CONCLUSION

La technique de spectroscopie de photoélectrons X nous a permis d'étudier l'évolution en fonction de la température des différents niveaux électroniques du composé intermétallique  $CeNi_2$ . L'hydrogénation in situ conduit à un résultat similaire à celui obtenu par hydrogénation cathodique. L'absorption d'hydrogène se traduit par l'apparition d'une bande située à 5 eV en dessous du niveau de Fermi et de satellites sur les niveaux de cœur du cérium; ces derniers résultent de l'hybridation des niveaux 4f avec les états de conduction. Le maintien en température conduit à une décontamination de la surface et le phénomène d'hybridation diminue lorsque la température augmente. L'évolution en fonction de la température des spectres XPS du composé intermétallique montre un résultat intéressant : le cérium ségrège sur la surface de  $CeNi_2$  et la ségrégation est accélérée en présence d'hydrogène à température élevée.

## REFERENCES

- [1] H. Senoh, K. Morimoto, Ch. Iwakura and P.H.L. Notten, *J. Elec. Soc.* 147 (2000), p.2451
- [2] L. Schlapbach and A. Züttel, *Nature* 414 (2001), p.353
- [3] A. Roustila, C. Séverac, J. Chêne, A. Percheron-Guégan, *Surface Science* 311 (1994), p.33
- [4] V. Paul-Boncour, C. Lartigue, A. Percheron-Guégan, *J. L. Com Metal*, 143 (1988), p.301
- [5] G. Moulin, J.M. Rousselet and A.M. Huntz, *J. Mic. Spectrosc. Electron.* 12 (1987), p.299
- [6] J.C. Fuggle, F.U. Hillebrecht and K. Schonhammer, *P. Rev B*, vol 27, n°12 (1983), p.7330
- [7] O. Krill, L. Abadli, M.F. Ravet, J.P. Kappler and A. Meyer, *J. Physique* 41 (1980), p.1121
- [8] K. Aoki, T. Yamamoto and T. Masumoto, *Scripta Metal*, vol 21, (1987), p.27
- [9] V. Paul-Boncour, Thèse de Doctorat Es Sciences, Univ. Pierre Marie Curie, Paris VI (1988)
- [10] V. Paul-Boncour, A. Percheron-Guégan, M. Diaf and J.C. Achard, *J. Less Com Metals*, 131 (1987), p.201. q