



HAL
open science

Nouvelles données sur les systèmes graphite-lithium-europium et graphite-lithium-calcium

Hania Rida

► **To cite this version:**

Hania Rida. Nouvelles données sur les systèmes graphite-lithium-europium et graphite-lithium-calcium. Autre. Université Henri Poincaré - Nancy 1, 2011. Français. NNT: 2011NAN10019 . tel-01746162

HAL Id: tel-01746162

<https://hal.univ-lorraine.fr/tel-01746162>

Submitted on 29 Mar 2018

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



AVERTISSEMENT

Ce document est le fruit d'un long travail approuvé par le jury de soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la communauté universitaire élargie.

Il est soumis à la propriété intellectuelle de l'auteur. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document.

D'autre part, toute contrefaçon, plagiat, reproduction illicite encourt une poursuite pénale.

Contact : ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr

LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10

http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php

<http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm>

Thèse

présentée pour l'obtention du titre de

Docteur de l'Université Henri Poincaré Nancy I

en Chimie

par **Hania RIDA**

**Nouvelles données sur les systèmes
graphite-lithium-europium
et graphite-lithium-calcium**

Soutenance publique prévue le 18 mars 2011

Membres du Jury :

Mme R. BADDOUR-HADJEAN	Chargée de Recherche CNRS, Institut de Chimie et des Matériaux Paris-Est, Thiais (Rapporteur)
M. P. BERGER	Chargé de Recherche CNRS, Laboratoire d'Etude des Eléments Légers, Saclay
M. S. CAHEN	Maître de Conférences, Institut Jean Lamour, Nancy (Co-directeur de thèse)
Mme C. HÉROLD	Directeur de Recherche CNRS, Institut Jean Lamour, Nancy (Directeur de thèse)
M. P. LAGRANGE	Professeur, Institut Jean Lamour, Nancy
M. G. LAMURA	Chargé de Recherche CNR, SPIN, Gênes, Italie
M. A. LECOMTE	Professeur, Institut Jean Lamour, Nancy
M. H. MARTINEZ	Professeur, Institut Pluridisciplinaire de Recherche sur l'Environnement et les Matériaux, Pau (Rapporteur)

A l'âme de mon père
A ma mère et ma sœur

Remerciements

Cette thèse a été réalisée à l'Institut Jean Lamour (IJL), au sein du Département Chimie et Physique des Solides et des Surfaces, à l'université Henri Poincaré, sous la direction de Madame Claire Hérold et de Monsieur Sébastien Cahen. Cette période de doctorat aura probablement été l'un des plus précieux chapitres de ma vie. J'aimerais remercier ceux et celles qui d'une manière ou d'une autre ont participé à son accomplissement.

Je tiens à exprimer ma profonde gratitude à Madame Claire Hérold, Directrice de Recherche au CNRS et responsable de l'équipe Matériaux Carboné de l'IJL, pour sa direction avisée, consciencieuse et fidèle à laquelle cette thèse doit beaucoup. Je la remercie de m'avoir soutenue et encouragée tout au long de cette thèse avec patience et une grande disponibilité et de m'avoir transmis sa passion aux diverses manipulations.

J'exprime toute ma reconnaissance à Monsieur Sébastien Cahen, Maître de conférences, qui s'est engagé dans la co-direction de ma thèse, pour m'avoir guidée, conseillée et enseignée les réflexes du bon chercheur. L'intérêt et l'enthousiasme qu'il a témoigné, ainsi que le temps qu'il a bien voulu me consacrer, contribuent pour une grande part au résultat final.

Que soit remercié Monsieur Philippe Lagrange, Professeur à l'Ecole Européenne d'Ingénieurs en Génie des Matériaux (INPL), pour l'intérêt qu'il a accordé à ma thèse où son intervention d'expert charme ce travail. Je le remercie également d'avoir accepté la présidence du jury. Qu'il trouve ici le témoignage de mon immense respect.

Mes vifs remerciements s'adressent conjointement à Madame Rita Baddour Hadjean, Chargée de Recherche au CNRS à l'Institut de Chimie et des Matériaux Paris-Est et Monsieur Hervé Martinez, Professeur à l'Institut Pluridisciplinaire de Recherche sur l'Environnement et les Matériaux de Pau pour m'avoir fait l'honneur de rapporter sur cette thèse. Le regard critique et judicieux qu'ils ont porté sur mes travaux ne peut que m'encourager.

Mes sincères remerciements vont à Monsieur Pascal Berger, Chargé de Recherche au CNRS au Laboratoire d'Etude des Eléments Légers à Saclay pour m'avoir initiée à la technique d'analyse par microsonde nucléaire et pour toutes les réponses qu'il a fournies de bonne grâce à mes questions lors de nombreux échanges téléphoniques et électroniques. Je le remercie également d'avoir accepté de participer à ce jury.

Toute ma reconnaissance revient à Monsieur Gianrico Lamura, Chargé de Recherche au CNR-SPIN à Gêne en Italie pour sa grande implication dans ce travail. Son aide précieuse et ses explications pertinentes m'ont donné une vision cohérente de la μ SR et du Mössbauer. Il est également remercié pour avoir accepté d'examiner ma thèse.

Je tiens à remercier Monsieur André Lecomte, Professeur à l'Institut Jean Lamour et mon tuteur de monitorat pour m'avoir fait découvrir l'enseignement et aussi pour sa participation au jury.

Je remercie également Monsieur Jochen Litterst, Professeur à l'université de Braunschweig en Allemagne et Monsieur Matthias Thede pour leur collaboration et leur travail sur les mesures de spectroscopie Mössbauer de l'euporium effectuées sur mes échantillons.

Je remercie vivement Monsieur Jean-François Marêché, Chargé de Recherche au CNRS pour la conception de nombreux montages utilisés au cours de ma thèse.

Mes remerciements s'adressent à Monsieur Ghouti Medjahdi pour son aide efficace dans les mesures radiocristallographiques.

Un grand merci pour tous les membres du laboratoire pour la sympathie et le soutien qu'ils ont témoigné pendant ces trois ans et demi.

Un grand merci à tous mes amis et particulièrement aux « filles de Nancy » pour l'affectueuse amitié dont elles ont toujours fait preuve, pour leur grand support et pour les moments splendides et conviviaux que nous avons vécus ensemble.

Même si mon père n'est malheureusement plus parmi nous pour voir s'achever ma thèse, c'est à lui, à ma mère et à ma sœur que je dédie cette thèse. Je remercie leur grande présence malgré la distance qui nous sépare et leur soutien sans faille au cours de ces longues années d'études sans lesquels je n'en serais pas là aujourd'hui.

Je pense particulièrement à mes oncles A. Rida et H. Rida pour leurs encouragements continus et leur présence lors des moments difficiles.

Je ne peux conclure mes remerciements sans m'adresser à mon fiancé Mohamed Nassar qui m'a tenu la main le long de ce parcours. Merci pour ton soutien moral et « informatique ».

J'en oublie certainement. J'ose espérer que vous ne m'en tiendrez pas rigueur.

SOMMAIRE

Chapitre I.....	13
------------------------	-----------

Généralités sur l'intercalation des donneurs d'électrons dans le graphite	13
--	-----------

I. Le graphite	15
-----------------------------	-----------

I.1 Le graphite α	16
--	-----------

I.2 Le graphite β	17
---	-----------

II. L'intercalation dans le graphite	18
---	-----------

III. Les systèmes binaires graphite-métal	20
--	-----------

III.1 Avec les métaux alcalins.....	21
--	-----------

A. Synthèse par action directe de la vapeur du métal sur le graphite.....	21
--	-----------

B. Autres voies de synthèse de CIG à base d'alcalins	25
---	-----------

III.2 Avec les alcalino-terreux et les lanthanoïdes	26
--	-----------

III.3 Nature polysynthétique des composés binaires graphite-métal préparés à partir de graphite monocristallin	29
---	-----------

IV. Les systèmes ternaires graphite-métal alcalin-tiers élément	31
--	-----------

IV.1 Les systèmes ternaires graphite-alliage de métaux alcalins	31
--	-----------

IV.2 Les systèmes ternaires graphite-métal alcalin lourd-tiers élément peu électropositif	32
--	-----------

IV.3 Les systèmes ternaires graphite-métal alcalin lourd-tiers élément fortement électronégatif..	34
--	-----------

IV.4 Les systèmes ternaires graphite-lithium-tiers élément	35
---	-----------

A. Graphite-lithium-alcalino-terreux.....	36
--	-----------

B. Graphite-lithium-lanthanoïde	41
--	-----------

Chapitre II.....	43
-------------------------	-----------

Synthèse en milieu alliage fondu et caractérisations préliminaires des composés obtenus	43
--	-----------

I. Méthode de synthèse solide-liquide en milieu alliage fondu	45
--	-----------

I.1 Purification des réactifs.....	46
---	-----------

I.2 Préparation de l'alliage réactionnel et immersion de l'échantillon.....	46
--	-----------

I.3 Réaction, récupération de l'échantillon et conditionnement.....	47
--	-----------

II. Optimisation des conditions de synthèse dans le système graphite-lithium-europium	48
--	-----------

II.1 Influence de la composition de l'alliage	49
--	-----------

A. Dans la gamme de températures [350°C-370°C].....	49
--	-----------

B. Dans la gamme de températures [400°C-420°C].....	51
--	-----------

II.2 Influence de la température de réaction	52
---	-----------

A. Pour la composition d'alliage Li/Eu = 2,5	53
---	-----------

B.	<i>Pour la composition d'alliage Li/Eu = 3</i>	53
III.	Les composés du système graphite-lithium-europium	53
III.1	Le composé binaire EuC₆	54
A.	<i>Conditions de synthèse</i>	54
B.	<i>Etude cinétique du mécanisme de formation</i>	55
III.2	Les composés ternaires	57
A.	<i>Conditions de synthèse</i>	57
B.	<i>Etude préliminaire du diagramme Li-Eu</i>	60
IV.	Etude exploratoires d'autres systèmes graphite-alcalin-tiers élément métallique	63
IV.1	Le système graphite-lithium-ytterbium	64
IV.2	Le système graphite-sodium-europium	67
IV.3	Le système graphite-lithium-(calcium)-magnésium	68
V.	Conclusion	70
 Chapitre III		71
 Analyses par microsonde nucléaire		71
I.	Principe et interactions mises en jeu	73
I.1	Interactions électroniques : méthode PIXE	74
I.2	Interactions nucléaires	75
A.	<i>L'analyse des particules rétrodiffusées (RBS)</i>	75
B.	<i>L'analyse des réactions nucléaires (NRA)</i>	78
II.	Expériences	79
III.	Présentation des techniques d'analyses utilisées	85
III.1	La technique RBS ou PES	85
III.2	La technique NRA	89
IV.	Méthode de dépouillement des spectres	90
IV.1	Logiciel Rismin	90
IV.2	Simulation des spectres avec SimNRA [®]	91
V.	Résultats	92
V.1	Composé binaire LiC ₆	93
V.2	Composé ternaire α	95
V.3	Composé binaire EuC ₆	103
VI.	Conclusion	107

Chapitre IV..... 109

Etude structurale des composés du système graphite-lithium-europium..... 109

I.	Le composé binaire EuC_6	111
I.1	Séquence d'empilement le long de l'axe \vec{c}	111
I.2	Résolution de la structure tridimensionnelle de EuC_6	114
II.	Démonstration du caractère polysynthétique des composés d'intercalation du graphite	120
II.1	Problématique : cas de EuC_6	120
II.2	Démonstration : cas de KC_8	121
II.3	Extension aux autres composés d'intercalation graphite-métal de premier stade.....	129
III.	Nouvelles données sur la structure du composé ternaire graphite-lithium-europium.....	130
III.1	Séquence d'empilement le long de l'axe \vec{c}	130
III.2	Etude de la structure tridimensionnelle de $\text{Li}_{0,25}\text{Eu}_{1,95}\text{C}_6$	134
IV.	Conclusion.....	135

Chapitre V..... 137

Etude des propriétés physiques..... 137

I.	Spectroscopie μSR	139
I.1	Les muons.....	140
I.2	Phénomènes mis en jeu.....	141
A.	Production des muons	141
B.	Détermination de l'asymétrie	142
I.3	Muons et magnétisme.....	144
I.4	Muons et supraconductivité.....	145
I.5	Protocole expérimental.....	147
II.	Etude des composés CaC_6 et $\text{Li}_3\text{Ca}_2\text{C}_6$	149
II.1	Rappel sur les mesures d'aimantation	150
II.2	Analyse μSR des composés supraconducteurs	151
II.3	Résultats et discussion	155
II.4	Conclusions	159
III.	Etude des composés EuC_6 et $\text{Li}_{0,25}\text{Eu}_{1,95}\text{C}_6$	160
III.1	Etude du composé EuC_6	160
A.	Rappel des propriétés magnétiques de EuC_6	160
B.	Expériences	162
C.	Résultat.....	162
III.2	Etude du composé $\text{Li}_{0,25}\text{Eu}_{1,95}\text{C}_6$	164
A.	Rappel des propriétés magnétiques de $\text{Li}_{0,25}\text{Eu}_{1,95}\text{C}_6$	164

B. <i>Expérience</i>	167
C. <i>Résultats</i>	167
III.3 Conclusion	169
IV. Analyse par spectroscopie Mössbauer	171
IV.1 Principe de la spectroscopie Mössbauer	171
A. <i>Interaction monopolaire électrique</i>	172
B. <i>Interaction quadripolaire électrique</i>	174
C. <i>Interaction dipolaire magnétique</i>	175
IV.2 Expériences	176
IV.3 Spectres Mössbauer de $\text{Li}_{0,25}\text{Eu}_{1,95}\text{C}_6$	177
IV.4 Conclusion	181
Conclusion générale	183
Annexes	187
<i>Annexe 1 : Etude par diffraction des rayons X des composés d'intercalation du graphite</i>	189
I. Enregistrement des diffractogrammes <i>00l</i> et <i>hk0</i>	189
II. La méthode du « cristal tournant ».....	193
Annexe 2 : Sections efficaces des différentes réactions utilisées pour les simulations des spectres obtenus à la microsonde nucléaire	194
Annexe 3 : Profil de densité électronique le long de l'axe	197
Annexe 4 : Supraconductivité	199
I. La théorie des frères London.....	199
II. La théorie BCS.....	201
Annexe 5 : Spectres Mössbauer pour le composé $\text{Li}_{0,25}\text{Eu}_{1,95}\text{C}_6$	202
Références bibliographiques	205

Introduction

Les premiers composés d'intercalation du graphite (CIG) avec le potassium ont été obtenus en 1926 par Fredenhagen et Cadenbach par action directe de la vapeur du métal sur le graphite. Ces réactions en phase vapeur ont mené par la suite à la synthèse de composés d'intercalation binaires avec les métaux alcalins lourds ainsi qu'avec le lithium, mais beaucoup plus difficilement avec les alcalino-terreux et les lanthanoïdes. La spécificité de l'intercalation du lithium dans le graphite a conduit à un nombre considérable d'études, encouragé principalement par les propriétés remarquables du composé LiC_6 mises à profit dans la technologie Li-ion. Des travaux ont été menés consécutivement dans le but d'améliorer cette technologie en développant des composés d'intercalation du graphite originaux comme alternative aux matériaux actuels.

La mise au point au laboratoire, il y a une dizaine d'années, d'une nouvelle méthode de synthèse en milieu alliage fondu à base de lithium a permis de préparer à l'état massif des composés binaires, voire ternaires dans le cas de certains systèmes graphite-lithium-tiers-élément métallique. Il s'agit en particulier du système graphite-lithium-calcium pour lequel deux composés binaires, LiC_6 et CaC_6 , ainsi que deux composés ternaires ($\text{Li}_{0,5}\text{Ca}_3\text{C}_6$ et $\text{Li}_3\text{Ca}_2\text{C}_6$) ont été isolés. La découverte en 2005 du caractère supraconducteur des composés binaires CaC_6 et YbC_6 ainsi que du ternaire $\text{Li}_3\text{Ca}_2\text{C}_6$ a suscité un vif intérêt de la part de la communauté internationale des chimistes et des physiciens pour cette famille de matériaux lamellaires.

Au laboratoire, la dernière thèse soutenue sur ce thème par Emery portait sur l'intercalation d'alcalino-terreux ou d'euprium en présence de lithium. Ce travail s'inscrit ainsi en droite ligne du précédent pour lequel des études étaient d'ores et déjà engagées sur les composés CaC_6 et $\text{Li}_3\text{Ca}_2\text{C}_6$ et a ainsi pris le relais des recherches en cours concernant les propriétés supraconductrices de ces matériaux. Parallèlement, le système graphite-lithium-euprium restait partiellement inexploré mais prometteur, ce qui a tout naturellement conduit à y consacrer une grande partie de ce travail de thèse. Cette étude porte ainsi sur l'optimisation des conditions de synthèse des composés de ce système, la détermination de leur composition chimique précise, leur caractérisation structurale et enfin, l'étude de leurs propriétés magnétiques liées à la présence d'euprium.

Ce mémoire s'organise en cinq parties. La première fournit les rappels essentiels sur la structure du graphite et le processus d'intercalation des donneurs d'électrons dans ce réseau hôte. La synthèse et la cristallographie des composés binaires et ternaires des principaux systèmes graphite-donneurs d'électrons sont également décrites.

Dans le second chapitre, le protocole expérimental de la synthèse solide-liquide en milieu alliage fondu à base de lithium est tout d'abord rappelé. Ensuite sont présentés les composés d'intercalation du système graphite-lithium-europium ainsi que leurs caractéristiques principales. Les conditions optimales de leur préparation sont discutées. Le mécanisme réactionnel conduisant au binaire EuC_6 y est décrit. Ce chapitre comporte enfin des résultats exploratoires relatifs à d'autres systèmes graphite-métal alcalin-tiers élément.

Le troisième chapitre est consacré à une étude des composés du système graphite-lithium-europium par microsonde nucléaire. La technique tout comme le cheminement qui conduit aux formules chimiques des composés y sont décrits, confirmant la puissance de ce moyen d'analyse pour cette classe de matériaux.

Le chapitre suivant est dédié à la caractérisation structurale des composés synthétisés. La diffraction des rayons X a permis de résoudre complètement la structure du composé binaire EuC_6 et d'apporter des compléments d'informations sur celle du composé ternaire. En outre, le phénomène de polysynthétisme est également démontré dans cette partie en s'appuyant sur les données cristallographiques du composé KC_8 , puis étendu aux autres CIG binaires.

Dans le cinquième et dernier chapitre de ce manuscrit est décrite une étude approfondie des propriétés supraconductrices des composés CaC_6 et $\text{Li}_3\text{Ca}_2\text{C}_6$ ainsi que des propriétés magnétiques des composés contenant de l'euporium. Ce travail a été mené par spectroscopie de spins de muons, méthode de plus en plus utilisée pour sonder les propriétés magnétiques ou de supraconductivité. Les résultats issus d'expériences menées par spectrométrie Mössbauer de ^{151}Eu viennent compléter l'étude de ces propriétés physiques.

Chapitre I

Généralités sur l'intercalation des donneurs d'électrons dans le graphite

I. Le graphite

Le carbone est un élément chimique tétravalent (configuration électronique [He] $2s^2 2p^2$) appartenant à la colonne 14 de la classification périodique. A l'état de solide élémentaire, il existe sous différentes formes cristallines grâce à ses divers états d'hybridation possibles sp , sp^2 et sp^3 .

Les différentes formes allotropiques du carbone révèlent une dimensionnalité variant de 3 à 0. Le diamant possède une structure tridimensionnelle (3D) générée par l'hybridation sp^3 des atomes de carbone. Une seconde variété allotropique du carbone est bidimensionnelle (2D) : c'est le graphite au sein duquel les atomes de carbone présentent une hybridation de type sp^2 . Les carbynes et les nanotubes de carbone sont des matériaux unidimensionnels (1D), grâce à une hybridation sp (carbynes) et sp^2 (nanotubes de C) du carbone. Enfin, un mélange entre les deux états d'hybridation du carbone sp^2 et sp^3 conduit à une variété allotropique 0D : le fullerite.

Le graphite est constitué d'un empilement de plans dénommés feuillets de graphène dans lesquels les atomes de carbone forment un réseau hexagonal. Au sein de ces feuillets de graphène, chaque atome possède trois voisins immédiats situés à 142 pm formant des liaisons covalentes σ à 120° les uns des autres. Les liaisons σ formées par hybridation sp^2 entre atomes voisins s'avèrent très fortes et sont responsables de la cohésion des plans de graphène. Les orbitales p non hybridées se recouvrent pour former des liaisons π . Ce recouvrement est à l'origine de la formation de liaisons de type Van der Waals entre les plans de graphène, distants de 335 pm. Il s'agit de liaisons faibles, qui expliquent notamment les propriétés de clivage du graphite ainsi que l'anisotropie de ce matériau.

Il existe en fait deux variétés allotropiques de graphite : le graphite α et le graphite β . Le passage d'une forme à l'autre est possible par broyage, et la transformation inverse (graphite β en graphite α) peut se faire par recuit à une température supérieure à 1000°C .

I.1 Le graphite α

Le graphite α (ou hexagonal) est la variété thermodynamiquement stable dans les conditions normales de température et de pression. Il est constitué d'un ensemble de plans de graphène qui ne sont pas rigoureusement superposés, mais empilés selon une séquence ABAB où le feuillet B est décalé dans le plan ab par rapport au feuillet A qui le précède de 142 pm (distance entre deux atomes de carbone voisins) de sorte que le centre de chaque hexagone de A soit à la verticale d'un atome de B. La distance entre deux plans de graphène successifs s'élève à 335 pm (Figure I.1). Le graphite hexagonal existe également à l'état synthétique sous forme de pyrographite. Ce dernier est un matériau massif fortement orienté, ce qui lui confère des propriétés particulièrement avantageuses pour les caractérisations par diffraction des rayons X.

La maille cristalline du graphite α est de symétrie hexagonale et se décrit dans le groupe d'espace $P6_3/mmc$ avec les paramètres de maille $a = 246$ pm et $c = 670$ pm [1], les 4 atomes de la maille élémentaire occupant les positions de Wyckoff suivantes :

C 2 atomes 2b (0 ; 0 ; 1/4)

C 2 atomes 2c (1/3 ; 2/3 ; 1/4)

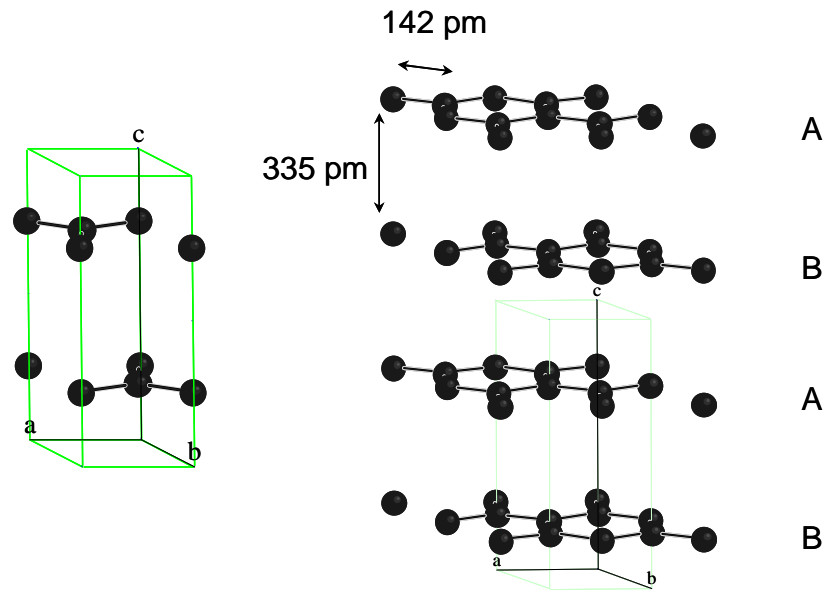


Figure I.1 : Maille élémentaire de groupe d'espace $P6_3/mmc$ (à gauche)
et ensemble de mailles jointives (à droite) du graphite α .

Au cours de cette étude, les réactions chimiques ont été menées sur du graphite alpha de type pyrographite dont les axes \vec{c} des cristallites sont parallèles entre eux, l'échantillon pouvant donc être considéré comme un monocristal dans cette direction. Dans le plan perpendiculaire, les cristallites sont orientées aléatoirement, l'échantillon étant alors assimilé à une poudre.

I.2 Le graphite β

La seconde variété allotropique du graphite est de structure rhomboédrique et cristallise dans le groupe d'espace $R\bar{3}m$. Les paramètres de maille associés sont $a = 365,5$ pm et $\alpha = 39,5^\circ$, le nombre d'atomes de carbone par maille est de 2 en position de Wyckoff $2c$ ($1/6 ; 1/6 ; 1/6$) [2].

Cette structure peut être également décrite par une maille hexagonale multiple (Figure I.2) qui a pour paramètres $a = 246$ pm et $c = 1005$ pm, et où les atomes de carbone occupent le site $6c$ ($0 ; 0 ; 1/3$). Les liaisons interfeuillet et intrafeuillet sont identiques à celles décrites pour le graphite α , la distance carbone-carbone au sein du plan de graphène est toujours égale à

142 pm et la distance entre ces plans à 335 pm. Mais dans ce cas, l'empilement des feuillets le long de l'axe \vec{c} est de type ABCABC... Le feuillet C est là encore translaté de 142 pm dans le plan ab par rapport au feuillet B, de manière similaire au décalage du feuillet B par rapport au feuillet A (Figure I.2).

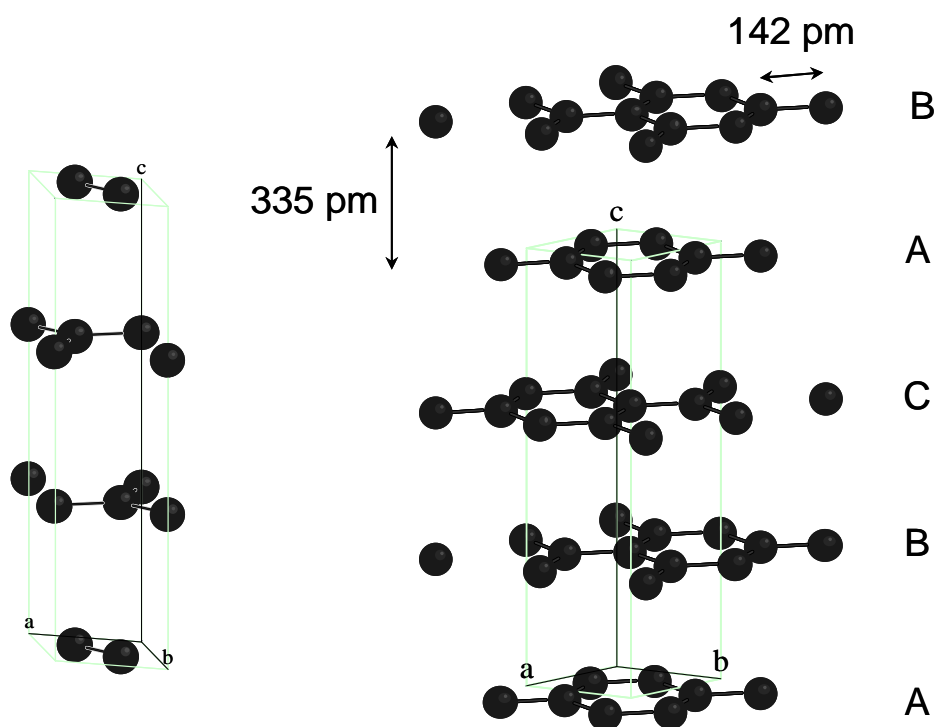


Figure I.2 : Maille hexagonale (à gauche)

et ensemble de mailles jointives (à droite) du graphite β (groupe d'espace $R\bar{3}m$).

II. L'intercalation dans le graphite

La faiblesse des liaisons de Van der Waals qui assurent la cohésion des feuillets de graphène entre eux explique la possibilité d'écartement de ces derniers pour accueillir certains types de molécules ou d'atomes dans les intervalles graphitiques. Un tel phénomène est une réaction dite d'intercalation qui s'accompagne d'une réaction d'oxydo-réduction associée par conséquent à un transfert de charges entre l'insérat et le graphite. Le caractère amphotère du graphite permet l'insertion de réactifs donneurs d'électrons (métaux électropositifs tels que les alcalins, les alcalino-terreux ou les métaux des terres rares) où l'insérat cède des électrons au

graphite, mais également l'intercalation de réactifs accepteurs d'électrons (halogènes, halogénures de métaux de transition) où le transfert électronique se produit dans ce cas en sens inverse. Dans ce travail, nous nous sommes intéressés uniquement à l'insertion des donneurs d'électrons.

En raison de leur forte cohésion interne, les feuillets de graphène conservent leur planéité et leur structure bidimensionnelle hexagonale au cours de la réaction d'intercalation. Cependant, pour les composés de premier stade, ils ne sont plus décalés les uns par rapport aux autres comme dans le cas du graphite vierge (séquence d'empilement selon l'axe \bar{c} de type ABAB), mais se superposent rigoureusement selon une séquence de type AAA...Par ailleurs, un léger accroissement de la distance C-C au sein des feuillets de graphène est constaté lors de l'intercalation des donneurs d'électrons, suite à l'enrichissement en électrons de ces plans.

Selon la nature de l'insérat et les conditions expérimentales, les intervalles graphitiques sont totalement ou partiellement occupés, d'où la notion de stade attribué à tout composé d'intercalation. Le stade représente le nombre de feuillets de graphène séparant deux plans d'insérat successifs. Par exemple, pour un composé de stade 3, un seul intervalle graphitique sur trois sera occupé (Figure I.3.3.a). A partir de cette représentation schématique, l'identification d'un stade conduit à définir deux autres paramètres caractéristiques pour un composé d'intercalation :

- la distance interplanaire (d_i) qui correspond à la distance qui sépare deux feuillets de graphène encadrant l'insérat. La distance interplanaire vaut 335 pm dans le graphite vierge ;
- la période d'identité (I_c) qui est égale à la distance séparant deux feuillets d'insérat successifs. Elle est liée à la distance interplanaire et au stade s du composé par la relation $I_c = d_i + 335(s-1)$ (en pm).

Dans la direction de l'axe \bar{c} du graphite, le paramètre de maille d'un composé d'intercalation de graphite (CIG) est nécessairement un multiple entier de I_c car il correspond au motif qui se répète le long de cet axe. Il est à noter que pour un composé de premier stade dont tous les intervalles graphitiques sont remplis, distance interplanaire et période d'identité se confondent. Le schéma de la Figure I.3.a illustre les différents paramètres pour un composé de troisième stade.

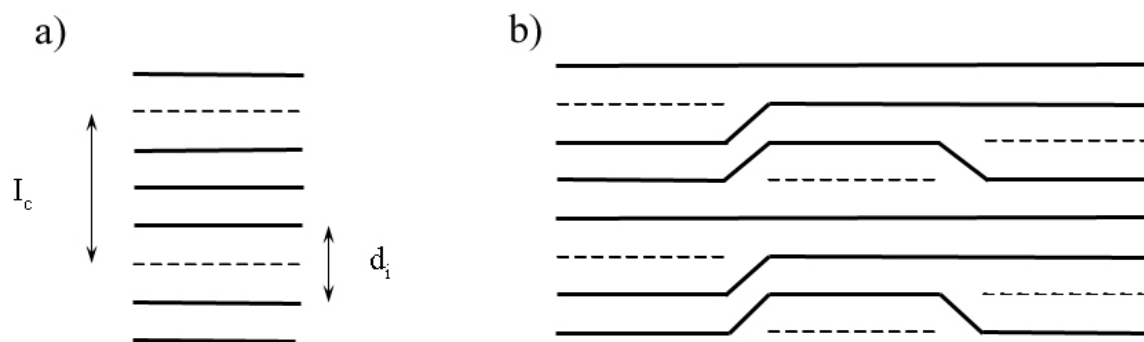


Figure I.3 : Représentation schématique de l'empilement le long de l'axe \vec{c} d'un composé de stade 3
(a) selon le modèle classique et (b) selon le modèle de Daumas-Héroid [3]
(— représente les plans de graphène et - - - l'insérat).

La structure réelle des composés d'intercalation de stades élevés (supérieurs à 1) n'est pas véritablement prise en compte dans le schéma classique. En effet, dans une telle représentation, le passage d'un composé de deuxième stade à un composé de stade trois ne peut être continu et nécessite une évacuation complète de l'insérat, puis l'intercalation simultanée des réactifs dans un intervalle graphitique sur trois. Or, ce mécanisme semble peu probable par rapport à une autre modèle plus réaliste qui imagine qu'un composé d'insertion de stade quelconque possède ses intervalles graphitiques tous occupés, mais de façon partielle. Compte tenu des répulsions électrostatiques qui s'exercent entre les feuillets insérés, les zones occupées se situent en face des zones libres conduisant ainsi à un ordre local qui restitue le stade du composé. Ce phénomène provoque un plissement des feuillets de graphène comme cela apparaît sur la Figure I.3.b Cette représentation correspond au modèle des « feuillets plissés » proposé par N. Daumas et A. Héroid [3] qui montre que tous les intervalles graphitiques sont occupés mais selon une répartition bidimensionnelle de l'insérat qui conduit localement à un remplissage systématique d'un intervalle sur trois seulement (pour $s = 3$).

III. Les systèmes binaires graphite-métal

L'étude des systèmes binaires graphite-métal implique la présence exclusive de deux réactifs au départ (graphite + insérat). Parmi les éléments donneurs d'électrons, seuls les

éléments fortement réducteurs sont capables de réagir aisément avec le graphite. C'est le cas des métaux alcalins, alcalino-terreux et de certains lanthanoïdes. Plusieurs méthodes de synthèse ont été mises en œuvre pour l'obtention de CIG binaires telles la synthèse en phase vapeur ou d'autres voies (broyage ou électrochimie).

III.1 Avec les métaux alcalins

A. Synthèse par action directe de la vapeur du métal sur le graphite

La réaction entre le graphite et chacun des trois métaux alcalins lourds, potassium, rubidium et césium à l'état gazeux fut réalisée en 1926 quand Fredenhagen et Cadenbach réussirent à synthétiser pour la première fois les composés d'insertion originaux KC_8 , RbC_8 et CsC_8 [4]. L'évolution du rapport C/M (M = métal alcalin) en fonction de la pression de vapeur de métal imposée indique une stœchiométrie MC_8 adoptée par les trois composés les plus riches en métal alcalin. C'est quelques années plus tard, en 1932, que Schleede et Wellmann [5] mirent en évidence la nature lamellaire de ces composés grâce à des études radiocristallographiques. Les atomes de métal intercalé formant une couche monoatomique viennent se localiser au centre de sites prismatiques hexagonaux générés par deux hexagones de carbone rigoureusement superposés. La stœchiométrie MC_8 est respectée dès lors qu'un site sur quatre est occupé, selon un arrangement hexagonal correspondant à une maille dite « octale » (Figure I.4). Les quatre sites distincts que peut occuper l'espèce insérée dans une telle maille sont notés α , β , γ et δ .

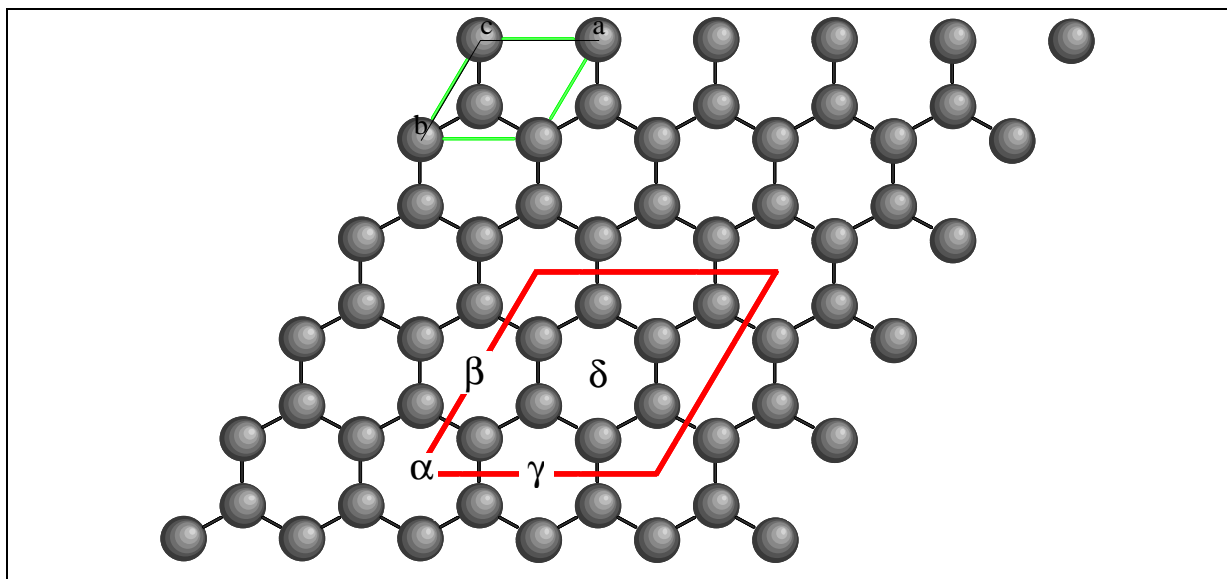


Figure I.4 : Représentation des quatre sites possibles dans la maille octale
 (— maille plane du graphite et — maille octale).

Dans le cas du composé binaire KC_8 , le paramètre de maille le long de l'axe \bar{c} correspond à quatre fois la distance interplanaire et vaut par conséquent 2140 pm. Ce composé adopte une structure orthorhombique, de groupe d'espace $Fddd$, présentant les paramètres suivants : $a = 2a_G = 492$ pm, $b = a\sqrt{3} = 852$ pm et $c = 4I_c = 2140$ pm (a_G est le paramètre de maille du graphite) [6].

Il a été montré que RbC_8 adoptait une structure tout à fait semblable à celle de KC_8 (groupe d'espace $Fddd$). Seul le paramètre c augmente sensiblement en relation avec le fait que le rayon atomique du rubidium est plus gros que celui du potassium ($c = 4I_c = 2247$ pm, [7]).

L'intercalation du césium conduit également à un composé binaire de premier stade dont la stœchiométrie est CsC_8 . En revanche, ce composé adopte une structure cristalline différente de celle de KC_8 et de RbC_8 en raison de l'occupation par le césium de seulement trois des quatre sites disponibles dans la maille octale. En conséquence, le paramètre de maille c correspondant est égal à 1776 pm, soit trois fois la distance interplanaire ($d_i = 592$ pm). Ce composé est décrit indifféremment par deux mailles hexagonales énantiomères, appartenant respectivement aux groupes d'espace $P6_222$ et $P6_422$ [8]. La différence entre ces deux mailles réside uniquement dans le sens de rotation de l'axe hélicoïdal sénaire qu'elles renferment. Afin de rendre compte de toutes les données cristallographiques, il est nécessaire de faire appel à

trois mailles identiques tournées de 120° et de 240° les unes par rapport aux autres, accompagnées chacune de leur trois énantiomères (Figure I.5). L'existence de trois mailles tournées dans CsC_8 comme dans les autres composés d'intercalation binaires sera expliquée ultérieurement dans ce mémoire.

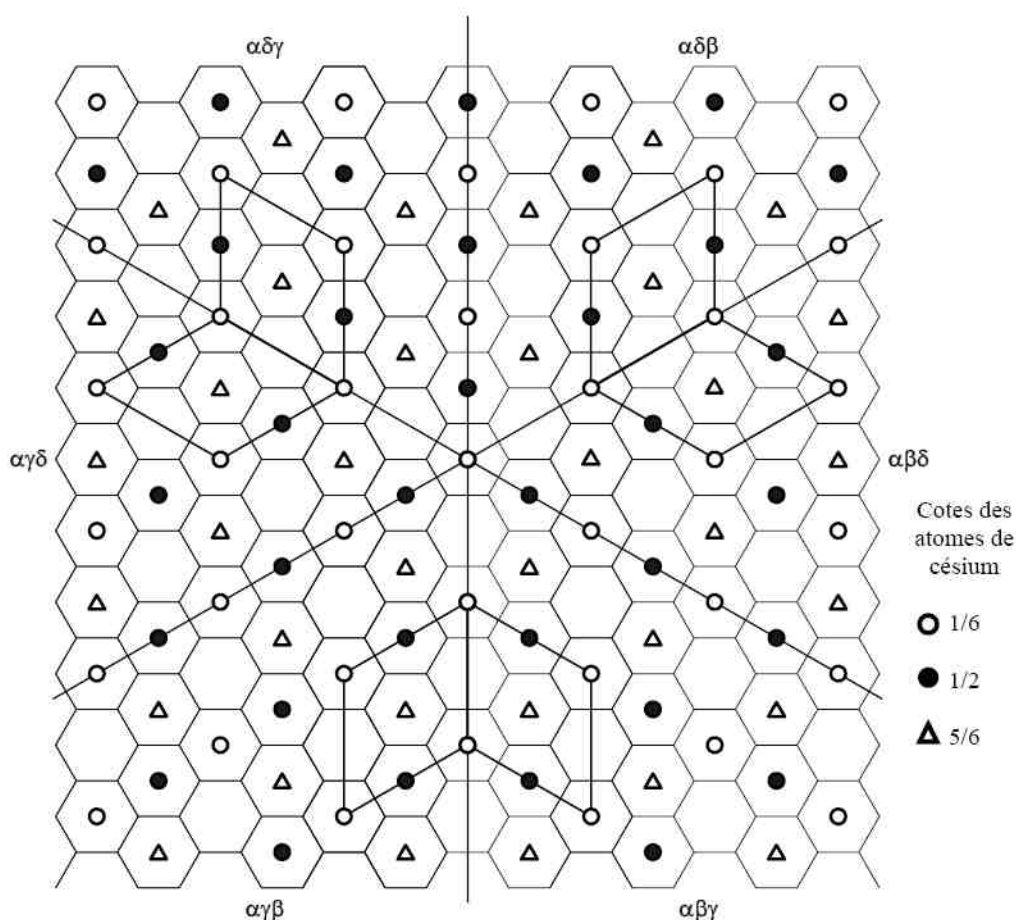


Figure I.5 : Projection dans le plan (ab) des couches de césium et de graphène dans le cristal hexagonal CsC_8 .

Contrairement aux métaux alcalins lourds, le sodium révèle un comportement bien différent puisqu'il ne s'insère en effet que très difficilement dans le graphite par action directe de la vapeur du métal sur le graphite [9]. Cette voie de synthèse n'a permis d'élaborer que des composés graphite-sodium de stades élevés ($s = 6, 7$ et 8) dont la composition chimique répond à la formule générale NaC_{8s} (s étant le stade).

Le lithium, comme les métaux alcalins lourds et contrairement au sodium, est capable de s'intercaler facilement dans le graphite pour donner un composé binaire de premier stade, notamment par la méthode de synthèse en phase vapeur [10]. Dans ce cas, la réaction est cependant menée dans un tube de cuivre scellé sous vide car le lithium réagit vivement avec le verre du réacteur à la température permettant d'obtenir une tension de vapeur suffisante pour réaliser l'intercalation. Le tube de cuivre est lui-même placé dans un tube de verre pyrex maintenu sous vide statique pour prévenir l'oxydation.

En revanche, le lithium présente un comportement qui se distingue de celui des alcalins lourds concernant son mode d'intercalation dans le graphite. Ainsi, le taux d'intercalation est supérieur dans le cas du lithium : le composé de premier stade est en effet particulièrement riche en métal inséré puisque sa formule chimique est LiC_6 d'où entre autre l'intérêt de l'utilisation des CIG à base de lithium dans les batteries rechargeables lithium-ion. La maille bidimensionnelle hexagonale, qui est trois fois plus grande que celle du graphite, et dont le paramètre $a = a_G\sqrt{3} = 426 \text{ pm}$, est dite maille « hexale ». Dans cette maille 2D, un seul site hexagonal sur les trois disponibles est occupé (Figure I.6).

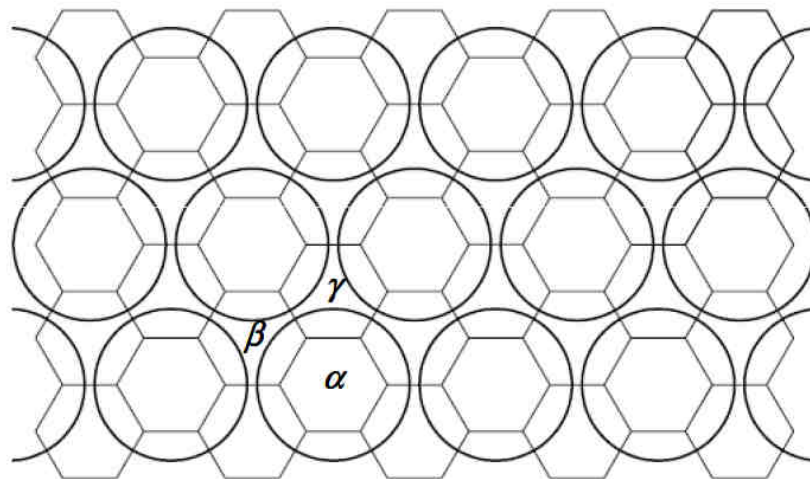


Figure I.6 : Structure hexale des composés MC_6 et localisation des trois sites possibles (α , β et γ).

Par ailleurs, l'étude de sa maille tridimensionnelle indique que les atomes de lithium sont rigoureusement superposés le long de l'axe \vec{c} , ce qui conduit à une séquence

d'empilement très simple $A\alpha A\alpha\dots$ qui n'est observée que pour LiC_6 . Dans ce cas, le paramètre de maille c se confond avec la distance interplanaire qui vaut ici 370 pm [11]. Le composé LiC_6 cristallise alors selon une structure hexagonale dans le groupe d'espace $P6/mmm$.

B. *Autres voies de synthèse de CIG à base d'alcalins*

Des composés binaires graphite-métal alcalin encore plus riches en métal intercalé ont pu être préparés au moyen d'autres méthodes de synthèse :

- en appliquant de fortes pressions ;
- par mécanosynthèse.

Les phases très denses obtenues par le biais des hautes pressions s'avèrent généralement instables lors du retour aux conditions normales. C'est notamment le cas du composé LiC_2 préparé sous une pression de 8 kbar [12] qui se décompose progressivement quand la pression diminue. Plusieurs phases successives de composition $\text{Li}_{11}\text{C}_{24}$, Li_9C_{24} et Li_7C_{24} sont alors observées.

Grâce à l'application de fortes pressions (35 à 40 kbar), des composés de premier stade graphite-sodium ont pu être préparés [13]. Une fois la pression appliquée redescendue à 20 kbar, ces phases denses de stœchiométrie NaC_{2-3} se décomposent rapidement en métal et graphite. Les métaux alcalins lourds conduisent également à des phases plus denses lors des synthèses sous pression. En effet, la quantité de métal alcalin inséré peut doubler par rapport à celle contenue dans les composés classiques obtenus par la méthode en phase vapeur. Ces phases particulièrement riches en métal répondent aux formules chimiques suivantes : KC_4 , RbC_4 et CsC_4 [14,15]. De façon surprenante, parmi ces trois composés seul CsC_4 s'avère métastable lors du retour aux conditions ambiantes.

La mécanosynthèse peut également conduire à des phases riches en métal inséré. Cette technique permet d'exercer localement de fortes pressions grâce aux chocs engendrés par les outils de broyage. Une phase dense contenant du lithium, de formule LiC_3 , a été synthétisée en broyant un mélange de poudres de graphite et de lithium (rapport molaire $\text{C/Li} = 2$) dans du dodécane [16,17]. Ce liquide sert à amoindrir la tendance à l'agglomération des grains de

lithium (métal très ductile) sur les outils de broyage. L'analyse réalisée par diffraction des rayons X associée à une étude par RMN du lithium indique que la phase formée adopte une structure hexagonale, appartenant au groupe d'espace $P6_3/mmc$, avec les paramètres de maille suivants : $a = 430$ pm et $c = 740$ pm. L'insérat est constitué de deux plans de lithium, l'un et l'autre, légèrement décalés par rapport au centre de l'intervalle graphitique.

III.2 Avec les alcalino-terreux et les lanthanoïdes

Vis-à-vis de l'intercalation, les métaux alcalino-terreux montrent certaines analogies avec le lithium. Les premiers travaux concernant l'intercalation de ces métaux dans le graphite ont été réalisés dans les années 80 par deux voies de synthèse : l'action de la vapeur du métal d'une part et la compression de poudres d'autre part [18]. Des composés binaires purs de premier stade ont pu être obtenus par la méthode de synthèse en phase vapeur avec le strontium (470°C) et le baryum (500°C) à partir de petits monocristaux de graphite. En revanche, la réaction avec le calcium (450°C) reste superficielle (présence résiduelle du graphite) et s'accompagne de la formation de carbure à partir de 500°C . Tout comme LiC_6 , ces composés binaires de formule chimique MC_6 sont caractérisés par une maille plane de type hexale commensurable avec celle du graphite (Figure I.6). La structure cristallographique des composés binaires BaC_6 ($I_c = 526$ pm) et SrC_6 ($I_c = 495$ pm) a pu être déterminée comme appartenant au groupe d'espace $P6_3/mmc$. En revanche, pour le composé CaC_6 où le graphite est intercalé uniquement en surface des échantillons, la détermination de son groupe d'espace restait incertaine.

La synthèse des composés d'intercalation de graphite avec les alcalino-terreux a ensuite ouvert la voie à l'insertion des lanthanoïdes. Les premières tentatives d'intercalation de ces métaux dans le graphite ont été réalisées au début des années 80 par El Makrini *et al.* en utilisant les mêmes techniques de synthèse que précédemment : en phase vapeur ou par chauffage d'un mélange de poudres compressées de graphite et de métal [19]. Des expériences préliminaires avaient montré que des carbures de lanthanoïdes se formaient en quantités importantes dès 600°C [20]. Or, l'intercalation en phase vapeur nécessite une tension de vapeur suffisante, donc une température élevée. C'est ainsi que seuls les composés de premier stade SmC_6 , EuC_6 , TmC_6 et YbC_6 ont pu être observés à l'issue d'une réaction en phase vapeur

(Tableau 1, [19]). Il apparaît cependant que quel que soit le lanthanoïde choisi, la réaction à partir d'un pyrographite reste toujours incomplète. En effet, l'analyse par diffraction des rayons X des composés EuC_6 et YbC_6 met en évidence la persistance en quantité importante de zones de graphite toujours vierge dans les échantillons (Figure I.7). Ceci indique que l'insertion n'est que superficielle et ne conduit que très difficilement à des échantillons massifs insérés à cœur. Néanmoins, des expériences réalisées à partir de petits monocristaux de graphite ont pu conduire exceptionnellement à des composés purs de premier stade pour l'euporium et l'ytterbium, ce qui a permis une première détermination de leur structure cristalline [19].

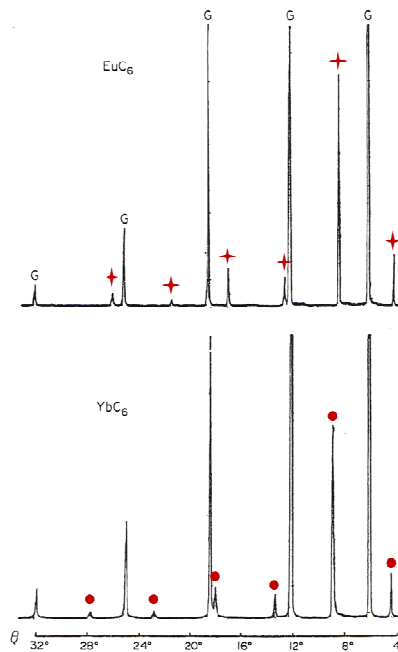


Figure I.7 : Diffractogrammes $00l$ des composés EuC_6 (+) et YbC_6 (●) révélant la présence de graphite (G) [19].

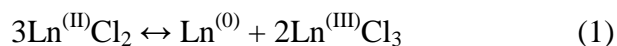
L'insertion des lanthanoïdes peut aussi être réalisée par compression de poudres. Là encore, cette voie de synthèse ne permet qu'une insertion partielle des lanthanoïdes les plus fusibles (cérium, praséodyme, néodyme, samarium, europium et ytterbium).

A la suite de ces travaux, il a été possible de déterminer les valeurs des distances interplanaires des CIG correspondants qui sont rassemblées dans le Tableau 1.

Tableau 1 : Distances interplanaires des graphitures de lanthanoïde reportées dans la littérature ([19],[21]).

Composé	CeC ₆	PrC ₆	NdC ₆	SmC ₆	EuC ₆	DyC ₆	ErC ₆	TmC ₆	YbC ₆
I _c (pm)	470	480	500	470	485	490	484	462	456

Plus récemment, une autre méthode de synthèse a été développée par Hagiwara *et al.* [21] qui permet également la préparation de composés LnC₆ (avec Ln = Nd, Sm, Dy, Er et Yb) par immersion de graphite dans un mélange de sels fondus LiCl-KCl à 400°C contenant 1 à 2% molaire de LnCl₃ ainsi qu'un large excès de lanthanoïde métallique. Par cette méthode, le graphite réagit avec le lanthanoïde métallique en suspension dans le mélange de chlorures selon les réactions :



Selon ces auteurs, les carbures de lanthanoïdes n'ont pas été observés parmi les produits de réactions. En revanche, un chlorure complexe résiduel K₃LnCl₆ est détecté par diffraction des rayons X. Cette voie de synthèse ne semble donc pas conduire à des composés d'intercalation purs.

Bien que l'intercalation des lanthanoïdes dans le graphite par les méthodes classiques reste superficielle, les composés ainsi obtenus s'avèrent très intéressants du point de vue de leurs propriétés magnétiques (forts moments magnétiques effectifs des ions correspondants). Ainsi le composé de premier stade EuC₆ a fait l'objet dans les années 80 d'un important travail théorique et expérimental destiné à élucider son comportement magnétique complexe. Dans un premier temps, une transition antiferromagnétique a été mise en évidence à une température de Néel de 40 K [22,23], puis Kaindl *et al.* ont confirmé cette transition suite à une étude par spectrométrie Mössbauer de l'euporium (¹⁵¹Eu) [24]. Selon ces auteurs, les interactions dominantes dans ce matériau sont antiferromagnétiques et s'exercent entre plus proches voisins

d'un même plan. En revanche, les interactions entre deux plans distincts situés de part et d'autre d'un feuillet de graphène s'avèrent quant à elles ferromagnétiques [25,26].

Dans les années 90, des composés graphite-lanthanoïde préparés par une réaction de dépôt en surface (CVD) de couches de métaux de terres rares divalents (Eu, Yb) et trivalents (La, Gd, Dy) sur substrat graphitique ont été obtenus puis examinés *in situ* par spectroscopie de photoémission (XPS), permettant l'étude de leur structure électronique [27]. Celle-ci peut être expliquée de façon satisfaisante à l'aide d'un modèle de liaisons fortes, avec un transfert de charge du métal inséré vers les atomes de carbone. Apparenter ces matériaux préparés par CVD à de vrais CIG reste toutefois délicat.

Plus récemment, l'intérêt pour ces CIG s'est fortement accru en raison de la découverte de la supraconductivité des binaires CaC_6 et YbC_6 présentant des températures critiques (T_c) de 11,5 K et 6,5 K respectivement [28], les plus élevées jamais observées dans cette classe de composés.

III.3 Nature polysynthétique des composés binaires graphite-métal préparés à partir de graphite monocristallin

La mise en évidence des remarquables propriétés de supraconductivité des deux composés binaires CaC_6 et YbC_6 a suscité des recherches visant la compréhension des mécanismes à l'origine de leur supraconductivité particulière [29]. Toutefois, l'explication complète de leurs propriétés passe par une connaissance parfaite de la structure de ces composés. Or, le mécanisme d'intercalation menant à ces composés graphite-métal de premier stade a des conséquences majeures sur leur structure.

Comme exposé précédemment, la réaction entre un métal M jouant le rôle d'espèce invitée et une structure hôte de type graphite mène à la formation de CIG où les atomes métalliques viennent occuper les sites prismatiques à base hexagonale générés par la stricte superposition des feuillets de graphène. L'intercalation du métal M entre les feuillets de graphène (jusqu'à formation d'un composé de stade 1) mène en règle générale à des composés de formule MC_6 ou MC_8 . Sachant que dans une telle configuration, les atomes métalliques peuvent occuper quatre sites distincts α , β , γ et δ pour les composés MC_8 et seulement trois

(α , β , γ) pour les composés MC_6 , le nombre de séquences d'empilement métal-carbone possibles est alors restreint. Les différentes séquences envisageables conduisent à divers groupes d'espace reportés dans le Tableau 2.

Les études destinées à résoudre complètement la structure cristallographique du composé KC_8 ont été entreprises par Rüdorff et Schulze [30], puis Wolten [31] et enfin Lagrange *et al.* [6], qui ont mis en évidence le caractère polysynthétique de KC_8 . Très récemment, en partant des données collectées par Lagrange *et al.*, nous avons montré comment se produit l'intercalation d'un métal dans un monocristal de graphite, et confirmé ainsi la nature polysynthétique d'un échantillon binaire inséré à cœur quelle que soit sa nature [32]. Ce travail sera présenté dans le chapitre IV consacré aux études structurales avancées effectuées pendant cette thèse.

Tableau 2 : Structures cristallines des composés binaires de premier stade graphite-métal commensurables.

CIG	Séquence d'empilement	Groupe d'espace	Références
RbC ₈	A α A β A γ A δ ...	<i>Fddd</i>	[7]
KC ₈	A α A β A γ A δ ...	<i>Fddd</i>	[6]
KC ₈	A α A β A α A β ...	<i>Fmmm</i>	[32,33]
CsC ₈	A α A β A γ A α ...	<i>P6₄22</i>	[8]
LiC ₆	A α A α A α ...	<i>P6/mmm</i>	[11]
CaC ₆	A α A β A γ ...	<i>R$\bar{3}m$</i>	[34]
SrC ₆	A α A β A α ...	<i>P6₃/mmc</i>	[18]
BaC ₆	A α A β A α ...	<i>P6₃/mmc</i>	[18]
EuC ₆	A α A β A α ...	<i>P6₃/mmc</i>	[19,35]
YbC ₆	A α A β A α ...	<i>P6₃/mmc</i>	[19]

IV. Les systèmes ternaires graphite-métal alcalin-tiers élément

Tout comme dans le cas des binaires, la synthèse des composés ternaires a fait l'objet de nombreuses investigations.

Grâce à leur caractère fortement réducteur, les métaux alcalins possèdent une capacité remarquable à réagir avec le graphite pour ouvrir les gaps de Van der Waals, pré-écartant les feuillets de graphène et permettant ainsi la co-intercalation de tiers-éléments non insérables ou s'intercalant difficilement seuls. Les réactions d'intercalation au sein de systèmes ternaires graphite-métal alcalin-tiers élément mènent généralement à un ou plusieurs composés binaires et ternaires en fonction des conditions expérimentales. Les composés d'intercalation ternaires obtenus se distinguent essentiellement par la nature de l'élément associé au métal alcalin dans le système considéré. Ce tiers-élément peut être :

- un autre métal alcalin ;
- un tiers-élément peu électropositif ;
- un tiers-élément fortement électronégatif.

Les composés d'intercalation binaires et/ou ternaires résultant de l'insertion d'un tiers élément en présence de lithium seront traités de façon séparée des autres systèmes, d'une part parce que ce métal présente un comportement très particulier vis-à-vis du graphite, d'autre part parce que ces composés sont à l'origine de ce travail de thèse.

IV.1 Les systèmes ternaires graphite-alliage de métaux alcalins

Les composés d'intercalation ternaires de premier stade issus de la réaction entre le graphite et un alliage de métaux alcalins lourds (K, Rb et Cs) apparaissent en fait comme des solutions solides désordonnées des binaires de formules MC_8 et $M'C_8$ dont elles dérivent, où M et M' représentent les deux métaux alcalins lourds. Dans ce cas, l'insérat est constitué, comme pour les composés binaires correspondants, d'une seule couche insérée [36]. Ces phases présentent une formule chimique de type $M'_{1-x}M_xC_8$ avec x compris entre 0 et 1. Leur distance

interplanaire est évidemment intermédiaire entre celles des deux composés binaires (MC_8 et $M'C_8$) mais présente un écart à la loi de Végard. L'intercalation du sodium associé au potassium ou au césium mène également à des composés ternaires (avec $s = 1$) de même type. Ces phases de stœchiométrie $M_xNa_{1-x}C_8$ n'existent cependant que dans un domaine de composition restreint, correspondant à des valeurs de x supérieures à 0,7 [36]. Elles sont par ailleurs métastables du fait qu'une immersion prolongée du graphite dans l'alliage réactionnel provoque un enrichissement progressif en potassium ou en césium, conduisant à une désinsertion quasi-totale du sodium.

En revanche, l'association du lithium à un autre métal alcalin ne fait pas apparaître de composé ternaire, vraisemblablement en raison de sa très faible taille [37], ce qui souligne encore la spécificité de ce métal.

IV.2 Les systèmes ternaires graphite-métal alcalin lourd-tiers élément peu électropositif

La synthèse de composés ternaires peut également être effectuée par insertion simultanée d'un métal alcalin avec des éléments peu électropositifs tels que le mercure, le bismuth, le thallium, l'arsenic et l'antimoine. Ces derniers sont incapables de s'insérer seuls dans le graphite, mais peuvent toutefois s'intercaler dès lors qu'ils sont associés à un métal alcalin lourd. L'insérat est alors constitué de plusieurs couches, disposées de telle manière que ce sont les plans de métaux alcalins plus électropositifs qui viennent au contact direct des feuillets de graphène chargés négativement [38].

L'insertion du mercure associé au potassium ou au rubidium conduit ainsi à des composés ternaires dont l'insérat est tricouche, avec un plan central de mercure situé entre deux plans de métal alcalin (Figure I.8, [38,39]). Compte tenu de l'importante différence d'électronégativité entre métal alcalin et mercure et en raison des transferts de charge ainsi créés, la séquence d'empilement selon l'axe \bar{c} $C^{\delta-}M^{\delta+}Hg^{\delta-}M^{\delta+}C^{\delta-}$ est vérifiée.

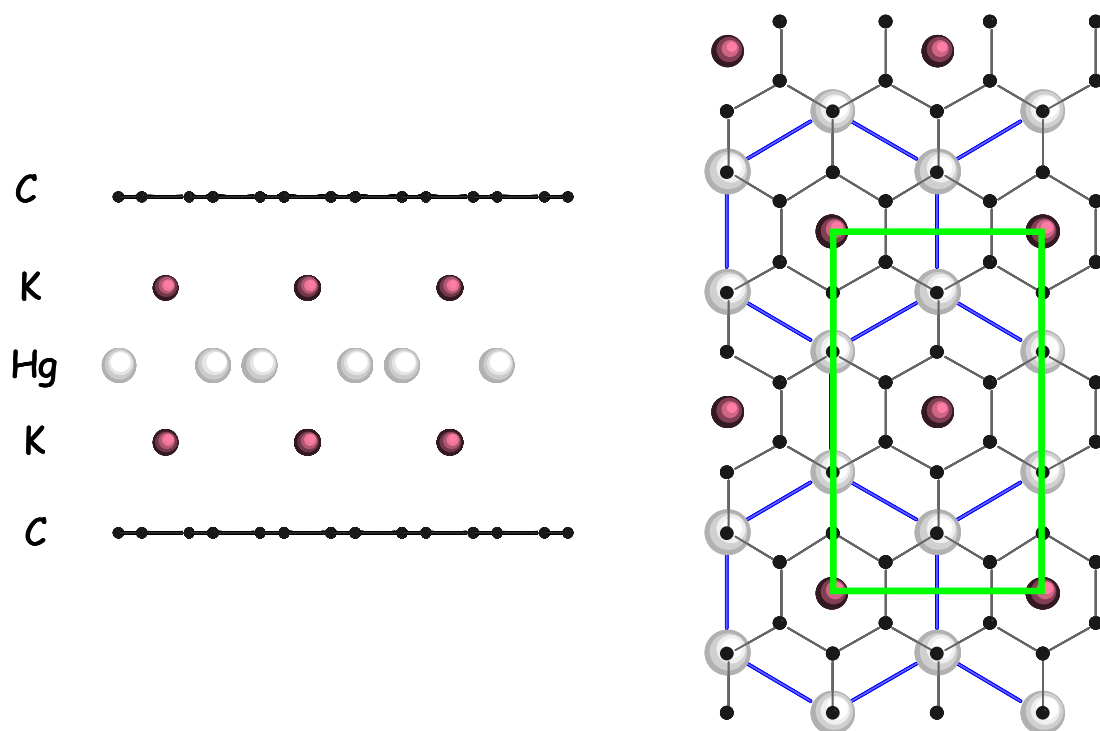


Figure I.8 : Séquence d'empilement atomique le long de l'axe \vec{c} (gauche) et projection d'un feuillet inséré selon l'axe \vec{c} de KHgC₄ (droite), — maille plane de KHgC₄ (d'après [39]).

Les composés ternaires graphite-métal alcalin-mercure de premier et deuxième stade présentent respectivement les formules chimiques MHgC₄ et MHgC₈ (avec M = K ou Rb). Les structures cristallines des composés de stade 1 KHgC₄ et RbHgC₄ ont été entièrement résolues par El Makrini *et al.* [39]. Ils adoptent une structure orthorhombique de même groupe d'espace $Fddd$ que celui de KC₈.

Dans cette maille, les plans de graphène sont rigoureusement superposés. En revanche, l'organisation périodique de l'insérat tricouche sur quatre intervalles graphitiques successifs indique que le paramètre de maille c vaut quatre fois la distance interplanaire. Cette dernière atteint 1016 pm ($c = 4064$ pm) pour KHgC₄ et 1076 pm ($c = 4304$ pm) pour RbHgC₄.

Une autre phase graphite-potassium-mercure de premier stade qui renferme une quantité de mercure inséré deux fois plus faible (KHg_{0,5}C₄) a également été observée. Elle possède une distance interplanaire $d_i = 1076$ pm sensiblement plus élevée que celle de KHgC₄ [40]. Enfin, il est à noter que seuls le potassium et le rubidium permettent une intercalation simultanée du mercure. En effet, avec le césium, aucune phase ternaire contenant du mercure n'a jamais été observée [38].

L'intercalation du thallium en présence de métaux alcalins lourds conduit à des phases ternaires encore plus riches en métal inséré qui présentent un feuillet intercalé pentacouche où le plan central, riche en thallium, se scinde en trois. La formule chimique des composés de premier stade s'écrit $MTl_{1,5}C_4$. Le thallium, pas plus que le mercure, ne permet de former de composé ternaire avec le césium. En revanche, le potassium et le rubidium peuvent conduire là encore à des phases ternaires de stade 1 ou de stade 2 [38, 40].

De nombreux composés ternaires ont été formés à partir de bismuth, d'arsenic ou encore d'antimoine en présence de métaux alcalins lourds (K, Rb et Cs) et renferment en général une quantité de métal inséré un peu plus faible que dans les précédentes phases [38]. L'insérat constitué souvent de trois plans mène à des distances interplanaires comprises entre 950 pm (pour les composés graphite-K-As) et 1144 pm (pour les phases graphite-Cs-Bi) [38].

IV.3 Les systèmes ternaires graphite-métal alcalin lourd-tiers élément fortement électronégatif

De nombreuses phases ternaires peuvent également être synthétisées en associant un métal alcalin lourd à un tiers-élément fortement électronégatif tel que l'oxygène, le soufre, le sélénium ou le tellure [41,42]. Une très faible quantité d'élément électronégatif additionnée au métal alcalin liquide (environ 1 % atomique) permet la préparation de ces composés. De façon surprenante, dans la plupart des cas les ternaires obtenus contiennent d'importantes quantités de tiers-élément. Par conséquent, leur enrichissement en tiers-élément lors de l'intercalation est considérable. Le feuillet inséré présent dans ces phases adopte généralement un empilement tricouche, de sorte que l'élément électronégatif occupe le plan central.

L'insertion du sodium associé à un tiers-élément électronégatif a été réalisée avec l'oxygène par immersion de pyrographite dans du sodium fondu légèrement oxydé. Le composé obtenu, de formule chimique $NaO_{0,44}C_{5,84}$ appartient au deuxième stade, et l'insérat est constitué d'un empilement pentacouche de séquence Na-O-Na-O-Na. La période d'identité de ce CIG est égale à 1080 pm [43].

L'immersion à 350°C d'une plaquette de pyrographite en milieu soude fondue avec un excès de sodium conduit à un composé d'intercalation de premier stade graphite – hydroxyde

de sodium dont la distance interplanaire s'élève à 970 pm. L'insérat est alors constitué de deux couches, contenant chacune un mélange d'ions Na^+ et OH^- [44].

Diverses recherches sur les systèmes graphite-sodium-halogène ont permis d'obtenir des phases ternaires de deuxième stade lorsque l'halogène est le chlore, le brome ou l'iode. Dans le cas du fluor, aucun ternaire n'a pu être obtenu. Les auteurs de ces travaux soulignent le fait que plus l'halogène est lourd, et plus sa co-intercalation avec le sodium est aisée [42, 45].

IV.4 Les systèmes ternaires graphite-lithium-tiers élément

Le lithium, comme de nombreux éléments classés en tête de colonne du tableau périodique, se distingue des autres éléments situés dans son groupe. En effet, les atomes de lithium possèdent une taille très faible, particulièrement les cations Li^+ dont le rayon ionique est environ égal à 60 pm. Cette valeur est inférieure de moitié à celle des ions potassium. De plus, parmi les éléments solides dans les conditions NTP, le lithium s'avère le plus léger. Enfin, son point de fusion est supérieur de 80°C à celui du sodium, l'élément suivant dans la colonne, tandis que par la suite la différence entre points de fusion de deux alcalins successifs ne dépasse jamais 35°C [46].

En ce qui concerne ses propriétés chimiques, la réactivité du lithium avec l'azote est tout à fait exceptionnelle par rapport à celle des autres métaux alcalins. Sa capacité à réagir avec le graphite est très particulière également, et les composés d'insertion qui en dérivent présentent également des caractéristiques spécifiques. On rappelle, comme indiqué au paragraphe III.1.A, que le composé de premier stade a pour formule LiC_6 et qu'il possède une très faible distance interplanaire (370 pm). Ceci entraîne de très fortes interactions Li-Li dans la direction de l'axe \vec{c} . Certaines données thermodynamiques et structurales relatives au lithium et aux composés graphite-lithium, largement différentes de celles des autres métaux alcalins, amènent à prévoir des difficultés pour la préparation de composés ternaires graphite-lithium-tiers-élément [46]. Cependant, de nombreuses tentatives de synthèse de phases ternaires contenant du lithium ont été entreprises. La méthode consistant à immerger une plaquette de pyrographite dans des alliages liquides contenant du lithium associé à un tiers-élément a été largement développée par Pruvost *et al.* [37,47,48] puis par Emery *et al.* [46,49]. La co-intercalation du lithium a été tentée avec des éléments fortement électronégatifs comme

l'azote, l'iode, le soufre et même l'oxygène, ainsi qu'avec divers éléments d'électronégativité moindre tels que l'argent, le cadmium, le mercure, le thallium, le cérium ou l'étain. L'ensemble de ces essais n'a jamais conduit qu'à l'intercalation du lithium seul, accompagné parfois d'inclusions du tiers-élément, voire même à une absence totale d'intercalation. L'impossibilité de former au moins une phase ternaire avec un aussi vaste ensemble de tiers-éléments démontre une fois de plus le comportement très singulier du lithium vis-à-vis du graphite.

Face à cet ensemble de résultats négatifs, ces mêmes auteurs ont décidé d'associer le lithium à un élément fortement électropositif et capable de s'insérer seul mais avec difficulté dans le graphite. Leur choix s'est tout d'abord porté sur le calcium, le strontium et le baryum, puis les travaux ont été étendus aux systèmes graphite-lithium-lanthanoïde.

A. Graphite-lithium-alkalino-terreux

L'action directe d'alliages Li-Ca sur pyrographite a permis à Pruvost *et al.* [47,48,50] d'isoler trois composés dans le système graphite-lithium-calcium : deux phases ternaires originales ainsi qu'un binaire à base de calcium.

La première phase ternaire, dont la formule chimique $\text{Li}_{0,5}\text{Ca}_3\text{C}_6$ a été déterminée par analyse à la microsonde nucléaire [51,52], a été préparée par immersion d'une plaquette de pyrographite dans un alliage équimolaire Li-Ca porté à 350°C durant 10 jours [48,50]. Le feuillet inséré correspondant est pentacouche avec trois plans de lithium et deux plans de calcium disposés en alternance, et conduit à une distance interplanaire de 776 pm (Figure I.9). Cette phase cristallise dans une maille orthorhombique avec les paramètres de maille suivants : $a = 2000$ pm, $b = 430$ pm et $c = 2I_c = 1552$ pm [50]. Par ailleurs, cet insérat peut être représenté comme une tranche judicieusement découpée dans l'unique composé binaire (CaLi_2) du diagramme Ca-Li [48, 50].

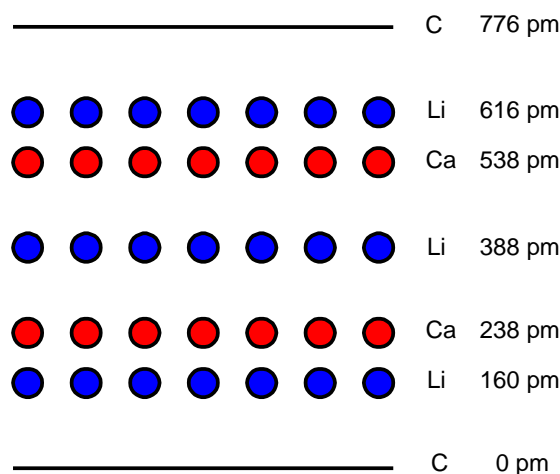


Figure I.9 : Séquence d'empilement de $\text{Li}_{0,5}\text{Ca}_3\text{C}_6$ le long de l'axe \vec{c} (d'après [48]).

Le deuxième composé ternaire obtenu dans ce système présente une distance interplanaire de 970 pm. La même méthode de synthèse que celle utilisée précédemment a été mise en œuvre, avec une composition d'alliage réactionnel atteignant cette fois 67 % atomique en lithium ($T = 350^\circ\text{C}$). La formule chimique du composé ternaire a été également déterminée par microsonde nucléaire et correspond à $\text{Li}_3\text{Ca}_2\text{C}_6$ environ ($\text{Li}_{3-3,2}\text{Ca}_{2,1-2,3}\text{C}_6$, [51,52]). L'insérat qui est heptacouche se décrit par un empilement similaire à celui de $\text{Li}_{0,5}\text{Ca}_3\text{C}_6$, mais présentant un plan central de lithium scindé en trois (Figure I.10) [48]. La présence de cinq plans de lithium au total au sein du feuillet inséré est en adéquation avec l'importante quantité de lithium détectée dans ce composé. Une première étude structurale menée par S. Pruvost par diffraction électronique a conduit à la détermination d'une maille plane hexagonale commensurable avec celle du graphite, de paramètre $a = 745$ pm [48]. Des informations complémentaires concernant la structure de $\text{Li}_3\text{Ca}_2\text{C}_6$ ont été fournies par Emery [49]. La maille plane hexale indexée à l'aide d'un cliché de cristal tournant est trois fois plus petite que celle déterminée par Pruvost [49,50]. Cette nouvelle maille rend probablement compte uniquement de l'arrangement bidimensionnel des atomes de carbone et de calcium. Une étude plus complète par diffraction des électrons ou des neutrons semble donc nécessaire si l'on souhaite résoudre plus complètement la structure de cette phase.

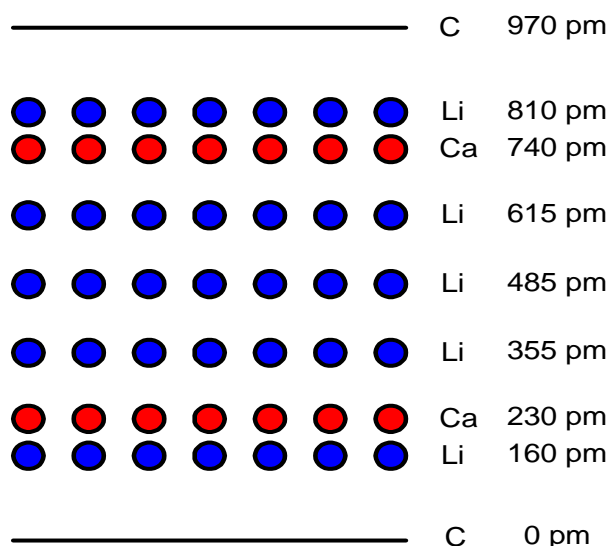


Figure I.10 : Empilement atomique le long de l'axe \vec{c} de $\text{Li}_3\text{Ca}_2\text{C}_6$ (d'après [48]).

Le dernier composé observé dans le système graphite-lithium-calcium est le binaire CaC_6 , obtenu pour la première fois par Guérard *et al.* [18] par action directe de la vapeur de calcium sur un échantillon de pyrographite. L'intercalation n'était toutefois que superficielle, de sorte que la structure de ce composé n'avait pu être totalement résolue. Pruvost *et al.* [47] ont montré que l'emploi d'alliages lithium-calcium de composition comprise entre 75 et 80 % atomique de lithium permettait d'obtenir à 350°C des échantillons de CaC_6 purs et massifs, de distance interplanaire égale à 454 pm. Le travail poursuivi ensuite par Emery sur le système graphite-lithium-calcium a permis de délimiter de façon précise dans le diagramme de phase Ca-Li (Figure I.11) les zones de compositions d'alliages et de températures qui permettent de préparer aisément le binaire graphite-calcium [49,53,54].

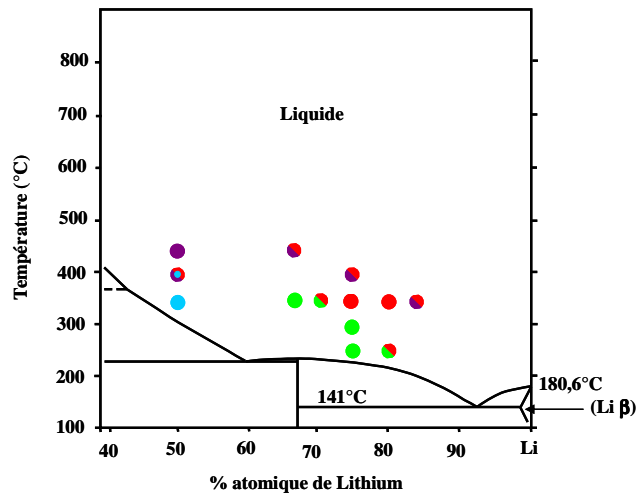


Figure I.11 : Conditions de synthèse des différents CIG observés dans le système graphite – lithium – calcium après 10 jours de réaction

(● LiC_6 , ● CaC_6 , ● $\text{Li}_{0,5}\text{Ca}_3\text{C}_6$, ● $\text{Li}_3\text{Ca}_2\text{C}_6$) (d'après [49]).

D'un point de vue cristallographique, CaC_6 adopte une structure rhomboédrique, en accord avec l'occupation successive des trois sites possibles générés par la maille hexale (Figure I.12.a). Cette structure est de groupe d'espace $R\bar{3}m$ avec les paramètres de maille suivants : $a = 517 \text{ pm}$ et $\alpha = 49,55^\circ$ (Figure I.12) [34].

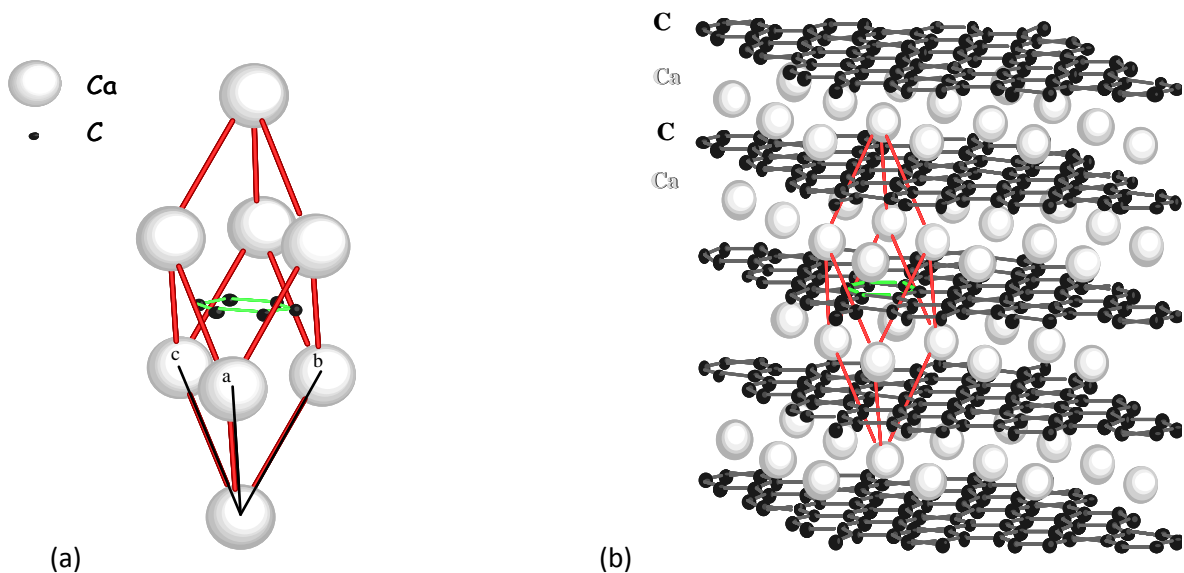


Figure I.12 : (a) Structure rhomboédrique $R\bar{3}m$ et (b) ensemble jointif de mailles de CaC_6 [34].

En vue de faciliter leur représentation, les structures rhomboédriques sont généralement décrites à l'aide de mailles hexagonales, bien que celles-ci soient trois fois plus grandes que les mailles élémentaires ($V_H = 220.10^{-6} \text{ pm}^3$ et $V_R = 73.10^{-6} \text{ pm}^3$ pour CaC_6). Les paramètres de maille dans la représentation hexagonale sont alors (

Figure I.13) : $a = 433,3 \text{ pm}$ et $c = 3l_c = 1357,2 \text{ pm}$ [34]. Notons que CaC_6 est le seul composé connu à l'heure actuelle de formule MC_6 qui adopte une telle structure.

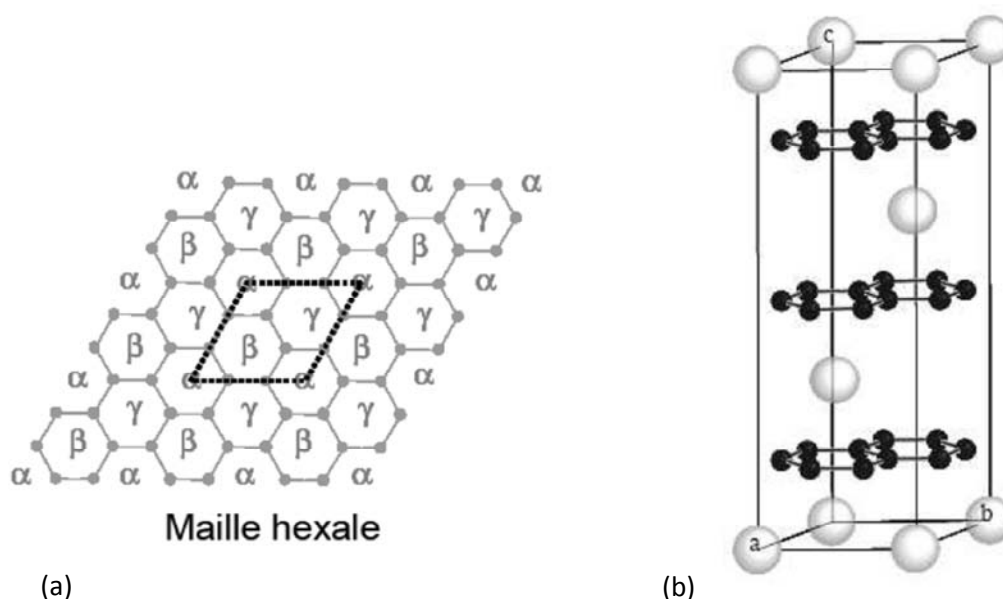


Figure I.13 : (a) Maille plane de CaC_6 avec les différents sites (α , β et γ) occupés par le calcium.

(b) Maille unitaire rhomboédrique de groupe d'espace $R\bar{3}m$ pour CaC_6 en représentation hexagonale [49].

L'analyse approfondie des paramètres expérimentaux qui interviennent dans l'étude du système graphite-lithium-calcium indique d'une part, que la diminution des températures de réaction semble favoriser la formation des phases ternaires et d'autre part, que l'enrichissement en lithium de l'alliage réactionnel conduit globalement à des phases plus riches en lithium, sauf dans le cas de l'exception majeure que constitue la synthèse de CaC_6 [53].

Le suivi de la formation de CaC_6 et de $\text{Li}_3\text{Ca}_2\text{C}_6$ par diffraction des rayons X *ex situ* a révélé que les mécanismes conduisant à ces composés comportaient deux étapes. Dans les deux

cas, la première d'entre elles correspond à l'insertion du lithium seul dans le réseau graphitique jusqu'à saturation (LiC_6 quasi-pur). Dans le cas de la synthèse de CaC_6 , le calcium vient ensuite se substituer au lithium, pour conduire après 10 jours de réaction au composé CaC_6 pur. Dans le cas de $\text{Li}_3\text{Ca}_2\text{C}_6$, le calcium construit un édifice polycouche en s'intercalant de façon conjointe au lithium au sein des intervalles graphitiques [53].

Les systèmes ternaires graphite-Li-M (M = Ba et Sr) ont été étudiés tout d'abord en vue de préparer des composés ternaires [47] puis avec l'objectif d'obtenir les binaires BaC_6 et SrC_6 insérés à cœur [49, 54], ces phases ayant déjà été préparées par action directe de la vapeur de métal sur le graphite [18]. Cette dernière nécessite plusieurs semaines de réaction (4 à 6), et généralement seuls des échantillons de faibles dimensions permettent d'obtenir des CIG purs. Pour des échantillons de plus grande taille, cette méthode ne conduit qu'à une intercalation incomplète, avec un risque important de formation de carbure dû aux températures de réaction élevées mises en jeu.

Un composé binaire massif de premier stade BaC_6 a été synthétisé par Emery *et al.* [49, 54] par voie solide-liquide, à l'issue de 6 jours de réaction et à l'aide d'un alliage Li-Ba contenant 40 % atomique de Li à une température comprise entre 400°C et 450°C. Sa distance interplanaire de 526 pm est en accord avec un feuillet inséré contenant un seul plan atomique de baryum. En revanche, les essais de synthèse effectués avec le strontium sont restés étonnement négatifs jusqu'à présent.

B. Graphite-lithium-lanthanoïde

Parmi les systèmes graphite-lithium-lanthanoïde, les premiers travaux ont porté sur le système graphite-lithium-europium. En effet, une étude préliminaire réalisée par Hérold *et al.* [55] indique l'existence de deux phases ternaires présentant respectivement des distances interplanaires de 804 pm et 845 pm. Toutefois, seul le premier composé a pu être isolé par Emery *et al.* [56] en immergeant un échantillon de pyrographite dans un alliage de composition atomique $\text{Li}/\text{Eu} = 3$ à une température de 400°C. L'analyse structurale de cette phase, dont la formule chimique avoisine Li_xEuC_4 , montre que le feuillet inséré peut être considéré en première approximation comme une double couche d'euporium [56]. Notons également qu'à l'aide de conditions de synthèse appropriées ($\text{Li}/\text{Eu} = 2$ à $320^\circ\text{C} < T < 370^\circ\text{C}$), Emery *et al.* ont réussi à préparer des échantillons massifs du composé binaire EuC_6 [54].

Le système graphite-lithium-europium fait l'objet d'études approfondies dans le cadre de ce travail. Des recherches exploratoires menées sur d'autres systèmes graphite-alcalin-lanthanoïde sont également présentées dans ce manuscrit. Toutes les synthèses décrites par la suite ont été réalisées par voie solide-liquide en milieu alliage fondu.

Chapitre II

Synthèse en milieu alliage fondu et caractérisations préliminaires des composés obtenus

I. Méthode de synthèse solide-liquide en milieu alliage fondu

La voie de synthèse solide-liquide en milieu alliage fondu à base de lithium a été mise au point au laboratoire par S. Pruvost [48]. Compte tenu de l'efficacité de cette méthode pour la préparation d'échantillons massifs, elle a été développée ensuite par N. Emery [49] et constitue aujourd'hui une voie efficace et originale pour l'obtention de nouveaux composés d'intercalation du graphite binaires et ternaires insérés à cœur.

L'ensemble des synthèses menées au cours de ce travail a été effectué à partir de pyrographite de type PGCCCL (PyroGraphite Comprimé Carbone Lorraine). Dans ce matériau les axes \vec{c} des cristallites sont parallèles entre eux et les plans (ab) sont en revanche orientés aléatoirement. Cette anisotropie rend donc le pyrographite particulièrement intéressant pour des études structurales approfondies (Annexe 1). Il est ainsi possible d'enregistrer séparément par diffraction des rayons X (à l'aide d'un montage spécifique) les familles de réflexions $00l$ et $hk0$. Les échantillons se présentent sous forme de plaquettes rectangulaires de dimensions moyennes $2,5 \times 10 \times 0,5 \text{ mm}^3$

Dans ce travail, nous nous intéressons principalement à l'intercalation des lanthanoïdes dans le graphite par le biais d'un métal alcalin, principalement le lithium. Ces métaux étant extrêmement réactifs vis-à-vis de l'air, la synthèse doit donc être réalisée en boîte à gants sous atmosphère inerte. La boîte à gants utilisée au laboratoire est constituée d'une enceinte en acier inoxydable couplée à un banc de purification. Le gaz utilisé est de l'argon qui circule un premier temps sur des tamis moléculaires qui piègent l'humidité, puis sur des copeaux d'un alliage titane-zirconium maintenus à une température de 750°C pour piéger les impuretés restantes, notamment l'azote et l'oxygène. La boîte à gants fonctionne avec une légère surpression, dont la régulation est assurée via le banc de purification par des électrovannes qui peuvent soit injecter du gaz provenant d'une réserve d'argon purifié pour compenser les dépressions, soit au contraire transférer l'argon depuis la boîte à gants vers cette réserve pour réduire les surpressions trop importantes. Cet équipement fonctionne donc en circuit fermé lors des manipulations sous atmosphère d'argon purifié ; ceci permet de limiter les pollutions provenant de l'extérieur, à l'exception de la diffusion inévitable de gaz au travers de la paroi des gants (multicouches butyl-néoprène).

Le protocole de synthèse employé est généralement le même que celui mis en œuvre précédemment [48, 49] et consiste donc à immerger une plaquette de pyrographite dans un

alliage liquide préparé en boîte à gants. Il comporte plusieurs étapes qui sont, dans l'ordre chronologique, les suivantes :

- purification des réactifs qui vont constituer l'alliage réactionnel ;
- préparation de l'alliage réactionnel, immersion de l'échantillon et fermeture du réacteur ;
- réaction, récupération de l'échantillon et conditionnement.

I.1 Purification des réactifs

La pureté des réactifs constitue un paramètre d'une importance majeure pour ce type de réaction. Elle conditionne en effet l'obtention et la pureté des produits de réaction. Les lanthanoïdes (europium, ytterbium et samarium) commerciaux, initialement fournis sous forme de pièces ou lingots conservés sous huile minérale (Alpha Aesar, pureté 99,99 %) ne nécessitent pas de purification préalable. Après des lavages successifs à l'éther de pétrole en sac à gants sous argon, ils sont conditionnés dans une ampoule en verre pyrex scellée sous vide puis introduits en boîte à gants. En revanche, comme le lithium ne présente pas une pureté suffisante, il est purifié en boîte à gants suivant un protocole spécifique. A cette fin, des morceaux de lithium sont fondus dans un creuset en acier inoxydable à une température d'environ 200°C, température supérieure au point de fusion du métal pur (180,6°C), au moyen d'une plaque chauffante installée dans la boîte à gants. Les impuretés viennent alors très majoritairement flotter à la surface du lithium liquide et sont éliminées délicatement par un balayage mécanique. Le métal liquide est ensuite coulé dans un creuset propre. A la fin de cette manipulation, le lithium possède un éclat métallique, indice témoignant de sa grande pureté.

I.2 Préparation de l'alliage réactionnel et immersion de l'échantillon

Les réactifs métalliques constituant l'alliage sont minutieusement coupés et pesés dans la boîte à gants afin de cibler la composition souhaitée. Les fragments obtenus sont ensuite introduits dans un réacteur en acier inoxydable suivant un ordre bien précis : le métal possédant le point de fusion le plus élevé est déposé le premier, ensuite le lithium est systématiquement placé au-dessus afin qu'il mouille lors de sa fusion le second métal encore

solide ; cette procédure facilite la formation de l'alliage réactionnel. La fusion de l'alliage est réalisée en boîte à gants grâce à un petit four cylindrique adapté au chauffage des réacteurs tubulaires jusqu'à des températures de 600°C. Une fois fondu, l'alliage réactionnel est agité en vue d'obtenir un liquide homogène. Puis on procède à l'immersion de la plaquette de pyrographite. Celle-ci tendrait à flotter à la surface du liquide ($d_{\text{graphite}} \approx 1,5 \text{ g. cm}^{-3}$), ne permettant ainsi qu'un mauvais contact entre solide et liquide. Il est donc nécessaire de maintenir la plaquette de graphite immergée en la fixant par ses extrémités à un support en tungstène à l'aide de fils de même nature (Figure II.1). Ce porte-échantillon permet également de récupérer facilement l'échantillon en fin de réaction.

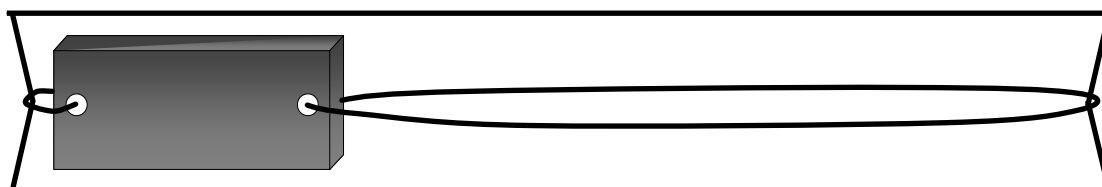


Figure II.1 : Schéma du porte-échantillon utilisé pour les synthèses solide-liquide (d'après [48]).

Une fois l'échantillon introduit, le réacteur est fermé de façon hermétique à l'aide d'un bouchon de type Swagelok[®]. Il est ensuite placé dans une enceinte métallique de protection remplie d'argon pour effectuer en toute sécurité le traitement thermique à l'extérieur de la boîte à gants.

I.3 Réaction, récupération de l'échantillon et conditionnement

La réaction est menée à l'extérieur de la boîte à gants à la température désirée pendant une dizaine de jours, durée qui permet d'atteindre l'équilibre thermodynamique. A la fin de la réaction, l'échantillon est récupéré en boîte à gants. Son extraction du mélange réactionnel dans lequel il est immergé n'est possible qu'après fusion de l'alliage. L'excès éventuel d'alliage présent à la surface est ensuite éliminé en grattant délicatement cette surface à l'aide d'un scalpel, voire par centrifugation à chaud. Dans le cas d'un échantillon épais, il est préférable de le cliver en vue de ne conserver que le cœur du CIG dépourvu de toute trace d'alliage réactionnel. L'échantillon est ensuite conditionné dans un capillaire en verre pyrex

scellé sous argon afin de le soumettre à une analyse par diffraction des rayons X à l'aide d'un diffractomètre à compteur classique (θ , 2θ), laquelle constitue la première étape d'identification du composé synthétisé.

II. Optimisation des conditions de synthèse dans le système graphite-lithium-europium

Dans les systèmes graphite-lithium-lanthanoïde, la première difficulté rencontrée par rapport aux systèmes précédemment étudiés est la méconnaissance des diagrammes de phases binaires lithium-lanthanoïde, dont les données sont pourtant capitales pour déterminer les domaines de température et de composition chimique des alliages susceptibles de conduire à des liquides homogènes.

Le choix de l'euporium comme tiers-élément s'est imposé en raison de sa forte analogie avec le calcium. En effet, ces deux métaux possèdent des rayons atomiques très voisins ($r_{\text{Eu}} = 199$ pm et $r_{\text{Ca}} = 197$ pm) ainsi que des électronégativités très proches ($\chi_{\text{Eu}} = 1,1$ et $\chi_{\text{Ca}} = 1,0$ sur l'échelle de Pauling). Ces éléments possèdent également des capacités limitées à s'intercaler seuls dans le graphite. Comme cela a été observé dans le cas du calcium [18], l'action de la vapeur d'euporium n'autorise qu'une intercalation superficielle de ce métal dans le pyrographite [19]. L'emploi d'alliages fondus contenant du lithium ayant déjà permis de synthétiser des composés binaires et ternaires sous forme d'échantillons massifs, cette méthode de synthèse a donc été adaptée au cas de l'euporium.

Le choix de la composition de l'alliage, de la température et de la durée de réaction conditionne l'obtention des différentes phases. L'étude du système graphite-lithium-euporium nécessite par conséquent de définir approximativement les températures de fusion des différents alliages réactionnels. Cette étude est menée de façon empirique par observation de la fusion des éléments de l'alliage en boîte à gants, tout en mesurant sa température qui doit évidemment rester suffisamment basse pour permettre une réaction directe entre l'alliage fondu et le pyrographite, en évitant la formation de carbure.

De nombreuses expériences ont été réalisées en faisant varier la composition de l'alliage et la température de réaction. Il a ainsi été possible de balayer le diagramme expérimental Li-Eu, ce qui a permis de compléter l'exploration du système menée par Emery

[49]. Les conditions expérimentales et les résultats obtenus sont résumés dans le diagramme de phases expérimental de la Figure II.2.

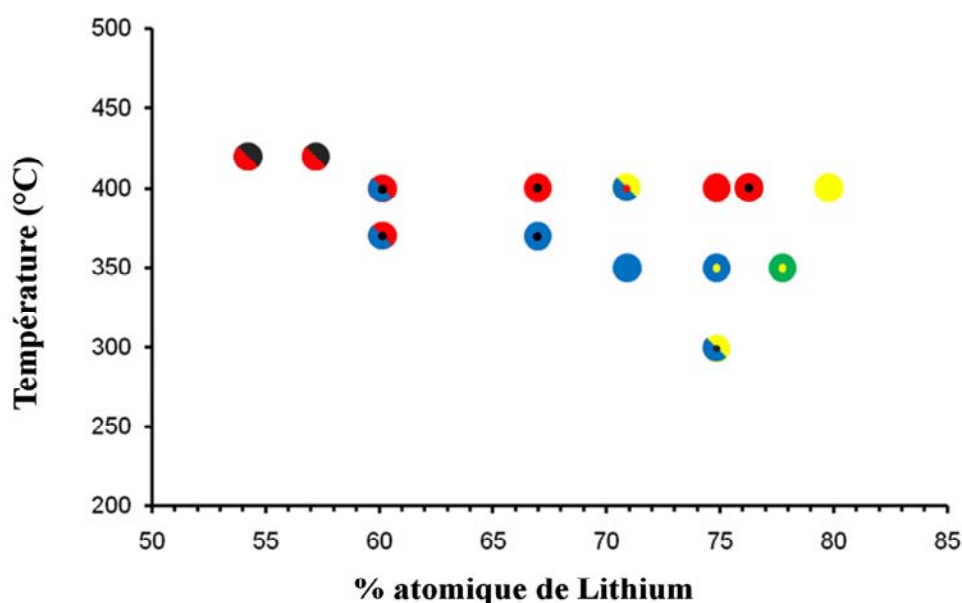


Figure II.2 : Conditions de synthèse des différentes phases observées dans le système graphite-lithium-europium.

(● LiC₁₂, ● LiC₆, ● EuC₆, ● Li_{0,25}Eu_{1,95}C₆, ● Eu en inclusions).

Ces expériences ont notamment permis d'isoler à l'état massif deux phases distinctes contenant de l'euprium : le binaire EuC₆ et un composé ternaire dénommé phase α dont la formule chimique Li_{0,25}Eu_{1,95}C₆ sera justifiée au chapitre III. Des CIG binaires graphite-lithium tels que LiC₆ et LiC₁₂ ont également été obtenus. Une seconde phase ternaire a par ailleurs pu être observée, mais n'a jamais pu être isolée.

II.1 Influence de la composition de l'alliage

A. Dans la gamme de températures [350°C-370°C]

Le composé binaire EuC₆ a été observé en tant que phase majoritaire dans un large domaine de compositions d'alliage réactionnel. Sa formation s'accompagne de quantités plus ou moins importantes d'inclusions d'euprium et de composé binaire LiC₆ ou ternaire Li_{0,25}Eu_{1,95}C₆. Ce composé EuC₆ est obtenu après immersion de pyrographite dans des alliages réactionnels dont le rapport molaire Li/Eu est compris entre 1,5 et 3 (respectivement 60 % et

75 % atomique en Li) pour des réactions menées à 350°C. Dans le cas des alliages les plus riches en europium (métal plus réfractaire que le lithium) de rapport molaire 1,5 ou 2 (60 % et 67 % en Li), la température a due être élevée à 370°C pour obtenir un alliage réactionnel liquide.

Les diffractogrammes des échantillons préparés dans cette plage de températures (350-370°C) sont présentés Figure II.3 à l'aide d'une frise illustrant l'évolution de la composition de l'alliage réactionnel.

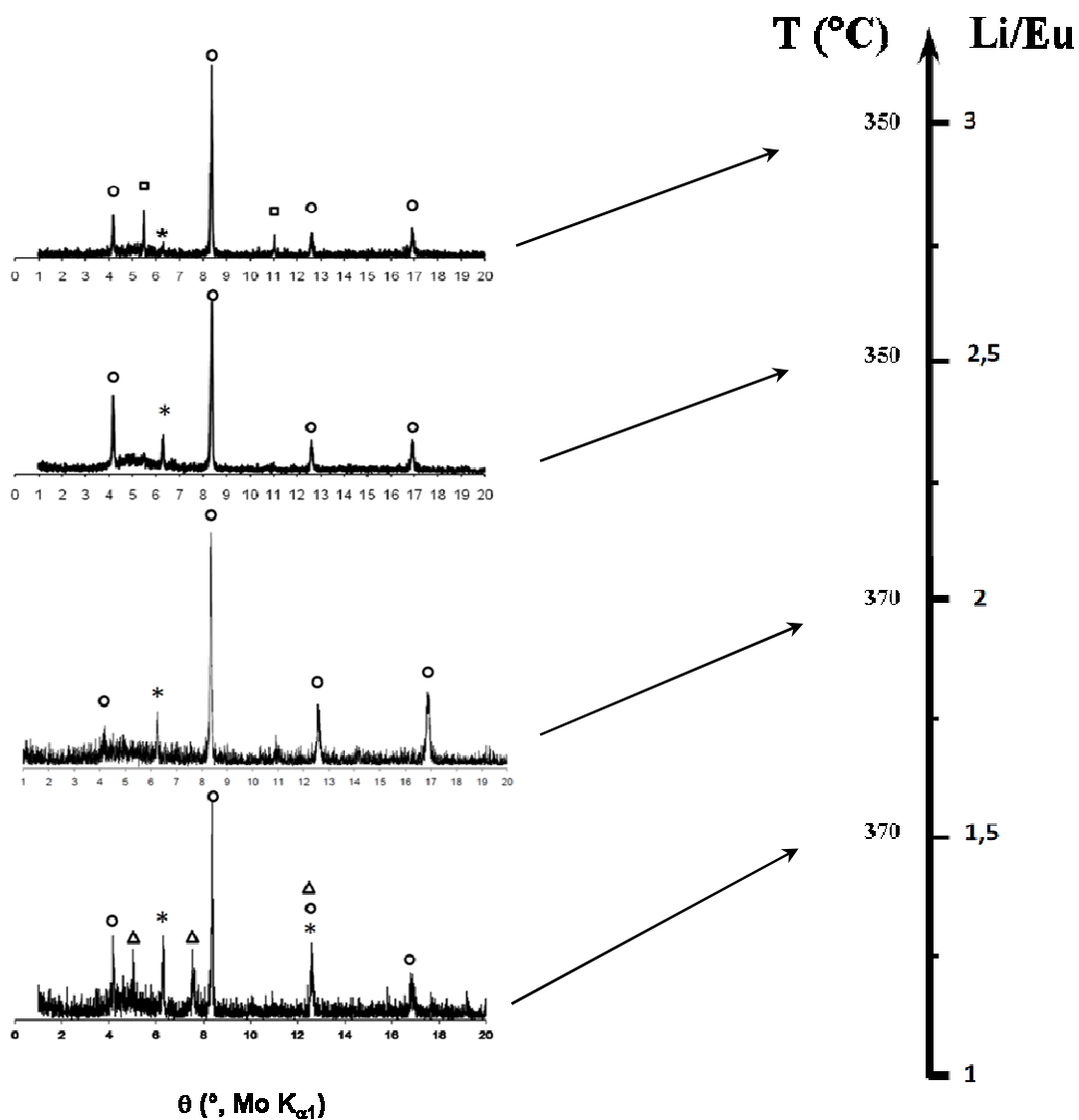


Figure II.3 : Influence de la composition de l'alliage réactionnel sur les produits de la réaction dans la gamme de températures [350°C-370°C]

(* inclusions d'europium métallique, \circ EuC_6 , \triangle $\text{Li}_{0,25}\text{Eu}_{1,95}\text{C}_6$, \square LiC_6).

Une réflexion située à $6,3^\circ$ est systématiquement observée (notée *) et correspond à la réflexion 110 de l'euporium métallique (structure cubique centrée de paramètre $a = 460,6$ pm [57]). Elle indique la présence d'inclusions d'euporium dans les échantillons.

Une réaction menée à 370°C avec un alliage réactionnel riche en euporium ($\text{Li}/\text{Eu} = 1,5$) conduit majoritairement à EuC_6 associé à une faible quantité de composé ternaire et à des inclusions d'euporium métallique. Un échantillon préparé à la même température (370°C) mais avec un alliage plus riche en lithium ($\text{Li}/\text{Eu} = 2$) ne contient plus de composé ternaire tandis que les inclusions d'euporium restent présentes, mais en plus faible quantité.

A 350°C , l'utilisation d'un alliage de composition $\text{Li}/\text{Eu} = 2,5$ mène au composé binaire EuC_6 quasi-pur avec une très faible quantité d'euporium en inclusions : ces conditions apparaissent comme optimales pour l'obtention de EuC_6 . L'enrichissement de l'alliage réactionnel en lithium ($\text{Li}/\text{Eu} = 3$) conduit ensuite à un mélange des phases binaires LiC_6 et EuC_6 . Enfin, à la température de 350°C et pour des alliages réactionnels de rapport $\text{Li}/\text{Eu} > 3$, les produits obtenus sont des mélanges de composés graphite-lithium de premier stade LiC_6 et de deuxième stade LiC_{12} (Figure II.2). L'augmentation de la quantité de lithium dans l'alliage finit logiquement par stabiliser les CIG ne contenant que cet élément.

B. Dans la gamme de températures [400°C-420°C]

La phase ternaire α peut être obtenue avec des alliages réactionnels dont les teneurs en lithium sont comprises entre 54,5 % at. et 76 % at. ($1,2 < \text{Li}/\text{Eu} < 3,2$). Toutefois, ces alliages doivent être portés à 400°C , voire 420°C dans le cas des alliages les plus riches en euporium (rapport molaire de 1,2 à 1,35). La frise de la Figure II.4 illustre à l'aide des diffractogrammes $00l$ correspondants la nature des produits obtenus en fonction de la composition de l'alliage.

La réaction menée avec un alliage de composition $\text{Li}/\text{Eu} = 1,35$ à 420°C conduit à un échantillon dont le diffractogramme témoigne d'une mauvaise organisation structurale (bruit de fond), où les différentes phases présentes sont difficilement identifiables.

Avec un alliage réactionnel dont le rapport $\text{Li}/\text{Eu} = 1,5$, la réaction conduit à un échantillon majoritairement constitué de la phase α (composé ternaire), de EuC_6 , et d'inclusions d'euporium.

Pour un alliage enrichi en lithium (composition atomique $\text{Li}/\text{Eu} = 2,5$), les composés binaires EuC_6 et LiC_6 sont observés de façon majoritaire. Toutefois, la phase α et les

inclusions d'euprium sont présentes mais de façon minoritaire. Cette composition est donc inappropriée à l'obtention de la phase α .

En revanche, l'utilisation d'un alliage de composition $\text{Li}/\text{Eu} = 3$ mène au composé ternaire quasi-pur avec cette fois-ci des inclusions d'euprium à l'état de traces. Puis, avec une composition $\text{Li}/\text{Eu} = 3,2$ le produit de la réaction est le ternaire α , mais avec une quantité non négligeable d'euprium en inclusion.

Enfin, pour les alliages très riches en lithium ($\text{Li}/\text{Eu} = 4$), le produit de la réaction à 400°C n'est autre que le binaire LiC_6 . Comme cela a été observé pour de nombreux systèmes graphite-alliage métallique, l'enrichissement en métal alcalin de l'alliage réactionnel favorise la formation du composé binaire correspondant.

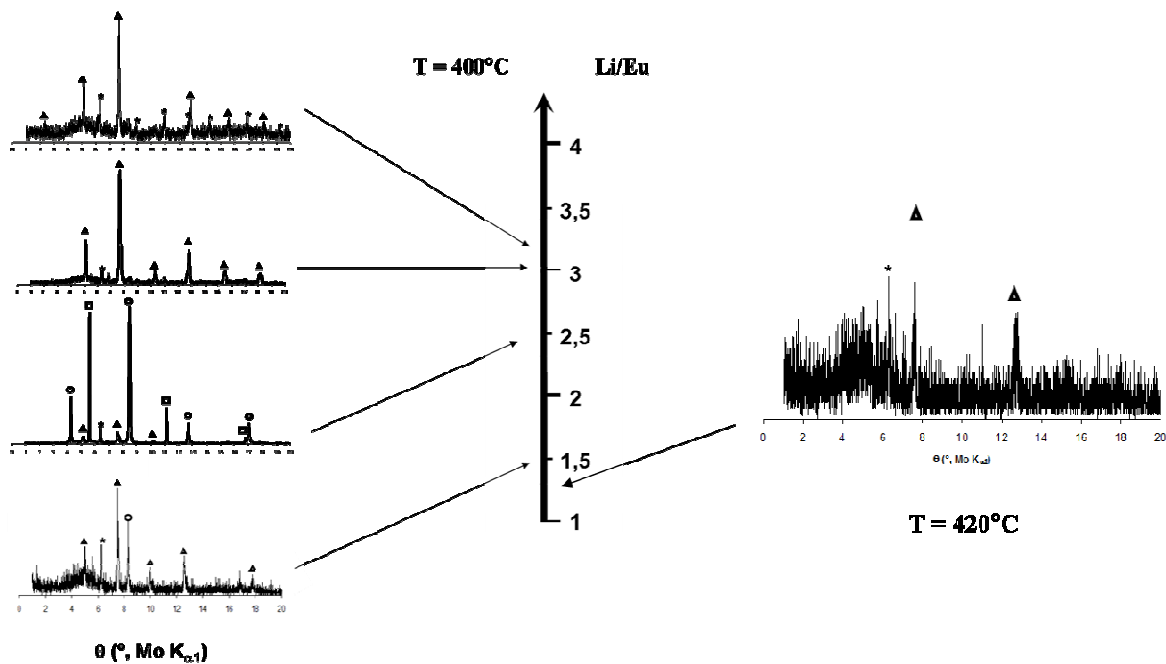


Figure II.4 : Influence de la composition de l'alliage réactionnel sur les produits de la réaction dans la gamme de températures [400°C-420°C]

(* inclusions d'euprium métallique, \circ EuC_6 , Δ $\text{Li}_{0,25}\text{Eu}_{1,95}\text{C}_6$, \square LiC_6).

II.2 Influence de la température de réaction

Si la composition initiale de l'alliage a bien évidemment une influence sur la composition du (des) CIG obtenu(s), il ne faut pas négliger le rôle de la température qui est un

paramètre thermodynamique clé pour stabiliser certaines phases au détriment d'autres pour une composition d'alliage donnée.

A. Pour la composition d'alliage Li/Eu = 2,5

Cette composition correspond à la formulation optimale pour synthétiser le binaire EuC_6 à 350°C. Cette même composition d'alliage portée à 400°C conduit en revanche à un mélange de phases LiC_6 et EuC_6 en proportions équivalentes, la phase α et les inclusions d'euporium étant présentes en faible quantité. L'élévation de la température provoque donc l'accroissement de l'activité du lithium au sein de l'alliage et favorise ainsi la formation de LiC_6 .

B. Pour la composition d'alliage Li/Eu = 3

Dans le cas d'un alliage réactionnel contenant 3 atomes de lithium pour 1 d'euporium, la réaction menée à 400°C conduit à la phase ternaire α . Une diminution de la température à 350°C et puis à 300°C engendre la formation d'échantillons multiphasés comportant les CIG binaires EuC_6 et LiC_6 . De façon surprenante, cette constatation va à l'encontre de ce qui a été observé pour le système graphite-lithium-calcium [49] où l'élaboration des phases ternaires est favorisée par une diminution de la température.

Cette dernière constatation laisse supposer que le mécanisme de formation des phases contenant de l'euporium est différent de celui observé pour les composés du système graphite-lithium-calcium. Une étude spécifique sera consacrée ultérieurement dans ce manuscrit à la compréhension du mécanisme de formation de EuC_6 .

III. Les composés du système graphite-lithium-euporium

Malgré le manque de données diagrammatiques relatives au système binaire Li-Eu, et à l'issue des nombreuses réactions menées en faisant varier la composition de l'alliage et la température de réaction, deux composés quasi purs ont pu être isolés : le binaire EuC_6 et le ternaire $\text{Li}_{0,25}\text{Eu}_{1,95}\text{C}_6$. Le composé binaire LiC_6 également obtenu à l'état pur par cette méthode de synthèse ne sera pas étudié (car il est déjà totalement caractérisé).

III.1 Le composé binaire EuC_6

A. Conditions de synthèse

Le composé EuC_6 a été observé pour la première fois par El Makrini et al. [19]. La synthèse ayant été réalisée en phase vapeur, l'intercalation n'était que superficielle. Plus récemment, ce composé a été obtenu à l'état massif par Emery *et al.* [54] en immergeant une plaquette de pyrographite pendant 10 jours dans un alliage réactionnel de composition atomique Li/Eu proche de 2, à une température comprise entre 320°C et 370°C . De faibles quantités d'euporium métallique sous forme d'inclusions ont été observées, même si le produit de la réaction était majoritairement EuC_6 .

Notre travail a permis, par des expériences complémentaires, d'affiner les paramètres expérimentaux (la composition de l'alliage et la température de la réaction) afin de préparer aisément un composé binaire EuC_6 quasi pur inséré à cœur après 10 jours de réaction. Les conditions expérimentales optimales sont les suivantes : une composition d'alliage Li/Eu = 2,5 et une température de 350°C . Le diffractogramme des réflexions $00l$ correspondant (Figure II.5) est celui d'un CIG de stade 1, de période d'identité $I_c = 487$ pm, où les inclusions d'euporium n'apparaissent qu'à l'état de traces.

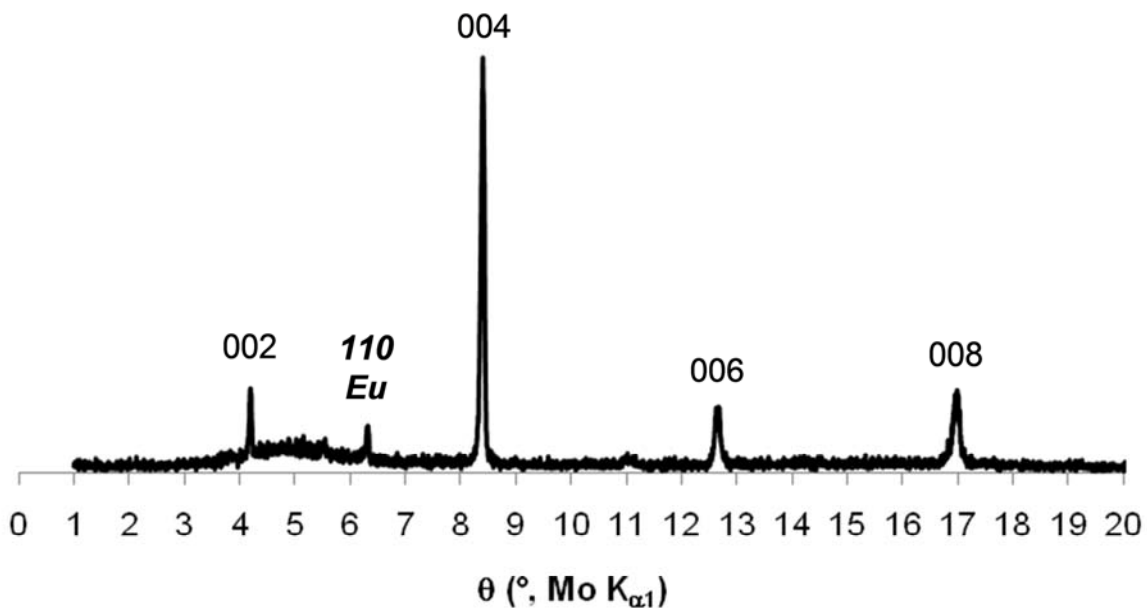


Figure II.5 : Diffractogramme $00l$ du composé EuC_6 préparé dans un alliage Li/Eu = 2,5 à 350°C .

B. Etude cinétique du mécanisme de formation

Les conditions de synthèse originales permettant l'obtention du composé EuC_6 ont incité à vouloir élucider le mécanisme d'intercalation mis en jeu.

Afin de suivre le processus de formation du binaire EuC_6 , de nombreuses réactions ont été menées dans des alliages de composition $\text{Li/Eu} = 2,5$ à 350°C (conditions optimales de synthèse du binaire) pour des durées croissantes allant de 20 minutes à 10 jours. Le suivi cinétique de la formation de EuC_6 est effectué par diffraction des rayons X *ex situ*. La Figure II.6 présente les diffractogrammes 00ℓ obtenus en fonction du temps. Il apparaît au dépouillement de ces données que le mécanisme de formation de EuC_6 peut se décrire en une succession d'étapes.

Le processus d'intercalation débute immédiatement par l'insertion du lithium et conduit après seulement 20 minutes de réaction à un composé G-Li de stade III ($I_c = 1040$ pm). L'absence des réflexions 00ℓ du graphite vierge sur le diffractogramme correspondant témoigne d'une insertion complète dans tout l'échantillon (voir insert Fig. II.6).

Ce dernier s'enrichit ensuite progressivement en lithium pour donner après une heure de réaction un mélange de composés G-Li de stades élevés (II et III). Après 2 heures de réaction, seul le composé G-Li de stade II ($I_c = 703$ pm) est détecté, et sa présence persiste jusqu'à une étape avancée du processus de synthèse.

Après 5 heures de réaction, le diffractogramme 00ℓ révèle la formation du composé binaire LiC_6 de premier stade ($I_c = 370$ pm) par enrichissement en lithium, mais également l'apparition de EuC_6 ($I_c = 487$ pm), probablement obtenue par substitution progressive de l'euporium au lithium. Celle-ci se poursuit jusqu'à aboutir finalement au composé EuC_6 inséré à cœur, thermodynamiquement stable après dix jours de réaction.

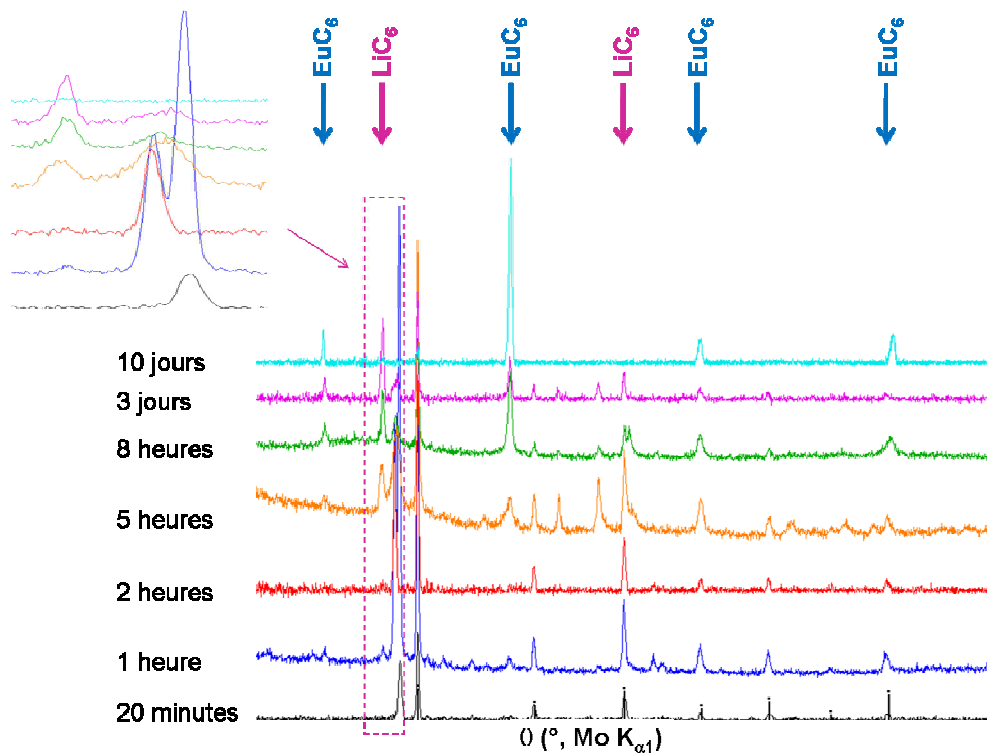


Figure II.6 : Diffractogrammes $00l$ obtenus pour différentes durées de réaction

— LiC_6 ($I_c = 370$ pm), — G-Li Stade II ($I_c = 703$ pm), — G-Li stade III ($I_c = 1040$ pm)

Le mécanisme de formation de EuC_6 détaillé dans cette étude est représenté schématiquement sur la Figure II.7. Il révèle un processus réactionnel plus « coopératif » et moins « segmenté » que dans le cas de CaC_6 [53], pour lequel l'insertion du calcium ne débute qu'à partir de l'instant où l'échantillon est totalement saturé en lithium (LiC_6).

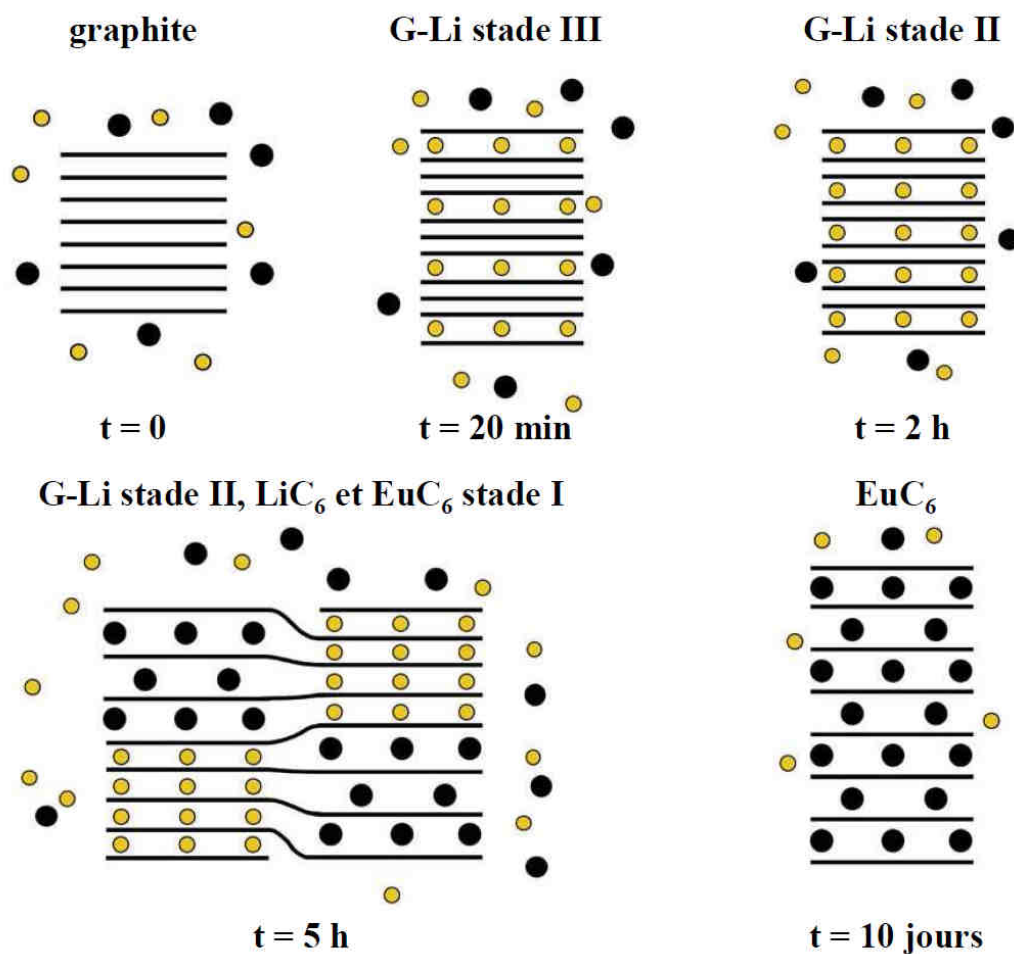


Figure II.7 : Représentation schématique du mécanisme de formation de EuC_6 .
 Les sphères jaunes représentent les atomes de lithium, les noires ceux d'euporium.

L'étude de ce mécanisme confirme le rôle de vecteur d'intercalation du lithium qui induit le pré-écartement des feuillets de graphène, rendant plus aisée l'intercalation du tiers-élément (ici l'euporium) qui lui est associé. Ce travail révèle par ailleurs que le ternaire α n'est pas un intermédiaire réactionnel, du fait de l'absence de ce dernier à tout instant de la réaction. Il faut donc considérer $\text{Li}_{0,25}\text{Eu}_{1,95}\text{C}_6$ comme un produit thermodynamiquement stable, mais dans d'autres conditions expérimentales.

III.2 Les composés ternaires

A. Conditions de synthèse

Il a été montré en amont de ce travail que la phase ternaire pouvait être obtenue dans un large domaine de composition chimique pour une température de 400°C , mais toujours

accompagnée d'autres phases minoritaires. A cette même température, nous avons toutefois réussi à isoler celle-ci en utilisant un alliage réactionnel de composition atteignant 75 % at. en Li (Li/Eu = 3). L'indexation du diffractogramme des réflexions $00l$ (Figure II.8) sur la base d'un CIG de premier stade permet de calculer une distance interplanaire qui s'élève à $800 \text{ pm} \pm 3 \text{ pm}$. L'ensemble des réflexions $00l$ appartient à une phase unique accompagnée d'inclusions d'euporium. Des réflexions pouvant être attribuées à LiC_6 apparaissent également, mais sont très peu intenses et amènent à considérer celui-ci comme négligeable. La composition chimique de cette phase ternaire s'écrit $\text{Li}_{0,25}\text{Eu}_{1,95}\text{C}_6$, formule déterminée par analyse par microsonde nucléaire, dont les résultats seront présentés dans le chapitre III.

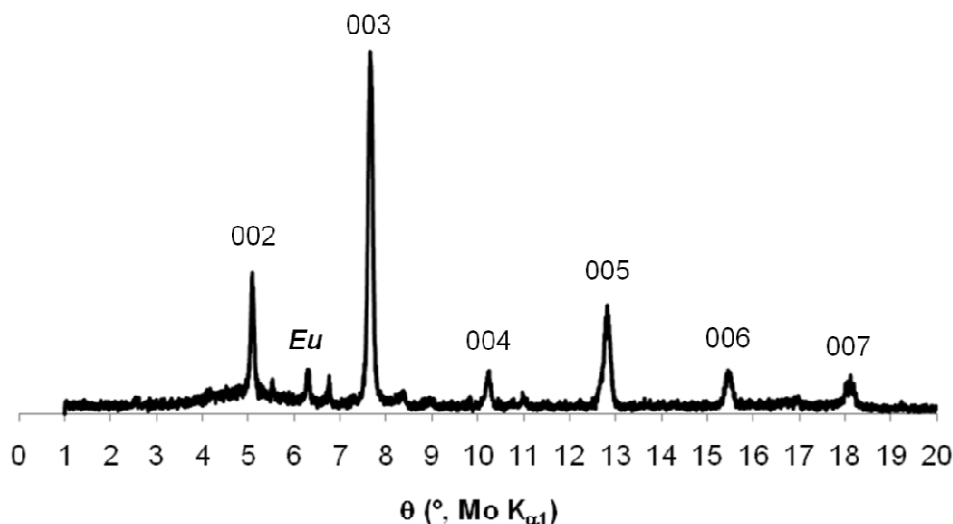


Figure II.8 : Diffractogramme $00l$ du composé $\text{Li}_{0,25}\text{Eu}_{1,95}\text{C}_6$ obtenu à 400°C avec un alliage Li/Eu = 3.

Cependant, ces mêmes conditions de synthèse (Li/Eu = 3 à 400°C) ont parfois conduit à des échantillons plus complexes. En effet, un dédoublement des réflexions $00l$ a pu être observé, ce qui suggère alors la présence de deux phases ternaires : l'une correspondant à la phase α qui possède une distance interplanaire de $800 \pm 3 \text{ pm}$, l'autre à une phase dénommée β , de distance interplanaire égale à $841 \pm 3 \text{ pm}$, voisine de celle observée par Hérold *et al.* [55]. Le phénomène de dédoublement des réflexions $00l$ est illustré par le diffractogramme de la Figure II.9.

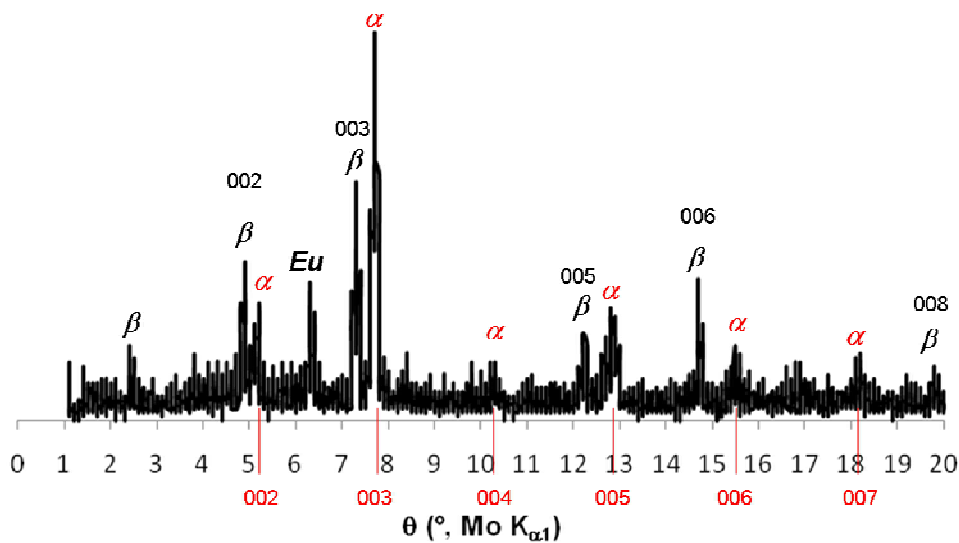


Figure II.9 : Diffractogramme $00l$ témoignant de l'existence de deux phases ternaires α et β obtenues à partir d'un alliage Li/Eu = 3 à 400°C ($d_i(\alpha) = 800 \pm 3$ pm et $d_i(\beta) = 841 \pm 3$ pm).

Par ailleurs, certains échantillons toujours préparés dans ces mêmes conditions de composition d'alliage et de température (Li/Eu = 3 ; T = 400°C) ne présentent pas systématiquement une phase ternaire unique et majoritaire. La Figure II.10.a révèle un diffractogramme bruité (signe de médiocre cristallinité de l'échantillon) où seules les deux réflexions $00l$ les plus intenses de la phase α sont indexables, avec de plus la présence d'inclusions d'euprimum en quantité non négligeable.

D'autres cas de figure ont été observés à l'issue de réactions menées à une température et pour une composition d'alliage identiques, comme par exemple un diffractogramme ne présentant qu'une seule phase correspondant de façon surprenante à de l'euprimum métallique (Figure II.10.b).

Ces deux exemples ne sont pas uniques, et ces résultats inattendus ont été observés ponctuellement tout au long de ce travail. Afin de comprendre l'origine de cette reproductibilité imparfaite pour des conditions de synthèse apparemment strictement identiques, des expériences de calorimétrie différentielle à balayage ont été entreprises sur plusieurs alliages Li/Eu.

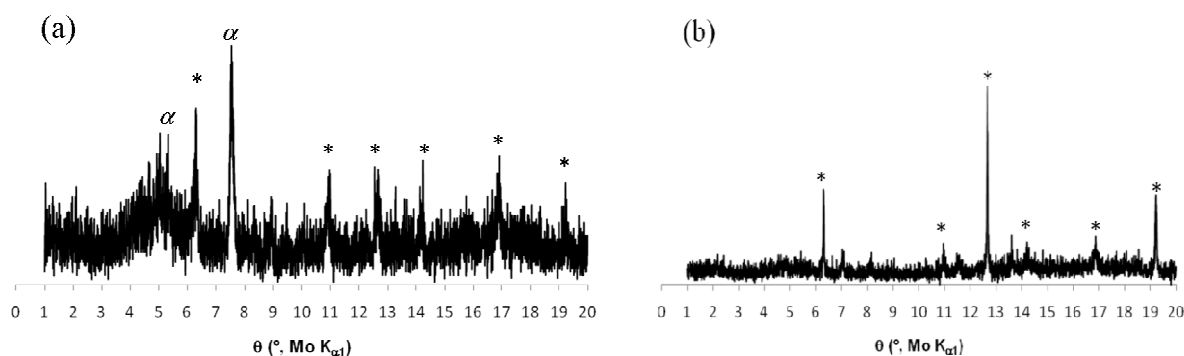


Figure II.10 : Diffractogrammes 00ℓ d'échantillons préparés dans les mêmes conditions apparentes de synthèse (Li/Eu = 3 à 400°C). (* Eu en inclusions, α phase ternaire).

B. Etude préliminaire du diagramme Li-Eu

La calorimétrie différentielle à balayage (ou DSC pour Differential Scanning Calorimetry) est une technique d'analyse thermique. Elle mesure les différences des échanges de chaleur entre un échantillon à analyser et une référence induits thermiquement dans les matériaux lors de leur chauffage ou leur refroidissement. Ces transformations impliquent généralement une absorption (réaction endothermique) ou un dégagement de chaleur (réaction exothermique). Au cours de ce travail, la DSC a été mise en œuvre afin de caractériser la fusion d'alliages Li-Eu utilisés pour la synthèse du composé $\text{Li}_{0,25}\text{Eu}_{1,95}\text{C}_6$. Les informations extraites de ces mesures doivent permettre de renseigner partiellement le diagramme de phase correspondant.

En effet, il est utile de rappeler que les bordures binaires lithium-lanthanoïde font l'objet d'une littérature rare. Ceci est probablement dû au manque de données expérimentales relatives à ces systèmes, du fait de la haute réactivité des métaux et de leur grande différence de densité. En revanche, une modélisation théorique de ces bordures a été effectuée en 1996 par Ganiev *et al.* [58]. Malheureusement les systèmes lithium-europium et lithium-ytterbium étaient absents de ce travail. Le diagramme-type issu de cette étude a toutefois été étendu au binaire lithium-europium, car en première approximation les éléments lanthanoïdes ont des propriétés chimiques voisines. Le diagramme valable pour Li-Sm et Li-Gd, samarium et gadolinium étant les lanthanoïdes encadrant l'euporium dans la classification périodique, devrait donc pouvoir être étendu au système Li-Eu. Les conditions de synthèse (composition d'alliage Li/Eu = 3 et température de 400°C) permettant la préparation de la phase ternaire

correspond alors dans le diagramme extrapolé à un domaine biphasé : un liquide riche en lithium et de l'euprium solide (Figure II.11).

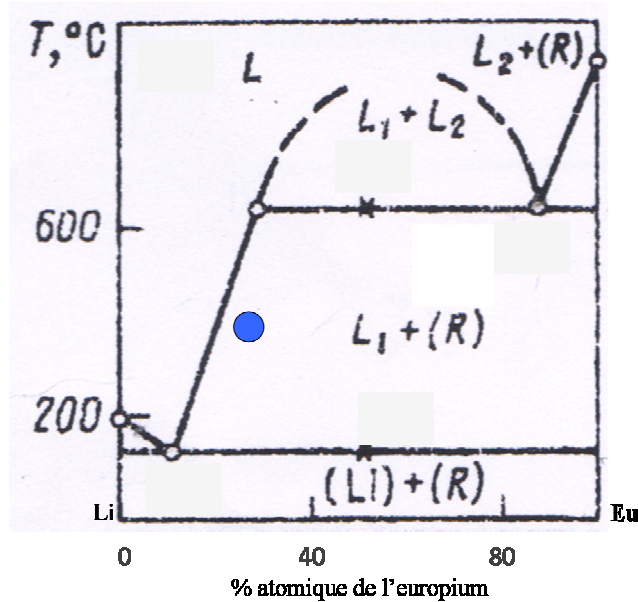


Figure II.11 : Diagramme de phase Li-Eu extrapolé issu du modèle de bordure binaire Li-Ln établi par Ganiev *et al.* [58] pour les lanthanoïdes légers (● conditions de synthèse du ternaire $\text{Li}_{0,25}\text{Eu}_{1,95}\text{C}_6$).

Afin de confirmer par l'expérience une partie de ce diagramme de phases, une première composition d'alliage a été préparée en boîte à gants, en respectant le protocole expérimental adopté pour la synthèse. Puis, la fusion de l'alliage est assurée à une température de 420°C, suivie d'un refroidissement jusqu'à la température ambiante. Une « carotte » de cet alliage est ensuite prélevée sous forme de copeaux, et transférée dans un creuset en inox serti en boîte à gants avec un joint en nickel pour en assurer l'étanchéité.

L'alliage ainsi préparé est chauffé jusqu'à 550°C puis refroidi avec une rampe thermique de 6°C/minute. Le thermogramme correspondant (Figure II.12) indique l'apparition d'un seul phénomène endothermique à 150°C, température inférieure à celle de la fusion du lithium pur (180,6°C). L'invariant franchi pourrait être attribué au solidus du diagramme, à une température inférieure à celle de fusion du lithium. L'alliage resterait biphasé au delà de cette température, avec la présence d'euprium solide immergé dans un

liquide riche en lithium. C'est ce milieu qui est utilisé pour mener la réaction d'intercalation dans le graphite.

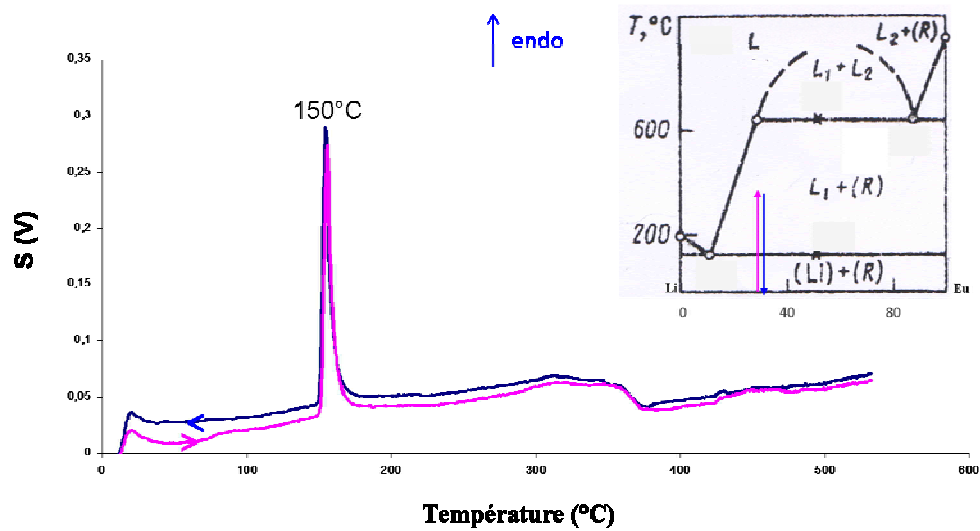


Figure II.12 : Thermogramme de l'alliage Li-Eu contenant 75 % at. de lithium.

Etant donné que l'augmentation de la température de la réaction d'intercalation au-delà de 450°C n'est pas souhaitée au risque de former des carbures, le franchissement du liquidus (afin de travailler en milieu liquide homogène) semble difficile à atteindre pour la composition d'alliage choisie. Par contre, il pourrait être dépassé en travaillant dans un domaine très riche en lithium. A cet égard, d'autres expériences de DSC ont été réalisées avec des alliages contenant 94,5 % at. en Li, dans le but d'observer le franchissement potentiel du liquidus. Le thermogramme correspondant (Figure II.13) révèle encore une fois un unique phénomène endothermique, mais cette fois-ci à 180°C attribuable à la fusion du lithium pur. Tout se passe donc comme si l'euprium ajouté dans le creuset restait inerte. Le pic observé à 180°C est bien moins étalé que celui de la Figure II.12, ce qui confirme l'hypothèse de la fusion d'un élément pur.

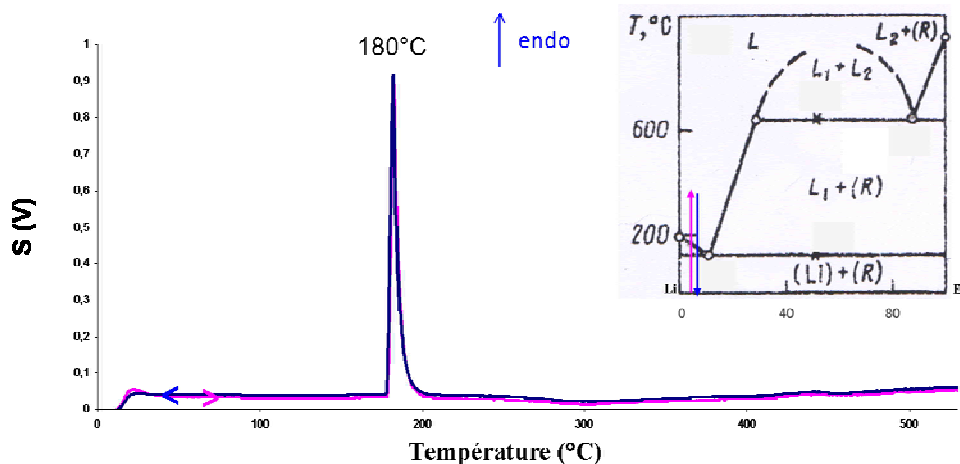


Figure II.13 : Thermogramme de l'alliage Li-Eu contenant 94,5 % at. de lithium.

Ces mesures témoignent de la difficulté d'obtenir des alliages parfaitement homogènes, ce qui est probablement lié à la différence de masse volumique entre le lithium et l'euporium ($\rho_{\text{Li}} = 0,534 \text{ g.cm}^{-3}$ et $\rho_{\text{Eu}} = 5,244 \text{ g.cm}^{-3}$ à 20°C). Celle-ci doit entraîner une ségrégation par décantation des deux métaux lorsque l'agitation de l'alliage fondu n'est pas maintenue. Cet écueil expérimental rend l'étude de ces systèmes plus compliquée que celle des autres systèmes graphite-lithium-tiers élément (alcalin ou alcalino-terreux) pour lesquels la différence de densité est moindre. Cette difficulté expérimentale peut expliquer le manque de données diagrammatiques pour les systèmes binaire Li-Ln. A l'aide de ces expériences de DSC, il a été ainsi compris que la reproductibilité non idéale observée pour les différentes synthèses pouvait s'expliquer par un facteur cinétique prédominant.

IV. Etude exploratoire d'autres systèmes graphite-alcalin-tiers élément métallique

Les résultats originaux obtenus avec le système graphite-lithium-euporium nous ont encouragés à mener de nouvelles expériences avec d'autres éléments de la famille des lanthanoïdes : ytterbium et samarium. Parallèlement, des essais ont été menés en utilisant le sodium comme fondant associé à l'euporium afin de comparer le comportement des deux alcalins lithium et sodium en tant que vecteur d'intercalation, mais également dans le but de

préparer de nouvelles phases ternaires. Les conditions de synthèse ainsi que les résultats obtenus sont résumés dans le Tableau 1.

Tableau 1 : Expériences réalisées au sein des systèmes graphite-lithium-ytterbium/samarium et graphite-sodium-europium.

Alcalin (A)	Tiers-élément (M)	Composition de l'alliage réactionnel (A/M)	Température de réaction (°C)	Durée de réaction (jours)	Résultats
	Yb	3	410	3-4	CIG-Li (s=2)
	Yb	3	410	8	CIG-Li (s=2)
Li	Yb	3	450	4	CIG-Li (s=1, 2)
	Yb	2,7	450	4	CIG-Li (s=1, 2)
	Yb	2,7	500	3	CIG-Li (s=1, 2)
	Yb	2	600	3	CIG-Li (s=2)
	Sm	3	-	-	pas de fusion
Na	Eu	3	410	7	CIG-Na (s=7)
	Eu	3	450	4	CIG-Na (s=7)

IV.1 Le système graphite-lithium-ytterbium

L'ytterbium constitue le second métal sélectionné lors de ce travail dans la série des lanthanoïdes. Comme pour l'euporium, son insertion dans le pyrographite par réaction en phase vapeur ne mène qu'à du graphite partiellement inséré (18 % massique de YbC_6 après 20 jours de réaction [19]). En dépit du caractère polyphasé des échantillons obtenus (présence majoritaire de graphite vierge), le composé binaire YbC_6 s'est avéré néanmoins d'un grand intérêt après la récente découverte de son état supraconducteur au-dessous de 6,5 K [59]. Dans la présente étude, le système graphite-lithium-ytterbium est envisagé avec l'objectif de

préparer par la voie solide-liquide des composés YbC_6 insérés à cœur, voire de nouveaux CIG ternaires originaux. Malheureusement, comme dans le cas du système graphite-lithium-europium, le diagramme de phase binaire Li-Yb est inconnu.

Les premiers essais effectués au sein du système graphite-lithium-ytterbium avec un alliage $\text{Li/Yb} = 3$ (75 % at. en Li) à 410°C ont d'abord conduit, après 3 à 4 jours puis après 8 jours de réaction, à une phase graphite-Li de 2^{ème} stade uniquement (Figure II.14).

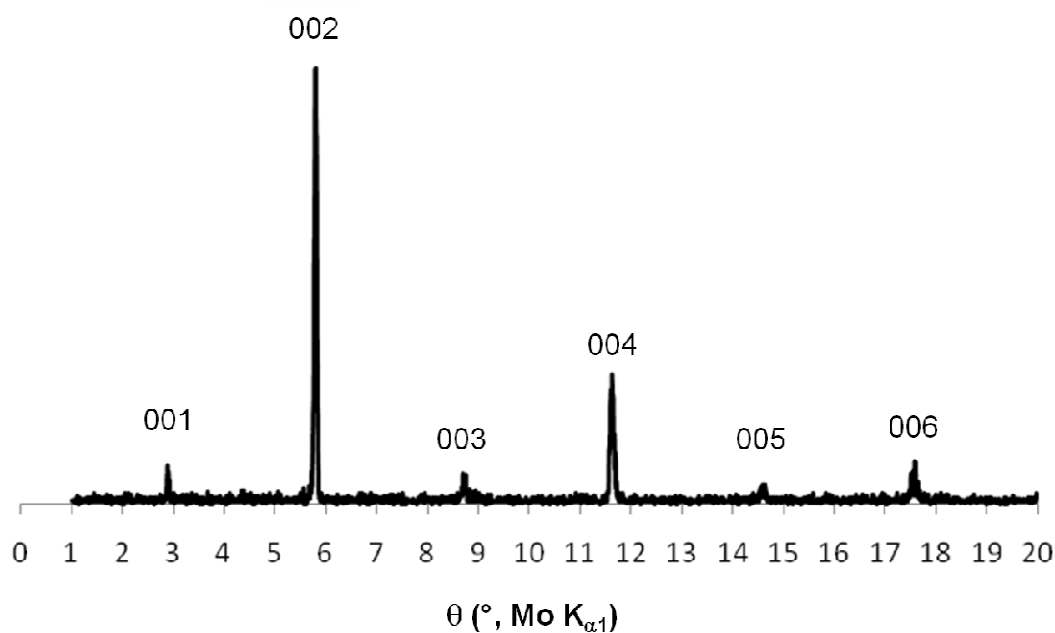


Figure II.14 : Diffractogramme $00l$ du composé de 2^{ème} stade G-Li obtenu avec un alliage $\text{Li/Yb} = 3$ à 410°C ($I_c = 703$ pm).

Après 3 à 4 jours de réaction menée avec un alliage de même composition, porté cette fois-ci à plus haute température (450°C) pour favoriser la cinétique d'intercalation, l'échantillon est constitué d'un mélange de composés graphite-lithium de stade 1 et 2 (Figure II.15). L'enrichissement en ytterbium de l'alliage réactionnel ($\text{Li/Yb} = 2,7$; 73 % at. en Li), en vue d'augmenter l'activité chimique de l'ytterbium à 450°C puis à 500°C mène après 3 à 4 jours de réaction à des résultats comparables à ceux des deux premières expériences. Enfin, une réaction menée avec un alliage réactionnel contenant 50 % atomique en Li à 600°C mène également à un composé graphite-lithium de 2^{ème} stade. Ainsi, en l'état actuel de l'exploration de ce système, l'ytterbium, pourtant apte à s'insérer seul dans le graphite, n'a jamais pu être intercalé par la voie solide-liquide. Ce résultat reste inexpiqué à l'heure actuelle et s'apparente à celui qui a pu être observé pour le Strontium.

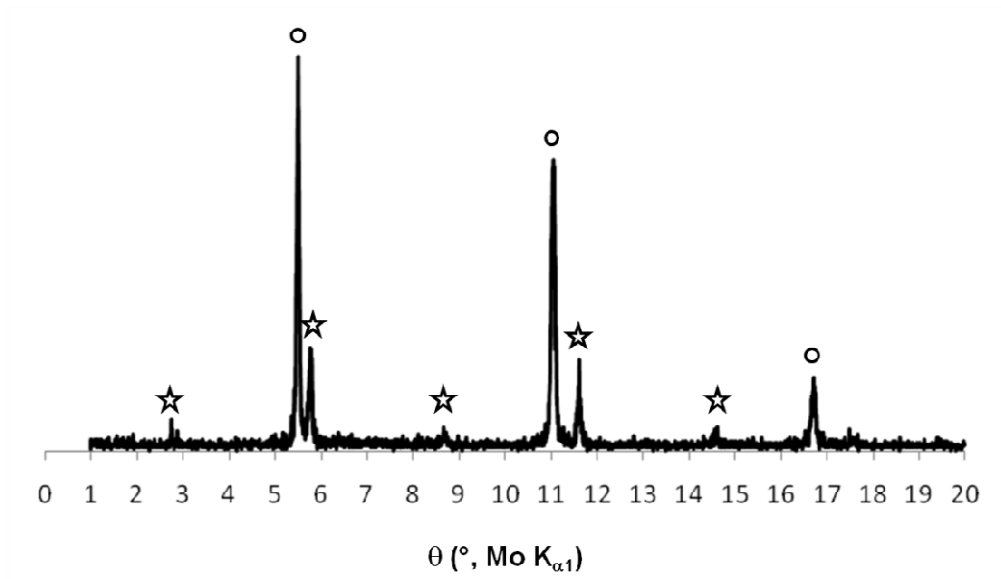


Figure II.15 : Diffractogramme $00l$ du produit obtenu avec un alliage Li/Yb = 3 à 450°C
 (○LiC₆ avec $I_c = 370$ pm ; ☆G-Li de 2^{ème} stade avec $I_c = 703$ pm).

En ce qui concerne le samarium, son intercalation dans le graphite est possible en phase vapeur [19]. L'utilisation de la méthode en milieu alliage fondu a donc été envisagée. Cependant, il a été impossible de préparer un alliage réactionnel fondu, même de composition relativement riche en lithium (Li/Sm = 3) en chauffant le réacteur à une température voisine de 550°C. Seul le lithium fond et ne permet pas la dissolution du samarium solide, ce qui confirme le diagramme de phase Li-Sm admis (Figure II.16).

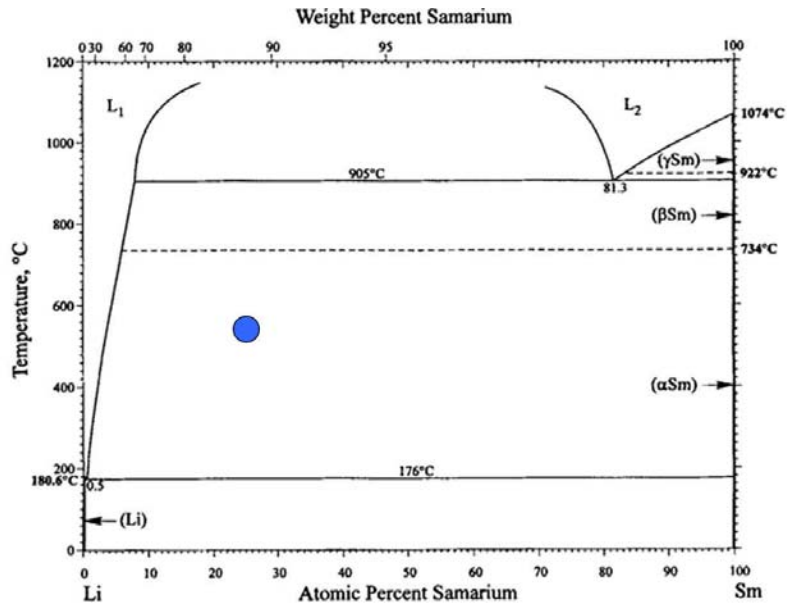


Figure II.16 : Diagramme de phase binaire Li-Sm
 (● alliage Li-Sm étudié).

IV.2 Le système graphite-sodium-europium

Dans l'espoir de préparer de nouveaux composés ternaires contenant de l'euporium, le système graphite-sodium-europium a été exploré. Les expériences réalisées par voie solide-liquide avec des alliages sodium-europium contenant 75 % at. en Na ($\text{Na/Eu} = 3$) conduisent après 7 jours de réaction à 410°C à des composés graphite-sodium de 7^{ème} stade ($I_c = 2460$ pm) (Figure II.17). Une augmentation de la température à 450°C avec un alliage de composition identique mène au même résultat.

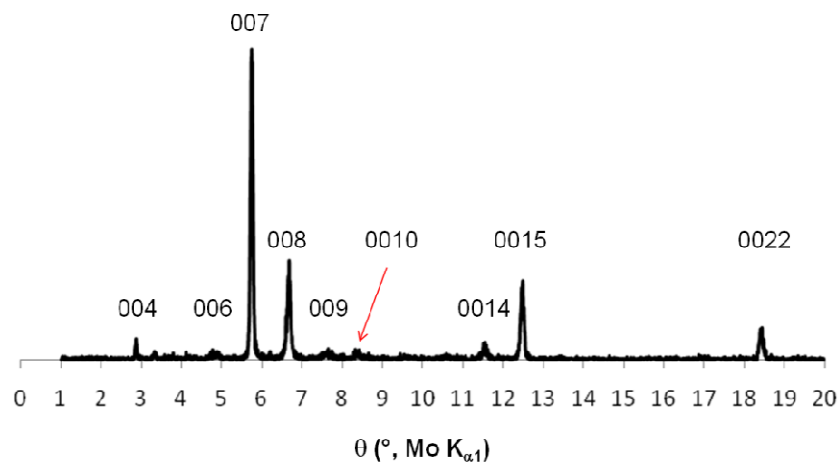


Figure II.17 : Diffractogramme 00 l du composé G-Na de 7^{ème} stade ($I_c = 2460$ pm) obtenu avec un alliage Na/Eu = 3 à 410°C et à 450°C.

IV.3 Le système graphite-lithium-(calcium)-magnésium

Parallèlement aux travaux menés avec des lanthanoïdes, des expériences ont été réalisées en vue d'intercaler le magnésium dans le graphite. Les systèmes graphite-lithium-magnésium et graphite-lithium-calcium-magnésium ont donc fait l'objet d'une étude ponctuelle. Des composés graphite-magnésium trouveraient leur intérêt dans des applications de type « batterie au magnésium » où le magnésium en s'insérant libérerait deux électrons, menant à une possible augmentation de la capacité spécifique du matériau à l'électrode négative.

Des essais avaient déjà été initiés par Pruvost *et al.* dans le but de préparer de composés ternaires [48]. L'immersion d'un échantillon de pyrographite dans un alliage de composition atomique $\text{Li/Mg} = 3$ porté à 450°C avait conduit au composé binaire LiC_6 . Les expériences réalisées au cours du présent travail ont consisté dans un premier temps à augmenter la durée de la réaction en maintenant les mêmes conditions de synthèse (composition de l'alliage et température). En effet dans le diagramme de phase Li-Mg (Figure II.18), ces conditions correspondent à un domaine liquide monophasé a priori favorable à l'intercalation dans le graphite des différents constituants. Le produit de la réaction reste malgré tout LiC_6 .

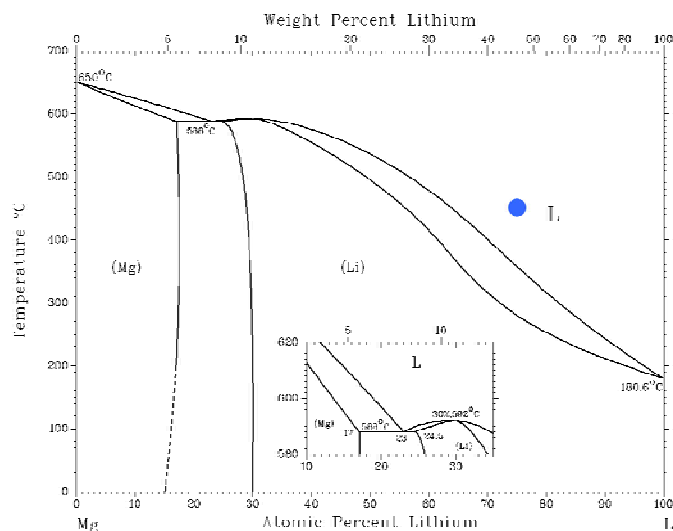


Figure II.18 : Diagramme de phase binaire Li-Mg

(● alliage Li-Mg étudié).

Au regard de ces échecs répétés, l'intercalation a été envisagée en utilisant un alliage ternaire (système quaternaire graphite-lithium-calcium-magnésium). Les essais ont été réalisés pour des durées de 3 jours à 470°C en utilisant un alliage réactionnel ternaire qui possède la composition suivante : 25 % at. en Mg, 20 % at. en Ca et 55 % at. en Li. Le choix de cette composition n'est pas aléatoire, il a été établi grâce au diagramme de phase ternaire Ca-Li-Mg (Figure II.19) dans l'idée de conserver le rapport atomique Li/Ca permettant d'intercaler facilement le calcium dans le graphite. La quantité de magnésium est ensuite ajustée de façon à rester dans le domaine liquide sur la coupe isotherme ternaire à 500°C [60], en espérant que l'intercalation du magnésium se produise simultanément ou consécutivement à celle du calcium. En première approximation et au regard des coupes isothermes à 400 et 500°C, les conditions de synthèse énoncées ci-dessus correspondent à un domaine monophasé liquide à 470°C. Cependant, le composé obtenu après réaction n'est autre qu'une phase graphite-lithium de deuxième stade. Ces résultats ne s'expliquent que par une diminution de l'activité chimique du lithium dans l'alliage et/ou par la déstabilisation de LiC_6 .

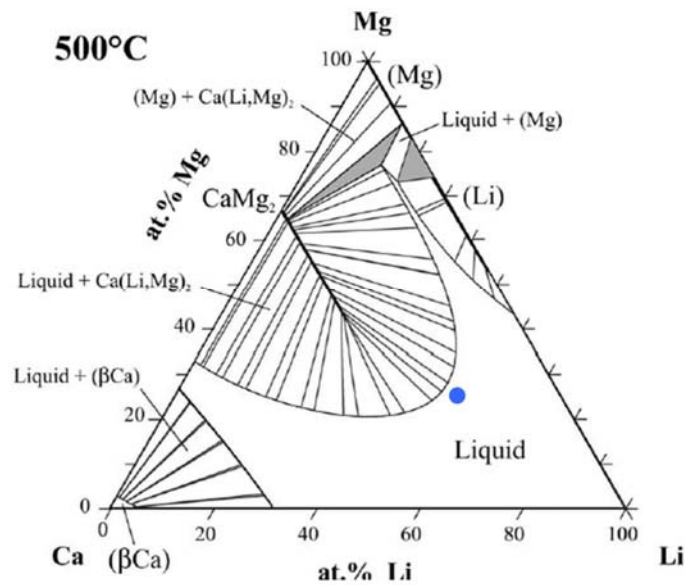


Figure II.19 : Coupe isotherme à 500°C du diagramme de phase Ca-Li-Mg d'après [60].

(● alliage Ca-Li-Mg étudié).

V. Conclusion

Les réactions d'intercalation menées au sein du système graphite-lithium-europium ont abouti, malgré un manque de données diagrammatiques relatif au système Li-Eu, à l'obtention d'un composé binaire EuC_6 ainsi qu'à deux phases ternaires dénommées α et β , seule la phase α ayant été obtenue à l'état quasi pur. L'étude systématique des paramètres expérimentaux qui interviennent dans ce système a permis de préciser les conditions optimales de préparation des deux composés isolés (EuC_6 : Li/Eu = 2,5 ; T = 350°C et $\text{Li}_{0,25}\text{Eu}_{1,95}\text{C}_6$: Li/Eu = 3 ; T = 400°C). Par ailleurs, il a été montré que si un alliage pauvre en lithium entrave la réaction d'intercalation, un alliage riche en lithium conduit quant à lui au composé LiC_6 pur.

Le suivi cinétique de la formation de EuC_6 par diffraction des rayons X *ex situ* a révélé un mécanisme réactionnel au cours duquel l'insertion de l'euporium s'opère de façon coopérative avec le lithium contrairement à celui conduisant à l'obtention de CaC_6 qui est plus segmenté. Cette étude prouve par ailleurs qu'aucune des phases ternaires n'est formée au cours de la réaction de formation de EuC_6 , ce qui indique qu'elles ne constituent pas un intermédiaire réactionnel, mais bien d'autres CIG, stables dans des conditions expérimentales différentes.

Ce travail de synthèse est couplé à une étude par calorimétrie différentielle à balayage des alliages lithium-europium dans le but de collecter quelques données diagrammatiques dans la bordure Li-Eu. Cette étude a permis de comprendre que les difficultés de reproductibilité observées lors des différentes réactions d'intercalation dont l'objectif était de préparer le composé ternaire α pouvaient s'expliquer par un facteur cinétique prédominant.

Enfin, les tentatives de synthèse présentées à titre exploratoire et qui visaient l'obtention de nouvelles phases binaires ou ternaires insérées à cœur au sein d'autres systèmes (graphite-lithium-ytterbium/samarium, graphite-lithium-(calcium)-magnésium et graphite-sodium-europium) n'ont pas été couronnées de succès mais restent malgré tout à poursuivre.

Chapitre III

Analyses par microsonde nucléaire

La formule chimique d'un composé constitue l'une de ses caractéristiques principales, d'une part pour obtenir un retour sur la synthèse, d'autre part pour l'étude de sa structure cristalline et de ses propriétés physiques. Dans ce chapitre sont présentés les travaux qui ont conduit à la détermination de la composition du ternaire graphite-lithium-europium (phase α). Pour des raisons qui seront expliquées ultérieurement dans cette partie, des expériences ont également été menées sur EuC_6 et LiC_6 .

La quantité de lithium présente dans les CIG étudiés au cours de cette thèse ne peut être déterminée avec précision par des techniques d'analyse classique telles l'EDXS, la microsonde de Castaing ou encore l'analyse chimique élémentaire, et cela pour différentes raisons expérimentales [48]. Par conséquent, des expériences ont été menées à la microsonde nucléaire. Cette dernière constitue en effet une technique d'analyse puissante adaptée à l'étude des composés d'intercalation du graphite, et a conduit Pruvost *et al.* à la détermination de la composition des phases ternaires obtenues au sein du système graphite-lithium-calcium [51, 52]. Cette technique a en effet permis de doser simultanément les trois éléments carbone, calcium et lithium, et d'étudier également leur distribution au sein des échantillons. Ces résultats nous ont incités à mettre à profit cette technique pour déterminer avec précision la composition chimique des CIG binaires et ternaires du système graphite-lithium-europium.

Cette étude a été effectuée en collaboration avec Pascal Berger chargé de recherche au CNRS, à la microsonde nucléaire du Laboratoire d'Etude des Eléments Légers (LEEL, Unité Mixte CEA/CNRS UMR 3299).

I. Principe et interactions mises en jeu

La microsonde nucléaire est un outil d'analyse non destructif dont le fonctionnement s'apparente à celui de la spectrométrie de masse à ionisation secondaire, mais utilise un faisceau d'ions légers ($^1\text{H}^+$, $^2\text{H}^+$, $^3\text{He}^+$ et $^4\text{He}^+$) de haute énergie (de l'ordre du MeV au lieu du keV pour le SIMS). Cette technique (non destructive, contrairement au SIMS) est fondée sur l'interaction entre le faisceau d'ions et l'échantillon, offrant la possibilité de doser la teneur élémentaire locale. Le domaine d'énergie du faisceau d'ions, de l'ordre de quelques MeV, est une donnée importante pour définir les interactions possibles entre le projectile et la cible.

Les interactions mises en jeu entre la cible et le faisceau d'ions, qui dépendent des conditions du faisceau et de la nature de l'échantillon, sont de deux natures : interactions

électroniques et interactions nucléaires. Ces différentes interactions entre le faisceau d'ions et la cible, étudiées par Chu *et al* [61], mènent à différentes techniques d'analyses :

- l'analyse des rayons X émis (ou Particles Induced X-ray Emission, méthode **PIXE**) qui résultent des interactions électroniques ;
- l'analyse des particules rétrodiffusées (méthode **RBS** – Rutherford Backscattering Spectroscopy ou méthode **ERDA** – Elastic Recoil Detection Analysis) provenant des chocs entre noyaux ;
- l'analyse des réactions nucléaires (méthode **PIGE** – Particule Induced Gamma-ray Emission ou méthode **NRA** – Nuclear Reaction Analysis) qui sont également issues des interactions nucléaires.

I.1 Interactions électroniques : méthode PIXE

La méthode PIXE (Particles Induced X-ray Emission) est une technique de spectroscopie des photons X nés de l'ionisation des atomes cibles de l'échantillon et résulte de l'interaction entre les particules incidentes et le cortège électronique des atomes. Le principe physique qui régit cette technique est très semblable à l'analyse des photons X produits par un faisceau d'électrons dans un microscope électronique à balayage (MEB). Le processus observé peut se décomposer en trois étapes :

- impact du faisceau d'ions et excitation/ionisation en couches profondes de l'atome cible ;
- comblement de la lacune ainsi formée par un électron des couches externes ;
- évacuation de l'excédent d'énergie par l'émission d'un photon X caractéristique de l'élément analysé.

Le PIXE est une méthode dédiée à l'étude des éléments dont le numéro atomique est supérieur à 12 (Mg), les photons émis par les éléments plus légers étant peu nombreux et la quantification difficile. Sur les spectres d'émission correspondants apparaissent des pics caractéristiques de chaque élément. La spécificité de cette méthode réside dans le fait que le fond continu est plus faible que celui obtenu à la microsonde électronique ou encore au MEB (EDS). Ainsi, la technique PIXE peut être jusqu'à 100 fois plus sensible que celles citées

précédemment. Ces caractéristiques font du PIXE une méthode très adaptée au dosage des éléments mineurs ou en traces.

La nature de l'interaction des ions avec les électrons de la cible constitue un paramètre important dans l'analyse par faisceau d'ions. Lors de l'interaction des ions avec le nuage électronique des atomes de la cible, ces ions cèdent une légère quantité d'énergie. Les interactions successives entraînent donc un ralentissement progressif de l'ion incident dans la cible analysée, jusqu'à son arrêt total et son implantation. Le nombre de ces interactions augmente avec la densité électronique autour du noyau sondé et varie donc suivant la nature des éléments constituant la cible.

L'interprétation des données de microanalyse nucléaire nécessite l'intégration d'une grandeur importante : le pouvoir de ralentissement ou pouvoir d'arrêt de la cible. Cette grandeur varie en fonction de la nature et de l'énergie du faisceau incident ; elle est d'autant plus élevée que le numéro atomique des atomes constituant la cible est élevé.

I.2 Interactions nucléaires

A. L'analyse des particules rétrodiffusées (RBS)

La spectrométrie de rétrodiffusion élastique Rutherford – **RBS** – est une méthode d'analyse par faisceau d'ions qui repose sur l'interaction coulombienne (électrostatique) entre les particules incidentes (en général des ions légers H^+ , $^2H^+$, $^4He^+$, $^3He^+$ d'énergie de l'ordre de quelques MeV) et les noyaux des atomes qui composent les couches superficielles de la cible à analyser. L'énergie des particules rétrodiffusées dépend principalement de deux phénomènes :

- la perte d'énergie des particules lors de la collision elle-même qui dépend principalement de la masse de l'atome cible et celle du projectile ;
- la perte d'énergie des particules lors de leur passage dans l'échantillon en fonction du pouvoir d'arrêt de celui-ci.

Lorsqu'un ion de masse m_1 et d'énergie E_0 interagit avec un noyau de masse M_2 , il diffuse élastiquement dans une direction donnée, qui dépend du paramètre d'impact b (l'écart

entre l'axe de la trajectoire et l'axe passant par le centre du noyau cible), avec une énergie $E_1 < E_0$ (Figure III.1). La perte d'énergie lors de cette diffusion élastique est caractéristique de l'élément analysé. L'énergie de la particule après diffusion est donnée par :

$$E_1 = K E_0$$

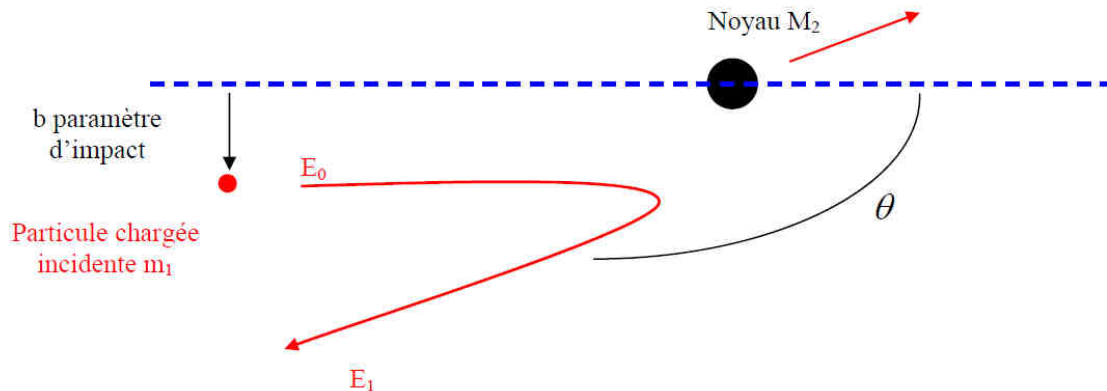


Figure III.1 : Schéma représentant l'interaction entre le projectile et la cible lors d'une analyse par faisceau d'ions.

L'application des lois de conservation d'énergie cinétique et d'impulsion conduit au facteur cinématique K qui représente le rapport entre l'énergie du projectile avant et après la collision avec l'atome cible :

$$K = \frac{E_1}{E_0} = \left[\frac{m_1 \cos \theta + (M_2^2 - m_1^2 \cdot \sin^2 \theta)^{1/2}}{m_1 + M_2} \right]^2 \quad \text{pour } m_1 < M_2 \quad (1)$$

Ce facteur cinématique est ainsi fonction de la masse m_1 de la particule incidente, de son angle de diffusion θ ainsi que de la masse M_2 de l'atome cible. E_0 et m_1 dépendent des caractéristiques du faisceau, et θ est relatif à la position du détecteur. La détection et l'analyse en énergie des particules qui sont diffusées par la cible dans une direction donnée permettent d'identifier les masses des atomes composant la cible, leur concentration et leur répartition en profondeur.

Le nombre de rétrodiffusions provoquées par un même élément contenu dans la cible est évidemment proportionnel à la concentration de cet élément dans l'échantillon, mais également de la section efficace de diffusion. La notion de section efficace permet habituellement de décrire la probabilité d'interaction. Pour le cas le plus simple d'une cible

mince pour laquelle l'énergie des particules incidentes est constante, le nombre de particules détectées est défini par la relation :

$$N = n_a \cdot n_i \cdot \Delta\Omega \cdot (d\sigma/d\Omega) \quad (2)$$

avec

- N : nombre particule détectées,
- n_a : nombre d'atomes de la cible en at/cm²,
- n_i : nombre d'ions incidents,
- $\Delta\Omega$: l'angle solide du détecteur,
- $d\sigma/d\Omega$: la probabilité d'interaction (ou section efficace différentielle).

Une section efficace σ est homologue à une surface et s'exprime généralement en barn (10^{-24} cm²). En analyse par faisceau d'ions, les sections efficaces d'interaction varient avec l'angle d'émission. Par ailleurs, la sensibilité de la détection d'un élément dépend de la probabilité de diffusion élastique et donc de la section efficace. Cette probabilité de diffusion élastique dans les conditions « Rutherford » (interaction purement électrostatique, sans intervention des forces nucléaires) peut être calculée théoriquement et décrite par la section efficace « Rutherford » σ_R (mbarn/sr) selon :

$$\sigma_R = 5,1837436 \cdot 10^6 \left(\frac{Z_1 Z_2}{E} \right)^2 \frac{\left[(M_2^2 - m_1^2 \sin^2 \theta)^{1/2} + M_2 \cos \theta \right]^2}{M_2 \sin^4 \theta (M_2^2 - m_1^2 \sin^2 \theta)^{1/2}} \quad (3)$$

Comme l'indique l'équation (3), les sections efficaces Rutherford sont proportionnelles au carré du numéro atomique de l'atome cible. Les analyses par **RBS** seront donc d'autant plus sensibles que les éléments à analyser seront lourds, pour cela cette technique s'applique particulièrement bien à l'analyse des éléments lourds dans un substrat léger. Elle est capable de mesurer les concentrations absolues, sans l'utilisation d'échantillons de référence. En raison d'un manque de sensibilité pour les éléments légers, une méthode complémentaire, **PES** (Particle Enhanced Scattering), peut être employée dans certains cas en utilisant un faisceau de protons. **PES** et **RBS** sont très similaires : la différence réside dans le fait que les éléments légers confrontés à un faisceau de protons ne suivent pas les conditions Rutherford. Le comportement non-Rutherford de l'élément implique que la section efficace

associée soit supérieure à la section efficace prévue par la loi de Rutherford. Ces sections efficaces sont mesurables expérimentalement à partir de la mesure de cibles de référence. Quand ces données ne sont pas disponibles, la quantification est réalisée à l'aide d'étalons mesurés avec les mêmes conditions de faisceau et de détection que celles des expériences ultérieures.

Par ailleurs, il est également possible de détecter non pas la particule rétrodiffusée mais le noyau de recul (le noyau cible), dans le cas d'un noyau cible léger (typiquement l'hydrogène) et d'un projectile plus lourd (comme ${}^4\text{He}^+$). Cette technique de diffusion du noyau cible dénommée **ERDA** est utilisée, notamment, pour l'analyse de l'hydrogène et du deutérium, mais n'a pas été mise en œuvre dans ce travail.

B. L'analyse des réactions nucléaires (NRA)

Dès lors qu'une particule chargée a une énergie suffisante pour vaincre la répulsion coulombienne (répulsion électrostatique qu'oppose le noyau) et que le paramètre d'impact b est proche de zéro (c'est-à-dire que la distance minimale d'approche entre le projectile et la cible peut descendre jusqu'à être de l'ordre de grandeur d'une dimension nucléaire), elle peut pénétrer dans le noyau de l'atome pour donner lieu à une réaction nucléaire. Il convient de noter que la probabilité de réaction nucléaire est beaucoup plus faible que celle de diffusion élastique.

Ces réactions nucléaires sont particulièrement utilisées pour quantifier les éléments légers, pouvant aller jusqu'au soufre. En effet, la hauteur de la barrière coulombienne étant directement proportionnelle au nombre de protons du noyau cible, plus le nombre de ces protons est important, plus cette barrière est difficile à franchir. Ceci revient à dire que plus le noyau sondé est lourd, plus la probabilité de provoquer une réaction nucléaire est petite (à moins d'augmenter l'énergie du faisceau incident). Le caractère nucléaire de ces interactions permet de différencier les isotopes d'un même élément puisque ceux-ci n'ont pas les mêmes propriétés nucléaires (ils diffèrent par leur nombre de nucléons). Les réactions nucléaires seront donc différentes et mèneront à des produits différents et facilement identifiables par leurs énergies caractéristiques.

Deux méthodes d'analyse de ces interactions nucléaires sont envisageables :

- la première, **PIGE** (Particule Induced Gamma-ray Emission) correspond aux réactions nucléaires de type $A(a, \gamma)B$ (A représente la cible, a la particule incidente, et B l'élément présent après la réaction nucléaire) pour lesquelles des rayonnements électromagnétiques gamma sont émis lors de la désexcitation du noyau résiduel formé lors d'une réaction nucléaire.

- la seconde technique **NRA** (pour Nuclear Reaction Analysis) consiste à se servir des réactions nucléaires pour pouvoir détecter et doser la particule émise (de nature différente de la particule incidente). Cette réaction s'écrit alors $X(y,z)A$ où X représente la cible, y la particule incidente, z la particule émise et A l'élément présent après la réaction nucléaire. Les réactions nucléaires mises en œuvre pour l'analyse sont généralement exo-énergétiques, les particules émises possédant alors une énergie nettement supérieure à celle des ions incidents. Contrairement au RBS, les sections efficaces des réactions nucléaires ne peuvent pas facilement être calculées théoriquement et doivent avoir fait l'objet de déterminations expérimentales préalables.

La spectroscopie des photons gamma permet d'identifier sans ambiguïté les masses atomiques des éléments légers présents dans la cible et d'en mesurer la concentration, tandis que la spectroscopie des particules chargées permet également de mesurer la répartition en profondeur en tirant partie de la perte d'énergie de la particule produite lors de son trajet de sortie de la cible.

En conclusion, la microsonde nucléaire permet le dosage de différents éléments même en cas de grand contraste chimique, qu'ils soient en surface de l'échantillon ou en profondeur. Les phénomènes mis en jeu pour leur détection sont indépendants de l'environnement dans lequel se trouvent ces éléments. Comme la diffusion élastique et la réaction nucléaire sont insensibles aux liaisons chimiques, des échantillons de référence avec une composition très proche ne sont pas nécessaires pour atteindre une bonne précision.

II. Expériences

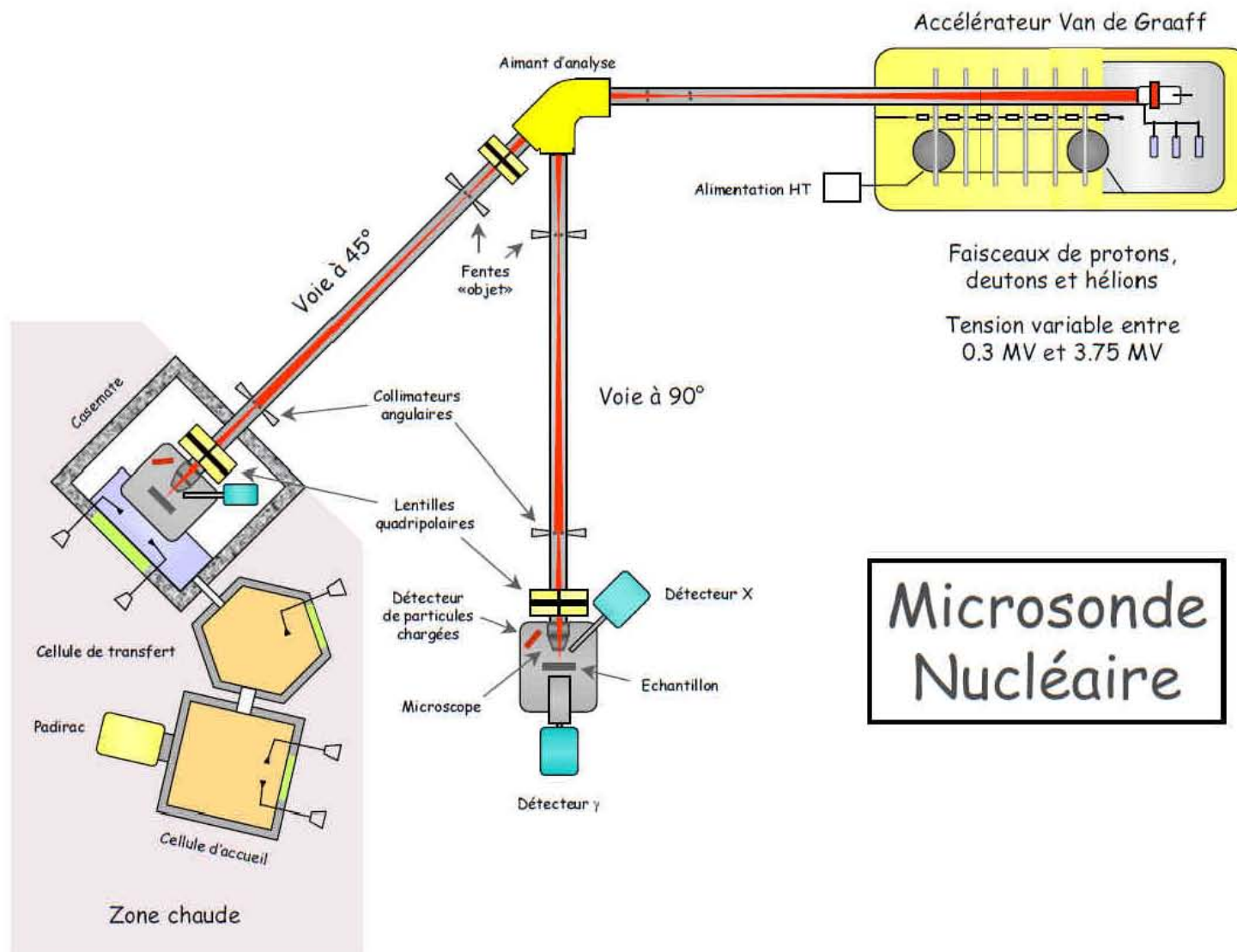
Les analyses ont exclusivement porté sur la phase ternaire et le composé binaire EuC_6 du système graphite-lithium-europium. Elles ont été effectuées en bombardant les échantillons avec un faisceau de protons $^1\text{H}^+$ d'une énergie de 3100 keV.

La taille du faisceau est de $4 \times 3,5 \mu\text{m}^2$. Toutefois, il convient de noter que seules les interactions nucléaires ont été étudiées au cours de ce travail. Les protons rétrodiffusés par l'euporium et le carbone ont pu être quantifiés via la méthode **RBS** pour l'euporium, et **PES** pour le carbone qui a une section efficace non Rutherford avec les protons. La diffusion élastique $^{12}\text{C}(p,p)^{12}\text{C}$ présente une résonance à 1800 keV nécessitant une énergie de faisceau supérieure à 2500 keV pour éviter sa présence sur le spectre PES. En revanche, le lithium a pu être localisé et dosé par réaction nucléaire (**NRA**). Ces deux techniques d'analyses (RBS/PES et NRA) sont combinées en une seule mesure.

L'avantage du dosage du lithium par réaction nucléaire réside dans le fait que les phénomènes sont très exo-énergétiques et interviennent donc dans une région séparée du spectre. En effet, la diffusion élastique ne permet pas la quantification du fait que le lithium étant un élément léger, les particules rétrodiffusées possèdent une énergie faible (le proton a perdu beaucoup d'énergie lors du choc) et le signal généré par le lithium se superpose à celui du carbone. L'utilisation de la réaction nucléaire s'impose donc, et le choix de la particule incidente aussi : il s'agit du proton donnant la réaction $^7\text{Li}(p,^4\text{He})^4\text{He}$. Pour bénéficier d'une bonne sensibilité, la section efficace nécessite alors de choisir une énergie de travail comprise entre 2000 et 3100 keV.

Le schéma ci-contre (Figure III.2) représente la microsonde nucléaire depuis la production des ions jusqu'à leur acheminement à la chambre d'analyse. Les protons $^1\text{H}^+$ constituant le faisceau sont produits par une source plasma H_2 excitée. Ils en sont extraits puis portés à une certaine énergie par un accélérateur de type Van de Graaff avec des tensions d'accélération de l'ordre du MV. Ces ions sont ensuite transportés dans une ligne de faisceau puis focalisés à l'aide d'un doublet de lentilles électromagnétiques dans la chambre d'analyse.

Figure III.2 : Schéma de la microsonde nucléaire (LEEL, Saclay).



L'aimant d'analyse effectue un tri en énergie des particules sortant de l'accélérateur afin de ne laisser passer que celles possédant l'énergie choisie ($\Delta E/E \sim 5 \cdot 10^{-4}$). Nous utilisons la voie à 90° , celle à 45° étant réservée aux échantillons radioactifs.

Pour les expériences, les échantillons sont clivés en sac à gants sous argon et fixés au porte-échantillon à l'aide de pastilles collantes (Figure III.3).



Figure III.3 : Préparation d'un porte-échantillon en sac à gants.

La face analysée de l'échantillon sera celle qui vient d'être clivée afin de travailler sur une surface propre. Le porte-échantillon est ensuite sorti quelques secondes à l'air pour être introduit dans la chambre d'analyse qui est immédiatement mise en pompage (Figure III.4). Un vide de $4 \cdot 10^{-5}$ mbar est établi avant le début des mesures, puis descend en quelques heures aux alentours de $2 \cdot 10^{-6}$ mbar.

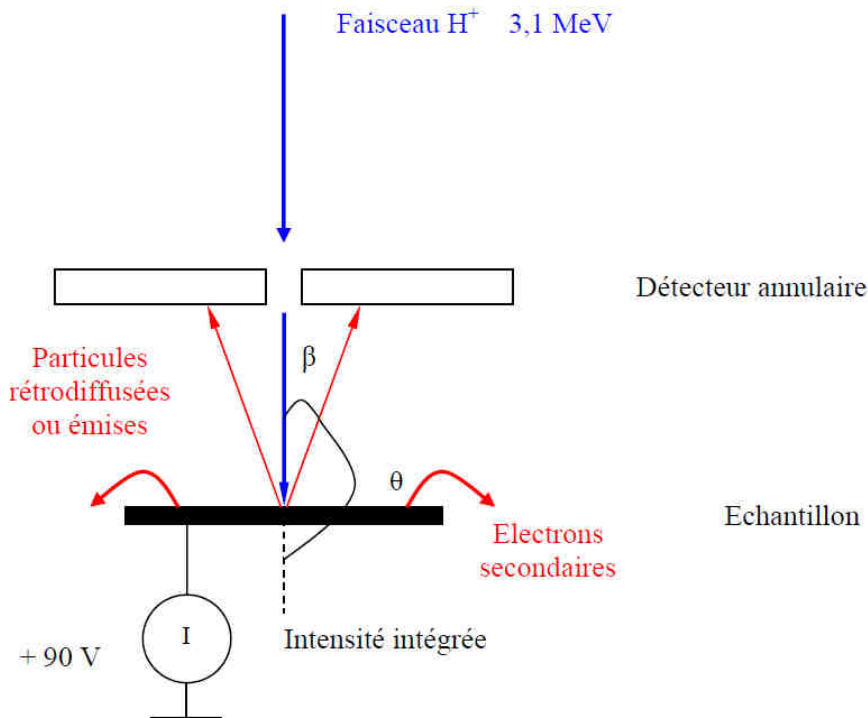


Figure III.4 : Schéma de la chambre d'analyse
 $\beta = \text{angle de sortie de la particule rétrodiffusée} = 180^\circ - \theta$.

Les mesures sont réalisées, en mode cartographie par balayage du faisceau sur des zones de taille $250 \times 250 \mu\text{m}^2$ (dans cette étude), permettant d'étudier latéralement les possibles variations de concentration d'un élément. Par ailleurs, le balayage limite les possibles évolutions de l'échantillon qui pourraient avoir lieu si le faisceau était focalisé en un point.

La chambre d'analyse contient deux microscopes optiques. Le premier, d'un grossissement de 40 fois, est situé à 45° par rapport à la cible. Il permet un positionnement grossier du faisceau sur l'échantillon. Cette position est réglée en visualisant la fluorescence de cibles de référence (alumine dopée chrome ou quartz par exemple) sous l'impact du faisceau. Le second microscope, d'un grossissement de 400 fois et prenant temporairement la place du détecteur, permet de visualiser et d'ajuster précisément la zone analysée. Au besoin, le porte-échantillon peut être déplacé en altitude afin d'ajuster la mise au point sur l'échantillon (le plan de focalisation optique est aussi celui du faisceau).

Le détecteur de particules est un détecteur de silicium à barrière de surface de forme annulaire placé à 170° par rapport à l'échantillon afin de capter les particules rétrodiffusées vers l'arrière. Un orifice en son centre permet le passage du faisceau incident. Le détecteur n'identifie pas la particule par sa nature mais mesure son énergie. Par ailleurs, lors de

l'enregistrement d'un spectre, les énergies des particules détectées sont codées sur une échelle de canaux. Le réglage de gains d'amplification étant modifié à chaque nouvelle expérience, il faut donc calibrer la chaîne de mesure pour déterminer la conversion canal-énergie. Cette calibration suit une loi linéaire pour toute énergie supérieure à 1 MeV. En-dessous de cette énergie, une légère non linéarité est due à la présence d'une petite zone morte, donc inactive, à la surface du détecteur. L'utilisation de standards permet d'étalonner cette chaîne de détection (compteur/amplificateurs/convertisseur). Les étalons contiennent en général les éléments à quantifier ou des éléments de numéro atomique proche, afin d'obtenir une précision acceptable dans la gamme d'énergie de travail (Figure III.5).

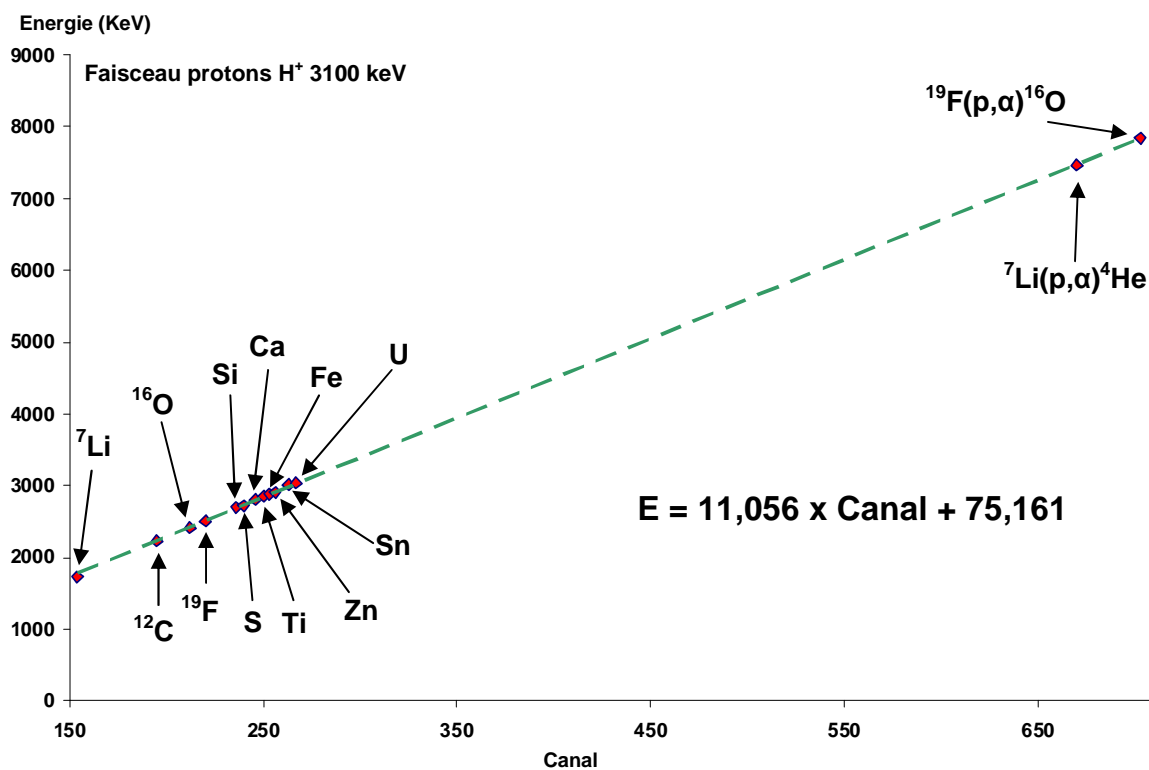


Figure III.5 : Calibration de l'énergie détectée en fonction du canal.

L'étalonnage du détecteur sert uniquement à déterminer de façon précise l'énergie de la particule détectée, pour remonter à l'interaction qui en est à l'origine. Donc, si tous les éléments constituant l'échantillon sont connus, les interactions possibles sont alors prévisibles et leur classement en fonction de l'énergie de la particule détectée peut être effectué. Pour la quantification des concentrations, contrairement à la microsonde de Castaing, la microsonde nucléaire ne nécessite pas de standards de composition proche pour le dosage des éléments présents.

III. Présentation des techniques d'analyses utilisées

III.1 La technique RBS ou PES

Le RBS correspond à l'étude des spectres des particules rétrodiffusées suite à la diffusion élastique des particules incidentes sur la cible. Le spectre obtenu pour une cible homogène contenant un seul élément X a la forme générale suivante (Figure III.6) :

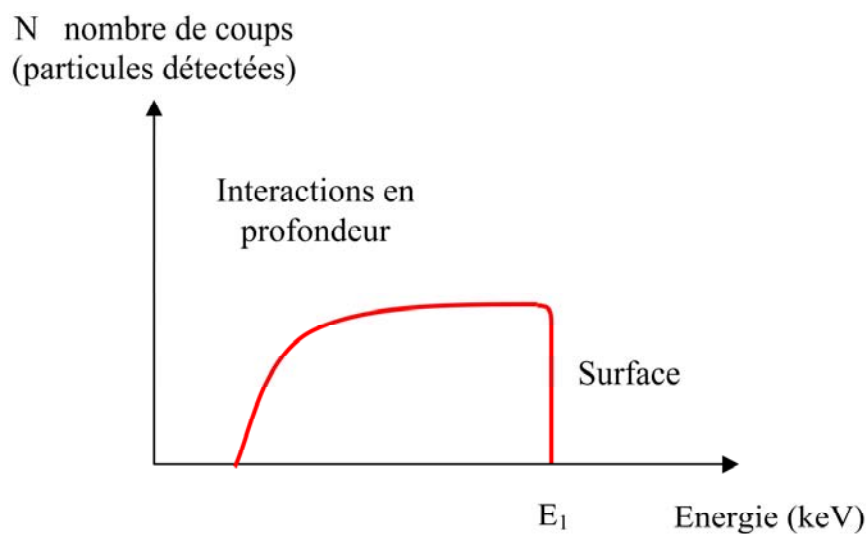


Figure III.6 : Représentation schématique d'un spectre RBS de protons.

La diffusion élastique du proton sur l'élément X s'écrit sous la forme $X(p,p)X$. Le faisceau incident possède une énergie E_0 , et E_1 correspond à l'énergie du proton rétrodiffusé par un atome X présent en surface. Cette énergie est caractéristique de l'élément analysé. Plus la masse de cet élément est petite, plus l'énergie E_1 est faible car le transfert d'énergie entre la particule incidente et la cible est d'autant plus efficace que leurs masses sont proches. La présence d'un élément se traduit sur le spectre RBS par une marche. En profondeur, les particules incidentes perdent une certaine quantité d'énergie, proportionnelle au pouvoir de ralentissement des éléments composant l'échantillon. L'interaction élastique se faisant à une énergie plus faible, la particule rétrodiffusée possédera elle aussi une énergie plus faible. De plus, cette dernière doit aussi ressortir de l'échantillon, en perdant de nouveau de l'énergie. On peut donc établir une correspondance entre le décalage en énergie à partir de la surface (énergie E_1) et la profondeur à laquelle l'interaction a eu lieu. Ceci explique la forme de

marche constatée sur un spectre RBS. On observe, à basse énergie, une diminution du nombre de particules détectées. Il est important de comprendre que ce phénomène ne représente pas une diminution de la concentration de l'élément dans l'échantillon mais bien la manifestation du pouvoir de ralentissement. Chaque canal (chaque énergie) ne représentant ainsi pas la même épaisseur de matière étudiée.

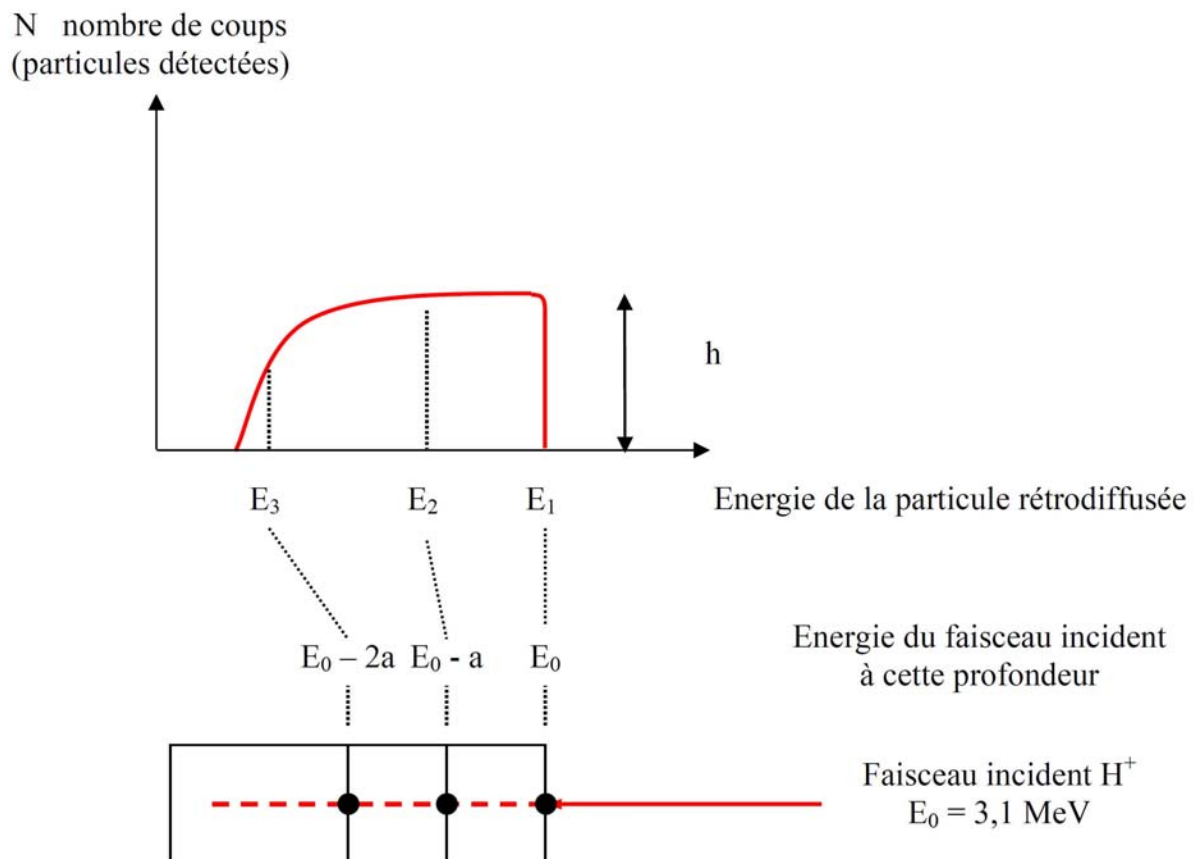


Figure III.7 : Relation entre le spectre RBS (faisceau incident de proton) et la profondeur d'analyse.

La quantification des éléments est déduite de la hauteur de la marche h . Celle-ci est proportionnelle à la concentration de l'élément mais aussi à la probabilité de rétrodiffusion. Dans le cas général, la hauteur de la marche est proportionnelle au carré du numéro atomique de l'élément correspondant.

$$\text{Concentration de X} \propto \frac{h}{Z^2}$$

La simple mesure de h permet donc de connaître la composition relative des éléments de l'échantillon analysé sans même utiliser de standard. Toutefois, ceci n'est valide que lorsque les sections efficaces des éléments sont toutes de type Rutherford. Selon les conditions de

faisceau, pour une stœchiométrie donnée du composé, la hauteur de la marche d'un élément peut être excessive par rapport à ce qui serait observé en conditions Rutherford. Dans ce cas, on parle de comportement non Rutherford pour cet élément et le spectre associé est nommé spectre PES (Figure III.7). C'est par exemple le cas de l'oxygène avec les protons, comme cela est illustré avec l'exemple de l'oxyde d'uranium UO_2 . Si le spectre de diffusion de protons avec l'oxygène est simulé en ne considérant qu'un caractère purement Rutherford pour l'interaction, la marche correspondante ne se voit quasiment pas (Figure III.8). Or, le spectre expérimental montre une marche bien plus importante. On en déduit alors le comportement non Rutherford de l'oxygène, et la simulation doit ainsi utiliser des données de section efficace de $^{16}\text{O}(p,p)^{16}\text{O}$ déterminées expérimentalement. La probabilité de réaction dépend de l'énergie des particules incidentes et de l'angle de détection, et varie d'un élément à un autre. Ces sections efficaces sont donc établies à partir de standards, et doivent avoir été obtenues dans des conditions identiques à celles utilisées pour l'enregistrement des spectres expérimentaux. A l'origine, ces sections efficaces provenaient de mesures de grandeurs fondamentales de physique nucléaire, mais elles étaient d'une part incomplètes et d'autre part souvent mesurées pour des gammes d'énergies et pour des angles qui ne correspondaient pas aux besoins de l'analyse par faisceau d'ions. De nouvelles mesures de sections efficaces sont donc effectuées par les laboratoires concernés et mises en commun pour la constitution de bases de données mondiales [62].

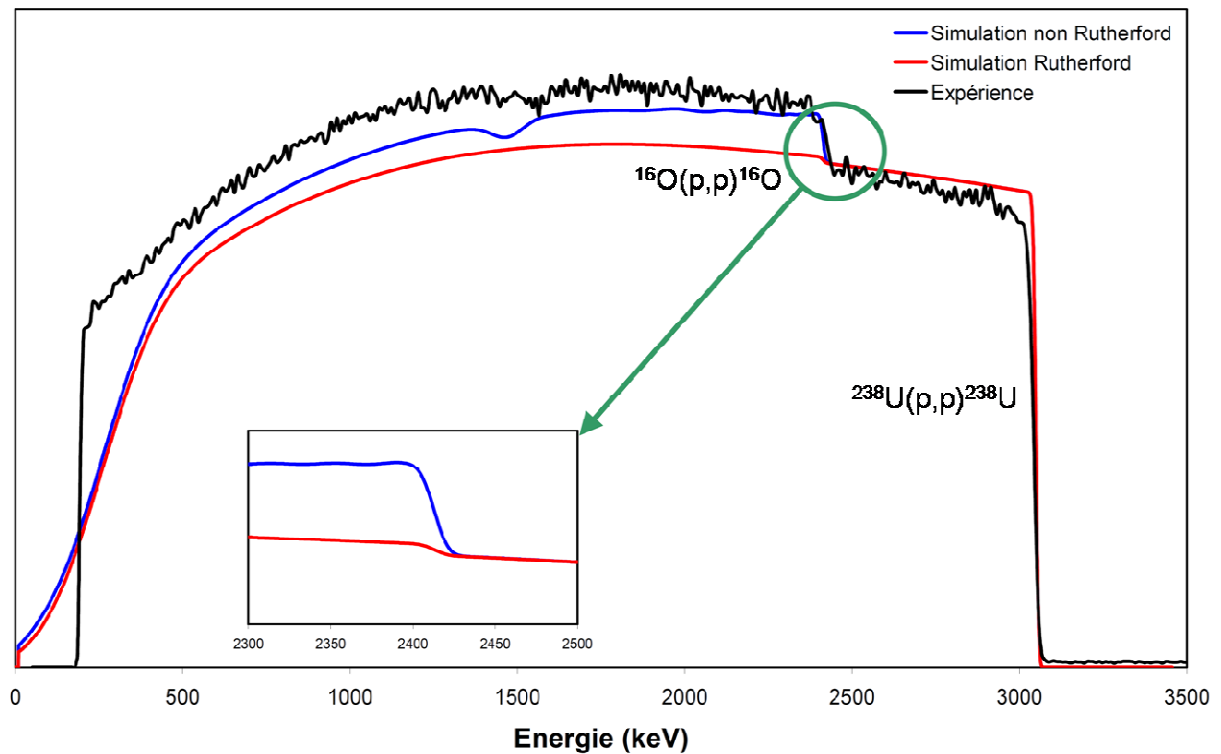


Figure III.8 : Illustration du caractère non Rutherford d'un élément (ici l'oxygène avec les protons).

Par ailleurs, un phénomène dit d'empilement est aussi observable. Celui-ci est dû à la détection : lorsque deux particules rétrodiffusées ou émises arrivent de manière trop proche dans le temps sur le détecteur, ce dernier n'enregistre alors qu'une seule particule d'énergie correspondant à la somme des énergies de chaque particule. Pour une marche RBS de forme simple, le spectre des empilements a la forme d'un « chapeau chinois ». Le schéma de la Figure III.9 illustre ce phénomène qui n'est visible que jusqu'à une énergie correspondant au double de celle de la particule la plus énergétique. Néanmoins, la probabilité de ce type d'événement est faible (ne représente que quelques millièmes du spectre des rétrodiffusées) et n'est donc gênante que dans le cas d'une interférence avec un signal faible (réaction nucléaire par exemple).

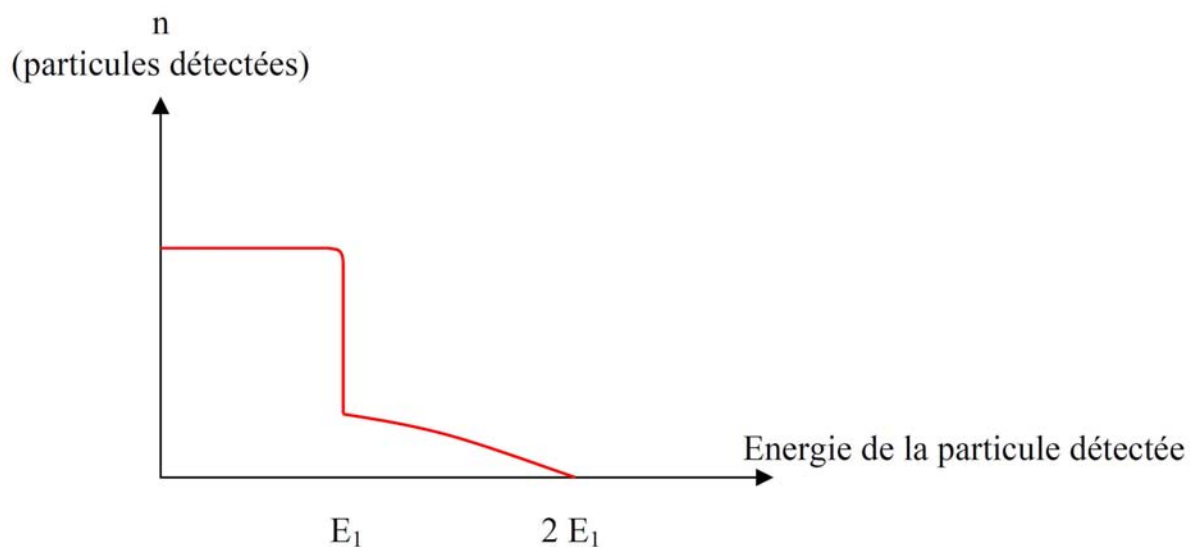


Figure III.9 : Schéma illustrant le phénomène d'empilement sur un spectre RBS, menant à un spectre en forme de chapeau chinois dans l'intervalle $[E_1 - 2E_1]$.

En résumé, les spectres RBS et PES sont quantitatifs et permettent d'étudier le profil de concentration en profondeur d'un élément au sein de l'échantillon. Les spectres RBS ne nécessitent pas de standards. En revanche, si les éléments analysés ne remplissent pas les conditions Rutherford, on obtient des spectres PES qui demandent la connaissance des sections efficaces des éléments et donc l'existence de fichiers de référence établis sur des composés étalons.

III.2 La technique NRA

Le dosage des éléments légers nécessite la quantification des réactions nucléaires issues du bombardement de la cible par le faisceau d'ions. La connaissance des sections efficaces de ces réactions est indispensable pour le dépouillement des spectres révélant des réactions nucléaires nées des éléments légers.

En effet, le signal dû à la diffusion élastique pour les éléments très légers comme le lithium est observé à basse énergie sur le spectre. La simulation de cette partie du spectre est complexe, car d'une part la hauteur de marche obtenue est petite, et d'autre part le signal des éléments les plus lourds interfère dans cette zone. De plus, le phénomène supplémentaire de diffusion multiple qui commence à intervenir dans la partie basse énergie du spectre (dernier tiers) rend difficile sa simulation. En revanche, les réactions nucléaires étant fortement énergétiques, les particules émises possèdent une énergie supérieure à celles issues de la

diffusion élastique. Par conséquent, seul l'élément léger concerné est à l'origine de ce signal haute énergie, ce qui permet de le doser facilement.

IV. Méthode de dépouillement des spectres

Après acquisition du spectre, différents logiciels sont disponibles pour mener à bien les exploitations. Rismin©, élaboré au laboratoire LEEL à Saclay (anciennement Pierre Süe), permet notamment de relire, hors ligne, les données d'acquisition et de transformer le fichier de données afin de le traiter ultérieurement par un tableur ou par le logiciel de simulation de spectres. Rismin© possède de nombreuses possibilités d'exploitation des cartes qui seront exposées ultérieurement. Le logiciel de simulation SimNRA© (version 6.0) permet la quantification des différentes concentrations par simulation.

IV.1 Logiciel Rismin

Ce logiciel [63] permet à partir des données accumulées à la microsonde de tracer, hors ligne, le spectre RBS ou PES et de le convertir dans le format numérique voulu pour des exploitations ultérieures. Rismin offre aussi la possibilité de réaliser une carte de concentration en sélectionnant une partie du spectre. Par exemple, si la zone sélectionnée représente la totalité du spectre, tous les éléments apparaissent sur la carte qui doit être uniforme, pour un échantillon homogène. Si ce n'est pas le cas, on peut supposer soit une variation de concentration dans l'échantillon, soit un relief accidenté à la surface de l'échantillon se traduisant par une variation de rendement. De la même manière, si la fenêtre en énergie sélectionnée sur le spectre correspond au domaine des particules α émises suite à la réaction nucléaire du proton sur le lithium, cette carte sera l'image de la distribution (latérale mais aussi en profondeur) du lithium. Ainsi, en ouvrant des fenêtres en énergie sur chaque marche caractéristique d'un élément, on peut alors visualiser sa répartition. Il faut toutefois prendre en compte la superposition des contributions dues à chaque élément. Réciproquement, si une hétérogénéité apparaît sur cette carte, il est également possible de faire tracer le spectre spécifique de cette zone. Ainsi, si les spectres obtenus sur différentes zones sont équivalents, on peut en déduire une homogénéité latérale pour l'élément étudié. Enfin, une étude temporelle des événements du spectre est également réalisable. L'utilité de cette option est de pouvoir tracer les spectres correspondant à 50 % des premiers événements et de le comparer à celui

correspondant aux 50 % restants. Si ces deux spectres sont parfaitement superposables, on peut alors en déduire que l'échantillon n'a pas évolué au cours de l'acquisition ou qu'aucun événement ponctuel n'est venu la perturber.

IV.2 Simulation des spectres avec SimNRA[®]

Le logiciel SimNRA[®] [64,65] permet de simuler un spectre RBS ou PES, ainsi qu'une bonne partie des spectres NRA, en lui déclarant les conditions de faisceau, la quantité de chaque élément présent et les différentes sections efficaces des réactions qui auront lieu. Pour les conditions de faisceau, les paramètres de simulation à intégrer sont la nature de la particule projetée, l'énergie du faisceau incident, l'angle de détection et l'équation de calibration de la chaîne de détection. Les sections efficaces représentent la probabilité pour que la réaction citée se réalise et sont exprimées en mbarn (10^{-27} cm²). La variation de ces sections efficaces avec l'énergie n'étant pas monotone, l'examen de leur forme permet également le choix des conditions de faisceau afin de détecter au mieux les éléments présents dans l'échantillon.

Le pouvoir de ralentissement figure également parmi les paramètres pris en compte pour la simulation. Pour cela, on considère que le pouvoir d'arrêt du composé est égal à la combinaison des pouvoirs d'arrêt des éléments le constituant dans leurs proportions stœchiométriques (loi d'additivité dite de Bragg). Ceci s'appuie sur l'hypothèse que l'interaction des ions du faisceau avec les électrons de la cible concerne majoritairement des électrons de cœur dont l'énergie de liaison ne varie pas d'un composé à l'autre. Cette loi d'additivité n'est plus exacte pour des composés ne comportant que des éléments légers, c'est à dire où tous les électrons sont engagés dans des liaisons (e.g. dans des couches de carbone où le ralentissement est sensible à l'hybridation et où des écarts jusqu'à 15-20% sont possibles).

Le dernier paramètre de la simulation, mais non le moindre, est la définition de la cible. Son ajustement doit aboutir à la formule chimique du composé analysé. Pour l'étude du profil de concentration en profondeur (variations de concentration, changement de phases, inclusions ...), la cible est déclarée sous forme de plusieurs couches d'épaisseur et de composition données. L'unité de quantité de matière de la couche est 10^{15} atomes/cm² ce qui correspond grossièrement à une couche monoatomique. Mais, à l'aide de la masse volumique de l'échantillon (si celle-ci est connue), l'unité de l'épaisseur de la couche peut être convertie

en nanomètres. Toutefois, ces méthodes nucléaires ne sont sensibles qu'à la quantité de matière traversée et par conséquent indépendantes de la densité du composé.

V. Résultats

Lors de l'analyse de la phase α et du composé binaire EuC_6 par un faisceau de protons H^+ à 3100 keV, différentes réactions interviennent et génèrent des particules d'énergie caractéristique :

- réaction nucléaire entre le proton et le lithium ^7Li ,
 $^7\text{Li}(\text{p},\alpha) ^4\text{He}$, particules α émises en surface à 7440 keV,
section efficace établie au Laboratoire d'Etude des Eléments Légers (LEEL) ;
- diffusion élastique du proton sur l'euporium ^{151}Eu ,
 $^{151}\text{Eu}(\text{p},\text{p}) ^{151}\text{Eu}$, protons rétrodiffusés en surface à 3005 keV,
section efficace Rutherford ;
- diffusion élastique du proton sur l'euporium ^{153}Eu ,
 $^{153}\text{Eu}(\text{p},\text{p}) ^{153}\text{Eu}$, protons rétrodiffusés en surface à 3005 keV,
section efficace Rutherford ;
- diffusion élastique du proton sur l'oxygène ^{16}O ,
 $^{16}\text{O}(\text{p},\text{p}) ^{16}\text{O}$, protons rétrodiffusés en surface à 2419 keV,
section efficace non Rutherford [62].

Les abondances en oxygène-17 et 18 étant très faibles, leur contribution à la formation du spectre des rétrodiffusées est négligeable. La réaction nucléaire $^{18}\text{O}(\text{p},\alpha)^{15}\text{N}$ produit des alphas à 4641 keV, mais dont la très faible statistique est masquée par les empilements et la réaction $^7\text{Li}(\text{p},\alpha)^4\text{He}$.

- diffusion élastique du proton sur le carbone ^{12}C ,
 $^{12}\text{C}(\text{p},\text{p}) ^{12}\text{C}$, protons rétrodiffusés en surface à 2231 keV,
section efficace non Rutherford [66] ;
- diffusion élastique du proton sur le lithium ^7Li ,
 $^7\text{Li}(\text{p},\text{p}) ^7\text{Li}$, protons rétrodiffusés en surface à 1777 keV,
section efficace non Rutherford [67] ;
- diffusion élastique du proton sur le lithium ^6Li ,

${}^6\text{Li}(p,p){}^6\text{Li}$, protons rétrodiffusés en surface à 1777 keV, section efficace non Rutherford [67].

Les sections efficaces utilisées dans ce chapitre proviennent de la base de données du logiciel ou de celle du Laboratoire LEEL et sont tracées dans l'Annexe 2.

V.1 Composé binaire LiC_6

En ce qui concerne la section efficace du lithium, un composé binaire pur LiC_6 a été spécialement synthétisé pour jouer le rôle d'étalon pour le lithium. Ce composé a été préparé au laboratoire par action directe de la vapeur de lithium sur un échantillon de pyrographite dans un tube en cuivre queusoté, lui-même placé dans une ampoule en verre pyrex scellée sous vide. Plusieurs mesures ont été effectuées sur cet échantillon en balayant plusieurs énergies de faisceau de protons, menant à la détermination de la section efficace. Le spectre enregistré révèle une bonne adéquation entre données expérimentales et simulation d'une cible de composition LiC_6 . Il est présenté par la Figure III.10.

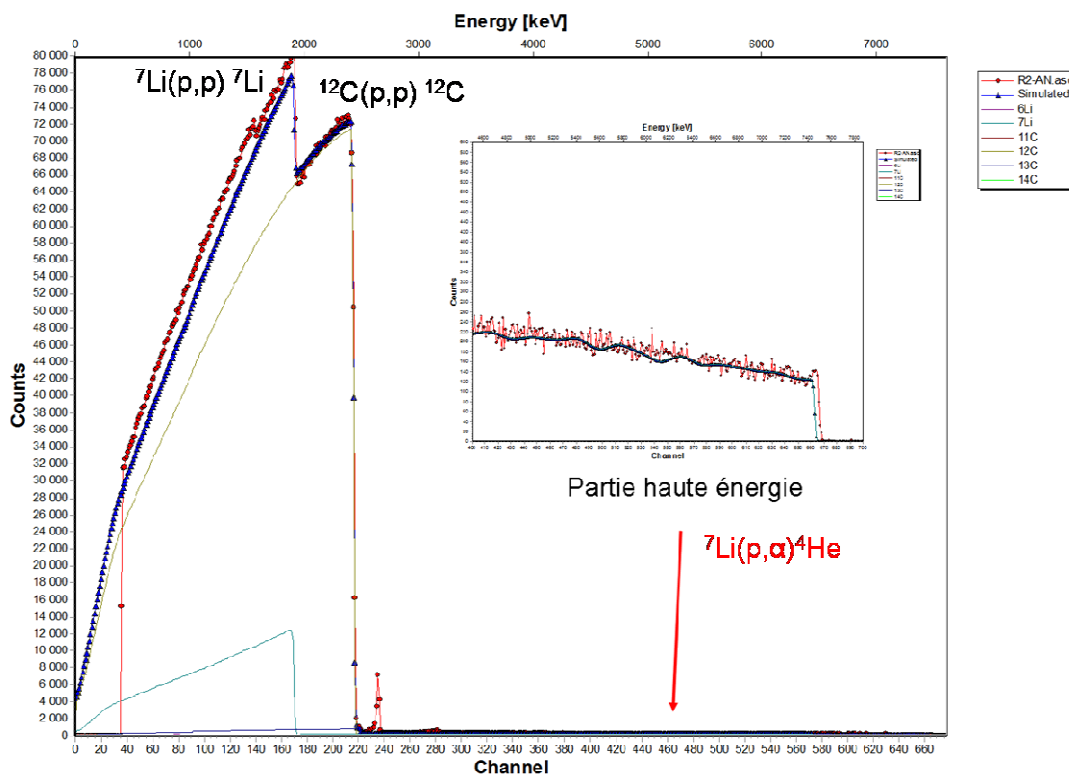


Figure III.10 : Spectres expérimental (cercles rouges) et simulé (ligne bleue) pour l'étalon LiC_6 .

LiC_6 constitue probablement le meilleur étalon possible pour le lithium intercalé dans le graphite (permettant ainsi une meilleure quantification), le lithium ayant un environnement chimique proche de celui des CIG étudiés dans la suite de ce travail. Ainsi, il a été possible à partir de ces mesures de recalibrer la section efficace de la réaction nucléaire ${}^7\text{Li}(p,\alpha){}^4\text{He}$ (Figure III.11) qui sera utilisée dans la simulation des spectres correspondant aux échantillons analysés dans la suite de ce travail. Ces sections efficaces pourront faire l'objet d'études ultérieures afin d'affiner encore cette information (mesure sur échantillons minces atténuant le pouvoir de ralentissement de la cible, traitements mathématiques des valeurs obtenues,...).

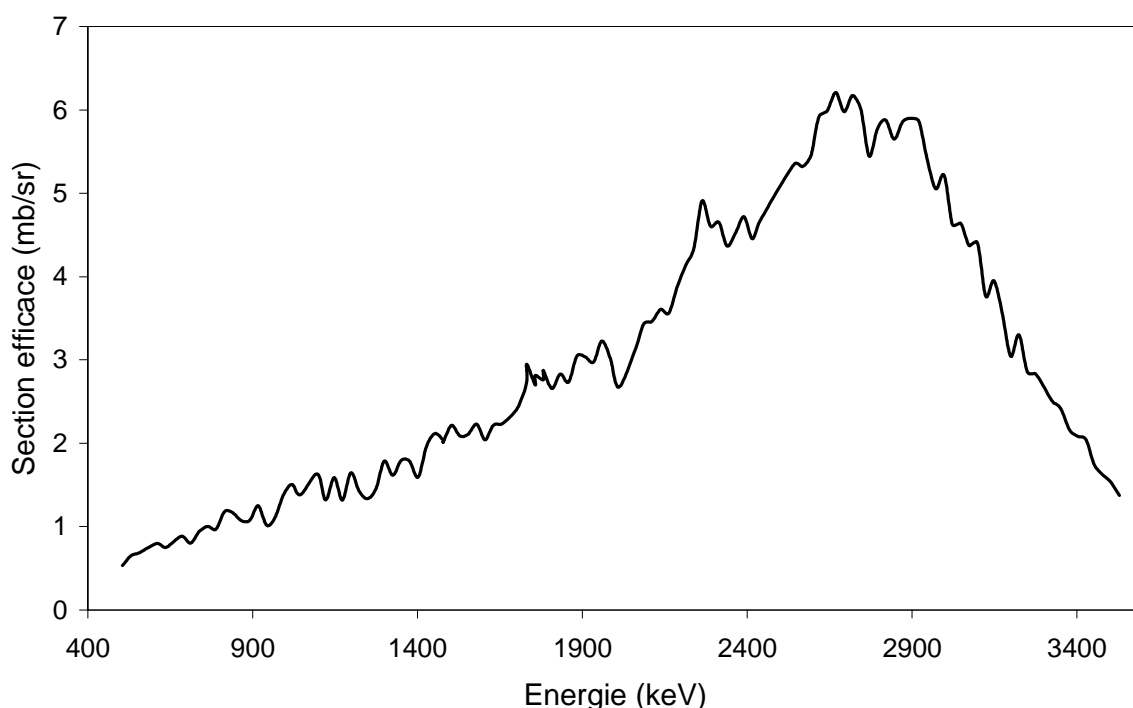


Figure III.11 : Section efficace du ${}^7\text{Li}$ pour la réaction ${}^7\text{Li}(p,{}^4\text{He}){}^4\text{He}$.

On peut noter que la simulation (Figure III.10) retrouve la stœchiométrie LiC_6 sur la base de la marche des protons rétrodiffusés sur le carbone et du signal de la réaction nucléaire sur le lithium-7. Le désaccord sur la marche des protons rétrodiffusés sur le lithium (à 1900 KeV environ) est à imputer aux sections efficaces très anciennes (1951) qui devront faire l'objet d'une nouvelle campagne de mesure sur des échantillons en couches minces, pour ne pas avoir de mesures biaisées par le pouvoir d'arrêt de l'échantillon.

V.2 Composé ternaire α

Pour l'analyse de la phase α , des acquisitions ont été menées sur trois zones différentes (notées A, B et C) d'un même échantillon. Le spectre PES obtenu pour la mesure effectuée sur la zone A est présenté à la Figure III.12, et la Figure III.13 présente un second spectre relatif à la mesure effectuée sur la zone B de l'échantillon.

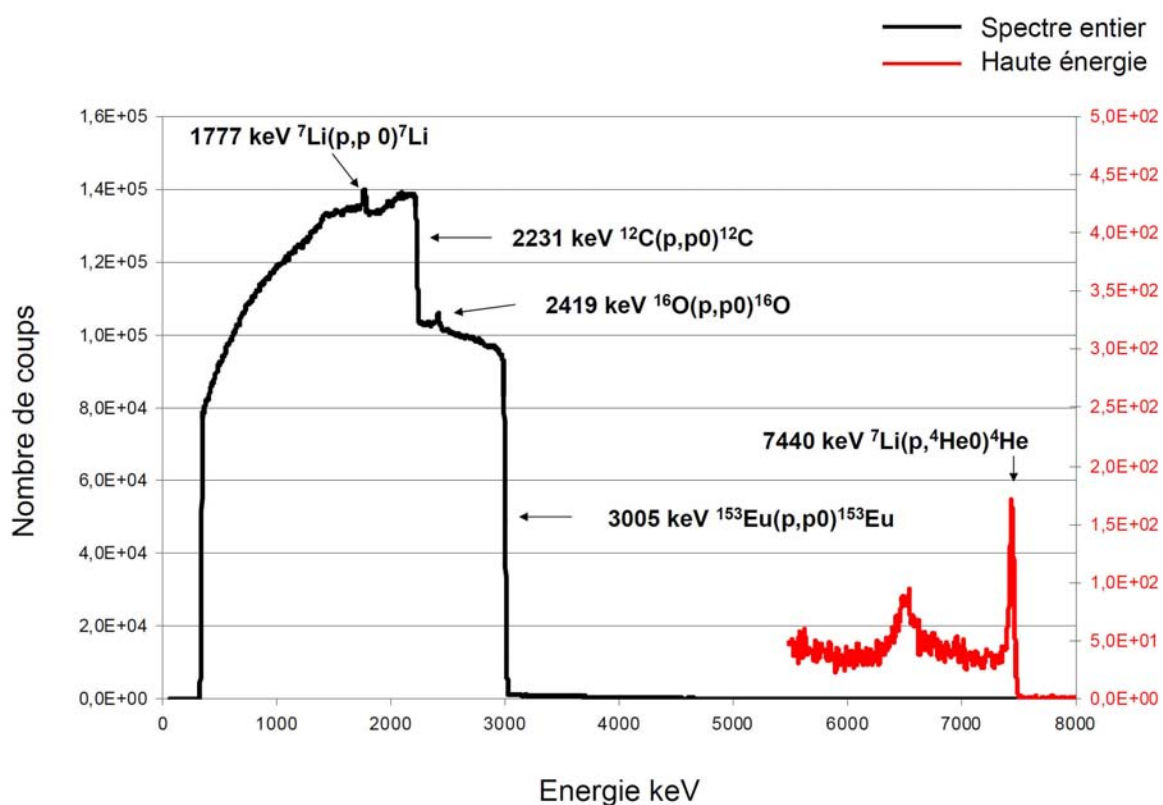


Figure III.12 : Spectre PES de la phase α (zone A).

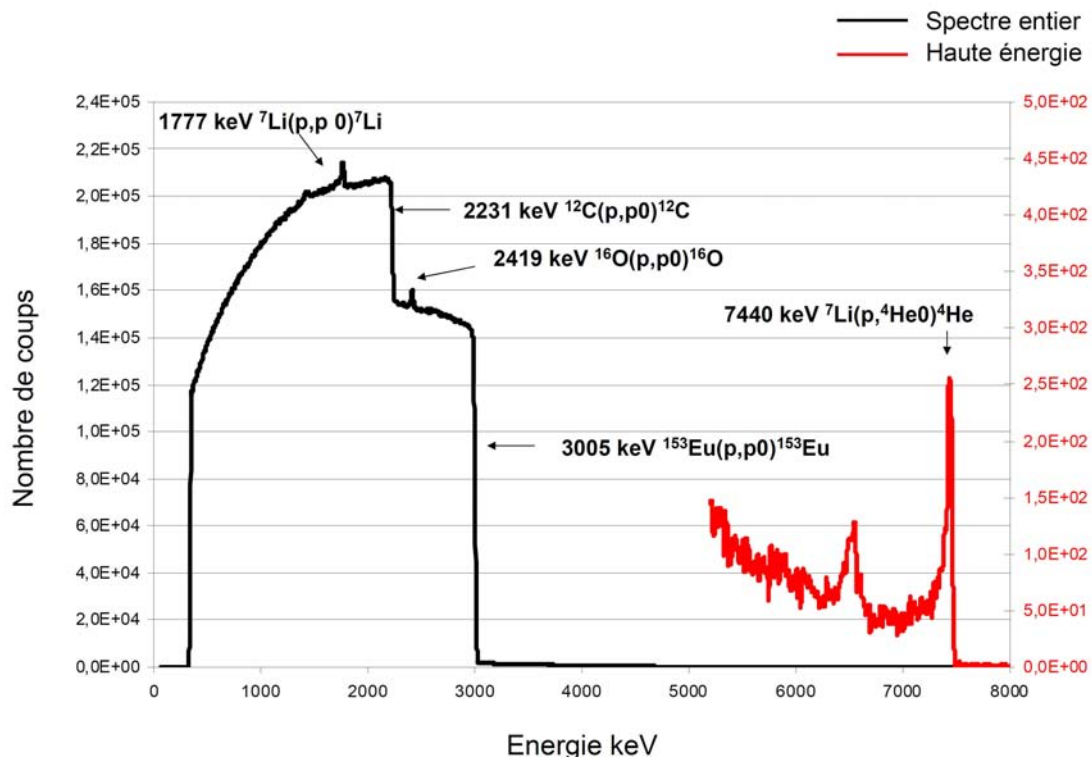


Figure III.13 : Spectre PES de la phase α (zone B).

Sur ces deux spectres, les marches correspondant à la diffusion élastique du proton sur l'euporium (RBS) et le carbone (PES) sont observées vers les domaines de basses énergies (3005 et 2231 keV respectivement). Il y figure également un pic à 2419 keV, caractéristique de l'oxygène. L'obtention d'un pic et non d'une marche est la preuve que l'oxygène n'est présent qu'en surface et en quantité négligeable. L'échantillon ne contient donc quasiment pas d'oxygène mais est susceptible de le capter ponctuellement lors du transfert depuis le sac à gants vers la chambre d'analyse.

La distribution du lithium déterminée par réaction nucléaire ${}^7\text{Li}(p,\alpha){}^4\text{He}$ apparaît comme homogène aussi bien latéralement qu'en profondeur, à l'exception des deux pics visibles sur les spectres dans le domaine des hautes énergies (supérieures à 6000 keV). Les zones A et B de la phase α présentent donc une quantité de base en lithium homogène. Le pic situé à 7440 keV correspond à une surconcentration de ce métal en surface de l'échantillon, tandis que le pic situé vers 6500 keV peut être attribué à une surconcentration à une certaine distance de la surface, et qui sera estimée dans la suite de cette étude. Il est utile de rappeler qu'un décalage à plus faible énergie à partir du signal de surface peut être converti en une échelle en profondeur.

Les deux spectres expérimentaux (Figures III.12 et III.13) étant très similaires et témoignant d'une bonne homogénéité, une seule des deux simulations (zone d'analyse A) est

présentée. La Figure III.14 montre la superposition d'un spectre expérimental et de sa simulation. La contribution individuelle de chaque élément est également tracée (en dessous du spectre général). La simulation de chacun des deux spectres requiert la prise en compte d'un échantillon modélisé en 9 couches d'épaisseur variable (au total une profondeur sondée de plusieurs microns d'épaisseur) pour rendre compte des pics de surconcentration en profondeur. Si on exclut les surconcentrations de lithium (2 couches), la moyenne du rapport atomique C/Eu est de 3,07 et l'écart type est de 0,07 (l'écart type représente la dispersion des valeurs autour de la moyenne et son expression s'écrit $\sigma = \sqrt{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}$). Par ailleurs, ce rapport reste constant quelle que soit la profondeur à laquelle est sondé l'échantillon. La formule chimique moyenne représentative de l'échantillon (à l'exception des pics de surconcentration) s'écrit ainsi $\text{Li}_{0,25}\text{Eu}_{1,95}\text{C}_6$.

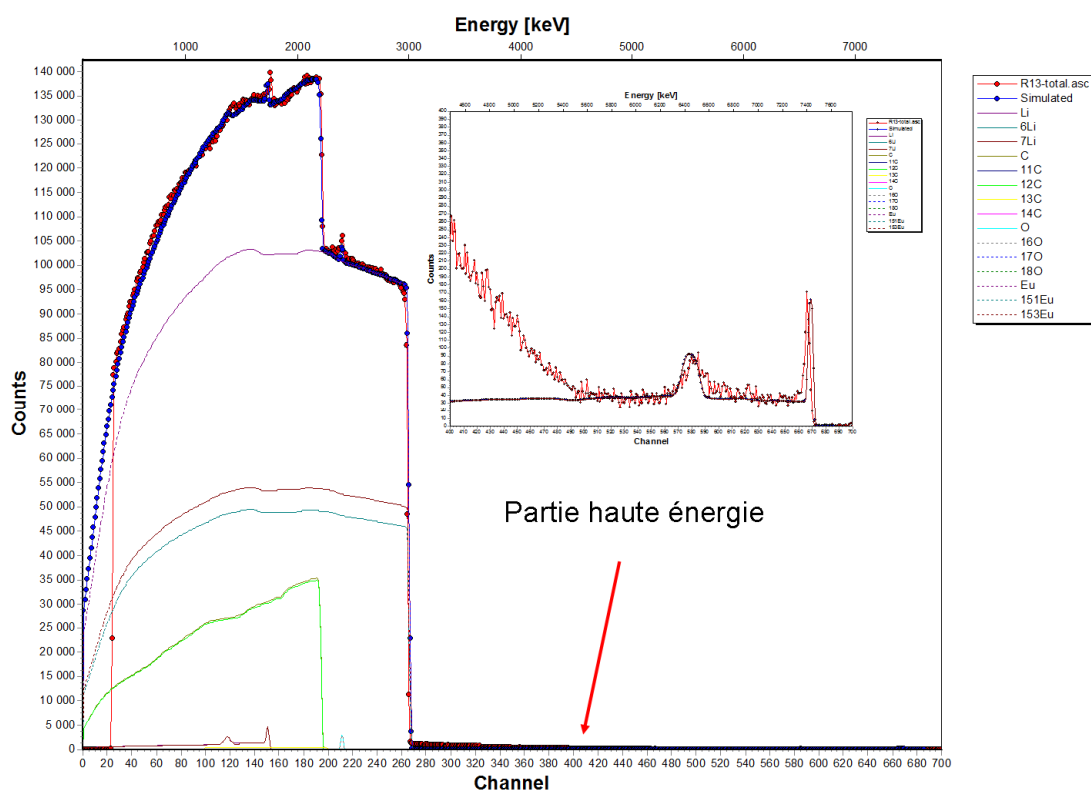


Figure III.14 : Spectres expérimental (cercles rouges) et simulé (ligne bleue) pour le composé α (zone A).

De plus, la Figure III.15 représentant la fraction molaire de chaque élément pour chaque couche modélisée (Zone A) témoigne de l'homogénéité de l'échantillon en profondeur, à l'exception des deux surconcentrations de lithium, à la surface ainsi qu'en couche n°3. La

première surconcentration s'explique par une diffusion du lithium vers la surface de l'échantillon lors du transfert dans la chambre d'analyse, du fait d'une grande affinité du lithium pour l'oxygène de l'air. Le second excès de lithium reste en revanche inexpliqué.

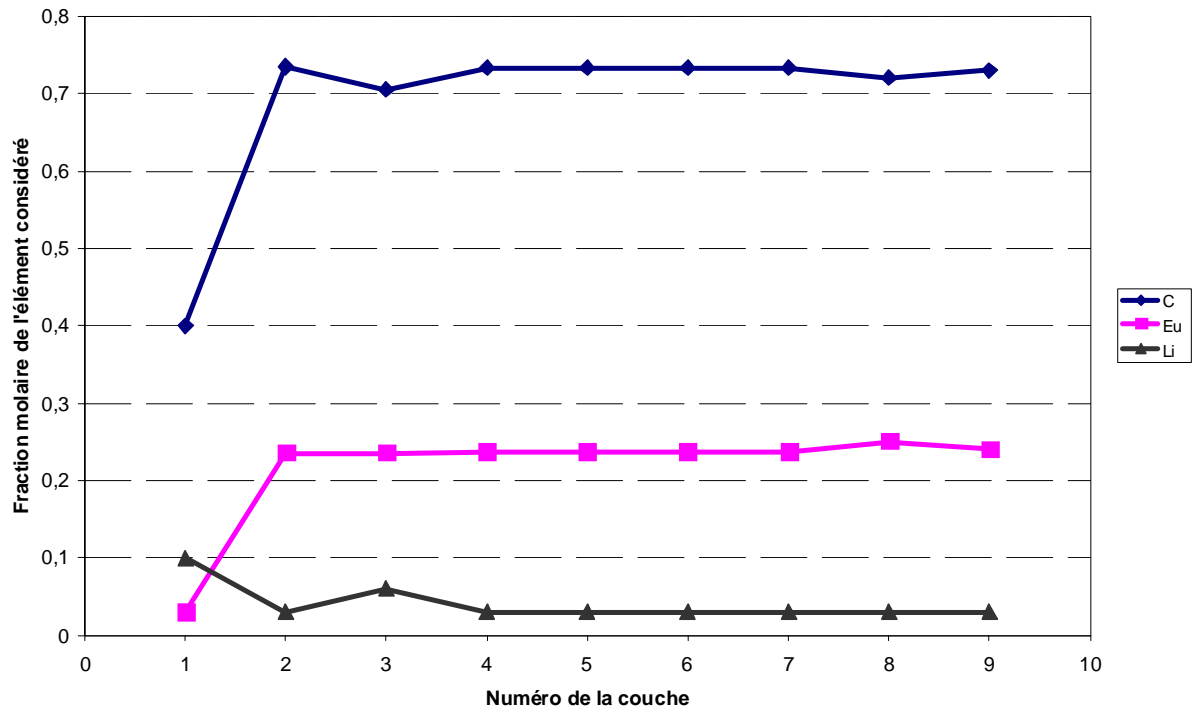
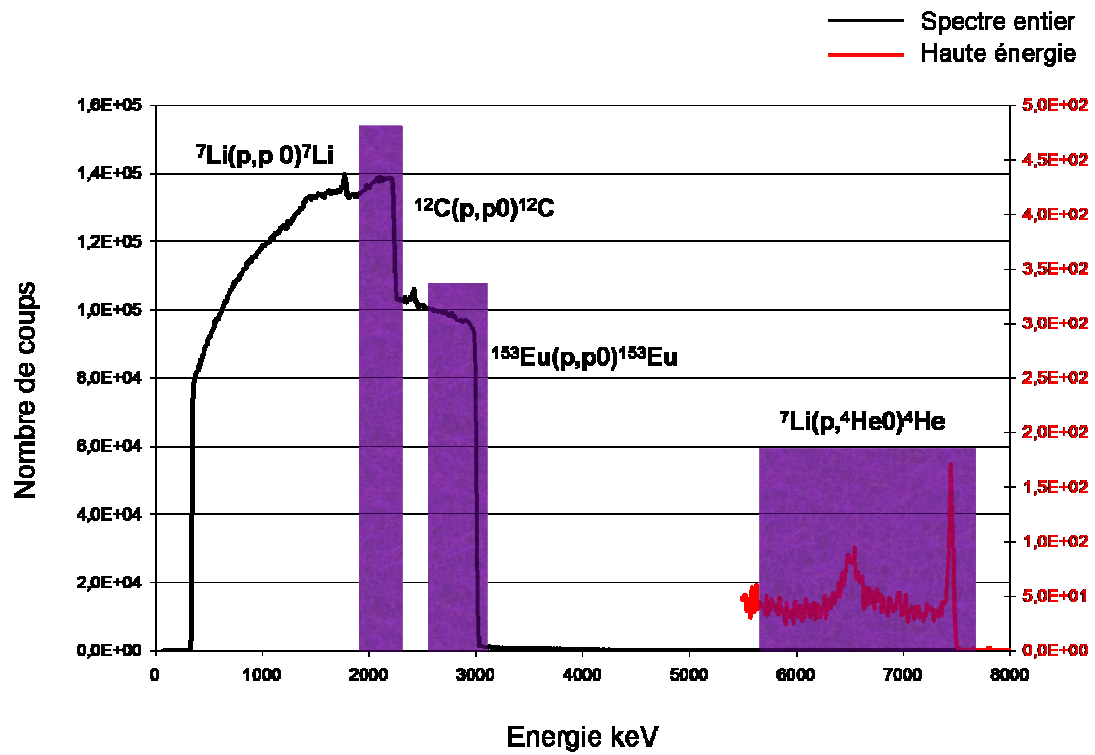


Figure III.15 : Distribution élémentaire en profondeur introduite dans la modélisation du spectre de la Figure III.13.

Les analyses par microsonde nucléaire permettent également de visualiser les cartes de distribution élémentaire correspondant à la zone balayée de l'échantillon. Celles-ci ont été extraites et sont présentées Figure III.16. Il est ensuite possible de sélectionner une partie de la carte et de générer un nouveau spectre relatif à la zone sélectionnée pour en effectuer une nouvelle exploitation (détermination de la composition).



Carte C

Carte Eu

Carte Li

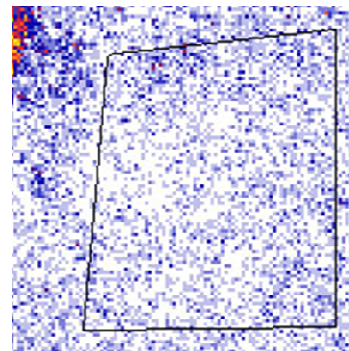
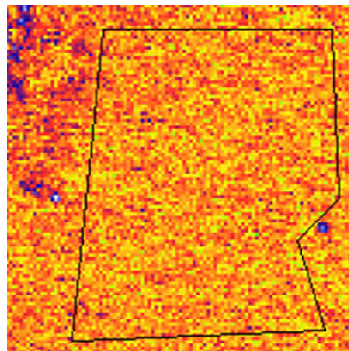
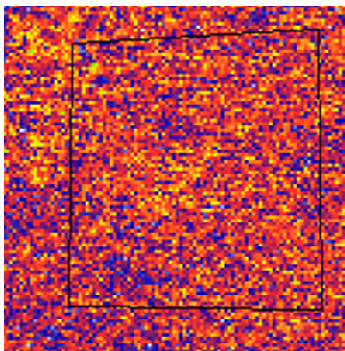


Figure III.16 : Cartes élémentaires (bas) issues des zones d'intérêts sélectionnées sur le spectre PES (haut).

La Figure III.16 montre ainsi les cartes élémentaires de distribution latérale du carbone, de l'euporium et du lithium, établies à partir du spectre de la Figure III.12 (zone A de l'échantillon). Ces cartes témoignent de l'homogénéité de composition des échantillons sur la quasi-totalité de la fenêtre scrutée. Une légère hétérogénéité est toutefois observée sur une petite région des cartes. Prenons par exemple la carte de lithium, une surconcentration en lithium apparaît clairement dans le coin gauche supérieur de la carte de lithium, correspondant à une déplétion en euporium pour cette même zone.

Par ailleurs, il est intéressant de connaître l'épaisseur métrique des couches introduites dans la simulation des spectres. Les 9 couches utilisées pour la modélisation de l'échantillon possèdent des épaisseurs qui varient de 3000 à 60000 $\times 10^{15}$ atomes/cm². Les couches simulant le surplus de lithium en surface et en profondeur possèdent respectivement les épaisseurs 3000 et 6000 $\times 10^{15}$ atomes/cm². Or, pour ramener ces valeurs à une distance métrique, il faut connaître la masse volumique du composé analysé. Etant donné que la structure tridimensionnelle de la phase α n'est pas complètement résolue, le calcul de sa densité s'appuiera sur l'hypothèse d'une maille hexagonale qui contient 2 atomes de carbone. Le volume de cette maille est le suivant :

$$V = a^2 \cdot I_c \cdot \sin 120 = 41,9 \text{ \AA}^3 \quad (\text{avec } a = a_{\text{graphite}} = 2,46 \text{ \AA} \text{ et } I_c = 8,00 \text{ \AA}).$$

Compte tenu de la formule chimique obtenue pour cette phase, le nombre d'atome d'euporium correspondant à 2 atomes de carbone dans la maille est : $\frac{1,95}{3} Eu = 0,65 Eu$.

La masse molaire pour 2,65 atomes dans la maille (en négligeant le lithium) est ainsi de 122,77 g/mol et la masse volumique qui en découle pour la phase α est de 4,86 g/cm³.

Le contenu volumique est donc de $6,324 \cdot 10^{22}$ atomes/cm³ et 10^{15} atomes/cm² représentent alors 0,16 nm. Les domaines où la concentration en lithium est plus élevée (9000×10^{15} atomes/cm²) constituent environ 1,5 μm par rapport à l'épaisseur totale des 9 couches simulant la zone A.

Lors de ce travail, une autre zone C de l'échantillon a également été balayée. Le spectre PES (ou RBS) expérimental correspondant est présenté à la Figure III.17 et révèle un enrichissement en lithium. La composition modélisée pour cette région (Figure III.18) est estimée à $\text{Li}_{0,68}\text{Eu}_{1,96}\text{C}_6$. Cette formule traduit une teneur moyenne en lithium pour la zone C qui est 2,7 fois plus élevée que celles des zones A et B, alors que le rapport C/Eu reste quasiment constant pour les trois zones analysées.

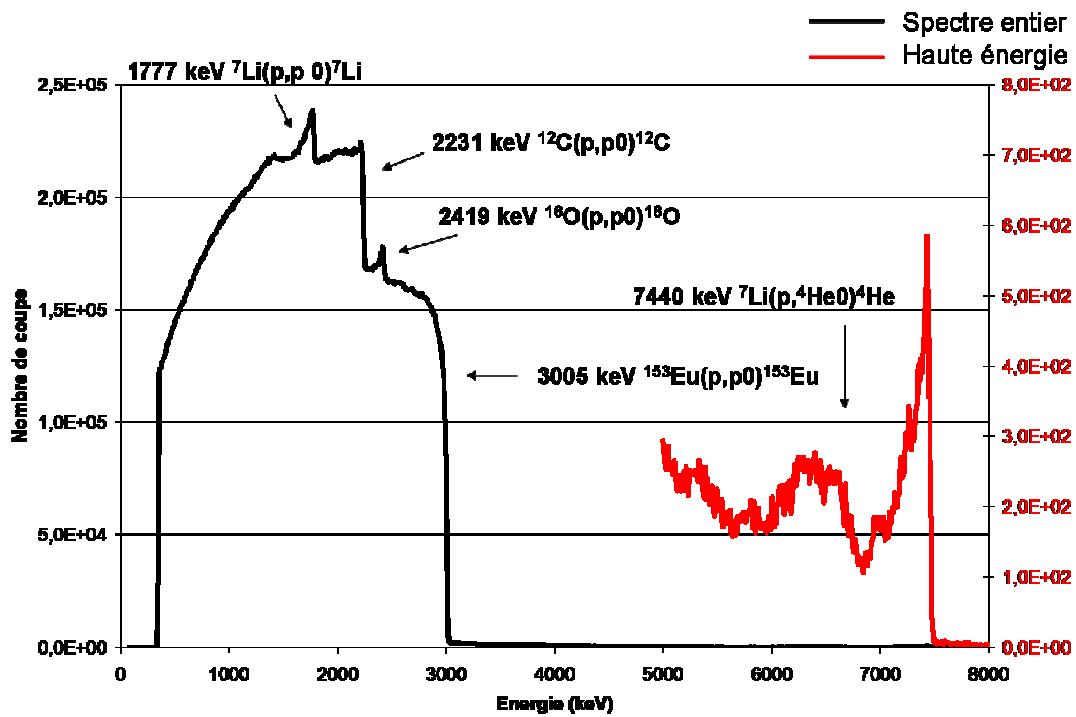


Figure III.17 : Spectre PES de la phase α (zone C).

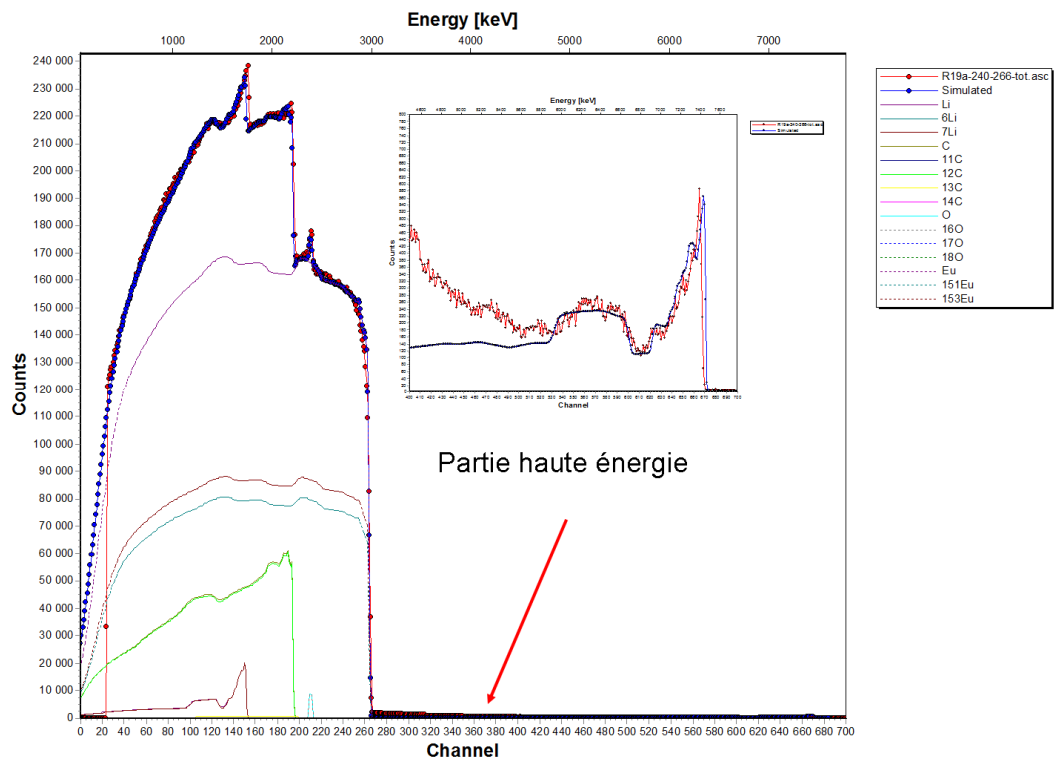


Figure III.18 : Spectres expérimental (cercles rouges) et simulé (ligne bleue) pour le composé α (zone C).

La carte de concentration en lithium (Figure III.19) confirme la présence non négligeable du lithium dans cette zone. La comparaison des trois spectres expérimentaux normalisés relatifs aux zones A, B et C (Figure III.20) fait apparaître des spectres superposables dans les domaines de basses énergies (PES ou RBS) à l'exception d'une marche RBS de l'euprémium arrondie, mais différents à haute énergie (réactions nucléaires du lithium). Pour les trois zones, des pics de surconcentration de lithium de largeur (et donc d'épaisseur) variable sont révélés, avec de plus une teneur de base en lithium plus riche pour la zone C.

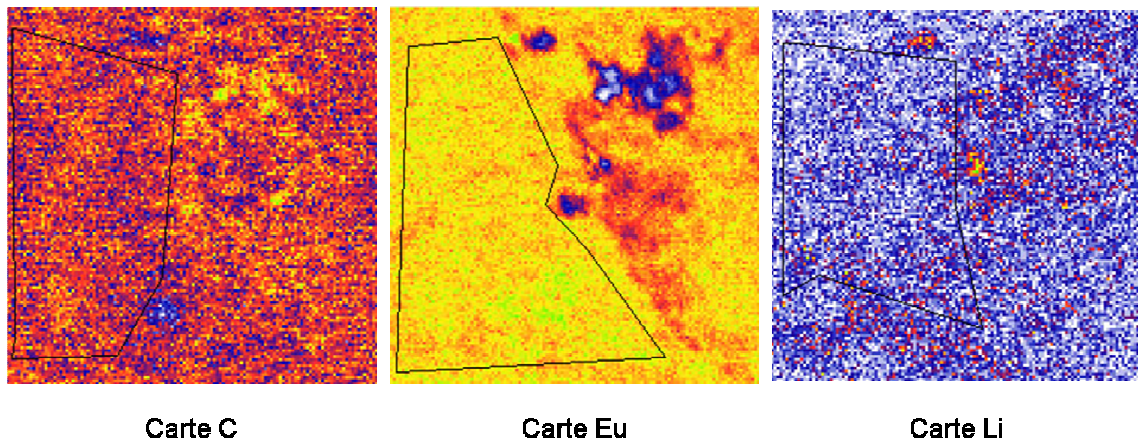


Figure III.19 : Cartes issues du spectre PES (Figure III.15) de la phase α (zone C) représentant la répartition latérale de chaque élément.

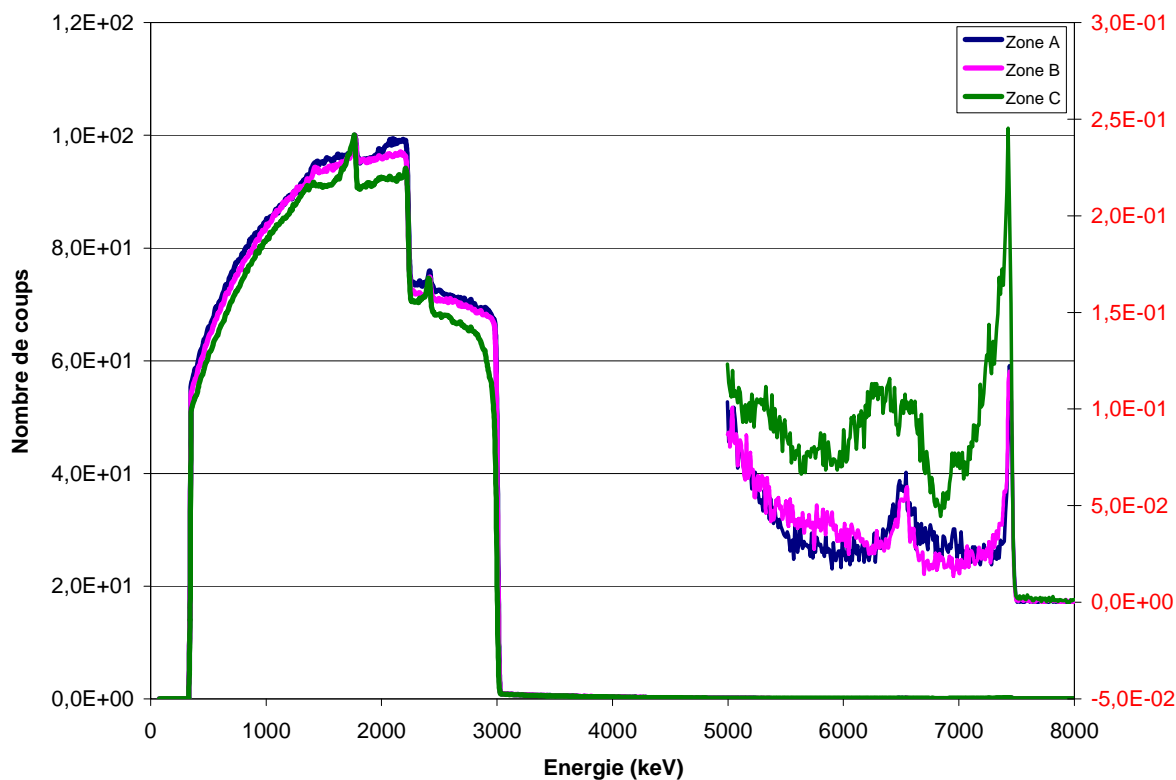


Figure III.20 : Comparaison des spectres expérimentaux normalisés relatifs aux zones trois zones A, B et C.

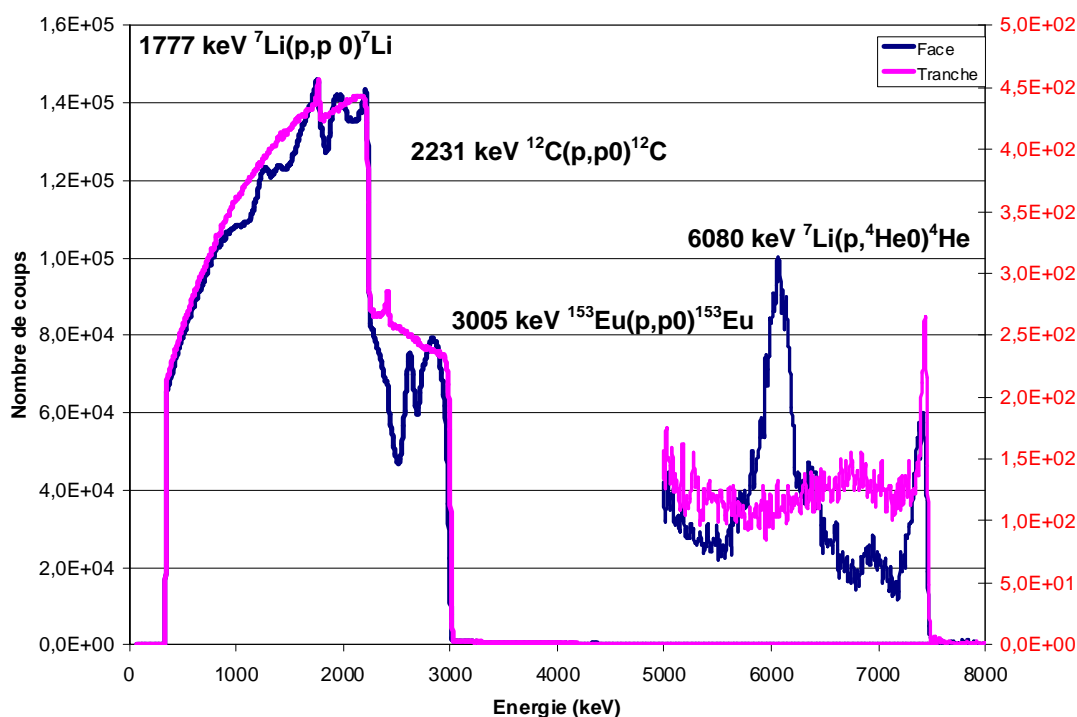
En conclusion, la formule chimique, établie à partir des zones A et B représentatives de l'échantillon et homogènes, peut s'écrire $\text{Li}_{0,25}\text{Eu}_{1,95}\text{C}_6$. Les hétérogénéités observées peuvent être expliquées par la présence, au sein de cette phase, de domaines de surconcentration en lithium (en surface et en profondeur) dont l'origine pourrait être un défaut dans la structure graphitique initiale. Elles ne peuvent pas en revanche être de type « filons » de lithium [48] pour la simple raison que ces surconcentrations en lithium ne sont pas corrélées à une diminution du rapport C/Eu. Ceci est clairement illustré par l'aspect régulier de la marche RBS de l'euporium ou PES du carbone.

V.3 Composé binaire EuC_6

Le composé binaire EuC_6 a également fait l'objet d'une étude par microsonde nucléaire afin de conforter le caractère binaire de l'échantillon, et ce malgré la voie de synthèse employée (milieu lithium liquide). Une hypothèse pourrait en effet être la présence de lithium inclus dans l'échantillon. Comme l'éventuelle présence d'inclusions de lithium métallique ne peut être détectée par DRX, la microsonde nucléaire a été mise en œuvre sur des échantillons

clivés de EuC_6 . Les mesures ont été menées d'une part en balayant la face du composé, d'autre part en sondant sa tranche (bords de feuillets). Dans tous les cas, la présence du lithium a été mise en évidence.

Les spectres expérimentaux correspondants aux mesures réalisées sur la face et la tranche des échantillons étudiés sont tracés sur la Figure III.21. Étonnement, la région des hautes énergies met en évidence un excès de lithium à la surface des échantillons (face et tranche). De plus, il apparaît clairement que la distribution du lithium en profondeur est beaucoup plus homogène dans le fragment mesuré sur la tranche que dans celui analysé sur la face, comme le montre le pic large et intense de surconcentration en lithium à environ 6000 keV. Par ailleurs, la teneur moyenne en lithium (position de la ligne de base) apparaît moindre pour la mesure effectuée sur la face du CIG.



III.21 : Spectres expérimentaux relatifs aux mesures effectuées sur la face et sur la tranche du composé binaire.

Les cartes représentant la distribution élémentaire de chacun des trois éléments C, Eu et Li (Figure III.22) pour les deux orientations sondées montrent des hétérogénéités pour les analyses sur la face comme sur la tranche.

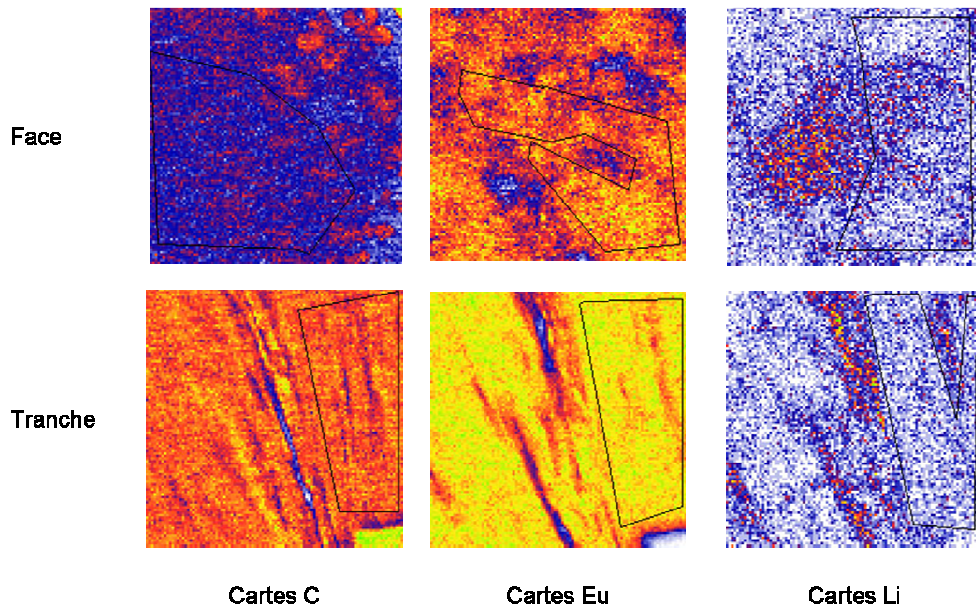


Figure III.22 : Cartes représentant la répartition latérale de chaque élément issues des spectres PES des échantillons analysés par la face et par la tranche.

La simulation du spectre relatif à l'analyse de face (Figure III.23) considère un échantillon modélisé en 20 couches. La formule chimique issue de cette simulation est $\text{Li}_{0,4}\text{EuC}_6$. Elle permet dans un premier temps de vérifier la stœchiométrie du composé binaire EuC_6 mais témoigne de façon surprenante d'une quantité importante de lithium. En ce qui concerne la quantification du lithium, la partie haute énergie du spectre présente deux pics correspondant à la présence d'un surplus de lithium en surface ainsi qu'à une profondeur donnée. Entre ces pics, la quantité de lithium introduite dans la modélisation est de 0,4 atome de lithium pour 6 atomes de carbone, ce qui constitue une quantité non négligeable (6,25 % des atomes métalliques de l'échantillon).

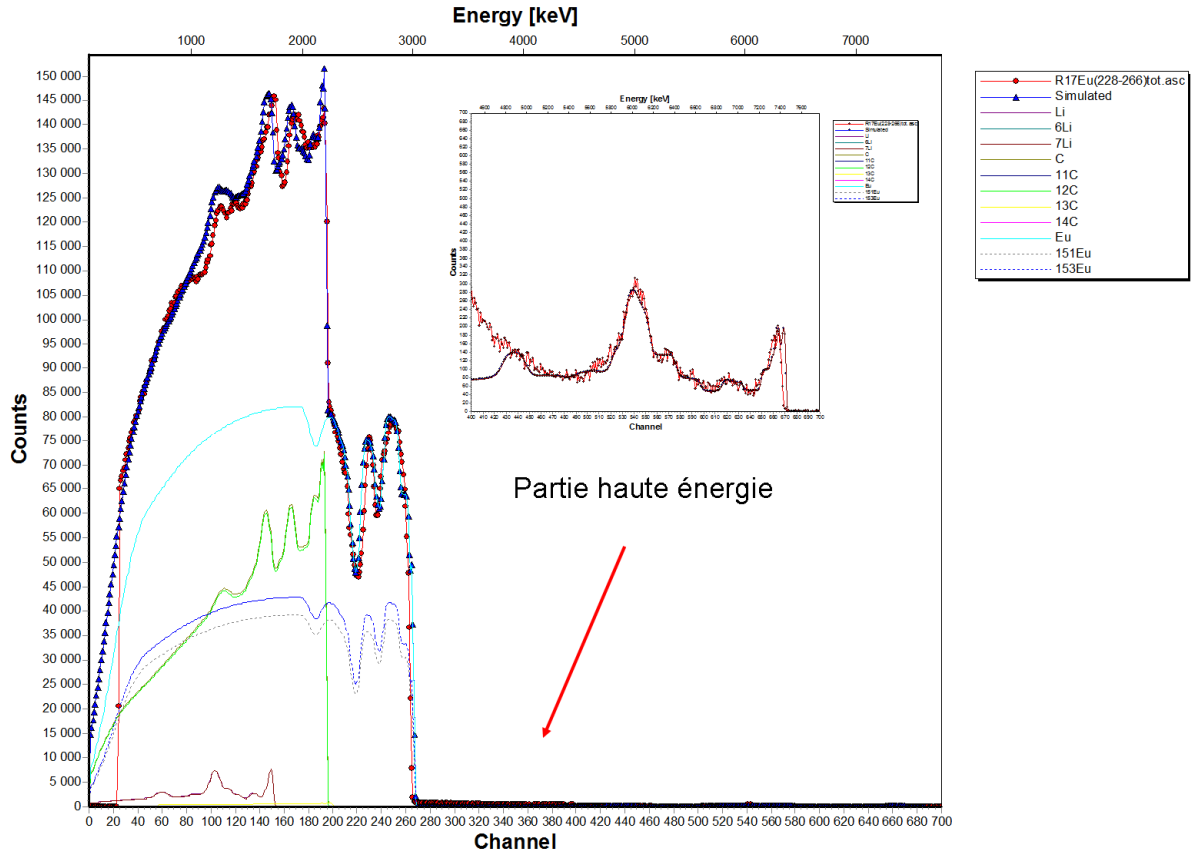


Figure III.23 : Spectres expérimental (cercles rouges) et simulé (ligne bleue) du composé binaire (face).

Le surplus de lithium en profondeur est simulé par des couches ayant une épaisseur cumulée de 20000×10^{15} atomes/cm². Comme pour la phase α , la densité atomique permettant de convertir cette valeur en une distance métrique est cette fois déterminée exactement, grâce aux paramètres structuraux de EuC₆ déterminés et présentés dans le chapitre suivant. Sa masse volumique et sa masse molaire pour 14 atomes dans la maille (12 C + 2 Eu) sont respectivement de 4,79 g/cm³ et de 450 g/mol. Le contenu volumique qui en résulte est de $8,97 \cdot 10^{22}$ atomes/cm³. Dans ce cas, 10^{15} atomes/cm² sont équivalents à 0,11 nm (valeur très voisine de celle obtenue pour la phase α). Ainsi, les 20000×10^{15} atomes/cm² qui modélisent le pic de surconcentration de lithium en profondeur représentent une épaisseur de 2,2 μ m à environ 8 μ m de profondeur en partant de la surface.

Le fait d'observer un pic de surconcentration de lithium en profondeur sur le spectre PES relatif à la face et une distribution homogène en ce métal sur le spectre enregistré sur la tranche (ligne de base régulière pour les réactions nucléaires) fait penser à un excès de lithium sous forme de filon. En effet, la répartition atomique en lithium doit être vue comme constante

dans le plan *ab* de l'échantillon (veine de Li métal) à une profondeur où un défaut de carbone est constaté. La présence de ce filon au sein de l'échantillon EuC_6 doit être attribuée à la méthode de synthèse en milieu alliage fondu riche en lithium liquide.

VI. Conclusion

La microsonde nucléaire a été mise en œuvre au cours de ce travail (en s'appuyant sur les travaux précédents de Pruvost) afin d'utiliser les avantages de cet outil qui s'avère un appareillage de choix pour la caractérisation chimique d'échantillons complexes de type CIG contenant des éléments de fort contraste chimique. Une fois encore, cette démarche a été couronnée de succès.

Dans un premier temps, une série de mesures a été effectuée afin de déterminer avec précision la section efficace du lithium. Le résultat de ce travail va permettre au LEEL de compléter sa base de données de sections efficaces d'éléments, ce qui constituera une référence essentielle pour toute autre étude portant sur le dosage du lithium par analyses par faisceau d'ions (thématique batteries Li-ion par exemple).

Ces travaux ont également porté sur le dosage de la quantité de lithium contenue dans la phase α du système graphite-lithium-europium. Le protocole appliqué à ce type de mesures, utilisé auparavant sur des CIG synthétisés au laboratoire mais contenant du calcium, a pu être transféré dans le cadre de ce travail. La formule chimique qui en est issue est $\text{Li}_{0,25}\text{Eu}_{1,95}\text{C}_6$ et apporte de nouvelles données pour la caractérisation structurale ultérieure de cette phase ternaire.

Enfin, des mesures par microsonde nucléaire ont été conduites afin de mesurer les traces éventuelles de lithium dans EuC_6 . De façon surprenante, une quantité importante de lithium est détectée, contrairement à ce qui a été montré par Pruvost dans le cas du composé CaC_6 synthétisé par la même voie de synthèse (solide-liquide) et pour lequel une teneur inférieure au pourcent atomique a été mesurée [48]. Le lithium présent dans l'échantillon de composition $\text{Li}_{0,4}\text{EuC}_6$ semble exister sous forme d'inclusions de lithium de type « filons », où des veines de concentration constante en lithium apparaissent simultanément à des défauts de matière carbonée et des déplétions en europium.

Chapitre IV

Etude structurale des composés du système graphite-lithium-europium

Ce chapitre contient trois parties, la première est consacrée à la caractérisation structurale du composé binaire EuC_6 . Dans la deuxième partie est présentée l'étude qui décrit le caractère polysynthétique des CIG binaires synthétisés à partir d'un monocristal de graphite. L'étude structurale du ternaire α sera présentée dans la troisième partie.

I. Le composé binaire EuC_6

La structure cristalline du composé binaire EuC_6 a déjà été proposée en 1980 par El Makrini *et al.* [19]. Ces auteurs avaient réussi à préparer un échantillon pur à partir d'un monocristal de graphite en utilisant la méthode de synthèse en phase vapeur. Toutefois, ces études étaient restreintes et les données cristallographiques recueillies limitées, d'où l'intérêt de confirmer la structure cristalline de EuC_6 en partant d'un échantillon massif polycristallin, inséré à cœur par une autre voie de synthèse. La connaissance de la structure tridimensionnelle de ce composé devrait ensuite aider à l'étude et à la compréhension de ses propriétés physiques.

I.1 Séquence d'empilement le long de l'axe \bar{c}

Dans un premier temps, le composé binaire EuC_6 a été caractérisé par diffraction des rayons X à l'aide d'un goniomètre $\theta/2\theta$ en transmission avec une anticathode de molybdène $\lambda_{\text{K}\alpha 1} = 70,926$ pm. La description de la méthode utilisée pour l'enregistrement des données est détaillée dans l'Annexe 1. Le diffractogramme des réflexions $00l$ obtenu est rappelé à la Figure IV.1 et permet en premier lieu de déterminer une distance interplanare de 487 pm en bon accord avec la valeur de 485 pm rapportée par El Makrini *et al.* [19]. Les réflexions $00l$ sont indexées en tenant compte du fait que le paramètre c est égal deux fois la période d'identité, comme cela sera démontré dans ce chapitre. La présence de la réflexion 110 de l'euporium sur ce diffractogramme témoigne par ailleurs de l'existence d'une faible quantité de ce métal en inclusions. La distance interplanare étant inférieure à 530 pm, le binaire de

premier stade graphite-europium présente bien les caractéristiques structurales propres à la famille des composés de formule chimique MC_6 .

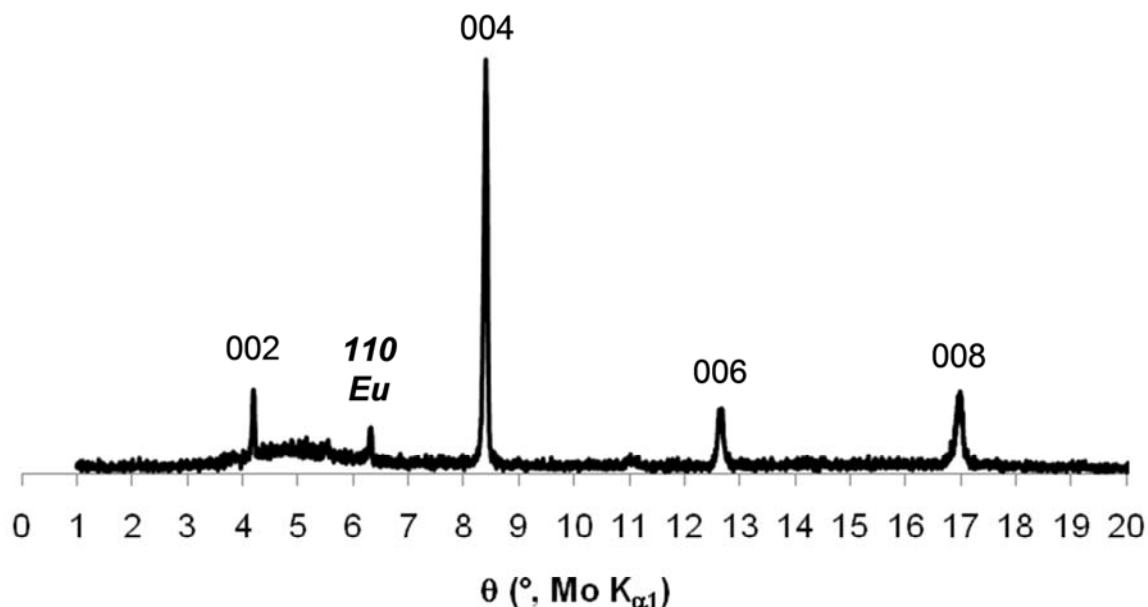
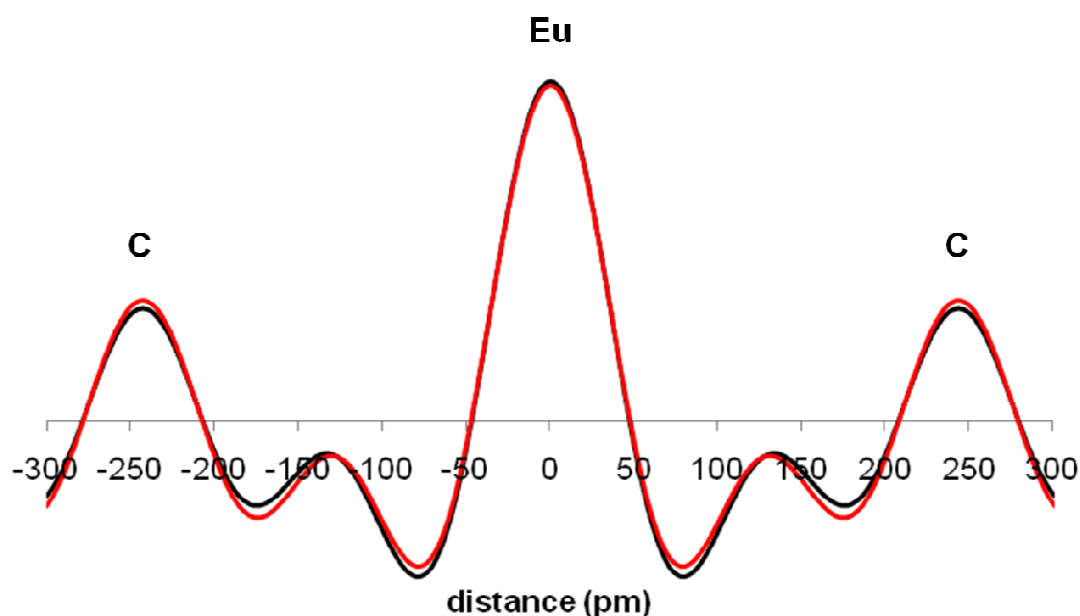


Figure IV.1 : Diffractogramme des réflexions $00l$ du composé EuC_6 .

L'exploitation plus approfondie de ce diffractogramme permet de déterminer l'empilement atomique des plans le long de l'axe \bar{c} du CIG [68]. La transformée de Fourier des facteurs de structure des réflexions $00l$ permet, à partir des données expérimentales (intensités diffractées), de tracer le profil de densité électronique selon l'axe \bar{c} (Annexe 3). Ce dernier est ensuite comparé au profil calculé à partir d'un modèle unidimensionnel. Les données expérimentales et calculées qui ont permis de tracer les profils de densité électronique de la Figure IV.2, sont rassemblées dans le Tableau 1.

Tableau 1 : Intensités et facteurs de structure des réflexions 00*l* du composé EuC₆.

Réflexion	θ (°, MoK $_{\alpha 1}$)	d_{001} (pm)	I_c (pm)	F_{001}^{exp}	F_{001}^{calc}	I_{001}^{exp}	I_{001}^{calc}
002	4,18	487	487	35,74	38,24	26,15	24,93
004	8,37	244	488	100	100	100	100
006	12,62	162	486	48,44	41,38	15,05	9,07
008	16,93	122	488	67,96	69,42	21,06	24,46



**Figure IV.2 : Profils de densité électronique expérimental (—) et calculé (—)
le long de l'axe \vec{c} de EuC₆ ($R_F = 4,4 \%$ et $R_I = 9,6 \%$).**

Le meilleur accord entre calcul et expérience correspond à un modèle ne contenant qu'une seule couche d'euprémium insérée dans chaque intervalle graphitique, en respectant comme prévu la stœchiométrie EuC₆. Les facteurs résiduels calculés à partir des facteurs de structure et des intensités témoignent en effet d'une bonne adéquation entre modèle et expérience : ils valent respectivement $R_F = 4,4 \%$ et $R_I = 9,6 \%$.

I.2 Résolution de la structure tridimensionnelle de EuC_6

Si on considère la projection du plan atomique d'euprium sur un feuillet de graphène adjacent, la stœchiométrie MC_6 conduit à une maille hexagonale 2D (appelée maille hexale) commensurable avec celle du feuillet de graphène, dont le paramètre vaut $\sqrt{3} a_{\text{graphite}}$. Dans ce cas $a_{\text{graphite}} = 246 \text{ pm}$, sans tenir compte de la dilatation des liaisons carbone-carbone dans les feuillets de graphène liée au transfert électronique des atomes d'euprium vers les plans carbonés.

L'insérat est constitué d'une couche unique d'atomes d'euprium qui viennent se placer au centre des sites prismatiques hexagonaux formés par deux hexagones de carbone rigoureusement superposés (on rappelle qu'après intercalation, l'empilement des feuillets carbonés est de type AAA). Dans la maille hexale, la stœchiométrie MC_6 peut être respectée lorsque les atomes d'euprium insérés occupent successivement les trois sites prismatiques distincts nommés α , β et γ (Figure IV.3), générant trois potentielles séquences d'empilement différentes le long de l'axe \bar{c} :

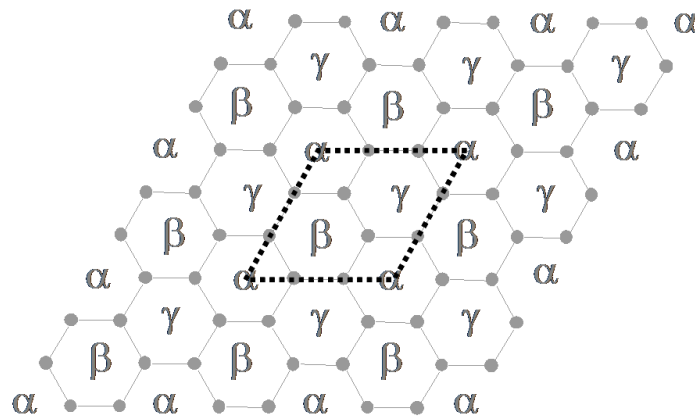


Figure IV.3 : Représentation des trois sites possibles (α , β et γ) pour l'euprium dans la maille hexale.

- l'occupation d'un seul site conduit à une séquence d'empilement $\text{A}\alpha\text{A}\alpha\text{A}\alpha\dots$. Dans ce cas, le paramètre c et la période d'identité se confondent et $c = I_c$;
- l'occupation alternative de deux sites conduit à un empilement de type $\text{A}\alpha\text{A}\beta\text{A}\alpha\dots$ et $c = 2 I_c$;

- l'occupation successive des trois sites conduit à une séquence de type $A\alpha A\beta A\gamma A\alpha\dots$. Le paramètre c vaut alors trois fois la période d'identité : $c = 3 I_c$.

Ces trois possibilités structurales pour les composés MC_6 sont représentées Figure IV.4.

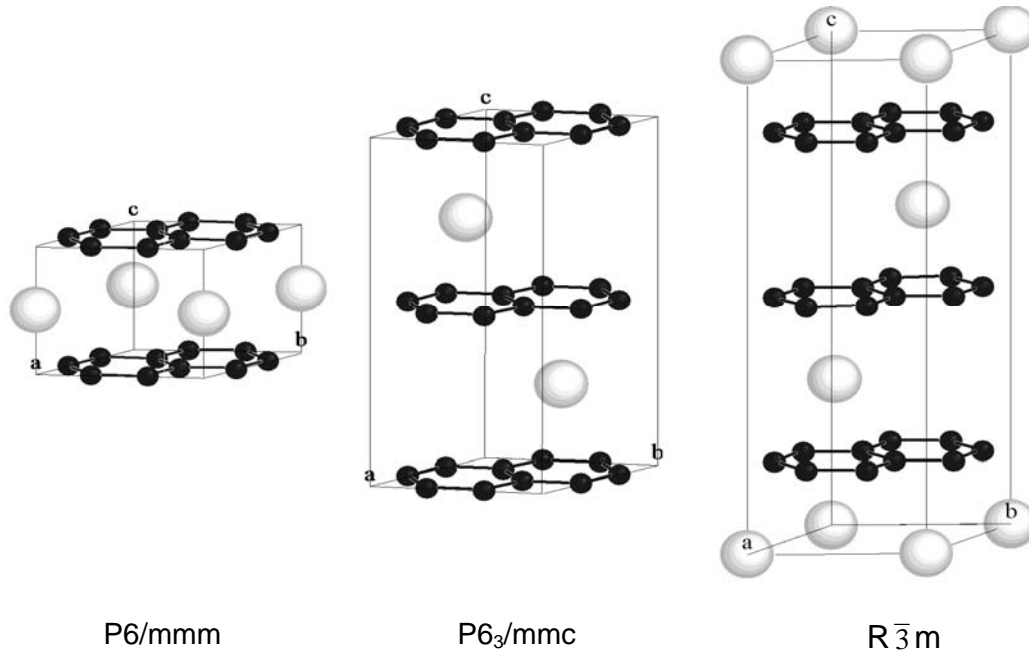


Figure IV.4 : Les trois structures envisageables pour les composés MC_6

(● =C ; ○ =M).

Le premier empilement $A\alpha A\alpha A\alpha$ correspond à une structure hexagonale de groupe d'espace $P6/mmm$ adoptée uniquement par LiC_6 [11,69] (Li seul petit cation monovalent). La deuxième séquence d'empilement $A\alpha A\beta A\alpha$ mène également à une structure hexagonale, mais de groupe d'espace $P6_3/mmc$. Cette structure est observée pour les composés MC_6 avec $M = Sr, Ba, Sm$ et Yb [18,19,21], et également celle attendue pour EuC_6 . Enfin, le dernier empilement conduit quant à lui à une structure rhomboédrique de groupe d'espace $R\bar{3}m$ récemment identifiée pour le binaire CaC_6 [34], seul composé de cette famille qui adopte une telle maille.

L'étude des réflexions $hk0$ et hkl de EuC_6 doit contribuer à la confirmation de la stoechiométrie de ce composé et permettre la résolution de sa structure tridimensionnelle. L'enregistrement direct du diffractogramme $hk0$ d'un échantillon massif n'a pu être obtenu,

(même avec une anticathode de molybdène de type anode tournante) probablement en raison de la forte absorption des rayons X par l'échantillon. La méthode du cristal tournant (Annexe 1) a donc été mise en œuvre afin d'enregistrer simultanément les réflexions $hk0$ et hkl .

Pour cette analyse spécifique, un petit échantillon de dimensions $0,5 \times 0,5 \times 0,1 \text{ mm}^3$ a été découpé, clivé et conditionné dans un capillaire en verre de Lindemann (limitant les phénomènes d'absorption dus au verre). Le positionnement du capillaire sur le porte-échantillon d'un diffractomètre à quatre cercles équipé d'une source de molybdène de grande puissance (50 kV, 35 mA), d'un monochromateur en graphite et d'un détecteur Bruker-AXS CCD APEX II, est effectué grâce à une caméra associée. La Figure IV.5 montre le cliché de diffraction enregistré par la méthode du cristal tournant pour EuC_6 . Les différentes strates hkl du cliché sont aisément identifiées et indexées alors que les rangées $[hk]$ sont observées dans la direction perpendiculaire. La première rangée indexée $[10]$ correspond à une distance réticulaire de 430 pm (pour la réflexion 100), valeur très voisine du $\sqrt{3} a_{\text{graphite}}$ attendu. Ce résultat (correspondant à une maille plane hexale) apparaît comme une confirmation supplémentaire de la stœchiométrie EuC_6 . Les positions des autres rangées $[hk]$ sont elles aussi en bon accord avec cette maille plane hexale.

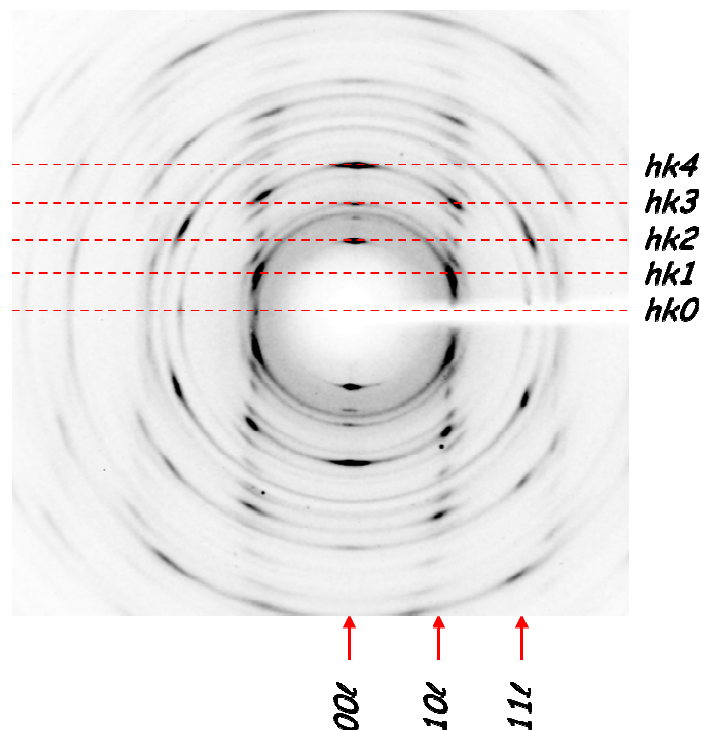


Figure IV.5 : Cliché de cristal tournant du composé EuC_6 .

Par ailleurs, la rangée $[00]$ présente une condition de diffraction telle qu'une tache n'apparaît que lorsque $l = 2n$. Pour les autres réflexions hkl , les conditions de diffraction sont les suivantes : $l = 2n$ ou $h-k = 3n+1$ ou $h-k = 3n+2$ (ce qui signifie que si la différence $h-k$ n'est pas un multiple de 3, alors la réflexion est visible). De plus, l'investigation détaillée de la rangée $[00]$ du cliché de diffraction de cristal tournant montre que la distance interréticulaire qui correspond à l'intervalle entre deux strates occupées successives atteint 974 pm, équivalent à deux fois la valeur de la période d'identité et on en déduit le paramètre c de la maille hexagonale tridimensionnelle de ce composé ($2 \times 487 = 974$ pm). Cette valeur correspond parfaitement à la séquence spécifique $A\alpha A\beta A\alpha$ attendue. Cette séquence d'empilement le long de l'axe \vec{c} associée aux conditions de diffraction observées confirme que EuC_6 cristallise dans une structure hexagonale de groupe d'espace $P6_3/mmc$ avec les paramètres de maille suivants : $a = 430$ pm et $c = 974$ pm. Les positions atomiques de Wickoff sont données ci-dessous, et la représentation du composé EuC_6 apparaît sur la Figure IV.6 :

- Carbone : 12 atomes $12i$ $(1/3 ; 0 ; 0)$,
- Europium : 2 atomes $2c$ $(1/3 ; 2/3 ; 1/4)$.

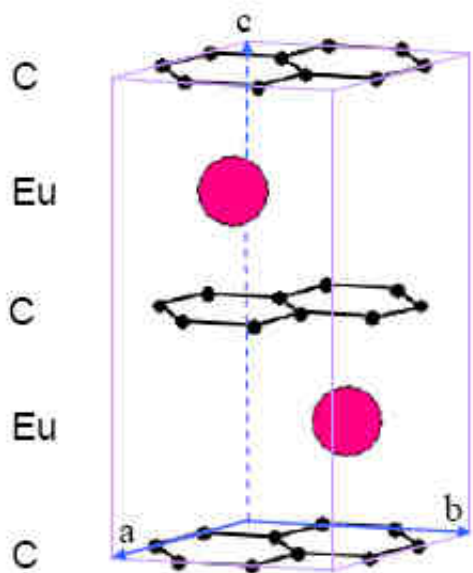


Figure IV.6 : Maille hexagonale de groupe d'espace $P6_3/mmc$ de EuC_6 avec $a = b = 430$ pm et $c = 974$ pm.

Les facteurs de structure et les intensités calculées des différentes réflexions hkl de ce composé sont rassemblés dans le Tableau 2. Il est intéressant de souligner la concordance

entre les intensités calculées et celles qui sont observées sur le cliché de cristal tournant (Figure IV.5). Dans le cas des réflexions $00l$, la 004 observée sur le cliché révèle une intensité extrêmement intense comme prévu par les calculs, tandis que l'intensité de la réflexion 006 est faible dans les deux cas. Des concordances similaires sont observées pour les réflexions $h0l$. En effet, la réflexion 101 par exemple apparaît comme attendue avec une intensité très élevée contrairement à la réflexion 104 caractérisée par une faible intensité observée et calculée.

Tableau 2: Facteurs de structure et intensités calculés des réflexions hkl de EuC_6 .

hkl	d_{hkl} (pm)	F_{hkl}	F_{calc}	I_{calc}
001	975	0	0	0
002	487	$12f_{\text{C}} - 2f_{\text{Eu}}$	-55,88	24,93
100	374	$-f_{\text{Eu}}$	-60,38	22,43
101	349	$-\sqrt{3} f_{\text{Eu}}$	-103,57	61,60
003	325	0	0	0
102	296	f_{Eu}	58,11	16,37
103	245	$\sqrt{3} f_{\text{Eu}}$	96,41	36,90
004	244	$12f_{\text{C}} + 2f_{\text{Eu}}$	160,12	100,00
110	216	$-6f_{\text{C}} + 2f_{\text{Eu}}$	84,72	25,01
111	211	0	0	0
104	204	$-f_{\text{Eu}}$	-52,80	9,09
112	197	$-6f_{\text{C}} - 2f_{\text{Eu}}$	-125,99	50,09
005	195	0	0	0
200	187	$-f_{\text{Eu}}$	-51,27	7,79
201	183	$\sqrt{3} f_{\text{Eu}}$	88,22	22,58
113	180	0	0	0
202	174	f_{Eu}	50,02	6,87
105	173	$-\sqrt{3} f_{\text{Eu}}$	-86,34	20,25
006	162	$12f_{\text{C}} - 2f_{\text{Eu}}$	-60,22	9,07
203	162	$-\sqrt{3} f_{\text{Eu}}$	-84,20	17,89
114	161	$-6f_{\text{C}} + 2f_{\text{Eu}}$	78,67	15,55
106	149	f_{Eu}	46,98	5,06
204	148	$-f_{\text{Eu}}$	-46,88	5,01
115	145	0	0	0
210	141	$-f_{\text{Eu}}$	-45,92	4,54
211	140	$-\sqrt{3} f_{\text{Eu}}$	-79,16	13,34
007	139	0	0	0
212	136	f_{Eu}	45,09	4,18
205	135	$\sqrt{3} f_{\text{Eu}}$	77,90	12,38
116	130	$-6f_{\text{C}} - 2f_{\text{Eu}}$	-104,06	20,97
107	130	$\sqrt{3} f_{\text{Eu}}$	76,42	11,33

II. Démonstration du caractère polysynthétique des composés d'intercalation du graphite

II.1 Problématique : cas de EuC_6

Dans cette étude, le caractère polysynthétique d'un composé d'intercalation préparé à partir d'un monocristal de graphite va être confirmé. Prenons par exemple le composé binaire EuC_6 dont la structure cristalline vient d'être décrite (structure hexagonale de groupe d'espace $P6_3/mmc$). La projection des strates $hk0$, $hk1$ et $hk2$ du réseau réciproque représentée Figure IV.7 révèle clairement une symétrie hexagonale, ce qui est logique mais s'avère rédhibitoire pour la mise en évidence du phénomène d'hexagonalisation issu du caractère polysynthétique des CIG qui va être décrit dans les paragraphes suivants.

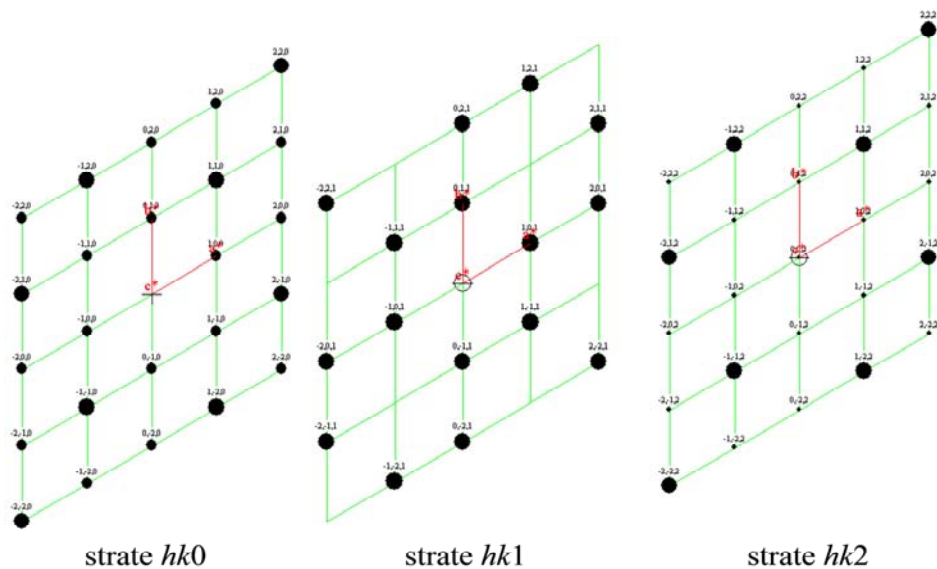
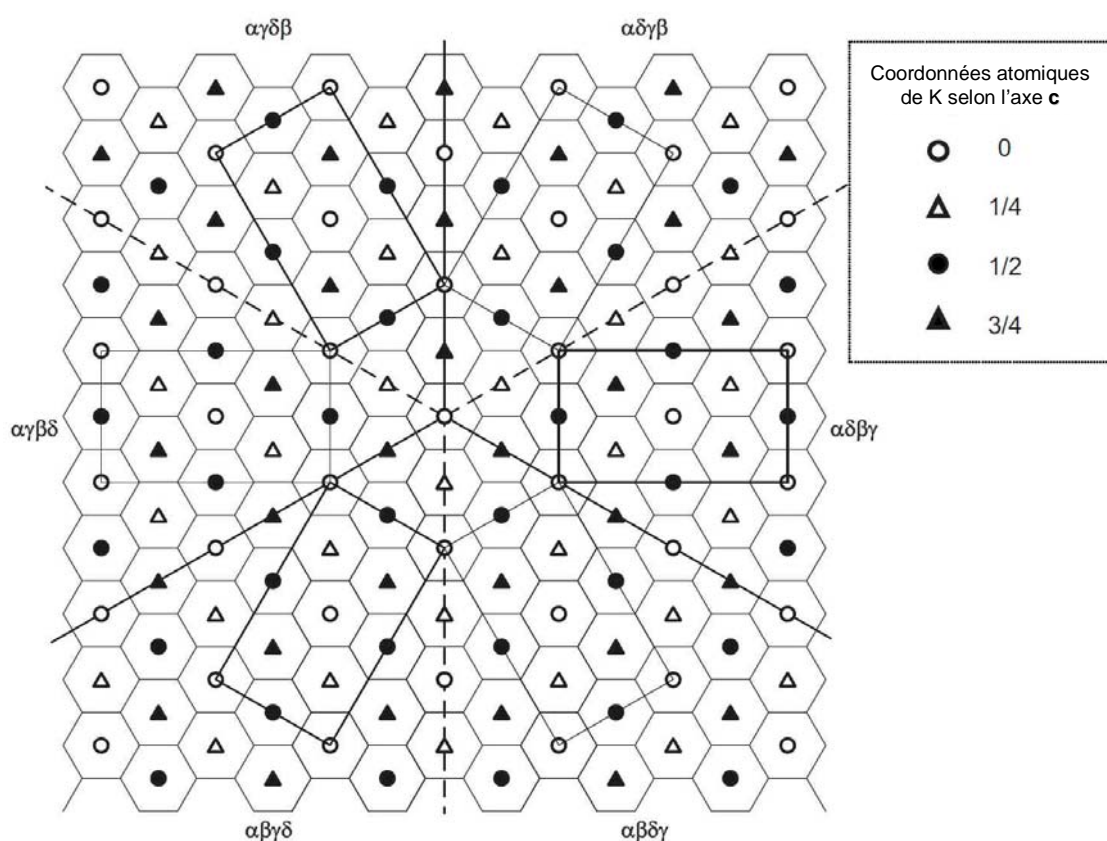


Figure IV.7 : Projection des strates $hk0$, $hk1$ et $hk2$ du réseau réciproque du composé EuC_6 hexagonal.

Afin de montrer la portée de ce phénomène, une étude détaillée des données structurales relatives au composé modèle KC_8 a été menée. Ce CIG a été choisi car il présente la particularité (comme RbC_8) de ne posséder aucun élément de symétrie d'ordre 6, contrairement à tous les autres composés graphite-métal recensés à l'heure actuelle.

II.2 Démonstration : cas de KC_8

Les études destinées à résoudre complètement la structure cristallographique du composé KC_8 ont été menées par Rüdorff et Schulze [30], puis par Wolten [31] et enfin par Lagrange *et al.* [6] et ont permis de mettre en évidence le caractère polysynthétique de KC_8 . La maille élémentaire du composé KC_8 est orthorhombique de groupe d'espace $Fddd$ (Figure IV.8) avec des paramètres de maille a et b non complètement indépendants car parallèles aux plans de graphène qui présentent une symétrie hexagonale. Pour cette raison, $b = a\sqrt{3}$, et cette maille est souvent appelée « ortho-hexagonale ».



Par conséquent, certains nœuds ayant des indices de Miller différents correspondent à une même distance réticulaire (par exemple 040 et 220 avec $d_{hkl} = 213$ pm, ou 400 et 260 avec $d_{hkl} = 123$ pm). La Figure IV.9 détaille le réseau réciproque du composé KC_8 . D'une part, les strates hkl (avec $l = 0-4$) sont présentées dans la Figure IV.9.a : seuls les nœuds pour lesquels aucune extinction n'existe (c'est-à-dire pour lesquels le facteur de structure n'est pas exactement nul) sont indiqués. D'autre part dans la Figure IV.9.b, la projection de chaque strate est montrée individuellement, et la sommation de trois strates équivalentes, tournées les unes par rapport aux autres d'un angle de 120° est également présentée, conduisant ainsi à un résultat « plus symétrique » (la justification de cette sommation expliquée ultérieurement trouve son origine dans le phénomène d'hexagonalisation).

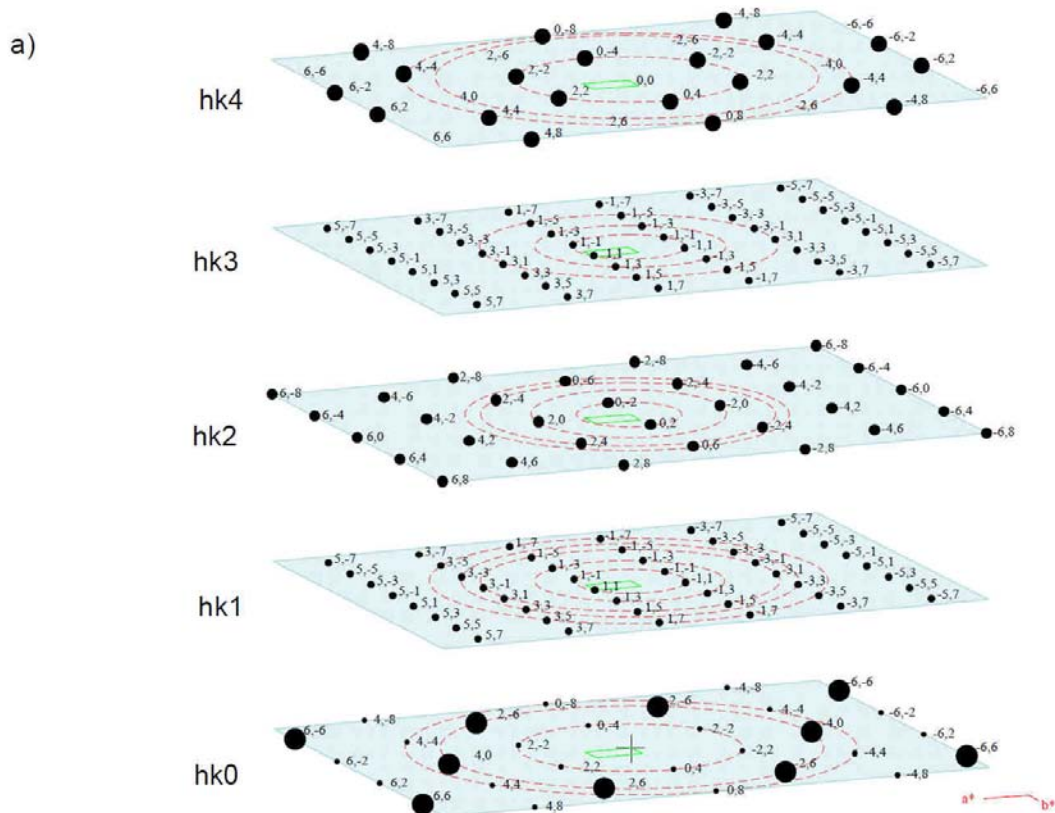


Figure IV.9 : Réseau réciproque de KC_8 de groupe d'espace $Fddd$.

(a) Représentation des strates $hk0$ à $hk4$, les cercles dessinés en lignes pointillées indiquent une même distance inter-réticulaire, La strate $hk1$ est équivalente à $hk3$, $hk5$ et $hk7$; $hk2$ à $hk6$.

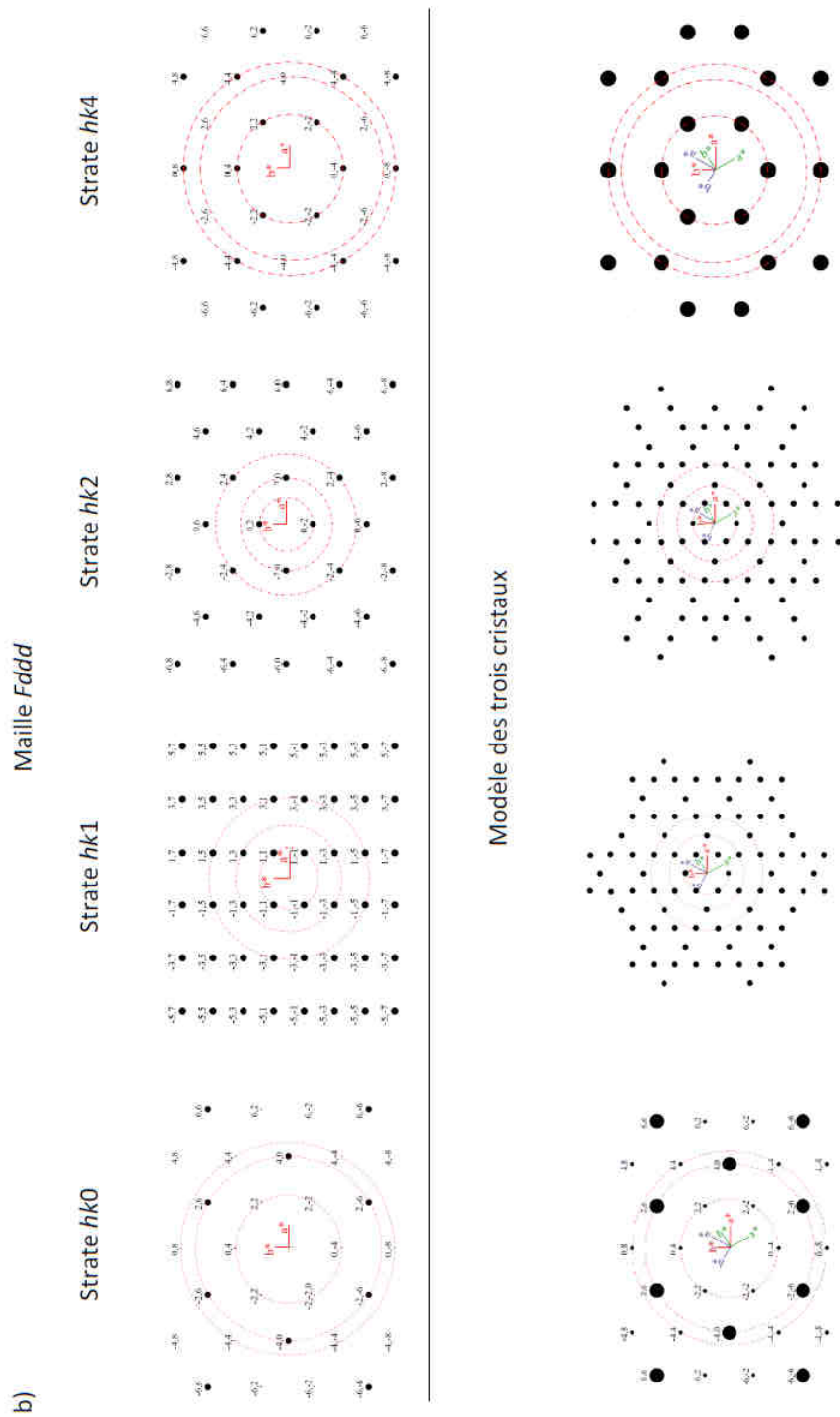


Figure IV.9: Réseau réciproque de KC_8 de groupe d'espace $Fddd$.

(b) Projection planaire des strates. La partie « Maille $Fddd$ » correspond à la contribution individuelle dans le groupe d'espace $Fddd$, la partie « Modèle des 3 cristaux » révèle la superposition de trois domaines tournés de 120° où les spots les plus intenses indiquent la superposition de plusieurs taches de diffraction. Les trois couples d'axes (a^* , b^*) représentent les trois orientations des axes des réseaux réciproques pris en compte [32].

L'étude strate par strate du réseau réciproque fait apparaître que certaines strates présentent une symétrie hexagonale ($\ell = 0, 4$), d'autres une symétrie binaire et quaternaire ($\ell = 2, 6$) et enfin certaines ne présentant qu'une symétrie quaternaire ($\ell = 1, 3, 5, 7$). Les conditions de réflexion engendrées par les symétries de la maille orthorhombique $Fddd$ [70] sont rappelées dans le Tableau 3. Par ailleurs, l'étude structurale du composé KC_8 à l'aide d'un montage goniométrique adapté à l'étude des CIG a permis de déterminer la multiplicité des différentes familles $hk0$ et hkl [71]. Ces réflexions observées et indexées (Figure IV.10) dans la maille orthorhombique sont rassemblées dans le Tableau 4 et mettent en évidence une divergence entre multiplicités attendue et observée. Il apparaît clairement que cette dernière est systématiquement plus élevée que celle prévue pour une maille orthorhombique, et que l'image du réseau réciproque reconstituée est de symétrie supérieure à celle d'une simple maille orthorhombique (Figure IV.9).

Tableau 3 : Conditions de réflexion de la maille unitaire orthorhombique $Fddd$ [70].

hkl	$h+k, h+l, k+l=2n$
$0kl$	$k+l=4n, k, l=2n$
$h0l$	$h+l=4n, h, l=2n$
$hk0$	$h+k=4n, h, k=2n$
$h00$	$h=4n$
$0k0$	$k=4n$
$00l$	$l=4n$

Tableau 4 : Comparaison entre les facteurs de multiplicité observés et calculés pour différentes réflexions hkl . Les indices de Miller sont en *italique*, les facteurs de multiplicité expérimentaux et théoriques sont respectivement en gras et en écriture normale [32].

d_{hkl} (pm)	Strate 0	Strate 1	Strate 2	Strate 3	Strate 4	Strate 5	Strate 6	Strate 7
428		<i>111</i> 12 8	<i>022</i> 12 4	<i>113</i> 12 8		<i>115</i> 12 8		
246		<i>131</i> 12 8	<i>202</i> 12 4	<i>133</i> 12 8		<i>135</i> 12 8	<i>206</i> 12 4	<i>137</i> 12 8
213	<i>040 220</i> 6 2 4				<i>044 224</i> 12 4 8			
162		<i>151 311</i> 24 8 8	<i>242</i> 24 8	<i>153 313</i> 24 8 8		<i>155 315</i> 24 8 8	<i>246</i> 24 8	
142		<i>331</i> 12 8	<i>062</i> 12 4	<i>333</i> 12 8		<i>335</i> 12 8	<i>006</i> 12 4	<i>337</i> 12 8
123	<i>400 260</i> 6 2 4				<i>404 264</i> 12 4 8			

En effet, il semble que la symétrie observée soit en fait hexagonale, et non orthorhombique comme attendu. Par conséquent, il y a une contradiction importante entre la symétrie prédite de la maille et celle issue de l'expérience.

Concrètement, cette incohérence résulte de l'existence de six domaines distincts dépendant de l'ordre d'occupation successif (voir Figure IV.11) des sites prismatiques par le métal alcalin : $A\alpha A\beta A\gamma A\delta A$, $A\alpha A\beta A\delta A\gamma A$, $A\alpha A\gamma A\beta A\delta A$, $A\alpha A\gamma A\delta A\beta A$, $A\alpha A\delta A\beta A\gamma A$, $A\alpha A\delta A\gamma A\beta A$. Chacun de ces domaines est évidemment décrit au moyen d'une maille orthorhombique $Fddd$. Ces différentes mailles sont tournées les unes par rapport aux autres de 60° autour de l'axe \vec{c} (Figure IV.8). Ainsi, même si l'échantillon de graphite utilisé lors d'une réaction d'intercalation est initialement un monocristal de graphite, après l'intercalation des atomes de potassium, trois cristaux différents de KC_8 coexistent dans le même

échantillon. Il s'agit de trois « cristaux jumeaux » tournés les uns par rapport aux autres de 120° (modèle de trois cristaux).

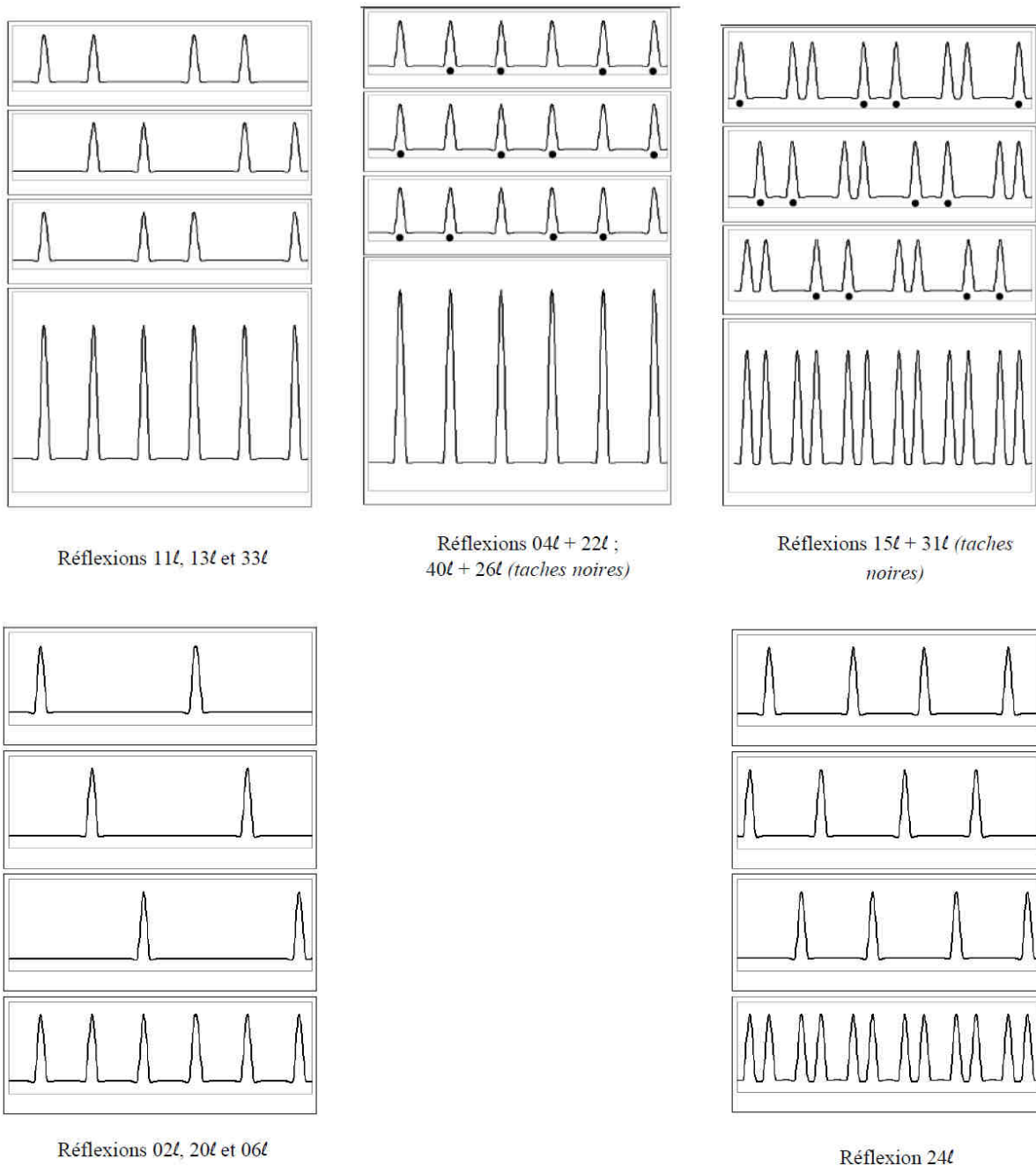


Figure IV.10 : Détermination des intensités des réflexions $hk0$ et hkl pour KC_8 sur un domaine angulaire de 360° .

Lignes 1,2 et 3 : réflexions de chaque cristal individuel $Fddd$.

Ligne 4 : superposition née du « modèle des trois cristaux » [32].

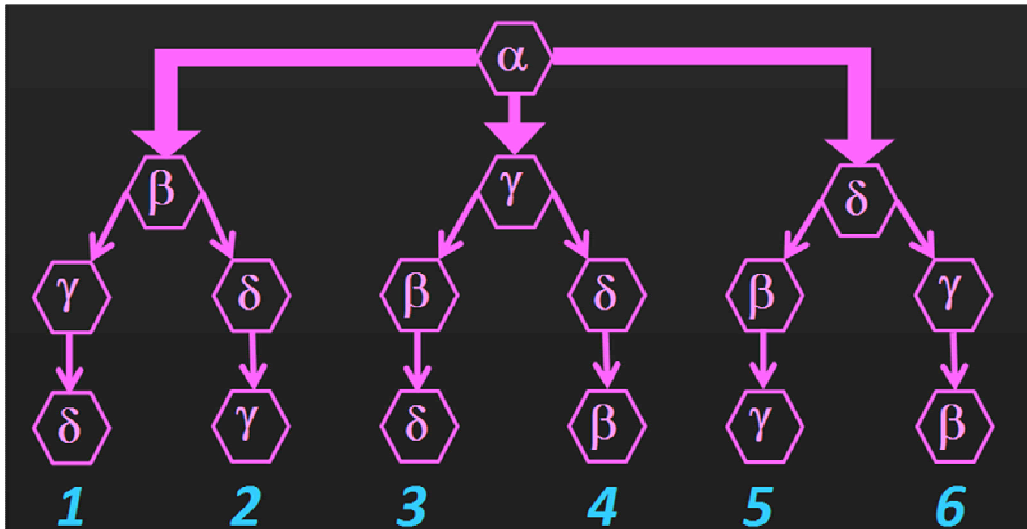


Figure IV.11 : Occupation successive des sites prismatiques α , β , γ et δ par le métal alcalin.

La Figure IV.9 montre également pour chaque strate ($\ell = 0-7$) le résultat de la superposition des trois cristaux jumeaux dans l'espace réciproque, alors que la Figure IV.10 révèle pour plusieurs familles hkl le détail de la superposition des réflexions de chacun des trois cristaux menant au résultat observé expérimentalement. La concordance de ce dernier avec la projection planaire des strates dans le réseau réciproque selon le modèle des trois cristaux (Figure IV.9) permet la validation de ce modèle. Pour chacune des réflexions, il est possible de spécifier la multiplicité théorique qui résulte de cette superposition, afin de la comparer à celle observée. Cette approche originale conduisant au Tableau 5 montre alors un accord parfait entre les multiplicités théorique et observée. La symétrie d'ordre 6 inexistante dans la structure orthorhombique a été artificiellement restaurée par la présence de trois cristaux idéalement disposés dans les gaps de Van der Waals du monocristal du graphite. Cette représentation révèle le caractère polysynthétique du composé KC_8 qui s'explique par le mécanisme d'intercalation des atomes de potassium dans le graphite détaillé dans le paragraphe suivant.

Tableau 5 : Comparaison entre les facteurs de multiplicité observés et calculés pour différentes réflexions hkl provenant du modèle des trois cristaux, montrant un accord parfait. Les indices de Miller sont en italique, les facteurs de multiplicité expérimentaux et théoriques sont respectivement en gras et en écriture normale [32].

d_{hko} (pm)	Strate 0	Strate 1	Strate 2	Strate 3	Strate 4	Strate 5	Strate 6	Strate 7
428		<i>111</i> 12 12	<i>022</i> 12 12	<i>113</i> 12 12		<i>115</i> 12 12		
246		<i>131</i> 12 12	<i>202</i> 12 12	<i>133</i> 12 12		<i>135</i> 12 12	<i>206</i> 12 12	<i>137</i> 12 12
213	<i>040 220</i> 6 6				<i>044 224</i> 12 12			
162		<i>151 311</i> 24 24	<i>242</i> 24 24	<i>153 313</i> 24 24		<i>155 315</i> 24 24	<i>246</i> 24 24	
142		<i>331</i> 12 12	<i>062</i> 12 12	<i>333</i> 12 12		<i>335</i> 12 12	<i>006</i> 12 12	<i>337</i> 12 12
123	<i>400 260</i> 6 6				<i>404 264</i> 12 12			

Quand le graphite réagit avec la vapeur de potassium, les atomes de potassium entrent simultanément dans les espaces inter-feuillets par toutes les arêtes du monocristal (Figure IV.12). Ce dernier pouvant être considéré de dimension infinie, toutes ces arêtes sont indépendantes. Ainsi, la croissance de KC_8 se déroule à partir de chaque bord du monocristal sans qu'il y ait de relation avec les autres bords. Chaque cristal de KC_8 peut ainsi croître avec la même probabilité.

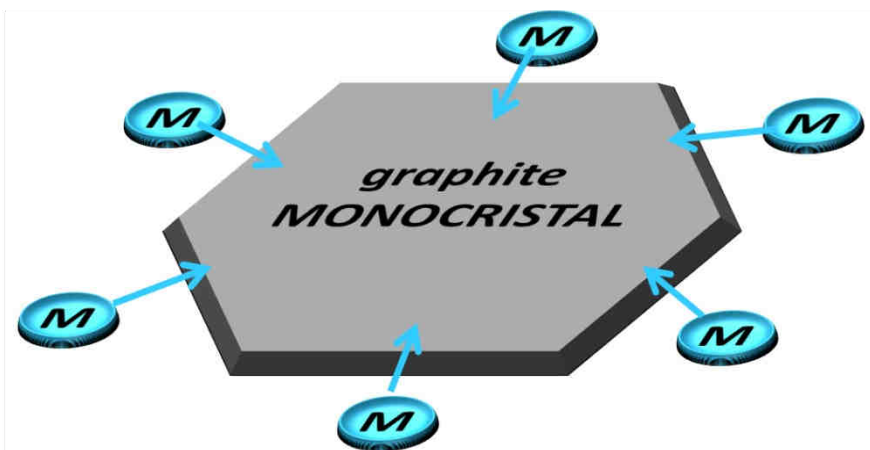


Figure IV.12 : Représentation schématique du mécanisme d'intercalation des atomes métalliques dans un monocristal de graphite.

Ainsi, tous ces cristaux vont coexister en fin de réaction en quantités équivalentes. Il apparaît alors qu'un tel mécanisme donne naissance à un composé de nature polysynthétique, ce qui permet d'expliquer la différence entre la multiplicité observée et celle attendue pour certaines réflexions. De plus, ce phénomène génère une hexagonalisation du réseau réciproque parfaitement révélée dans le cas d'un composé ne comportant ni axe 3 ni axe 6.

Ainsi, même si le graphite utilisé initialement est un monocristal, le CIG de 1^{er} stade obtenu n'est plus monocristallin après intercalation d'atomes métalliques. Cet état de fait est directement lié au phénomène d'intercalation lui-même.

II.3 Extension aux autres composés d'intercalation graphite-métal de premier stade

Excepté KC_8 , les composés binaires graphite-métal connus cristallisent dans des mailles de symétrie hexagonale ou rhomboédrique ($P6_422$, $P6/mmm$, $R\bar{3}m$, $P6_3/mmc$). Néanmoins, le processus d'intercalation reste identique quelle que soit la géométrie de la structure cristalline et le phénomène d'hexagonalisation se produit de la même manière. Par conséquent, le réseau réciproque doit témoigner systématiquement d'une symétrie hexagonale. Cependant, le phénomène d'hexagonalisation ne peut pas être mis en évidence lors de la présence d'un axe d'ordre 6, ce qui est le cas par exemple de EuC_6 de structure hexagonale. Il est malgré tout très important de tenir compte de ce phénomène de polysynthétisme dans le cadre de mesures physiques et surtout de leur interprétation, par exemple pour la compréhension des phénomènes physiques guidant le magnétisme ou la

supraconductivité des CIG précédemment cités et qui seront également étudiés dans la suite de ce travail.

III. Nouvelles données sur la structure du composé ternaire graphite-lithium-europium

III.1 Séquence d'empilement le long de l'axe \vec{c}

Une étude préliminaire relative à l'arrangement structural du composé ternaire graphite-lithium-europium le long de l'axe \vec{c} a été menée par Emery *et al.* [56]. La teneur en lithium de ce composé était encore inconnue, et compte tenu de sa faible contribution à la diffraction par rapport à celle de l'euporium, seul le rapport atomique Eu/C a été pris en compte dans la modélisation établie par cet auteur. La séquence d'empilement proposée, qui présentait le meilleur accord entre modèle et expérience ($R_F = 14\%$), était principalement constituée de deux plans d'euporium situés à 244 pm des feuillets de graphène les plus proches. Une couche centrale légèrement dédoublée et distante de 380 pm des feuillets de graphène adjacents venait compléter ce modèle. La formule chimique globale issue de cette modélisation peut s'écrire Li_xEuC_4 (Figure IV.13).

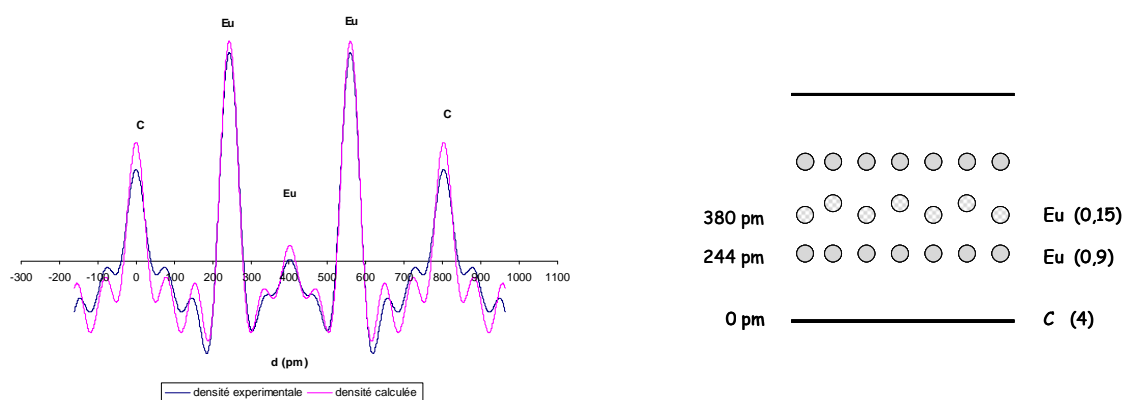


Figure IV.13 : Profils de densité électronique expérimental et calculé (gauche) et modèle d'empilement atomique le long de l'axe \vec{c} (droite) de Li_xEuC_4 (d'après [49]).

Dans notre étude, la séquence d'empilement du composé ternaire a été déterminée en intégrant cette fois-ci la contribution du lithium, grâce aux données issues de l'analyse par la microsonde nucléaire (voir chapitre III). Cette nouvelle modélisation tient bien évidemment également compte du rapport atomique C/Eu, estimé par analyse par faisceau d'ions à 3,07. La nouvelle distribution de densité électronique le long de l'axe \bar{c} est établie à partir de la transformée de Fourier des facteurs de structure des réflexions $00l$. Ces dernières sont indexées sur le diffractogramme de la Figure IV.14, et les données correspondantes sont rassemblées dans le Tableau 6. La comparaison entre les profils de densité électronique expérimental et calculé est présentée sur la Figure IV.15.

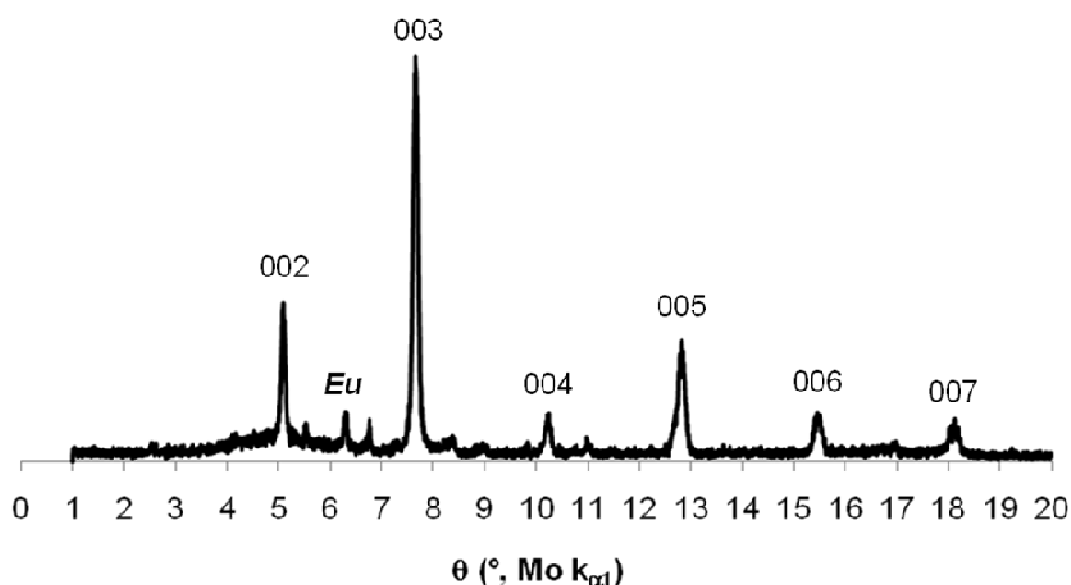


Figure IV.14 : Diffractogramme $00l$ du composé ternaire $\text{Li}_{0,25}\text{Eu}_{1,95}\text{C}_6$.

Tableau 6 : Intensités et facteurs de structure des réflexions $00l$ du composé ternaire $\text{Li}_{0,25}\text{Eu}_{1,95}\text{C}_6$.

Réflexion	θ (°, $\text{MoK}\alpha_1$)	d_{00l} (pm)	F_{001}^{exp}	F_{001}^{calc}	I_{001}^{exp}	I_{001}^{calc}
001	2,53	803,0	0	11,11	0	3,79
002	5,07	401,5	-43,26	-41,07	28,49	25,63
003	7,61	267,7	-100	-100	100	100
004	10,17	200,7	41,26	50,01	12,51	18,40
005	12,76	160,6	83,45	77,15	39,90	34,13
006	15,37	133,8	59,21	57,21	16,22	15,18
007	18,01	114,7	-61,64	-56,50	14,53	12,26

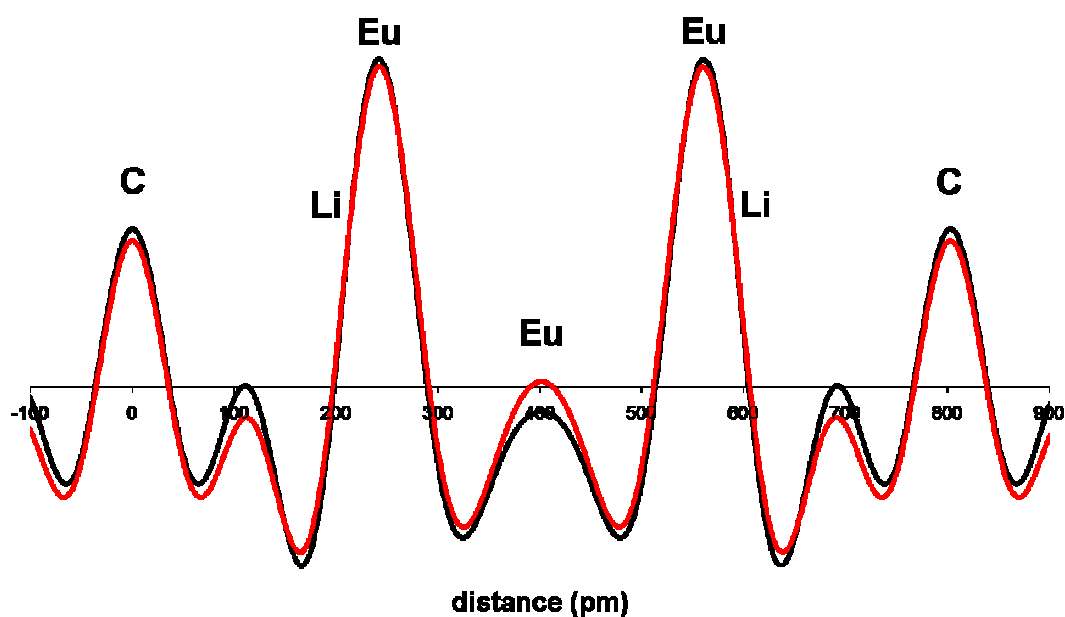


Figure IV.15 : Profils de densité électronique expérimental (—) et calculé (—) le long de l'axe \vec{c} de $\text{Li}_{0,25}\text{Eu}_{1,95}\text{C}_6$ (Facteur résiduel $R_F = 9,6 \%$ et $R_I = 4,6 \%$).

La séquence d'empilement de la phase alpha a été modélisée sur la base d'une distance interplanaire de 803 pm, pour un feuillet inséré pentacouche contenant 3 plans d'euporium (Figure IV.16). Le lithium, plus électropositif, vient encadrer la triple couche d'euporium par deux plans qui se trouvent alors adjacents aux feuillets de graphène chargés négativement. La séquence d'empilement atomique et les concentrations des différents éléments correspondant à la formule chimique $\text{Li}_{0,25}\text{Eu}_{1,95}\text{C}_6$ sont résumées dans le Tableau 7. Les facteurs résiduel R_F et R_I calculés à partir des facteurs de structure et des intensités relatives atteignent respectivement 9,6 % et 4,6 %.

Tableau 7 : Données relatives au modèle d'empilement atomique le long de l'axe \vec{c} de $\text{Li}_{0,25}\text{Eu}_{1,95}\text{C}_6$.

Elément	C	Li	Eu	Eu	Eu	Li	C
z (pm)	0	224,5	244,5	401,5	558,5	578,5	803
Quantité atomique	3	0,125	0,875	0,2	0,875	0,125	3

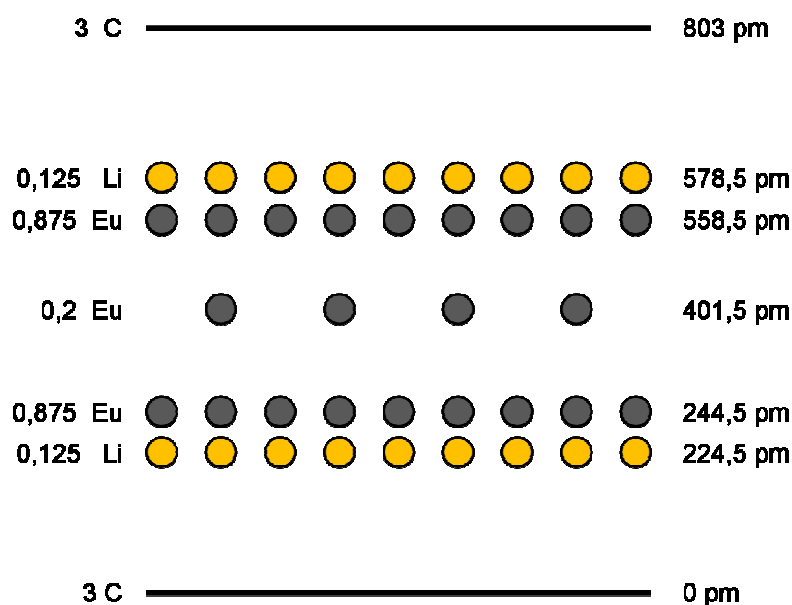


Figure IV.16 : Empilement atomique le long de l'axe \vec{c} de $\text{Li}_{0,25}\text{Eu}_{1,95}\text{C}_6$.

La connaissance de la formule chimique précise a donc permis d'améliorer nettement le modèle structural de ce composé.

III.2 Etude de la structure tridimensionnelle de $\text{Li}_{0,25}\text{Eu}_{1,95}\text{C}_6$

Comme pour le composé binaire, un cliché de cristal tournant (Figure IV.17) a été réalisé en vue d'obtenir des informations sur la structure tridimensionnelle (l'enregistrement $hk0$ ayant échoué pour les mêmes raisons que précédemment). Les taches de diffraction qu'il présente sont étalées, peu symétriques et donc difficilement indexables. Ce cliché présente également des taches qui correspondent aux inclusions d'euporium. Cependant, les réflexions de la rangée $[00]$ ont pu être identifiées et indexées comme étant les réflexions 002 , 003 et 005 (Figure IV.17). Cette observation vient contredire l'hypothèse de la condition de diffraction $l = 3n$, émise par Emery [49], et amène à conclure à l'existence d'un paramètre de maille $c = I_c = 800$ pm.

Dans l'hypothèse où la maille plane de ce composé ternaire serait de type hexale commensurable avec celle du graphite, alors son paramètre de maille a devrait être environ égal à $\sqrt{3} a_{\text{graphite}} = 432$ pm. La distance inter-réticulaire des plans 101 serait alors de 339 pm. L'observation du cliché de cristal tournant fait apparaître en effet une tache de diffraction qui pourrait être indexée ainsi. Cependant, des informations supplémentaires sont indispensables pour une résolution plus avancée de cette structure. Des tentatives de mesures par diffraction de neutrons ont été menées sur un échantillon réduit en poudre fine et dilué dans l'aluminium pulvérulent. Elles se sont avérées infructueuses en raison de la très forte absorption de l'euporium vis-à-vis du faisceau de neutrons.

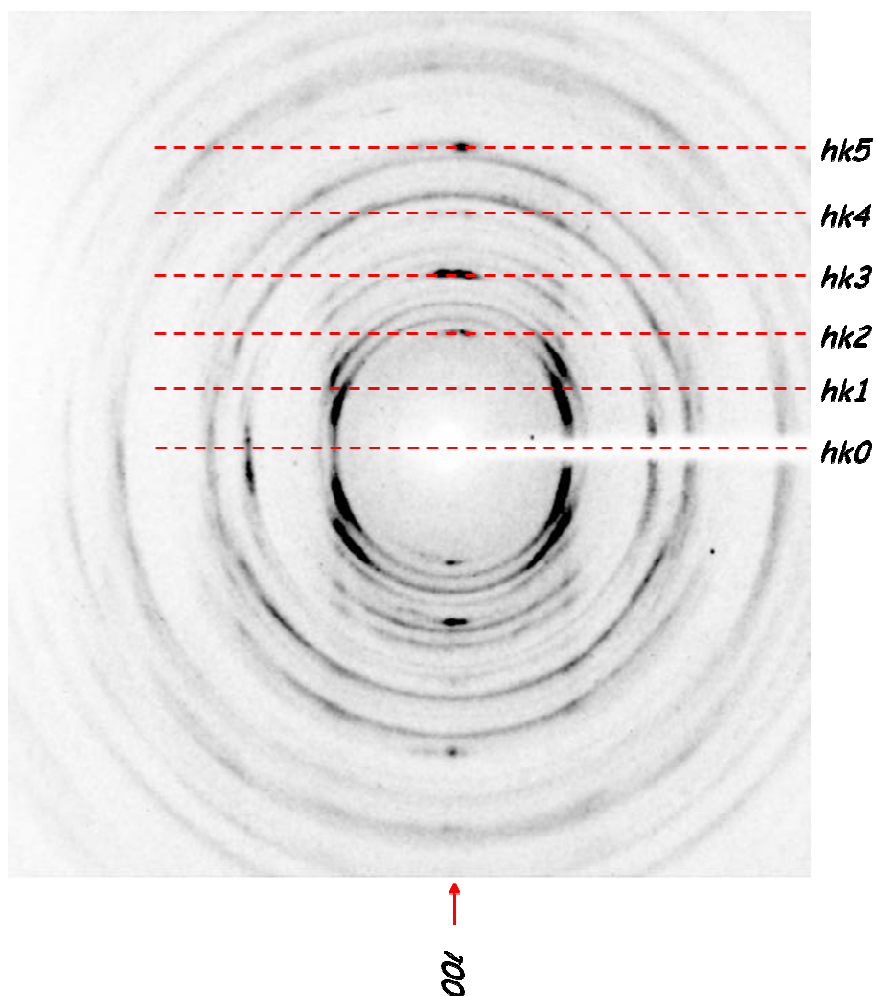


Figure IV.17 : Cliché de cristal tournant du composé $\text{Li}_{0,25}\text{Eu}_{1,95}\text{C}_6$.

IV. Conclusion

Les deux composés EuC_6 et $\text{Li}_{0,25}\text{Eu}_{1,95}\text{C}_6$ ont fait l'objet d'une étude structurale détaillée grâce à l'utilisation de plusieurs montages de diffraction des rayons X spécialement mis en œuvre pour l'étude des composés lamellaires.

La structure de EuC_6 a été entièrement déterminée. Le feuillet inséré est formé d'une couche unique d'atomes d'euprium occupant deux des trois sites prismatiques distincts α , β et γ , nés de la superposition de deux mailles hexales d'atomes de carbone. Ce composé cristallise dans une maille hexagonale de groupe d'espace $P6_3/mmc$ avec les paramètres suivants : $a = 430$ pm et $c = 2 \times I_c = 974$ pm.

La structure du composé ternaire α n'a été quant à elle que partiellement résolue. La séquence d'empilement selon l'axe \vec{c} a pu être affinée grâce à la détermination par analyse à la microsonde nucléaire de la teneur en lithium du composé. Le feuillet inséré est constitué d'une pentacouche (Li-Eu-Eu-Eu-Li) entre deux plans de graphène successifs distants de 800 pm environ. En dépit de la mise en œuvre de plusieurs techniques d'investigation, y compris la diffraction des neutrons, l'organisation bidimensionnelle du feuillet inséré reste encore à déterminer.

Par ailleurs, le phénomène de polysynthétisme, fort important pour l'étude des propriétés physiques, a été démontré en s'appuyant sur des données cristallographiques relatives au composé KC_8 , puis étendu aux autres composés binaires contenant des métaux et notamment à EuC_6 .

Chapitre V

Etude des propriétés physiques

Les travaux en cours au laboratoire à mon arrivée dans l'équipe portaient sur les systèmes graphite-lithium-tiers élément. En particulier, dans le cas des deux composés supraconducteurs CaC_6 et $\text{Li}_3\text{Ca}_2\text{C}_6$ du système graphite-lithium-calcium, des études physiques étaient engagées pour affiner la compréhension du mécanisme de la supraconductivité dans ces matériaux. Du temps de faisceau pour des mesures de spectroscopie de spin de muons (μSR) a été attribué pour l'étude de ces composés, expériences auxquelles j'ai participé ce qui explique que ce chapitre contienne des résultats concernant ces composés. En Europe, les sources de muons destinées à la recherche en physique et chimie des solides ne se trouvent que sur deux sites : à l'Institut Paul Scherrer (où ont été réalisées les mesures ci-après) situé à Villigen en Suisse, et au centre de recherche ISIS à proximité d'Oxford en Angleterre.

Pour le système graphite-lithium-europium, du temps de faisceau a également été octroyé au PSI pour mener des mesures de spectroscopie μSR sur les composés EuC_6 et $\text{Li}_{0,25}\text{Eu}_{1,95}\text{C}_6$ dans le but de compléter l'étude des propriétés magnétiques préalablement réalisée. Dans le cas du composé ternaire, des mesures de spectrométrie Mössbauer à basse température viennent en appui de la spectroscopie muonique.

L'ensemble des expériences de μSR a été réalisé en collaboration avec G. Lamura (CNR SPIN – Gênes - Italie) tandis que les mesures de spectrométrie Mössbauer ont fait l'objet d'une collaboration avec le Professeur J. Litterst de l'Université de Braunschweig (Allemagne).

I. Spectroscopie μSR

La rotation/relaxation de spin de muon (en anglais « muon spin rotation/relaxation » ou μSR) est une technique qui utilise des particules de courte durée de vie appelées muons, qui constituent des sondes locales extrêmement sensibles aux propriétés magnétiques de la matière.

La μSR donne généralement des informations complémentaires à celle fournies par des mesures magnétiques classiques, ou par la spectroscopie Mössbauer. Lors d'une expérience μSR , les muons sont implantés dans toutes les matières hôtes exposées au faisceau (gaz, liquides ou solides) et y demeurent jusqu'à leur fin de vie [72]. En effet, ils se désintègrent en positrons qui sont ensuite libérés de l'échantillon puis analysés, apportant ainsi des informations sur l'interaction entre les muons implantés et la matière.

Bien que nécessitant un appareillage lourd, l'utilisation de la spectroscopie de muons présente plusieurs avantages. En effet, cette technique ne se limite pas à un noyau cible spécifique. De plus, la μ SR possède un atout spécial pour l'étude des matériaux massifs car elle n'est pas impactée par les forts phénomènes d'absorption qui peuvent être constatés avec d'autres techniques (rayons X et neutrons). Enfin, la μ SR est une sonde de volume et pas de surface.

I.1 Les muons

Les muons ont été découverts en 1936 par Seth Neddermeyer et Carl Anderson [73]. Les muons, tout comme les électrons, appartiennent à la même famille de fermions, les leptons. Ce sont des particules élémentaires qui possèdent une charge électrique $|e|$ de spin égal à $\frac{1}{2}$. Il existe des muons de charge négative (μ^-) et ses anti-particules sont de charge positive (μ^+). Ce sont des particules qui possèdent un temps de vie de quelques milliardièmes de seconde. Ce dernier dépend du numéro atomique Z de l'élément à côté duquel il est implanté pour les μ^- (dans le carbone il est de $2,2 \mu\text{s}$; en revanche il est de $0,07 \mu\text{s}$ dans le plomb) [74, 75] ; en revanche, il vaut toujours $2,197 \mu\text{s}$ environ pour les μ^+ (durée de vie dans le vide).

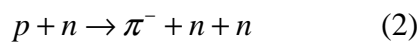
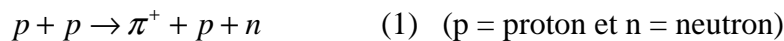
Les muons négatifs μ^- s'implantent à proximité d'un noyau atomique et sont généralement beaucoup moins sensibles aux phénomènes d'intérêt pour l'étude de la matière condensée (magnétisme, supraconductivité, etc...). A l'inverse, les muons positifs μ^+ sont implantés à l'écart des noyaux, dans des régions de grande densité électronique, et sont pour cette dernière raison très utiles comme sonde des propriétés électroniques.

Un muon est considéré comme un électron lourd : sa masse est intermédiaire à celle de l'électron et à celle du proton (environ 207 fois plus lourd qu'un électron et 9 fois plus léger qu'un proton). Par conséquent, son moment magnétique et son rapport gyromagnétique sont également intermédiaires entre ceux de l'électron et ceux du proton.

I.2 Phénomènes mis en jeu

A. Production des muons

Étant donné que les muons se désintègrent en l'espace de quelques millièmes de secondes, ils doivent être produits en grande quantité pour permettre leur utilisation lors d'expériences en physique. La production de faisceaux suffisamment intenses se fait par suite de la collision de protons de haute énergie (500 MeV) sur une cible qui est généralement du graphite ou du béryllium, éléments relativement légers permettant ainsi de maximiser la production des muons tout en minimisant la diffusion multiple du faisceau de protons. La collision entre les protons et les noyaux de carbone ne donne pas directement naissance à des muons, mais à des particules nommées pions (notés π^+ et π^-) selon les réactions :



Après environ 0,026 μs , les pions se désintègrent en un muon positif et un neutrino muonique (ν_μ), ou un muon négatif et un anti-neutrino muonique ($\bar{\nu}_\mu$) selon les réactions suivantes :



Afin de produire un faisceau de muons polarisés, on sélectionne seulement les μ^+ nés de la désintégration des π^+ au repos près de la surface de la cible au moment de leur désintégration. A noter qu'un pion négatif est presque toujours soumis à la capture nucléaire de la cible avant qu'il ait une chance de désintégration. Ces pions immobiles n'ont pas d'énergie cinétique et ont un spin égal à 0. A cause de la conservation du moment angulaire, leurs deux produits de désintégration, muon et neutrino ont des moments angulaires égaux et opposés. Sachant que cette désintégration ne conserve pas la parité, le muon produit a la même hélicité que le neutrino : dans le cas de la désintégration du π^+ , le μ^+ a le spin opposé à son

impulsion. Pour cette raison, les muons produits dans ces conditions sont tous polarisés avec le spin opposé à leur impulsion : ils sont nommés « muons de surface ». L'énergie moyenne du faisceau ainsi produit pour le spectromètre GPS (en anglais « General Purpose Spectrometer ») au Paul Scherrer Institute (PSI) est de 3,4 MeV environ. Les muons de cette énergie sont complètement atténués (voir tous implantés) dans l'échantillon à mesurer après une épaisseur parcourue qui varie selon la densité de la cible (0,3 μm dans la silice, 80 μm dans le plomb et 1,3 mm dans l'eau par exemple).

B. Détermination de l'asymétrie

Une fois projetés vers la cible à sonder, les muons s'arrêtent dans l'échantillon et s'implantent de façon homogène dans un emplacement fixe le plus éloigné possible des atomes environnants. Après une durée de vie de 2,197 μs , les muons se désintègrent spontanément en un positron et deux neutrinos (Figure V.1) selon :

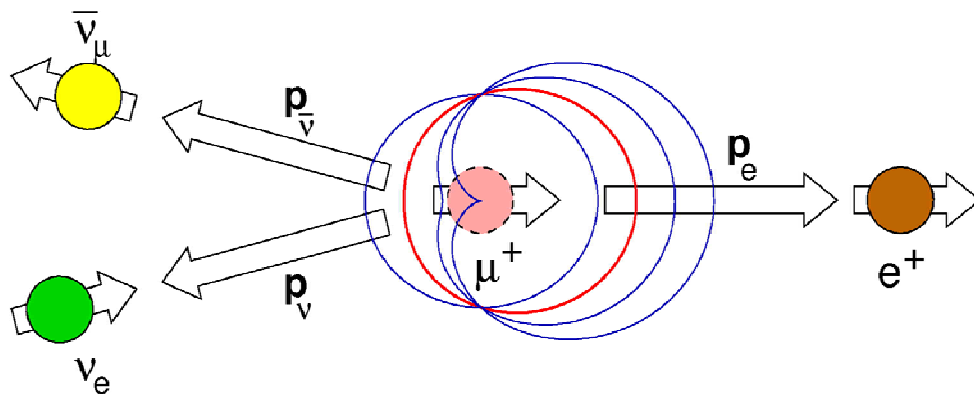


Figure V.1 : Représentation schématique du processus de désintégration du μ^+ .

Ce sont les produits de cette désintégration qui sont analysés (e^+ notamment) pour remonter aux propriétés physiques de la matière. A cause de la violation de la parité, l'émission des positrons n'est pas isotrope : pour tout positron d'énergie voisine de sa valeur maximale, la

probabilité d'émission est plus grande dans la direction du spin du muon au moment de sa désintégration (Figure V.1). A partir de la désintégration d'un seul positron, il n'est pas possible de préciser la direction du spin du muon dans l'échantillon. Toutefois, en mesurant la distribution anisotrope de la désintégration des positrons, la direction statistique moyenne de la polarisation de spin de l'ensemble des muons et son évolution temporelle dans la fenêtre de mesure du spectromètre peut être déterminée.

Pour ce faire, l'expérience mise en œuvre est illustrée Figure V.2a. Des muons, dont la polarisation est antiparallèle à leur moment, s'implantent de façon homogène dans l'échantillon. Suite à leur désintégration, les positrons émis sont repérés par des détecteurs, l'un situé derrière l'échantillon (détecteur 1), l'autre devant celui-ci (détecteur 2). Si un champ magnétique H est appliqué perpendiculairement au faisceau, les muons vont subir une précession autour de la direction de ce champ.

Les positrons détectés en fonction du temps par 1 et 2 sont décrits respectivement par les fonctions $N_1(t)$ et $N_2(t)$ dont les représentations graphiques sont tracées Figure V.2b. La fonction d'asymétrie expérimentale $A(t)$ (Figure V.2c) est calculée à l'aide de l'équation :

$$A(t) = \frac{N_1(t) - \alpha N_2(t)}{N_1(t) + \alpha N_2(t)} \quad (6)$$

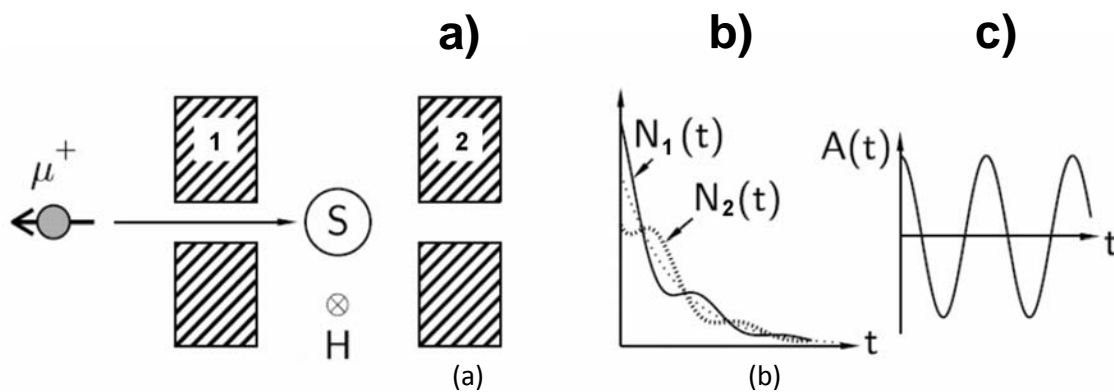


Figure V.2 : a) Représentation schématique de l'expérience : S représente l'échantillon, 1 et 2 sont respectivement les détecteurs arrière et avant et H le champ magnétique appliqué. La direction du faisceau de muons orienté vers S est opposée à leur spin [72].

b) Evolution du nombre de positrons repérés par les détecteurs (1) et (2) en fonction du temps.

c) Fonction d'asymétrie obtenue par l'équation (6) [72].

où α est un facteur de calibration qui dépend de la géométrie du système (principalement de la position de l'échantillon par rapport au faisceau). A partir de l'asymétrie, il est possible d'extraire la polarisation moyenne de l'ensemble des muons à l'instant t selon :

$$A(t) = a \cdot \vec{P}_\mu(t) \cdot \vec{P}_\mu(0) = a \cdot P(t) \quad (7)$$

$\vec{P}_\mu(0)$ est la polarisation initiale du muon et $\vec{P}_\mu(t)$ la polarisation du muon à l'instant de sa désintégration. Comme expliqué par la suite, l'étude de l'évolution temporelle de $P(t)$ permet la détermination directe des champs magnétiques locaux perçus par les muons implantés. Ainsi, la détermination de l'asymétrie donne accès aux propriétés magnétiques et/ou supraconductrices du composé considéré.

Les muons s'implantent uniformément sur tout le volume de l'échantillon, par conséquent l'asymétrie est la somme de toutes les contributions dues aux divers sites d'implantation et/ou à la présence de différentes phases (échantillons polyphasés). Pour résumer cette propriété, l'asymétrie peut être écrite de la façon suivante :

$$A_{TOT}(t) = \sum_i^N a_i(t) \quad (8)$$

où $a_i(t)$ sont les différentes contributions à l'asymétrie totale.

I.3 Muons et magnétisme

La μ SR est une sonde directe et très puissante des propriétés magnétiques locales de la matière. En effet, elle permet de sonder les champs magnétiques internes produits par un état magnétique statique/dynamique, ou à longue/courte portée. À cet égard, le muon se comporte comme un magnétomètre nanoscopique. Le moment magnétique important du muon le rend très sensible aux champs magnétiques mêmes faibles (jusqu'à $\sim 10^5$ T), et donc très utile pour étudier les faibles phénomènes magnétiques locaux. A ce titre, la μ SR se présente comme un outil complémentaire des mesures de spectrométrie Mössbauer de l'euporium (voir paragraphe IV).

I.4 Muons et supraconductivité

La spectroscopie de spins de muons permet l'étude des propriétés physiques du réseau de vortex d'un supraconducteur de type II par la détermination de grandeurs telle la longueur de pénétration de London λ_L qui définit la taille d'un vortex. (Quelques rappels sur la supraconductivité sont donnés en annexe 4)

Très brièvement, λ_L représente la capacité du supraconducteur à écranter le champ magnétique appliqué : c'est l'épaisseur de la couche où sont confinés les courants sans perte (supracourants) qui génèrent le champ menant à l'effet Meissner (expulsion du champ appliqué de l'intérieur du supraconducteur). Dans l'état mixte, des quanta de flux magnétique pénètrent tout le volume de l'échantillon de façon ordonnée : c'est le réseau de vortex de Abrikosov [76]. Un vortex est un petit cylindre constitué par des lignes de flux magnétique parallèles au champ magnétique appliqué. Chaque vortex porte le même quantum de flux magnétique dont la valeur est $\phi_0 = h/2e = 2.07 \cdot 10^{-15} \text{Wb}$, où h est la constante de Planck. Les dimensions d'un vortex sont définies par la longueur de London (λ_L) et la longueur de cohérence (ξ) [76]. Comme présenté Figure V.3.a, un vortex est constitué par un cœur de matériau dans l'état normal, et par une zone qui l'entoure (bleue) où circulent les supracourants qui écrantent l'induction. Ces courants se développent sur une épaisseur de l'ordre de λ_L , et étant tourbillonnaires ils sont à l'origine du nom "vortex". Cette grandeur est définie par $\lambda_L = (\frac{m_e}{\mu_0 e^2 n_s})^{1/2}$ où μ_0 est la perméabilité magnétique dans le vide, e la charge de l'électron, n_s la densité des électrons supraconducteurs et m_e est la masse efficace des porteurs de charge (Annexe 4). La spectroscopie de spin de muons est la seule technique qui permet la mesure absolue de cette grandeur physique.

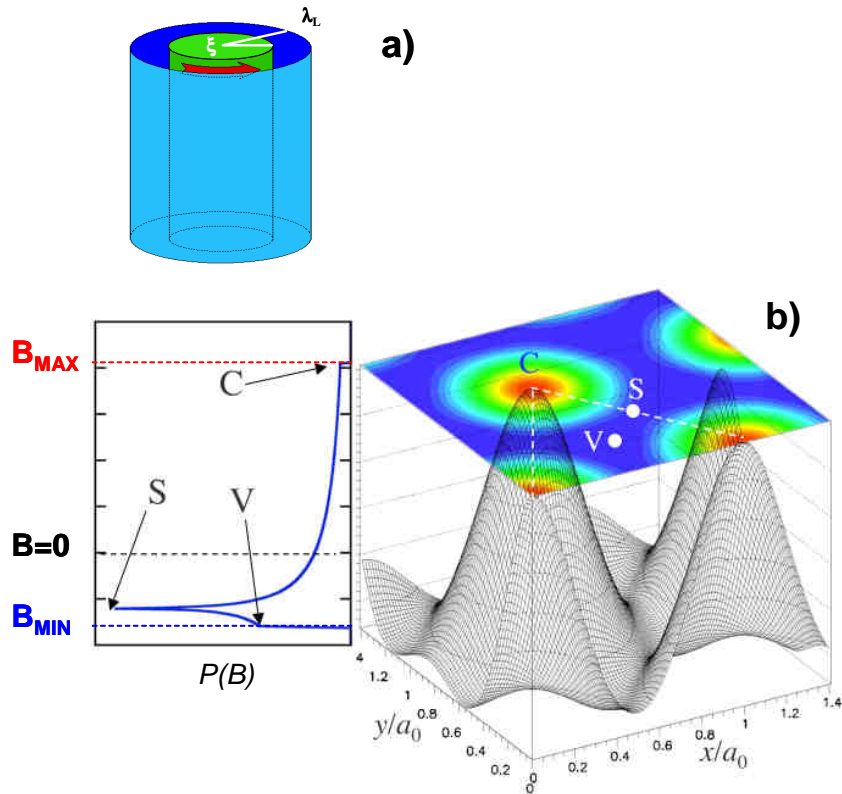


Figure V.3: a) Structure d'un vortex ; b) moyenne spatiale de la distribution de densité du champ d'induction $P(B)$ prévue théoriquement pour un réseau de vortex idéal (triangulaire) et son profil spatial correspondant [77].

Pour étudier les propriétés de l'état mixte, il faut appliquer un champ magnétique externe B suffisant pour faire entrer le supraconducteur dans son état mixte ($B_{C1} < B < B_{C2}$ où B_{C1} est le champ de première pénétration de vortex et B_{C2} est le champ au-delà duquel le supraconducteur revient à l'état normal). Afin d'avoir un réseau de vortex homogène le plus proche possible du modèle théorique d'Abrikosov, il est nécessaire de refroidir l'échantillon sous champ magnétique à partir de l'état normal ($T > T_C$) comme expliqué paragraphe II.2. Pour sonder la modulation du champ appliqué due au réseau de vortex, ce même champ doit être transverse par rapport à la direction initiale du spin des muons (configuration transverse ou en anglais « Transverse Field muon spectroscopy », TF- μ SR).

Dans l'état normal ($T > T_C$), les muons implantés ressentent le champ transverse et par conséquent précessent. La fréquence angulaire de précession ω_μ (fréquence de Larmor) est donnée par la formule $\omega_\mu = \gamma_\mu B_\mu$, où γ_μ est le rapport gyromagnétique du muon ($\gamma_\mu/2\pi=135,53$ MHz/T) et B_μ est égal au champ appliqué B . En revanche, dans l'état mixte ($T < T_C$), B_μ est inférieur au champ appliqué, à cause de l'effet diamagnétique de l'état supraconducteur. Les

muons implantés à proximité des centres des vortex ressentent un champ magnétique plus important que ceux implantés entre les vortex (Figure V.3.b), ce qui génère un petit écart au niveau de la fréquence de précession, d'où un déphasage progressif des muons en précession qui par conséquent relaxent. Comme cela sera expliqué par la suite, en mesurant ce taux de relaxation en fonction de la température et du champ magnétique appliqué [78], il est possible d'accéder à la densité superfluide n_s et par conséquent à la valeur absolue de λ_L ($\sigma \propto \lambda_L^{-2}$).

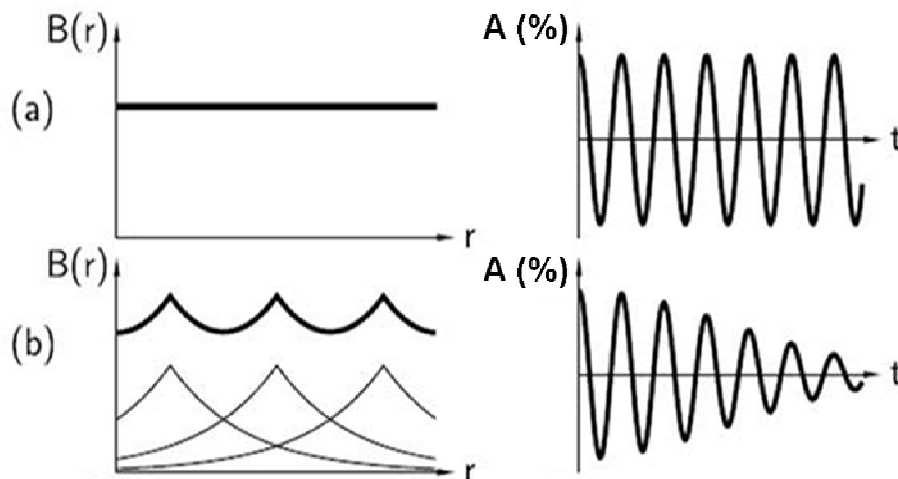


Figure V.4: Distribution du champ magnétique dans un supraconducteur et fonction de relaxation du spin du muon correspondante : (a) à l'état normal ; (b) à l'état supraconducteur [72].

I.5 Protocole expérimental

Préparation des échantillons

A cause de la grande sensibilité des échantillons à l'oxygène et à l'humidité, un grand soin a été pris pour les conserver en permanence sous atmosphère inerte (argon), y compris durant les mesures μ SR. Pour cela, un porte-échantillon (Figure V.5) a été mis au point. Il se compose d'un cadre de forme et d'épaisseur adaptées à l'échantillon, associé à deux couvercles (antérieur et postérieur) en kapton d'épaisseur 76 μ m. Dans ce support est placé l'échantillon qui est constitué soit d'un morceau unique soit de plusieurs morceaux maintenus côte à côte à l'aide de graisse Apiezon N.

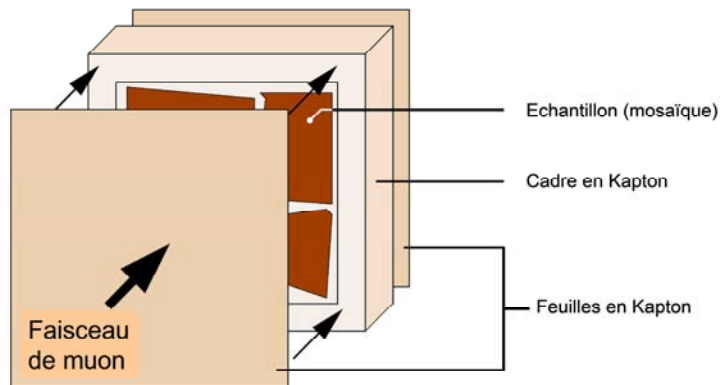


Figure V.5 : Partie interne du porte-échantillon.

L'ensemble est ensuite placé dans une capsule en mylar aluminisé, constituée de deux disques soudés l'un contre l'autre sous atmosphère d'argon. Cette capsule est parfaitement étanche et protège donc l'échantillon de toute oxydation. Elle est enfin fixée dans un cadre en aluminium présentant un trou central de 19 mm de diamètre qui a été utilisé comme le montre la Figure V.6, afin de centrer l'échantillon par rapport au faisceau de muons entrant (de diamètre 6 mm). Cette configuration fournit également un bon rapport signal/bruit, puisque la fraction de muons qui rate l'échantillon et s'arrête dans le cadre est relativement faible. L'utilisation de feuilles de Kapton d'épaisseur bien choisie en fonction de l'épaisseur et de la densité des échantillons permet de ralentir les muons afin qu'ils s'implantent tous dans la cible. Après l'expérience, les échantillons ont été contrôlés par diffraction des rayons X voire par magnétométrie et aucune dégradation n'a été observée.



Figure V.6 : Porte-échantillon protégé dans une capsule en mylar tenue par un support en aluminium.

Les échantillons de composés d'intercalation du graphite qui ont été étudiés par μ SR sont les suivants :

- les composés binaire et ternaire supraconducteurs CaC_6 et $\text{Li}_3\text{Ca}_2\text{C}_6$;
- les composés binaire et ternaire magnétiques EuC_6 et $\text{Li}_{0,25}\text{Eu}_{1,95}\text{C}_6$.

II. Etude des composés CaC_6 et $\text{Li}_3\text{Ca}_2\text{C}_6$

Il est avéré que les deux composés CaC_6 et $\text{Li}_3\text{Ca}_2\text{C}_6$ sont des supraconducteurs de type II avec des champs critiques légèrement anisotropes [79,80]. Le composé binaire CaC_6 a été largement étudié par différentes techniques telles que les mesures d'aimantation, les mesures électrodynamiques à basse et haute fréquence [81,82], la spectroscopie à effet tunnel [83,84,85], les mesures de résistivité [86,87] et d'aimantation en fonction de la température et de la pression [88,89], de chaleur spécifique [90], la diffusion des neutrons à bas angle [91] et μ SR [92,93]. Les données expérimentales s'accordent sur une supraconductivité conventionnelle de type BCS s-wave. Le composé ternaire $\text{Li}_3\text{Ca}_2\text{C}_6$ a par ailleurs été étudié afin de comprendre le rôle des plans de lithium sur la modulation des propriétés de l'état supraconducteur en comparaison du composé binaire [94].

II.1 Rappel sur les mesures d'aimantation

Des mesures d'aimantation *dc*-SQUID, réalisées sur les échantillons CaC_6 et $\text{Li}_3\text{Ca}_2\text{C}_6$ ont permis de déterminer les températures critiques de transition entre l'état normal et l'état supraconducteur ainsi que les largeurs de transition correspondantes. La Figure V.7 rappelle l'évolution ZFC (Zero Field Cooling) de l'aimantation en fonction de la température pour ces deux composés.

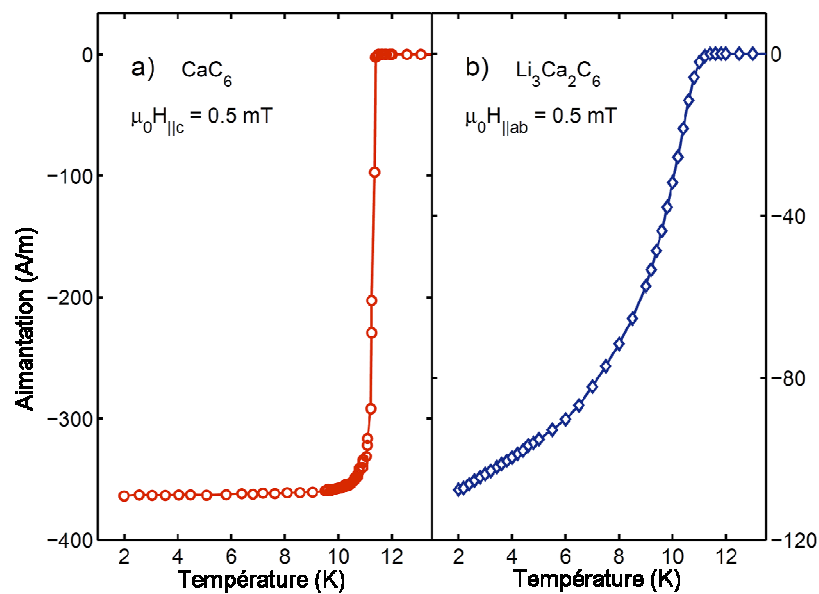


Figure V.7 : Aimantation ZFC de CaC_6 (a) et de $\text{Li}_3\text{Ca}_2\text{C}_6$ (b) en fonction de la température.

Dans le cas du composé binaire (Figure V.7.a), l'aimantation baisse fortement en dessous de 11,5 K puis sature à basse température. Le point d'inflexion de la courbe ZFC atteint une valeur de 11,1 K conduisant à une largeur de transition totale $\Delta T = 0,2 \text{ K}$. En prenant en compte le facteur de démagnétisation géométrique ainsi que le volume estimé de l'échantillon, la fraction en volume qui écrante le champ magnétique appliqué est estimée à $80\% \pm 10\%$ [49]. Le composé ternaire devient supraconducteur à une température critique très voisine ($T_c = 11,15 \text{ K}$). Toutefois, sa réponse diamagnétique ne sature pas même à très basse température (2 K) [80,94].

II.2 Analyse μ SR des composés supraconducteurs

Les mesures μ SR ont été effectuées en champ transverse (TF- μ SR) sur les composés supraconducteurs : un champ magnétique constant est appliqué parallèlement au moment des muons, alors que la polarisation des spins des muons est tournée d'un angle d'environ 50° avec le moment. Les échantillons sont orientés de sorte que la direction du champ magnétique appliqué soit parallèle à l'axe \vec{c} des plans de graphène. Cette configuration permet d'accéder directement aux propriétés supraconductrices dans les plans perpendiculaires à cet axe, par conséquent, les résultats correspondants porteront l'indice ab .

La technique de mesure standard prévoit un refroidissement des échantillons au dessous de T_c sous champ (FC) $B_{c1} < B < B_{c2}$. Puis, un balayage en température à partir de $T_{\text{minimale}} = 1,5$ K jusqu'à T_c est réalisé (Figure V.8.a). Bien que cette procédure standard ait bien fonctionné dans le cas du composé ternaire, elle s'est avérée problématique pour le binaire CaC_6 . En effet, comme le montre le schéma de la Figure V.8.a, dans les composés présentant un état Meissner mixte avec des champs critiques inférieur et supérieur très différents, un balayage en température sous un champ constant est suffisant pour réaliser la mesure sur toute la gamme de températures. Le composé ternaire $\text{Li}_3\text{Ca}_2\text{C}_6$ avec son champ critique inférieur très bas [34,79, 80] appartient au cas standard. CaC_6 , au contraire, possède un champ critique supérieur $B_{c2}(0)$ qui vaut seulement trois fois la valeur de champ critique inférieur [79], ce qui implique une région d'état mixte très étroite (Figure V.8.b). En suivant un chemin de champ constant (ligne pointillée sur la Figure V.8.b), l'échantillon se retrouve vite dans son état normal à des températures de l'ordre de $T_c(B=0)/2$. Pour résoudre ce problème, une séquence de balayage en température en zigzag a été appliquée : le champ magnétique est gardé constant par séquence, puis modifié suivant des étapes discrètes autour de la valeur moyenne :

$$(B_{c1}(0) + B_{c2}(0))/2.$$

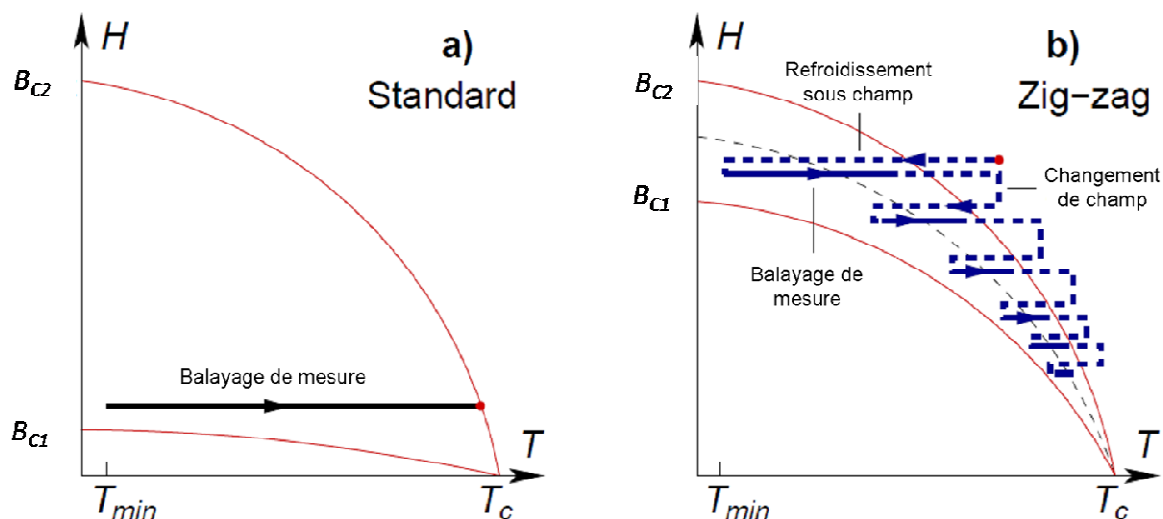


Figure V.8 : (a) Balayage standard à champ constant et (b) balayage en zigzag.
Pour clarifier cette méthode, le schéma est tracé pour un rapport $B_{c2}/B_{c1} = 1,5$
tandis que ce rapport pour CaC_6 est environ 2,5–3.

Chaque segment de champ constant a été mesuré comme dans le cas standard. Puis, pour modifier le champ appliqué, l'échantillon est chauffé à l'état normal afin d'éviter les champs rémanents, puis refroidi à nouveau dans le nouveau champ appliqué.

Les Figures V.9 et V.10 montrent respectivement les asymétries enregistrées pour les deux composés binaire et ternaire. La différence dans le taux de relaxation au-dessus et en-dessous de T_c est due à la modulation au champ appliqué imposée par la présence du réseau de vortex. Deux caractéristiques importantes sont particulièrement notées :

- a) dans le cas du composé binaire (Figure V.9), pour $T < T_c$, l'asymétrie $A(t)$ se décompose en deux contributions distinctes : une première partie où la relaxation est rapide, liée à la fraction supraconductrice de l'échantillon et une deuxième partie qui montre l'absence de relaxation, correspondant au volume de l'échantillon qui reste à l'état normal même à basse température. Le rapport des asymétries ces deux composantes implique une fraction supraconductrice estimée d'environ 80 % en bon accord avec les mesures réalisées au SQUID.
- b) dans le cas du composé ternaire (Figure V.10), l'asymétrie présente une oscillation avec un taux d'amortissement beaucoup plus faible que celui du composé binaire. Ceci pourrait éventuellement résulter de deux contributions de même importance : un champ interne faiblement modulé dans l'état supraconducteur SC, signe d'une longueur de pénétration élevée

et une fraction normale co-existante plus importante que dans le binaire. Nous avons estimé cette dernière contribution à approximativement 50 % de l'échantillon.

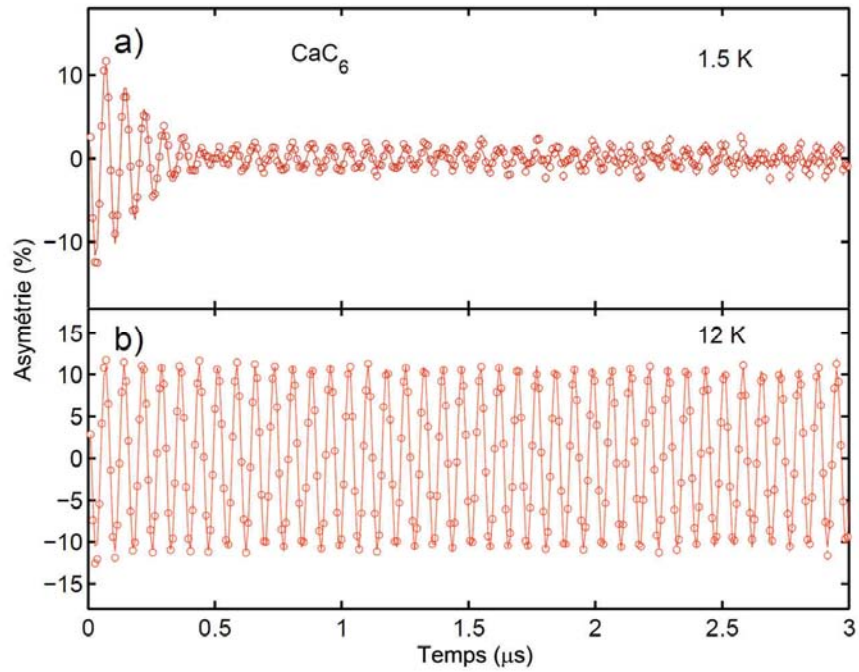


Figure V.9 : Asymétrie en fonction du temps pour CaC_6 sous un champ appliqué de $B = 100$ mT pour (a) $T < T_c$, et (b) $T > T_c$.

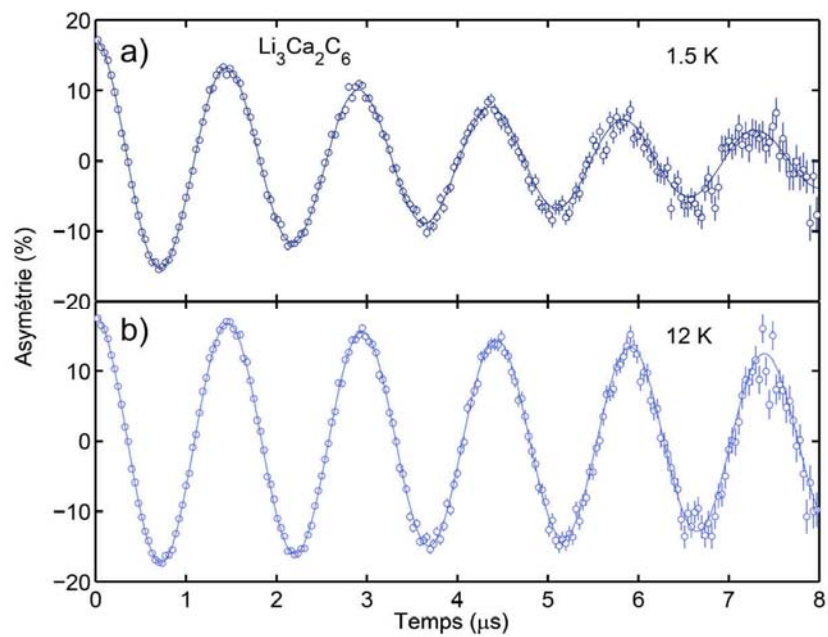


Figure V.10 : Asymétrie en fonction du temps pour $\text{Li}_3\text{Ca}_2\text{C}_6$ sous à un champ appliqué de $B = 5$ mT pour (a) $T < T_c$, et (b) $T > T_c$.

La transformée de Fourier rapide (FFT : Fast Fourier Transform) de l'asymétrie $A(t)$ mesurée expérimentalement permet d'obtenir, comme le montre la Figure V.11, la distribution du champ magnétique interne $P(B)$ au-dessus et en-dessous de la température critique. L'évolution temporelle de la polarisation du spin de l'ensemble du muon, $P(t) = A(t) / A_0$, et $P(B)$, sont liés par :

$$P(t) = \int P(B) \cos(\gamma_\mu B t + \phi) dB \quad (8)$$

A_0 est la valeur de l'asymétrie initiale et ϕ représente la phase. Dans l'état normal, les deux échantillons présentent un seul pic vers la position du champ magnétique externe appliqué (100 mT et 5 mT respectivement pour CaC_6 et $\text{Li}_3\text{Ca}_2\text{C}_6$) (Figure V.11-bas). Le profil de cette raie est bien pris en compte par une seule gaussienne, avec un léger élargissement dû essentiellement aux moments magnétiques nucléaires. Dans l'état supraconducteur, la présence du réseau de vortex induit un élargissement important, et une distribution de champ légèrement asymétrique. Ceci est observé dans le cas de CaC_6 (Figure V.11.a) de façon très voisine à ce qui est prévu théoriquement [76, 77] (Figure V.3).

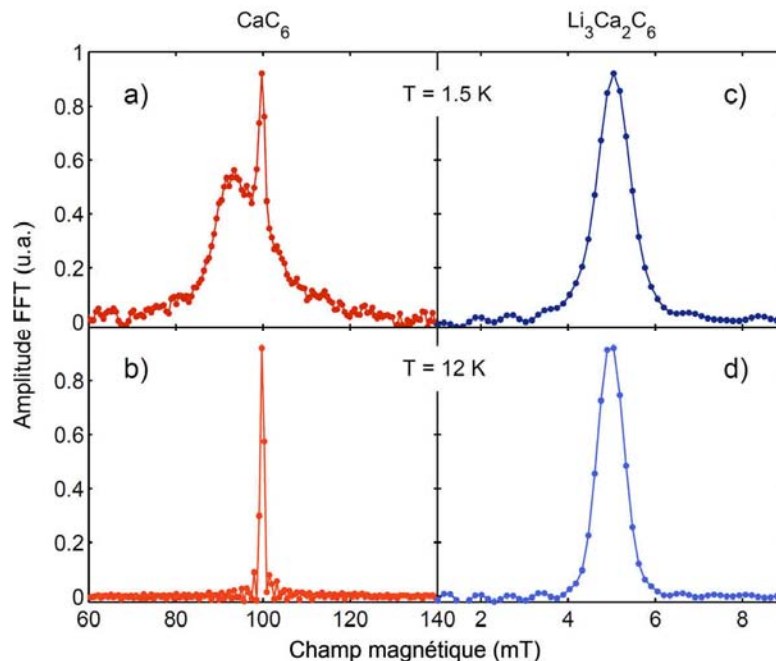


Figure V.11 : Amplitude de la transformée de Fourier rapide de l'asymétrie expérimentale de CaC_6 (à gauche) et de $\text{Li}_3\text{Ca}_2\text{C}_6$ (à droite) à $T = 1,5 \text{ K}$ (a,c) et $T = 12 \text{ K}$ (b,d).

En supposant que la distribution de champ magnétique est due à une superposition de différents champs magnétiques, il en résulte que l'évolution temporelle de la polarisation du muon est considérée comme la somme des précessions dans ces champs distincts [95]. Ainsi, dans le cas de CaC₆, le signal de précession des muons $A(t)$ est modélisé avec une fonction constituée de deux composantes gaussiennes : la première décrit la distribution du champ magnétique local $P(B)$ dans l'état mixte, tandis que la seconde représente les muons implantés dans la fraction non supraconductrice de l'échantillon qui précessent autour du champ magnétique appliqué :

$$A(t) = a \cdot e^{-\sigma_{sc}^2 t^2 / 2} \cdot \cos(\gamma_{\mu} B_{\mu} t + \varphi) + a_N \cdot e^{-\sigma_N^2 t^2 / 2} \cdot \cos(\gamma_{\mu} B t + \varphi). \quad (9)$$

Dans l'équation (9), a , a_N et σ_{sc} , σ_N représentent respectivement les amplitudes initiales ainsi que les taux de relaxations des composantes supraconductrices et normales ; B est le champ appliqué, B_{μ} le champ qui résulte de la modulation du réseau de vortex et φ est la phase initiale du mouvement de précession. Dans le cas de Li₃Ca₂C₆, la distribution du champ $P(B)$ à l'état normal présente un seul pic situé autour de la position du champ magnétique externe appliqué (5 mT). En dessous de T_c , ce pic devient plus large mais reste toutefois presque symétrique. L'ajustement de $P(B)$ par deux fonctions gaussiennes est là encore suffisant pour la modélisation des données expérimentales. Pour les deux composés, le comportement de la fraction normale de l'échantillon est indépendant de la température dans l'intervalle étudié (1,5 K < T < 13 K). La gaussienne qui en résulte est ajustée une seule fois pour $T > T_c$ et maintenue constante pour tous les ajustements numériques de $A(t)$ pour $T < T_c$.

II.3 Résultats et discussion

Le taux de relaxation du signal σ_{sc} mesuré peut être exprimé à l'aide du produit d'une fonction du seul champ magnétique interne (par la variable réduite $b = B/B_{c2}$) par une fonction de la température [96]. Selon la valeur du paramètre Ginzburg-Landau $\kappa = \lambda_L / \xi$, deux cas différents sont à considérer :

- pour une valeur élevée de κ ($\kappa > 5$) et pour $0,25\kappa^{-1,23} \leq b \leq 1$, on peut écrire :

$$\sigma_{sc} (\mu s^{-1})(b, T) = a(1-b)[1 + 1,21(1 - \sqrt{b})^3] \cdot \lambda_L(T)^{-2} \text{ (nm)} \quad (10)$$

- pour n'importe quelle valeur de κ et $0,25 \leq b \leq 1$, il faut plutôt écrire :

$$\sigma_{sc}(\mu s^{-1})(b,T) = \frac{a \cdot \kappa^{-2} \cdot (1-b)}{\kappa^{-2} - 0,069} \lambda_L(T)^{-2} \text{ (nm)} \quad (11)$$

Dans les deux cas, $a = 4,83 \times 10^4$ ou $5,07 \times 10^5 \mu s^{-1} \cdot nm^2$ pour un réseau de vortex respectivement triangulaire ou rectangulaire [95,97]. La fonction du champ réduit b tient compte des possibles superpositions et interactions entre vortex [96,97]. Des résultats préliminaires et des mesures réalisées à l'aide d'autres techniques suggèrent que CaC_6 est un supraconducteur avec une valeur de κ intermédiaire ($\kappa = 2,5 - 3$), tandis que $Li_3Ca_2C_6$ est mieux décrit avec une valeur plus élevée de κ .

Dépendance en champ

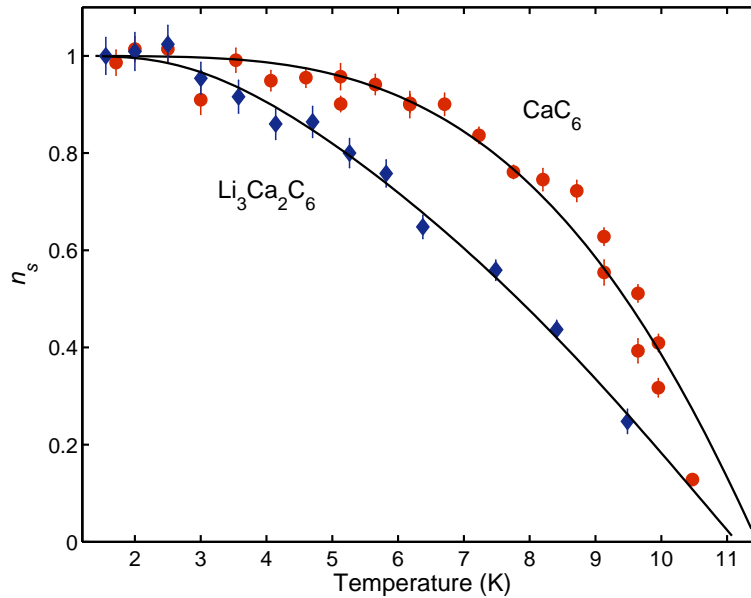
La mesure systématique de $\sigma_{sc}(b; T=1,5K)$ en fonction du champ magnétique appliqué et à une température fixe ($T = 1,5 K$) pour les deux composés ont permis d'extraire les valeurs du champ critique supérieur $B_{c2}(0)$ et de la longueur de pénétration magnétique $\lambda_{ab}(T=0)$, qui sont reportées dans le Tableau V.2. Les détails de ces expériences, leurs résultats et les ajustements numériques qui ont été menés sont reportés dans les références [93,94].

Dépendance en température

L'étude de la dépendance en température de la densité superfluide n_s est possible une fois extrait le taux de relaxation $\sigma_{sc}(T)$ de la valeur mesurée $\sigma_{sc}(b,T)$ qui dépend du champ appliqué. Pour cela, il faut tenir compte de la dépendance en température du champ critique supérieur $B_{c2}(T)$ mesuré pour le binaire [93] et le ternaire [80]. On en déduit un champ réduit b pour chaque température à laquelle l'asymétrie a été mesurée. Cette opération permet de déterminer le facteur dépendant du champ réduit dans les équations (10) et (11) pour le ternaire et le binaire respectivement et d'extraire $N_s(T) = 1/\lambda(T)$. Le résultat final apparaît Figure V.12 qui reporte la densité superfluide normalisée $n_s(T) = N_s(T)/N_s(0)$ pour les deux composés considérés. Les points expérimentaux sont très bien pris en compte par un ajustement numérique selon un modèle de supraconductivité BCS conventionnelle (Annexe 4) en onde s et dans la limite sale ($\xi_{ab}(0) > l$, où l est le libre parcours moyen) [76] :

$$\left[\frac{\lambda_{ab}(0)}{\lambda_{ab}(T)} \right]^2 = \frac{\Delta_{ab}(T)}{\Delta_{ab}(0)} \cdot \tanh \left[\frac{\Delta_{ab}(T)}{2k_B T} \right] \quad (12)$$

où $\Delta_{ab}(0)$ est le gap supraconducteur dans les plans ab à $T = 0$. $\Delta_{ab}(0)$ a été considéré comme le seul paramètre variable de l'ajustement numérique alors que sa dépendance en température $\delta(T) = \Delta_{ab}(T) / \Delta_{ab}(0)$ a été exprimée par une approximation analytique en limite de couplage faible reportée dans la référence [98]. Un ajustement numérique avec $\xi_{ab}(0)/l$ comme paramètre libre reproduit les données expérimentales seulement dans la limite sale ($\xi_{ab}(0)/l \gg 1$) [99] pour les deux composés, ce qui justifie le modèle choisi. Cette procédure conduit aux valeurs $\Delta_{ab}(0) = 2,1 \pm 0,1$ meV et $\Delta_{ab}(0) = 1,08 \pm 0,03$ meV pour le binaire et le ternaire respectivement (voir Tableau 2).



**Figure V.12 : Densité superfluide normalisée pour les composés CaC_6 (●) et $\text{Li}_3\text{Ca}_2\text{C}_6$ (◆).
Les lignes continues sont les ajustements numériques obtenus à l'aide
d'un modèle BCS-conventionnel dans la limite sale.**

Tableau 2 : Propriétés supraconductrices des composés CaC_6 et $\text{Li}_3\text{Ca}_2\text{C}_6$.

Echantillon	T_c (K)	B_{C2} (mT)	$\lambda_{ab}(0)$ (nm)	$\Delta_{ab}(0)$ (meV)	$2\Delta_{ab}(0)/k_B T_c$
CaC_6	$11,46 \pm 0,05$	176 ± 42	62 ± 1	$2,1 \pm 0,1$	$4,3 \pm 0,2$
$\text{Li}_3\text{Ca}_2\text{C}_6$	$11,15 \pm 0,05$	200 ± 15	310 ± 6	$1,08 \pm 0,03$	$2,3 \pm 0,1$

Ces résultats suggèrent les observations suivantes :

pour CaC_6

- la valeur de $\lambda_{ab}(0)$ est inférieure d'environ 20% à celle issue des mesures d'inductance effectuées sur un échantillon de la même origine [81]. Cette différence pourrait s'expliquer par une légère dégradation de la surface de l'échantillon pendant les mesures d'inductance.

- la densité superfluide est prise en compte par un modèle BCS conventionnel en onde s dans la limite sale. Cette limite s'appuie sur des résultats obtenus par des mesures de résonance de spin des électrons de conduction (CESR, en anglais « conduction electron spin resonance ») [100] qui montrent que la diffusion électronique dans l'état normal est dominée par les impuretés. En revanche, de récents résultats de μSR suggèrent que CaC_6 soit dans la limite propre ($\xi < l$) [92]. Toutefois, il n'est pas surprenant que deux échantillons de CaC_6 synthétisés par la même méthode puissent donner des résultats légèrement différents car tous les CIG sont caractérisés par une texture propre de nanodomains dans les plans *ab* [101]. Cette texture dépend de la nature du graphite de départ, des conditions de synthèse et de la présence de lacunes, dislocations et défauts d'empilement, qui peuvent affecter et réduire le libre parcours moyen l lors de la diffusion de la couche insérée dans l'hôte graphitique.

- la valeur du gap ($\Delta_{ab}(0) = 2,1 \pm 0,1$ meV) est en bon accord avec les données de spectroscopie par jonction tunnel [84]. Elle est cependant légèrement plus élevée que celle mesurée par une technique inductive sur des échantillons de même origine [81]. Ceci pourrait encore être lié à une légère dégradation de la surface de l'échantillon lors des mesures inductives, ce qui n'est pas le cas pour les expériences μSR (mesure en volume d'échantillons en capsules étanches). Des mesures récentes de photoémission résolue en angle (en anglais « angular photoemission spectroscopy », ARPES) suggèrent la présence de deux gaps de 0,2

et 2,0 meV [91]. Notre travail confirme le gap supérieur, mais pas l'inférieur car son éventuelle signature dans la densité superfluide ne peut être mise en évidence que pour des températures inférieures à 1,5 K.

- le rapport $2\Delta/k_B T_C$ est égal à 4,3(2), bien plus grand de la valeur prévue (3,5) par le modèle BCS en couplage faible. Ce résultat associé aux récentes mesures d'effet tunnel [84], d'ARPES [91] et de magnétorésistance [87] semble indiquer que CaC_6 serait décrit dans un régime de couplage plutôt intermédiaire/fort [102].

pour $\text{Li}_3\text{Ca}_2\text{C}_6$

- $\lambda_{\text{ab}}(0) = 310(6)$ nm est cinq fois plus grand que celui du binaire.

- la densité superfluide est prise en compte par un modèle de supraconductivité BCS-conventionnel en onde s dans la limite sale.

- le gap vaut $\Delta_{\text{ab}}(0) = 1,08(3)$ meV, et est deux fois moindre que celui mesuré pour CaC_6 .

- le rapport $2\Delta/k_B T_C$ est égal à 2,3(1), inférieur à la valeur prévue par le modèle BCS en couplage faible (3,5).

Concernant le ternaire, ces constats trouvent leur justification via plusieurs paramètres, à savoir la présence supplémentaire de plans de lithium et de possibles inclusions désordonnées de ce même métal. Ceci pourrait justifier la fraction supraconductrice ($< 50\%$) mesurée par μSR , une forte augmentation de la longueur de pénétration magnétique et un important abaissement de la valeur du gap supraconducteur. L'ensemble de ces effets affaiblit le couplage électron-phonon, ce qui conduit à une valeur du rapport $2\Delta/k_B T_C$ inférieure à celle prévue par la théorie BCS.

II.4 Conclusions

L'ensemble des analyses μSR présenté dans ce manuscrit montre que la supraconductivité des composés CaC_6 et $\text{Li}_3\text{Ca}_2\text{C}_6$ est de type BCS-conventionnel, avec une fonction d'onde d'appariement de symétrie s. Dans les deux cas, une limite sale est à considérer, liée au désordre structural engendré par le graphite initial et au processus

d'intercalation. Dans le cas du composé ternaire, la présence supplémentaire de lithium semble exacerber le rôle du paramètre structural, ce qui affaiblit la supraconductivité de ce composé, comme l'indiquent l'augmentation de λ_{ab} et la diminution du gap.

III. Etude des composés EuC_6 et $\text{Li}_{0,25}\text{Eu}_{1,95}\text{C}_6$

Les propriétés magnétiques du composé binaire ont déjà été étudiées dans les années 80. Ce composé présente une transition antiferromagnétique anisotrope avec $T_N = 40$ K [35, 54, 25, 103, 104, 105, 106]. Des mesures μSR ont été entreprises afin de sonder les propriétés magnétiques d'échantillons insérés à cœur.

Le composé ternaire a déjà fait l'objet de mesures magnétiques [49] qui vont être rappelées dans le paragraphe III.2.A, les études effectuées par μSR et spectrométrie Mössbauer viendront ensuite compléter ces données.

III.1 Etude du composé EuC_6

A. Rappel des propriétés magnétiques de EuC_6

Les études du comportement magnétique de EuC_6 effectuées dans les années 80 montrent que ce composé présente une transition antiferromagnétique à une température de Néel de 40 K [22, 23]. Pour un champ magnétique appliqué parallèlement aux plans de graphène, EuC_6 révèle l'existence de cinq phases magnétiques distinctes, comme le montre son diagramme de phases magnétique (Figure V.13) [25, 26].

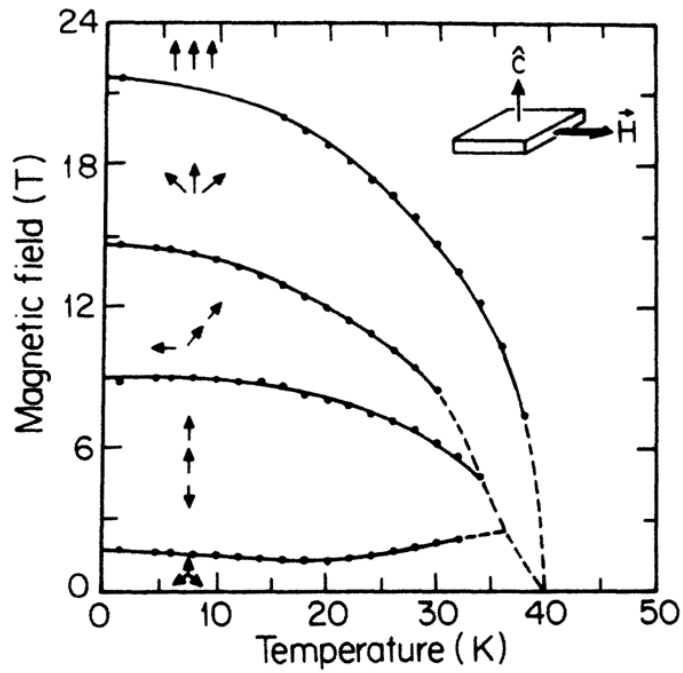


Figure V.13 : Diagramme de phases magnétique de EuC_6 [25, 26].

La structure de EuC_6 étant hexagonale (groupe d'espace $P6_3/mmc$), les atomes d'euprium dans le plan ab s'ordonnent périodiquement selon un réseau triangulaire (Figure V.14).

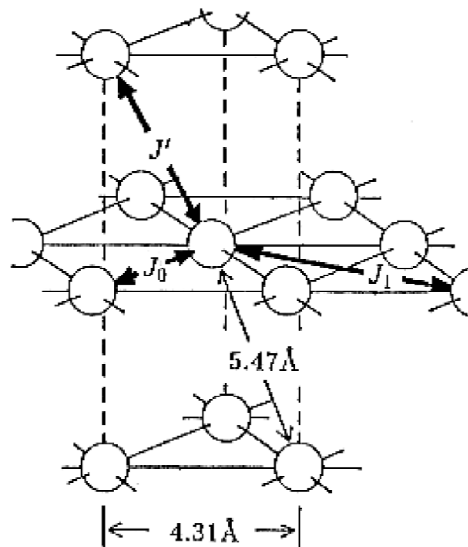


Figure V.14 : Schéma du réseau triangulaire des atomes d'euprium dans le plan ab [107].

Les interactions dominantes sont antiferromagnétiques (J_0) entre plus proches voisins d'un même plan. En revanche, les interactions avec les prochains voisins (J_1) dans le plan et

celles qui s'exercent entre deux plans distincts (J'), situés de part et d'autre d'un feuillet de graphène s'avèrent quant à elles ferromagnétiques [25, 26].

B. Expériences

La mesure de EuC_6 a été faite en mode ZF. La direction initiale des spins des muons a été modifiée afin de déterminer la direction des champs magnétiques internes. Pour cette raison, nous avons utilisé une rotation du spin égal à 0° et 50° . Dans toutes les configurations, les échantillons ont été orientés de façon à ce que la direction du faisceau de muon incident soit orthogonale aux plans de graphène.

C. Résultat

Mesure en configuration ZF- μ SR

Pour l'étude de ce composé, il a été utilisé une configuration en champ nul (ZF- μ SR) et polarisation du spin tournée de 50° . Aux basses températures ($T \leq 40$ K), des oscillations avec un amortissement assez élevé sont observées (Figure V.15), ce qui implique que les muons implantés précessent autour d'un champ magnétique interne statique (l'échantillon est dans un état magnétiquement ordonné). Pour $T > 40$ K, l'amplitude de la composante oscillant chute brusquement à zéro. Ces données ont été analysées par ajustement numérique selon l'équation :

$$A(t) = a_T J_0(\gamma_\mu B t + \varphi) \cdot e^{-\sigma^2 t^2 / 2} + a_l \cdot e^{-\lambda t} + a_{bg} \quad (13)$$

où a_T est l'amplitude initiale de la composante dite « transverse » qui tient uniquement compte des muons qui s'implantent avec une polarisation initiale transverse par rapport à la direction du champ local B_μ . J_0 est une fonction de Bessel d'ordre zéro, B est l'intensité du champ interne autour duquel les muons précessent, σ est le taux de relaxation de cette composante transverse (c'est-à-dire de tous les muons qui précessent). La composante longitudinale est représentée par un terme lorentzien où a_l et λ sont respectivement l'amplitude initiale et le taux de relaxation. Cette composante représente tous les muons de polarisation initiale parallèle au champ local et qui s'implantent puis relaxent sans précesser.

Il a été nécessaire de rajouter un terme supplémentaire a_{bg} constitué par une relaxation lorentzienne très lente due aux muons qui s'implantent dans les parties de l'échantillon correspondant à des impuretés paramagnétiques. L'amplitude de cette composante et son taux de relaxation sont raisonnablement indépendants de la température.

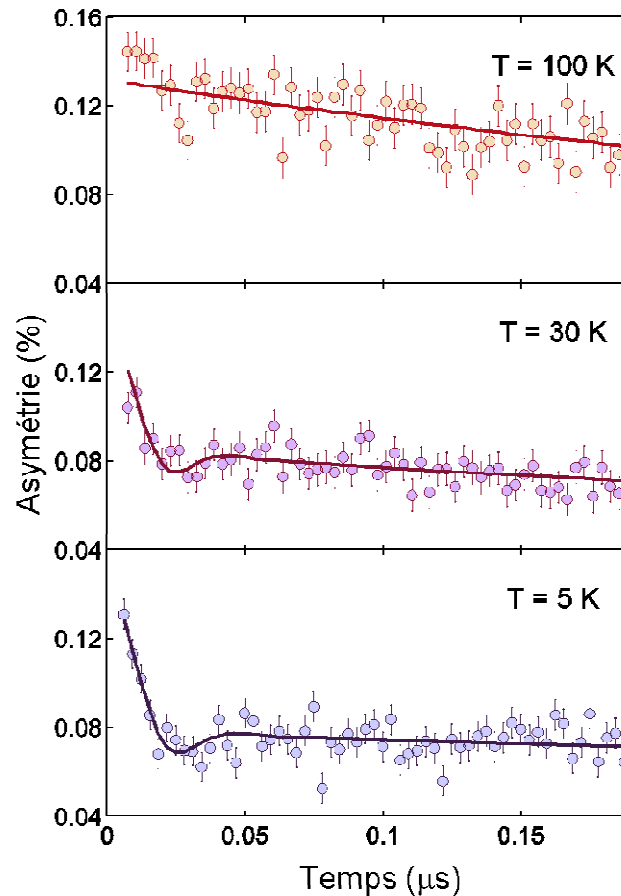


Figure V.15 : Mesures de l'asymétrie en configuration ZF et spin tourné à $T = 100, 30$ et 5 K pour le composé binaire EuC_6 .

Les tracés des paramètres ajustés en fonction de la température sont présentés à la Figure V.16. Au dessous de 50 K, la composante transversale se sature rapidement, indiquant ainsi que 60% du volume de l'échantillon se trouve dans une phase ordonnée, pour laquelle les muons sondent un champ magnétique interne de 150 mT environ.

Enfin, pour déterminer la direction du champ magnétique interne B_μ , l'asymétrie $A(T)$ a été mesurée à deux températures différentes, respectivement au-dessus et en-dessous de T_N , avec la polarisation initiale parallèle au faisceau (rotation du spin tournée à 0). Ces résultats

(non présentés dans ce manuscrit) suggèrent que le champ magnétique sondé par les muons est parallèle aux plans ab .

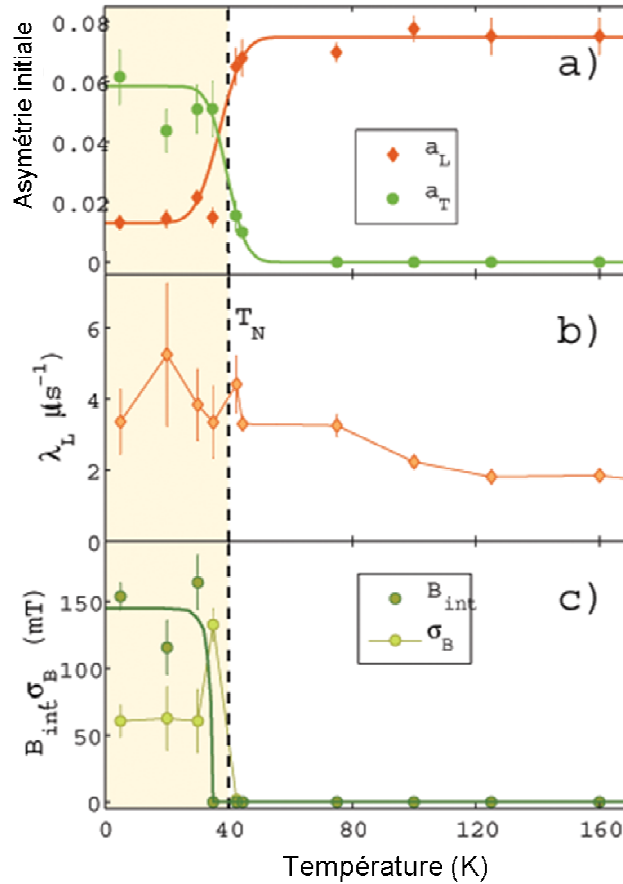


Figure V.16 : Tracés des paramètres d'ajustement déterminés en fonction de la température à partir de l'équation (12) pour le composé EuC_6 .

III.2 Etude du composé $\text{Li}_{0,25}\text{Eu}_{1,95}\text{C}_6$

A. Rappel des propriétés magnétiques de $\text{Li}_{0,25}\text{Eu}_{1,95}\text{C}_6$

La Figure V.17 montre les courbes (ZFC) et (FC) de mesure d'aimantation en fonction de la température pour un champ de 500 Oe appliqué perpendiculairement à l'axe \vec{c} du graphite réalisées par Emery [49]. Il apparaît une transition ferromagnétique aux environs de 225 K. Elle a été attribuée à des interactions entre plans d'euprium divalent appartenant à un même feuillet inséré. La diminution de l'aimantation pourrait correspondre à des interactions antiferromagnétiques intra-planaires (Figure V.18). Ensuite, une augmentation de l'aimantation qui pourrait être corrélée à des interactions ferromagnétiques apparaît. Ces

hypothèses sont fondées sur une comparaison avec le composé EuC_6 et nécessitent des expériences complémentaires.

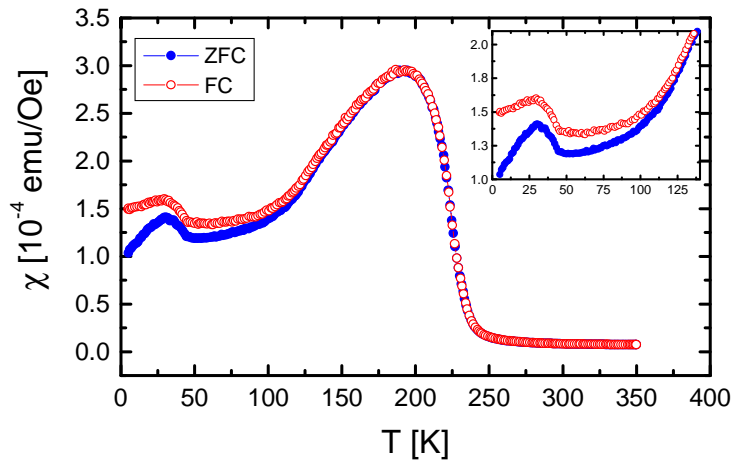


Figure V.17 : Mesures de susceptibilité alternative en fonction de la température effectuées avec un champ statique de 500 Oe orienté dans le plan ab pour le composé ternaire $\text{Li}_{0,25}\text{Eu}_{1,95}\text{C}_6$ [49].

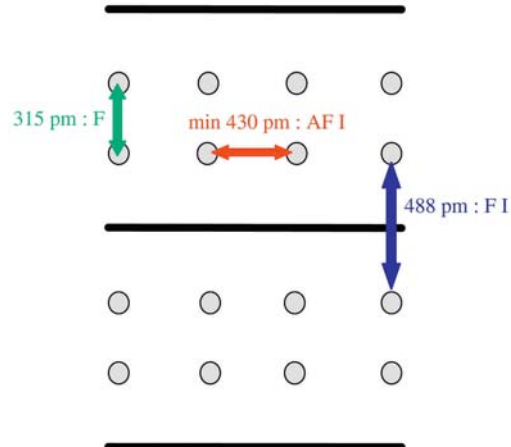


Figure V.18 : Modèle d'interactions magnétiques pour $\text{Li}_{0,25}\text{Eu}_{1,95}\text{C}_6$ qui tient compte de l'empilement suivant l'axe \vec{c} prévu par Emery [49].
AFI : interaction antiferromagnétique et FI : interaction ferromagnétique.

Les deux transitions magnétiques à 50 K et 125 K ont été caractérisées par mesure de susceptibilité magnétique alternative en fonction de la température, pour un champ de 50 mT appliqué perpendiculairement à l'axe \vec{c} et pour des fréquences allant de 0 à 10 kHz. Les Figures V.19.a et V.19.b montrent la susceptibilité complexe $\chi_{ac}(T) = \chi'(T) + j\chi''(T)$ pour $T <$

50 K et $100 < T < 250$ K respectivement. Il apparaît que la transition magnétique qui correspond à la température élevée est pratiquement indépendante de la fréquence f alors que le phénomène magnétique observé à basse température dépend de f .

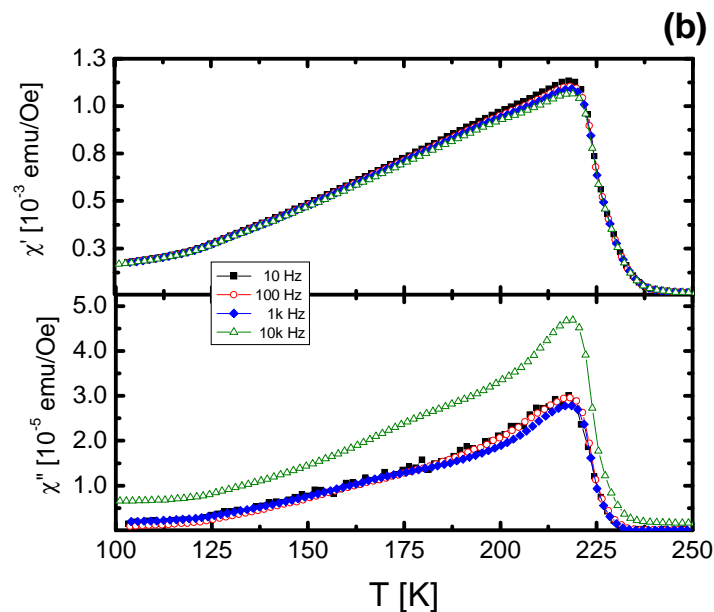
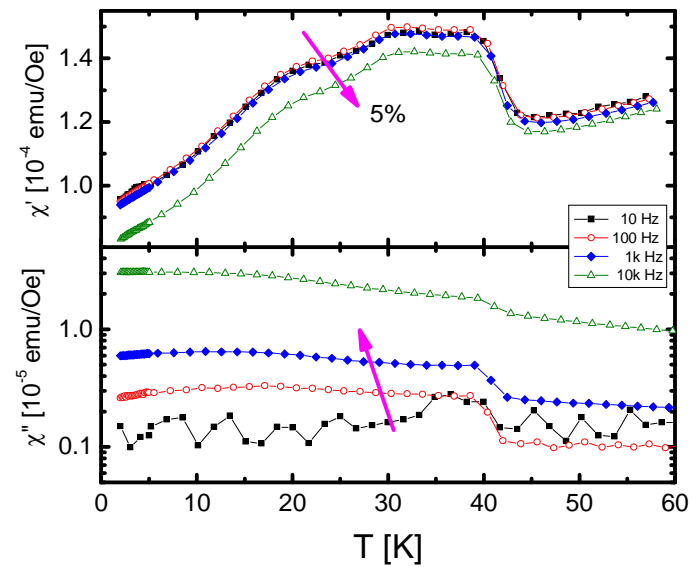


Figure V.19 : Mesures de susceptibilité pour $H_{1c} = 50$ mT pour le composé ternaire $\text{Li}_{0,25}\text{Eu}_{1,95}\text{C}_6$.

La fonction $\chi'(T)$ est affichée au voisinage des transitions magnétiques observées vers

a) les basses températures et b) les hautes températures.

B. Expérience

Le composé ternaire $\text{Li}_{0,25}\text{Eu}_{1,95}\text{C}_6$ a été mesuré par μSR sous champ nul (ZF- μSR) avec deux polarisations différentes.

C. Résultats

ZF- μSR

Des mesures en champ nul (ZF) et polarisation parallèle à la direction du faisceau ont été effectuées. Cette géométrie permet d'obtenir plus aisément des renseignements sur l'orientation des champs magnétiques internes. Comme dans le cas du binaire magnétique, l'expérience montre que, dans la phase magnétiquement ordonnée, la direction du champ magnétique interne sondé par les muons se trouve toujours dans le plan (*ab*). La Figure V.20 représente l'évolution temporelle de l'asymétrie à plusieurs températures.

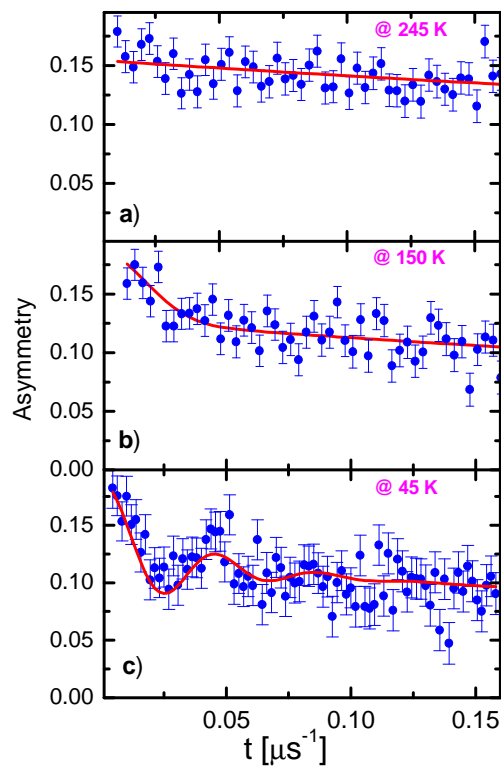


Figure V.20 : Mesures de l'asymétrie en configuration ZF à $T = 245, 150, 45 \text{ K}$ pour le composé ternaire $\text{Li}_{0,25}\text{Eu}_{1,95}\text{C}_6$.

Les données d'asymétrie ont été ajustées selon la fonction (13) et le tracé des paramètres ajustés en fonction de la température est présenté Figure V.21. Plusieurs caractéristiques intéressantes peuvent être soulignées :

a) la composante longitudinale diminue rapidement sous 240 K, montrant ainsi une première transition vers un état magnétiquement ordonné. Elle reste presque constante jusqu'à 50 K, où un deuxième phénomène de mise en ordre magnétique est observé. A partir de cette température (50 K), l'asymétrie diminue. Il s'agit d'un artefact : l'ordre magnétique sondé par les muons produit une relaxation trop rapide pour être détectée par le spectromètre, et par conséquent elle apparaît comme une « fraction manquante ». Enfin, on estime que 40 % du volume de l'échantillon demeure dans un état paramagnétique jusqu'aux très basses températures.

b) le taux de relaxation de la composante transverse σ_T peut être lié à la largeur de distribution du champ local B_μ en utilisant la formule $\sigma_T^2 = \gamma_\mu^2 \langle B_\mu^2 \rangle$. La Figure V.21.c montre que σ_T augmente légèrement lorsque la température descend sous 240 K puis reste raisonnablement constant.

c) un signal d'oscillation fortement amorti est détecté pour des températures comprises entre 15 et 50 K. Un ajustement numérique de la fréquence de précession permet d'estimer la valeur du champ magnétique interne $B_\mu = 170(10)$ mT environ.

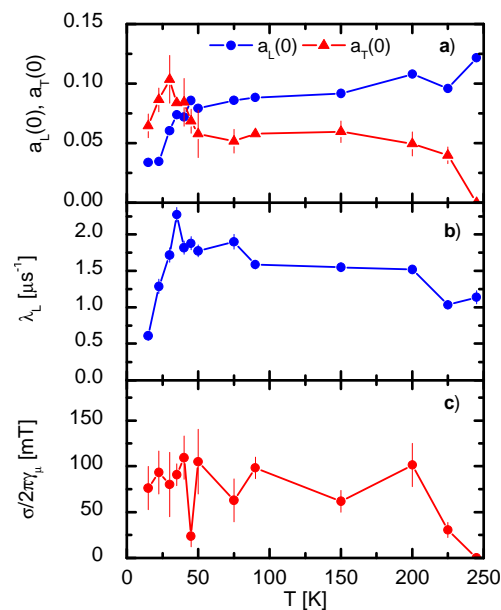


Figure V.21 : Evolution en température des paramètres d'ajustement numérique pour le composé $\text{Li}_{0,25}\text{Eu}_{1,95}\text{C}_6$.

III.3 Conclusion

Les mesures d'aimantation dc et ac montrent différents points intéressants. A partir d'un état paramagnétique à 300 K, le système montre une transition vers un état ferromagnétique à 225 K. Cette transition est due à une interaction ferromagnétique entre atomes d'euporium premiers voisins dans un même intervalle graphitique. Pour $T < 225$ K, l'aimantation décroît car, très probablement, des interactions antiferromagnétiques entre atomes d'euporium deuxièmes voisins s'exercent dans une même couche d'euporium (interactions intra-planaires). A plus basse température deux phénomènes apparaissent :

i) la présence d'une hystérèse dans l'aimantation ac et dc en température, qui se manifeste en-dessous d'une température dite de « freezing » à $T = 125$ K ;

ii) une seconde transition magnétique apparaît à 45 K. Il est à noter que la susceptibilité alternative montre une dépendance non négligeable avec la fréquence du signal de mesure en-dessous de cette température.

Ces deux dernières observations suggèrent la présence d'un régime de frustration des spins de l'euporium, comme dans le cas des verres de spin ou des clusters de verre de spin. Il est à noter que d'autres composés d'intercalation comme le composé de 2^{ème} stade graphite- CoCl_2 [108] ont montré un comportement similaire, avec des interactions magnétiques entre clusters de verre. L'intercalation de l'euporium et du lithium dans le graphite HOPG pourrait en effet générer des domaines d'une taille de quelques nanomètres.

En revanche, la spectroscopie de muons à champ nul montre des oscillations amorties entre 15 et 45 K. Or, les systèmes à verres de spin ne peuvent pas montrer d'oscillations cohérentes dans l'asymétrie. Toutefois, la présence des clusters magnétiquement ordonnés et de taille suffisante pour produire des oscillations très amorties est une image qui reste cohérente [109].

En conclusion, les mesures d'aimantation et de spectroscopie de muons semblent s'accorder sur un même modèle pour la compréhension de l'état magnétiquement ordonné de $\text{Li}_{0,25}\text{Eu}_{1,95}\text{C}_6$ et son évolution avec la température. Dans cette hypothèse, le composé devrait être vu comme constitué de clusters de dimensions nanométriques. A $T = 225$ K, dans chaque cluster apparaît un ordre ferromagnétique. Pour des températures plus basses, une interaction

de nature antiferromagnétique entre clusters devient importante et elle donne lieu un à un phénomène de « freezing » en-dessous de 125 K. Enfin, à $T = 45$ K, une corrélation ferromagnétique entre atomes d'euporium appartenant à des intervalles graphitiques différents dans un même cluster est en compétition avec une interaction antiferromagnétique inter-cluster déjà présente.

IV. Analyse par spectroscopie Mössbauer

Les mesures de spectrométrie Mössbauer de l'euporium (^{151}Eu) ont été réalisées par J. Litterst et M. Thede, à l'Institut de Physique des Matériaux Condensés à l'Université de Braunschweig en Allemagne.

IV.1 Principe de la spectroscopie Mössbauer

La spectrométrie Mössbauer, ou résonance gamma nucléaire, fut découverte par R. Mössbauer en 1958. Cette technique donne des renseignements locaux sur les noyaux sondés tels que l'état de valence élémentaire ou encore les champs magnétiques locaux des composés magnétiques.

L'effet Mössbauer est la possibilité de l'émission ou de l'absorption résonnante sans recul de rayonnement gamma, au cours de transitions nucléaires. Dans le cas d'atomes faiblement liés, l'effet de recul du noyau associé à l'émission ou à l'absorption d'un photon γ et l'élargissement du signal par effet Doppler associé au mouvement thermique des atomes diminuent très fortement la résonance nucléaire. Par conséquent, ce type de spectrométrie ne peut être mis en œuvre pratiquement que pour les solides où une fraction f des noyaux peut effectuer la transition nucléaire sans recul grâce aux liaisons rigides que les atomes correspondants échangent avec l'ensemble du réseau, et sans qu'il apparaisse de modification des états quantifiés de vibration du réseau [110,111]. En d'autres termes, les noyaux appartenant à cette fraction f ne doivent pas s'écarter de leur position et l'énergie transmise par le photon ne doit pas être dissipée par les vibrations du réseau.

Les photons γ émis par une source radioactive présentent une longueur d'onde unique, qui correspond à la transition caractéristique de l'isotope émetteur. Afin de générer une variation de cette longueur d'onde (correspondant à une énergie E_0), la source est mise en mouvement par rapport à l'échantillon à une vitesse variable, ce qui permet, par effet Doppler, de modifier l'énergie du rayonnement ($E_{\text{émise}}$) selon la relation :

$$E_{\text{émise}} = E_0 \left(1 + \frac{v}{c} \right) \quad (14)$$

où c est la vitesse de la lumière et v , la vitesse de déplacement de la source par rapport à l'échantillon.

Les vitesses de déplacement de la source atteignent généralement quelques dizaines de mm/s (dans notre cas, $v_{\max} = 20$ mm/s). Les variations relatives d'énergie du faisceau incident par rapport à l'énergie E_0 restent par conséquent très faibles. D'autre part, l'analyse porte sur de très faibles perturbations des niveaux nucléaires du noyau, engendrées par les champs électriques et magnétiques produits par l'environnement du noyau : on les appelle interactions hyperfines. Trois types de phénomène peuvent se produire :

- l'interaction monopolaire électrique ;
- l'interaction quadripolaire électrique ;
- l'interaction dipolaire magnétique.

A. Interaction monopolaire électrique

Les interactions monopolaires électriques, liées aux effets de taille, fournissent directement des renseignements sur la valence de l'élément sondé. Il s'agit d'un déplacement des raies d'absorption sur le spectre Mössbauer, appelé *déplacement isomérique* δ , qui caractérise ces effets de taille (Figure V.22.a). La variation du volume nucléaire entre l'état excité (n) et l'état fondamental (f) en constitue l'origine.

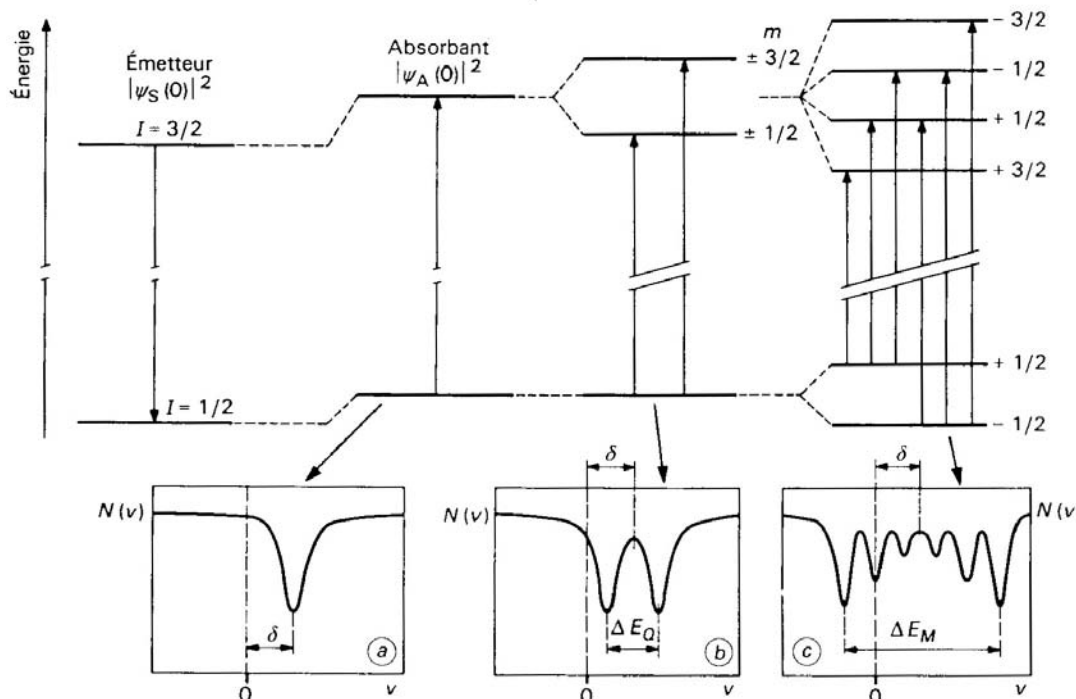


Figure V.22 : Influence des interactions hyperfines sur les niveaux d'énergie nucléaire de l'atome absorbeur et sur le spectre Mössbauer correspondant.

C'est l'interaction entre la distribution de charge nucléaire (Ze) supposée sphérique (de rayon moyen R) et la densité de charge électronique ($\rho_e = -e |\Psi(0)|^2$, densité de charge électronique à l'origine) contenue dans le volume nucléaire. Cette interaction translate les niveaux nucléaires fondamentaux et excités de quantités ΔE . Il en résulte une variation d'énergie du photon γ tel que :

$$\Delta E = \frac{Ze^2}{5\epsilon_0} |\Psi(0)|^2 \left(\frac{\Delta R}{R} \right) R^2 \quad (15)$$

où ΔR représente la variation de volume engendrée par la transition ($\Delta R = R_n - R_f$) et ϵ_0 , la permittivité du vide.

Si les environnements électroniques des noyaux émetteurs de la source et ceux de l'absorbant sont différents, la raie d'absorption est alors décalée par rapport à la raie d'émission d'une quantité :

$$\delta = \frac{Ze^2}{5\epsilon_0} \left[|\Psi(0)|_a^2 - |\Psi(0)|_s^2 \right] \left(\frac{\Delta R}{R} \right) R^2 \quad (16)$$

Pratiquement, ce déplacement fournit directement la valence de l'atome sondé. Une table des différents déplacements correspondants aux états de valence de l'euporium ainsi qu'un spectre de l'euporium sont rassemblés sur la Figure V.23 [111]. On constate que l'on peut ainsi aisément différencier un état de valence +3 de l'euporium d'un état de valence +2. Le déplacement est exprimé en mm/s, correspondant à la vitesse de déplacement de la source par rapport à l'échantillon.

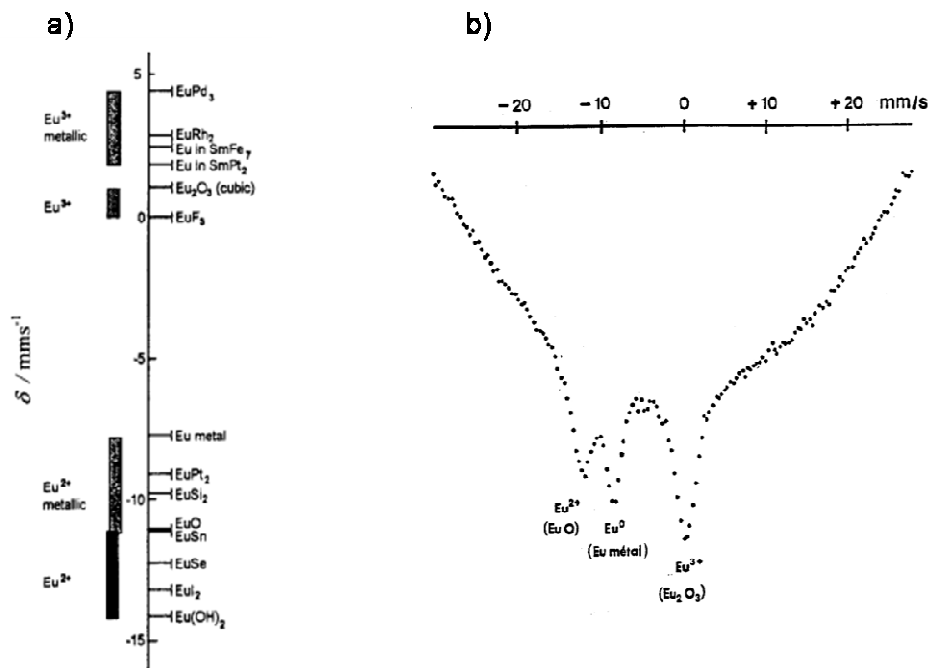


Figure V.23 : (a) Déplacements isomériques de ^{151}Eu en fonction de son degré d'oxydation [111] (origine arbitraire : δ de EuF_3) et (b) spectre typique de l'euporium à la température ambiante.

B. Interaction quadripolaire électrique

Cette interaction provient de la dissymétrie de la distribution de charges entourant le noyau. Cette asymétrie peut provenir de celle de la distribution de charges électroniques de la couche de valence de l'atome ou de l'asymétrie de la distribution de charges extérieures à l'atome. Ceci résulte en un gradient de champ électrique (gce) défini par :

$$V_{ij} = \frac{\partial^2 V}{\partial \ell x_i \partial \ell x_j} \quad (17)$$

où V est le potentiel électrique créée au noyau par la distribution de charges, x_i et x_j sont les directions x, y ou z.

L'interaction du gradient de champ électrique avec le moment quadripolaire électrique Q est appelée interaction quadripolaire électrique. Cette interaction engendre une levée partielle de la dégénérescence des niveaux nucléaires. Sur le spectre, elle se traduit par un éclatement de la raie en deux raies (Figure V.22.b) d'égale intensité dans le cas d'une poudre. L'écart entre ces deux raies est la séparation quadripolaire définie par :

$$\Delta E_Q = \frac{eQV_{zz}}{2} \left(1 + \frac{\eta^2}{3} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (18)$$

où V_{zz} est la composante du gce suivant son axe principal Oz, et η est un paramètre d'asymétrie du gradient de champ.

Cette interaction est aussi appelée effet de forme du noyau. Elle reflète la symétrie de l'environnement et la structure locale dans le voisinage de l'atome Mössbauer.

C. Interaction dipolaire magnétique

Cette interaction est due à l'induction magnétique B créée dans le noyau par son environnement électronique. Elle est appelée interaction magnétique hyperfine (B_{hf}) à laquelle peut s'ajouter une induction magnétique extérieure (B_{app}). L'induction totale est aussi nommée induction magnétique effective (B_{eff}). L'interaction de cette induction B avec le moment magnétique nucléaire est appelée interaction dipolaire magnétique. Pour un état de spin $I > 0$, elle lève complètement la dégénérescence du niveau nucléaire par effet Zeeman avec des variations d'énergie ΔE_M selon :

$$\Delta E_M = -\mu \cdot B = -g_I \mu_N B m_I \quad (19)$$

avec g_I le facteur de Landé nucléaire (qui dépend de I), μ_N le magnéton nucléaire et m_I la composante du vecteur spin I suivant la direction de l'induction.

Comme l'éclatement des raies spectrales est directement proportionnel à l'induction magnétique au noyau, la spectrométrie Mössbauer fournit une mesure de cette induction B (Figure V.22.c). Les données obtenues à partir de cette interaction peuvent être également utilisées pour étudier l'ordre magnétique et la structure de systèmes magnétiquement ordonnés.

Dans le cas général, les trois types d'interaction agissent simultanément sur le noyau. Les schémas des niveaux nucléaires et les intensités relatives des raies sont alors déterminés par la résolution d'un hamiltonien total. Cette résolution, complexe, est généralement effectuée par ordinateur.

IV.2 Expériences

La source mise en œuvre pour ces expériences de spectrométrie Mössbauer est une source de SmF_3 avec une activité d'environ 3,1 GBq. Le ^{151}Sm se transforme par désintégration β en ^{151}Eu (Figure V.24) avec un temps de demi-vie de 90 ans. Seulement 2 % du cœur passe au niveau d'énergie 7/2 avec une demi-vie de 9,5 ns pour retourner au niveau 5/2. Ce sont les photons alors réémis qui sont ensuite détectés par spectrométrie Mössbauer.

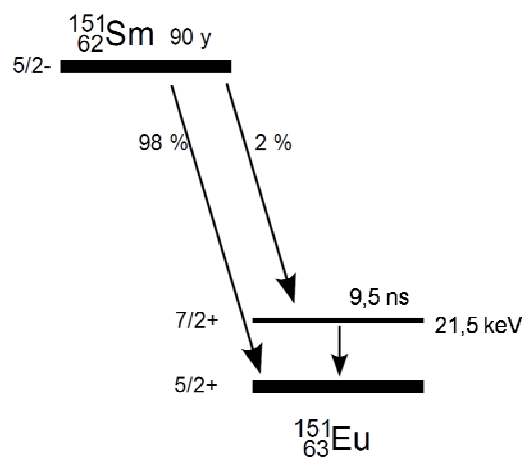


Figure V.24 : Diagramme énergétique schématique de la source employée.

Le spectromètre Mössbauer (équipé d'un accélérateur Doppler) a été utilisé dans sa géométrie de transmission standard, la dépendance énergétique Mössbauer est détectée par modulation de l'énergie γ émise par effet Doppler par la source. Un scintillateur NaI a été utilisé pour la détection des quanta gamma. À l'aide d'un cryostat variable exploitant N_2 ou ^4He , il est possible de travailler dans une plage de températures de 2 K à 300 K. Le gaz cryogénique est également utilisé pour la thermalisation de l'échantillon et comme gaz protecteur.

Les échantillons sondés sont découpés et clivés en boîte à gants afin d'obtenir un nombre suffisant de pièces de faible épaisseur pour couvrir totalement une surface donnée. Ce puzzle est collé à l'aide de graisse Apiezon N® dans une capsule en mylar aluminisé scellée sous argon. Un disque de tantale de diamètre 28 mm et de 0,1 mm d'épaisseur percé en son

centre est ajouté autour de la surface comblée par l'échantillon afin qu'aucun rayonnement ne soit transmis directement au détecteur sans passer à travers l'échantillon. L'ensemble a été fixé dans un cadre de cuivre pour l'installation dans la chambre du cryostat.

IV.3 Spectres Mössbauer de $\text{Li}_{0,25}\text{Eu}_{1,95}\text{C}_6$

La phase α du système graphite-lithium-europium a été étudiée par spectrométrie Mössbauer de l'euporium ^{151}Eu dans une gamme de températures comprises entre 5 K et 300 K. L'avantage de la spectrométrie Mössbauer réside notamment dans la possibilité de modéliser les interactions magnétiques hyperfines locales ressenties par les noyaux d'euporium. Afin d'appréhender le magnétisme complexe de la phase α , les informations issues de ces expériences doivent évidemment être comparées à celles obtenues par mesures d'aimantation [49], de susceptibilité (Figure V.17) et de spectroscopie μSR .

Tous les spectres enregistrés pour le composé $\text{Li}_{0,25}\text{Eu}_{1,95}\text{C}_6$ sont donnés en Annexe 5. Toutefois, quelques-uns judicieusement sélectionnés en fonction de températures remarquables sont présentés Figure V.25.

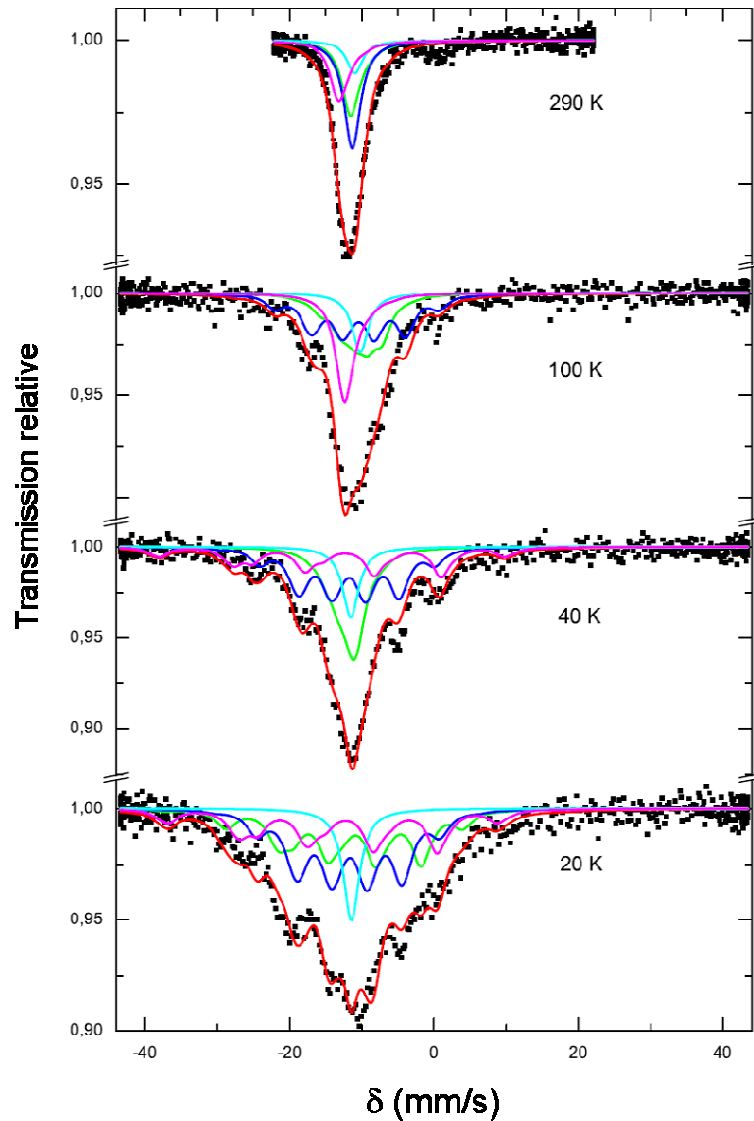


Figure V.25 : Spectres Mössbauer de ^{151}Eu de la phase α .

— spectre expérimental ; — spectre modélisé
 — site 1 ; — site 2 ; — site 3 ; — site 4.

Ces spectres ont pu être modélisés par le biais de 4 contributions distinctes qui évoluent avec la diminution de la température de 290 K à 20 K. Ces contributions spectrales sont assimilées à l'existence de 4 environnements distincts autour des ions europium divalents. Ces environnements sont notamment à l'origine d'interactions magnétiques différentes (champs magnétiques hyperfins) qui correspondent aux contributions dénommées par la suite : site 1, 2, 3 et 4.

A 290 K, le spectre expérimental peut être modélisé sur la base de 4 singulets qui traduisent un état exclusivement paramagnétique. Puis, au cours du refroidissement, les

interactions magnétiques hyperfines se manifestent par des modulations visibles pour les contributions individuelles « site 1 » (à 100 K), « site 2 » (40 K) puis « site 3 » (20 K) respectivement. Il apparaît en revanche que la contribution « site 4 » n'est jamais modifiée quelle que soit la température, ce qui signifie que cette dernière est attribuable à un environnement qui reste paramagnétique dans toute la zone de températures sondées.

A l'aide de modèles numériques adéquats (hamiltoniens), il a également été possible de quantifier d'une part l'intensité des différents champs magnétiques hyperfins, et d'autre part d'estimer la fraction d'échantillon correspondant aux trois interactions magnétiques détectées. La variation des différents champs magnétiques hyperfins en fonction de la température est tracée Figure V.26. Tous ces champs sont orientés dans le plan *ab*, conformément à ce qui est observé par spectroscopie μ SR.

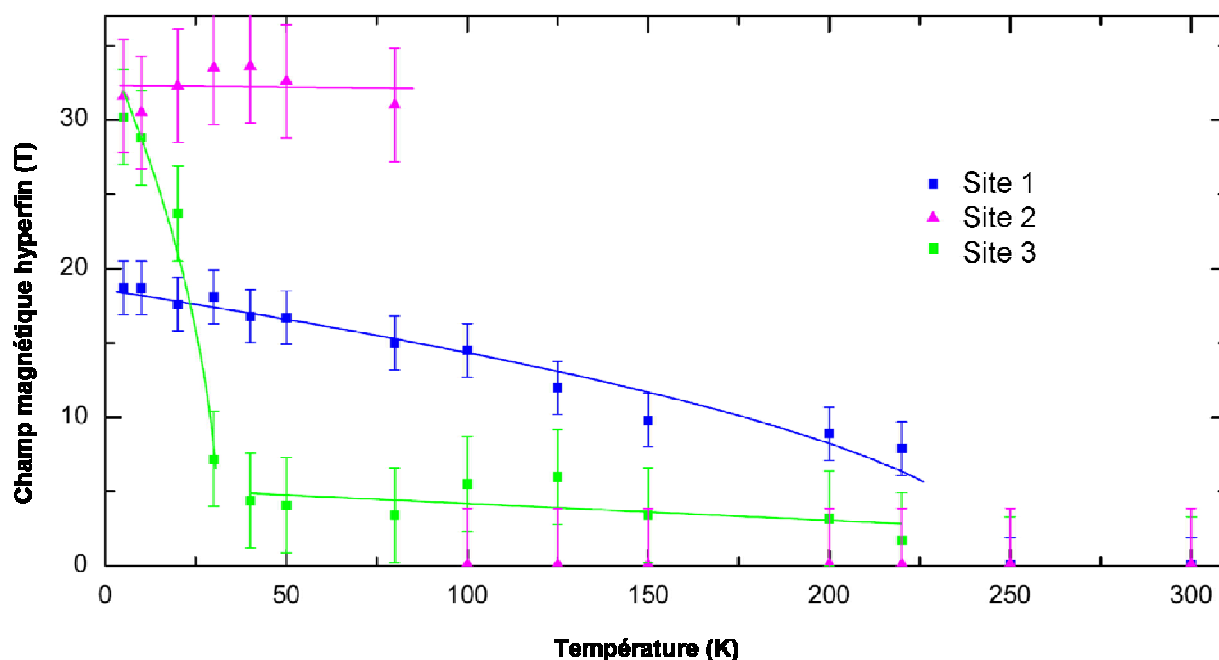


Figure V.26 : Variation des champs magnétiques hyperfins du composé ternaire en fonction de la température

— site 1 ; — site 2 ; — site 3.

La première transition magnétique apparaît à environ 225 K. Elle correspond à une mise en ordre magnétique déjà observée lors de mesures de susceptibilité [49], pour laquelle le champ hyperfin est faible pour des noyaux d'euprium ($H = 13$ T) et représente 36 ± 4 %

du composé. Cette mise en ordre est liée à un ordre ferromagnétique (J1) entre plans d'euporium distants de 314 pm et séparés par un plan central de faible concentration.

La diminution de la susceptibilité magnétique en-dessous de 200 K (Figure V.17) a été interprétée comme la manifestation d'interactions antiferromagnétiques, sans transition du second ordre. La spectrométrie Mössbauer confirme qu'il n'y pas de mise en ordre magnétique à cette température. Par ailleurs, ces dernières mesures tendent à attribuer la rupture de pente observée vers 110 K sur la courbe $\chi = f(T)$ à une réorientation des spins de l'euporium.

En revanche, une seconde transition est observée à environ 125K (site 2) pour une fraction de 12 ± 3 %, avec un champ magnétique hyperfin typique pour l'euporium (31 T). Elle pourrait être associée à des interactions magnétiques pour lesquelles le couplage s'exercerait cette fois au sein d'un même plan d'euporium (noté J2) ou entre euporium en inclusion qui au total ne dépassent pas 12% de l'échantillon. En effet l'euporium métallique présente un ordre antiferromagnétique au dessous de 90 K environ [112, 113, 114].

Une troisième transition a été mise en évidence vers 45 K (site 3) concernant 30 ± 4 % de l'échantillon. Elle pourrait concerner des interactions ferromagnétiques (J3) entre les plans d'euporium distants de 489 pm et séparés par un feuillet de graphène (J3).

Enfin, il résulte de ces mesures qu'une fraction de 22 ± 3 % de l'échantillon reste paramagnétique dans toute la gamme de températures étudiée, ce qui peut être attribué à la présence d'ions euporium isolés dans la matrice que représente le reste de l'échantillon.

Un modèle schématique rendant compte de ces hypothèses est présenté Figure V.27. Cette interprétation qualitative devra être renforcée par des mesures complémentaires telles des mesures de chaleur spécifique à froid, notamment afin de s'assurer que les transitions considérées dans ce modèle sont bien des transitions de second ordre.

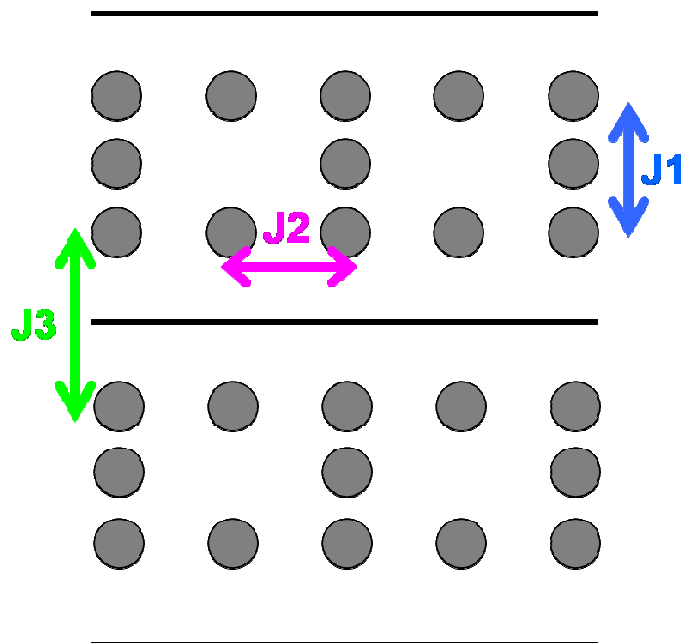


Figure V.27 : Modèle d'interactions magnétiques qui tient compte du nouvel empilement suivant l'axe \bar{c} pour $\text{Li}_{0,25}\text{Eu}_{1,95}\text{C}_6$.

IV.4 Conclusion

Les composés du système G-Li-Ca ont dans un premier temps été étudiés par μSR dans le but d'affiner les connaissances relatives à leurs propriétés supraconductrices. Les grandeurs issues de ces travaux peuvent être retrouvées dans le Tableau 2 de la page 158.

Par ailleurs, le magnétisme des composés d'intercalation du graphite contenant de l'euporium s'avère de haut intérêt, d'une part du fait du caractère divalent de l'euporium inséré, d'autre part au regard du magnétisme complexe du composé ternaire $\text{Li}_{0,25}\text{Eu}_{1,95}\text{C}_4$.

Bien que déjà connu et étudié, le graphite d'euporium EuC_6 synthétisé par voie solide liquide a fait l'objet d'une étude par spectroscopie μSR . A l'aide de cette investigation en volume de l'échantillon, il a été possible de confirmer dans le cas d'un échantillon inséré à cœur comportant toutefois des hétérogénéités chimiques de lithium, une mise en ordre antiferromagnétique sous une température de Néel de 40 K.

Dans le cas du ternaire, les résultats obtenus par spectrométrie Mössbauer combinés à ceux issus de la μSR ainsi qu'à ceux des mesures de susceptibilité magnétique alternative ont permis d'appréhender plus avant les interactions magnétiques se manifestant dans ce CIG. La comparaison des interprétations nées de ces différentes mesures est résumée dans la Figure V.28. Malheureusement, au regard de certaines données (notamment dans la région 125 K – 225 K), la méconnaissance de la structure du composé ne permet pas d'interpréter au mieux

les données obtenues par spectrométrie Mössbauer pour les corréler parfaitement à celles obtenues par μ SR.

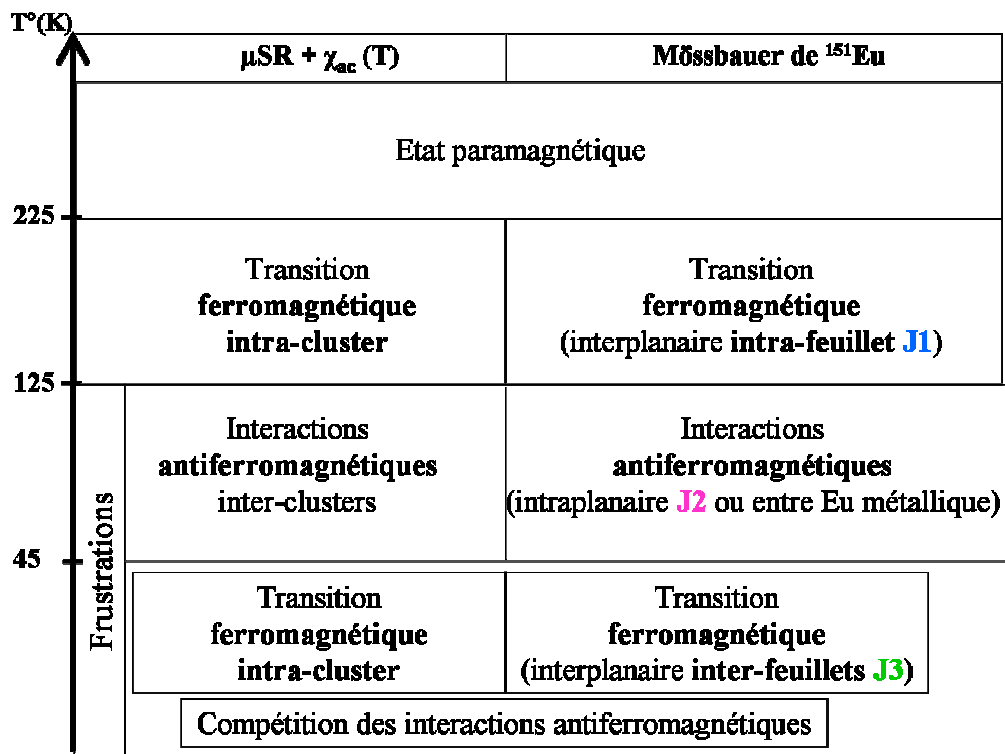


Figure V.28 : Présentation analytique comparative des interprétations issues des analyses par μ SR, susceptibilité magnétique alternative et spectrométrie Mössbauer.

Conclusion générale

Ce travail a été réalisé au sein de l'équipe « Matériaux Carbonés » (département Chimie et Physique des Solides et des Surfaces) de l'Institut Jean Lamour, nouvel institut des matériaux au cœur de Nancy, qui ambitionne d'apparaître comme LE centre de recherche sur les matériaux en Lorraine.

Les travaux qui ont été réalisés au cours de cette thèse s'inscrivent dans la continuité d'études initiées par S. Pruvost et poursuivies par N. Emery. Ils portent sur la synthèse de Composés d'Intercalation du Graphite (CIG) avec des donneurs d'électrons (métaux) par le biais d'une voie de synthèse maintenant développée au laboratoire depuis plus d'une décennie, dite « solide-liquide ». Par cette dernière, le réseau hôte graphitique est amené à réagir avec un alliage fondu à base de lithium associé à un tiers élément qui éprouve des difficultés à s'insérer seul (baryum, calcium ou europium jusqu'à présent). Cette méthode a permis de préparer des échantillons de grande qualité possédant pour certains des propriétés physiques remarquables, notamment de supraconductivité, ce qui a redynamisé la recherche scientifique dans ce domaine sur la scène internationale, menant à de nombreux travaux de pointe à la frontière de la chimie et de la physique des matériaux.

Au cours de ces dix dernières années, les travaux menés ont clairement montré le double rôle du lithium en tant que vecteur d'intercalation. Il permet d'une part l'abaissement des températures de réaction d'où une intercalation se déroulant sans risque de carburation. D'autre part, il a été démontré que pour les alliages Li-Ca et Li-Eu, les atomes de lithium s'inséraient en premier, fournissant un travail de pré-écartement des feuillets autorisant l'intercalation ultérieure des atomes de tiers-éléments, menant ainsi à des composés ternaires voire même binaires CaC_6 et EuC_6 dans le cas d'une substitution totale des atomes de lithium.

La recherche conduite au cours de cette thèse a d'abord eu pour vocation la compréhension et l'affinement des grandeurs associées au caractère supraconducteur des composés CaC_6 et $\text{Li}_3\text{Ca}_2\text{C}_6$. Pour ce faire, des investigations ont été menées par spectroscopie de spin du muon

et ont conduit entre autre aux mesures des profondeurs de pénétration λ et de gap supraconducteur Δ de ces CIG. La présence de lithium dans la couche insérée de $\text{Li}_3\text{Ca}_2\text{C}_6$ mène également à l'apparition de défauts chimiques et structuraux qui ont une influence sur la supraconductivité de ce composé. La détermination du groupe d'espace de $\text{Li}_3\text{Ca}_2\text{C}_6$ pourrait permettre de franchir un écueil supplémentaire dans la compréhension de la supraconductivité de ces matériaux bidimensionnels.

Par ailleurs, le cœur des travaux présentés dans ce manuscrit porte sur l'apport de nouvelles données relatives aux composés du système graphite-lithium-europium pour lequel un nombre conséquent de synthèses a été réalisé. Ce travail d'élaboration, essentiel pour un chimiste du solide, s'est accompagné d'une étude par calorimétrie différentielle à balayage d'alliages lithium-europium dans le but de collecter quelques données diagrammatiques. Il a ainsi été possible de souligner l'existence d'un facteur cinétique déterminant intervenant lors de la synthèse de CIG à base d'europlum dans les alliages fondus Li-Eu, lié à la faible solubilité de l'europlum solide dans le lithium liquide. Malgré cette difficulté expérimentale, plusieurs composés binaires et ternaires à base d'europlum ont pu être synthétisés et caractérisés dans la suite du travail.

Le graphiture d'europlum EuC_6 a ainsi été au centre d'un travail systématique de synthèse et de caractérisation *ex situ* par diffraction des rayons X à l'aide de plusieurs montages goniométriques, qui a mené à la détermination du mécanisme réactionnel autorisant l'intercalation à cœur de l'europlum au sein des échantillons de pyrographite. La séquence réactionnelle mise en évidence semble très similaire à celle conduisant à l'obtention de CaC_6 avec toutefois une différence majeure. En effet l'intercalation du calcium se fait de façon séquencée et surtout consécutive à celle du lithium, alors que l'insertion de l'europlum s'opère de façon coopérative avec le lithium, ne menant par exemple à aucun moment au seul composé LiC_6 . Cette étude souligne en outre qu'aucun composé ternaire n'est formé en cours de synthèse, ce dernier ne constituant donc pas un intermédiaire réactionnel mais bien un autre CIG du système, stable pour d'autres conditions expérimentales. L'optimisation des conditions de synthèse de EuC_6 a été extraite de cette étude ($\text{Li/Eu} = 2,5$; $T = 300^\circ\text{C}$) et les échantillons insérés à cœur ainsi préparés ont permis la détermination structurale complète du binaire ($P6_3/mmc$; $a = 430$ pm, $c = 974$ pm).

Un autre large volet de ce travail de thèse a porté sur la préparation et la caractérisation chimique et structurale d'une phase ternaire α graphite-lithium-europium, obtenue à l'état pur ou en mélange avec d'autres composés pour de nombreux couples composition-température. Les efforts entrepris au cours de ces recherches ont permis de préciser les conditions optimales de préparation définies par $\text{Li}/\text{Eu} = 3$; $T = 400^\circ\text{C}$. Le composé ainsi isolé a fait l'objet d'analyses par faisceau d'ions à la microsonde nucléaire, en collaboration avec Pascal BERGER (LEEL, CEA Saclay). Cet outil puissant permet la détermination simultanée et non destructive de la composition latérale et en profondeur d'échantillons massifs contenant à la fois des éléments lourds (Eu) et légers (C, Li). La composition de la phase α a été extraite de ces mesures, menant à la formule $\text{Li}_{0,25}\text{Eu}_{1,95}\text{C}_6$, utilisée par la suite pour affiner le profil unidimensionnel de densité électronique du CIG. La séquence d'empilement de ce dernier s'accorde sur l'existence d'un insérat pentacouche Li-Eu-Eu-Eu-Li entre feuillets de graphène distants de 800 pm environ. Malgré la variété des techniques d'investigations structurales mises en œuvre (DRX poudre, $hk0$, cristal tournant, neutrons), l'organisation bidimensionnelle de l'insérat reste à l'heure actuelle indéterminée.

Les propriétés magnétiques des composés contenant de l'euporium ont été étudiées par spectroscopie de spin de muons (en collaboration avec Gianrico LAMURA, CNR-SPIN, Gênes) et par spectrométrie Mössbauer (^{151}Eu) en collaboration avec J. LITTERST (Université de Braunschweig). Si l'étude du ternaire $\text{Li}_{0,25}\text{Eu}_{1,95}\text{C}_6$ au magnétisme complexe mis en évidence par Emery est clairement du plus haut intérêt, celle du binaire EuC_6 se justifie par le fait que les seules études menées dans les années 80 (mise en évidence d'un ordre antiferromagnétique au-dessous de $T_N = 40$ K et d'un comportement métamagnétique) ont été réalisées sur des échantillons préparés par une autre voie de synthèse et ainsi pas toujours intercalés à cœur.

Pour EuC_6 , la spectroscopie de spin de muons a essentiellement permis de mettre en évidence l'existence d'une mise en ordre magnétique en-dessous de 40 K. Toutefois, cette transition semble ne concerner que 60 % de l'échantillon obtenu par voie solide-liquide. Par conséquent, une fraction paramagnétique subsiste, dont une partie est liée à la présence de filons de lithium dans l'échantillon mis en évidence par microsonde nucléaire.

Dans le cas du ternaire $\text{Li}_{0,25}\text{Eu}_{1,95}\text{C}_6$, il a non seulement été possible de confirmer les mesures magnétiques menées par Emery, mais également d'aller plus loin dans la

compréhension du magnétisme complexe de cette phase. La complémentarité de la spectroscopie μ SR et des mesures Mössbauer a montré que les champs magnétiques internes se manifestent dans le plan ab du ternaire. Une transition ferromagnétique intra-cluster a été mise en évidence à 225 K. Pour des températures plus basses, une interaction de nature antiferromagnétique, probablement entre clusters, devient importante et donne lieu à un phénomène de frustration en-dessous de 125 K. Enfin, à $T = 45$ K, apparaît une corrélation ferromagnétique entre atomes d'euporium appartenant à des intervalles graphitiques différents devient dominante. Toutefois, il s'avère difficile de distinguer si cette dernière interaction s'exerce de façon inter- et/ou intra-clusters.

Une meilleure connaissance de la structure tridimensionnelle de $\text{Li}_{0,25}\text{Eu}_{1,95}\text{C}_6$ est évidemment une clé manquante à la résolution complète de cette phase magnétique complexe.

Enfin, cette thèse a servi de cadre à une campagne exploratoire visant à synthétiser des composés binaires insérés à cœur, graphite-magnésium ou graphite-ytterbium notamment. Des composés ternaires originaux ont également été visés. Dans tous les cas, la voie solide-liquide n'a pas permis la préparation de ces CIG, que ce soit en utilisant le lithium ou bien un autre alcalin comme vecteur d'intercalation. Malgré tout, l'exploration de ces systèmes reste à poursuivre. L'étude préliminaire de systèmes quaternaires a également été conduite mais n'a pas mené à l'obtention de nouveaux composés d'intercalation du graphite qui restent donc encore à découvrir...

Annexes

Annexe 1 : Etude par diffraction des rayons X des composés d'intercalation du graphite

Les échantillons synthétisés dans ce travail ont été obtenus à partir de plaquettes de pyrographite. Ce graphite particulier, très fortement orienté, conduit à des échantillons dont les cristallites ont les axes \vec{c} parallèles entre eux à quelques degrés près tandis que les axes \vec{a} et \vec{b} sont orientés aléatoirement. Grâce à cette particularité texturale, l'échantillon se comporte comme un monocristal selon l'axe \vec{c} (direction perpendiculaire aux plans de graphène) et comme une poudre dans les directions parallèles aux plans de graphène. Cette particularité permet d'étudier séparément les familles de réflexions $00l$, $hk0$ et hkl .

Pour effectuer ces analyses, nous disposons au laboratoire de deux diffractomètres à anticathode de molybdène ($\lambda_{\text{MoK}\alpha 1} = 70,926 \text{ pm}$) adaptés à l'étude des composés lamellaires. Le premier montage est un diffractomètre à compteur classique (θ , 2θ). Le second est constitué d'un générateur à anode tournante associé à un dispositif permettant entre autre de réaliser des clichés par la méthode du « cristal tournant » sur ces échantillons particuliers.

I. Enregistrement des diffractogrammes $00l$ et $hk0$

Ces enregistrements sont obtenus à l'aide du diffractomètre classique (θ , 2θ). Le faisceau de rayons X issu de l'anticathode de molybdène traverse un monochromateur à lame de quartz, permettant ainsi de sélectionner uniquement le rayonnement $\text{K}_{\alpha 1}$. Pour cela, l'échantillon est placé au centre de la platine goniométrique sur un porte-échantillon à berceau. Lors de l'enregistrement, le porte-échantillon placé sur l'axe goniométrique tourne d'un angle θ pendant que le compteur tourne simultanément autour de l'axe goniométrique d'un angle 2θ . La source quant à elle reste fixe. Lorsqu'un nœud du réseau réciproque traverse la sphère d'Ewald, la famille de plans (hkl) correspondante est en position de diffraction. La distance réticulaire d_{hkl} qui caractérise cette famille de plans est obtenue à l'aide de la loi de Bragg :

$$\sin \theta = \frac{\lambda}{2d_{hkl}}$$

où θ est l'angle de Bragg et λ est la longueur d'onde du rayonnement utilisé.

Pour étudier les réflexions $00l$, il suffit de placer l'échantillon de sorte que son axe \vec{c} coïncide avec la bissectrice de l'angle formé par le compteur et la source (Figure 1). Ainsi, lorsqu'un nœud $00l$ du réseau réciproque traverse la sphère d'Ewald, la réflexion correspondante située à l'angle θ est en position de diffraction et est donc observée. Le diffractogramme $00l$ est alors enregistré en balayant l'ensemble des angles θ . Le montage est ici employé en réflexion.

Le même montage est employé pour enregistrer le diffractogramme $hk0$, moyennant une rotation de l'échantillon de 90° (Figure 2). Dans ce cas, le montage est utilisé en transmission. Comme précédemment, l'enregistrement est effectué en balayant l'ensemble des valeurs de θ . L'étude du diffractogramme $hk0$ apporte des informations concernant l'organisation bidimensionnelle de l'insérat et fournit notamment, la maille plane de l'échantillon.

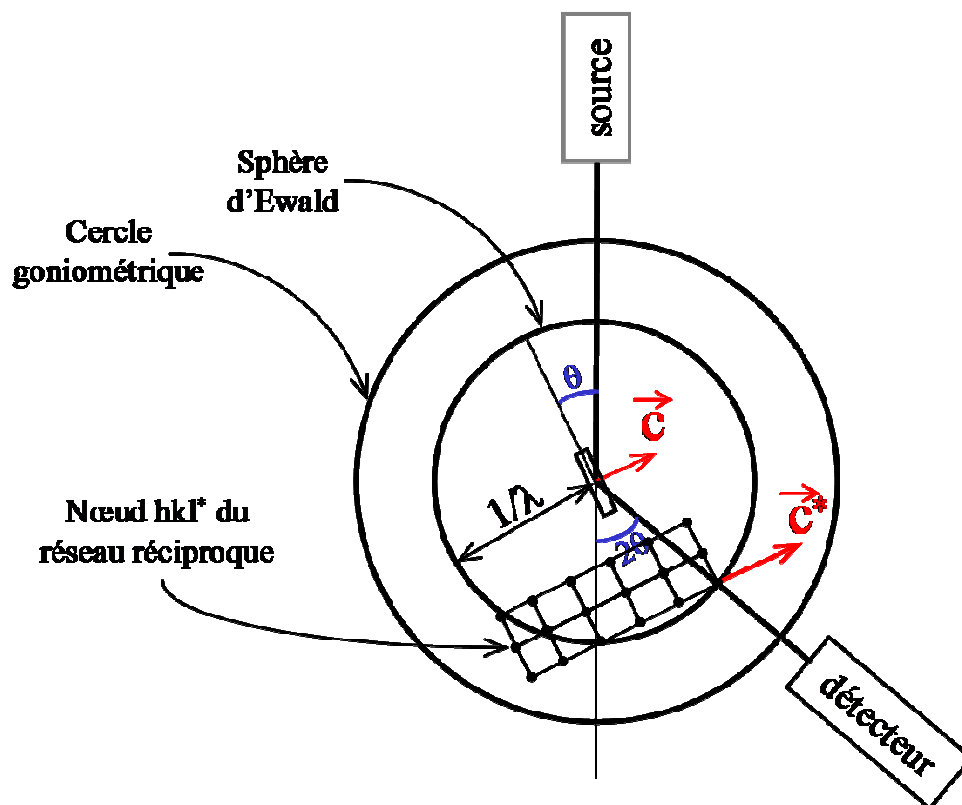
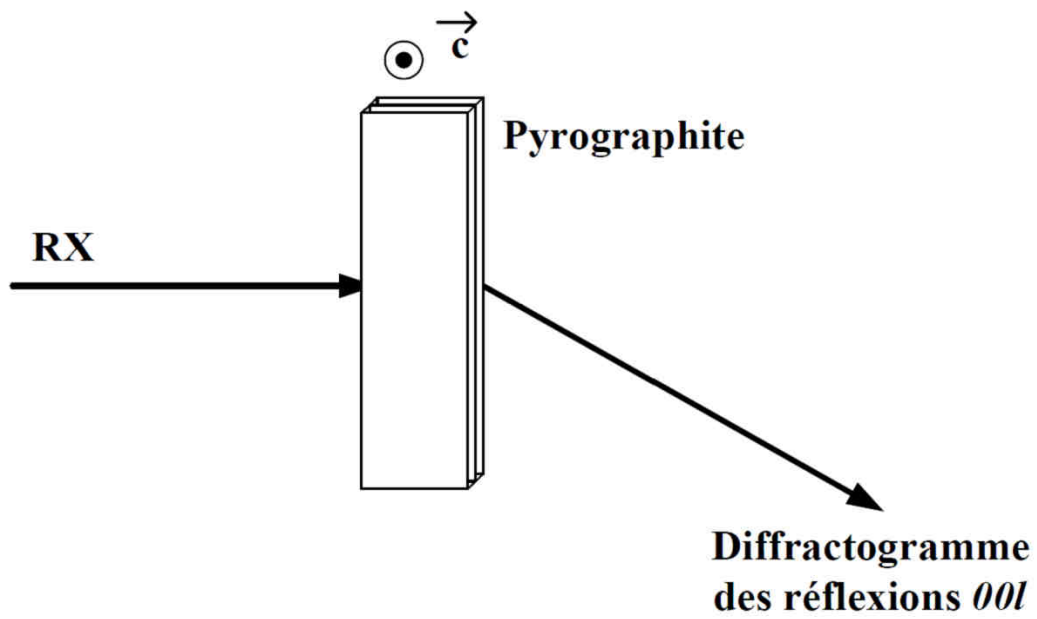


Figure 1 : Dispositif employé pour enregistrer le diffractogramme $00l$.

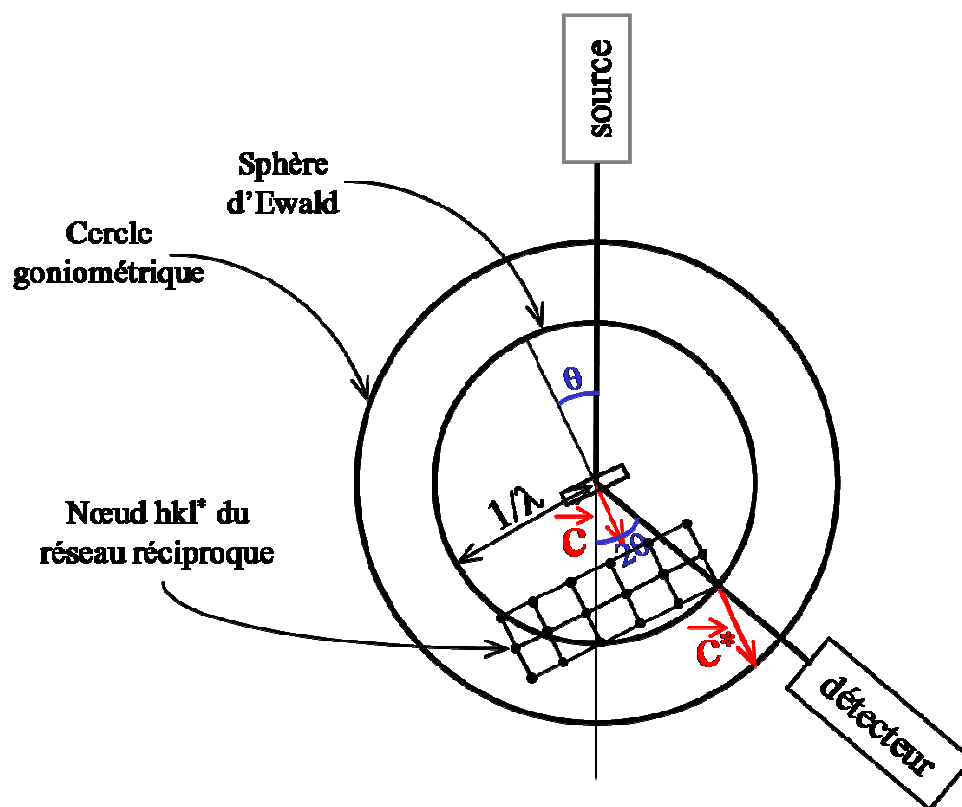
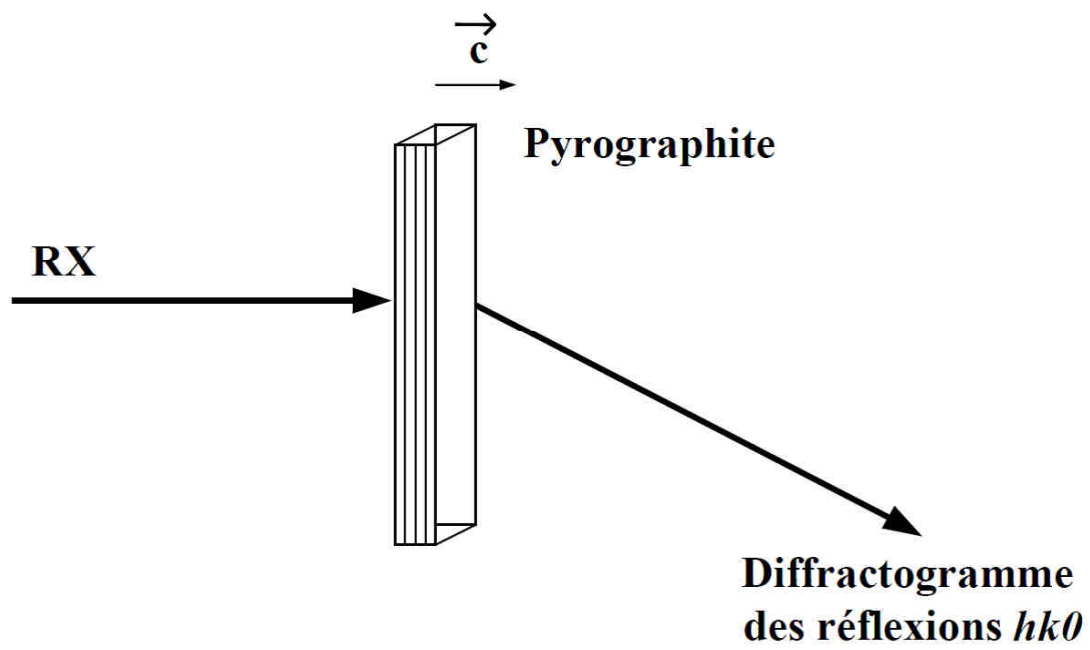


Figure 2 : Dispositif permettant d'enregistrer les réflexions $hk0$.

II. La méthode du « cristal tournant »

Cette méthode consiste à placer un échantillon dans le faisceau incident avec l'axe de rotation perpendiculaire au faisceau (Figure 3). De cette façon, en faisant tourner l'échantillon autour de cet axe, les nœuds du réseau réciproque viennent couper la sphère d'Ewald et faire apparaître les taches de diffractions correspondantes sur le film photographique placé à une distance donnée de l'échantillon. Les strates $hk0$ et $hk1$ sont aisément identifiables et permettent de déterminer l'ordre le long de l'axe \vec{c} , en rapport avec la période d'identité I_c du composé. Selon les cas, la structure cristallographique pourra ou non être totalement résolue.

Pratiquement, le dispositif disponible au laboratoire est constitué d'un générateur à anode tournante fournissant un rayonnement monochromatique de longueur d'onde $\lambda = 70,926$ pm (longueur d'onde de la raie $K_{\alpha 1}$ du molybdène, isolée à l'aide d'un monochromateur à lame de quartz). L'emploi d'un tel générateur se justifie par la nécessité de traverser l'échantillon. Dans le cas d'un monocristal, une rotation autour d'un des axes cristallographiques de l'échantillon est évidemment nécessaire, mais dans le cas particulier des composés d'intercalation du graphite préparés à partir de pyrographite, il suffit en fait de placer l'échantillon de telle sorte que l'axe \vec{c} des cristallites soit perpendiculaire au faisceau incident. En effet, l'ensemble des axes \vec{c} étant parallèles entre eux et les axes \vec{a} et \vec{b} étant distribués aléatoirement dans le plan perpendiculaire, il n'est plus nécessaire de faire tourner l'échantillon car cette distribution particulière remplace la rotation.

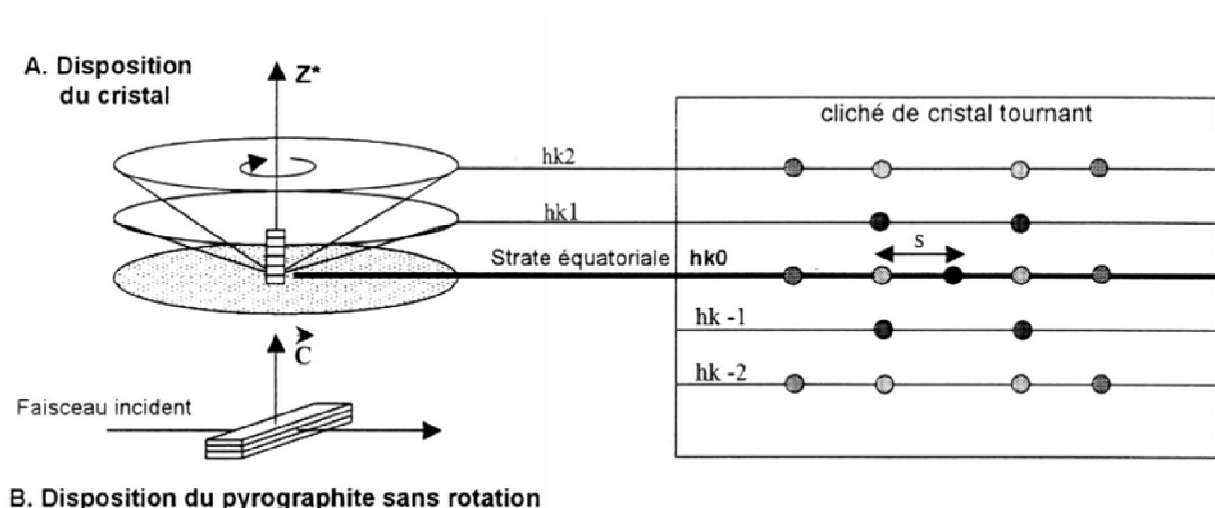


Figure 3 : a) Représentation de la méthode du cristal tournant et
b) disposition de l'échantillon dans le faisceau.

Annexe 2 : Sections efficaces des différentes réactions utilisées pour les simulations des spectres obtenus à la microsonde nucléaire

Diffusion élastique :

- diffusion élastique du proton sur le carbone $^{12}\text{C} : ^{12}\text{C}(\text{p,p}) ^{12}\text{C}$, section efficace [66] (Figure 1) ;
- diffusion élastique du proton sur le lithium $^7\text{Li} : ^7\text{Li}(\text{p,p}) ^7\text{Li}$, section efficace : [67] (Figure 2) ;
- diffusion élastique du proton sur le lithium $^6\text{Li} : ^6\text{Li}(\text{p,p}) ^6\text{Li}$, section efficace : [67] (Figure 3) ;
- diffusion élastique du proton sur l'oxygène $^{16}\text{O} : ^{16}\text{O}(\text{p,p}) ^{16}\text{O}$, section efficace : [62] (Figure 4).

Réaction nucléaire :

- réaction nucléaire entre le proton et le lithium $^7\text{Li} : ^7\text{Li}(\text{p}, ^4\text{He}) ^4\text{He}$, section efficace établie au LEEL (Figure 5).

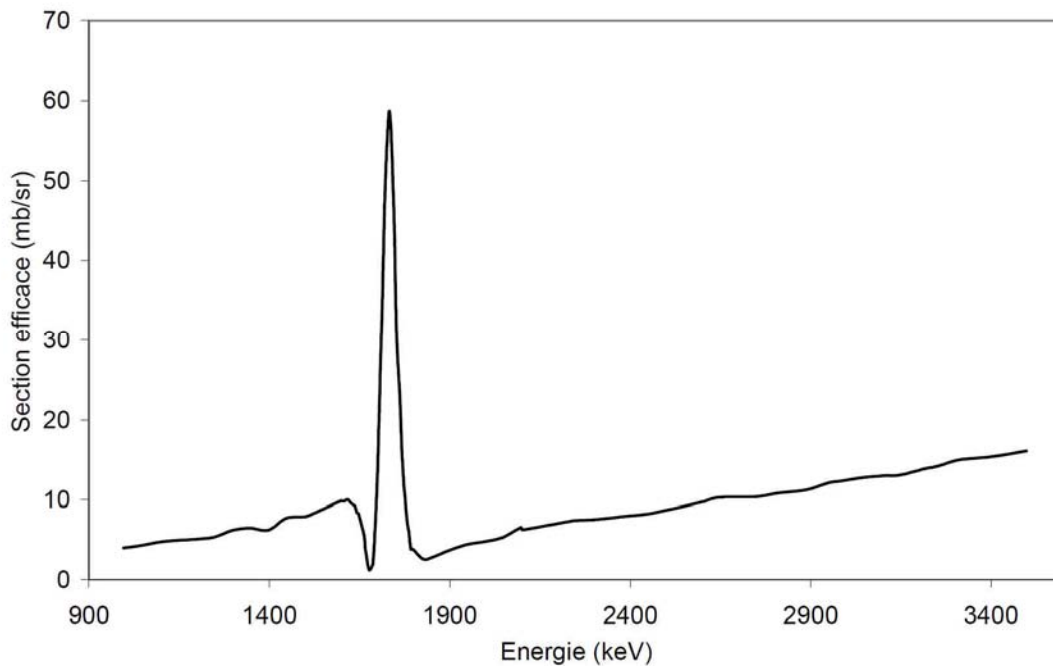


Figure 1 : Section efficace de $^{12}\text{C} : ^{12}\text{C}(\text{p,p}) ^{12}\text{C}$.

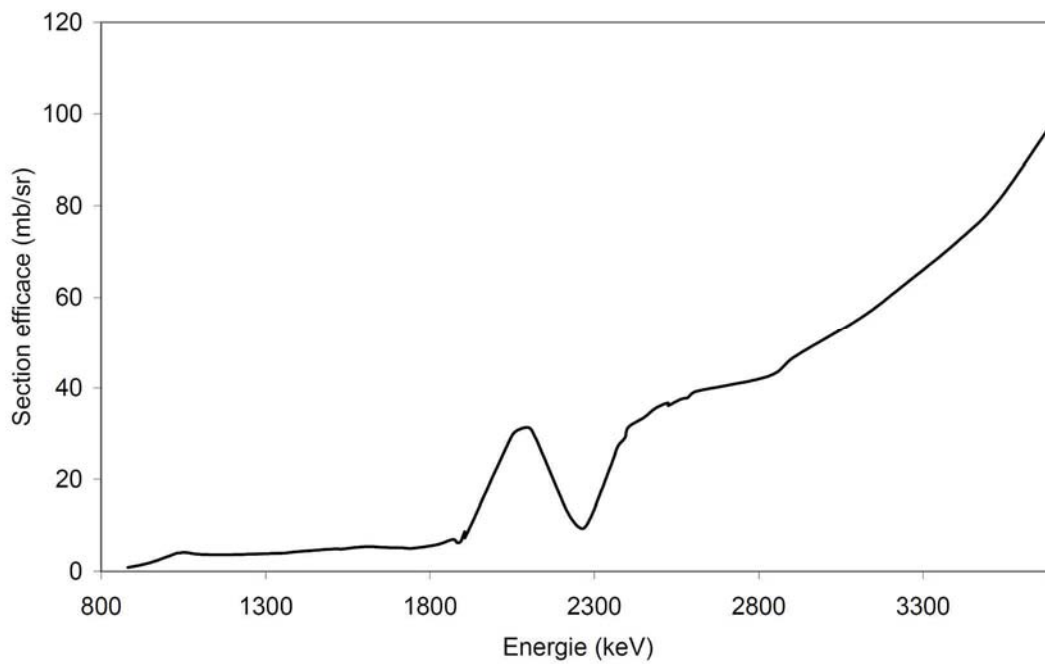


Figure 2 : Section efficace de ${}^7\text{Li} : {}^7\text{Li}(p,p) {}^7\text{Li}$.

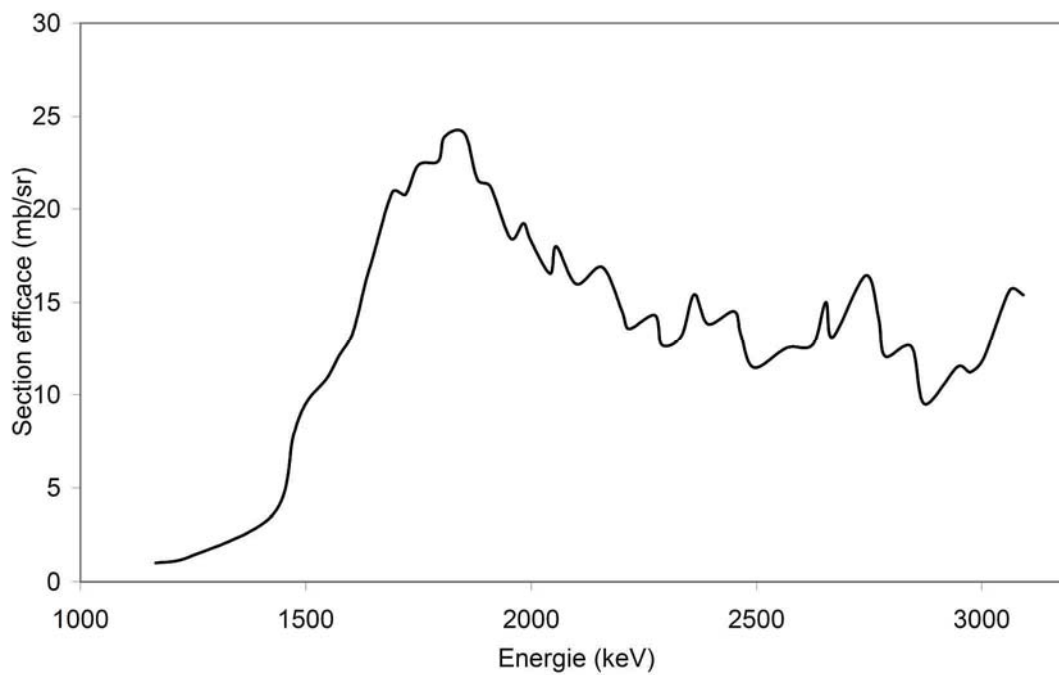


Figure 3 : Section efficace de ${}^6\text{Li} : {}^6\text{Li}(p,p) {}^6\text{Li}$.

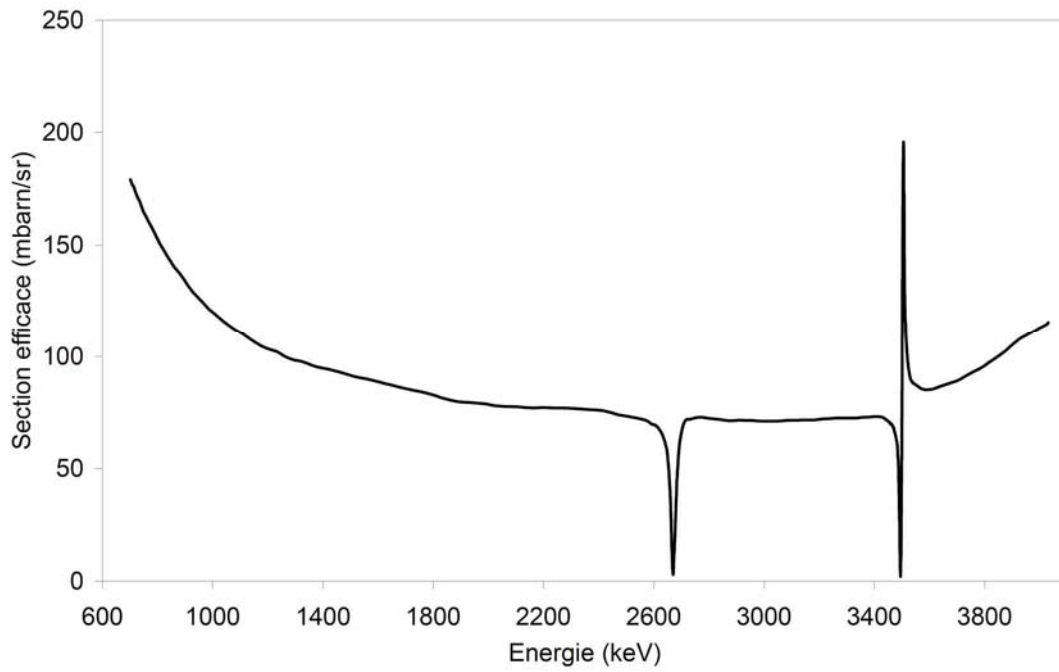


Figure 4 : Section efficace de $^{16}\text{O} : ^{16}\text{O}(p,p)^{16}\text{O}$.

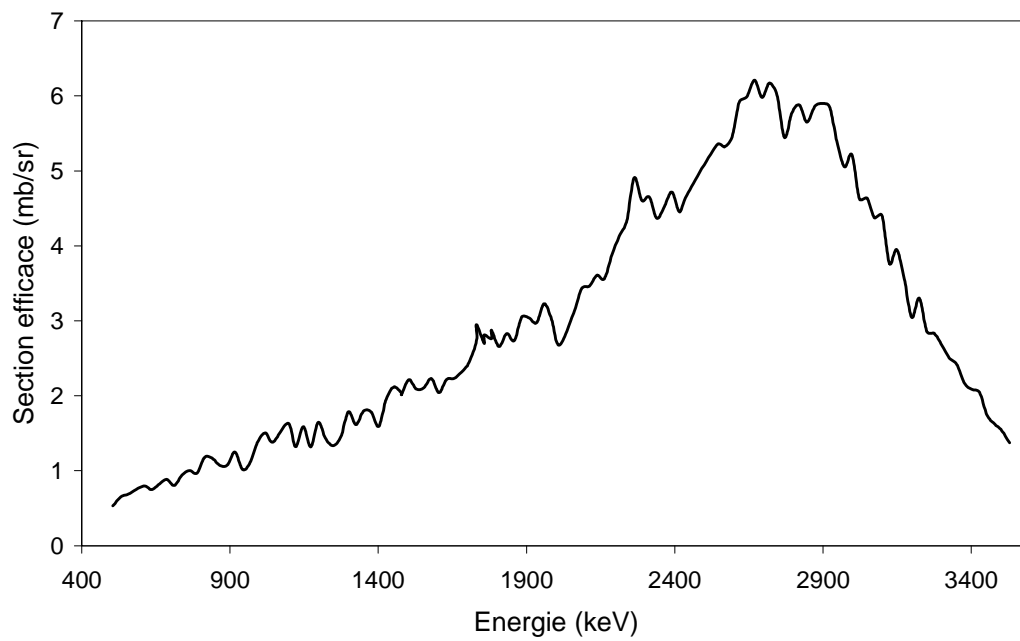


Figure 5 : Section efficace de $^7\text{Li} : ^7\text{Li}(p,^4\text{He})^4\text{He}$.

Annexe 3 : Profil de densité électronique le long de l'axe \vec{c}

L'étude du diffractogramme de rayons X des réflexions $00l$ permet de modéliser l'empilement des couches insérées le long de l'axe \vec{c} . L'intensité de ces réflexions est directement liée aux facteurs de structure par la relation suivante :

$$I_{00l} = KLp|F_{00l}|^2 \quad (1)$$

où I_{00l} est l'intensité de la réflexion $00l$, F_{00l} , son facteur de structure, K est un facteur d'échelle (constant pour une étude donnée) et Lp est le facteur de Lorentz-polarisation (celui-ci dépend uniquement de la géométrie du montage expérimental).

A partir de l'intensité expérimentale des différentes réflexions, on obtient un facteur de structure normalisé $|F_{00l}^{\text{exp}}|$.

Le facteur de Lorentz L représente la vitesse de passage du nœud $00l$ à travers la sphère d'Ewald. Son expression pour ce montage est :

$$L = \frac{1}{\sin 2\theta} \quad (2)$$

où θ est l'angle de Bragg.

Le faisceau passant à travers un monochromateur à lames de quartz, le facteur de polarisation s'écrit :

$$p = \frac{1 + \cos^2(2\alpha)\cos^2(2\theta)}{1 + \cos^2(2\alpha)} \quad (3)$$

où α est l'angle de réflexion du monochromateur ($\alpha = 6^\circ 7'$ soit $6,117^\circ$).

L'expression générale du facteur de structure F_{hkl} est la suivante :

$$F_{hkl} = \sum_j f_j \exp(2i\pi(hx_j + ky_j + lz_j)) \quad (4)$$

avec f_j : facteur de diffusion du $j^{\text{ème}}$ atome de coordonnées réduites (x_j, y_j, z_j) ;

h, k et l sont les indices de Miller, c'est-à-dire les coordonnées du nœud du réseau réciproque.

Ce facteur de structure F_{hkl} est la résultante des ondes diffusées par l'ensemble des atomes de la maille dans la direction hkl . Dans notre cas, nous ne nous intéressons qu'aux réflexions $00l$, ce qui conduit à l'expression du facteur de structure suivante :

$$F_{00l} = \sum_j f_j \exp(2i\pi lz_j) \quad (5)$$

Les couches insérées ont été choisies monoatomiques dans nos modèles et réparties de façon symétrique autour du plan médian de l'insérat. L'expression du facteur de structure peut alors se simplifier comme suit :

$$F_{00l} = 2 \sum_m n_m f_m \cos(2\pi l z_m) \quad (6)$$

où z_m représente la coordonnée réduite de la couche considérée, n_m est le nombre d'atomes la constituant et f_m , le facteur de diffusion atomique des atomes correspondants.

Le facteur de diffusion atomique quant à lui, s'exprime de la façon suivante :

$$f = \sum_{i=1}^4 a_i \exp\left(-b_i \left(\frac{\sin \theta}{\lambda}\right)^2\right) + c \quad (7)$$

Les coefficients a_i , b_i et c sont propres à chaque élément.

Les facteurs ainsi obtenus, nommés F_{00l}^{calc} , peuvent alors être comparés aux facteurs de structure expérimentaux extraits de l'intensité des réflexions $00l$ à l'aide de la relation (1). La validité de ce modèle sera évaluée à partir des facteurs résiduels suivants :

$$R_F = \frac{\sum |F_{00l}^{\text{exp}}| - |F_{00l}^{\text{calc}}|}{\sum |F_{00l}^{\text{exp}}|} \quad (8)$$

$$R_I = \frac{\sum |I_{00l}^{\text{exp}} - I_{00l}^{\text{calc}}|}{\sum I_{00l}^{\text{exp}}} \quad (9)$$

Le profil de densité électronique le long de l'axe \vec{c} déterminé à partir des facteurs de structure expérimentaux peut être comparé à celui calculé grâce au modèle unidimensionnel. La transformée de Fourier des facteurs de structure permet d'obtenir la distribution de densité électronique ρ_z :

$$\rho_z = \frac{1}{d_i} \sum_l F_{00l} \cos(2\pi l z) \quad (10)$$

où z est la coordonnée réduite le long de l'axe \vec{c} .

Etant donné que seule la norme $|F_{00l}^{\text{exp}}|$ peut être atteinte à partir de l'intensité des pics de diffraction, le signe de F_{00l}^{exp} sera arbitrairement choisi identique à celui de F_{00l}^{calc} .

Annexe 4 : Supraconductivité

La supraconductivité est un phénomène caractérisé par une résistivité nulle et par l'existence d'un champ magnétique nul au cœur du matériau lorsqu'il est plongé dans un tel champ (effet Meissner). Le comportement magnétique des supraconducteurs se répartit en deux types. Pour le premier (type I), la susceptibilité passe brutalement de -1 à une valeur nulle lorsque le champ appliqué devient trop élevé (champ critique H_c). Les supraconducteurs de ce type sont principalement des éléments purs. En ce qui concerne le deuxième type (type II), la susceptibilité magnétique décroît progressivement lorsque le champ appliqué est supérieur à un premier champ critique (champ critique inférieur H_{c1}) pour atteindre une valeur nulle au champ critique supérieur (H_{c2}).

Le diagramme de phase magnétique contient alors trois phases :

- la phase Meissner ($H < H_{c1}$), avec une susceptibilité globale $\chi = -1$;
- la phase Shubnikov ($H_{c1} < H < H_{c2}$) qui est constituée du composé dans son état supraconducteur traversé par des lignes de champs, appelés vortex ;
- la phase normale pour $H > H_{c2}$.

Plusieurs théories ont vu le jour pour expliquer ce phénomène. Parmi elles, celle qu'ont élaborée les frères London en 1933 rend compte de l'exclusion du champ magnétique à l'aide d'équations de Maxwell modifiées. En 1957, la théorie de Bardeen, Cooper et Schrieffer (théorie BCS [115]) apporte la première description microscopique des interactions responsables de la supraconductivité. Les matériaux répondant à cette théorie sont qualifiés de supraconducteurs « conventionnels ».

Les théories London et BCS vont être décrites très succinctement dans la suite de cette annexe.

I. La théorie des frères London

Ce modèle permet d'expliquer l'effet Meissner (exclusion du champ magnétique appliqué) via des équations de Maxwell modifiées appelées équations de London. Cette théorie se base sur la répartition des électrons de conduction (de densité totale N) en deux fluides : l'un normal (de densité n) et l'autre supraconducteur (de densité n_s). La densité d'électrons superfluides est maximale à $T = 0$ K ($n_s = N$) et devient nulle à $T = T_c$. Le comportement du fluide supraconducteur est régi par les équations de London [116,117] :

○ $\frac{d\vec{j}}{dt} = \frac{n_s e^2}{m} \vec{E} = \frac{1}{\mu_0 \lambda_L^2} \vec{E}$, appelée équation d'accélération (ou première équation de

London) dans laquelle \vec{j} est la densité de courant, e la charge de l'électron, m sa masse et \vec{E} le champ électrique. Cette équation remplace la relation classique $\vec{j} = \sigma \vec{E}$ (σ étant la conductivité électrique).

○ $\text{rot } \vec{j} = -\frac{n_s e^2}{m} \vec{B} = -\frac{1}{\mu_0 \lambda_L^2} \vec{B}$, appelé deuxième équation de London. Celle-ci permet

d'obtenir $\vec{B} = 0$ dans le supraconducteur.

Ces deux équations font intervenir une grandeur $\lambda_L = \sqrt{\frac{m}{\mu_0 n_s e^2}}$ appelée longueur de pénétration magnétique de London. En effet, lorsqu'un champ extérieur est appliqué, des boucles de courants supraconducteurs vont se créer à la surface sur une épaisseur λ_L pour conserver $\vec{B} = 0$ au cœur du matériau. Le champ appliqué va toutefois pénétrer et décroître de façon exponentielle dans le supraconducteur sur cette même épaisseur λ_L .

Dans ce modèle, λ_L croît fortement avec la température selon la relation suivante :

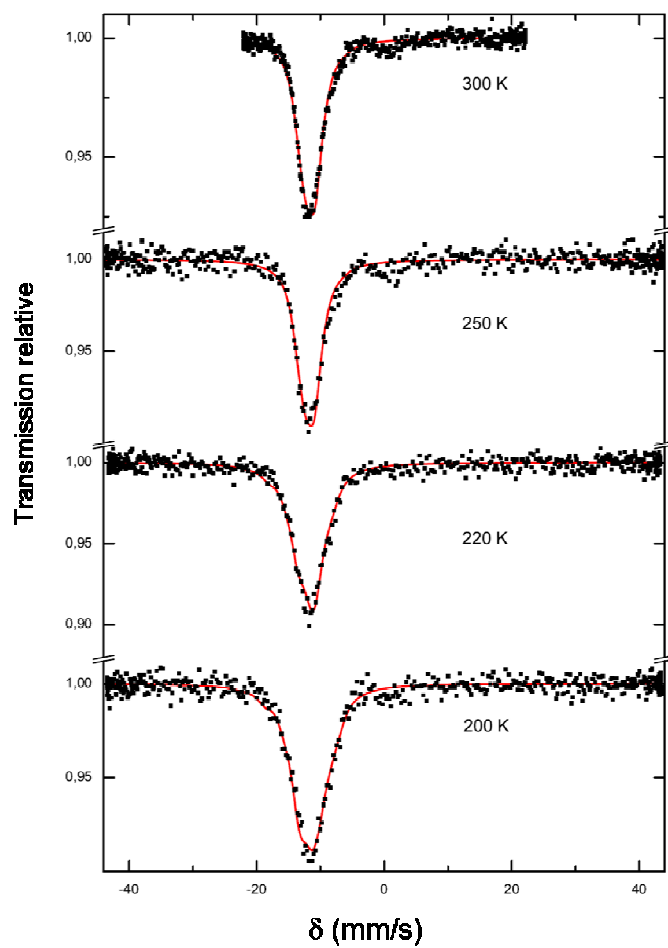
$$\lambda_L(T) = \lambda_L(0) \left[1 - \left(\frac{T}{T_c} \right)^4 \right]^{-1/2}$$

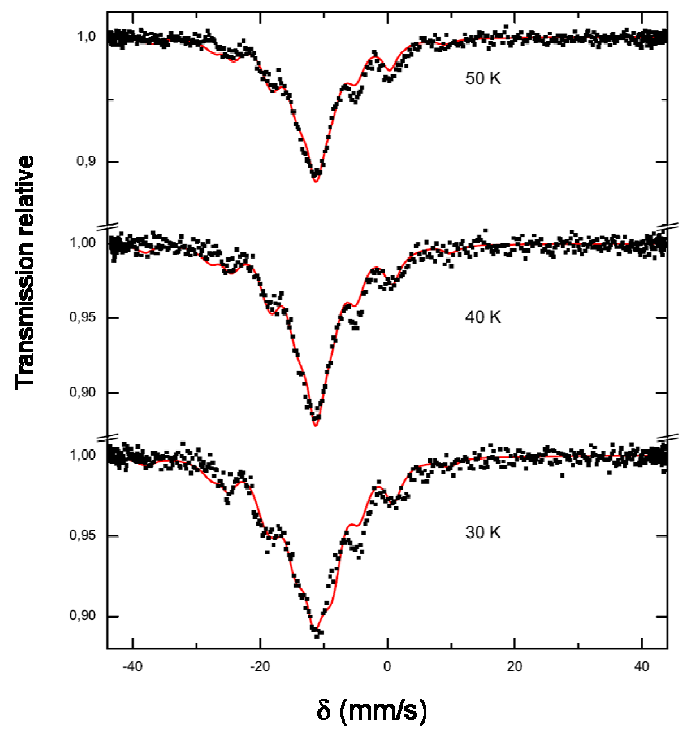
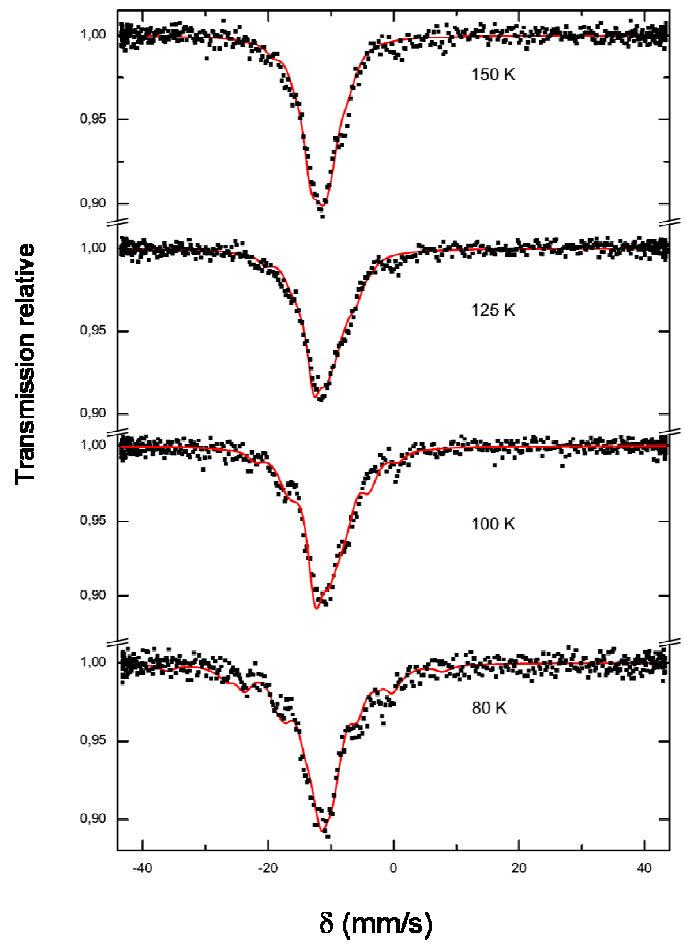
II. La théorie BCS

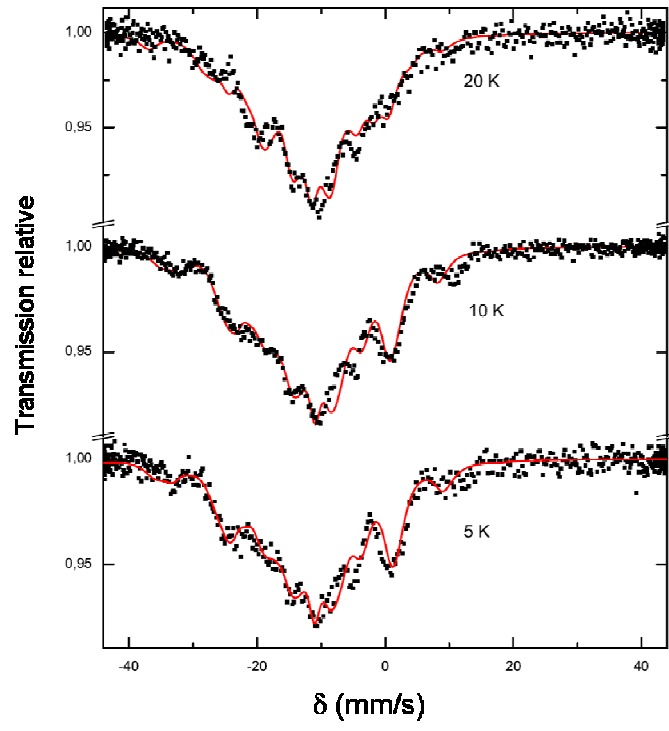
Cette théorie microscopique permet de décrire l'ensemble des propriétés physiques d'un supraconducteur [115]. Celle-ci est basée sur l'interaction entre les électrons et le réseau cristallin [116,117]. Les électrons de conduction se couplent pour former des paires (appelées paires de Cooper) via l'échange de phonons (interactions avec le réseau). Le mouvement d'un électron entre les ions positifs du réseau engendre la création d'un phonon qui par la suite, va s'annihiler en attirant un deuxième électron. Pour que cette paire puisse se former, les deux électrons doivent posséder des vecteurs d'onde de mêmes normes mais de directions opposées et doivent être de spins opposés.

Ce mécanisme engendre la formation d'un gap dans le spectre des excitations autour du niveau de Fermi d'une largeur 2Δ où $E_F \pm \Delta$ sont ses bornes supérieure et inférieure. Dans le cas d'un supraconducteur BCS conventionnel, le rapport $2 \Delta / k_B T_c$ vaut 3,52 à température nulle.

Annexe 5 : Spectres Mössbauer pour le composé $\text{Li}_{0,25}\text{Eu}_{1,95}\text{C}_6$







Références bibliographiques

- [1] C. Mauguin, Structure du graphite, Bull. Soc. Fr. Min. **49** (1926) 32-61.
- [2] H. Lipson and Stokes, The structure of graphite, Proc. Roy. Soc. **181** (1943) 101-105.
- [3] N. Daumas et A. Hérold, Sur les relations entre la notion de stade et les mécanismes réactionnels dans les composés d'insertion du graphite, C. R. Acad. Sc. **268** (1969) 373-379.
- [4] K. Fredenhagen and G. Cadenbach, Die Bindung von Kalium durch Kohlenstoff, Z. Anorg Allg. Chem. **158** (1926) 249-263.
- [5] A. Shleede and M. Wellmann, Über die Struktur der Einwirkungsprodukte von Alkalimetallen auf Graphit, Z. Physikal. Chem. **18** (1932) 1-28.
- [6] P. Lagrange, D. Guérard et A. Hérold, Sur la structure de KC_8 , Ann. Chim. Fr. **3** (1978) 143-159.
- [7] P. Lagrange, D. Guérard, M. El Makrini et A. Hérold, Examen radiocristallographique du composé d'insertion de premier stade RbC_8 , C. R. Acad. Sc. Paris **287** (1978) 179-182.
- [8] D. Guérard, P. Lagrange, M. El Makrini et A. Hérold, Etude structurale du graphite I de césium, Carbon **16** (1978) 285-290.
- [9] R. C. Asher and S. A. Wilson, Lamellar compound with sodium and graphite, Nature **181** (1958) 409-410.
- [10] A. Hérold, Recherches sur les composés d'insertion du graphite, Bull. Soc. Chim. Fr, **187** (1955) 999-1012.
- [11] D. Guérard et A. Hérold, Intercalation of lithium into graphite and others carbon, Carbon **13** (1975) 337-345.
- [12] V. A. Nalimova, D. Guérard, M. Lelaurain and O. V. Fateev, X-ray investigation of highly saturated Li-graphite intercalation compound, Carbon **33** (1995) 177-181.
- [13] V. V. Avdeev, V. A. Nalimova and K. N. Semenenko, sodium-graphite system at high pressures, Synth. Met. **38** (1990) 363-369.
- [14] V. A. Nalimova, S. N. Chepurko, V. V. Avdeev and K. N. Semenenko, Intercalation in the graphite-rubidium system under high pressure, Synth. Met. **40** (1991) 267-273.

-
- [15] V. V. Avdeev, V. A. Nalimova and K. N. Semenenko, The alkali metals in graphite matrixes - New aspects of metallic state chemistry, *High Pressure Res.* **6** (1990) 11-25.
- [16] D. Guérard and R. Janot, Structure of the Superdense LiC_3 compound prepared by ball-milling, *J. Phys. Chem. Solids*, **65** (2004) 147-152.
- [17] R. Janot and D. Guérard, Ball-milling in liquid media: Application to the preparation of anodic materials for lithium-ions batteries, *Prog. Mat. Sci.* **50** (2005) 1-92.
- [18] D Guérard, M. Chaabouni, P. Lagrange, M. El Makrini and A. Hérold, Insertion de métaux alcalino-terreux dans le graphite, *Carbon* **18** (1980) 257-264.
- [19] M. El Makrini, D. Guérard, P. Lagrange and A. Hérold, Insertion de lanthanoïdes dans le graphite, *Carbon* **18** (1980) 203-209.
- [20] D. Guérard and A. Hérold, Insertion de lanthanides dans le graphite, *C.R. Acad. Sc. Paris* **281** (1975) 929-931.
- [21] R. Hagiwara, M. Ito and Y. Ito, Graphite intercalation compounds of lanthanides metals prepared in molten chlorides, *Carbon* **34** (1996) 1591-1593.
- [22] H. Suematsu, K. Ohmatsu et R. Yoshizaki, Magnetic properties of europium-graphite intercalation compounds C_6Eu , *Sol. State Com.* **38** (1981) 1103-1107.
- [23] H. Suematsu, K. Ohmatsu, K. Sugiyama, T. Sakakibara, T. Motokawa and M. Date, High field magnetisation of europium-graphite intercalation compound C_6Eu , *Sol. State Com.* **40** (1981) 241-243.
- [24] G. Kaindl, J. Feldhaus, U. Ladewig and K.H. Frank, Electronic and magnetic properties of europium-intercalated graphite, *Phys. Rev. Lett* **50** (1983) 123-126.
- [25] S. T. Chen, M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, H. Suematsu, H. Minemoto, K. Ohmatsu and Y. Yoshida, Magnetoresistivity and Monte Carlo studies of magnetic phase transitions in C_6Eu , *Phys. Rev. B* **34** (1986) 423-430.
- [26] H. Suematsu, K. Ohmatsu, T. Sakakibara, M. Date and M. Susuki, Magnetic properties of EuC_6 , summary report of special distinguished research project “the study of the graphite intercalation compounds”, edited by S. Tanuma and H. Kamimura (1984) 113-126.
- [27] S. L. Molodtsov, Electronic structure of graphite intercalated with 4f and 5f elements, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **96** (1998) 157-170.

-
- [28] T. E. Weller, M. Ellerby, S. S. Saxena, R. P. Smith and N. T. Skipper, Superconductivity in the intercalated graphite compounds C_6Yb and C_6Ca , *Nat. Phys.* **1** (2005) 39-41.
- [29] I. I. Mazin, Intercalant-driven superconductivity in YbC_6 and CaC_6 , *Phys. Rev. Lett.* **95** (2005) 227001-1-227001-4.
- [30] W. Rüdorff et E. Schulze, Über Alkali-graphitverbindungen, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **277** (1954) 156-171.
- [31] G.M. Wolten, Space group and atomic parameters in some graphite-alkali metal lamellar compounds, NAA-SR (1960) 4545.
- [32] P. Lagrange, S. Cahen, N. Emery, C. Hérold, H. Rida, J. F. Marêché and G. Lamura, Polysynthetic nature of stage one graphite-metal intercalation compounds prepared from graphite syngal crystal, *Phys. Rev. B* **81** (2010) 155425.
- [33] R. Nishitani, Y. Uno, H. Suematsu, Y. Fujii and T. Matsushita, In-plane density of potassium liquid and liquid-solid transitions in potassium graphite intercalation compounds, *Phys. Rev. Lett.* **52** (1984) 1504.
- [34] N. Emery, C. Hérold and P. Lagrange, Structural study and crystal chemistry of the first stage calcium graphite intercalation compound, *J. Solid State Chem.* **178** (2005) 2947-2952.
- [35] H. Rida, S. Cahen, C. Hérold and P. Lagrange, Bulk synthesis and crystal structure of the first stage europium-graphite intercalation compound, *Carbon* **48** (2010) 3190-3195.
- [36] A. Hérold, D. Billaud, D. Guérard et P. Lagrange, Action compétitive de deux métaux alcalins sur le graphite, *Mat. Sci. Eng.* **31** (1977) 25-28.
- [37] S. Pruvost, C. Hérold, A. Hérold and P. Lagrange, On the great difficulty of intercalating lithium with a second element into graphite, *Carbon* **41** (2003) 1281-1289.
- [38] P. Lagrange. Overview on the chemistry of intercalation into graphite of binary metallic alloys, *Chemical Physics of Intercalation II*, (P. Bernier *et al.*, Plenum Press New-York), **305** (1993) 303-310.
- [39] M. El Makrini, P. Lagrange, D. Guérard et A. Hérold, L'insertion dans le graphite des amalgames de potassium et de rubidium, *Carbon* **18** (1980) 211-216.

-
- [40] B. Outti, Thèse, Nouvelles études sur les systèmes ternaires graphite-alcalin-mercure et graphite-alcalin-thallium (1993), Université de Nancy I, 177 pp.
- [41] C. Hérold et P. Lagrange, Composés d'intercalation du graphite : des binaires aux ternaires, *C. R. Chimie* **6** (2003) 457-465.
- [42] C. Hérold, A. Hérold and P. Lagrange, Ternary graphite intercalation compounds associating an alkali metal and an electronegative element or radical, *Sol. State. Sciences*, **6** (2004) 125-128.
- [43] M. El Gadi, A. Hérold, C. Hérold, J.-F. Marêché and P. Lagrange, Intercalation dans le graphite du sodium associé à des ions peroxyde, *J. Solid State Chem.* **131** (1997) 282-289.
- [44] C. Hérold, A. Hérold and P. Lagrange, New synthesis routes for donor-type graphite intercalation compounds, *J. Phys. Chem. Solids* **57** (1996) 655-662.
- [45] A. Hérold, J.-F. Marêché and M. Lelaurain, Intercalation of sodium with its halides into graphite, *Carbon* **38** (2000) 1955-1963.
- [46] N. Emery, C. Hérold and P. Lagrange, Overview on the intercalation reactions of lithium alloys into graphite, *Prog. Solid State Chem* **36** (2008) 213-222.
- [47] S. Pruvost, C. Hérold, A. Hérold and P. Lagrange, Co-intercalation into graphite of lithium and sodium with an alkaline earth metal, *Carbon* **42** (2004) 1825-1831.
- [48] S. Pruvost, Thèse, Sur l'intercalation dans le graphite des alliages lithium-calcium (2003), Université Henri Poincaré, Nancy, 202 pp.
- [49] N. Emery, Thèse, Sur l'intercalation dans le graphite des alcalino-terreux et de l'euporium en présence du lithium (2007), Université Henri Poincaré, Nancy, 170 pp.
- [50] S. Pruvost, C. Hérold, A. Hérold and P. Lagrange, Structural study of novel graphite-lithium-calcium intercalation compounds, *Eur. J. Inorg. Chem.* **8** (2004) 1661-1667.
- [51] P. Berger, S. Pruvost, C. Hérold and P. Lagrange, Proton enhanced scattering and nuclear reaction analysis microcharacterization of ternary graphite-lithium-calcium intercalation compounds, *N.I.M. B* **219-220** (2004) 1005-1009.
- [52] S. Pruvost, P. Berger, C. Hérold and P. Lagrange, Nuclear microanalysis: An efficient tool to study intercalation compounds containing lithium, *Carbon* **42** (2004) 2049-2056.

-
- [53] N. Emery, S. Pruvost, C. Hérold and P. Lagrange, New kinetical and thermodynamical data concerning the intercalation of lithium and calcium into graphite, *J. Phys. Chem. Solids* **67** (2006) 1137-1140.
- [54] N. Emery, C. Hérold and P. Lagrange, The synthesis of binary metal-graphite intercalation compounds using molten lithium alloys, *Carbon* **46** (2008) 72-75.
- [55] C. Hérold, S. Pruvost, A. Hérold and P. Lagrange, Synthesis of a novel lithium-europium graphite intercalation compound, *Carbon* **42** (2004) 2122-2124.
- [56] N. Emery, C. Hérold, C. Bellouard, P. Delcroix, J.-F. Marêché and P. Lagrange, Synthesis and characterisation of a novel europium-based graphite intercalation compound, *J. Solid State Chem.* **181** (2008) 2924-2929.
- [57] R. W. G. Wickoff, *Crystal structures Vol. 1*, 2nd edition, Ed. J. Wiley and Sons (1963) 580pp.
- [58] I. N. Ganiev, A. D. Shamsiddinov, Kh. M. Nazarov and M. D. Badalov, The phase diagrams of the Li - (La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm) binary systems, *Izvestiya Rossiiskoi Akademii Nauk, Metally* **4** (1996) 163-167.
- [59] T. E. Weller, M. Ellerby, S. S. Saxena, R. P. Smith and N. T. Skipper, Superconductivity in the intercalated graphite compounds C₆Yb and C₆Ca, *Nat. Phys.* **1** (2005) 39-41.
- [60] J. Gröbner, R. Schmid-Fetzer, A. Pisch, C. Colinet, V. V. Pavlyuk, G. S. Dmytriv, D. G. Kevorkov, O. I. Bodak, Phase equilibria, calorimetric study and thermodynamic modeling of Mg–Li–Ca alloys, *Thermochim. Acta* **389** (2002) 85-94
- [61] W.K. Chu, J.W. Mayer and M. A. Nicolet, "Backscattering Spectrometry", Academic Press (1978), New-York.
- [62] A.F. Gurbich, « Evaluated differential cross-sections for IBA » *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research*, **B 268** (2010) 1703–1710.
- [63] L.Daudin, H. Khodja and J.-P. Gallien, Development of “position–charge–time” tagged spectrometry for ion beam microanalysis *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research* **B 210** (2003) 153–158.
- [64] M. Mayer. SIMNRA, a simulation program for the analysis of NRA, RBS and ERDA, Extended 15th International Conference on the Application of Accelerators in Research and Industry : J.L. Dugan and I.L. Morgan, American Institute of Physics Conference Proceedings **475** (1999), pp. 541.

-
- [65] M. Mayer. SIMNRA User's Guide, Report IPP 9/113, Max Planck-Institut für Plasmaphysik, Garching, Germany, (1997).
- [66] R. Amirikas, D.N. Jamieson and S.P. Dooley,. Measurement of (p,p) elastic cross-sections for carbon, oxygen and silicon in the energy range 1.0–3.5 MeV, Nucl Instrum Methods B **B77(1–4)** (1993) 110–6.
- [67] S. Bashkin and H.T. Richards, Proton bombardment of the lithium isotopes,. Phys Rev **84** (1951) 1124–9.
- [68] S. Y. Leung and M. S. Dresselhaus, Structural studies of graphite intercalation compounds using *00l* x-ray diffraction, Phys. Rev. B **24** (1981) 3505-3518.
- [69] A. Métrot, D. Guérard, D. Billaud and A. Hérold, New results about the sodium-graphite system, Synth. Met. **1** (1979/1980) 363-369.
- [70] International Tables for X-ray Crystallography, edited by N. F. M. Henry and K. Lonsdale Kynoch Press, Birmingham, 1965.
- [71] D. Guérard et P. Lagrange, Méthode d'étude des réflexions hkl de monocristaux de grande taille à l'aide d'un diffractomètre à compteur, Carbon **22** (1984) 579-583.
- [72] S. J. Blundell, Spin-polarized muons in condensed matter physics, Contemp. Phys. **40** (1999) 175-191.
- [73] C. D. Anderson and S. H. Neddermeyer, Cloud chamber observations of cosmic rays at 4300 meters elevation and near sea-level, Phys. Rev. **50** (1936) 263-271.
- [74] M. Conversi, E. Pancini and O. and Piccioni, On the decay process of positive and negative mesons, Phys.Rev. **68** (1945) 232-232.
- [75] M. Conversi, E. Pancini and O. and Piccioni, On the isintegration of negative mesons, Phys. Rev. **71** (1947) 209-210.
- [76] M. Tinkham, Introduction to Superconductivity, New York: McGraw-Hill, (1996).
- [77] R. Kadono et al, Phys. Rev. B **76** (2007) 094501.
- [78] C. M. Aegerter and S. L. Lee, Using μ SR to investigate the vortex lattice in high-temperature superconductors, Appl. Mag. Res. **13** (1997) 75-93.
- [79] N. Emery, C. Hérold, M. d'Astuto, V. Garcia, Ch. Bellin, J.-F. Marêché, P. Lagrange and G. Louprias, Superconductivity of bulk CaC_6 , Phys. Rev.Lett. **95** (2005) 87003.

-
- [80] N. Emery, C. Hérold, J.-F. Marêché, C. Bellouard, G. Loupiau and P. Lagrange, Superconductivity in $\text{Li}_3\text{Ca}_2\text{C}_6$ intercalated graphite, *J. Solid State Chem.* **179** (2006) 1289-1292.
- [81] G. Lamura, M. Aurino, G. Cifariello, E. Di Gennaro, A. Andreone, N. Emery, C. Hérold, J.-F. Marêché and P. Lagrange, Experimental evidence of s-wave superconductivity in bulk CaC_6 , *Phys. Rev. Lett.* **96** (2006) 107008.
- [82] A. Andreone, G. Cifariello, E. Di Gennaro, G. Lamura, N. Emery, C. Hérold, J.-F. Marêché and P. Lagrange, Linear and nonlinear electrodynamic responses of bulk CaC_6 in the microwave regime, *Appl. Phys. Lett.* **91** (2007) 72512.
- [83] N. Bergeal, V. Dubost, Y. Noat, W. Sacks, D. Roditchev, N. Emery, C. Hérold, J.-F. Marêché, P. Lagrange and G. Loupiau, Scanning Tunneling Spectroscopy on the Novel Superconductor CaC_6 , *Phys. Rev. Lett.* **97** (2006) 077003.
- [84] C. Kurter, L. Ozyuzer, D. Mazur, J. F. Zasadzinski, D. Rosenmann, H. Claus, D. G. Hinks and K. E. Gray, Large energy gaps in CaC_6 from tunneling spectroscopy: Possible evidence of strong-coupling superconductivity, *Phys. Rev. B* **76** (2007) 220502R.
- [85] R. S. Gonnelli, D. Daghero, D. Delaude, M. Tortello, G. A. Ummarino, V. A. Stepanov, A. Sanna, G. Profeta and S. Massidda, Evidence for gap anisotropy in CaC_6 from directional point-contact spectroscopy, *Phys. Rev. Lett.* **100** (2008) 207004.
- [86] A. Gauzzi, S. Takashima, N. Takeshita, C. Terakura, H. Takagi, N. Emery, C. Hérold, J.-F. Marêché, P. Lagrange and G. Loupiau, Enhancement of superconductivity and evidence of structural instability in intercalated graphite CaC_6 under high pressure, *Phys. Rev. Lett.* **98** (2007) 67002.
- [87] E. Jobilong, H. D. Zhou, J. A. Janik, Y.-J. Jo, L. Balicas, J. S. Brooks and C. R. Wiebe, Anisotropic superconductivity in bulk CaC_6 , *Phys. Rev. B* **76** (2007) 052511.
- [88] J. S. Kim, L. Boeri, R. K. Kremer and F. S. Razavi, Effect of pressure on superconducting Ca-intercalated graphite CaC_6 , *Phys. Rev. B* **74** (2006) 214513.
- [89] R. P. Smith, A. Kusmartseva, Y. T. C. Ko, S. S. Saxena, A. Akrap, L. Forró, M. Laad, T. E. Weller, M. Ellerby and N. T. Skipper, Pressure dependence of the

-
- superconducting transition temperature in C_6Yb and C_6Ca , Phys. Rev. B **74** (2006) 24505.
- [90] J. S. Kim, R. K. Kremer, L. Boeri and F. S. Razavi, Specific heat of the Ca-intercalated graphite superconductor CaC_6 , Phys. Rev. Lett. **96** (2006) 217002.
- [91] K. Sugawara, T. Sato and T. Takahashi, Fermi-surface-dependent superconducting gap in C_6Ca , Nature Phys. **5** (2009) 40-43.
- [92] D. Di Castro, A. Kanigel, A. Maisuradze, A. Keren, P. Postorino, D. Rosenmann, U. Welp, G. Karapetrov, H. Claus, D. G. Hinks, A. Amato and J. C. Campuzano, Muon spin rotation study of the magnetic penetration depth in the intercalated graphite superconductor CaC_6 , Phys. Rev. B **82** (2010) 014530.
- [93] T. Shiroka, G. Lamura, R. De Renzi, M. Belli, N. Emery, H. Rida, S. Cahen, J-F Marêché, P. Lagrange and C Hérold, μ SR investigation of the intercalated graphite superconductor CaC_6 , New J. Phys. **12** (2010) 1-12.
- [94] T. Shiroka, G. Lamura, N. Emery, H. Rida, S. Cahen, J-F Marêché, P. Lagrange and C Hérold, μ SR investigation of the intercalated graphite superconductor $Li_3Ca_2C_6$, article en phase de rédaction.
- [95] R. Khasanov, D. G. Eshchenko, D. Di Castro, A. Shengelaya, F. La Mattina, A. Maisuradze, C. Baines, H. Luetkens, J. Karpinski, S. M. Kazakov and H. Keller, Magnetic penetration depth in $RbOs_2O_6$ studied by muon spin rotation, Phys. Rev. B **72** (2005)104504.
- [96] E. H. Brandt, Properties of the ideal Ginzburg-Landau vortex lattice, Phys. Rev. B **68** (2003) 054506.
- [97] R. Khasanov, P. W. Klamut, A. Shengelaya, Z. Bukowski, I. M. Savić, C. Baines and H. Keller, Muon-spin rotation measurements of the penetration depth of the Mo_3Sb_7 superconductor, Phys. Rev. B **78** (2008) 014502.
- [98] Sheahen T P , Phys. Rev. **149** (1966) 368.
- [99] G. Lamura, M. Aurino, G. Cifariello, E. D. Gennaro, A. Andreone, N. Emery, C. Hérold, J.-F. Marêché and P. Lagrange, Superfluid density of bulk CaC_6 , Physica C **460** (2007) 714-715.

-
- [100] F. Murányi, G. Urbanik, V. Kataev, B. Büchner; *Phys. Rev. B* **77** (2008) 024507.
- [101] P. Lagrange, S. Cahen, N. Emery, C. Hérold, H. Rida, J. F. Marêché, G. Lamura, *Phys. Rev. B* **81** (2010) 155425.
- [102] J.P. Carbotte, *Rev. Mod. Phys.* **62** (1990) 1027.
- [103] H. Suematsu, K. Ohmatsu, T. Sakakibara, M. Date and M. Suzuki, Magnetic properties of europium-graphite intercalation compound C_6Eu , *Synthetic Metals* **8** (1983) 23-30
- [104] T. Sakakibara, K. Sugima, M. Date AND H. Suematsu, Four-spin exchange in the europium-graphite intercalation compound C_6Eu , *Synthetic Metals* **6** (1983) 165-172.
- [105] G. Wortmann, *Synthetic Metals: Applications of the Mössbauer effect and other methods*, *Hyperfine Interactions* **27** (1986) 263-277.
- [106] T. Takamoto, H. Suematsu and Y. Murakami, High stage graphite intercalation compounds of rare earth metals and alkali-metal vapor-transport technique, *Synthetic Metals* **34** (1989) 53-58.
- [107] H. Suematsu, K. Ohmatsu, T. Sakakibara, M. Date, M. Suzuki, Magnetic properties of europium-graphite intercalation compound C_6Eu , *Synthetic Metals* **8** (1983), Nr. 1-2, S. 23-30.
- [108] M. Suzuki and I. S. Suzuki. *Phys. Rev. B* (1998) 58840.
- [109] F. Coneri, S. Sanna, K. Zheng, J. Lord and R. De Renzi. *Phys. Rev. B* **81** (2010) 104507.
- [110] C. Janot, Effet Mössbauer et applications à la physique du solide, *Pure & Appl. Chem.* **48** (1976) 53-64.
- [111] E. Kuzmann, S. Nagy and A. Vèrtes, Critical review of analytical applications of Mössbauer spectroscopy illustrated by mineralogical and geological examples, *Pure & Appl. Chem.* **75** (2003) 801-858.
- [112] M. R. Bozorth and J. H. Van Vleck, Magnetic susceptibility of metallic europium, *Phys. Rev.* **118** (1960) 1493-98.
- [113] N. G. Nereson, C. E. Olsen and G. P. Arnold, Magnetic structure of europium, *Physical Review* **135** (1964) A176-A180.
- [114] R. L. Cohen, S. Hüfner and K. W. West, First-order phase transition in europium metal, *Phys. Rev.* **184** (1969) 263-270.

-
- [115] J. Bardeen, L. Cooper and J. Schrieffer, Theory of superconductivity, Phys. Rev. **108** (1957) 1175-1204.
- [116] H. Ibach et H. Lüth, Solid State Physic – An introduction to principles of materials science, Ed. Springer, Third edition (2001) 501pp.
- [117] P. Mangin, La supraconductivité : un condensat de physique, séminaire IFR matériaux, école des mines de Nancy (2003) (Disponible à l'adresse suivante : <http://www.lpm.u-nancy.fr/webperso/mangin.p/supra.html>, consultée le 26/04/2007).