



HAL
open science

Sur l'intercalation dans le graphite du potassium associé au soufre et au sélénium

Frédérique Goutfer Wurmser

► **To cite this version:**

Frédérique Goutfer Wurmser. Sur l'intercalation dans le graphite du potassium associé au soufre et au sélénium. Matière Condensée [cond-mat]. Université Henri Poincaré - Nancy 1, 1998. Français. NNT : 1998NAN10003 . tel-01747575

HAL Id: tel-01747575

<https://hal.univ-lorraine.fr/tel-01747575>

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>



U.F.R. Sciences et Techniques de la Matière et des Procédés
Ecole Doctorale PROMEMA
Physique et Chimie de la Matière et des Matériaux



Thèse

présentée pour l'obtention du titre de
Docteur de l'Université Henri Poincaré Nancy I
en Physique et Chimie de la Matière et des Matériaux
par **Frédérique GOUTFER-WURMSER**

Sur l'intercalation dans le graphite du potassium associé au soufre et au sélénium

soutenue publiquement le 8 janvier 1998 devant la commission d'examen :

Mme G. LOUPIAS	Président, Rapporteur
M. A. METROT	Rapporteur
M. M. DANOT	Examineur
Mme H. ESTRADE	Examineur
M. D. GUERARD	Examineur
Mme C. HEROLD	Directeur de thèse
M. P. LAGRANGE	Directeur de thèse

Avant-Propos



Ce travail a été effectué au Laboratoire de Chimie du Solide Minéral de l'Université Henri Poincaré Nancy I, sous la responsabilité de *Monsieur Philippe Lagrange* et *Madame Claire Hérold*.

Je désire tout d'abord présenter mes remerciements à *Monsieur Daniel Guérard*, Directeur de Recherche au CNRS, pour m'avoir accueillie dans son Laboratoire et pour avoir accepté de juger ce mémoire.

Je tiens à exprimer ma plus profonde gratitude à *Monsieur Philippe Lagrange*, Professeur à l'Institut National Polytechnique de Lorraine, qui m'a accueillie au sein de son équipe. Je lui suis très reconnaissante pour la confiance qu'il m'a accordée ainsi que pour les possibilités qu'il m'a données d'exposer mes travaux à plusieurs reprises. Ses connaissances scientifiques, tout particulièrement en cristallographie, ont été fort utiles au cours de ce travail.

Madame Claire Hérold, Chargée de Recherche au CNRS, m'a initiée à la synthèse des composés lamellaires dérivés du graphite. Toujours disponible et patiente, elle m'a prodigué de judicieux conseils et n'a cessé de m'encourager et de me soutenir tout au long de cette thèse. Très consciencieuse, elle a suivi pas à pas l'avancée de mon travail ainsi que la rédaction de ce mémoire. Je lui suis très reconnaissante pour la confiance qu'elle m'a témoignée et pour l'aide qu'elle m'a apportée pour l'ensemble de ce travail. Ses connaissances scientifiques et ses qualités humaines m'ont donné du plaisir à travailler avec elle. Je la prie de trouver ici l'expression de ma plus profonde gratitude.

J'adresse mes plus vifs remerciements à *Madame Geneviève Loupias*, Professeur à l'Université Pierre et Marie Curie Paris VI, pour avoir accepté d'être rapporteur de ce mémoire.

Je m'empresse également de remercier *Monsieur André Métrot*, Professeur à l'Université de Reims, pour avoir accepté le rôle de rapporteur. Sa profonde connaissance de la chimie d'intercalation dans le graphite sera très précieuse pour l'examen de ce travail.

Que *Madame Henriette Estrade*, Directeur de Recherche au CNRS, trouve ici mes sincères remerciements pour avoir accepté de juger ce mémoire.

Je tiens également à présenter mes vifs remerciements à *Monsieur Michel Danot*, Professeur à l'Université de Nantes, qui a bien voulu examiner ce manuscrit.

Les mesures de résistivité électrique en fonction de la température ont été réalisées par *Monsieur Jean-François Marêché*, Chargé de Recherche au CNRS. Il a par ailleurs été le concepteur de l'ensemble des montages expérimentaux et a assuré le bon fonctionnement des appareillages. Je lui suis également très reconnaissante pour l'aide qu'il a apportée à la réalisation des dessins et des clichés photographiques contenus dans ce mémoire. Très intéressé par ce travail, il m'a toujours donné de bons conseils. Qu'il trouve ici l'expression de ma plus profonde gratitude.

Je tiens également à remercier très vivement *Monsieur Albert Hérold*, Professeur Émérite à l'Université Henri Poincaré Nancy I, pour l'intérêt qu'il a porté à ce travail et pour les conversations intéressantes et enrichissantes que nous avons eues.

Que *Madame Michèle Lelaurain* et *Monsieur Ghouti Medjahdi* trouvent ici mes sincères remerciements pour l'aide qu'ils m'ont apportée dans la réalisation des mesures radiocristallographiques.

Les études de susceptibilité magnétique ont été réalisées au Centre de Recherche Paul Pascal de Pessac en collaboration avec *Monsieur Serge Flandrois*. Je lui adresse mes plus vifs remerciements.

L'examen des composés par microanalyse X en microscopie électronique à balayage et en microscopie électronique à transmission a été assuré par *Messieurs Alain Kohler* et *Jaafar Ghanbaja*. Je leur exprime ici toute ma reconnaissance.

Sommaire



Introduction	1
--------------	---

Partie I Rappels bibliographiques

Chapitre 1 Rappels sommaires concernant la structure du graphite et le phénomène d'intercalation	5
--	---

I Structure du graphite	5
I 1 Historique	5
I 2 Structure du graphite hexagonal	6
I 3 Structure du graphite rhomboédrique	7
II Le phénomène d'intercalation	9

Chapitre 2 Des premiers composés binaires graphite-potassium aux composés ternaires du potassium	13
--	----

I Les composés binaires graphite-potassium	13
II Existe t-il des composés encore plus riches en potassium?	16
<i>Cas des binaires riches en potassium</i>	16
<i>Cas des ternaires riches en potassium</i>	17
III Les composés ternaires graphite-potassium-oxygène	20
IV Conclusion	29

Partie II Etude du système graphite-potassium-soufre : synthèse et caractérisation structurale

Chapitre 1 Synthèse et description des composés graphite-potassium-soufre	33
---	----

I Synthèse	33
------------	----

I 1 Méthode de préparation	33
I 2 Conditions de synthèse	36
I 21 Température de réaction	36
I 22 Temps de réaction	36
I 23 Composition du mélange réactionnel	36
I 24 Refroidissement du réacteur	37
II Description des composés obtenus	38
II 1 Généralités	38
II 2 Description	40
III Réactivité chimique	45
III 1 Réactivité vis-à-vis de l'air	45
III 2 Réactivité vis-à-vis de l'eau	47
III 3 Stabilité thermique	49
Chapitre 2	53
Etude structurale des composés graphite-potassium-soufre	
I Méthodes de caractérisation structurale	53
II Etude structurale du composé de type α	58
II 1 Etude de l'arrangement structural le long de l'axe c	58
II 2 Détermination du transfert de charge	59
II 3 Etude tridimensionnelle	60
III Etude structurale du composé de type β	67
III 1 Etude de l'arrangement structural le long de l'axe c	67
III 2 Détermination du transfert de charge	69
III 3 Etude tridimensionnelle	70
III 31 Détermination d'une maille de symétrie hexagonale	70
III 32 Apparition d'une surstructure	79
III 321 Détermination d'une maille monoclinique	81
III 322 Retour à une maille de symétrie hexagonale	88
III 4 Conclusion	92
IV Comparaison du feuillet inséré avec la structure du sulfure de potassium libre K_2S	92
V Analogie avec le système graphite-sodium-halogène	97
VI Comparaison avec le composé KC_8	99
VII Etude structurale du composé de type γ	100
VII 1 Etude de l'arrangement structural suivant l'axe c	100
VII 2 Détermination du transfert de charge	101
VII 3 Etude tridimensionnelle	102

VII 4 Conclusion	106
VIII Etude de l'évolution en fonction de la température de la période d'identité des composés de types β et γ .	106

Partie III

Etude du système graphite-potassium-sélénium : synthèse et caractérisation structurale



Chapitre 1	111
Synthèse et description des composés graphite-potassium-sélénium	
I Synthèse	111
I 1 Méthode de préparation	111
I 2 Conditions de synthèse	111
I 21 Température et temps de réaction	111
I 22 Composition du mélange réactionnel	112
II Description des composés obtenus	112
III Réactivité chimique	120
III 1 Réactivité vis-à-vis de l'air	120
III 2 Réactivité vis-à-vis de l'eau	124
 Chapitre 2	 127
Etude structurale des composés graphite-potassium-sélénium	
I Etude de l'arrangement structural le long de l'axe c du composé de type α	127
II Etude structurale du composé de type γ	129
II 1 Etude de l'arrangement structural le long de l'axe c	129
II 2 Détermination du transfert de charge	131
II 3 Etude tridimensionnelle	132
II 4 Comparaison du feuillet inséré avec la structure du séléniure de potassium libre K_2Se	138
III Etude structurale du composé de type ζ	139
III 1 Etude de l'arrangement structural le long de l'axe c	139
III 2 Etude des réflexions $hk0$ et hkl	141

Partie IV
Etude de quelques propriétés physiques
des composés graphite-potassium-soufre et
graphite-potassium-sélénium

Chapitre 1	145
Etude des propriétés électriques	
I Généralités	145
II Méthode de mesures	146
III Résultats des mesures de résistivité électrique	149
III 1 Cas du système graphite-potassium-soufre	149
III 2 Cas du système graphite-potassium-sélénium	153
Chapitre 2	157
Etude des propriétés magnétiques	
I Généralités	157
II Résultats des mesures de susceptibilité magnétique	161
Conclusion	167

Annexes

Annexe I	171
Etude par diffraction des rayons X d'un composé d'insertion du graphite	
I Etude radiocristallographique à température ambiante des composés d'insertion préparés à partir de pyrographite HOPG	171
I 1 Diffractomètre à compteur ponctuel classique	171
I 2 Diffractomètre à détecteur courbe associé à un générateur à anode tournante	175
II Etude radiocristallographique à basse température des composés d'insertion préparés à partir de pyrographite HOPG	176
Annexe II	179
Description des groupes d'espace $P\frac{63}{m}$, $R\bar{3}m$, $Fddd$	

$P\bar{3}m(1)$, $P\frac{2}{m}$ et $P\bar{3}(1)c$

Copie des Tables Internationales de Cristallographie

Références bibliographiques

191



Introduction

Il y a un peu plus de soixante-dix ans naissaient les premiers composés d'insertion du graphite, synthétisés par Fredenhagen et Cadenbach à l'Université allemande de Greifswald. Les trois phases qu'ils avaient réussi à préparer étaient les composés KC_8 , RbC_8 et CsC_8 , tous trois composés de premier stade, contenant dans chaque intervalle de Van der Waals des couches métalliques monoatomiques. Depuis cette époque, ces composés ont été très largement étudiés de par le monde, en raison du rôle de modèles qu'ils jouent au sein de la famille, devenue aujourd'hui extrêmement vaste, des composés d'insertion du graphite.

De très nombreuses recherches ont été menées au sein du Laboratoire de Chimie du Solide Minéral, et tout particulièrement au niveau des systèmes graphite-donneurs d'électrons. Depuis une vingtaine d'années, ces recherches ont connu un développement considérable, aussi bien dans le domaine de la synthèse que dans celui de la caractérisation structurale ou des propriétés physiques, et plus particulièrement celles de transport.

C'est ainsi que de nombreux composés ternaires originaux ont été synthétisés, caractérisés par le fait que les feuillets qui se trouvent insérés entre les plans de graphène sont systématiquement constitués de plusieurs couches atomiques superposées.

Dans ce contexte, des études très récentes ont montré qu'additionné de très faibles quantités d'oxygène, le potassium que l'on fait réagir sur le graphite était capable de s'y insérer massivement en construisant des feuillets intercalés formés de deux couches de métal alcalin, qu'une couche intermédiaire d'oxygène permet d'associer de manière forte.

Au vu de cette remarquable propriété de l'oxygène, qui permet d'empiler ainsi deux couches de potassium dans chaque intervalle graphitique, nous avons souhaité étendre les résultats précédents au soufre et au sélénium, qui doivent être capables, au même titre que l'oxygène et ce, malgré une électronégativité nettement plus faible, de réaliser des empilements analogues de deux couches de métal alcalin. Aussi avons-nous montré qu'il était en effet possible de synthétiser, à l'aide de ces deux éléments, des composés ternaires de premier stade comportant des feuillets insérés de ce type.

Après de brefs rappels concernant la structure cristalline du graphite et le phénomène d'intercalation dans cette structure d'accueil particulière, nous présentons une vue d'ensemble, fondée sur une recherche bibliographique fournie, relative à la vaste famille des composés d'insertion du graphite faisant intervenir le potassium.

Le corps du mémoire s'articule ensuite en trois grandes parties. Les deux premières, qui sont aussi les plus importantes, sont consacrées à la synthèse et à l'étude structurale des composés ternaires graphite-potassium-soufre et graphite-potassium-sélénium, respectivement. Pour certaines de ces phases, il nous a été permis de résoudre entièrement leur structure cristalline.

Enfin, la troisième partie s'attache à l'étude de deux propriétés physiques particulières de ces composés ternaires, à savoir la conductibilité électrique et la susceptibilité magnétique, qui s'avèrent être l'une et l'autre largement anisotropes, manifestant ainsi de façon forte la nature bidimensionnelle de ces nouveaux "métaux synthétiques".

Partie I

Rappels bibliographiques

Chapitre 1

Rappels sommaires concernant la structure du graphite et le phénomène d'intercalation

I Structure du graphite

Le graphite existe sous deux formes allotropiques : α et β qui peuvent se convertir l'une dans l'autre par broyage ($\alpha \rightarrow \beta$) ou par chauffage vers 1000 °C ($\beta \rightarrow \alpha$) [1]. Le graphite α , qui est le plus stable, cristallise dans le système hexagonal. Le graphite β , relativement instable et cristallisant dans le système rhomboédrique, se trouve toujours mélangé au graphite α et seulement en de très faibles proportions. Actuellement, les connaissances acquises sur ce matériau permettent de distinguer sans ambiguïté la présence ou non de la phase β dans le graphite α . Par contre, au début du siècle, les nombreuses recherches sur le système cristallin du graphite ont souvent conduit à des résultats non reproductibles parce que l'existence des deux variétés de graphite n'était pas encore connue.

I 1 Historique

En 1854, le minéralogiste Kenngott [2], au regard de lamelles de graphite, avait montré que celles-ci possèdent un contour hexagonal formé de prismes et de pyramides et présentaient des faces d'un rhomboèdre.

Après la découverte des rayons X, commence, au début du siècle, l'application de cette splendide découverte à l'étude de la structure cristalline du graphite. L'un des premiers diagrammes de Laue du graphite, décrit par Ewald [3] en 1914, présente une symétrie sénaire très nette.

Debye et Scherrer [4], en 1917, ont appliqué au graphite leur méthode d'analyse des poudres cristallines. Le diagramme, obtenu en utilisant une anticathode de cuivre, présente 28 raies distinctes, dont 20 sont attribuées au rayonnement $K\alpha$ et les 8 autres au rayonnement $K\beta$. L'ensemble de ces raies est interprété au moyen d'une structure de type rhomboédrique.

Parallèlement, Hull [5] a travaillé sur la poudre de graphite comme Debye et Scherrer en utilisant le rayonnement $K\alpha_1$ du molybdène. Son cliché présente 18 raies distinctes qu'il interprète au moyen d'une maille hexagonale de paramètres $a = 247$ pm et $c = 674$ pm. Les coordonnées des quatre atomes occupant la maille sont les suivantes :

$$(0, 0, 0); (0, 0, \frac{1}{2}); (\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, z); (\frac{2}{3}, \frac{1}{3}, \frac{1}{2} + z) \text{ avec } z = \frac{1}{14}$$

En 1924, Hassel et Mark [6], puis Bernal [7] sont les premiers à étudier le graphite par la méthode du cristal tournant. Leurs recherches les conduisent à décrire le graphite par un empilement atomique de type hexagonal.

En 1926, Mauguin [8], utilisant à la fois la méthode de Laüe et celle du cristal tournant, confirme ces résultats et propose la structure cristalline du graphite hexagonal ou α , que l'on connaît.

C'est seulement en 1943, que sera démontrée l'existence des deux variétés allotropiques du graphite. En effet, les clichés X sur poudre de graphite avaient jusque là très souvent révélé la présence de raies supplémentaires n'appartenant pas au système hexagonal. Lipson et Stokes [9] ont montré que ces raies s'interprétaient au moyen d'une symétrie rhomboédrique et ont alors proposé la structure du graphite β .

I 2 Structure du graphite hexagonal

Le graphite α appartient à l'holoédrie du système hexagonal de groupe spatial $P\frac{6_3}{m} m c$ (Table Internationale de Cristallographie présentée en annexe II) avec les paramètres de maille suivants : $a = 246$ pm et $c = 670$ pm. Seuls quatre atomes de carbone, en position spéciale, suffisent pour décrire l'empilement hexagonal de cette variété α du graphite :

$$\begin{array}{ll} \text{C} & (2b) \quad (0, 0, \frac{1}{4}); (0, 0, \frac{3}{4}) \\ \text{C} & (2c) \quad (\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, \frac{1}{4}); (\frac{2}{3}, \frac{1}{3}, \frac{3}{4}) \end{array}$$

L'ensemble du cristal peut être représenté comme une succession de feuillets alternés ABAB distants de 335 pm et translétés les uns par rapport aux autres dans le plan d'une longueur égale à la distance carbone-carbone. Dans chaque feuillet, les atomes de carbone sont unis, suivant un pavage hexagonal plan, à trois autres atomes, situés à 142 pm (figure 1). Cet

empilement est généralement représenté dans la littérature avec un décalage de l'origine (000) de $\frac{1}{4}c$.

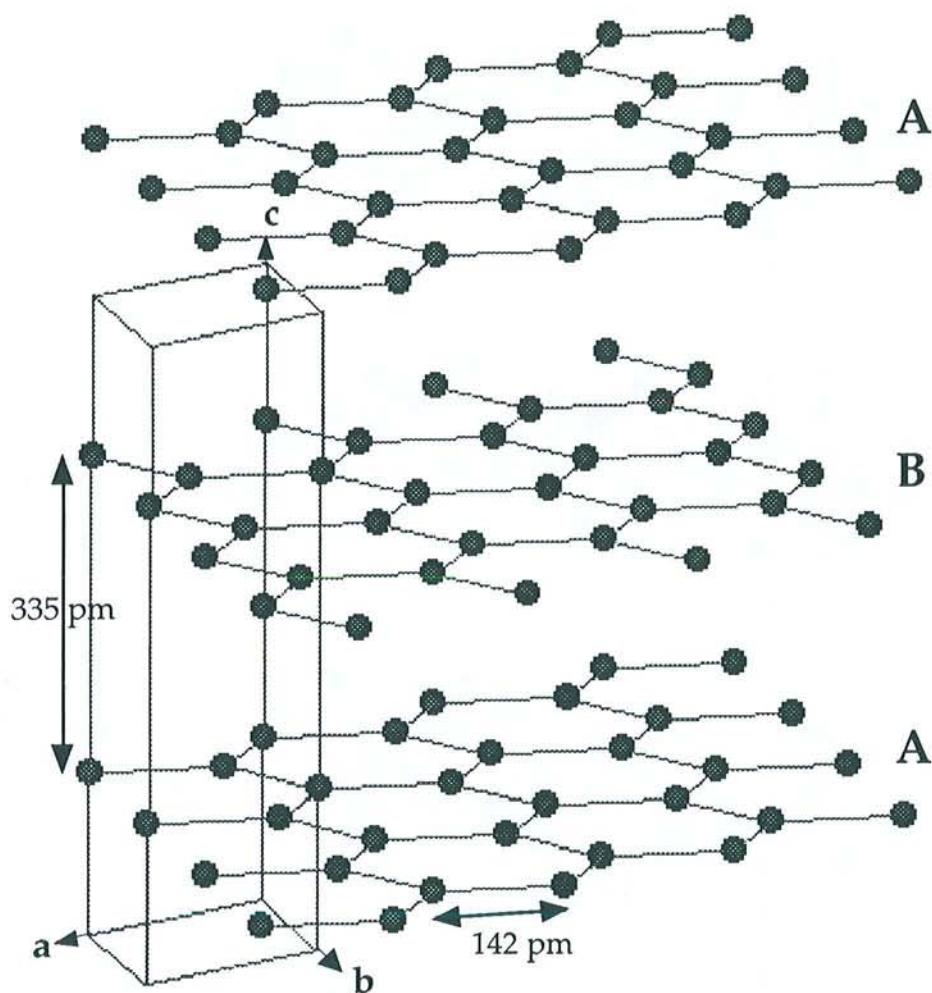


Figure 1 : Structure hexagonale de la forme α du graphite

I 3 Structure du graphite rhomboédrique

Le graphite β appartient à l'holoédrie du système rhomboédrique de groupe spatial $R\bar{3}m$ (Table Internationale de Cristallographie présentée en annexe II) avec les paramètres suivants $a = 363,5$ pm et $\alpha = 39,5^\circ$. Deux atomes, en position spéciale $2c$, suffisent pour décrire la maille : $(\frac{1}{6}, \frac{1}{6}, \frac{1}{6})$.

Il est plus commode, néanmoins, d'adopter un système d'axes hexagonaux. Dans ce cas, les paramètres de maille deviennent $a = 246$ pm et $c = 1004$ pm. Les six atomes de carbone sont en position spéciale $6c$: $(0, 0, \frac{1}{3})$.

Dans cette configuration, les plans graphitiques se succèdent selon la séquence ABCABC (la couche C étant décalée dans le plan d'une longueur égale à la distance carbone-carbone par rapport à la couche B : figure 2).

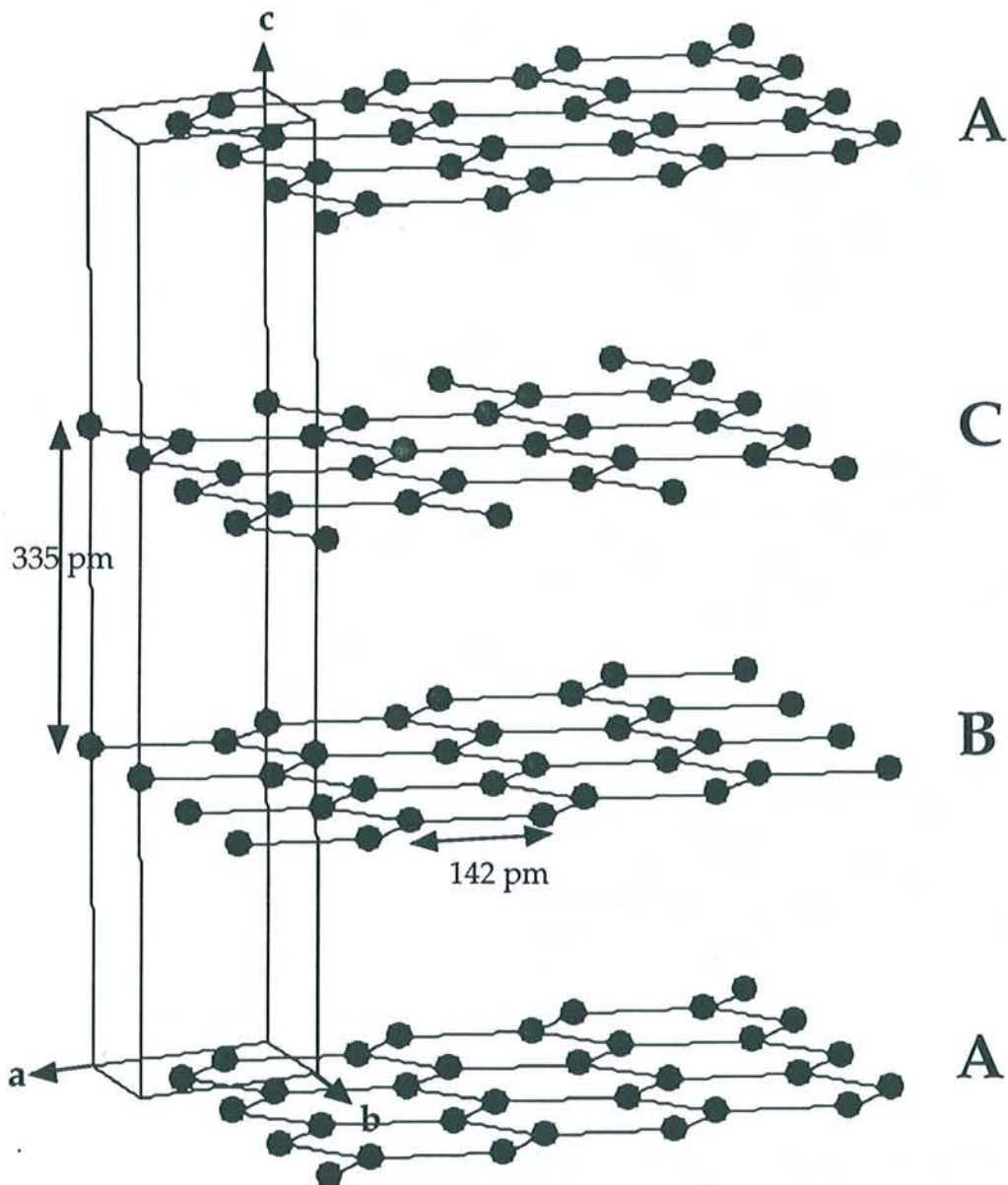


Figure 2 : Structure rhomboédrique de la forme β du graphite

De par sa structure feuilletée, le graphite (α ou β) apparaît comme un matériau bidimensionnel hétérodesmique. En effet, trois électrons d'un même atome de carbone sont responsables de l'établissement de trois liaisons covalentes σ à 120° les unes des autres. Celles-ci l'unissent ainsi à ses trois voisins (hybridation sp^2). L'orbitale p_z non utilisée et contenant le quatrième électron forme, par recouvrement latéral, une orbitale moléculaire π délocalisée sur l'ensemble du feuillet. Ainsi, chaque feuillet carboné possède une très forte cohésion interne. Par contre, la cohésion

entre les différents feuillets carbonés, distants de 335 pm, est faible, car elle n'est assurée que par des liaisons de Van der Waals.

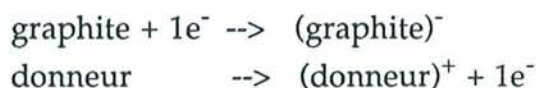
A cette anisotropie de structure, correspond une anisotropie des propriétés mécaniques (clivage, plasticité), physiques (conductivités électrique et thermique) et chimiques (réactions d'intercalation) [10].

II Le phénomène d'intercalation

Cette structure feuilletée particulière du graphite fait de lui une structure d'accueil pour de nombreux réactifs. En effet, les feuillets de graphène, qui se trouvent faiblement liés entre eux par des liaisons de Van der Waals, peuvent s'écarter afin d'accueillir des atomes ou des molécules étrangers. En raison de leur forte cohésion interne, les feuillets graphitiques conservent leur planéité. Toutefois, on observe fréquemment une très légère variation de la distance carbone-carbone dans les plans immédiatement voisins du feuillet inséré en raison du transfert électronique qui s'opère entre le carbone et le réactif inséré.

Le caractère amphotère du graphite lui permet de réagir aussi bien avec des donneurs d'électrons (métaux électropositifs), qu'avec des accepteurs d'électrons (halogènes, halogénures de métaux de transition, acides, oxydes...).

La réaction d'intercalation est une réaction d'oxydo-réduction couplée à l'insertion du réactif chargé entre les plans de graphène, comme on le montre dans cet exemple qui fait intervenir un donneur d'électrons :



On obtient dans ce cas précis un graphiture métallique.



Un composé d'intercalation est caractérisé par les trois grandeurs suivantes (figure 3) :

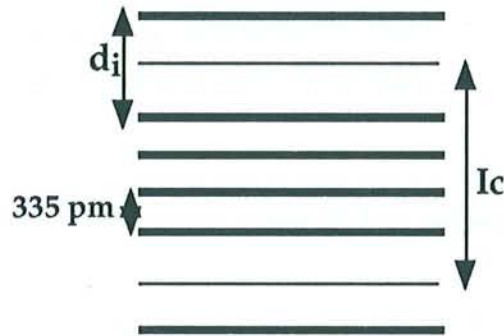


Figure 3 : Représentation schématique d'un composé d'insertion de stade 4

- le stade : un composé d'intercalation est dit de stade s lorsque s feuillets de graphène séparent deux feuillets d'insérat successifs. Par exemple, si tous les espaces interfeuillets sont occupés par des feuillets d'insérat, on dit que le composé est de stade 1 (un plan carboné sépare deux feuillets d'insérat).

- la distance interplanaire d_i : on appelle distance interplanaire d_i , la distance entre deux feuillets carbonés qui encadrent une couche insérée. Elle ne dépend que de la nature de l'insérat.

- la période d'identité I_c : on appelle période d'identité d'un composé de stade s la distance séparant deux feuillets d'insérat successifs. Elle est reliée au stade s et à la distance interplanaire d_i par la relation suivante :

$$I_c(s) = d_i + 335(s - 1) \text{ pm}$$

La détermination de ces différents paramètres, complétée par celle de la composition chimique, conduit à établir la fiche d'identité du composé d'intercalation.

La figure 3 schématise un composé d'intercalation binaire (comportant des couches insérées monoatomiques) de stade 4. Il s'agit là d'une représentation classique, qui vise à mettre en évidence la structure unidimensionnelle (suivant l'axe c) du composé d'insertion. Cependant, elle ne rend pas compte du mécanisme d'intercalation. En effet, le passage d'un composé de stade défini à un composé de stade plus élevé suggère, qu'en cours de réaction, il s'opère une évacuation totale de l'insérat d'un

certain nombre d'intervalles graphitiques, avec retour à la distance de 335 pm, et simultanément un remplissage complet d'autres intervalles. Il est donc à la fois plus simple et plus raisonnable d'admettre qu'il se produit un appauvrissement simultané de toutes les couches insérées, générant alors une réorganisation d'ensemble : dans chaque intervalle graphitique, certaines zones continuent d'être occupées, tandis que d'autres zones au contraire sont complètement évacuées. Ceci nécessite toutefois un plissement des feuillets pour assurer le passage d'une zone à l'autre (figure 4) [11].

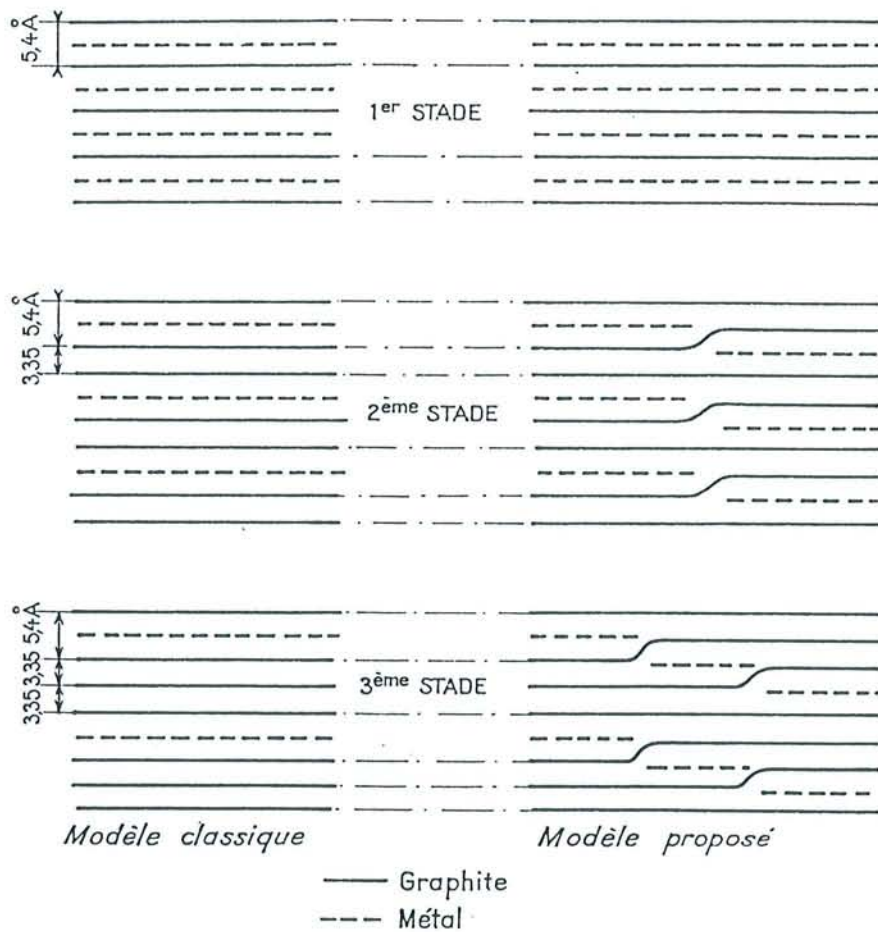


Figure 4 : Représentation schématique des composés d'insertion selon le modèle classique et selon le modèle "des feuillets plissés" proposé par N. Daumas et A. Hérolé [11]

Chapitre 2

Des premiers composés binaires graphite-potassium aux composés ternaires du potassium

I Les composés binaires graphite-potassium

C'est à deux chercheurs allemands que l'on doit la préparation des premiers composés d'insertion du graphite. En effet, dès 1926, Fredenhagen et Cadenbach [12] montrent que le graphite réagit avec la vapeur des métaux alcalins lourds : potassium, rubidium et césium. L'action du potassium liquide ou de sa vapeur sur le graphite conduit à un composé mordoré. Chauffé, ce dernier se décompose en un composé bleu acier. Le tracé de courbes isothermes, fournissant le rapport $\frac{C}{K}$ en fonction de la pression de vapeur d'alcalin, a permis d'établir les formules chimiques de ces nouvelles phases, soit KC_8 pour le composé mordoré et KC_{16} pour le composé bleu acier.

En 1932, Schleede et Wellmann [13], au moyen d'études radiocristallographiques, montrent que ces deux phases sont des composés lamellaires d'insertion et expliquent les formules chimiques proposées par Fredenhagen et Cadenbach.

Dans les années cinquante, l'étude isobare du système graphite-potassium, menée par Hérold [14, 15], conduit aux formules KC_8 pour le composé mordoré et KC_{24} pour le composé bleu, et non KC_{16} , comme cela avait été établi antérieurement. Parallèlement, Rüdorff et Schulze [16] confirment l'existence de ces deux composés binaires ainsi que leur formule chimique. Ils mettent également en évidence l'existence de composés plus pauvres en potassium : KC_{36} , KC_{48} et KC_{60} .

Les recherches sur le système graphite-potassium ont donc permis la découverte de cinq composés binaires définis, dont les stades varient entre un et cinq. Ils présentent les formules idéales suivantes : KC_8 , KC_{24} , KC_{36} , KC_{48} et KC_{60} . Dans ces phases, il y a respectivement la totalité, la moitié, le tiers, le

quart et le cinquième des intervalles graphitiques qui est occupé par une monocouche de potassium. Cette série de composés d'insertion est schématisée sur la figure 5.

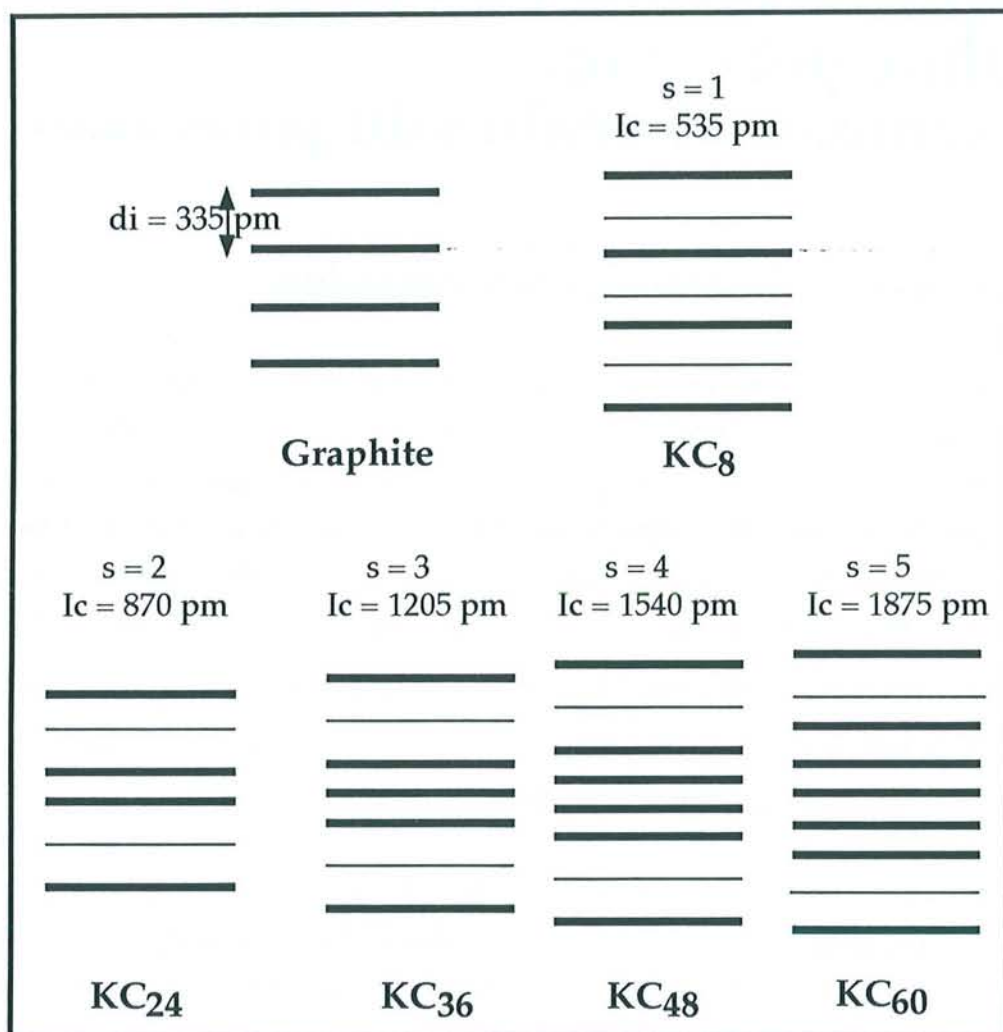


Figure 5 : Composés d'insertion du système graphite-potassium

Dans cette série, c'est le composé KC_8 qui a été de loin le plus étudié. Sa préparation à l'état pur est relativement aisée et sa stoechiométrie est parfaitement bien définie. Les atomes métalliques, qui occupent chaque intervalle graphitique, se placent dans les puits de potentiel qu'offre le pavage hexagonal des feuillets de graphène. Les plans insérés possèdent une structure "octale" : c'est ainsi que les atomes de potassium occupent un hexagone sur quatre (figure 6). L'étude structurale, d'abord menée en 1954 par Rüdorff et Schulze [16] puis, en 1960 par Wolten [17], a été poursuivie, en 1978, par Lagrange et al. [18]. Ces travaux ont conduit à la détermination complète de la structure de KC_8 . En effet, ce composé, dont on a montré qu'il présentait un

caractère polysynthétique, peut être décrit à l'aide de trois mailles orthorhombiques identiques disposées parallèlement à un même plan graphitique, mais tournées entre elles de 120° et 240° (figure 7). Les paramètres de maille valent : $a = 492$ pm, $b = 852$ pm et $c = 2140$ pm. Ce dernier paramètre est égal à quatre fois la période d'identité ($I_c = 535$ pm). Le groupe d'espace de cette maille est F_{ddd} (Table Internationale de Cristallographie présentée en annexe II). Cette dernière contient deux atomes de carbone en position générale et un atome de potassium en position spéciale :

C	32h	$(\frac{1}{2}, \frac{1}{6}, \frac{1}{8})$
C	32h	$(\frac{1}{4}, \frac{1}{12}, \frac{1}{8})$
K	8a	(0, 0, 0)

KC_8 a très longtemps été considéré comme le composé d'insertion le plus riche en potassium que l'on pouvait synthétiser.

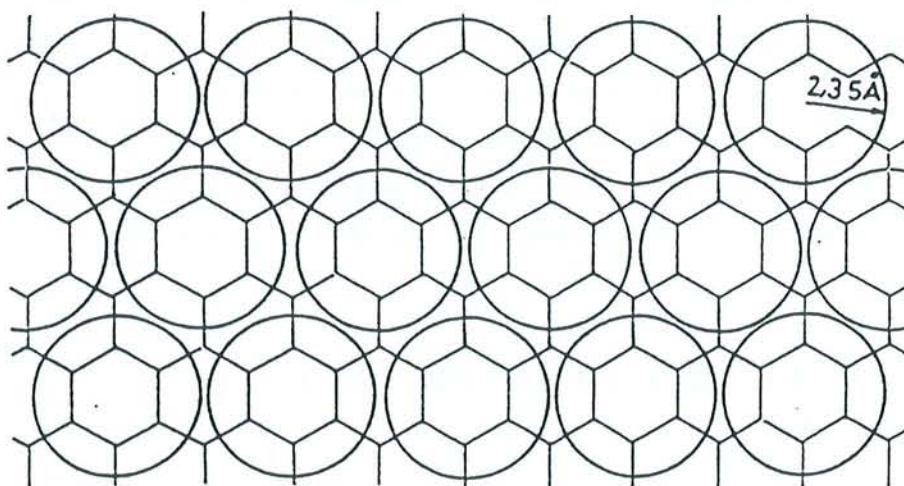


Figure 6 : Structure "octale" du composé binaire KC_8

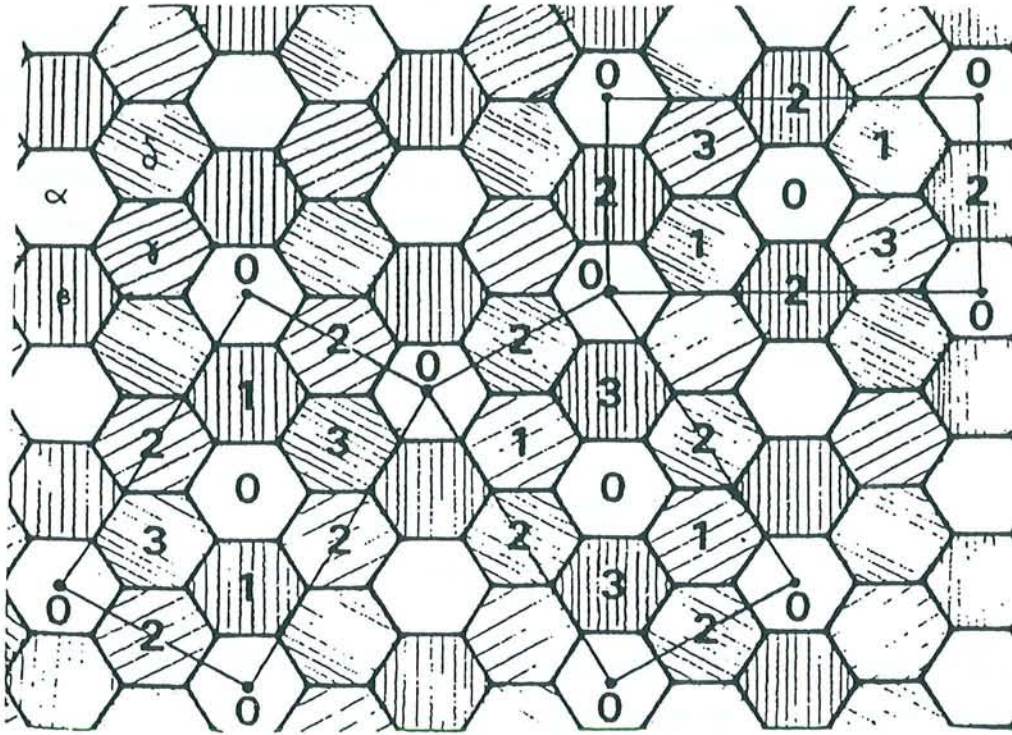


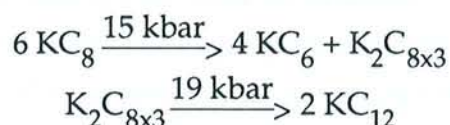
Figure 7 : Les trois mailles orthorhombiques représentant le composé binaire KCs
 Les nombres 0, 1, 2 et 3 représentent les atomes de potassium aux différentes cotes
 Les lettres α , β , γ et δ permettent de repérer, en même temps que les différents types de hachures, les quatre sites possibles que peuvent venir occuper les atomes de potassium
 0 : atomes de potassium en cote 0 2 : atomes de potassium en cote $1/2$
 1 : atomes de potassium en cote $1/4$ 3 : atomes de potassium en cote $3/4$

II Existe t-il des composés encore plus riches en potassium?

Cas des binaires riches en potassium

Fredenhagen et Cadenbach [12] annoncent, dès 1926, l'existence d'un composé riche en potassium, de formule proche de KC_4 . Les travaux de Quarterman et Primak [19], en 1952, mettent également en évidence un composé très riche en métal avec un rapport $\frac{C}{K}$ égal à $3,8 \pm 0,3$. Mais, des recherches ultérieures, menées par Billaud et al. [20], qui ont utilisé pour ce faire un métal distillé très pur, concluent à la non existence de ce composé.

Indépendamment de ces travaux, Fischer et Kim [21], en 1985, réussissent à mettre en évidence des composés particulièrement riches en potassium, mais préparés sous hautes pressions. C'est ainsi que l'application d'une pression de 15 kbar sur un échantillon de KC_8 conduit à un mélange constitué d'une phase KC_6 de premier stade et d'une phase $K_2C_{8 \times 3}$ de stade $\frac{3}{2}$. Soumise à une pression d'environ 19 kbar, cette phase $K_2C_{8 \times 3}$ donne naissance à une troisième phase de formule KC_{12} , appartenant cette fois au deuxième stade.



Ainsi, l'application d'une pression de 19 kbar sur le composé KC_8 le transforme en deux phases, qui comportent l'une et l'autre des monocouches métalliques intercalées particulièrement denses.

Quelques années plus tard, des chercheurs russes [22, 23, 24] soumettent des mélanges graphite-potassium à des pressions comprises entre 6 et 10 kbar. Ils obtiennent alors des composés binaires également très riches en métal alcalin de formule chimique KC_n , avec n compris entre 4 et 6.



Une étude radiocristallographique a montré que ces composés d'insertion possèdent une distance interplanaire identique à celle de KC_8 , et par conséquent des feuillets insérés monocouches. Par ailleurs, la distance potassium-potassium dans une monocouche, égale à 246 pm, est plus faible qu'elle ne l'est dans le métal et est inférieure au double du rayon ionique. Cependant, ces deux composés à couches insérées denses et compactes sont instables dans les conditions ambiantes de température et de pression.

Cas des ternaires riches en potassium

Le mercure, le thallium, l'arsenic et le bismuth sont des éléments beaucoup moins électropositifs que le potassium et par conséquent incapables de s'insérer seuls dans le graphite. Néanmoins, sous forme d'alliages avec le

potassium, ils s'insèrent en conduisant à des composés ternaires dont le rapport $\frac{C}{K}$ atteint la valeur de quatre.

En 1979, El Makrini et al. [25, 26] montrent que les alliages K-Hg et K-Tl réagissent avec le graphite pour former des composés ternaires de premier stade répondant respectivement aux formules chimiques $KHgC_4$ et $KTl_{1,5}C_4$. Les périodes d'identité relevées pour ces deux composés, à savoir 1016 pm pour $KHgC_4$ et 1210 pm pour $KTl_{1,5}C_4$, conduisent à penser que ces phases contiennent non pas des feuillets insérés monocouches, mais des feuillets constitués de plusieurs couches superposées. En effet, dans $KHgC_4$ les feuillets s'avèrent tricouches : deux plans de potassium encadrent un plan central de mercure. La très forte valeur de la période d'identité indique que, dans chaque feuillet inséré, les plans de potassium se superposent exactement, de sorte que les atomes de mercure viennent occuper les sites prismatiques ainsi formés. Une étude cristallographique [27] complète a par ailleurs montré que le composé ternaire graphite-potassium-mercure cristallisait dans le système orthorhombique de groupe spatial $Fddd$.

Dans le composé $KTl_{1,5}C_4$ par contre, les feuillets intercalés sont pentacouches [28] : les deux plans de potassium encadrent cette fois trois plans de thallium superposés. L'étude radiocristallographique, complétée en 1993 par Outti et al. [29], indique que ce composé présente une maille plane carrée.

Le bismuth, élément proche du mercure et du thallium dans la classification périodique, possède une électronégativité voisine de 2 dans l'échelle de Pauling. Ce métal, qui est capable de former divers alliages avec le potassium, va conduire lui aussi, à la synthèse de nouveaux composés ternaires par insertion dans le graphite. C'est ainsi, qu'en 1985, Lagrange et al. [30, 31] révèlent l'existence des bismutographitures de potassium. Ils répondent à la formule chimique $KBi_{0,6}C_{4s}$ (où s représente le stade du composé). Ce stade varie ici entre deux et cinq. Le composé $KBi_{0,6}C_8$, de second stade, s'apparente très nettement au mercurographiture de potassium de même stade $KHgC_8$ (électronégativités des tiers éléments voisines, méthodes de synthèse analogues, distances interplanaires proches). En effet, les feuillets insérés sont constitués de deux plans de potassium exactement superposés encadrant un plan central de bismuth. Ainsi, comme dans le composé graphite-potassium-mercure, les atomes de bismuth occupent les sites prismatiques formés par les deux plans de potassium exactement superposés.

Enfin, en 1990, Assouik et Lagrange [32] montrent que l'insertion d'alliages potassium-arsenic dans le graphite conduit à un nombre important de nouveaux composés ternaires, s'apparentant également aux mercurographitures de potassium.

Quant à l'antimoine, élément intermédiaire appartenant à la même colonne que l'arsenic et le bismuth, donc d'électronégativité similaire, il ne s'insère dans le graphite qu'en présence de césium [33].

Par ailleurs, en 1983, Guérard et Takoudjou [34] préparent un composé de premier stade, de couleur violette et de formule $\text{KH}_{0,8}\text{C}_4$, obtenu par action directe d'hydrure de potassium sur un échantillon de pyrographite. Sa période d'identité est égale à 853 pm, et les feuillets insérés sont constitués de trois plans atomiques empilés selon la séquence K-H-K ; ici, les deux plans de potassium sont décalés l'un par rapport à l'autre, ce qui explique que la distance interplanaire est sensiblement plus faible que celle des mercurographitures de potassium. Doté d'un caractère polysynthétique, ce ternaire présente une maille plane orthorhombique.

Dans ces composés ternaires graphite-potassium-tiers élément, chaque plan de potassium possède une densité exactement comparable à celle que l'on rencontre dans les feuillets insérés monocouches de KC_8 . Dans l'intervalle graphitique, ils sont au contact des plans de graphène et encadrent une ou parfois plusieurs couches intermédiaires constituées d'atomes du tiers élément. Par conséquent, il suffirait théoriquement d'éliminer cette ou ces couches intermédiaires pour obtenir une nouvelle phase binaire, de formule KC_4 , dans laquelle les intervalles graphitiques seraient occupés par des doubles couches de potassium. Toutefois, une telle opération ne semble guère possible, car c'est sans nul doute la présence du tiers élément qui assure la cohésion de l'ensemble de l'édifice atomique. Cependant, on peut remarquer que c'est en nombre relativement important que les atomes du tiers élément (d'électronégativité moyenne comprise entre 1,9 et 2,1 dans l'échelle de Pauling), viennent cimenter les deux couches de potassium. Ce nombre d'atomes peut, néanmoins, être réduit de façon considérable, si l'on envisage d'utiliser comme tiers élément une espèce nettement plus électronégative telle que l'oxygène par exemple (3,5 dans l'échelle de Pauling). Selon ce raisonnement, l'insertion dans le graphite de potassium contenant de très faibles quantités d'oxygène devrait permettre de construire des bicouches de métal alcalin presque pures dans les intervalles graphitiques.

III Les composés ternaires graphite-potassium-oxygène

En 1993, El Gadi et al. [35, 36] synthétisent de nouvelles phases lamellaires, qu'ils ont pu qualifier de quasi-binaires.

Les échantillons sont préparés à partir de plaquettes de graphite pyrolytique HOPG ou de monocristaux. L'échantillon est mis au contact de potassium légèrement oxydé ou d'un mélange de potassium et de son superoxyde KO_2 (1 % atomique d'oxygène) dans un réacteur en acier inoxydable, sous atmosphère d'argon. La température de réaction varie entre 350°C et 500°C . Si elle est inférieure à 350°C ou supérieure à 500°C , la réaction d'insertion conduit au composé binaire KC_8 . Le temps de réaction varie de quelques heures à plusieurs jours, selon la taille de l'échantillon.

Ainsi, cinq phases de premier stade ont pu être observées. Elles se distinguent par leur distance interplanaire d_i et sont identifiées par une lettre grecque :

phase α :	$d_i = 840 \text{ pm}$
phase β :	$d_i = 850 \text{ pm}$
phase γ :	$d_i = 860 \text{ pm}$
phase δ :	$d_i = 870 \text{ pm}$
phase ε :	$d_i = 890 \text{ pm}$

La phase β a été rigoureusement isolée de façon très reproductible. La phase δ est presque isolable, en présence toutefois de très petites quantités d'impuretés. Quant aux trois autres, elles n'ont pu être observées qu'en mélange. Ces cinq phases sont de couleur pourpre et présentent une remarquable stabilité vis-à-vis de l'air et de l'eau.

La prise de masse relative à l'intercalation s'élève à environ 85 %. Une analyse chimique, réalisée sur plusieurs échantillons de la phase β , indique que la formule chimique de ce composé est $\text{KC}_{3,7 \pm 0,1}\text{O}_{0,08 \pm 0,01}$.

Une mesure dilatométrique de l'échantillon indique un accroissement d'épaisseur suivant l'axe c consécutif à l'intercalation d'environ 150 %. Cette valeur est en bon accord avec les données cristallographiques.

La figure 8 fournit le diffractogramme des réflexions $00l$ de la phase β . Il est intéressant de remarquer que l'ensemble des cinq composés présente des intensités relatives qui restent toujours très voisines lorsqu'on passe de l'un à l'autre : on peut souligner l'extinction presque totale de la réflexion 005, la réflexion 003 étant systématiquement la plus intense. Une telle observation

conduit à penser que l'arrangement structural de ces différentes phases dans la direction de l'axe c est pratiquement le même pour toutes.

La transformée de Fourier des facteurs de structure des réflexions $00l$ de la phase β permet de visualiser le profil de densité électronique de ce composé suivant l'axe c (figure 9). Ce profil est en bon accord avec le profil de densité électronique calculé à partir d'un modèle comprenant deux couches de potassium intercalées dans chaque intervalle graphitique. Distants de 298 pm, les plans de potassium se trouvent à 276 pm du feuillet de graphène adjacent (au lieu de 268 pm seulement dans KC_8).

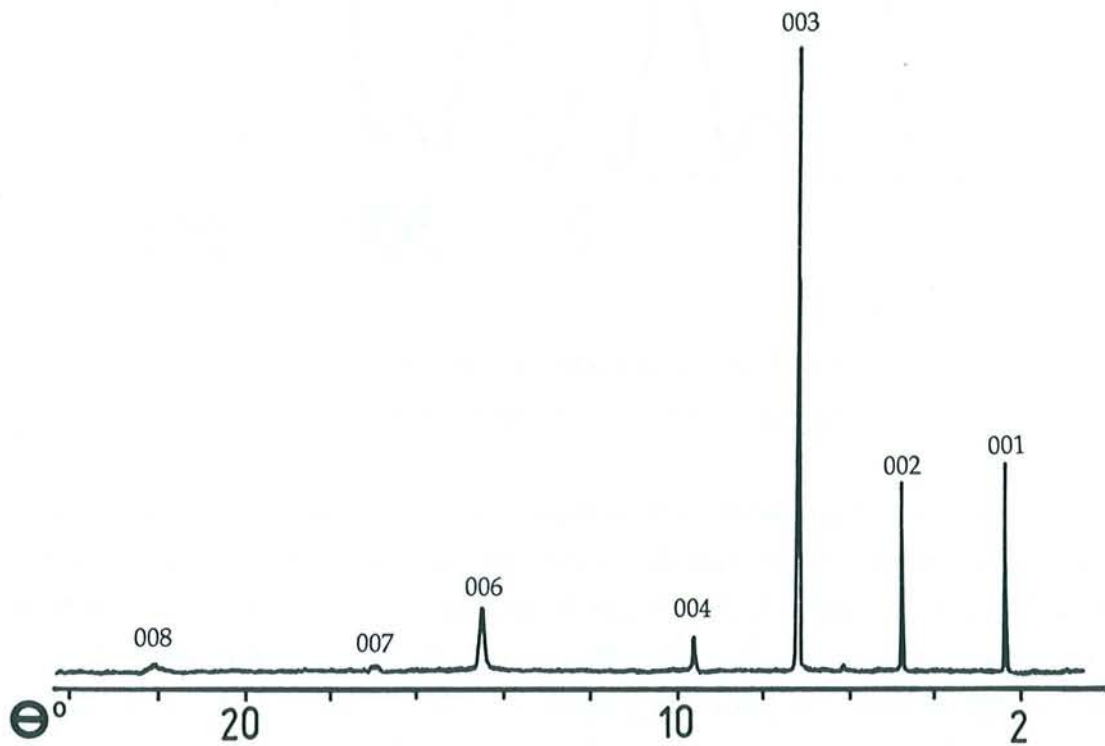


Figure 8 : Diffractogramme des réflexions $00l$ de la phase β
(anticathode de molybdène)

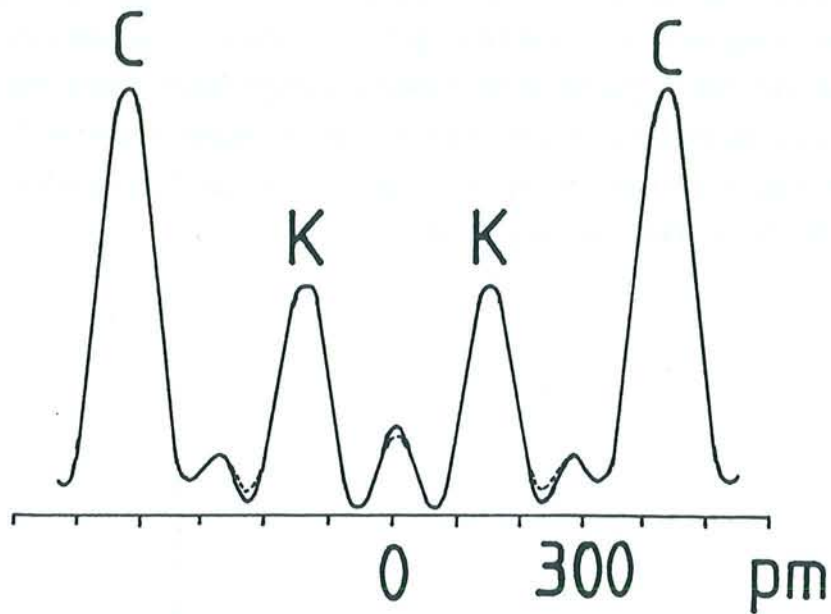


Figure 9 : Profils de densité électronique suivant l'axe c expérimental (trait plein) et calculé (traits pointillés) de la phase β

Les diffractogrammes des réflexions $hk0$, enregistrés pour plusieurs phases, montrent que les feuillets bicouches sont fortement structurés. Très complexes, les mailles bidimensionnelles de ces phases semblent différer considérablement entre elles. Par ailleurs, on relève une importante dilatation de l'hexagone dans les plans de graphène : elle est voisine de 1,1 % dans les phases β et δ , alors que cette valeur n'atteint que 0,8 % dans le composé binaire KC_8 . Il se produit, par conséquent, un transfert de charge important entre les couches de métal alcalin et les plans de graphène. Sa valeur atteint 0,073 électron par atome de carbone (au lieu 0,056 électron par atome de carbone dans le cas de KC_8).

L'étude structurale de la phase β indique que sa maille bidimensionnelle est oblique avec les paramètres suivants : $a = 1510$ pm, $b = 430$ pm et $\gamma = 97^\circ$ (figure 10). De plus, il existe un ordre tridimensionnel : le paramètre c est, en effet, égal à deux fois la période d'identité.

En ce qui concerne la stabilité thermique de cette même phase, on a pu observer que, chauffée dans un tube scellé sous vide, elle commençait à se décomposer au voisinage de 230°C , en conduisant à la phase binaire classique

KC_8 , dont les feuillets insérés sont des monocouches de potassium. Lorsqu'on atteint une température de 280°C , il apparaît, en plus de KC_8 , une petite quantité d'un composé de second stade, présentant des feuillets insérés à doubles couches.

Lagrange et al. [37] ont montré que, soumis à une pression de 25 kbar à température ambiante, le composé $KC_{3,8}O_{0,07}$ se décompose partiellement en une phase dont la période d'identité est égale à 534 pm (figure 11). Puisqu'elle contient des monocouches de potassium, cette phase pourrait répondre à une formule chimique s'écrivant KC_6 ou KC_4 . Ces phases, qui renferment encore une très faible quantité d'oxygène, semblent sensiblement plus stables que leurs homologues totalement exemptes de ce tiers élément.

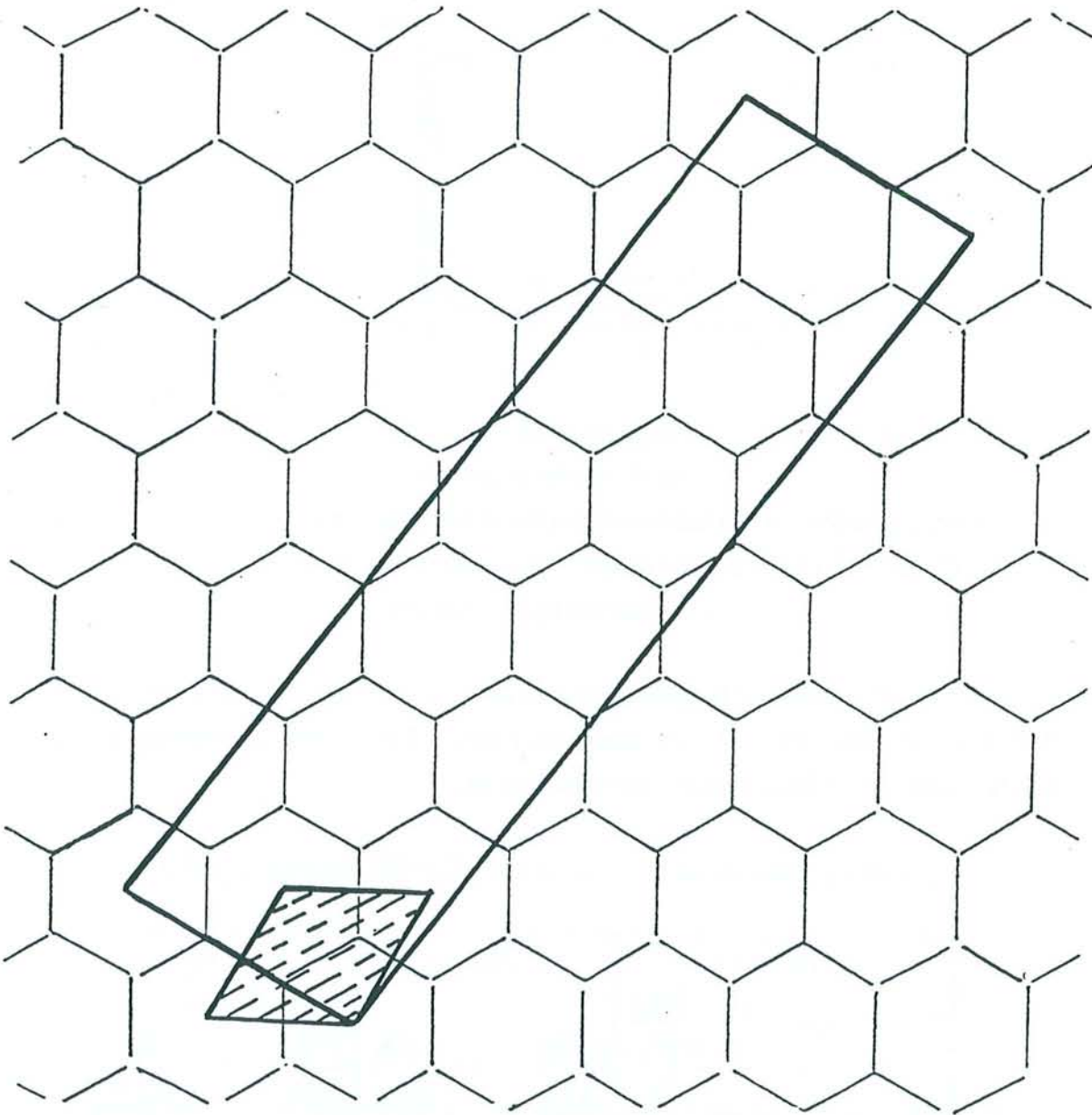


Figure 10 : Maille bidimensionnelle de la phase β

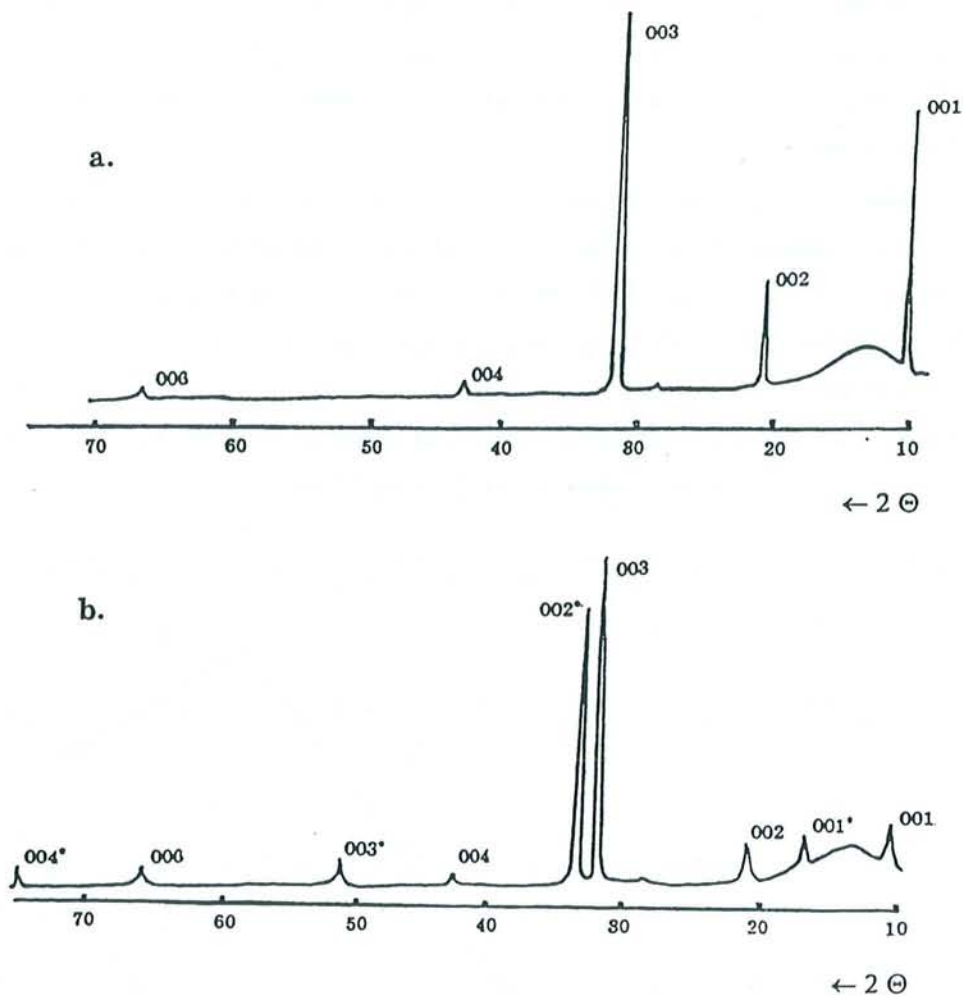


Figure 11 : 11a Diffractogramme des réflexions 00l du composé β
(anticathode de cuivre)

11b Diffractogramme des réflexions 00l de cette même phase soumise à une pression de 25 kbar : les réflexions 00l repérées par * appartiennent à la phase dont la période d'identité est égale à 534 pm

Les résistivités électriques dans le plan (ρ_a) et suivant l'axe c (ρ_c) ont été déterminées entre 290K et 4,2K pour les phases β et δ [36]. Le tableau 1 et la figure 12 illustrent les résultats correspondants.

Tableau 1 : Résistivités électriques à 270K et 10K des phases β et δ

	ρ_a ($\mu\Omega.cm$)			ρ_c ($\Omega.cm$)		$A = \frac{\rho_c}{\rho_a}$	
	270K	10K	$\frac{\rho_a(270K)}{\rho_a(10K)}$	270K	10K	270K	10K
β	14,1	1,2	11,75	0,134	0,0302	9500	25200
δ	22,5	0,5	0,45	0,092	0,0117	4100	23500

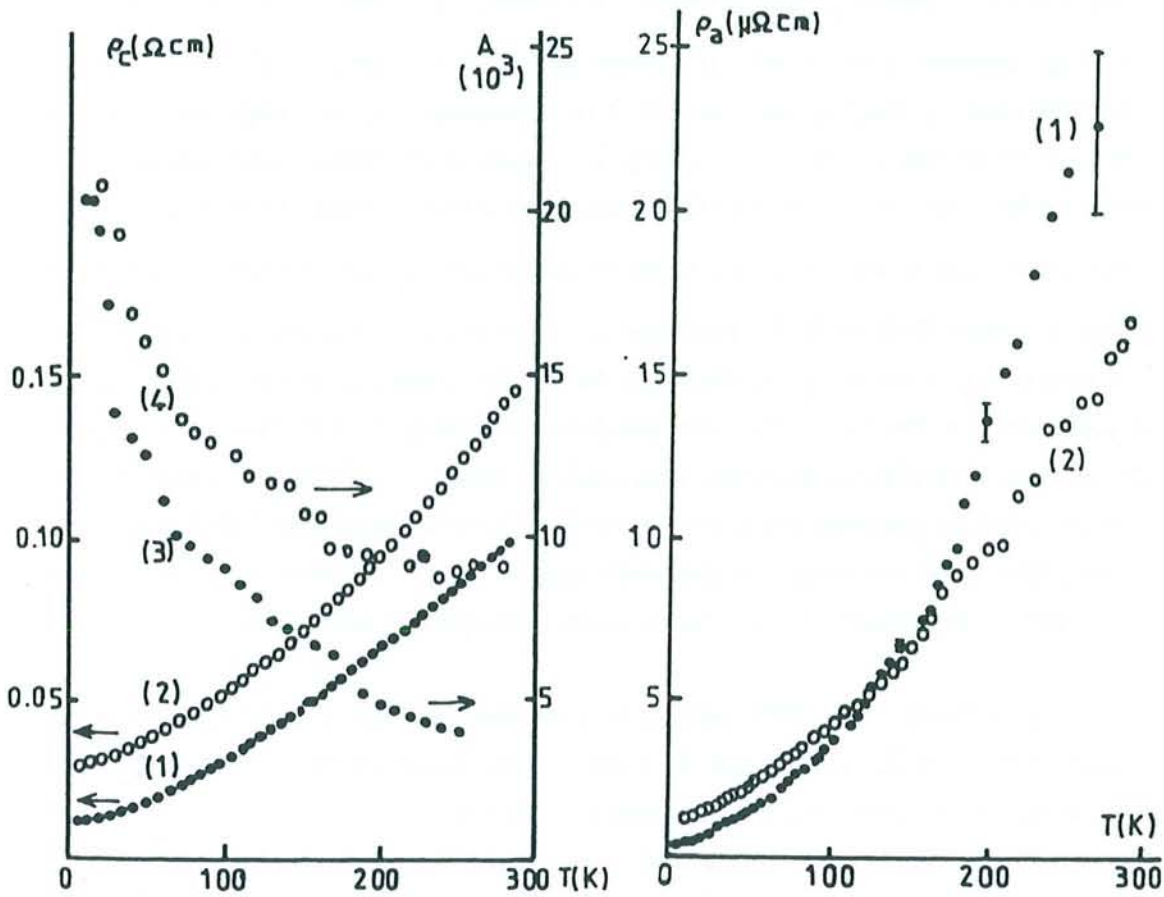


Figure 12 : 12a Résistivité électrique selon l'axe c en fonction de la température de la phase δ (1) et de la phase β (2) et anisotropie ρ_c/ρ_a en fonction de la température de la phase δ (3) et de la phase β (4)

12b Résistivité dans le plan en fonction de la température de la phase δ (1) et de la phase β (2)

On remarque que l'évolution de la résistivité électrique dans le plan en fonction de la température est caractéristique d'un comportement métallique, bien que la variation ne soit pas rigoureusement linéaire comme dans un métal classique. Néanmoins, ce comportement est tout à fait caractéristique d'un composé d'insertion du graphite. Suivant l'axe c , la variation de la résistivité entre la température ambiante et celle de l'hélium liquide est de type "quasi-métallique". On constate que la phase δ s'avère être la plus conductrice des deux phases. On relève, de plus, une anisotropie de résistivité $\frac{\rho_c}{\rho_a}$ qui décroît à mesure que la température augmente.

En 1994, Mordkovich et al. [38, 39] synthétisent un nouveau composé graphite-potassium-oxygène également riche en métal alcalin, mais présentant cette fois un rapport $\frac{\text{O}}{\text{K}}$ égal à deux. Ils montrent, en effet, que l'action d'un mélange liquide contenant du potassium et son superoxyde KO_2 sur un échantillon de pyrographite conduit à un composé ternaire répondant à une formule chimique voisine de KC_4O_2 . La réaction est menée dans un tube de verre scellé sous vide. Le temps de réaction est d'une semaine et la température varie entre 320°C et 350°C . Le rapport atomique $\frac{\text{O}}{\text{K}}$ du mélange réactif est compris entre 22 % et 35 %. Lorsque ce rapport devient supérieur à 35 %, la réaction conduit au composé classique KC_8 ; par contre, s'il est inférieur à 22 %, la réaction n'a pas lieu. Dans les conditions idéales de réaction, le composé d'insertion ainsi obtenu présente une couleur violette, avec un éclat métallique. Il appartient au premier stade et sa période d'identité est égale à 844 pm. Cette phase, très riche en oxygène, possède quatre couches atomiques intercalées dans chaque intervalle graphitique suivant la séquence K-O-O-K.

Par ailleurs, en 1995, adoptant une méthode de synthèse tout à fait comparable à celle suivie par El Gadi et al., Goutfer-Wurmser et al. [40] préparent un composé plus riche encore en alcalin.

C'est ainsi que l'action de potassium légèrement oxydé sur un échantillon de pyrographite, à 360°C pendant 69 heures, donne naissance à un nouveau composé pourpre de premier stade. La dilatation suivant l'axe c consécutive à l'intercalation s'élève à environ 150 %.

La figure 13 fournit le diffractogramme des réflexions $00l$ de cette phase pure. Ces réflexions $00l$ sont tout à fait comparables à celles du composé $\text{KC}_4\text{O}_\varepsilon$ de type β (figure 8) : la réflexion 005 est éteinte et la réflexion 003 est la plus intense. La période d'identité de ce nouveau composé, déterminée à partir de ce diffractogramme, est égale à 848 pm. Malgré cela, on décèle des différences sensibles dans les intensités des réflexions. En effet, la réflexion 002 possède une intensité nettement supérieure à celle de la réflexion 001, alors que, dans le cas de $\text{KC}_4\text{O}_\varepsilon$ de type β , l'intensité de cette réflexion 002 est systématiquement inférieure à celle de la réflexion 001. Cette phase est donc tout à fait inédite. Sa formule chimique, obtenue à partir de données radiocristallographiques, est voisine de $\text{KC}_{3,25}\text{O}_{0,5}$. Ainsi, on constate que la quantité d'oxygène insérée est bien plus importante que celle contenue dans le composé $\text{KC}_4\text{O}_\varepsilon$.

La figure 14 fournit une comparaison des profils de densité électronique selon l'axe c relatifs à l'expérience et au modèle proposé respectivement. Ces profils sont obtenus à partir de la transformée de Fourier des facteurs de structure des réflexions $00l$. Comme l'indique le modèle, les feuillets intercalés sont constitués de deux plans de potassium encadrant deux plans d'oxygène. Mais, le profil ne fait pas apparaître clairement ces deux plans d'oxygène, car ils sont, en réalité, très proches l'un de l'autre (52 pm).

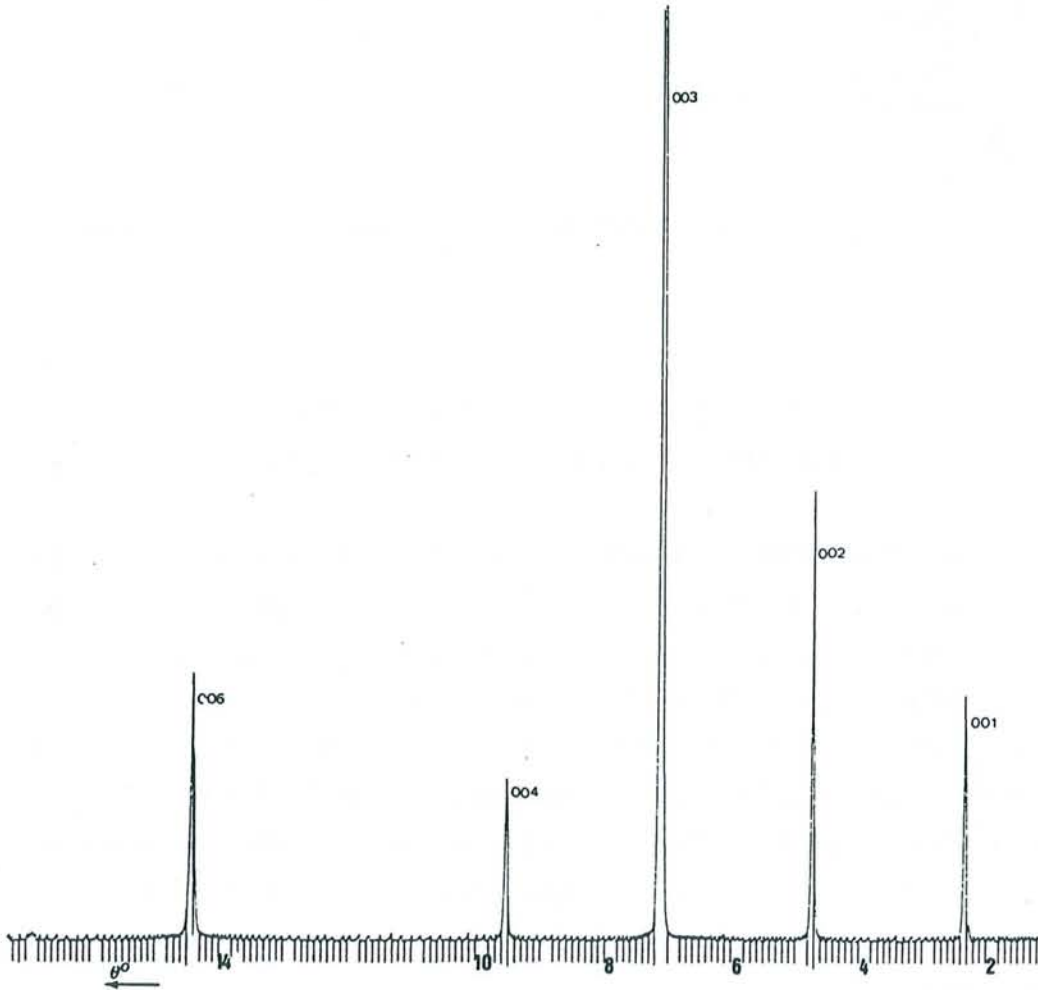


Figure 13 : Diffractogramme des réflexions $00l$ de $KC_{3,25}O_{0,5}$
(anticathode de molybdène)

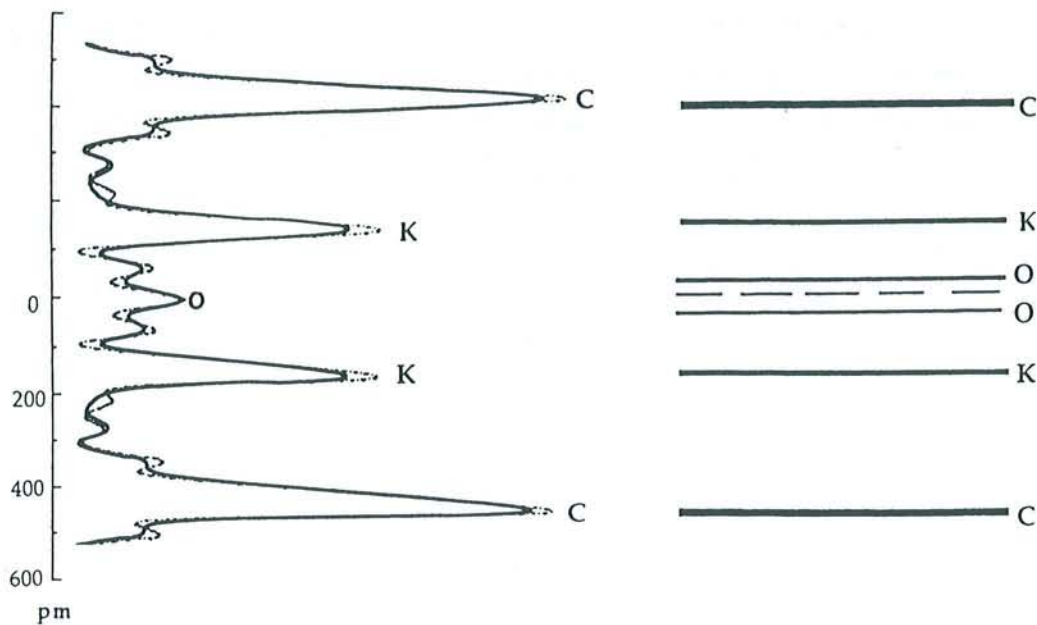


Figure 14 : Profils de densité électronique suivant l'axe c expérimental (trait plein) et calculé (traits pointillés) de $KC_{3,25}O_{0,5}$

Une étude radiocristallographique plus approfondie indique que la maille plane, qui est commensurable avec celle du graphite, est hexagonale avec un paramètre a égal à 426 pm (figure 15). Cette maille plane caractérise l'arrangement bien connu des plans métalliques denses contenus dans LiC_6 , phase binaire qui ne comporte qu'un seul plan de lithium dans chaque intervalle graphitique [41]. Dans ce composé graphite-potassium-oxygène, la superposition de deux couches de métal alcalin dans chaque feuillet inséré doit donc conduire à une formule chimique idéale KC_3O_x . La différence observée est sans doute due à la présence de lacunes dans les sites cristallographiques de potassium.

Une étude réalisée par la méthode du cristal tournant corrobore ces résultats et indique de plus que le paramètre c est égal à une seule fois la période d'identité. Cette dernière donnée suggère donc que l'empilement suivant l'axe c est de type $A\alpha A\alpha A$ (A : plan de graphène et α : feuillet intercalé).

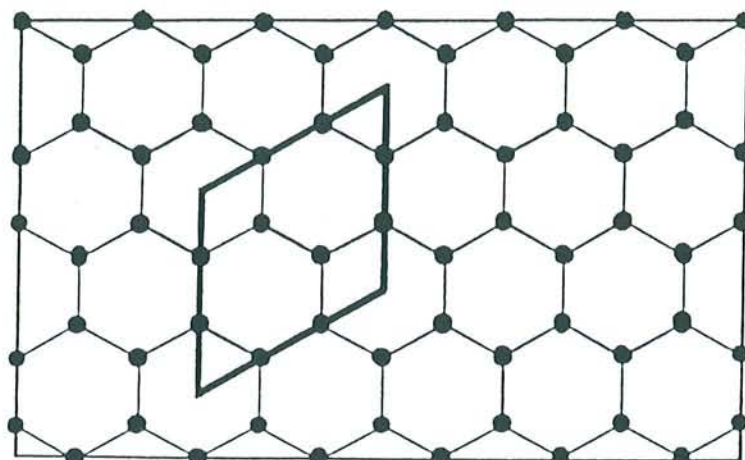


Figure 15 : Maille plane hexagonale de $KC_{3,25}O_{0,5}$

IV Conclusion

Depuis les premiers travaux entrepris sur l'insertion du potassium dans le graphite, les études menées sur le système graphite-potassium n'ont cessé de se développer. Par la suite, des recherches intensives sur les systèmes ternaires du potassium ont permis la préparation de nouveaux composés, qui renferment, outre du graphite et du potassium, un élément d'électronégativité moyenne et généralement incapable de s'insérer seul, tel que le mercure, le thallium, l'arsenic ou le bismuth. Ces composés ont la particularité de posséder des feuillets qui contiennent plusieurs couches atomiques insérées : deux plans de potassium, chacun au contact d'un plan de graphène, encadrent une ou plusieurs couches constituées d'atomes du tiers élément en nombre relativement important. Plus récemment, l'action sur le graphite de potassium liquide renfermant une très faible quantité d'oxygène a conduit à des composés d'insertion dont les feuillets sont tricouches : les deux plans de potassium sont cimentés par une couche intermédiaire constituée d'atomes d'oxygène, mais présents cette fois en très petit nombre.

Afin de compléter les travaux effectués sur le système graphite-potassium-oxygène, il nous a semblé judicieux de transposer ces recherches en remplaçant l'oxygène par le soufre et le sélénium, éléments appartenant à la même famille que l'oxygène. La suite de ce mémoire est donc consacrée à l'étude des systèmes graphite-potassium-soufre et graphite-potassium-sélénium.

Partie II

**Etude du système graphite-potassium-soufre :
synthèse et caractérisation structurale**

Chapitre 1

Synthèse et description des composés graphite-potassium-soufre

I Synthèse

I 1 Méthode de préparation

La préparation des phases graphite-potassium-soufre consiste en la mise au contact de graphite avec du potassium liquide contenant de petites quantités de soufre.

Le matériau hôte utilisé est un pyrographite HOPG (Highly Oriented PyroGraphite) provenant de la société Union Carbide (Parma, Ohio). Ce type de graphite est obtenu par craquage d'hydrocarbures. Il a la particularité d'être hautement orienté, c'est-à-dire que les axes sénaires de chaque cristallite sont tous parallèles entre eux à $\pm 1^\circ$ près, tandis que, dans le plan, leurs axes a et b, distribués aléatoirement, sont totalement désorientés les uns par rapport aux autres.

Les échantillons de pyrographite se présentent sous forme de plaquettes rectangulaires d'environ 1 mm de largeur et de 15 mm de longueur. L'épaisseur de la plaquette varie entre 10 et 40 centièmes de millimètres.

Le potassium utilisé est obtenu par réduction à 700°C de chlorure de potassium par du calcium (procédé Hackspill [42]).

Le soufre, quant à lui, présente une pureté de 99,999 %.

Il est tout à fait nécessaire de travailler à l'abri de l'air, car le potassium réagit instantanément avec l'oxygène et nous venons de voir par ailleurs que l'oxygène accompagné de potassium s'insère très facilement dans le graphite. De ce fait, le remplissage du réacteur s'effectue systématiquement dans une boîte à gants à circulation d'argon. Celle-ci est constituée d'une enceinte en acier inoxydable dans laquelle il est possible d'établir le vide. Le gaz provenant d'une bouteille d'argon U est purifié en permanence : il circule sur des tamis moléculaires et des copeaux d'un

alliage titane-zirconium maintenu à une température de 800°C. Les tamis moléculaires captent les molécules d'eau et l'alliage Ti-Zr piège les autres impuretés.

Les réactions sont menées dans le réacteur en acier inoxydable qui est représenté sur la figure 16. L'échantillon de pyrographite est maintenu entre les deux plaques de nickel. Des quantités pesées de potassium et de soufre sont ensuite introduites. Le réacteur est fermé à l'aide de vis en acier et d'écrous en laiton. Pour assurer l'étanchéité, un joint métalloplastique cuivre-amiante est placé entre les deux parties du réacteur. Ce dernier est ensuite introduit dans une enveloppe métallique, dont les dimensions sont adaptées à la géométrie d'un four.

Après réaction et refroidissement, le réacteur est ouvert en boîte à gants. L'échantillon, plongé dans le mélange réactionnel devenu solide au cours du refroidissement, est difficilement accessible. Afin de l'extraire facilement, sans le détériorer, nous avons mis au point la méthode suivante : le réacteur est placé au contact d'un bloc en aluminium installé sur une plaque chauffante, qui permet d'atteindre la température de fusion du métal réactionnel. L'échantillon est alors facilement extrait du liquide. Mais, il faut encore le gratter, afin d'éliminer l'excès de potassium présent en surface. Puis, il est généralement placé dans un tube en verre de Lindemann, qui est ensuite scellé.

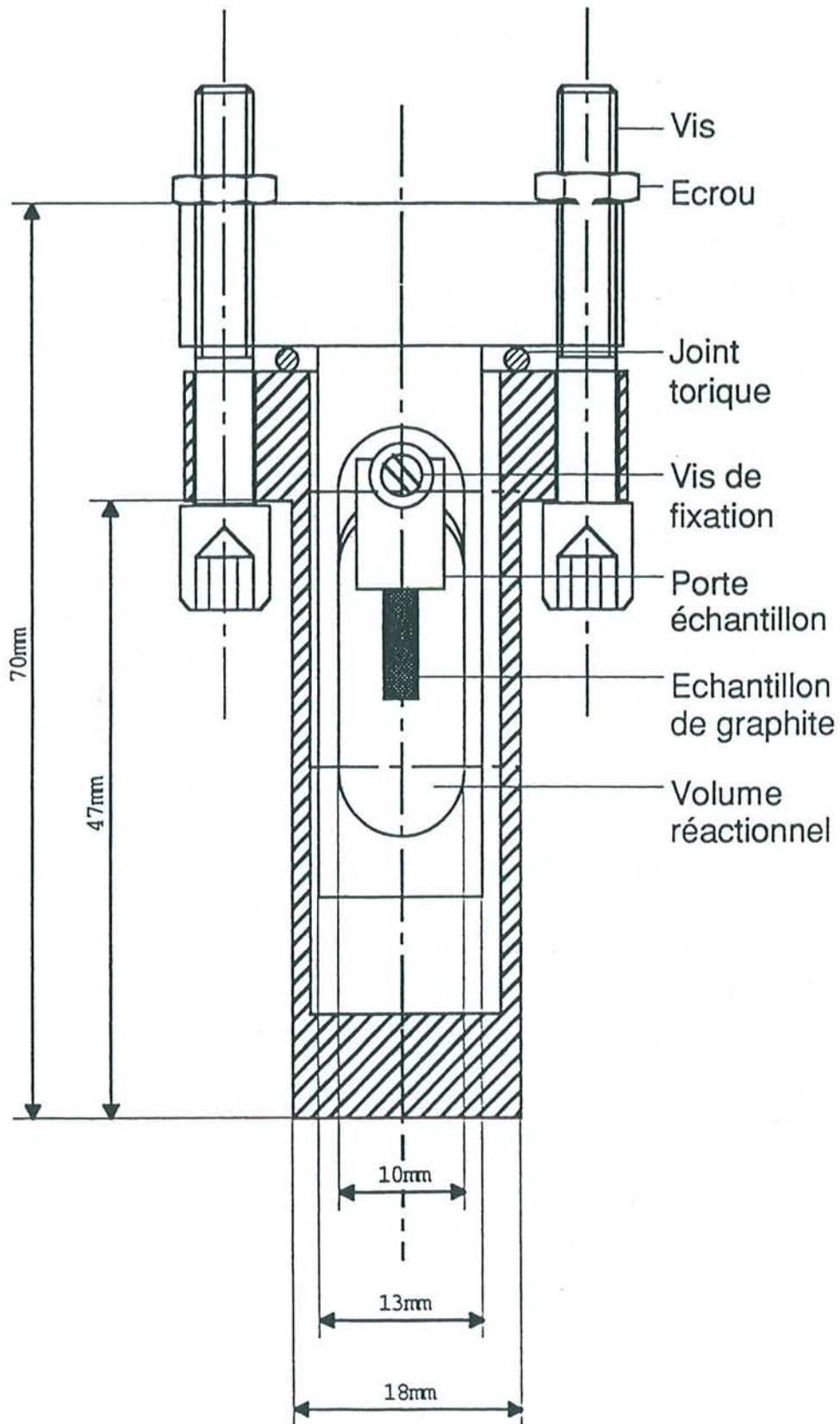


Figure 16 : Schéma du réacteur en acier inoxydable

I 2 Conditions de synthèse

I 21 Température de réaction

Nous avons fait varier les températures de réaction entre 370°C et 470°C. Il faut noter que l'utilisation d'un réacteur en verre dans ces gammes de température est à proscrire, car le métal alcalin, liquide à ces températures, réagit aisément avec le verre. C'est la raison pour laquelle nous avons opté pour un réacteur en acier inoxydable.

Au-dessous de 370°C, la réaction n'est pas totale. Elle conduit à la formation d'un mélange constitué en grande partie du composé KC_8 , dont les feuillets sont monocouches et de composés ternaires présentant des doubles couches insérées de potassium.

I 22 Temps de réaction

A une température de 400°C, une réaction de durée comprise entre 15 minutes et 6 jours conduit systématiquement à la formation de composés ternaires. Néanmoins, le temps de réaction dépend très largement de l'épaisseur de l'échantillon. En effet, plus l'échantillon est épais, plus la durée de la réaction doit être longue afin que cette dernière soit complète.

I 23 Composition du mélange réactionnel

Le mélange réactionnel est constitué de potassium et de soufre. Même présent en quantité très faible, ce dernier s'insère dans le graphite en même temps que le potassium. En effet, on a pu observer qu'un rapport atomique $\frac{S}{K}$ de l'ordre de 0,5% était suffisant pour réaliser l'insertion.

Le diagramme binaire potassium-soufre (figure 17) indique qu'un tel mélange réactionnel est liquide à la température de réaction. Cette réaction d'insertion est donc de type solide-liquide.

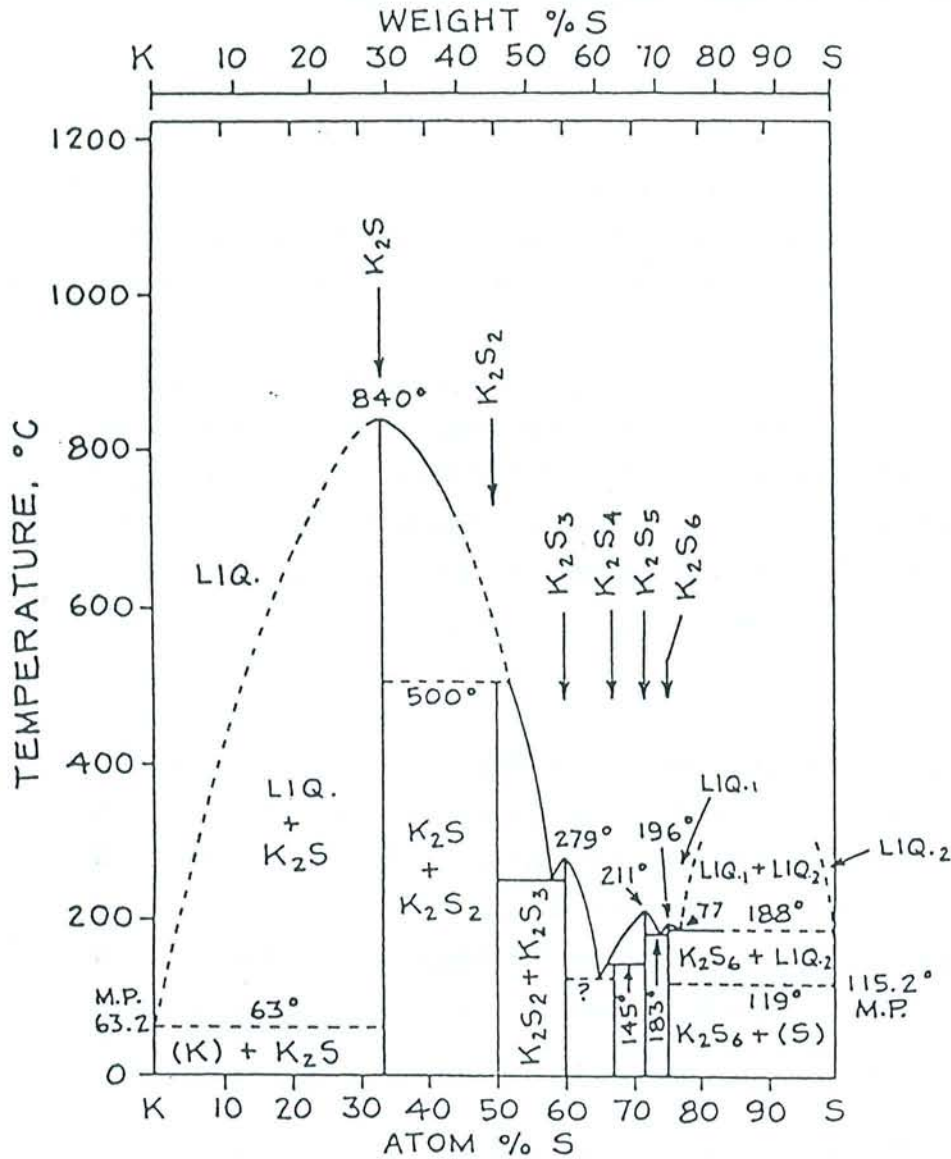


Figure 17 : Diagramme binaire du système potassium-soufre

I 24 Refroidissement du réacteur

En fin de réaction, le refroidissement peut être effectué de trois manières différentes :

- refroidissement naturel du réacteur dans son enveloppe en dehors du four jusqu'à la température ambiante
- refroidissement lent dans le four de la température de réaction à la température ambiante.
- refroidissement rapide du réacteur par une trempe à l'eau

L'emploi de ces différents moyens de refroidissement ne nous a pas permis d'établir une quelconque corrélation entre ce paramètre et la nature des phases obtenues.

II Description des composés obtenus

II 1 Généralités

La simple observation de la couleur de l'échantillon, complétée par une mesure dilatométrique dans la direction de l'axe *c* nous fournit très simplement les premières indications sur le stade du composé d'insertion obtenu.

En effet, tous les composés graphite-potassium-oxygène de premier stade présentent une couleur pourpre [35, 40], tandis que leurs homologues de second stade sont toujours bleus [36]. Il paraît vraisemblable qu'il en soit de même pour les composés ternaires contenant du potassium et un autre chalcogène. Par ailleurs, on observe bien sûr que plus la valeur de la dilatation consécutive à l'intercalation est importante et plus le stade du composé est faible.

Une étude qualitative des réflexions *00l* permet de caractériser plus avant l'échantillon. En effet, les positions angulaires des réflexions *00l* permettent, d'une part, de connaître les différentes phases présentes dans l'échantillon et de déterminer, d'autre part, leurs périodes d'identité *I_c* respectives. Si l'on connaît simultanément la période d'identité d'une phase et l'accroissement d'épaisseur correspondant consécutif à l'insertion $\frac{\Delta e}{e}$, on a alors directement accès au stade *s* de cette phase par la relation

$s = \frac{I_c \text{ (pm)}}{335} - \frac{\Delta e}{e}$; et aussi à la distance interplanaire *d_i* par la relation $I_c \text{ (pm)} = d_i + 335 (s - 1)$.

La composition de l'échantillon fournie par l'analyse chimique complète la fiche d'identité du composé. Cette analyse est menée de la manière suivante.

L'échantillon, préalablement pesé, est brûlé à l'air dans un four à moufle maintenu à une température d'environ 550°C. Le carbone réagit avec l'oxygène pour se transformer en dioxyde de carbone. Les ions sulfure se transforment en ions sulfate et le potassium en excès se combine avec l'oxygène pour former du dioxyde de potassium. Les cendres blanches recueillies après calcination sont alors pesées et mises en solution dans de l'eau distillée.

La masse de carbone est connue avant insertion.

Le dioxyde de potassium se transforme en hydroxyde de potassium que l'on dose par acidimétrie, en présence d'héliantine. Les ions hydroxyde ainsi dosés fournissent le nombre de moles d'ions potassium qui leur sont associés.

On poursuit l'opération en ajoutant du dichlorure de baryum à la solution acidifiée, afin de précipiter le sulfate de baryum. Il faut noter que cette précipitation n'est possible qu'à pH acide, car, en milieu peu acide, on observe la précipitation du dihydroxyde de baryum. La solution est alors filtrée sur une membrane Millipore de porosité $0,22 \mu\text{m}$. La masse de précipité permet de connaître la quantité de soufre contenue dans l'échantillon. Elle donne également accès à la quantité de potassium lié au soufre.

Enfin, la totalité du potassium contenu dans la solution mère est dosée à l'aide d'un photomètre à flamme. Le nombre de moles total de potassium est ainsi égal à la somme du nombre de moles de potassium associé aux ions hydroxyde d'une part et aux ions sulfate d'autre part. Cette méthode permet de confirmer les résultats obtenus par le dosage acidimétrique et par la méthode gravimétrique. La figure 18 schématise les différentes étapes de cette analyse chimique.

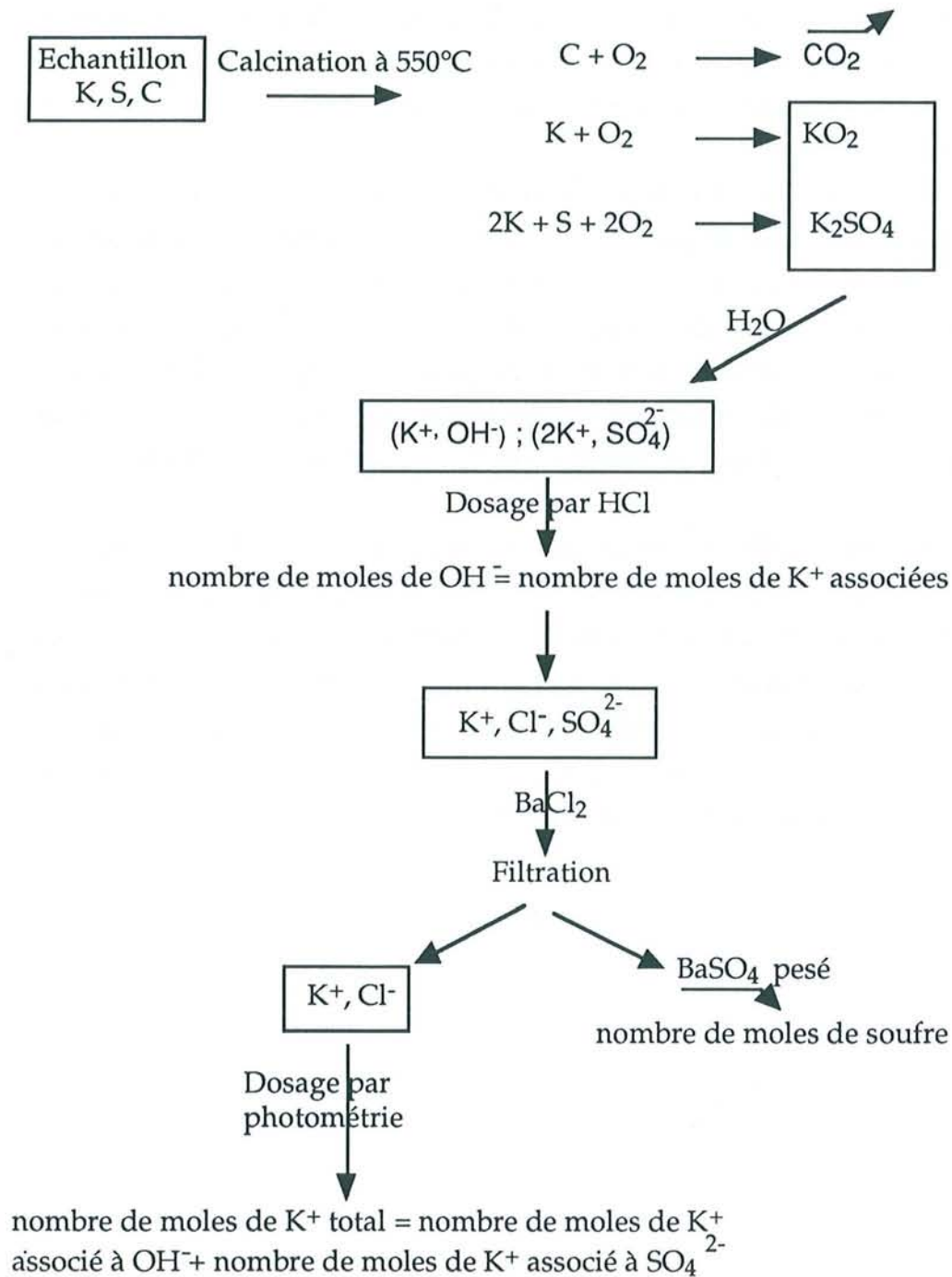


Figure 18 : Schéma de principe de l'analyse chimique

II 2 Description

Quatre phases différentes ont été obtenues. Elles se distinguent par leurs distances interplanaires d_i et sont repérées au moyen des lettres grecques suivantes :

phase α : $d_i = 863$ pm

phase β : $d_i = 875$ pm

phase γ : $d_i = 888$ pm

phase δ : $d_i = 900$ pm

Les phases β et γ ont été obtenues à de nombreuses reprises. De plus, la phase β a pu être isolée. Par contre, la phase α a été plus rarement observée, mais elle a pu également être isolée à 400°C. Par ailleurs, la phase δ n'a été obtenue qu'une seule fois en mélange avec la phase β . Aussi cette phase n'a-t-elle pu faire l'objet d'aucune étude.

Les diffractogrammes des réflexions $00l$ relatifs à ces quatre phases sont présentés aux figures 19, 20, 21 et 22. On relève pour ces quatre phases des intensités de réflexions $00l$ tout à fait comparables. En effet, la réflexion 003 est toujours la plus intense, la réflexion 005 est très faible et la réflexion 008 présente une intensité nulle. Toutefois, l'intensité de la réflexion 002 dans le cas des phases δ et γ est supérieure à celle de la réflexion 001, alors qu'elle est au contraire inférieure dans le cas des composés α et β . Ces résultats suggèrent que, globalement, l'arrangement atomique le long de l'axe c de ces différentes phases doit être sensiblement identique.

Par ailleurs, de nombreuses expériences de synthèse ont permis d'obtenir des échantillons contenant simultanément les deux phases β et γ , avec en général l'une de ces deux phases nettement majoritaire par rapport à l'autre. Il n'a cependant pas été permis de découvrir les conditions de synthèse idéales qui auraient conduit à la formation largement prépondérante de l'une ou de l'autre phase. Aussi sommes-nous amenés à penser que, à la température de réaction, il se forme probablement une phase unique, qui se décomposerait ensuite en deux composés lors du refroidissement. Ce type de phénomène particulier a déjà été rencontré dans le cas du système ternaire graphite-césium-antimoine [43].

Les échantillons de ces composés sont généralement de couleur pourpre. Certains présentent parfois une teinte bleutée en surface. Par ailleurs, ils dégagent une odeur nauséabonde, caractéristique du sulfure de dihydrogène H_2S .

La mesure dilatométrique selon l'axe c indique que l'intercalation provoque un accroissement d'épaisseur compris entre 170 % et 200 %, selon les échantillons. Cette mesure, associée à celle de la période d'identité,

indique que les composés appartiennent au premier stade. Leur distance interplanaire est donc égale à leur période d'identité. Ces valeurs de dilatation sont légèrement supérieures à celles que l'on peut calculer et qui s'élèvent à 157% dans le cas du composé α , à 161% dans le cas du composé β et à 165% dans le cas du composé γ .

En ce qui concerne la composition chimique, nous avons étudié dans un premier temps les deux phases β et γ par microanalyse X en microscopie électronique à balayage et en microscopie électronique à transmission. La première de ces techniques nous indique que chaque phase renferme des quantités importantes de potassium et une faible quantité de soufre (figure 23). La seconde technique, appliquée en particulier au composé β , confirme ces résultats et indique, de manière semi-quantitative, que le rapport moyen $\frac{S}{K}$ est égal à 0,25 (en raison de sa faible masse, le carbone n'a pu être dosé).

Dans un second temps, nous avons entrepris des analyses chimiques sur plusieurs échantillons du composé de type β afin d'établir sa formule chimique moyenne. Dans cette phase, la prise de masse consécutive à l'intercalation s'élève à environ 130%.

Les analyses chimiques indiquent que la formule moyenne de cette phase s'écrit : $K C_{3,3} S_{0,24}$. On remarque que la teneur en soufre est très importante, surtout lorsqu'on la compare à celle du milieu réactionnel utilisé. On observe, en effet, lors de l'insertion, un enrichissement en soufre du métal alcalin de l'ordre de 2500%.

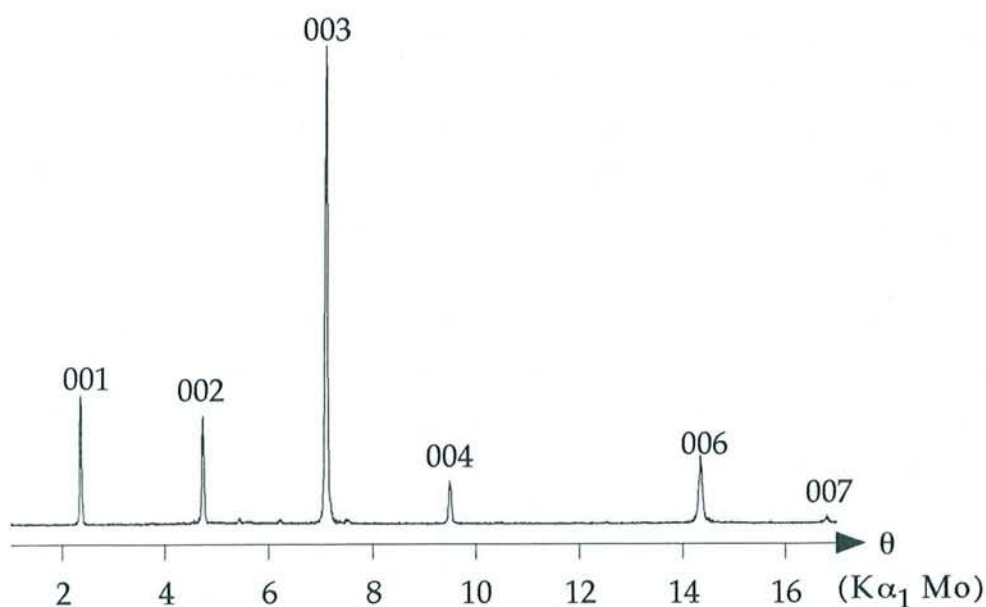


Figure 19 : Diffractogramme des réflexions 00l du composé de type α

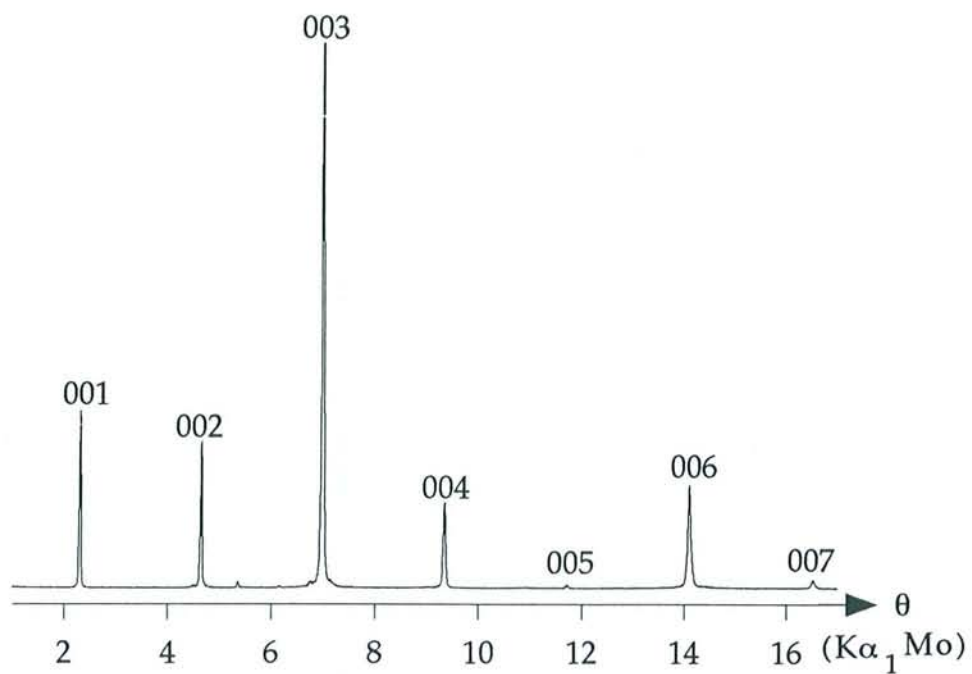


Figure 20 : Diffractogramme des réflexions 00l du composé de type β

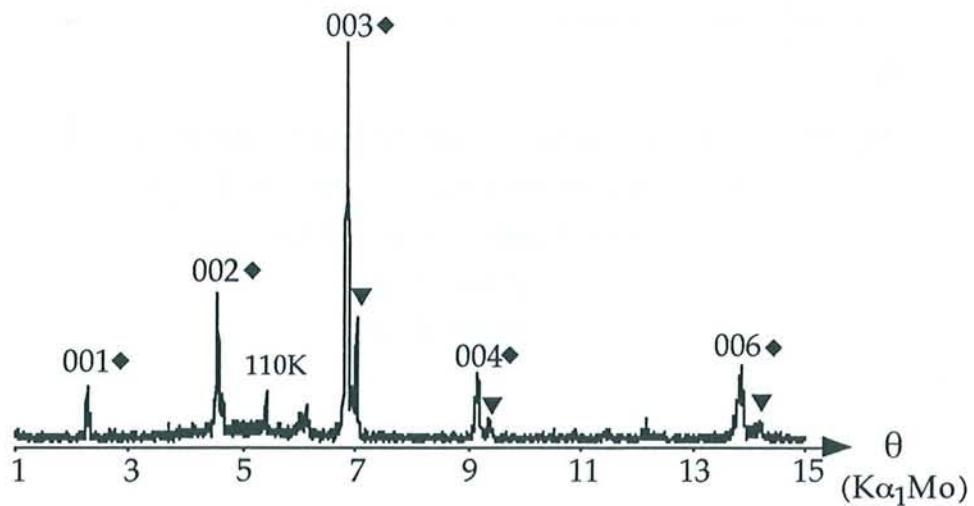


Figure 21 : Diffractogramme des réflexions 00l d'un mélange contenant majoritairement le composé de type γ

phase γ : \blacklozenge

phase β : \blacktriangledown

Potassium en surface : 110 K

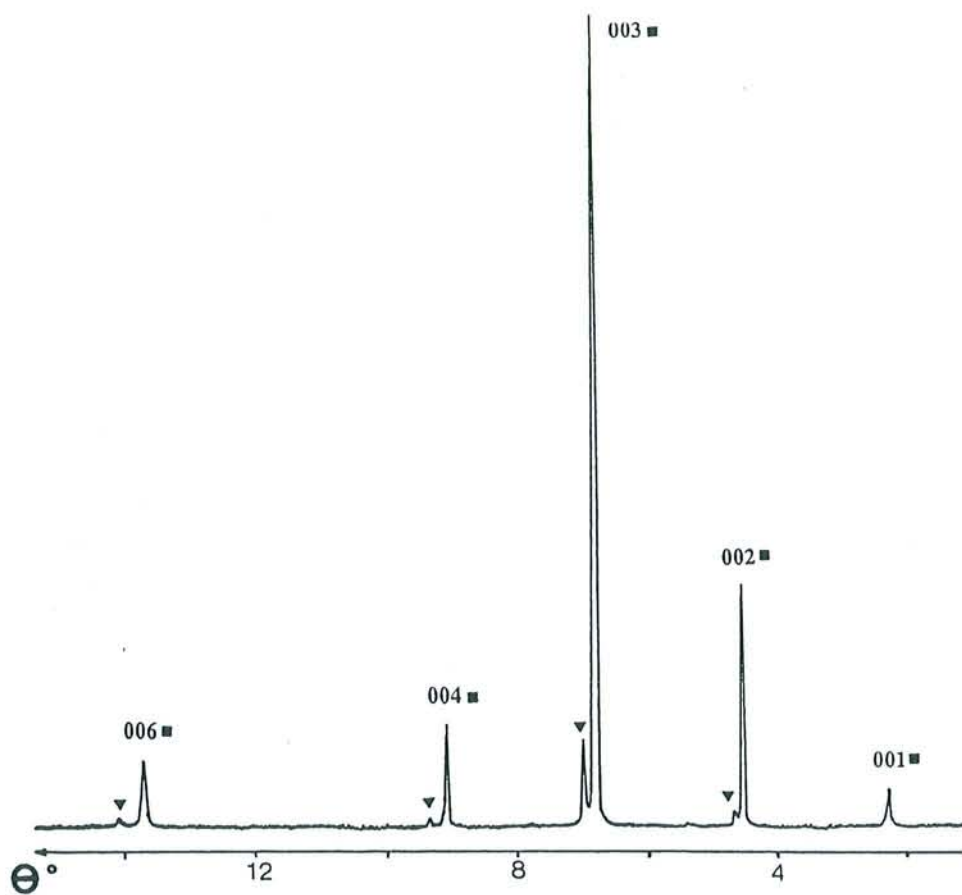


Figure 22 : Diffractogramme des réflexions 00l d'un mélange contenant majoritairement le composé de type δ (anticathode de molybdène)

phase δ : ■

phase β : ▼

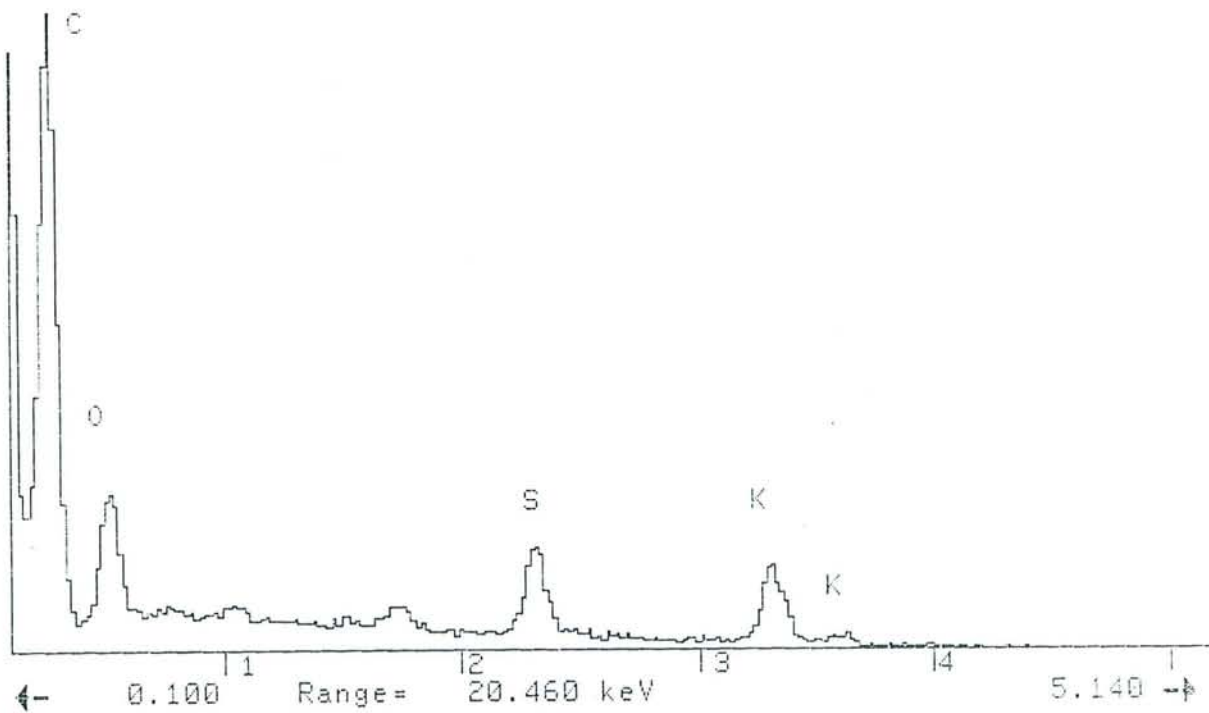


Figure 23 : Spectre de microanalyse X du composé de type β

III Réactivité chimique

III 1 Réactivité vis-à-vis de l'air

De la même manière que les autres composés qui contiennent également des doubles couches de potassium, ces phases graphite-potassium-soufre présentent une grande stabilité vis-à-vis de l'air. En effet, les diffractogrammes des réflexions $00l$, présentés aux figures 24 et 25, montrent qu'un échantillon constitué d'un mélange des phases β et γ ne subit aucune altération, même au cours d'une période très longue, de l'ordre de 15 mois, d'exposition à l'air.

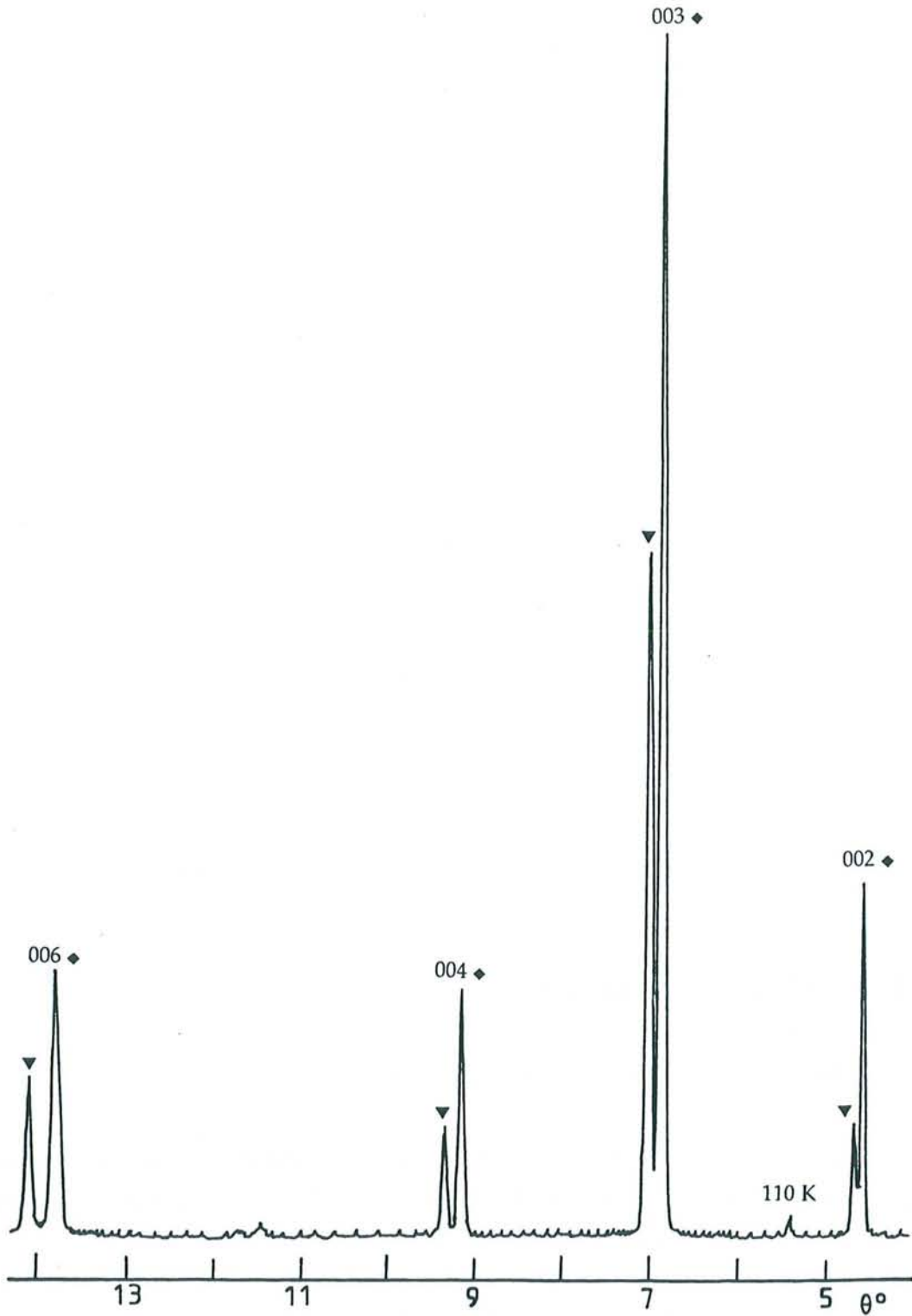


Figure 24 : Diffractogramme des réflexions 00l d'un mélange contenant les composés β et γ à l'abri de l'air (anticathode de molybdène)

phase β : \blacktriangledown

phase γ : \blacklozenge

Potassium en surface (réflexion 110) : 110 K

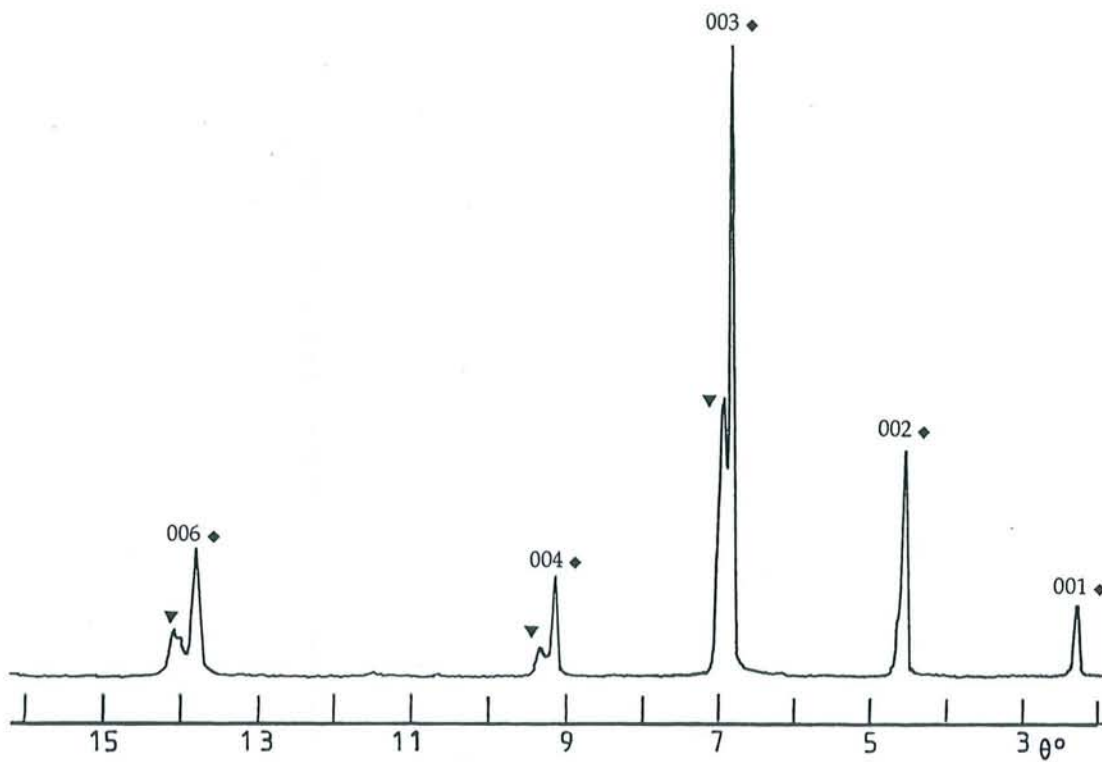


Figure 25 : Diffractogramme des réflexions 00l d'un mélange contenant les composés β et γ après 15 mois d'exposition à l'air (anticathode de molybdène)

phase β : ▼

phase γ : ◆

III 2 Réactivité vis-à-vis de l'eau

Nous avons également pu observer que ces différentes phases restent insensibles à l'action de l'eau, comme l'indiquent les diffractogrammes des réflexions 00l (figures 26 et 27).

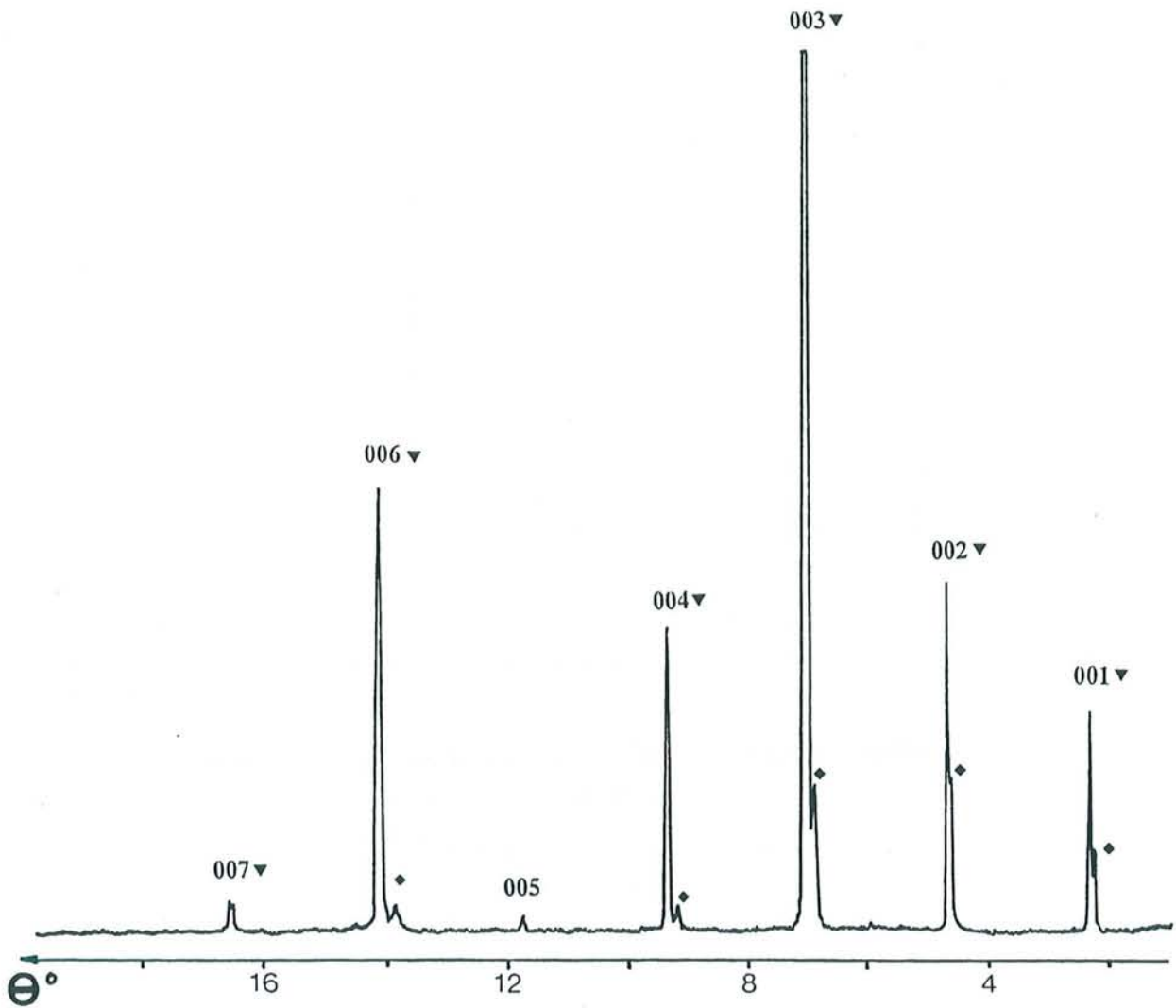


Figure 26 : Diffractogramme des réflexions 00l d'un mélange contenant les composés β et γ avant immersion dans l'eau (anticathode de molybdène)

phase β : ▼

phase γ : ◆

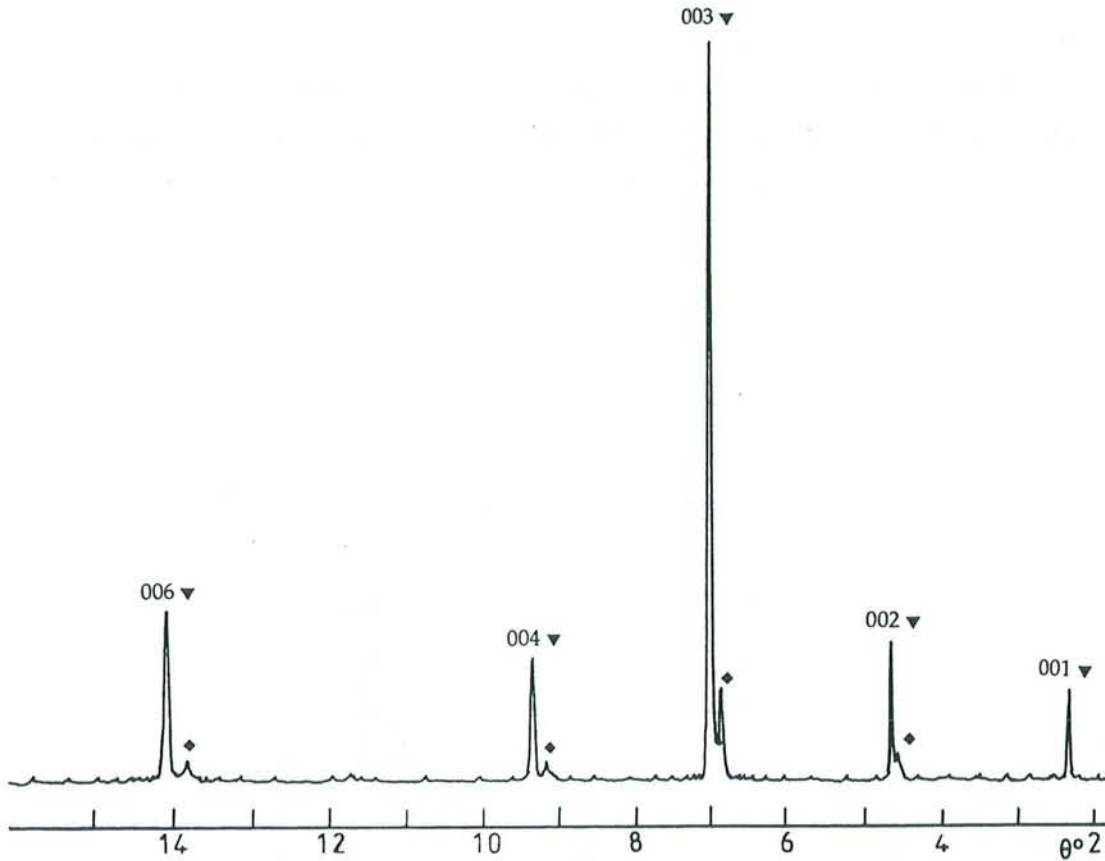


Figure 27 : Diffractogramme des réflexions 00l d'un mélange contenant les composés β et γ après 15 jours d'immersion dans l'eau (anticathode de molybdène)

phase β : ▼

phase γ : ◆

III 3 Stabilité thermique

Un échantillon, contenant la phase γ de façon majoritaire et un peu de phase β , est placé à l'abri de l'air dans un tube de verre, qui est ensuite scellé sous vide (diffractogramme des réflexions 00l : figure 28). L'action d'un recuit en l'absence de tout réactif à 200°C pendant 28 heures conduit à un réarrangement structural tel que seule subsiste la phase γ en fin d'opération (diffractogramme des réflexions 00l : figure 29). Par la suite, un recuit de 15 heures à 280°C provoque une désinsertion progressive des feuillets insérés de la phase γ , conduisant ainsi à une phase ternaire de second stade et de période d'identité égale à 1223 pm. Celle-ci n'apparaît

encore que faiblement sur le diffractogramme des réflexions $00l$ de la figure 30.

L'action d'un tel recuit sur un mélange contenant les phases β et γ permet donc, d'une part, d'isoler l'une d'entre elles et ensuite, de faire apparaître des composés plus pauvres en potassium.

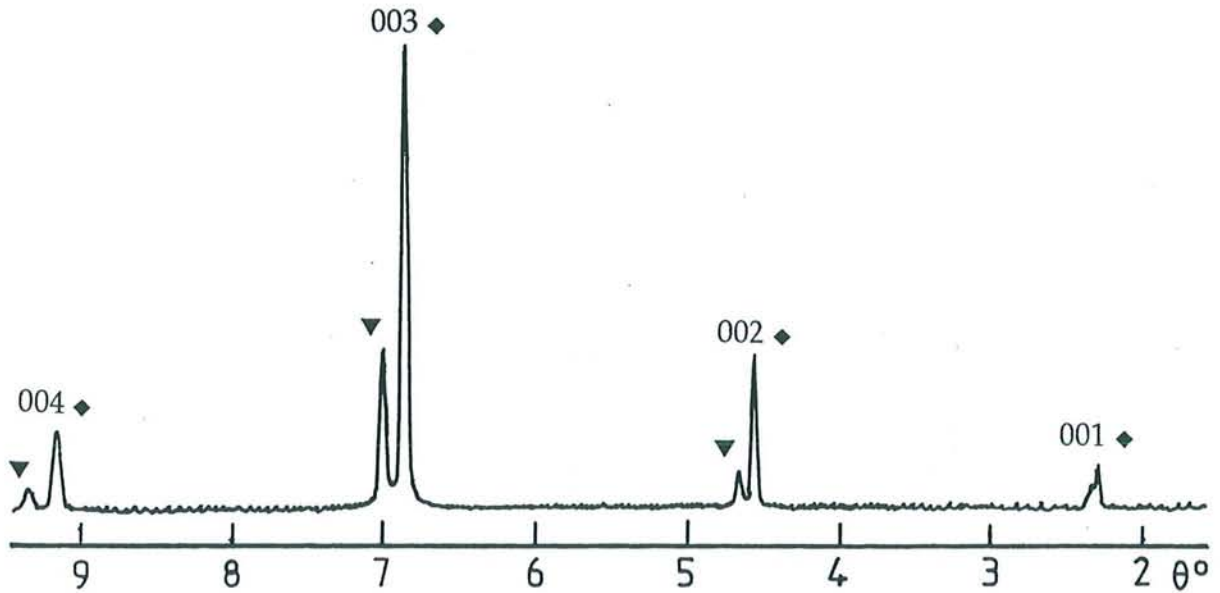


Figure 28 : Diffractogramme des réflexions $00l$ d'un mélange contenant les composés β et γ avant recuit (anticathode de molybdène)

phase β : \blacktriangledown

phase γ : \blacklozenge

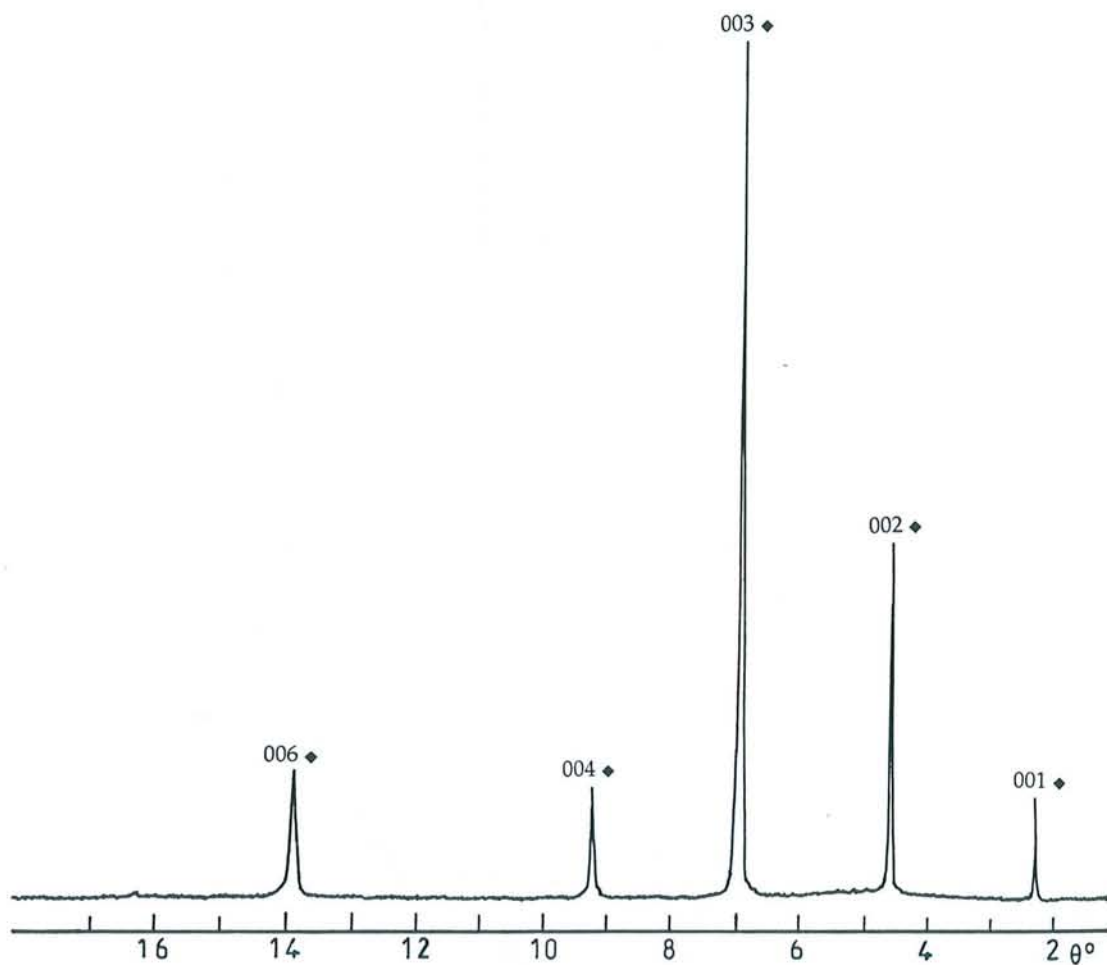


Figure 29 : Diffractogramme des réflexions 00l du mélange contenant les composés β et γ après un recuit à 200°C pendant 28 heures (anticathode de molybdène)

phase γ : \blacklozenge

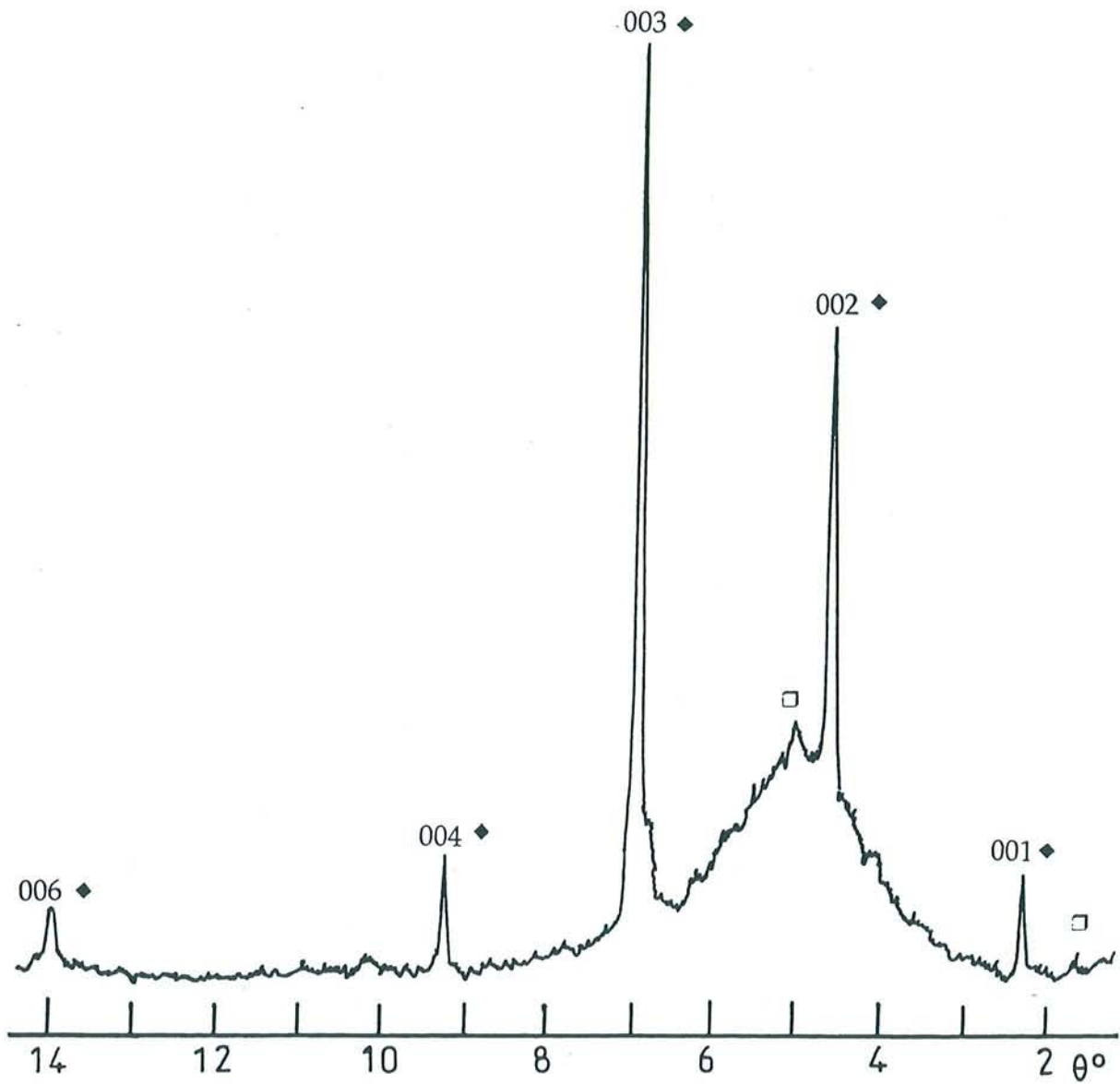


Figure 30 : Diffractogramme des réflexions 00l du mélange contenant les composés β et γ après un recuit à 280°C pendant 15 heures (anticathode de molybdène)

phase γ : \blacklozenge

phase de second stade de période d'identité l_c égale à 1223 pm : \square

Chapitre 2

Etude structurale des composés graphite-potassium-soufre

Les composés d'insertion du graphite sont caractérisés par une structure lamellaire héritée du réseau hôte qui apparaît comme très fortement anisotrope.

Après insertion, l'ossature des plans graphitiques reste quasiment inaltérée et les atomes insérés viennent occuper des positions telles que l'énergie globale du système soit minimale.

Dans la direction perpendiculaire aux plans de graphène (axe c), on observe toujours l'influence prépondérante de la structure graphitique ; par contre les effets sont beaucoup moins nets en ce qui concerne les organisations bidimensionnelle et tridimensionnelle des composés, car les interactions qui s'établissent entre feuillets successifs peuvent varier considérablement.

I Méthodes de caractérisation structurale

L'arrangement lamellaire particulier des composés d'insertion du graphite permet d'étudier séparément les familles de réflexions $00l$, $hk0$ et hkl par des techniques originales, développées de longue date au Laboratoire [44, 45].

Comme nous l'avons déjà signalé, une étude qualitative des réflexions $00l$ permet d'établir une fiche d'identité sommaire du composé d'intercalation. L'étude quantitative de ces réflexions $00l$ permet, quant à elle, d'atteindre la nature de l'arrangement atomique le long de l'axe c .

A l'aide d'un modèle centrosymétrique unidimensionnel, faisant intervenir la cote et la composition de chaque plan atomique, il est possible de calculer les facteurs de structure associés aux intensités des réflexions $00l$, et de représenter ainsi un profil de densité électronique que l'on qualifie de "calculé", et que l'on compare ensuite au profil obtenu expérimentalement, à l'aide des mesures effectuées sur les intensités de ces réflexions.

Les intensités calculées des réflexions $00l$ sont obtenues à l'aide de la relation suivante :

$$I_{00l} = M.K.A.L_p.(F_{00l})^2$$

où F_{00l} est le facteur de structure de la réflexion $00l$ d'intensité I_{00l}

M représente la multiplicité de cette réflexion $00l$

K est le coefficient d'agitation thermique et A le coefficient d'absorption (ils sont considérés ici comme constants)

L_p est le facteur de Lorentz-polarisation

Pour le calcul de ces intensités, nous avons choisi d'utiliser le facteur de Lorentz-polarisation relatif à un monocristal, car nous considérons que, suivant l'axe c , l'échantillon apparaît en fait comme un cristal unique.

Les facteurs de structure F_{00l} sont calculés de la manière suivante :

$$F_{00l} = \sum (f_r \cos(2\pi lz_r) + i f_r \sin(2\pi lz_r))$$

où f_r est le facteur de diffusion de l'atome r situé à la cote z_r .

Si on choisit l'origine des cotes sur un plan de symétrie perpendiculaire à l'axe c , on montre aisément que $\sum f_r \sin(2\pi lz_r) = 0$. La relation devient alors:

$$F_{00l} = \sum f_r \cos(2\pi lz_r)$$

Il est ensuite aisé de représenter les profils de densité électronique expérimental et calculé dans la direction perpendiculaire aux feuillets. Cette représentation est obtenue au moyen d'une transformée de Fourier unidimensionnelle des facteurs de structure expérimentaux ou calculés :

$$\rho(z) = \int F(z) \exp(-2\pi i Zz) dZ$$

où $F(z)$ = facteur de structure

z = vecteur courant de l'espace direct

Z = vecteur courant de l'espace réciproque ($Z.z = 1$)

En raison de la périodicité du cristal le long de l'axe c , les conditions de diffraction ne sont remplies qu'en des points discrets du réseau

réciroque, de sorte que l'intégrale précédente peut être remplacée par une simple sommation. Sachant, en outre, que la distribution de l'intensité est centrosymétrique, l'expression devient :

$$\rho(z) = F_{000} + 2 \sum F_{00l} \cdot \cos\left(\frac{2\pi lz}{I_c}\right)$$

Le terme F_{000} ne peut être apprécié, puisque la raie correspondante se confond avec le faisceau direct ; on est donc amené à le négliger dans le calcul, ce qui revient à soustraire un terme constant de la fonction densité électronique, mais ne crée aucune distorsion du profil.

$$\rho(z) = 2 \sum F_{00l} \cdot \cos\left(\frac{2\pi lz}{I_c}\right)$$

La comparaison entre les deux profils de densité électronique, expérimental et calculé, permet alors de juger de la validité du modèle proposé. Cet accord peut être également évalué numériquement au moyen d'un facteur résiduel R défini de la façon suivante :

$$R = \sum \frac{|F_{00l\text{exp}}| - |F_{00l\text{cal}}|}{\sum |F_{00l\text{exp}}|}$$

$$\text{où } F_{\text{exp}} = \sqrt{\frac{I_{00l\text{exp}}}{L_p}} \quad \text{et } F_{\text{cal}} = \sqrt{\frac{I_{00l\text{cal}}}{L_p}}$$

L'écart peut être réduit en ajustant la cote et la composition de chacune des couches présentes. En général, l'accord est jugé satisfaisant lorsque le facteur résiduel devient inférieur à 15 %.

Cette étude comparative permet ainsi de déterminer d'une part l'agencement structural des plans atomiques selon l'axe c et d'autre part de confirmer la composition chimique de la phase étudiée.

Enfin, nous devons signaler que :

- on ignore le signe des facteurs de structure expérimentaux, car lorsqu'on mesure une intensité diffractée, la phase de l'amplitude correspondante reste évidemment inconnue. On contourne néanmoins ce

problème en affectant à ces facteurs de structure les signes de leurs homologues calculés.

- le nombre de réflexions $00l$ prises en compte dans le calcul est toujours limité. Ceci entraîne des effets de troncature qui se manifestent sur le profil de densité électronique par l'apparition de modulations secondaires. Celles-ci présentent l'inconvénient de masquer d'éventuelles contributions atomiques de faible importance. Mais cet effet reste sans grande conséquence, puisque c'est la comparaison entre les profils calculé et expérimental qui permet de juger de la validité du modèle.

L'étude des réflexions $hk0$ renseigne sur la géométrie et les dimensions de la maille bidimensionnelle, car elles correspondent en effet à la strate équatoriale du réseau réciproque. On repère d'une part les réflexions liées à la matrice graphitique, qui reste quasiment inaltérée après insertion, et d'autre part, les réflexions relatives à la présence des feuillets d'insérat. On constate que les mailles bidimensionnelles de l'insérat et du graphite peuvent être :

- parfaitement commensurables, si toutes les réflexions $hk0$ du graphite sont indexables dans la maille de l'insérat : il n'existe, dans ce cas, qu'une seule maille plane.

- partiellement commensurables, si certaines réflexions du graphite seulement sont indexables dans cette maille : la commensurabilité n'apparaît, alors, que dans une seule direction.

- incommensurables, si aucune réflexion du graphite n'est indexable dans la maille de l'insérat : il existe, dans ce cas, deux mailles totalement indépendantes.

L'analyse des réflexions $hk0$ rend également possible la mesure de la distance carbone-carbone du plan de graphène après insertion, et par suite l'évaluation du transfert de charge qui s'opère entre les feuillets d'insérat et le réseau hôte.

En ce qui concerne les réflexions hkl , elles peuvent être observées au moyen de plusieurs méthodes.

L'ensemble de ces réflexions peut être enregistré sur un film photographique par la méthode du cristal tournant. Lorsqu'on utilise un échantillon obtenu à partir de pyrographite, il n'est pas nécessaire de le faire tourner, car les axes **a** et **b** y sont alors naturellement désorientés. Cette image photographique, légèrement déformée, permet d'observer l'existence éventuelle d'un ordre tridimensionnel dans le composé et de corroborer les

résultats obtenus par l'étude des réflexions $00l$ et $hk0$, enregistrées par un diffractomètre à compteur $(\theta, 2\theta)$ [44].

L'ensemble de ces réflexions hkl peut également être enregistré à l'aide d'une platine goniométrique associée à un générateur à anode tournante couplée à un détecteur courbe en position verticale [45].

Enfin, il est possible d'examiner ces réflexions, rangée par rangée, au moyen d'un diffractomètre à compteur $(\theta, 2\theta)$ [44].

Une méthode de calcul, faisant intervenir à la fois le groupe d'espace de la maille cristallographique et les positions des atomes dans cette même maille permet d'évaluer les facteurs de structure de toutes les réflexions hkl et d'obtenir ainsi les valeurs de leurs intensités. La comparaison entre les valeurs expérimentales et calculées de ces intensités permet alors d'évaluer l'adéquation du modèle cristallin proposé. Les valeurs calculées des intensités sont obtenues au moyen de la relation suivante :

$$I_{hkl} = M.K.A.L_p.(F_{hkl})^2$$

où F_{hkl} est le facteur de structure de la réflexion hkl d'intensité I_{hkl}

M représente la multiplicité de cette réflexion hkl

K est le coefficient d'agitation thermique et A le coefficient d'absorption
(ceux-ci sont considérés ici comme constants)

L_p est le facteur de Lorentz-polarisation

Dans le calcul des intensités des réflexions $hk0$, nous avons fait appel au facteur de Lorentz-polarisation correspondant à une poudre, car nous admettons évidemment que la texture de l'échantillon dans le plan est en fait celle d'une poudre. De la même façon, nous avons choisi d'utiliser ce même facteur de Lorentz-polarisation dans le calcul des intensités des réflexions hkl , car nous souhaitons les comparer à celles des réflexions $hk0$.

II Etude structurale du composé de type α

II 1 Etude de l'arrangement structural le long de l'axe c

La transformée de Fourier des facteurs de structure calculés à partir des intensités des réflexions $00l$ de la phase α (diffractogramme de la figure 19) permet de tracer le profil de densité électronique expérimental le long de l'axe c. Il est alors comparé à celui que l'on établit à partir d'un modèle unidimensionnel. Le meilleur accord entre les deux profils (figure 31) est obtenu pour un modèle structural (figure 32) comportant des feuillets insérés tricouches constitués de deux plans de potassium encadrant un plan central de soufre. Ce modèle répond à la formule chimique $\text{KC}_3\text{S}_{0,15}$. La distance qui sépare un plan de potassium du plan de graphène le plus proche est égale à 278 pm. Par ailleurs, la distance qui sépare chacun des deux plans de graphène du plan médian de soufre s'élève à 431,5 pm.

Le facteur résiduel, qui chiffre l'adéquation entre les facteurs de structure expérimentaux et calculés, atteint 11%. Ce facteur, inférieur à 15%, atteste la validité du modèle proposé.

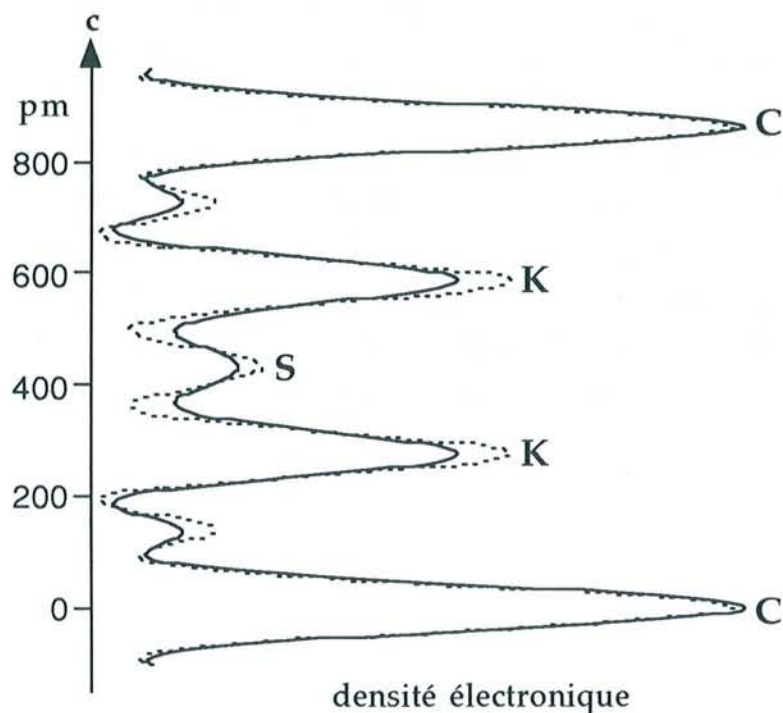


Figure 31 : Profils de densité électronique selon l'axe c expérimental (trait plein) et calculé (traits pointillés) du composé de type α

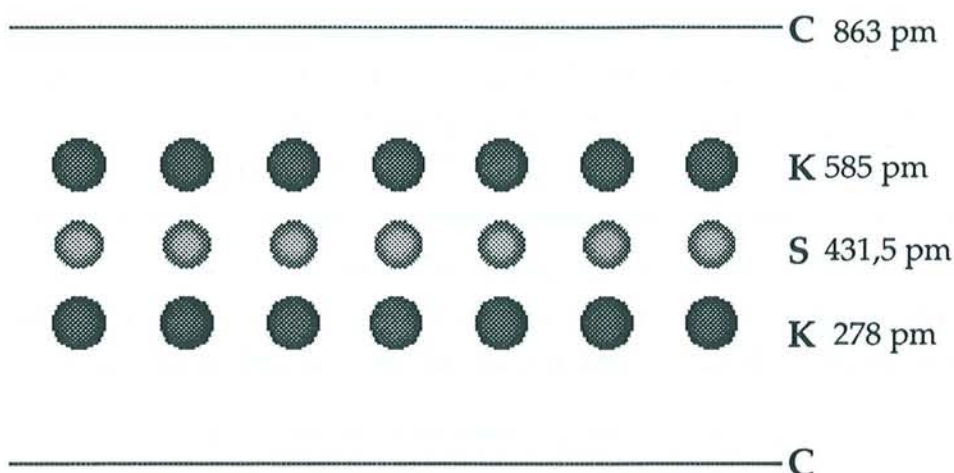


Figure 32 : Modèle proposé pour l'arrangement atomique selon l'axe c du composé de type α

Le tableau 2 rassemble les valeurs expérimentales et calculées des intensités des réflexions $00l$ et des facteurs de structure correspondants.

Tableau 2 : Intensités et facteurs de structure expérimentaux et calculés des réflexions $00l$ du composé de type α

00l	d_{00l} (pm)	θ ($K\alpha_1Mo$)	L_p	F_{00l} calculé	F_{00l} expérimental	I_{00l} calculé	I_{00l} expérimental
001	863	2,355	12,137	14,156	14,033	24,32 %	23,90 %
002	431,5	4,714	6,023	13,686	17,762	11,28 %	19 %
003	287,7	7,081	3,965	50,222	50,222	100 %	100 %
004	215,8	9,461	2,922	16,463	17,697	7,92 %	9,15 %
005	172,6	11,857	2,285	-4,710	0	0,51 %	0 %
006	143,8	14,274	1,854	34,998	26,176	22,7 %	12,7 %
007	123,3	16,717	1,539	8,982	9,536	1,24 %	1,4 %
008	107,9	19,192	1,3	-1,904	0	0,05 %	0 %

II 2 Détermination du transfert de charge

Lors de l'insertion d'une espèce chimique dans le graphite, il s'opère toujours un échange électronique entre les plans de graphène et l'insérat.

La distance réticulaire de la réflexion 110 du graphite dans le composé d'insertion est évaluée très exactement à 124,14 pm, par rapport à la référence que constitue la position de la réflexion 220 du diamant. Cette

valeur, dans le graphite vierge, s'élève à 123 pm. Il apparaît donc, au cours de l'insertion, un accroissement de la distance réticulaire correspondant à la réflexion 110, qui s'élève à 0,93%. La dilatation de la distance carbone-carbone est évidemment la même que celle de la distance réticulaire de la réflexion en question. Par conséquent, dans le composé d'insertion de type α , la distance carbone-carbone est égale à 143,32 pm.

L'équation établie par Pietronero et Strässler [46] relie cet accroissement de la distance carbone-carbone au transfert de charge f_C :

$$\Delta d_{C-C} = 0,157 f_C + 0,146 f_C^{3/2} + 0,236 f_C^2$$

où d_{C-C} est la distance carbone-carbone et
 $\Delta d_{C-C} = d_{C-C}$ (composé d'insertion) - d_{C-C} (graphite vierge)

Le transfert de charge ainsi calculé au moyen de cette relation est égal à 0,068 électron par atome de carbone. Cette même grandeur évaluée à partir de la formule chimique atteint 0,233 électron par atome de carbone, si l'on admet que les atomes de potassium et de soufre sont totalement ionisés. La différence observée entre ces deux valeurs du transfert de charge suggère que les atomes de potassium et de soufre ne soient vraisemblablement pas complètement ionisés.

II 3 Etude tridimensionnelle

Le diffractogramme des réflexions $hk0$, représenté sur la figure 33, indique la présence de trois réflexions, dont les intensités relatives sont importantes. Elles correspondent à des distances réticulaires respectives égales à 372 pm, 214,1 pm et 124,14 pm.

Un examen radiocristallographique, réalisé au moyen de la méthode du cristal tournant (figure 34), confirme la présence des réflexions $hk0$ précédemment observées en diffractométrie à compteur.

Par ailleurs, la distance qui sépare les différentes strates sur le cliché de cristal tournant indique que le paramètre c est égal à une seule fois la période d'identité, soit 863 pm. Ce résultat permet d'affirmer que les plans de graphène s'empilent suivant la séquence simple AAA.

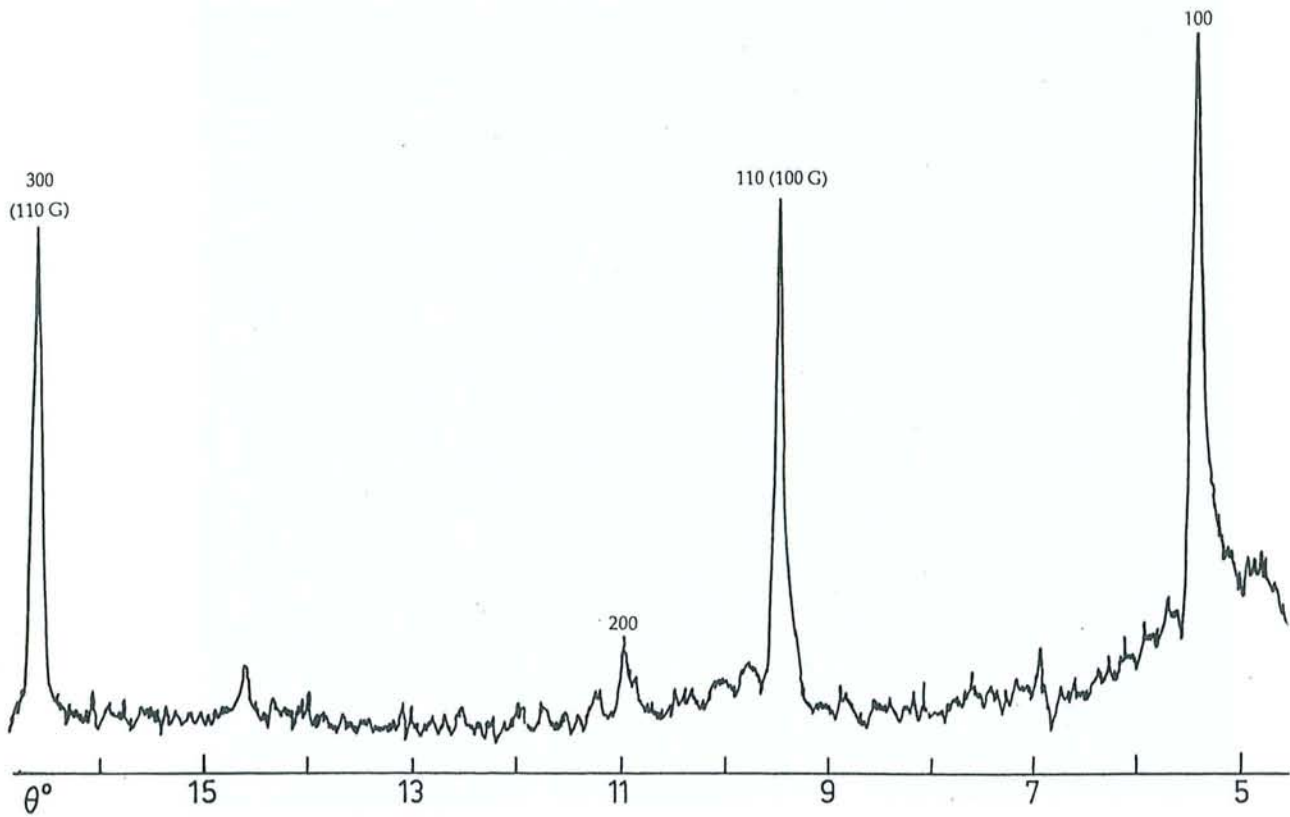


Figure 33 : Diffractogramme des réflexions $hk0$ (anticathode de molybdène)
du composé de type α

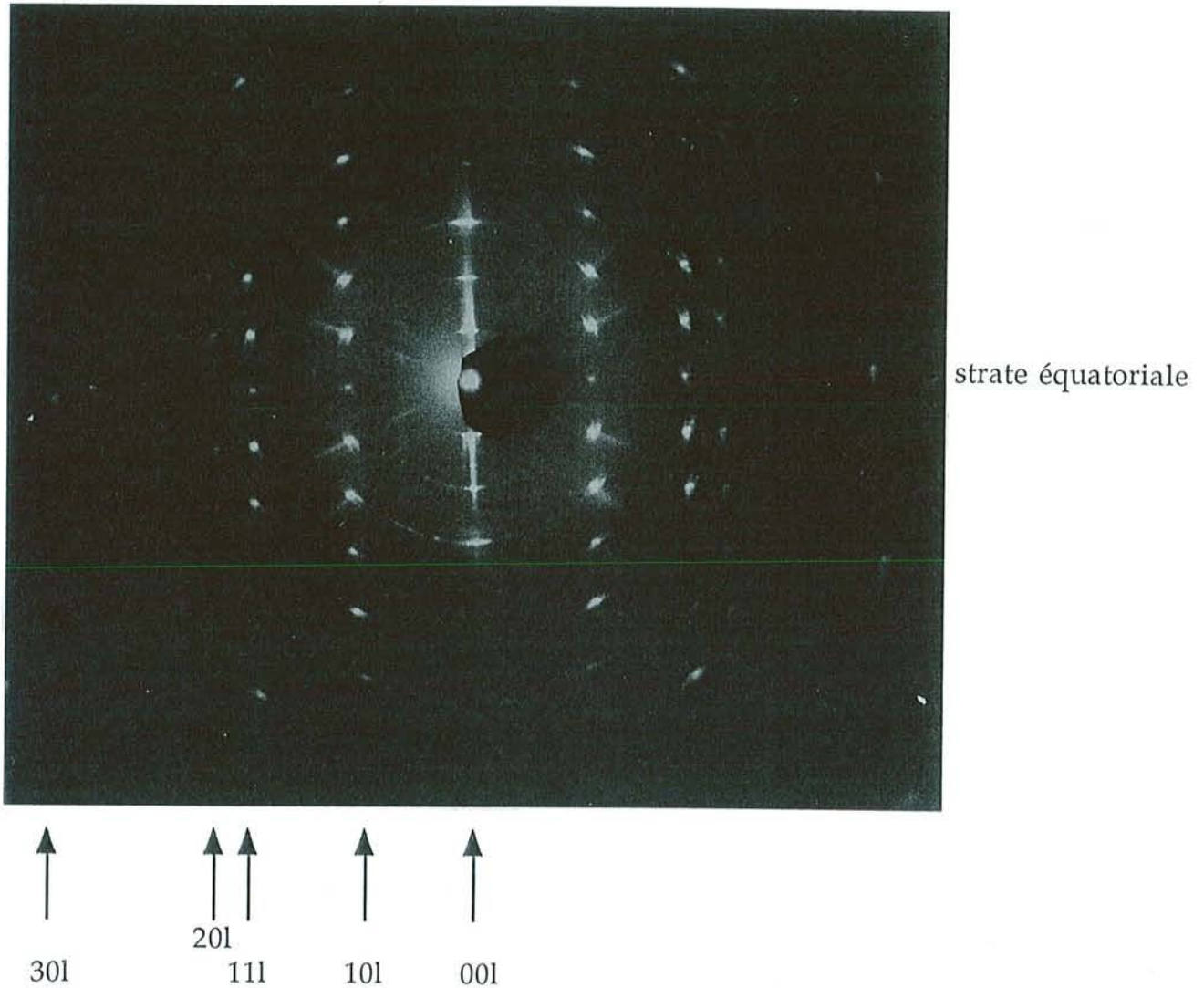


Figure 34 : Cliché réalisé par la méthode du cristal tournant (anticathode de molybdène) du composé de type α

Les réflexions $hk0$ que nous venons de repérer peuvent être indexées comme étant les réflexions 100, 110 et 300 d'une maille plane hexagonale de paramètre a égal à 429,96 pm. Comme l'indique clairement la figure 35, cette maille plane de type hexal, qui caractérise la phase binaire LiC_6 [41], est commensurable avec celle du graphène. En effet, son paramètre a est égal à $\sqrt{3}$ fois celui du plan de graphène, c'est-à-dire aussi trois fois la distance carbone-carbone (on tient compte bien sûr ici de la dilatation subie par l'hexagone au cours de l'insertion).

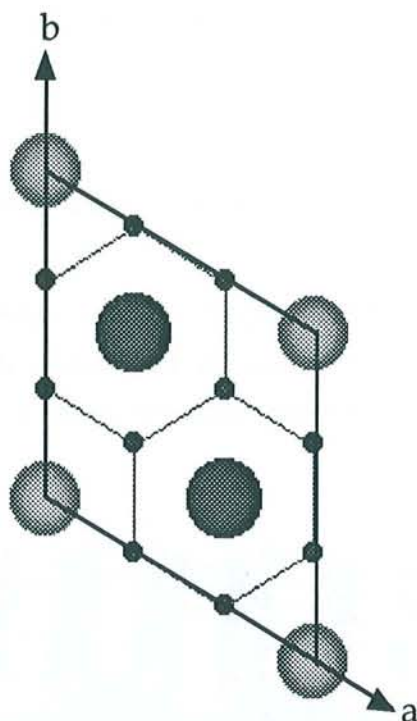


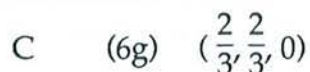
Figure 35 : Maille plane hexagonale de paramètre $a = 429,96 \text{ pm}$
concernant le composé de type α

(les petites boules noires représentent les atomes de carbone, les boules gris foncé, les atomes de potassium et les boules gris clair, les sites qui peuvent être occupés par les atomes de soufre)

Les atomes de chacun des plans de potassium viennent se placer en position hexale par rapport au feuillet de graphène adjacent. Les deux plans de métal alcalin contenus dans chaque feuillet inséré se trouvent par ailleurs décalés l'un par rapport à l'autre, de sorte qu'apparaissent au centre du feuillet des sites octaédriques que viennent occuper les atomes de soufre. Tous ces sites sont occupés mais seulement de façon partielle, avec un taux d'occupation de 0,3, de sorte qu'est bien assurée la stoechiométrie $\text{KC}_3\text{S}_{0,15}$.

Compte tenu de ces différents éléments, on peut conclure que cette phase appartient à l'hémiédrie centrée du système hexagonal de groupe spatial $P\bar{3}m$ (1) (Table Internationale de Cristallographie présentée en annexe II). Dans la maille correspondante, les positions atomiques sont les suivantes :

- les atomes de carbone se trouvent en position générale :



- les atomes de potassium et les sites des atomes soufre se trouvent en position spéciale :

$$\text{K} \quad (2d) \quad \left(\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, 0,32\right)$$

$$\text{S} \quad (1b) \quad \left(0, 0, \frac{1}{2}\right) \text{ avec un taux d'occupation de } 0,3$$

Nous avons par ailleurs représenté cet empilement tridimensionnel de façon à visualiser les octaèdres de potassium (figure 36). Ces octaèdres réguliers (la distance potassium-soufre est égale à 292 pm) s'enchaînent par leurs arêtes.

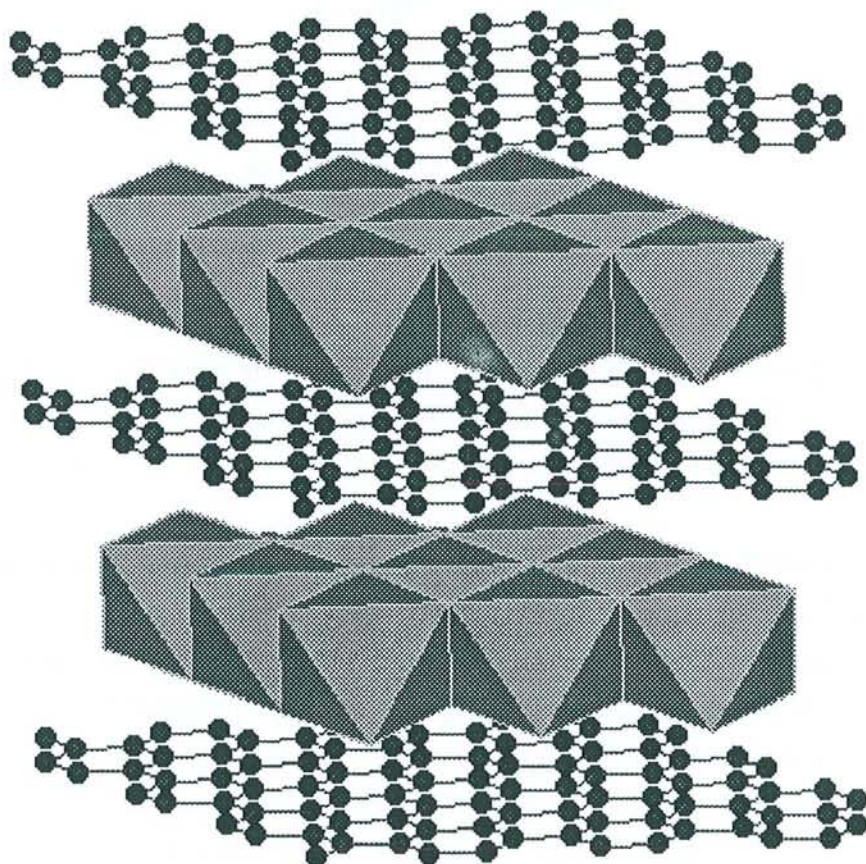


Figure 36 : Empilement hexagonal tridimensionnel du composé de type α
(les boules noires représentent les atomes de carbone)

Afin de vérifier la validité de ce modèle, nous avons comparé les intensités expérimentales des diverses réflexions hkl aux intensités calculées à partir de ce modèle. L'enregistrement des réflexions hkl (figure 37), obtenu au moyen d'un diffractomètre équipé d'un détecteur courbe, donne aisément accès aux valeurs expérimentales des intensités.

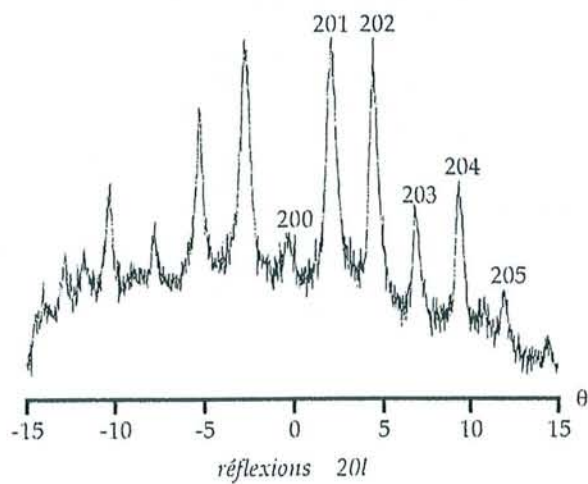
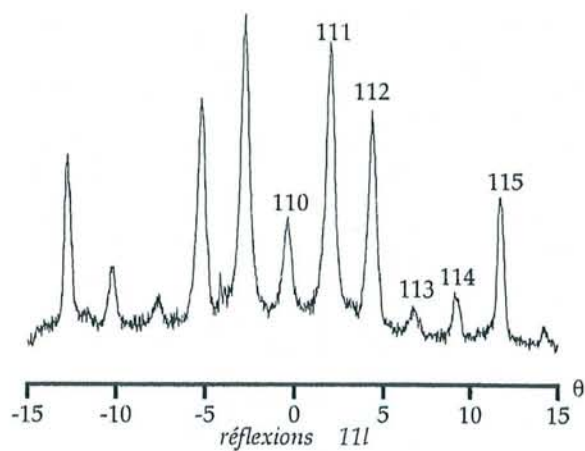
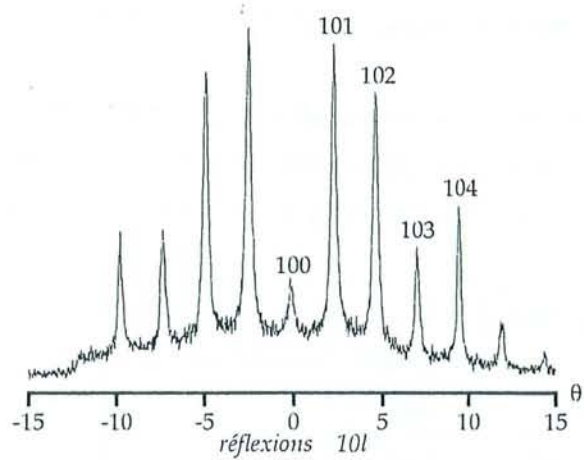


Figure 37 : Diffractogrammes des réflexions hkl (anticathode de molybdène) concernant le composé de type α

Dans le tableau 3 sont rassemblées les valeurs expérimentales et calculées des intensités de l'ensemble des réflexions hkl , ainsi que les expressions littérales des facteurs de structure associés.

Tableau 3 : Intensités expérimentales et calculées des réflexions hkl et facteurs de structure correspondants relatifs à la maille hexagonale de paramètre $a = 429,96$ pm représentant le composé de type α

d_{hkl} (pm)	θ ($K\alpha_1Mo$)	hkl	I_{hkl} calculé	I_{hkl} expérimental	F_{hkl} expression littérale
			00l		
863	2,355	001	24,32 %	23,9 %	$6f_C - 0,3f_S - 0,85f_K$
431,5	4,65	002	11,28 %	19 %	$6f_C + 0,3f_S - 1,275f_K$
287,7	7,081	003	100 %	100 %	$6f_C - 0,3f_S + 1,937f_K$
215,8	9,461	004	7,92 %	9,15 %	$6f_C + 0,3f_S - 0,374f_K$
172,6	11,69	005	0,51 %	0 %	$6f_C - 0,3f_S - 1,61f_K$
143,8	14,274	006	22,7 %	12,7 %	$6f_C + 0,3f_S + 1,75f_K$
123,3	16,717	007	1,24 %	1,4 %	$6f_C - 0,3f_S + 0,12f_K$
107,9	19,192	008	0,05 %	0 %	$6f_C + 0,3f_S - 1,86f_K$
			hk0		
372,4	5,46	100	100 %	100 %	$0,3f_S - f_K$
215	9,49	110	88 %	83 %	$-3f_C + 0,3f_S + 2f_K$
186,2	10,98	200	13,78 %	13,54 %	$0,3f_S - f_K$
140,75	14,59	210	10,5 %	5,2 %	$0,3f_S - f_K$
124,14	16,6	300	74 %	79 %	$6f_C + 0,3f_S + 2f_K$
			10l		
372,4	5,46	100	14 %	19,3 %	$0,3f_S - f_K$
341,9	5,95	101	100 %	100 %	$-0,3f_S - 1,14f_K$
281,9	7,23	102	61 %	84,2 %	$0,3f_S + 1,97f_K$
227,65	8,96	103	21,26 %	38 %	$-0,3f_S + 1,99f_K$
186,68	10,95	104	21 %	46 %	$0,3f_S - 1,51f_K$

d_{hkl} (pm)	θ ($K\alpha_1 Mo$)	hkl	I_{hkl} calculé	I_{hkl} expérimental	F_{hkl} expression littérale
			111		
215	9,49	110	39,4 %	33,6 %	$-3f_C + 0,3f_S + 2f_K$
208,6	9,79	111	100 %	100 %	$-3f_C - 0,3f_S - 0,85f_K$
192,45	10,62	112	70 %	72,6 %	$-3f_C + 0,3f_S - 1,275f_K$
172,23	11,88	113	16,84 %	13 %	$-3f_C - 0,3f_S + 1,93f_K$
152,3	13,47	114	6,46 %	20,2 %	$-3f_C + 0,3f_S - 0,374f_K$
			20l		
186,2	10,98	200	12,31 %	20,6 %	$0,3f_S - f_K$
182	11,24	201	100 %	100 %	$-0,3f_S - 1,14f_K$
170,96	11,97	202	83,3 %	86,2 %	$0,3f_S + 1,972f_K$
156,31	13,11	203	39,85 %	37,4 %	$-0,3f_S + 0,538f_K$
140,96	14,57	204	51,66 %	49,6 %	$0,3f_S - 1,51f_K$

On constate qu'un bon accord apparaît entre les valeurs expérimentales et calculées des intensités. Il est donc tout à fait justifié d'adopter ce modèle pour décrire le composé étudié.

III Etude structurale du composé de type β

III 1 Etude de l'arrangement structural le long de l'axe c

Le diffractogramme des réflexions $00l$ (figure 20) donne accès aux valeurs expérimentales de leurs intensités. La transformée de Fourier des facteurs de structure de ces réflexions $00l$ permet d'établir le profil de densité électronique du cristal dans la direction parallèle à son axe c. On compare ce profil avec celui que l'on établit à partir d'un modèle structural. La meilleure adéquation entre ces deux profils de densité électronique (figure 38) est obtenue pour un modèle de feuillet inséré constitué là encore de deux plans de potassium superposés encadrant un plan central de soufre (figure 39). La formule chimique correspondant à cet empilement atomique s'écrit $KC_3S_{0,25}$; elle s'avère être en bon accord avec la formule établie par les analyses chimiques. La distance séparant un plan de potassium du plan de graphène adjacent est égale à 280 pm. Le feuillet central de soufre est distant de 437,5 pm des plans de graphène. On note, par ailleurs, que le facteur résiduel n'atteint ici qu'une valeur proche de 10%.

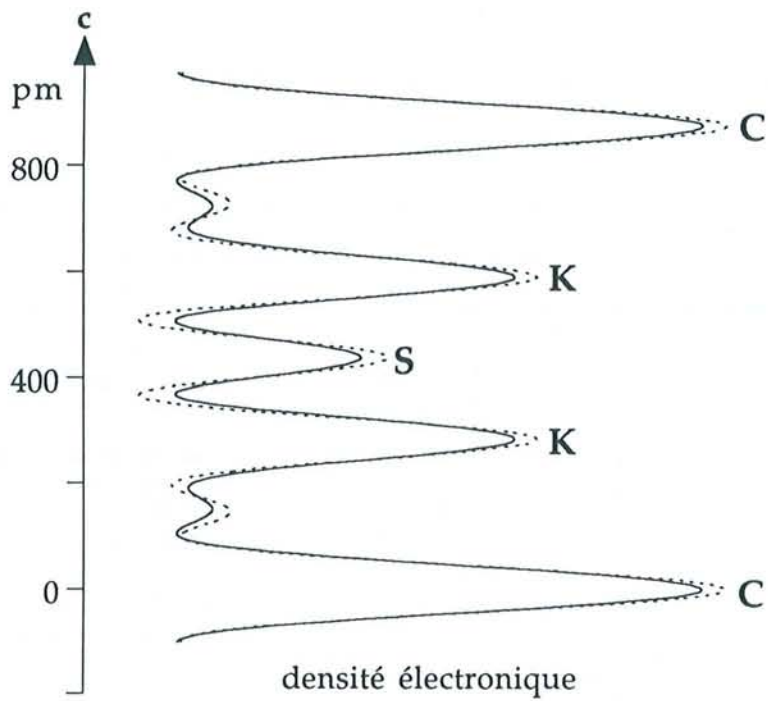


Figure 38 : Profils de densité électronique selon l'axe c expérimental (trait plein) et calculé (traits pointillés) du composé de type β

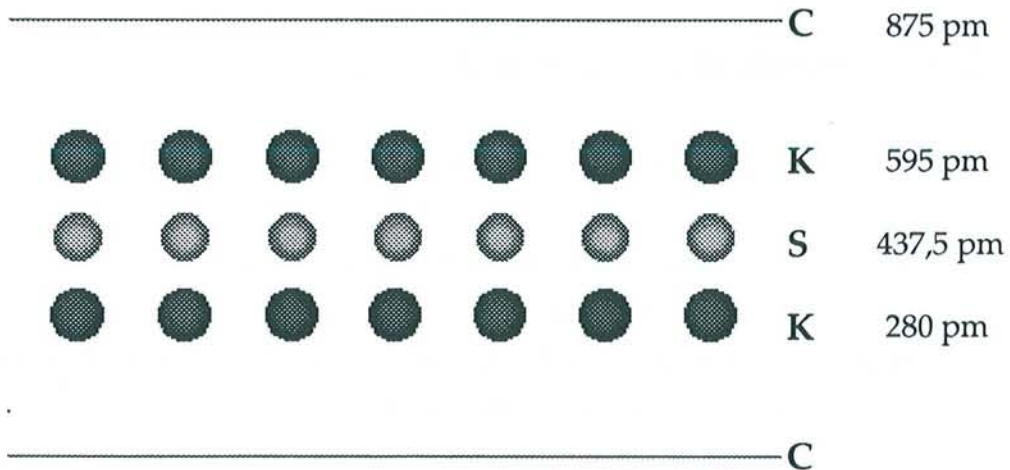


Figure 39 : Modèle proposé pour l'arrangement atomique suivant l'axe c du composé de type β

Le tableau 4 rassemble les intensités et les facteurs de structure expérimentaux et calculés pour chacune des réflexions $00l$.

Tableau 4 : Intensités et facteurs de structure expérimentaux et calculés des réflexions 00l du composé de type β

00l	d_{00l} (pm)	θ ($K\alpha_1 Mo$)	L_p	F_{00l} calculé	F_{00l} expérimental	I_{00l} calculé	I_{00l} expérimental
001	875	2,32	12,306	11,945	9,501	15,75 %	11,11 %
002	437,5	4,649	6,108	16,617	16,053	16,87 %	15,74 %
003	291,7	6,984	4,022	49,861	49,861	100 %	100 %
004	218,8	9,33	2,966	21,086	20,299	13,19 %	12,22 %
005	175	11,692	2,321	-7,888	-4,868	1,44 %	0,55 %
006	145,8	14,074	1,884	37,911	31,031	27,08 %	18,14 %

III 2 Détermination du transfert de charge

La position angulaire exacte de la réflexion 110 du plan de graphène dans le composé étudié est déterminée avec précision en utilisant comme référence la position de la réflexion 220 du diamant (figure 40).

La distance réticulaire relative à cette réflexion 110 est égale à 124,13 pm, alors que, dans le graphite vierge, elle n'atteint que 123 pm. Ainsi, l'insertion provoque-t-elle un accroissement de cette distance réticulaire d'environ 0,9 %. Il en résulte que la distance carbone-carbone qui caractérise le plan de graphène dans le composé est égale à 143,28 pm, alors qu'elle ne vaut que 142 pm dans le graphite vierge.

Le transfert de charge, calculé à partir de la relation de Pietronero et Strässler [46], est égal à 0,066 électron par carbone. Si on l'évalue à partir de la formule chimique, on le trouve égal à 0,166 électron par carbone. Mais, ce calcul est établi en supposant que les atomes de potassium et de soufre sont totalement ionisés. La différence que l'on observe entre ces deux valeurs du transfert de charge suggère par conséquent que l'ionisation des espèces insérées n'est vraisemblablement pas totale.

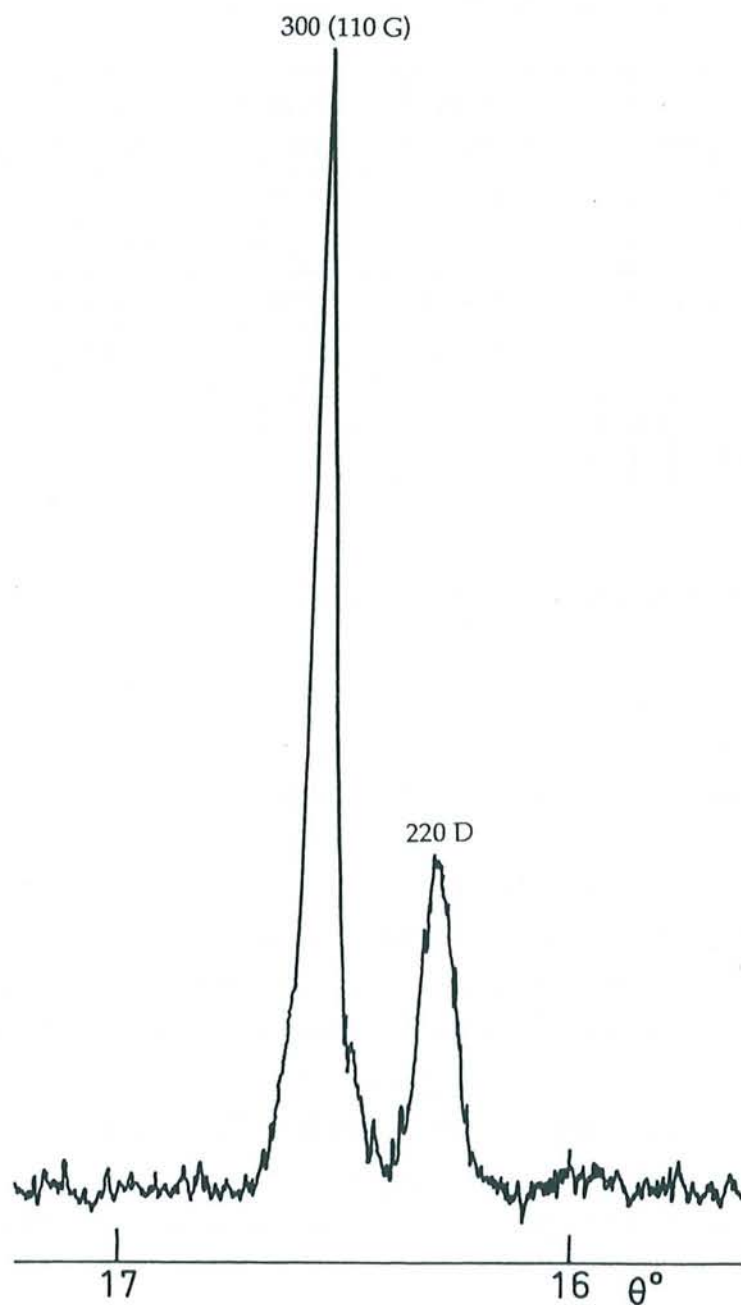


Figure 40 : Réflexion 110 du plan de graphène dans le composé de type β , comparée à la réflexion 220 du diamant (anticathode de molybdène)

III 3 Etude tridimensionnelle

III 31 Détermination d'une maille de symétrie hexagonale

L'examen diffractométrique des réflexions $hk0$ (figure 41) indique la présence de deux réflexions principales, situées de part et d'autre de la

réflexion 100 du graphite. Leurs distances réticulaires valent respectivement 372 pm et 185 pm.

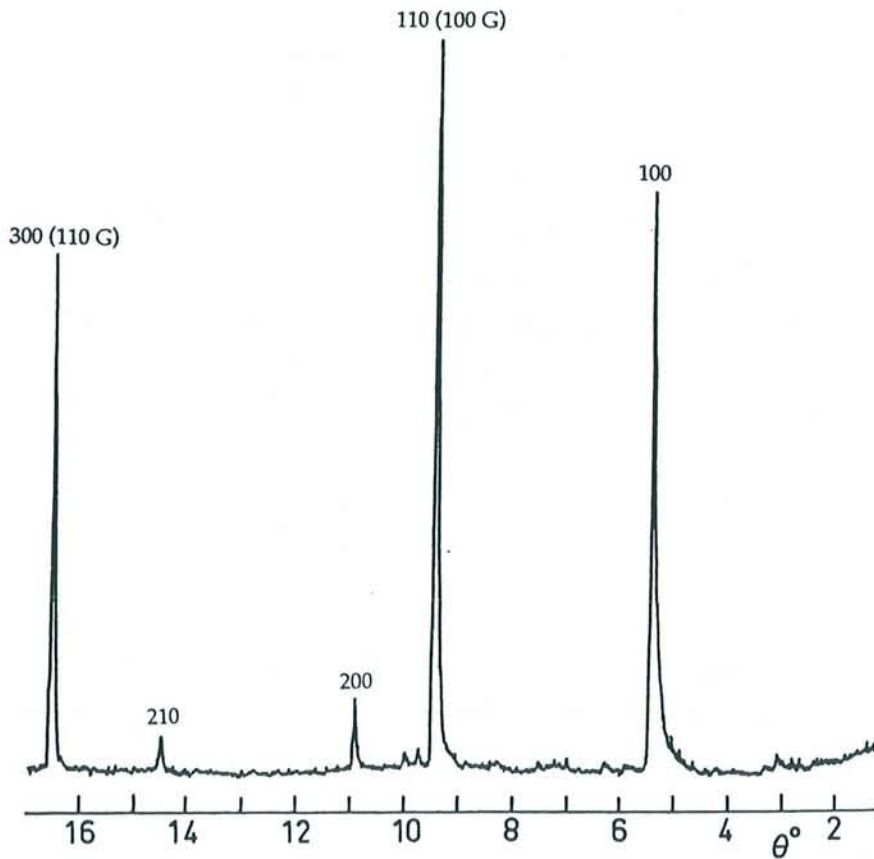
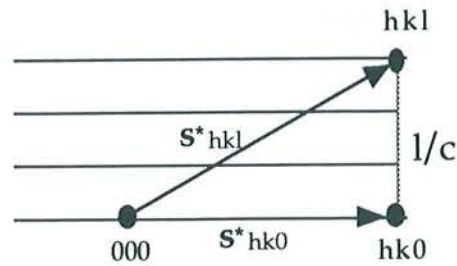


Figure 41 : Diffractogramme des réflexions $hk0$ (anticathode de molybdène) du composé de type β

Un examen complémentaire, réalisé par la méthode du cristal tournant (figure 42), vient d'une part confirmer les résultats obtenus par l'étude diffractométrique précédemment exposée et montre, d'autre part, l'existence dans le composé d'un ordre tridimensionnel. On constate, en effet, que le paramètre c est égal à une seule fois la période d'identité, soit 875 pm. Par ailleurs, nous avons pu confirmer ce résultat par l'étude goniométrique de la rangée $10l$ (figure 43). Sur le profil de distribution d'intensité le long de cette rangée, on peut observer en effet des maximums de diffraction pour chaque valeur entière de l uniquement. Nous avons déterminé la distance réticulaire correspondant à chaque pic, ainsi que la valeur du paramètre c correspondant (tableau 5). Cette valeur du paramètre c est évaluée à partir du réseau réciproque de la manière suivante :



$$|s^*_{hkl}| = \frac{1}{d_{hkl}} \quad \text{et} \quad |s^*_{hk0}| = \frac{1}{d_{hk0}}$$

Le théorème de Pythagore appliqué au triangle défini par l'origine 000 du réseau réciproque et les noeuds $hk0$ et hkl , conduit à la relation :

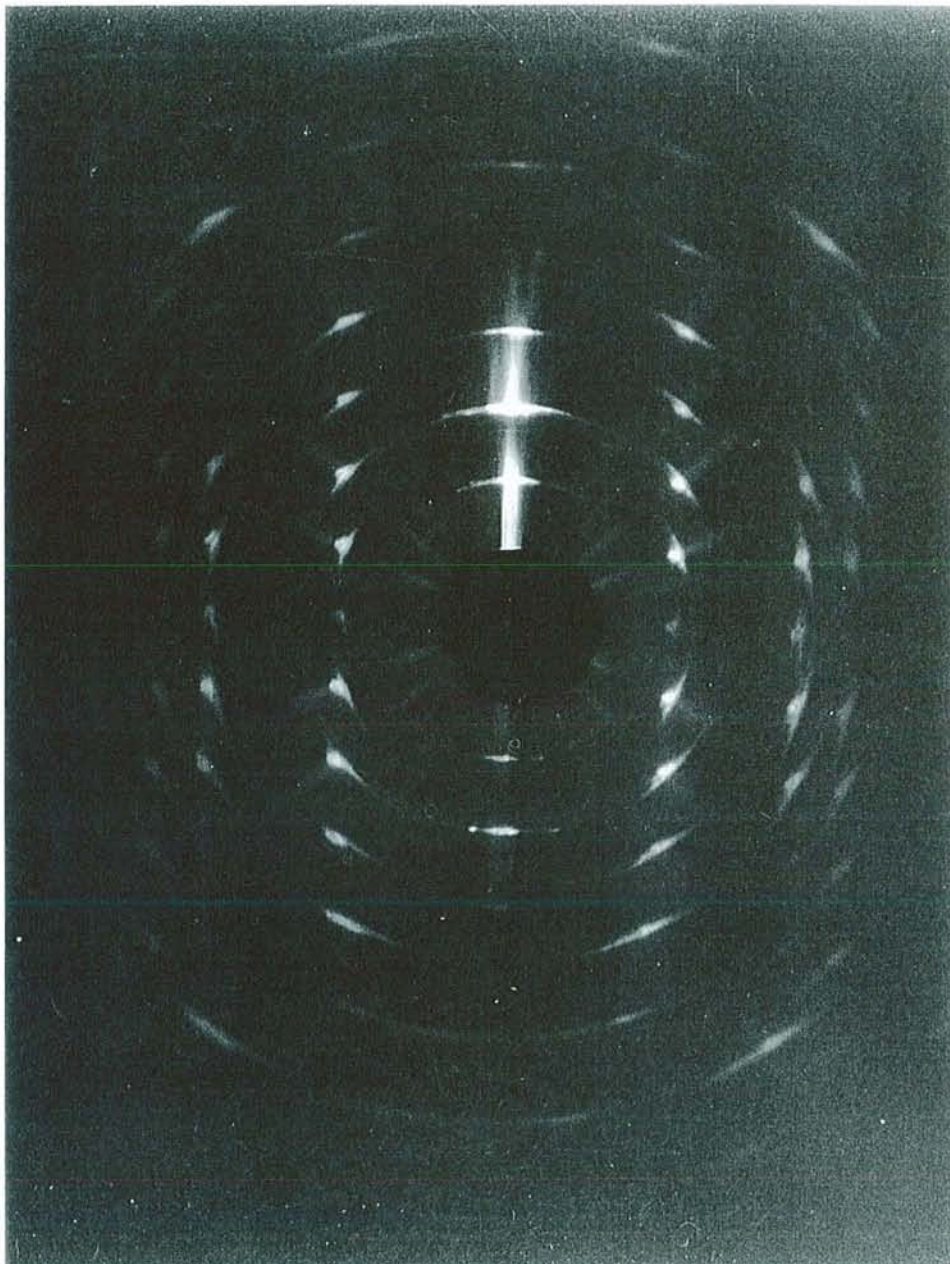
$$\frac{1}{d^2_{hkl}} = \frac{1}{d^2_{hk0}} + \frac{l^2}{c^2}$$

$$\text{d'où } c = l \times \frac{d_{hk0} \times d_{hkl}}{\sqrt{d_{hk0}^2 - d_{hkl}^2}}$$

On constate aisément que la valeur moyenne du paramètre c est égale à 875 pm. Ce résultat conduit à admettre que les plans de graphène s'empilent selon la séquence simple AAA.

Tableau 5 : Distances réticulaires d_{10l} et paramètre c correspondant du composé de type β

l	d_{10l} (pm)	$c = l \times \frac{d_{100} \times d_{10l}}{\sqrt{d_{100}^2 - d_{10l}^2}}$ (pm)
0	372,4	/
1	342	874,5
2	283	882
3	229	869,9
4	188	873,9



strate équatoriale

↑ ↑ ↑ ↑
201 111 101 001
 (101 G)

Figure 42 : Cliché photographique réalisé par la méthode du cristal tournant (anticathode de molybdène) du composé de type β

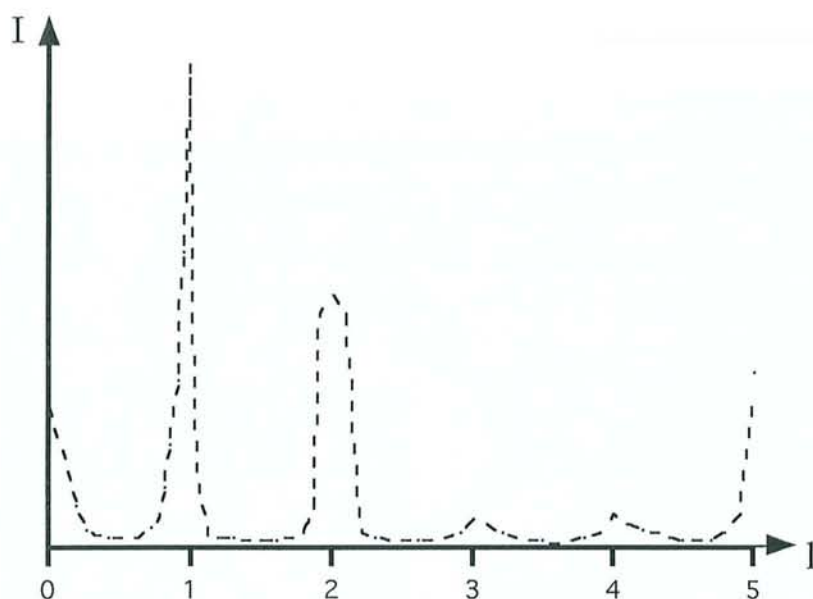


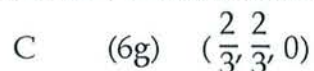
Figure 43 : Distribution de l'intensité le long de la rangée $10l$ ($I = f(l)$)
du composé de type β

Les deux principales réflexions $hk0$ précédemment repérées sur le diffractogramme de la figure 41 peuvent être indexées comme les réflexions 100 et 200 d'une maille hexagonale bidimensionnelle de paramètre a égal à 429,83 pm.

Les plans de potassium insérés possèdent une structure hexale. Dans chaque feuillet, les deux plans atomiques de potassium sont décalés l'un par rapport à l'autre. Ce décalage fait apparaître dans le plan central un ensemble de sites octaédriques dans lesquels viennent s'installer les atomes de soufre. Afin d'assurer la stoechiométrie $KC_3S_{0,25}$, ces atomes occupent tous les sites mais seulement de façon partielle (taux d'occupation de 0,5).

Cette phase appartient donc également à l'hémiédrie centrée du système hexagonal de groupe spatial $P\bar{3}m$ (1) (figure 44). Les positions atomiques dans la maille sont les suivantes :

- les atomes de carbone se trouvent en position générale :



- les atomes de potassium et les sites des atomes de soufre se trouvent en position spéciale :

K	(2d)	$(\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, 0,32)$
S	(1b)	$(0, 0, \frac{1}{2})$ avec un taux d'occupation de 0,5

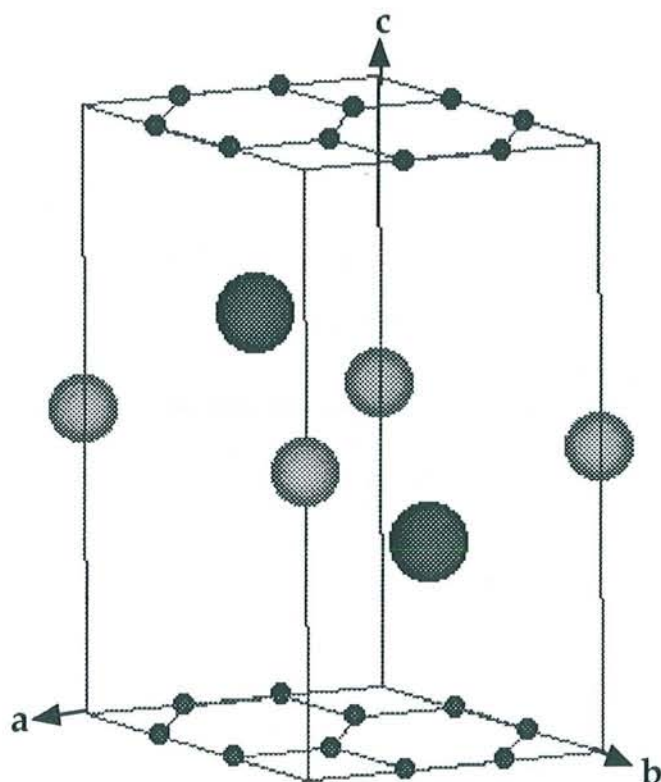


Figure 44 : Maille hexagonale tridimensionnelle de paramètres $a = 429,83 \text{ pm}$ et $c = 875 \text{ pm}$ représentant le composé de type β (les petites boules noires représentent les atomes de carbone, les boules gris foncé, les atomes de potassium et les boules gris clair, les sites qui peuvent être occupés par les atomes de soufre)

Afin de confirmer ce modèle cristallin, nous avons comparé les valeurs expérimentales des intensités à celles calculées à partir précisément de ce modèle. C'est au moyen d'un enregistrement des réflexions hkl (figure 45), réalisé à l'aide d'un diffractomètre équipé d'un détecteur courbe, que nous pouvons avoir accès aux valeurs expérimentales des intensités.

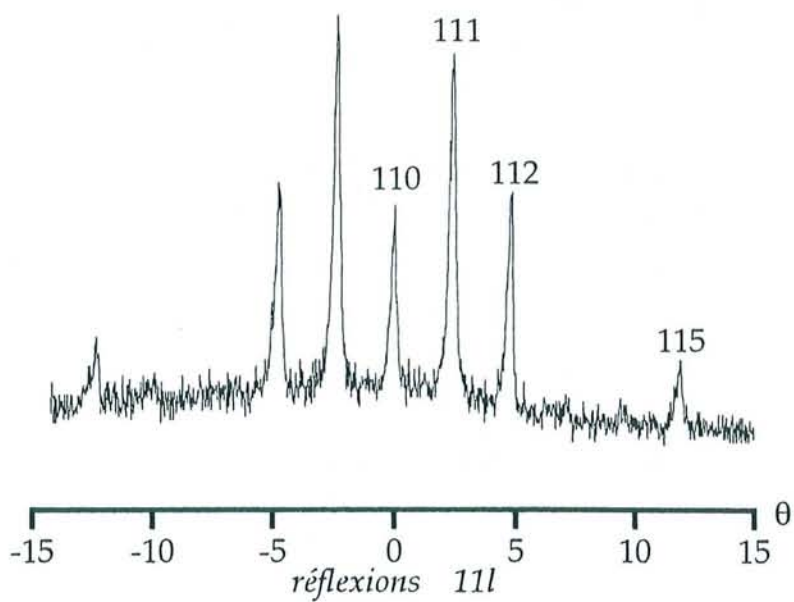
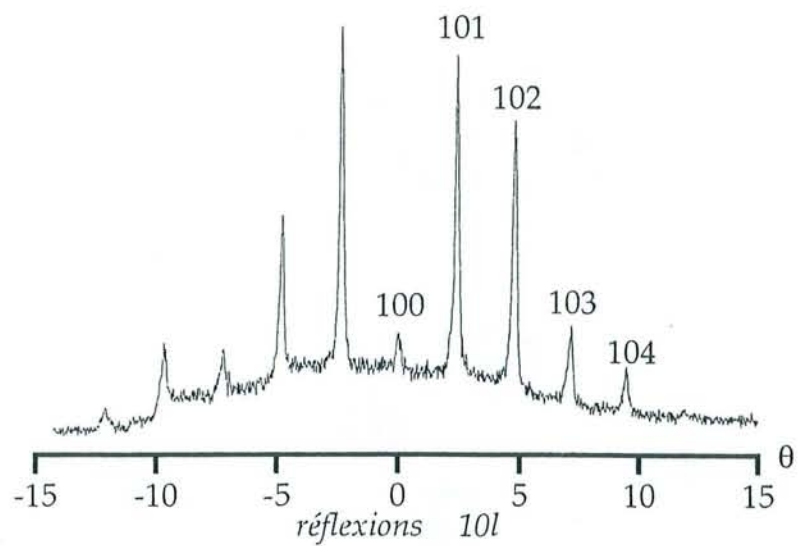


Figure 45 : Enregistrement des réflexions hkl (anticathode de molybdène) du composé de type β

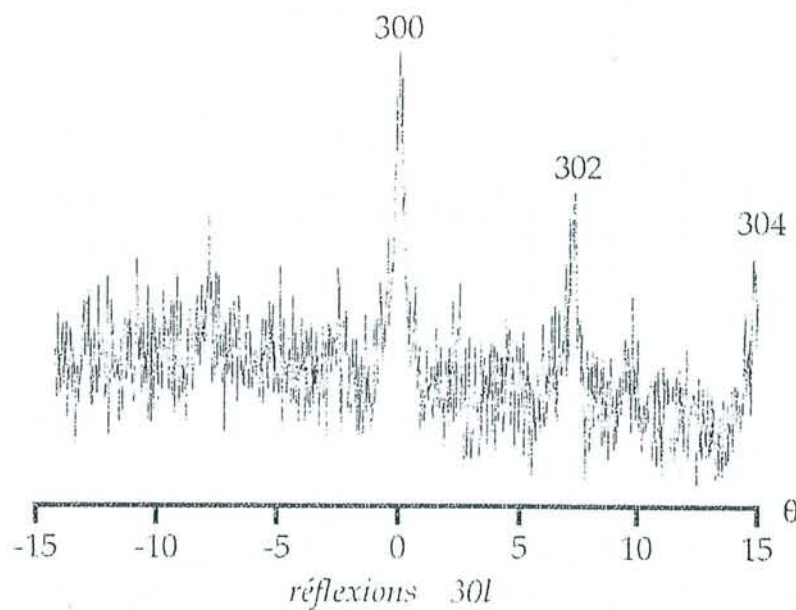
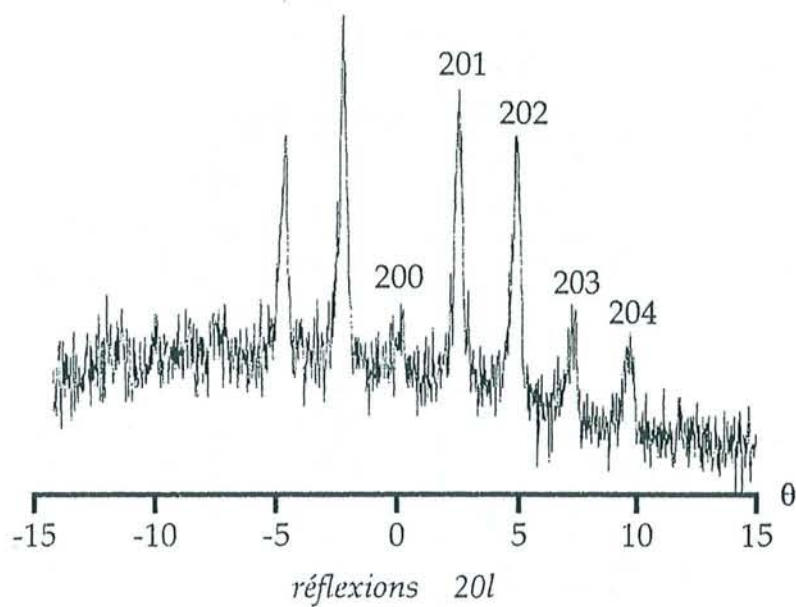


Figure 45 : Enregistrement des réflexions hkl (anticathode de molybdène) du composé de type β

Dans le tableau 6 sont rassemblées les valeurs expérimentales et calculées des intensités de l'ensemble des réflexions hkl , ainsi que les expressions littérales des facteurs de structure correspondants.

Tableau 6 : Intensités expérimentales et calculées des réflexions hkl et facteurs de structure correspondants relatifs au composé de type β représenté dans la maille hexagonale de paramètre $a = 429,83 \text{ pm}$

d_{hkl} (pm)	θ ($K\alpha_1 Mo$)	hkl	I_{hkl} calculé	I_{hkl} expérimental	F_{hkl} expression littérale
			00l		
875	2,32	001	15,75 %	11,11 %	$6f_C - 0,5f_S - 0,85f_K$
437,5	4,65	002	16,3 %	15,74 %	$6f_C + 0,5f_S - 1,275f_K$
291	6,98	003	100 %	100 %	$6f_C - 0,5f_S + 1,937f_K$
218,7	9,33	004	12,43 %	12,22 %	$6f_C + 0,5f_S - 0,374f_K$
175	11,69	005	1,65 %	0,55 %	$6f_C - 0,5f_S - 1,61f_K$
145,9	14,07	006	28 %	18,14 %	$6f_C + 0,5f_S + 1,75f_K$
			hk0		
372	5,46	100	56,6 %	79 %	$0,5f_S - f_K$
215	9,49	110	100 %	100 %	$-3f_C + 0,5f_S + 2f_K$
186	10,98	200	7,83 %	9 %	$0,5f_S - f_K$
140,75	14,59	210	5,8 %	4,5 %	$0,5f_S - f_K$
124,13	16,6	300	75,6 %	71,7 %	$6f_C + 0,5f_S + 2f_K$
			10l		
372	5,46	100	8,6%	11 %	$0,5f_S - f_K$
342	5,94	101	100 %	100 %	$-0,5f_S - 1,14f_K$
283	7,18	102	70,2 %	65 %	$0,5f_S + 1,97f_K$
229	8,88	103	27,3 %	19 %	$-0,5f_S + 1,99f_K$
188	10,84	104	23,09 %	14,5 %	$0,5f_S - 1,51f_K$
			11l		
215	9,49	110	39,4 %	50%	$-3f_C + 0,5f_S + 2f_K$
208	9,78	111	100 %	100 %	$-3f_C - 0,5f_S - 0,85f_K$
192	10,59	112	49,2 %	53 %	$-3f_C + 0,5f_S - 1,275f_K$
173	11,82	113	9,98 %	55 %	$-3f_C - 0,5f_S + 1,93f_K$
153	13,37	114	3,46 %	/	$-3f_C + 0,5f_S - 0,374f_K$

d_{hkl} (pm)	θ ($K\alpha_1 Mo$)	hkl	I_{hkl} calculé	I_{hkl} expérimental	F_{hkl} expression littérale
			20l		
186	10,98	200	7,75 %	25 %	$0,5f_S - f_K$
182	11,23	201	100 %	100 %	$-0,5f_S - 1,14f_K$
171	11,94	202	95,4 %	72 %	$0,5f_S + 1,972f_K$
156	13,06	203	51,8 %	22 %	$-0,5f_S + 0,538f_K$
141,8	14,48	204	56,6 %	25 %	$0,5f_S - 1,51f_K$
			30l		
124,13	16,6	300	100 %	100 %	$6f_C + 0,5f_S + 2f_K$
122,9	16,77	301	0,015 %	≈ 0 %	$6f_C - 0,5f_S - 0,85f_K$
119,4	17,28	302	2,28 %	≈ 0 %	$6f_C + 0,5f_S - 1,275f_K$
114,2	18,09	303	83,2 %	intense	$6f_C - 0,5f_S + 1,937f_K$
107,9	19,18	304	15,5 %	moyenne	$6f_C + 0,5f_S - 0,374f_K$

On observe un très bon accord entre les valeurs expérimentales et calculées des intensités de l'ensemble des réflexions. Ceci justifie bien sûr l'adoption du modèle cristallin que nous venons de proposer pour représenter cette structure.

III 32 Apparition d'une surstructure

Nous allons voir maintenant que la réalité est en fait un peu plus complexe. En effet, un cliché de cristal tournant a été réalisé sur un second échantillon qui apparaît, en ce qui concerne ses réflexions $00l$, comme tout à fait identique au précédent. Cependant, ce cliché révèle, aux petits angles, la présence de réflexions supplémentaires de très faible intensité (figure 46). Par ailleurs, on constate que, dans le cliché de cristal tournant, la distance qui sépare les diverses strates les unes des autres a été divisée par deux, ce qui indique un doublement du paramètre c , qui devient de ce fait égal à deux fois la période d'identité, soit 1750 pm. L'apparition de ces nouvelles rangées, invisibles sur le premier cliché, correspond vraisemblablement à un phénomène de surstructure lié à un ordonnancement particulier du soufre.

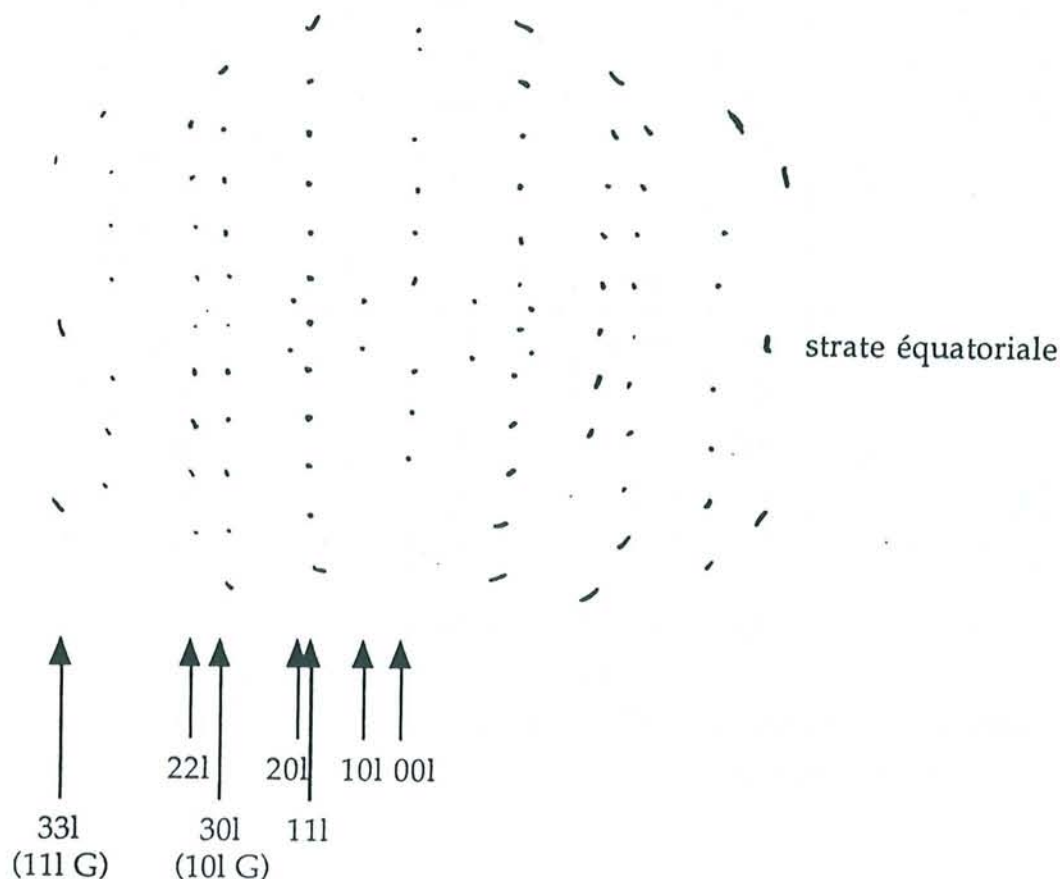


Figure 46 : Reproduction d'un cliché réalisé par la méthode du cristal tournant (anticathode de molybdène) relatif au composé de type β

La distance réticulaire correspondant à la réflexion $hk0$ supplémentaire est égale à 644 pm. Cette valeur peut aisément s'indexer dans une maille hexagonale bidimensionnelle commensurable avec celle du graphite de paramètre a égal à 744,64 pm. Le doublement du paramètre c peut s'expliquer par un décalage des plans de soufre d'un feuillet inséré à l'autre, et non par un décalage des plans de graphène qui s'empilent toujours suivant la séquence AAA. Les plans de potassium, en position hexale par rapport aux plans de graphène, s'empilent toujours selon la séquence alternée ABAB. Ainsi, apparaissent dans le plan central trois types de sites octaédriques distincts, dans lesquels peuvent s'installer les atomes de soufre. Le paramètre c étant doublé, la maille fait donc intervenir deux plans de soufre insérés de sorte que six sites octaédriques sont disponibles (figure 47). Pour satisfaire à la stoechiométrie du composé (soit $KC_3S_{0,25}$), il

faut évidemment admettre que trois sites seulement sont totalement occupés et que les trois autres restent vides. Mais, quelle que soit la manière dont on opère pour effectuer ce remplissage particulier, il n'est pas possible d'éviter la disparition de la symétrie ternaire, sur laquelle avait été bâtie la maille hexagonale que nous souhaitions adopter. Il en résulte que le composé étudié présente nécessairement une symétrie moindre.

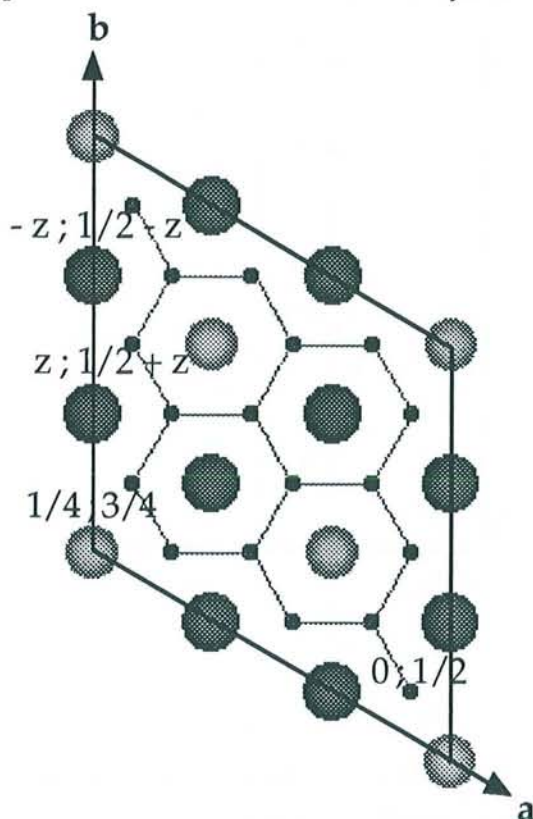


Figure 47 : Projection dans le plan de la maille hexagonale de paramètres $a = 744,64 \text{ pm}$ et $c = 1750 \text{ pm}$ destinée à représenter le composé de type β (les petites boules noires représentent les atomes de carbone, les boules gris foncé, les atomes de potassium et les boules gris clair, les sites qui peuvent être occupés par les atomes de soufre)

III 321 Détermination d'une maille monoclinique

Nous allons maintenant chercher à décrire le composé au moyen d'une maille orthorhombique. La figure 48 indique de quelle manière s'effectue le passage de la maille hexagonale bidimensionnelle précédente à une maille orthorhombique bidimensionnelle. Dans cette dernière, l'axe a est conservé tandis que l'axe b est tourné évidemment de 30 degrés par rapport à celui de la maille hexagonale. Le paramètre a reste égal à 744,64 pm

et le paramètre b est choisi de telle sorte que la nouvelle maille soit commensurable avec celle du plan de graphène. Il est égal à $a\sqrt{3}$, soit neuf fois la distance carbone-carbone. Le paramètre c , qui permet la construction de la maille tridimensionnelle, reste égal à 1750 pm, soit deux fois la période d'identité.

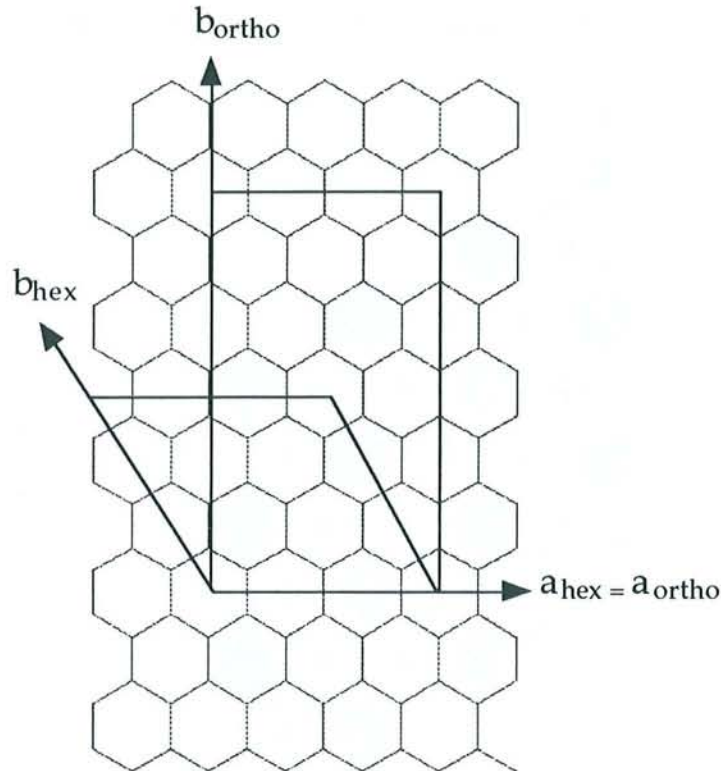


Figure 48 : Passage de la maille hexagonale 2D de paramètre $a = 744,64 \text{ pm}$
à une maille orthorhombique 2D
de paramètres $a = 744,64 \text{ pm}$ et $b = 1289,8 \text{ pm}$

Les atomes de potassium se placent toujours, selon la structure hexale, dans les puits de potentiel qu'offre l'empilement AAA des plans de graphène. Cette nouvelle maille, qui est plus grande que la précédente, fait apparaître désormais douze sites octaédriques disponibles. Puisqu'à nouveau, il faut encore assurer la stoechiométrie $\text{KC}_3\text{S}_{0,25}$, on doit considérer comme précédemment que seule la moitié des sites est occupée et que l'autre moitié reste vacante. Par ailleurs, il faut que deux sites équivalents soient complètement vides afin de justifier les dimensions de cette nouvelle maille (figure 49).

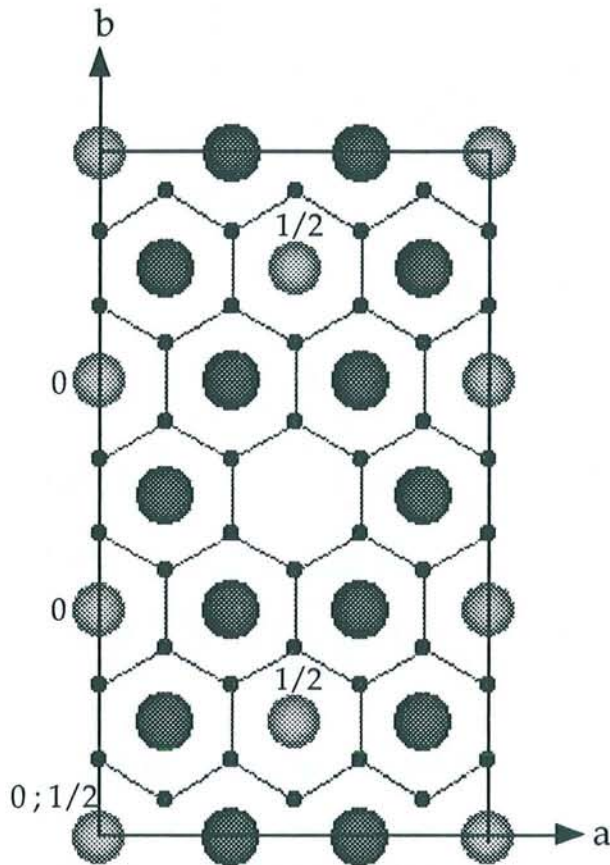


Figure 49 : Projection dans le plan de la maille orthorhombique de paramètres $a = 744,64 \text{ pm}$, $b = 1289,8 \text{ pm}$ et $c = 1750 \text{ pm}$

(les petites boules noires représentent les atomes de carbone, les boules gris foncé, les atomes de potassium et les boules gris clair, les sites qui peuvent être occupés par les atomes de soufre)

Dans cette maille orthorhombique, on compte un total de 102 atomes qui se répartissent comme suit :

$$\begin{aligned}
 \text{C} \quad & \left(\frac{1}{6}, \frac{1}{18}, \frac{1}{4}\right); \left(\frac{1}{6}, \frac{1}{18}, \frac{3}{4}\right); \left(\frac{1}{3}, \frac{1}{9}, \frac{1}{4}\right); \left(\frac{1}{3}, \frac{1}{9}, \frac{3}{4}\right); \left(\frac{1}{2}, \frac{1}{18}, \frac{1}{4}\right); \left(\frac{1}{2}, \frac{1}{18}, \frac{3}{4}\right); \left(\frac{2}{3}, \frac{1}{9}, \frac{1}{4}\right); \\
 & \left(\frac{2}{3}, \frac{1}{9}, \frac{3}{4}\right); \left(\frac{5}{6}, \frac{1}{18}, \frac{1}{4}\right); \left(\frac{5}{6}, \frac{1}{18}, \frac{3}{4}\right); \left(0, \frac{1}{9}, \frac{1}{4}\right); \left(0, \frac{1}{9}, \frac{3}{4}\right); \left(\frac{1}{6}, \frac{5}{18}, \frac{1}{4}\right); \left(\frac{1}{6}, \frac{5}{18}, \frac{3}{4}\right); \\
 & \left(\frac{1}{3}, \frac{2}{9}, \frac{1}{4}\right); \left(\frac{1}{3}, \frac{2}{9}, \frac{3}{4}\right); \left(\frac{1}{2}, \frac{5}{18}, \frac{1}{4}\right); \left(\frac{1}{2}, \frac{5}{18}, \frac{3}{4}\right); \left(\frac{2}{3}, \frac{2}{9}, \frac{1}{4}\right); \left(\frac{2}{3}, \frac{2}{9}, \frac{3}{4}\right); \left(\frac{5}{6}, \frac{5}{18}, \frac{1}{4}\right); \\
 & \left(\frac{5}{6}, \frac{5}{18}, \frac{3}{4}\right); \left(0, \frac{4}{9}, \frac{1}{4}\right); \left(0, \frac{4}{9}, \frac{3}{4}\right); \left(\frac{1}{6}, \frac{7}{18}, \frac{1}{4}\right); \left(\frac{1}{6}, \frac{7}{18}, \frac{3}{4}\right); \left(\frac{1}{3}, \frac{4}{9}, \frac{1}{4}\right); \left(\frac{1}{3}, \frac{4}{9}, \frac{3}{4}\right); \\
 & \left(\frac{1}{2}, \frac{7}{18}, \frac{1}{4}\right); \left(\frac{1}{2}, \frac{7}{18}, \frac{3}{4}\right); \left(\frac{2}{3}, \frac{4}{9}, \frac{1}{4}\right); \left(\frac{2}{3}, \frac{4}{9}, \frac{3}{4}\right); \left(\frac{5}{6}, \frac{7}{18}, \frac{1}{4}\right); \left(\frac{5}{6}, \frac{7}{18}, \frac{3}{4}\right); \left(0, \frac{5}{9}, \frac{1}{4}\right); \\
 & \left(0, \frac{5}{9}, \frac{3}{4}\right); \left(\frac{1}{6}, \frac{11}{18}, \frac{1}{4}\right); \left(\frac{1}{6}, \frac{11}{18}, \frac{3}{4}\right); \left(\frac{1}{3}, \frac{5}{9}, \frac{1}{4}\right); \left(\frac{1}{3}, \frac{5}{9}, \frac{3}{4}\right); \left(\frac{1}{2}, \frac{11}{18}, \frac{1}{4}\right); \left(\frac{1}{2}, \frac{11}{18}, \frac{3}{4}\right); \\
 & \left(\frac{2}{3}, \frac{5}{9}, \frac{1}{4}\right); \left(\frac{2}{3}, \frac{5}{9}, \frac{3}{4}\right); \left(\frac{5}{6}, \frac{11}{18}, \frac{1}{4}\right); \left(\frac{5}{6}, \frac{11}{18}, \frac{3}{4}\right); \left(0, \frac{7}{9}, \frac{1}{4}\right); \left(0, \frac{7}{9}, \frac{3}{4}\right); \left(\frac{1}{6}, \frac{13}{18}, \frac{1}{4}\right);
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& \left(\frac{1}{6}, \frac{13}{18}, \frac{3}{4}\right); \left(\frac{1}{3}, \frac{7}{9}, \frac{1}{4}\right); \left(\frac{1}{3}, \frac{7}{9}, \frac{3}{4}\right); \left(\frac{1}{2}, \frac{13}{18}, \frac{1}{4}\right); \left(\frac{1}{2}, \frac{13}{18}, \frac{3}{4}\right); \left(\frac{2}{3}, \frac{7}{9}, \frac{1}{4}\right); \left(\frac{2}{3}, \frac{7}{9}, \frac{3}{4}\right); \\
& \left(\frac{5}{6}, \frac{13}{18}, \frac{1}{4}\right); \left(\frac{5}{6}, \frac{13}{18}, \frac{3}{4}\right); \left(0, \frac{8}{9}, \frac{1}{4}\right); \left(0, \frac{8}{9}, \frac{3}{4}\right); \left(\frac{1}{6}, \frac{17}{18}, \frac{1}{4}\right); \left(\frac{1}{6}, \frac{17}{18}, \frac{3}{4}\right); \left(\frac{1}{3}, \frac{8}{9}, \frac{1}{4}\right); \\
& \left(\frac{1}{3}, \frac{8}{9}, \frac{3}{4}\right); \left(\frac{1}{2}, \frac{17}{18}, \frac{1}{4}\right); \left(\frac{1}{2}, \frac{17}{18}, \frac{3}{4}\right); \left(\frac{2}{3}, \frac{8}{9}, \frac{1}{4}\right); \left(\frac{2}{3}, \frac{8}{9}, \frac{3}{4}\right); \left(\frac{5}{6}, \frac{17}{18}, \frac{1}{4}\right); \left(\frac{5}{6}, \frac{17}{18}, \frac{3}{4}\right); \\
& \left(0, \frac{2}{9}, \frac{1}{4}\right); \left(0, \frac{2}{9}, \frac{3}{4}\right)
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\text{K} \quad & \left(\frac{2}{3}, 0, 0,09\right); \left(\frac{2}{3}, 0, 0,59\right); \left(\frac{1}{6}, \frac{1}{6}, 0,09\right); \left(\frac{1}{6}, \frac{1}{6}, 0,59\right); \left(\frac{2}{3}, \frac{1}{3}, 0,09\right); \left(\frac{2}{3}, \frac{1}{3}, 0,59\right); \\
& \left(\frac{1}{6}, \frac{1}{2}, 0,09\right); \left(\frac{1}{6}, \frac{1}{2}, 0,59\right); \left(\frac{2}{3}, \frac{2}{3}, 0,09\right); \left(\frac{2}{3}, \frac{2}{3}, 0,59\right); \left(\frac{1}{6}, \frac{5}{6}, 0,09\right); \left(\frac{1}{6}, \frac{5}{6}, 0,59\right); \\
& \left(\frac{1}{3}, 0, 0,91\right); \left(\frac{1}{3}, 0, 0,41\right); \left(\frac{5}{6}, \frac{1}{6}, 0,91\right); \left(\frac{5}{6}, \frac{1}{6}, 0,41\right); \left(\frac{1}{3}, \frac{1}{3}, 0,91\right); \left(\frac{1}{3}, \frac{1}{3}, 0,41\right); \\
& \left(\frac{5}{6}, \frac{1}{2}, 0,91\right); \left(\frac{5}{6}, \frac{1}{2}, 0,41\right); \left(\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, 0,91\right); \left(\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, 0,41\right); \left(\frac{5}{6}, \frac{5}{6}, 0,91\right); \left(\frac{5}{6}, \frac{5}{6}, 0,41\right)
\end{aligned}$$

$$\text{S} \quad \left(0, 0, 0\right); \left(0, \frac{1}{3}, 0\right); \left(0, \frac{2}{3}, 0\right); \left(\frac{1}{2}, \frac{1}{6}, \frac{1}{2}\right); \left(\frac{1}{2}, \frac{5}{6}, \frac{1}{2}\right); \left(0, 0, \frac{1}{2}\right)$$

Si l'on effectue maintenant la recherche des éléments de symétrie, on constate qu'il n'existe qu'un seul axe d'ordre 2, lequel est parallèle à l'axe **b** et qui par ailleurs s'avère être perpendiculaire à un miroir **m** non translatore. L'existence de ces deux seuls éléments de symétrie est caractéristique en fait, non pas d'un système orthorhombique, mais d'un système monoclinique.

De ce fait, c'est une maille de symétrie monoclinique que nous devons construire. Présentant le même volume que la maille orthorhombique, elle va donc contenir le même nombre d'atomes que cette dernière (figure 50). On peut dire a posteriori que la figure 49 représente en fait la projection sur le plan $(\bar{1}01)$ de la maille monoclinique tridimensionnelle.

Les paramètres de cette maille monoclinique sont les suivants :

$$a_{\text{mono}} = 1910 \text{ pm}$$

$$b_{\text{mono}} = 1289,8 \text{ pm}$$

$$c_{\text{mono}} = 1750 \text{ pm}$$

$$\beta = 157,13^\circ$$

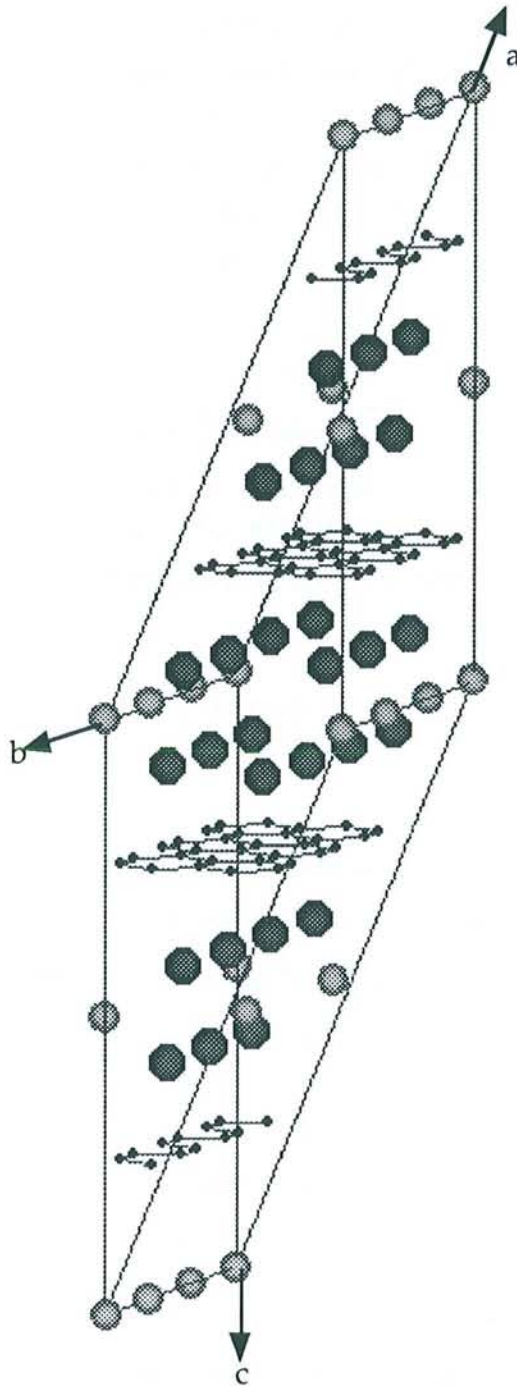


Figure 50 : Maille monoclinique tridimensionnelle de paramètres
 $a = 1910 \text{ pm}$, $b = 1289,8 \text{ pm}$, $c = 1750 \text{ pm}$ et $\beta = 157,13^\circ$
 (les petites boules noires représentent les atomes de carbone, les boules gris foncé, les atomes de potassium et les boules gris clair, les sites qui peuvent être occupés par les atomes de soufre)

Le composé étudié cristalliserait par conséquent dans l'holoédrie du système monoclinique pseudo-hexagonal appartenant au groupe d'espace $P\frac{2}{m}$ (Table Internationale de Cristallographie présentée en annexe II).

Les positions des atomes contenus dans cette maille de symétrie monoclinique peuvent se déduire directement de celles qu'ils possédaient dans la "maille orthorhombique" au moyen d'une matrice de changement de coordonnées, établie de la manière suivante :

Exprimons d'abord les vecteurs de base de la "maille orthorhombique" en fonction de ceux de la maille monoclinique :

$$\vec{a}_{\text{ortho}} = \vec{a}_{\text{mono}} + \vec{c}_{\text{mono}}$$

$$\vec{b}_{\text{ortho}} = \vec{b}_{\text{mono}}$$

$$\vec{c}_{\text{ortho}} = \vec{c}_{\text{mono}}$$

On peut dès lors établir la matrice de passage du système monoclinique vers le "système orthorhombique" :

$$\begin{vmatrix} 1 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{vmatrix}$$

Soit le vecteur $\vec{u}_{\text{ortho}}(x_{\text{ortho}}, y_{\text{ortho}}, z_{\text{ortho}})$:

$$\begin{aligned} \vec{u}_{\text{ortho}} &= x_{\text{ortho}} \vec{a}_{\text{ortho}} + y_{\text{ortho}} \vec{b}_{\text{ortho}} + z_{\text{ortho}} \vec{c}_{\text{ortho}} \\ &= x_{\text{ortho}} (\vec{a}_{\text{mono}} + \vec{c}_{\text{mono}}) + y_{\text{ortho}} \vec{b}_{\text{mono}} + z_{\text{ortho}} \vec{c}_{\text{mono}} \\ &= x_{\text{ortho}} \vec{a}_{\text{mono}} + y_{\text{ortho}} \vec{b}_{\text{mono}} + (x_{\text{ortho}} + z_{\text{ortho}}) \vec{c}_{\text{mono}} \end{aligned}$$

On en déduit les relations suivantes :

$$x_{\text{mono}} = x_{\text{ortho}}$$

$$y_{\text{mono}} = y_{\text{ortho}}$$

$$z_{\text{mono}} = x_{\text{ortho}} + z_{\text{ortho}}$$

Ceci permet d'écrire la matrice de changement de coordonnées de la "maille orthorhombique" vers la maille monoclinique :

$$\begin{vmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 1 \end{vmatrix}$$

On constate que cette matrice n'est autre que la transposée de la matrice de passage du système monoclinique vers le "système orthorhombique".

Grâce à elle, nous pouvons aisément déterminer les positions atomiques dans la maille monoclinique :

- les atomes de carbone et certains atomes de potassium se trouvent en position générale :

$$\begin{aligned} \text{C (4o)} \quad & \left(\frac{1}{6}, \frac{1}{18}, \frac{5}{12}\right); \left(\frac{1}{6}, \frac{1}{18}, \frac{11}{12}\right); \left(\frac{1}{3}, \frac{1}{9}, \frac{7}{12}\right); \left(\frac{1}{3}, \frac{1}{9}, \frac{1}{12}\right); \left(\frac{1}{2}, \frac{1}{18}, \frac{3}{4}\right); \left(0, \frac{1}{9}, \frac{1}{4}\right); \\ & \left(0, \frac{2}{9}, \frac{1}{4}\right); \left(\frac{1}{6}, \frac{5}{18}, \frac{5}{12}\right); \left(\frac{1}{6}, \frac{5}{18}, \frac{11}{12}\right); \left(\frac{1}{3}, \frac{2}{9}, \frac{7}{12}\right); \left(\frac{1}{3}, \frac{2}{9}, \frac{1}{12}\right); \left(\frac{1}{2}, \frac{5}{18}, \frac{3}{4}\right); \\ & \left(0, \frac{4}{9}, \frac{1}{4}\right); \left(\frac{5}{6}, \frac{7}{18}, \frac{7}{12}\right); \left(\frac{1}{6}, \frac{7}{18}, \frac{11}{12}\right); \left(\frac{1}{3}, \frac{4}{9}, \frac{7}{12}\right); \left(\frac{1}{3}, \frac{4}{9}, \frac{1}{12}\right); \left(\frac{1}{2}, \frac{7}{18}, \frac{3}{4}\right) \end{aligned}$$

$$\text{K (4o)} \quad \left(\frac{1}{6}, \frac{1}{6}, 0,256\right); \left(\frac{1}{6}, \frac{1}{6}, 0,756\right); \left(\frac{2}{3}, \frac{1}{3}, 0,256\right); \left(\frac{2}{3}, \frac{1}{3}, 0,756\right)$$

- les sites des atomes soufre et les autres atomes de potassium se trouvent en position spéciale :

$$\text{K (2m)} \quad \left(\frac{2}{3}, 0, 0,756\right); \left(\frac{2}{3}, 0, 0,256\right)$$

$$\text{K (2n)} \quad \left(\frac{1}{6}, \frac{1}{2}, 0,256\right); \left(\frac{1}{6}, \frac{1}{2}, 0,756\right)$$

$$\text{S (1a)} \quad (0, 0, 0)$$

$$\text{S (2i)} \quad \left(0, \frac{1}{3}, 0\right)$$

$$\text{S (2j)} \quad \left(\frac{1}{2}, \frac{1}{6}, 0\right)$$

$$\text{S (1c)} \quad \left(0, 0, \frac{1}{2}\right)$$

Nous avons enfin calculé les facteurs de structure des diverses réflexions correspondant à ce modèle et nous les avons comparés aux facteurs de structure expérimentaux. Il se trouve que le facteur de structure calculé pour la réflexion $hk0$ et correspondant à la distance réticulaire de 644 pm est rigoureusement nul. Ceci est bien sûr en contradiction avec la mesure expérimentale. Nous devons par conséquent renoncer à cette maille monoclinique, qui s'avère incapable en définitive de rendre compte de la surstructure observée. Il nous faut donc admettre que l'ordonnement des atomes de soufre dans les sites octaédriques est différent de celui que nous venons de proposer.

III 322 Retour à une maille de symétrie hexagonale

On vient de voir qu'une occupation incomplète et périodique des sites octaédriques ne peut rendre compte de la surstructure observée. Aussi est-ce la raison pour laquelle nous allons envisager maintenant une toute autre manière d'occuper les sites. Nous choisissons désormais de disposer les atomes de soufre dans tous les sites octaédriques, mais non plus de façon purement statistique afin d'éviter de retourner au point de départ (maille hexagonale de paramètre $a = 429,83$ pm). Nous allons donc les installer dans tous les sites mais de façon inhomogène.

Pour ce faire, il nous faut tout d'abord revenir à la maille hexagonale de paramètre a égal à $429,83$ pm. On a vu précédemment que, dans cette maille, tous les sites étaient occupés par un demi atome de soufre (figure 44), afin de rendre compte de la stoechiométrie du composé. Mais, on le sait, une telle occupation des sites ne peut rendre compte d'aucune surstructure. Par contre, si l'on s'écarte de cette répartition homogène, il apparaît une dissymétrie entre les sites octaédriques, et il devient alors nécessaire de faire appel à une maille de plus grande taille. Un accroissement des paramètres dans les trois directions de l'espace s'impose, ce qui conduit en fait à décrire le composé étudié à l'aide de la maille hexagonale que nous avons précédemment évoquée au paragraphe III 32. Les paramètres de cette maille (figure 47), rappelons le, sont les suivants : $a = b = 744,64$ pm et $c = 1750$ pm. La maille plane est commensurable avec celle du graphite puisque le paramètre a est égal à trois fois celui de la maille du graphite. Sa surface est trois fois plus grande que celle de la maille hexagonale de paramètre a égal à $429,83$ pm.

La maille tridimensionnelle, quant à elle, contient 36 atomes de carbone et 12 atomes de potassium. Afin de satisfaire à la stoechiométrie du composé, soit $K_{12}C_{36}S_3$ (ou $KC_3S_{0,25}$), il faut installer 1,5 atomes de soufre dans chaque plan central de feuillet inséré. Puisqu'il existe en fait trois sites octaédriques dans chacun de ces plans de soufre, on obtiendra, par exemple, ce résultat au moyen de la répartition suivante : un site est totalement occupé (occupation égale à 1), le second est à moitié occupé (occupation égale à 0,5) et le dernier est vide. L'occupation des sites n'est évidemment plus statistique. Cependant, il est clair qu'une telle répartition n'est pas l'unique solution en accord avec la formule chimique ; elle peut être améliorée en jouant sur les trois taux d'occupation, afin d'obtenir en définitive la meilleure adéquation possible entre le modèle et l'expérimentation.

Décrit à l'aide d'un tel modèle, le composé s'avère appartenir à l'hémiédrie centrée du système hexagonal de groupe spatial $P\bar{3}(1)c$ (Table Internationale de Cristallographie présentée en annexe II). Les positions atomiques sont alors les suivantes :

- les atomes de carbone et de potassium se trouvent en position générale :

$$C \quad (12i) \quad \left(\frac{1}{9} \frac{2}{9} 0\right)$$

$$C \quad (12i) \quad \left(\frac{4}{9} \frac{2}{9} 0\right)$$

$$C \quad (12i) \quad \left(\frac{5}{9} \frac{1}{9} 0\right)$$

$$K \quad (12i) \quad \left(\frac{1}{3}, 0, 0,16\right)$$

- les sites octaédriques que viennent occuper de façon partielle les atomes de soufre se trouvent en position spéciale :

$$S \quad (2a) \quad \left(0, 0, \frac{1}{4}\right)$$

$$S \quad (2c) \quad \left(\frac{1}{3} \frac{2}{3} \frac{1}{4}\right)$$

$$S \quad (2d) \quad \left(\frac{2}{3} \frac{1}{3} \frac{1}{4}\right)$$

Comme nous venons de le signaler, il nous appartient d'ajuster les taux d'occupation des sites octaédriques, afin d'obtenir le meilleur accord possible entre le modèle et l'expérience. C'est ainsi que nous avons retenu les taux d'occupation suivants :

$$S \left(0, 0, \frac{1}{4}\right) \text{ avec un taux d'occupation de } 0,6$$

$$S \left(\frac{1}{3} \frac{2}{3} \frac{1}{4}\right) \text{ avec un taux d'occupation de } 0,5$$

$$S \left(\frac{2}{3} \frac{1}{3} \frac{1}{4}\right) \text{ avec un taux d'occupation de } 0,4$$

La comparaison entre les valeurs expérimentales des intensités des principales réflexions et celles calculées dans ce modèle permet de vérifier l'adéquation du modèle proposé. Les valeurs expérimentales des intensités ont été relevées sur le diffractogramme des réflexions hkl (figure 45). Notons que la dilatation de la maille entraîne bien sûr la modification de la notation des rangées. C'est ainsi que, la rangée 10l devient 11l, la rangée 11l devient 30l, la rangée 20l devient 22l, et enfin la rangée 30l devient 33l.

Dans le tableau 7, nous avons rassemblé les valeurs calculées et expérimentales des intensités, ainsi que les expressions littérales des facteurs de structure correspondants.

Tableau 7 : Intensités expérimentales et calculées des réflexions hkl et facteurs de structure correspondants relatifs à la maille hexagonale de paramètre $a = 744,64$ pm du composé de type β

d_{hkl} (pm)	θ ($K\alpha_1Mo$)	hkl	I_{hkl} calculé	I_{hkl} expérimental	F_{hkl} expression littérale
			00l		
875	2,32	002	16,3 %	11,11 %	$36f_C - 3f_S - 5,109f_K$
437,5	4,65	004	16 %	15,74 %	$36f_C + 3f_S - 7,65f_K$
291	6,98	006	100 %	100 %	$36f_C - 3f_S + 11,62f_K$
218,7	9,33	008	12,95 %	12,22 %	$36f_C + 3f_S - 2,24f_K$
175	11,69	0010	1,78 %	0,55 %	$36f_C - 3f_S - 9,7f_K$
145,9	14,07	0012	27,6 %	18,14 %	$36f_C - 3f_S + 10,51f_K$
			hk0		
644	3,16	100	1,08 %	0,5 %	$0,3f_S$
372	5,47	110	55,61 %	79 %	$3f_S - 6f_K$
322,15	6,32	200	0 %	$\approx 0\%$	$0,3f_S$
241	8,44	210	0,39 %	$\approx 0\%$	$0,3f_S$
214,77	9,5	300	100 %	100 %	$-18f_C + 3f_S + 12f_K$
185	11,08	220	7,8 %	9 %	$3f_S - 6f_K$
177,26	11,54	310	0,064 %	$\approx 0\%$	$0,3f_S$
159,78	12,82	400	0,048 %	$\approx 0\%$	$0,3f_S$
146,63	14	320	0,034 %	$\approx 0\%$	$0,3f_S$
139	14,73	410	5,7 %	4,5 %	$3f_S - 6f_K$
127,83	16,11	500	0,023 %	$\approx 0\%$	$0,3f_S$
124	16,62	330	74,5 %	71,7 %	$36f_C + 3f_S + 12f_K$
			11l		
372	5,47	110	8,62 %	11 %	$3f_S - 6f_K$
342	5,95	112	100 %	100 %	$-3f_S - 6,848f_K$
283,4	7,19	114	70,4 %	65 %	$3f_S + 11,831f_K$
229,53	8,89	116	27,43 %	19 %	$-3f_S - 3,227f_K$
188,56	10,84	118	23,16 %	14,5 %	$3f_S - 9,08f_K$

d_{hkl} (pm)	θ ($K\alpha_1 Mo$)	hkl	I_{hkl} calculé	I_{hkl} expérimental	F_{hkl} expression littérale
			22l		
185	11,08	220	7,68%	20 %	$3f_S - 6f_K$
180,5	11,33	222	100 %	100 %	$-3f_S + 11,958f_K$
170	12,04	224	96 %	67 %	$3f_S - 4,18f_K$
155,9	13,15	226	52,2 %	33 %	$-3f_S - 8,4f_K$
141	14,56	228	57%	35 %	$3f_S + 11,33f_K$
			30l		
214,77	9,5	300	39,3 %	50 %	$-18f_C + 3f_S + 12f_K$
213,17	9,58	301	0 %	0 %	0
208,58	9,79	302	100 %	100 %	$-18f_C - 3f_S - 5,109f_K$
201,55	10,13	303	0 %	0 %	0
192,8	10,6	304	49,3 %	55 %	$-18f_C + 3f_S - 7,649f_K$
			33l		
124	16,6	330	100 %	100 %	$36f_C + 3f_S + 12f_K$
122,77	16,79	332	0,017 %	$\approx 0\%$	$36f_C - 3f_S - 5,109f_K$
119,3	17,29	334	2,3 %	$\approx 0\%$	$36f_C + 3f_S - 7,65f_K$
114,12	18,11	336	83 %	intense	$36f_C - 3f_S + 11,62f_K$
107,87	19,19	338	15,66 %	moyenne	$36f_C + 3f_S - 2,25f_K$

Il est intéressant de souligner que tous les facteurs de structure, correspondant à des réflexions de surstructure, c'est-à-dire qui n'appartiennent pas à la petite maille hexagonale, ne dépendent que du facteur de diffusion du soufre. Par ailleurs, les intensités des réflexions qui appartiennent à la fois à la petite et à la grande maille sont extrêmement voisines d'un modèle à l'autre. Enfin, on peut remarquer que le taux d'occupation des sites proposé dans la grande maille n'est pas très éloigné de celui, statistique cette fois, utilisé dans la petite maille. Ces constatations confirment qu'un faible écart à l'occupation statistique des sites du soufre provoque immédiatement l'apparition de raies de surstructure, ce qui se traduit cristallographiquement par une augmentation des dimensions de la maille. Ces raies de surstructure restent toutefois toujours de très faible intensité, parce que l'inhomogénéité d'occupation des sites reste toujours très peu prononcée.

III 4 Conclusion

Lorsque l'occupation des sites octaédriques par les atomes de soufre est parfaitement statistique, le composé de type β cristallise dans le système hexagonal de groupe d'espace $P\bar{3}m(1)$, avec les paramètres de maille $a = b = 429,83$ pm et $c = 875$ pm. Par contre, dans certains cas, il apparaît une surstructure que l'on doit attribuer à un écart à l'homogénéité statistique du remplissage des sites octaédriques par les atomes de soufre. Dans ce cas, le composé β cristallise dans le système hexagonal de groupe spatial $P\bar{3}(1)c$, avec les paramètres de maille $a = b = 744,64$ pm et $c = 1750$ pm.

IV Comparaison du feuillet inséré avec la structure du sulfure de potassium libre K_2S

Nous allons montrer qu'il existe des relations géométriques simples entre l'empilement tricouche K-S-K, présent dans les composés d'intercalation α et β , et des tranches ioniques convenablement découpées dans le sulfure de potassium libre K_2S . Ce minéral, de type antifuorine, cristallise dans le système cubique avec un paramètre a égal à 739 pm (figure 51). Les atomes de potassium occupent l'ensemble des sites tétraédriques que fait apparaître l'empilement cubique à faces centrées des atomes de soufre. Il est possible de considérer cette structure de deux manières différentes, d'une part, selon la direction cristallographique [001], et d'autre part suivant la direction [111].

Dans les composés d'insertion α et β , la distance séparant deux atomes de potassium voisins ou deux atomes de soufre voisins à l'intérieur de leurs plans respectifs est proche de 430 pm. Par ailleurs, dans un même feuillet, on mesure une distance de 307 pm entre les deux plans de potassium superposés dans le cas du composé α et une distance de 315 pm dans le cas du composé β . Les plans atomiques de potassium et de soufre présentent une symétrie hexagonale identique.

Selon sa direction [001], la structure du sulfure de potassium peut être décrite comme un empilement successif et régulier de plans de potassium et de plans de soufre, possédant les uns et les autres une symétrie carrée (figure 52). Deux plans de même nature sont séparés par une distance de 369,5 pm.

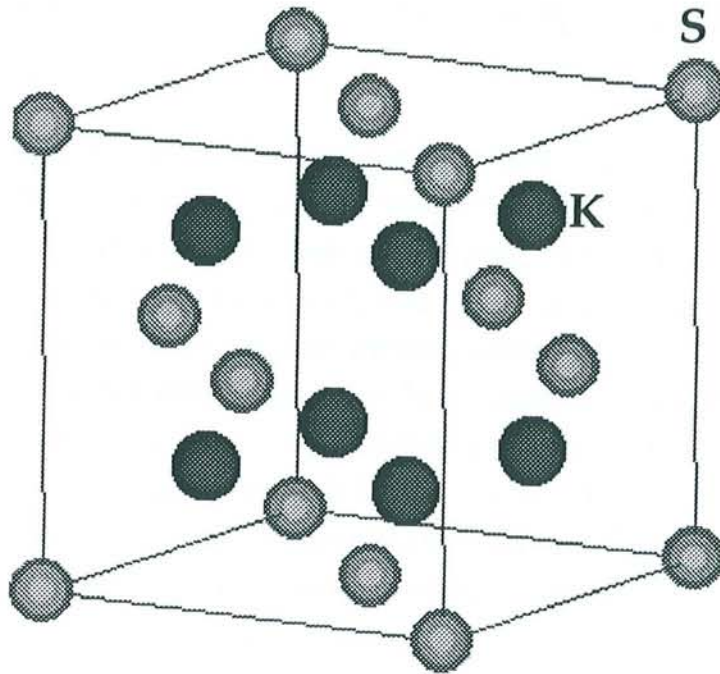


Figure 51 : Structure antifluorine de K_2S

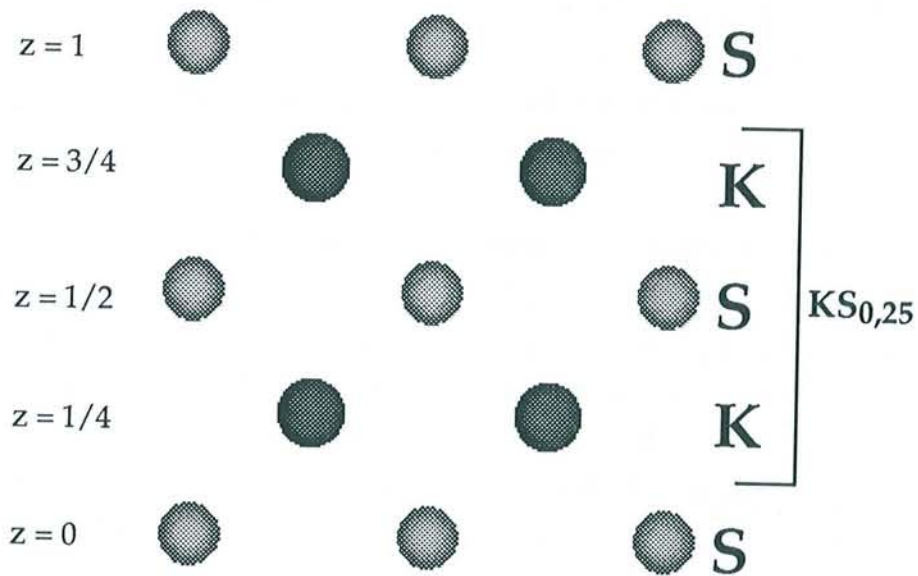


Figure 52 : Projection sur une face de la maille cubique de K_2S

A l'intérieur d'un même plan de potassium, la distance métal-métal est de 369,5 pm, tandis que la distance entre deux atomes de soufre voisins est égale à $a\frac{\sqrt{2}}{2}$ soit 523 pm à l'intérieur d'un plan de soufre. On peut remarquer en fait qu'un plan de potassium est deux fois plus dense qu'un plan de soufre.

Par conséquent, si l'on découpe dans cette direction particulière un sandwich K-S-K, et qu'on cherche à l'intercaler entre deux plans de graphène, on constate qu'il apparaît un aplatissement de ce sandwich selon l'axe c d'environ 17 % pour le composé α et d'environ 15 % pour le composé β . Par ailleurs, pour chacun de ces deux composés, il apparaît simultanément une dilatation du plan de potassium d'environ 16 % et une contraction du plan de soufre proche de 18 %. On peut remarquer de plus que la stoechiométrie du feuillet inséré dans le composé $\text{KS}_{0,25}\text{C}_3$ (type β) est exactement la même que celle de la tranche K-S-K extraite du composé libre. Par contre, on observe que le plan central du feuillet inséré dans le cas du composé $\text{KS}_{0,15}\text{C}_3$ (type α) est déficitaire en ions sulfure.

Enfin, grâce à ces divers remaniements, la tranche de sulfure de potassium s'adapte exactement aux dimensions de la maille graphitique, puisque nous avons vu en effet que la maille de l'insérat était parfaitement commensurable avec celle du graphite.

En d'autres termes, l'insertion dans le graphite d'une tranche de sulfure de potassium découpée de cette manière provoque un réarrangement global du sandwich, puisque, d'une part, il passe d'une symétrie carrée à une symétrie hexagonale, et que d'autre part, il devient commensurable avec le réseau graphitique.

Cherchons maintenant à décrire l'arrangement des plans atomiques de la structure antifuorine selon la direction [111]. On constate que l'empilement, qui intervient désormais et qui est représenté sur les figures 53 et 54, est constitué d'une succession régulière de plans cationiques K^+ équidistants de 213 pm, dont les intervalles sont occupés, à raison d'un sur deux, par des plans anioniques S^{2-} . On voit dès lors apparaître dans cette direction un empilement périodique de sandwiches K-S-K. Les plans cationiques et anioniques, qui présentent d'ailleurs la même densité, possèdent cette fois-ci une symétrie hexagonale. Dans chaque plan atomique, la distance entre deux ions proches voisins est égale à 523 pm.

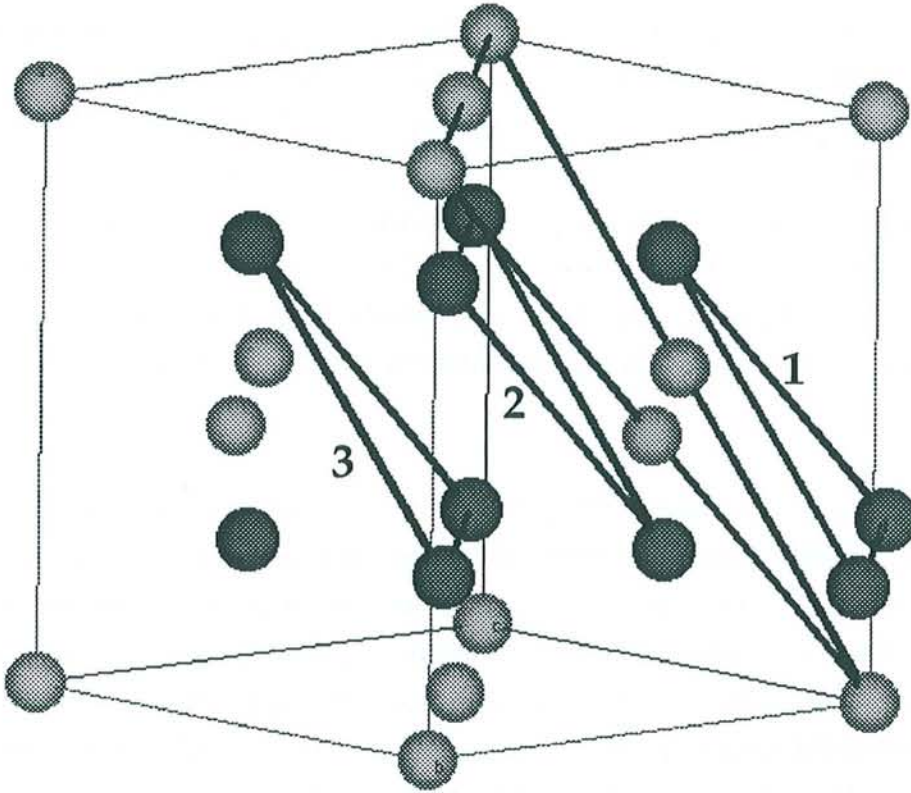


Figure 53 : Représentation de la structure de K_2S qui fait apparaître les divers plans atomiques qui se succèdent perpendiculairement à la direction $[111]$ (les boules gris foncé représentent les atomes de potassium et les boules gris clair, les atomes de soufre)

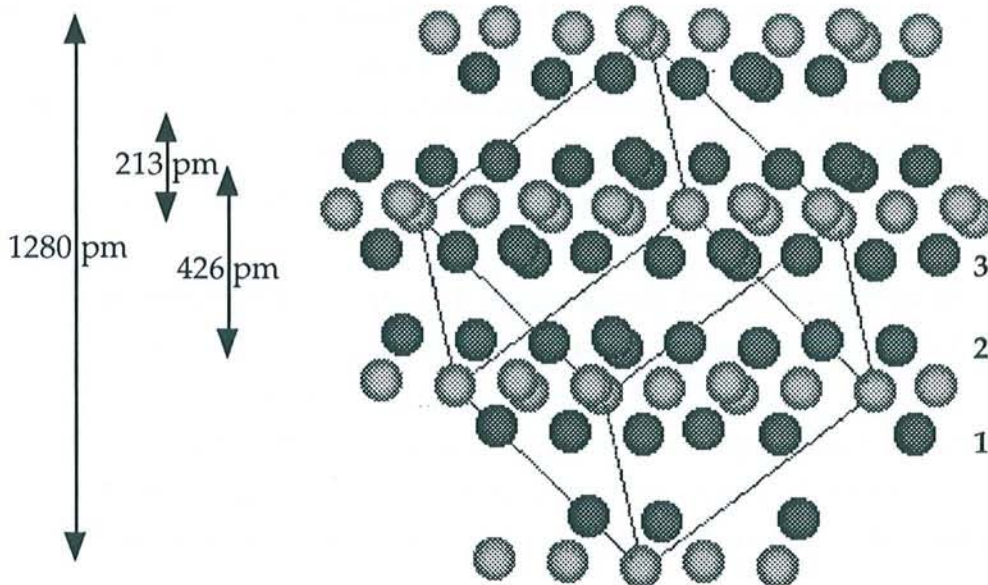


Figure 54 : Représentation de la structure de K_2S selon une vue qui fait apparaître l'empilement de sandwichs K-S-K (les boules gris foncé représentent les atomes de potassium et les boules gris clair, les atomes de soufre)

Entre deux sandwichs qui se succèdent apparaît systématiquement un plan de sites octaédriques vides, puisqu'en effet, comme l'indique la figure 53, les deux plans adjacents de potassium, notés 2 et 3, apparaissent décalés l'un par rapport à l'autre selon la séquence AB. Par contre, à l'intérieur d'un même sandwich, les deux plans de potassium, notés 1 et 2, s'avèrent être également décalés l'un par rapport à l'autre, mais pas conformément à une telle séquence de type AB. Il en résulte évidemment que, dans le plan central, il n'apparaît pas de sites octaédriques. Les anions sont en fait disposés dans des sites de nature différente, puisqu'il s'agit en réalité de sites cubiques.

Dans les composés de type α et β , nous avons vu qu'à l'intérieur de chaque feuillet inséré, les plans de potassium se positionnaient de manière à faire apparaître, au centre, des sites octaédriques qui ne sont que partiellement occupés par les atomes de soufre. La comparaison du feuillet inséré avec le sandwich K-S-K, désormais découpé selon la direction [111], fait apparaître que le premier dérive du second à condition d'admettre que les trois plans atomiques du sandwich glissent les uns par rapport aux autres parallèlement à eux-mêmes afin que viennent se disposer selon un empilement AB les deux couches de potassium, permettant alors aux anions de s'installer dans les sites octaédriques ainsi définis. En définitive, la tranche insérée ne possède plus la symétrie du sandwich issu de la structure antifluorine mais celle d'un sandwich extrait d'une structure de type anti-CdCl₂ ou anti-CdI₂, voire même d'une structure de type NaCl.

Au cours du réarrangement, on constate que le sandwich se contracte de 18,5 % dans les deux directions de l'espace parallèles à son plan, afin de s'adapter au paramètre du réseau du graphite aussi bien dans le composé α que dans le composé β . Au contraire, dans la direction perpendiculaire, il se dilate de 44% et 47% pour les composés de type α et β respectivement.

Enfin, le plan central de la tranche insérée aussi bien dans le composé KS_{0,15}C₃ (type α) que dans le composé KS_{0,25}C₃ (type β) apparaît comme déficitaire en ions sulfure, puisque la stoechiométrie du sandwich K-S-K s'écrit en fait KS_{0,5}. Ce déficit pourrait être à l'origine de l'importante dilatation selon l'axe *c*, que subit le sandwich lors de l'insertion.

V Analogie avec le système graphite-sodium-halogène

De récents travaux [47] ont montré que l'insertion de sodium en présence de l'un de ses halogénures (NaCl ou NaBr) conduisait également à des composés ternaires. Les feuillets insérés tricouches y sont constitués d'un plan médian d'ions halogénure encadré par deux plans de métal alcalin (figure 55).

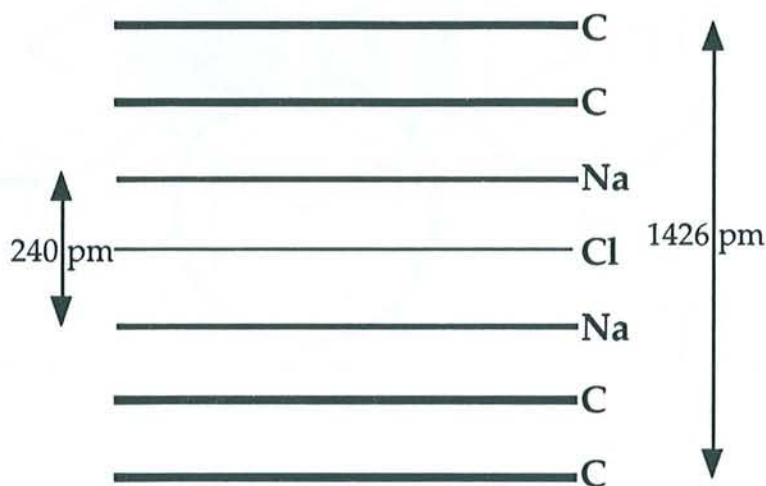


Figure 55 : Modèle proposé pour l'empilement atomique suivant l'axe c du composé graphite-sodium-chlore de stade 3

De troisième stade et présentant une formule chimique voisine de $\text{NaC}_9\text{X}_{0,5}$ ($\text{X} = \text{Cl}$ ou Br), les composés ternaires à base de chlore et de brome comportent des feuillets insérés de même structure que ceux des composés de type α ou β , avec la même maille plane hexagonale. Son paramètre a est égal à $\sqrt{3}$ fois celui de la maille qui décrit le plan de graphène (figure 56). Ici aussi, il existe évidemment des relations géométriques simples entre l'arrangement atomique du feuillet inséré et celui de l'halogénure de sodium libre correspondant.

Le chlorure de sodium, de structure cubique à faces centrées, possède un paramètre de maille égal à 563 pm. Lorsqu'on examine ce cristal selon la direction [111], on voit apparaître un empilement de couches présentant une symétrie hexagonale qui contiennent successivement le métal alcalin, les ions halogénure et le métal alcalin. On reconnaît exactement dans cette tranche d'halogénure, le feuillet inséré Na-X-Na présent dans le composé d'insertion ternaire.

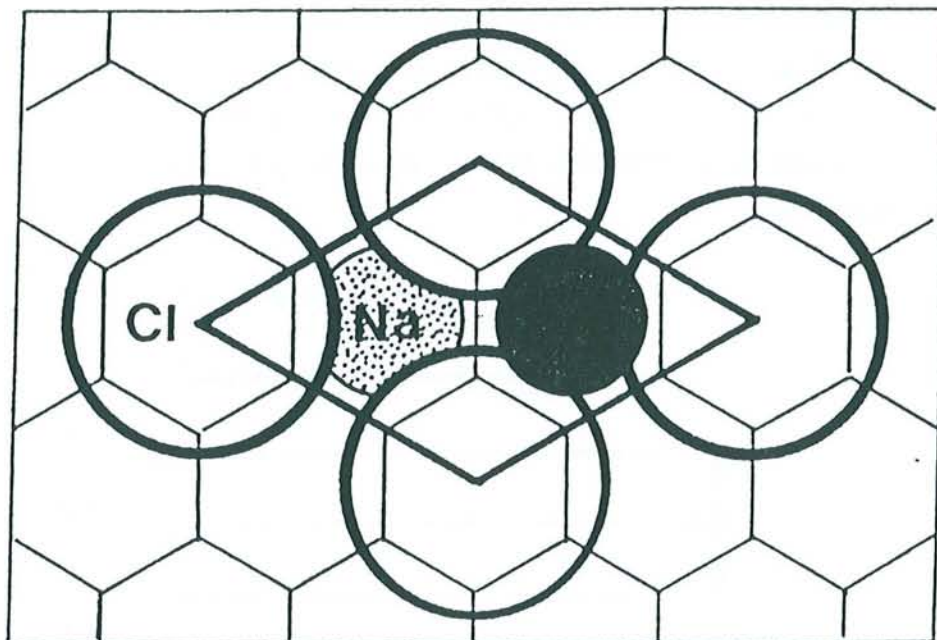


Figure 56 : Maille bidimensionnelle du composé graphite-sodium-chlore

Le long de cette direction [111], la distance séparant deux plans de sodium est égal à $a\frac{\sqrt{3}}{3}$ soit 325 pm. Dans chaque plan atomique, la distance séparant deux atomes voisins est égale à $a\frac{\sqrt{2}}{2}$, soit 398 pm. Dans le composé d'insertion graphite-sodium-chlore, la distance séparant les deux plans de sodium est égale à 240 pm et dans le plan de sodium, la distance interatomique vaut 426 pm. Ainsi, l'insertion de la tranche de chlorure de sodium s'accompagne d'une légère dilatation dans la direction parallèle au plan (7 %) et d'un aplatissement du feuillet tricouche d'environ 26 % dans la direction perpendiculaire.

On peut, de la même manière, découper une tranche de bromure de sodium dans le cristal correspondant qui est également cubique à faces centrées, mais avec un paramètre a sensiblement supérieur ($a = 597$ pm). La distance entre les plans de sodium vaut maintenant 344 pm et la distance sodium-sodium dans le plan est de 422 pm. Dans le composé d'insertion graphite-sodium-brome, la distance séparant les deux plans de sodium du feuillet est égale à 254 pm, tandis que la distance sodium-sodium dans le plan vaut toujours 426 pm. Ainsi, la commensurabilisation que provoquent

-les plans de graphène ne conduisent qu'à un très faible accommodement du feuillet dans la direction parallèle au plan, puisqu'il est d'à peine 1% alors que la contraction dans la direction perpendiculaire reste toujours proche de 26%.

VI Comparaison avec le composé KC_8

Le composé binaire KC_8 , qui a été longtemps considéré comme le composé d'insertion le plus riche en potassium, s'avère contenir 2,7 fois moins de métal alcalin que les ternaires graphite-potassium-soufre de types α et β . Ces derniers apparaissent donc comme des composés extrêmement riches en métal inséré. Dans la figure 57, nous avons voulu illustrer de quelle manière se manifeste cette différence de compacité, en comparant les structures de KC_8 et du composé β $KC_3S_{0,25}$.

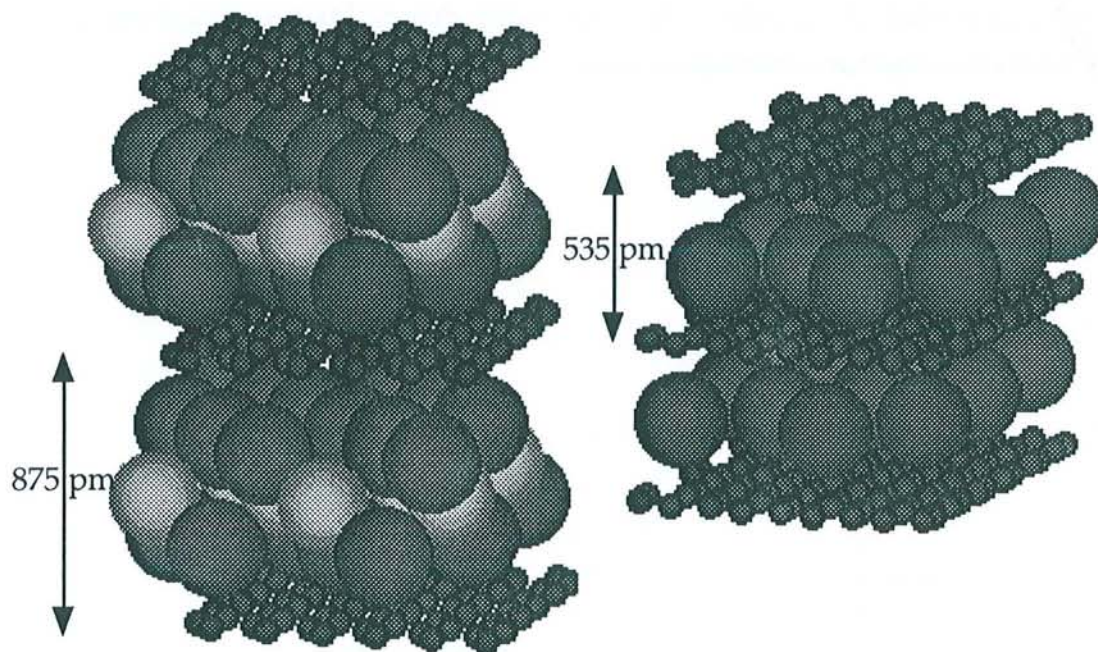


Figure 57 : Structures cristallines comparées des composés $KC_3S_{0,25}$ (β) et KC_8

VII Etude structurale du composé de type γ

VII 1 Etude de l'arrangement structural suivant l'axe c

A partir des intensités des réflexions $00l$ relevées sur le diffractogramme de la figure 21, on établit le profil de densité électronique des facteurs de structure correspondants. On le compare ensuite à celui obtenu à partir d'un modèle (figure 58). Ce modèle, représenté sur la figure 59, fait apparaître de nouveau des feuilletés insérés constitués de deux plans de potassium encadrant un plan central de soufre. La meilleure adéquation est obtenue, cette fois-ci, pour une formule chimique qui s'écrit $KC_3S_{0,35}$. Chaque plan de potassium est distant de 283 pm du plan de graphène adjacent. Le plan de soufre, quant à lui, est éloigné de 444 pm des plans de graphène.

Le facteur résiduel, qui chiffre l'adéquation entre le modèle et les données expérimentales atteint 14,6% : l'accord semble ici tout juste satisfaisant. Par ailleurs, nous avons rassemblé dans le tableau 8 les valeurs expérimentales et calculées des intensités des réflexions $00l$ ainsi que les facteurs de structure correspondants.

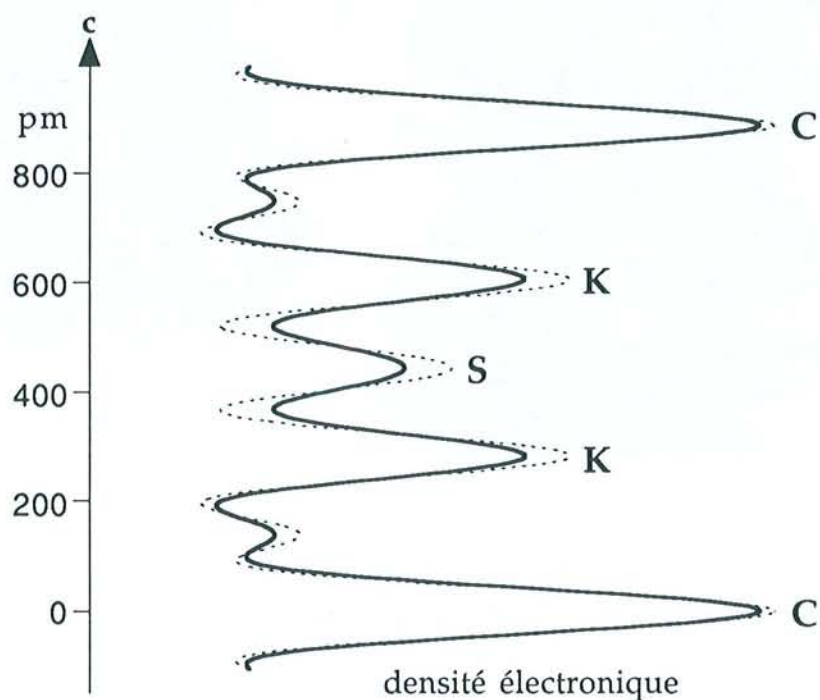


Figure 58 : Profils de densité électronique selon l'axe c expérimental (trait plein) et calculé (traits pointillés) du composé de type γ

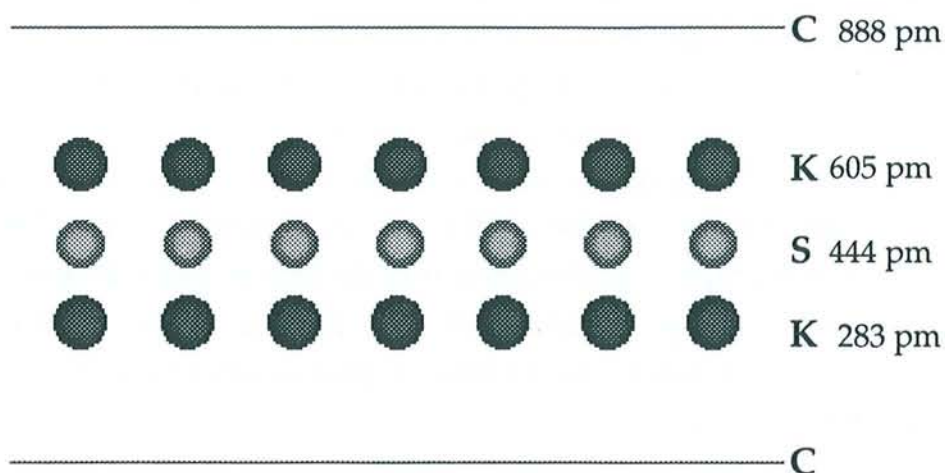


Figure 59 : Modèle proposé pour l'arrangement atomique suivant l'axe c du composé de type γ

Tableau 8 : Intensités et facteurs de structure expérimentaux et calculés des réflexions 00l du composé de type γ

00l	d_{00l} (pm)	θ ($K\alpha_1 Mo$)	L_p	F_{00l} calculé	F_{00l} expérimental	I_{00l} calculé	I_{00l} expérimental
001	888	2,289	12,49	9,329	9,385	10,87%	11%
002	444	4,581	6,2	20,114	22,718	25,09%	32%
003	296	6,881	4,085	49,479	49,479	100%	100%
004	222	9,192	3,013	25,571	23,401	19,71%	16,50%
005	177,6	11,518	2,36	-10,924	-4,828	2,82%	0,55%
006	148	13,864	1,917	41,327	29,957	32,74%	17,2%
007	126,9	16,233	1,594	9,549	9,37	1,45%	1,4%

VII 2 Détermination du transfert de charge

Comme pour les deux composés précédemment étudiés, nous avons relevé de manière très précise la position angulaire de la réflexion 110 du graphite dans ce composé de type γ . La distance réticulaire correspondante s'élève à 123,74 pm, ce qui correspond à une dilatation de la distance carbone-carbone dans le plan de 0,6 %. La relation de Pietronero et Strässler [46] permet de calculer le transfert de charge dans ce composé, qui s'élève à

0,047 électron par carbone. On le compare ensuite à celui que l'on détermine à partir de la formule chimique et qui atteint 0,1 électron par carbone. Là encore, la différence importante que l'on enregistre entre ces deux valeurs doit sans doute être mise en rapport avec le fait qu'il se produit une ionisation seulement partielle des atomes insérés.

Le tableau 9 rassemble les valeurs de transfert de charge pour KC_8 , le composé comportant des doubles couches de potassium KC_4O_8 , et les trois composés ternaires graphite-potassium-soufre de type α , β et γ . Pour les trois derniers composés, on peut remarquer que plus la quantité de soufre contenue dans le composé est importante et plus la valeur du transfert de charge est faible.

Tableau 9 : Dilatation de la distance carbone-carbone (Δd_{c-c}) et transfert de charge correspondant (f_c), évalué à partir de la relation de Pietronero-Strässler pour les composés KC_8 , KC_4O_8 et KC_3S_x (types α , β et γ)

phase	Δd_{c-c} (pm)	f_c (e ⁻ /c)
KC_8	1,14	0,056
KC_4O_8	1,56	0,073
α ($KC_3S_{0,15}$)	1,42	0,068
β ($KC_3S_{0,25}$)	1,28	0,066
γ ($KC_3S_{0,35}$)	0,876	0,047

VII 3 Etude tridimensionnelle

L'examen radiocristallographique des réflexions $hk0$ du composé de type γ , dont la figure 60 fournit le diffractogramme, indique la présence de plusieurs réflexions qu'il semble difficile d'indexer dans une seule et même maille. Le tableau 10 rassemble les angles de diffraction et les distances réticulaires de l'ensemble de ces réflexions.

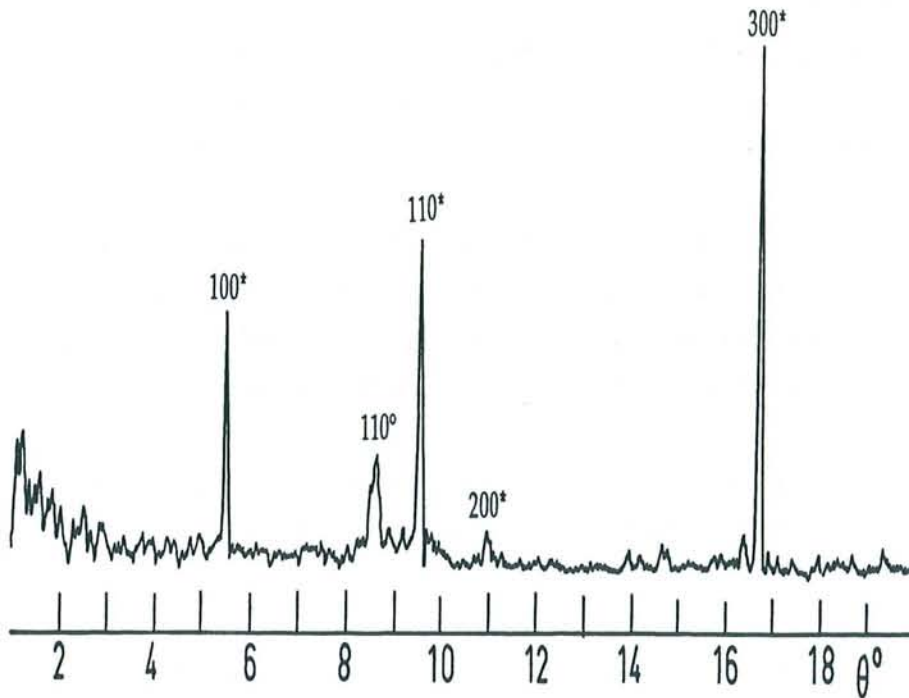


Figure 60 : Diffractogramme des réflexions $hk0$ (anticathode de molybdène) du composé de type γ

* : maille hexagonale de paramètre $a = 428 \text{ pm}$

° : maille hexagonale de paramètre $a = 457 \text{ pm}$

Tableau 10 : Angles de diffraction (anticathode de molybdène) et distances réticulaires des réflexions $hk0$ du composé de type γ

θ ($K\alpha_1\text{Mo}$)	d (pm)
4,87	417
5,47	372
8,48	240
9,55	213,75
10,96	186,5
16,7	123,4

Afin de compléter cette étude, nous avons réalisé un examen de l'échantillon par la méthode du cristal tournant. Le cliché photographique (figure 61) indique, en raison des très proches distances qui séparent les diverses rangées hk , qu'il existe en fait trois phases différentes dans

l'échantillon et non pas une seule. C'est ainsi que nous avons réussi à déterminer trois mailles hexagonales dont les paramètres a respectifs valent 428 pm, 457 pm et 478 pm. La plus petite de ces mailles ($a = 428$ pm) est commensurable avec celle du graphite puisque a est égal à $\sqrt{3}a_G$. Par ailleurs, on remarque que cette maille possède un paramètre c égal à une seule fois la période d'identité, soit 888 pm. Les deux autres mailles, par contre, ne sont pas commensurables avec celle du graphite. Et la distance qui sépare les strates correspondant à la plus grande maille ($a = 478$ pm) indique que celle-ci possède un paramètre c égal à trois fois la période d'identité, soit 2670 pm.

Le tableau 11 rassemble les angles de diffraction et les distances réticulaires des réflexions $hk0$ observées sur le cliché photographique avec leur indexation.

Tableau 11 : Angles de diffraction (anticathode de molybdène), distances réticulaires et indexation des réflexions $hk0$ observées sur le cliché photographique réalisé par la méthode du cristal tournant (: angle repéré par rapport à la réflexion 220 du diamant)*

θ	d (pm)	indexation		
		maille hexagonale a = 428 pm	maille hexagonale a = 457 pm	maille hexagonale a = 478 pm
4,9	415			100
5,47	372	100		
8,53	239			110
8,93	228,4		110	
9,54	213,97	110		
10,37	197		200	
11	185,85	200		
16,654 *	123,738	300		

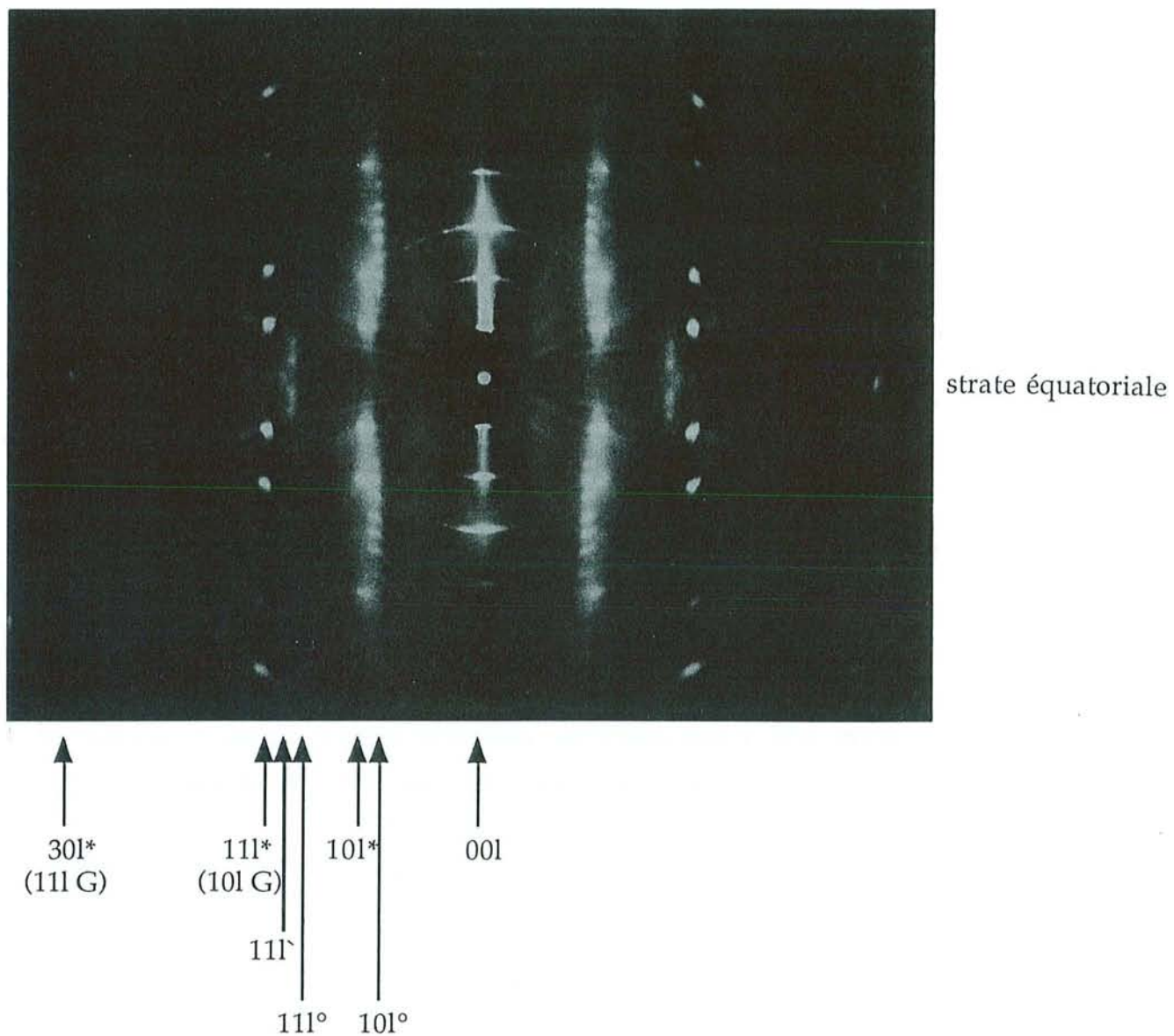


Figure 61 : Cliché photographique réalisé par la méthode du cristal tournant (anticathode de molybdène) du composé de type γ

* : maille hexagonale de paramètre $a = 428 \text{ pm}$

° : maille hexagonale de paramètre $a = 457 \text{ pm}$

^ : maille hexagonale de paramètre $a = 478 \text{ pm}$

VII 4 Conclusion

L'examen des réflexions $00l$ du composé de type γ semblait indiquer la présence d'une phase unique. Mais l'étude des réflexions $hk0$ et hkl a montré qu'en réalité trois phases différentes, mais de même période d'identité, coexistent au sein de l'échantillon. On peut signaler que cette observation est capable d'expliquer le fait qu'un accord moyennement satisfaisant ait été enregistré entre les profils expérimental et calculé des densités électroniques selon l'axe c (figure 58). En effet, l'empilement atomique que nous avons proposé n'est en fait qu'un arrangement moyen, correspondant à trois empilements différents. Ce même phénomène a déjà été observé dans le cas d'un composé graphite-potassium-phosphore, de période d'identité égale à 886 pm [48]. Sa formule chimique moyenne, $KC_{3,2}P_{0,3}$, est d'ailleurs très proche de celle proposée pour le composé de type γ .

VIII Etude de l'évolution en fonction de la température de la période d'identité des composés de types β et γ

Nous avons réalisé cette étude au moyen d'un dispositif mis au point au Laboratoire [49]. Cette méthode, présentée dans l'annexe I, permet de suivre l'évolution de la période d'identité d'un composé d'insertion de la température ambiante jusqu'à celle d'ébullition de l'hélium. L'échantillon, plongé dans de la poudre de diamant, est placé dans un tube de Lindemann. Le diamant est introduit pour servir de référence, car il possède un très faible coefficient de dilatation thermique.

Cette étude permet en outre de déterminer le coefficient de dilatation thermique α_c du composé étudié selon l'axe c . Ce coefficient est obtenu de la manière suivante :

$$\alpha_c = \frac{I_c(T_A) - I_c(T_F)}{100 \times I_c(T_A)}$$

avec T_A : température ambiante et

T_F : température à partir de laquelle la courbe $I_c = f(T)$ n'est plus linéaire

Les figures 62 et 63 fournissent respectivement les courbes montrant l'évolution en fonction de la température de la période d'identité pour les composés β et γ . La période d'identité du composé β évolue de façon linéaire de 300K à 68K, de sorte qu'il est possible d'évaluer le coefficient de dilatation

thermique dans cette gamme de température : il atteint une valeur de $78 \cdot 10^{-6}$. En ce qui concerne le composé γ , l'évolution de la période d'identité est linéaire entre 300K et 80K. Son coefficient de dilatation thermique est un peu supérieur, puisqu'il atteint une valeur de $93 \cdot 10^{-6}$.

Le tableau 12 rassemble les différents coefficients de dilatation thermique des composés β et γ que l'on peut comparer à ceux du pyrographite HOPG et des phases KC_8 et KC_4O_8 .

Tableau 12 : Coefficients de dilatation thermique α_c du pyrographite HOPG et des composés KC_8 , KC_4O_8 et KC_3S_x (β et γ)

Composé	I_c (pm) 300K	I_c (pm) 10K	$\alpha_c \times 10^6$
pyrographite	335	33,6	26
KC_8	534,7	530	40
KC_4O_8	851	842,7	50
β ($KC_3S_{0,25}$)	871,6	863,6	78
γ ($KC_3S_{0,35}$)	888	877	93

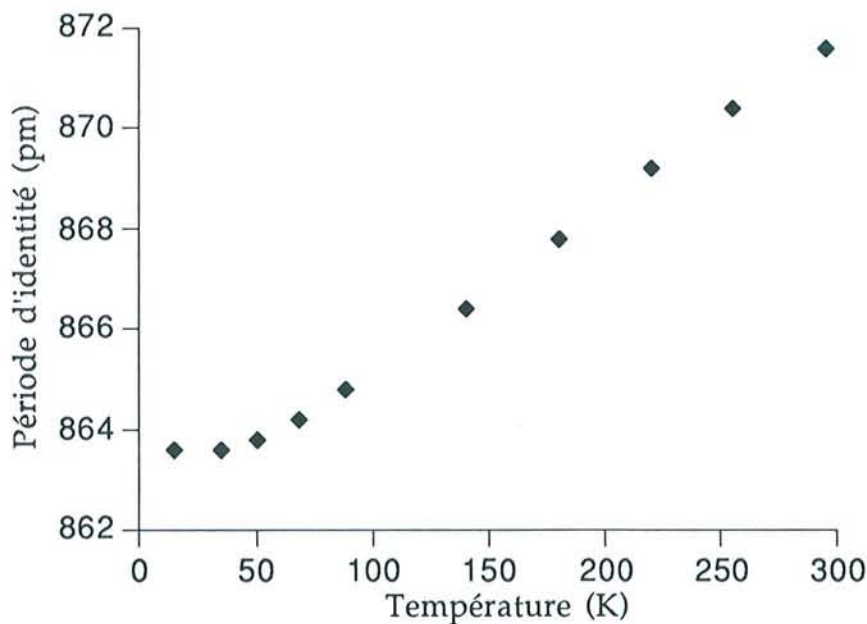


Figure 62 : Evolution en fonction de la température de la période d'identité du composé de type β

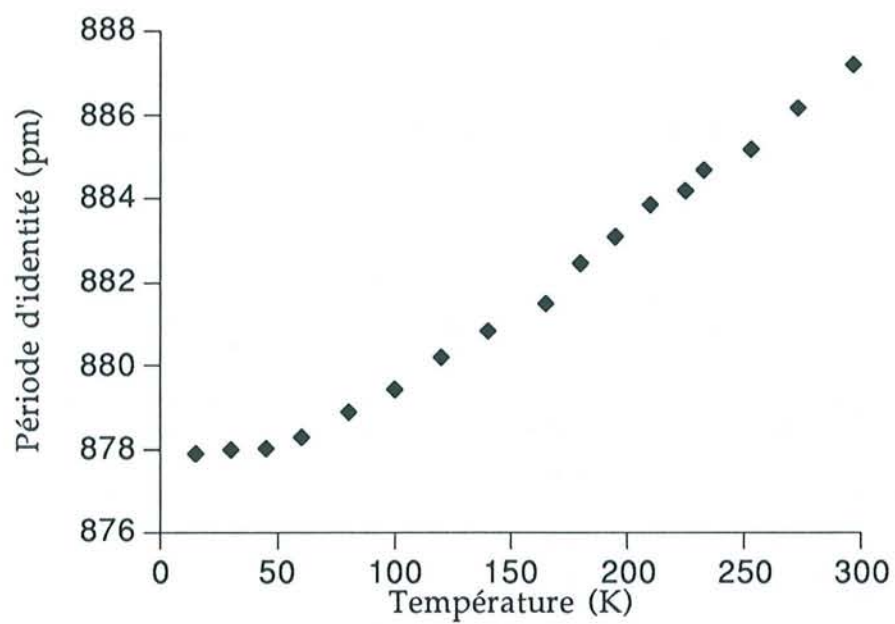


Figure 63 : Evolution en fonction de la température de la période d'identité du composé de type γ

Partie III

**Etude du système graphite-potassium-sélénium :
synthèse et caractérisation structurale**

Chapitre 1

Synthèse et description des composés graphite-potassium-sélénium

I Synthèse

I 1 Méthode de préparation

En vue de préparer des composés ternaires graphite-potassium-sélénium, nous avons mis en oeuvre une méthode de synthèse tout à fait comparable à celle qui a permis de préparer les composés correspondants contenant du soufre.

Dans un réacteur en acier inoxydable (figure 16, chapitre 1, partie II, p.31), des plaquettes de pyrographite HOPG sont placées au contact de potassium liquide contenant une faible quantité de sélénium. Le remplissage du réacteur s'effectue à l'abri de l'air, dans une boîte à gants à circulation d'argon. Après réaction, l'échantillon est extrait du réacteur, toujours à l'abri de l'air et en réchauffant légèrement le mélange réactionnel, afin de le rendre à nouveau liquide. Une fois fondu, ce mélange libère plus facilement l'échantillon qu'il renferme.

I 2 Conditions de synthèse

I 21 Température et temps de réaction

Nous avons fait varier la température de réaction entre 300°C et 470°C. Selon la taille des échantillons, le temps de réaction nécessaire évolue entre 2 jours et 4 jours.

Pour des températures comprises entre 300 et 350°C, la réaction n'est pas totale. Il se forme de façon majoritaire le composé binaire KC_8 en

présence d'une phase ternaire de premier stade graphite-potassium-sélénium.

A partir de 470°C, on observe la présence de diverses phases ternaires de premier stade, mais également celle d'un composé ternaire de stade plus élevé.

I 22 Composition du mélange réactionnel

Nous avons montré que, même en très faible quantité, le sélénium était capable de s'insérer dans le graphite lorsqu'il se trouve en mélange avec le potassium. Un rapport atomique $\frac{\text{Se}}{\text{K}}$ inférieur à 1% pour le mélange réactionnel suffit en effet pour obtenir des phases ternaires de premier stade.

II Description des composés obtenus

Les différents échantillons que nous avons préparés ont été étudiés de la même manière que les échantillons renfermant du soufre : observation de la coloration, mesure dilatométrique selon l'axe *c*, détermination de la période d'identité et du stade par diffraction des rayons X. Nous devons signaler cependant qu'aucune analyse chimique n'a pu être réalisée sur ces composés.

Il nous a été permis d'observer sept nouvelles phases ternaires. Elles se distinguent les unes des autres par leur distance interplanaire d'une part et par les intensités relatives de leurs réflexions *00l* d'autre part. Afin de les différencier, nous les avons repérées au moyen des lettres grecques α , β , γ , δ , ϵ , ζ et η , qui leur sont attribuées selon l'ordre croissant de leur distance interplanaire. Ces distances interplanaires peuvent être déterminées à partir des différents diffractogrammes représentés sur les figures 64 à 70.

phase α : $d_i = 855$ pm

phase β : $d_i = 864$ pm

phase γ : $d_i = 871$ pm

phase δ : $d_i = 880$ pm

phase ϵ : $d_i = 890$ pm

phase ζ : $d_i = 900$ pm

phase η : $d_i = 910$ pm

Comme nous l'avons déjà signalé, une phase ternaire de stade plus élevé a également été mise en évidence comme le montre le diffractogramme de la figure 68. Sa période d'identité est égale à 1541 pm. Il s'agit d'un composé de troisième stade dont la distance interplanaire s'élève à 871 pm. On remarquera que cette phase apparaît à une température relativement élevée, puisque la réaction a été réalisée à 470°C.

Dans le cas du composé de type γ , la distance interplanaire a été déterminée de façon très précise en utilisant les réflexions du diamant en poudre comme références. Les phases α , β et γ sont généralement obtenues dans une gamme de températures comprises entre 350°C et 400°C. Les phases ζ et η sont, quant à elles, obtenues à des températures proches de 450°C. Enfin, les phases δ et ϵ se manifestent, pour leur part, entre 400°C et 470°C.

Comme nous l'avons déjà signalé, ces phases se distinguent également les unes des autres par les intensités relatives de leurs réflexions $00l$. En effet, le composé α possède des réflexions $00l$ dont les intensités relatives sont assez semblables à celles des raies $00l$ des phases α et β graphite-potassium-soufre : l'intensité de la réflexion 003 est la plus élevée et celle de la réflexion 001 est supérieure à celle de la réflexion 002. Les intensités relatives des réflexions $00l$ des phases β et γ sont tout à fait semblables à celles du composé γ graphite-potassium-soufre : la réflexion 003 est la plus intense et l'intensité de la réflexion 001 est inférieure à celle de la réflexion 002. Les intensités relatives des réflexions des composés ζ et η sont quant à elles tout à fait différentes : l'intensité de la première réflexion est nulle tandis que l'intensité de la réflexion 002 est très grande, parfois supérieure à celle de la réflexion 003, qui reste généralement la plus intense.

Enfin, nous devons signaler, que seules les phases α , β , γ , ζ et η ont pu être quasiment isolées. Les autres phases ont toujours été obtenues en mélange.

D'une manière générale, les échantillons présentent la couleur pourpre, désormais classique pour ce type de composés. On observe toutefois certains échantillons dont la surface est bleutée. Lorsqu'ils sont placés au contact de l'air, ils dégagent une odeur nauséabonde.

Par ailleurs, la dilatation des échantillons dans la direction perpendiculaire aux feuillets de graphène varie d'un échantillon à l'autre. De plus, elle apparaît souvent inhomogène sur l'ensemble de l'échantillon. Elle peut varier ainsi de 170% à 220%. Ces valeurs de dilatation confrontées à celles des périodes d'identité permettent d'affirmer sans ambiguïté que

tous ces composés appartiennent au premier stade. Par conséquent, pour chacun d'entre eux, la distance interplanaire est identique à la période d'identité I_c .

En ce qui concerne la composition chimique, plusieurs échantillons ont été soumis à une microanalyse X effectuée à l'aide d'un microscope électronique à balayage. Ces analyses indiquent qu'ils renferment bien à la fois du potassium et du sélénium. Nous en avons une illustration sur le spectre présenté sur la figure 71.

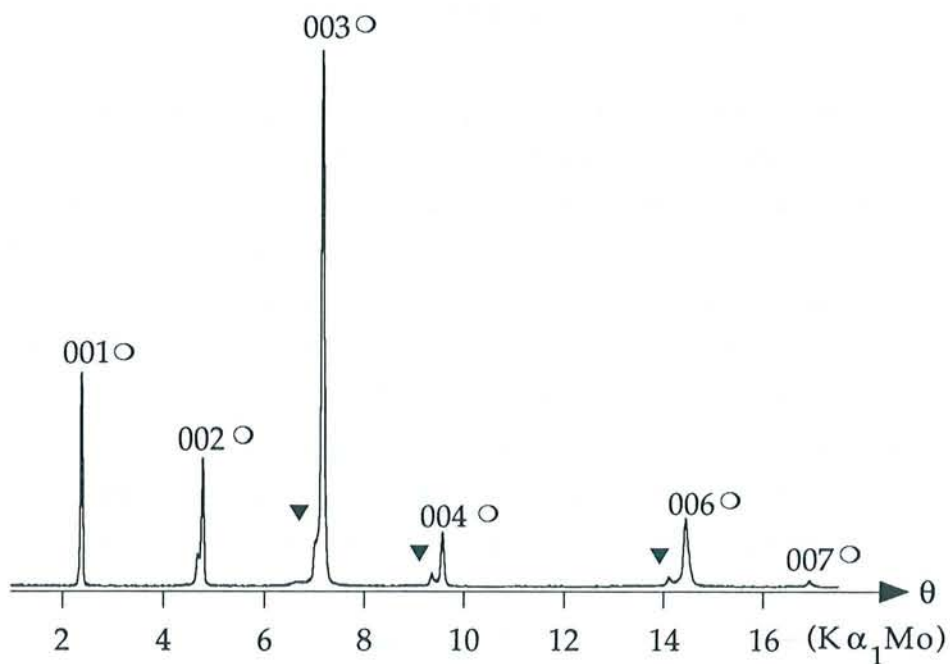


Figure 64 : Diffractogramme des réflexions 00l du composé de type α
 phase α : \circ
 phase γ : \blacktriangledown

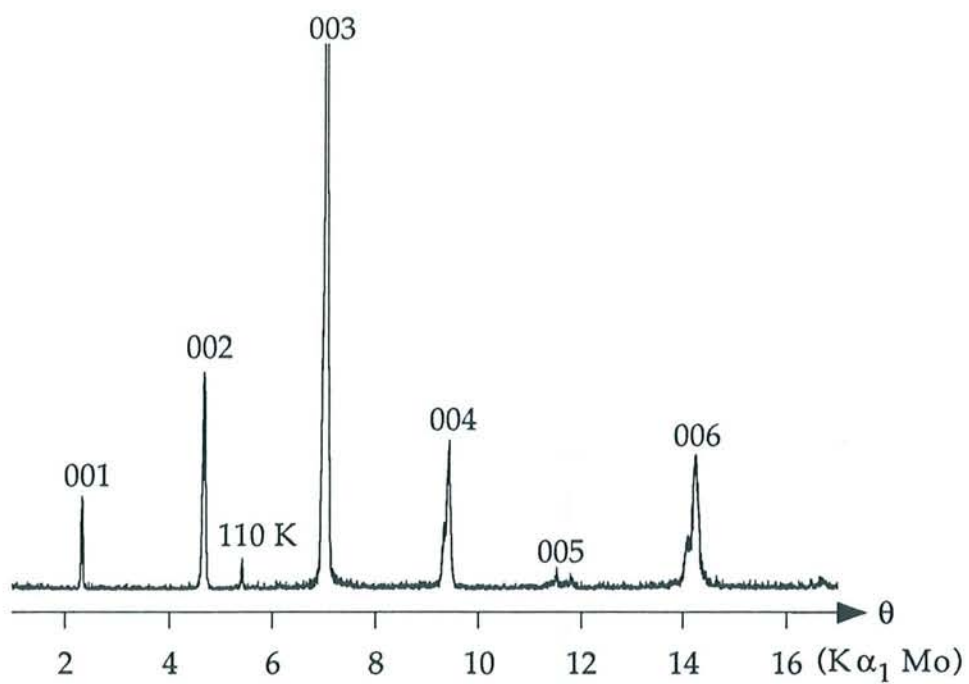


Figure 65 : Diffractogramme des réflexions 00l du composé de type β

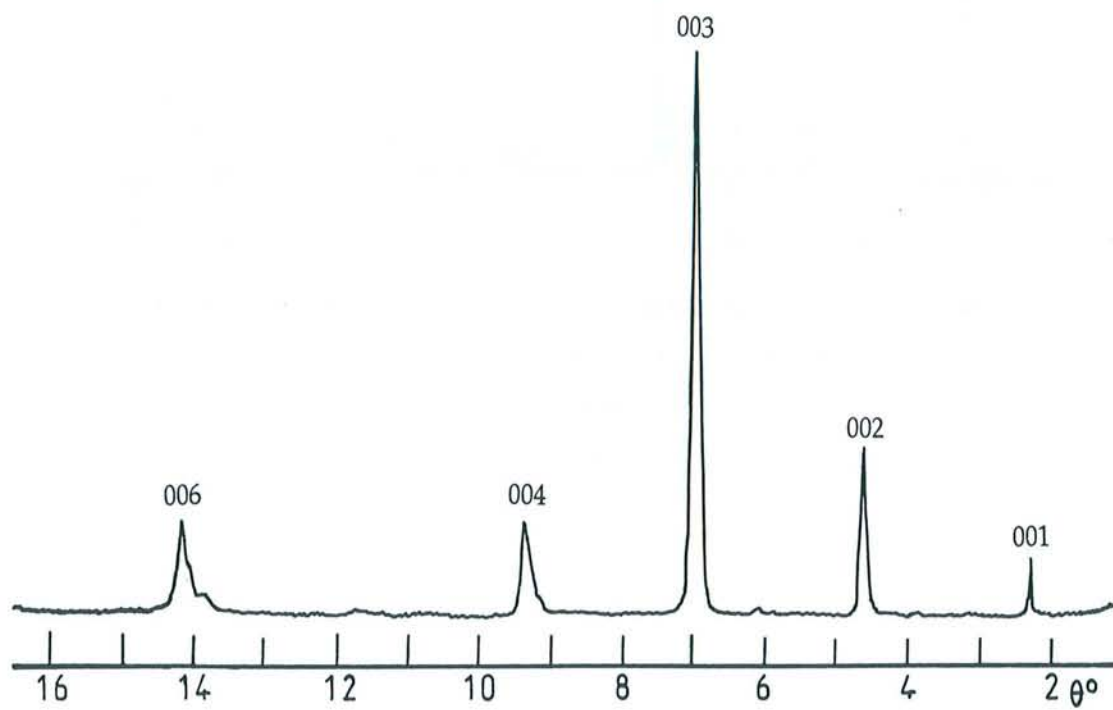


Figure 66 : Diffractogramme des réflexions 00l du composé de type γ
(anticathode de molybdène)

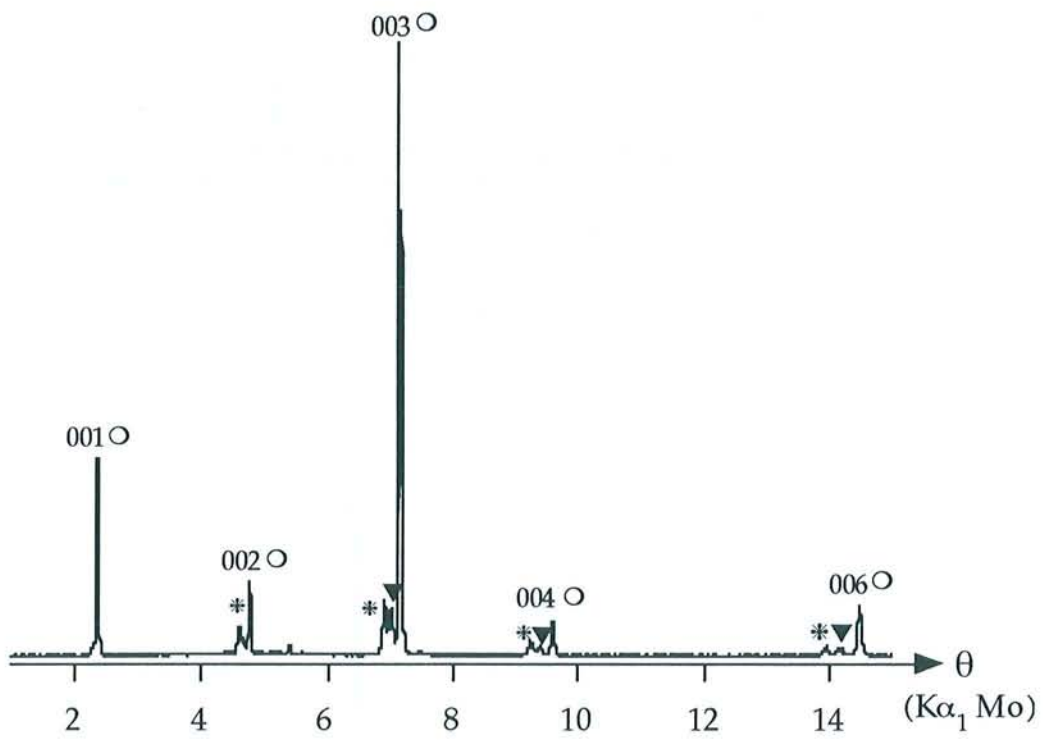


Figure 67 : Diffractogramme des réflexions 00l d'un mélange contenant simultanément les phases α , γ et δ

phase α : \circ

phase γ : \blacktriangledown

phase δ : $*$

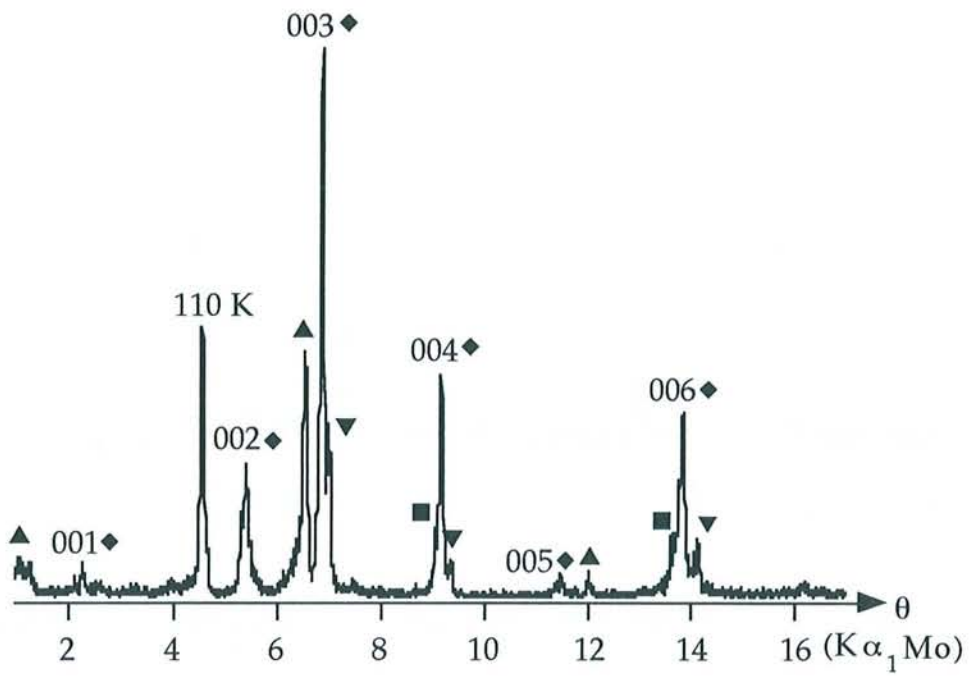


Figure 68 : Diffractogramme des réflexions 00l d'un mélange contenant majoritairement le composé de type ε

phase γ : ▼

phase ε : ◆

phase η : ■

Phase ternaire de troisième stade, $l_c = 1541 \text{ pm}$ et $d_i = 871 \text{ pm}$: ▲

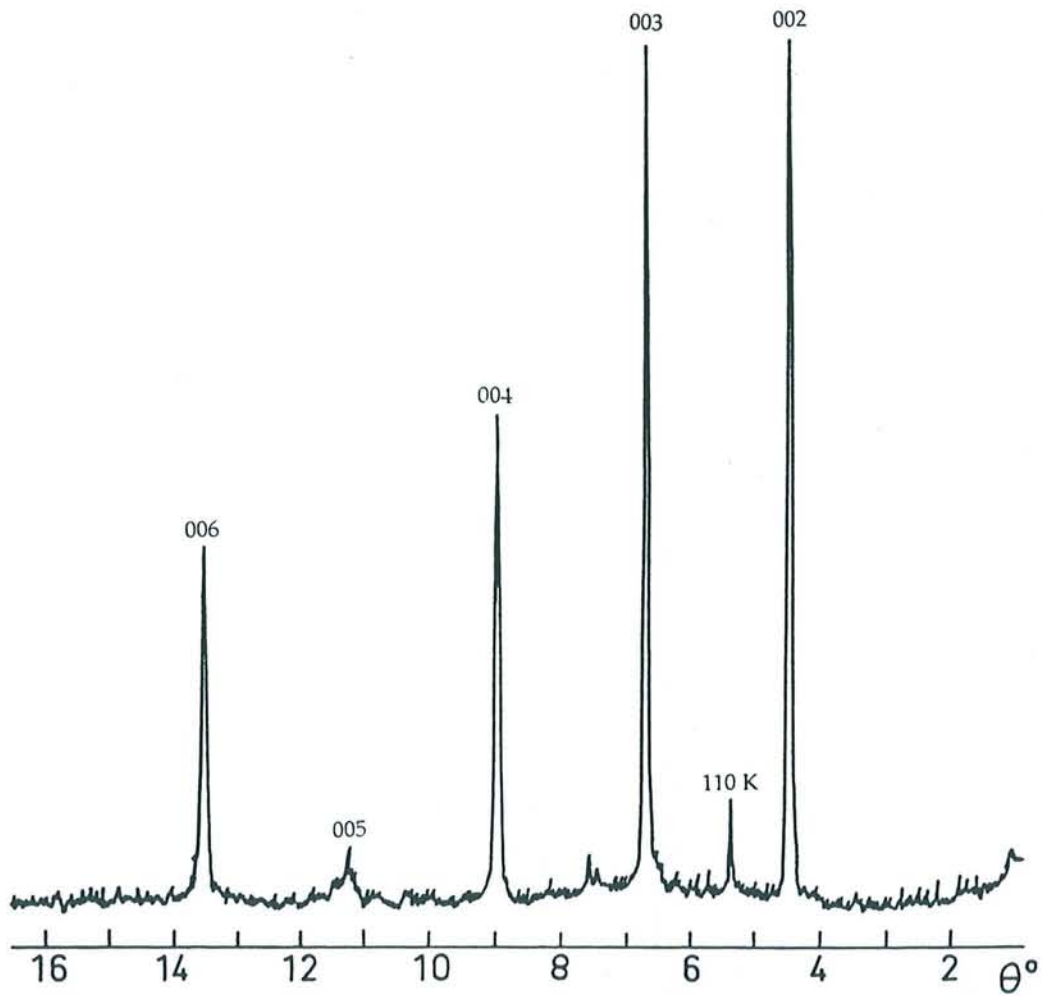


Figure 69 : Diffractogramme des réflexions 00l (anticathode de molybdène)
du composé de type ζ

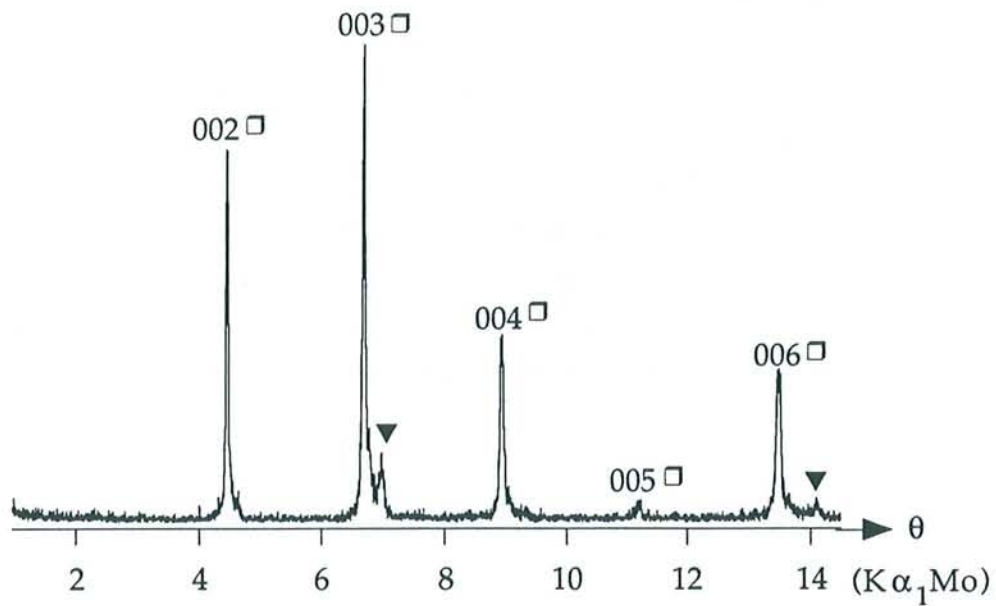


Figure 70 : Diffractogramme des réflexions 00l du composé de type η
 phase η : \square
 phase γ : \blacktriangledown

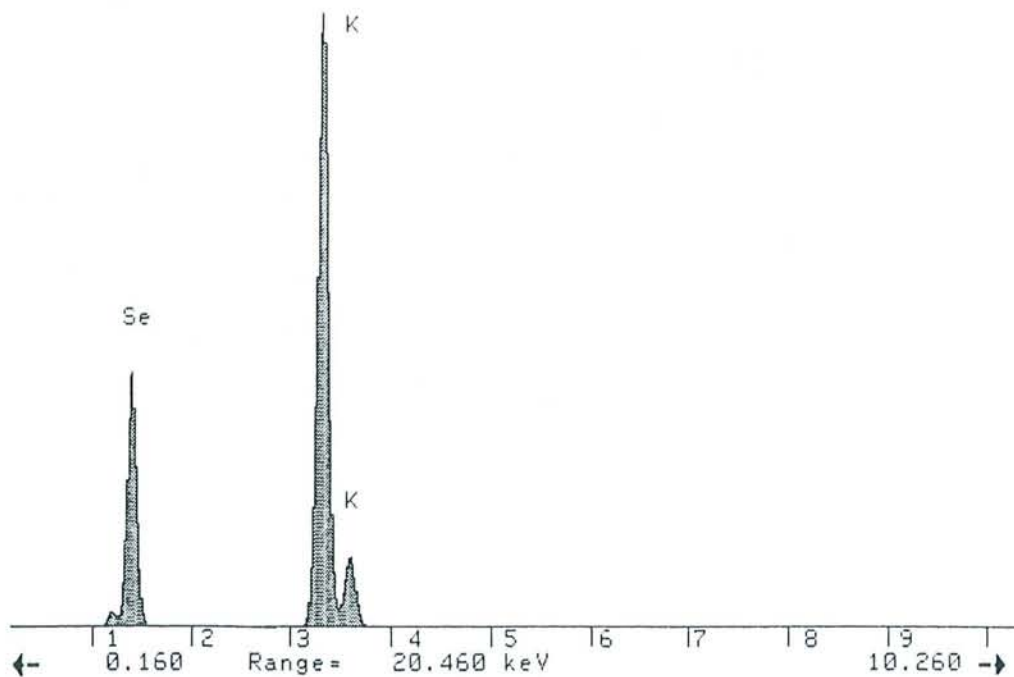


Figure 71 : Spectre de microanalyse X d'un échantillon de composé
 d'insertion graphite-potassium-sélénium

III Réactivité chimique

III 1 Réactivité vis-à-vis de l'air

Nous avons montré que les composés α , γ et ζ présentaient une grande stabilité vis-à-vis de l'air. Des échantillons de ces composés ont été exposés à l'air pendant 3 mois, 8 mois et 1 an respectivement. Les figures 73, 75 et 77 montrent les diffractogrammes des réflexions $00l$ de ces échantillons après exposition à l'air. La comparaison avec les diffractogrammes fournis par des échantillons rigoureusement maintenus à l'abri de l'air (figures 72, 74 et 76) indique très clairement cette stabilité remarquable.

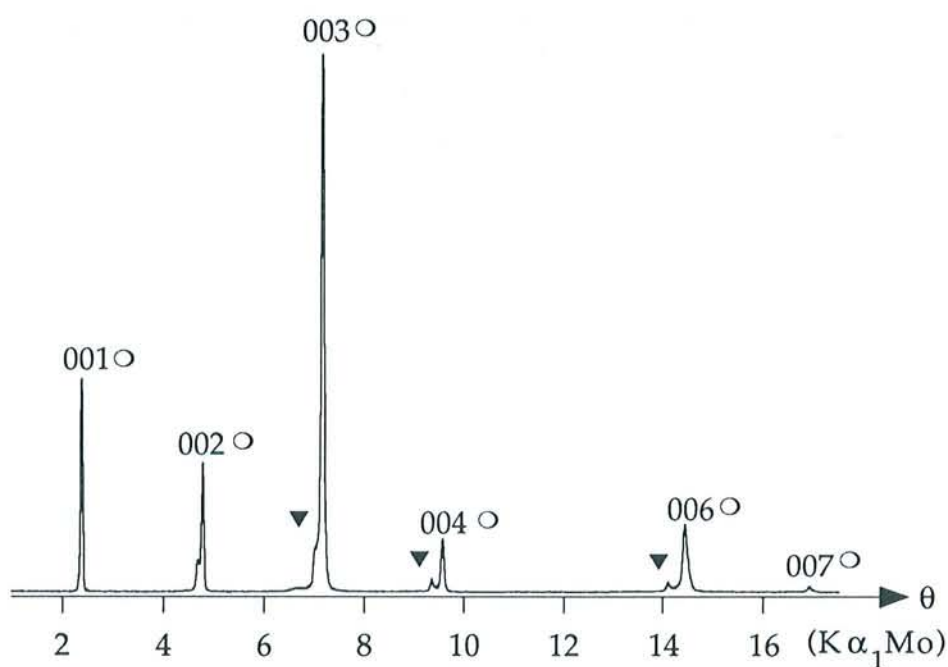


Figure 72 : Diffractogramme des réflexions $00l$ du composé de type α conservé à l'abri de l'air

phase α : \circ

phase γ : \blacktriangledown

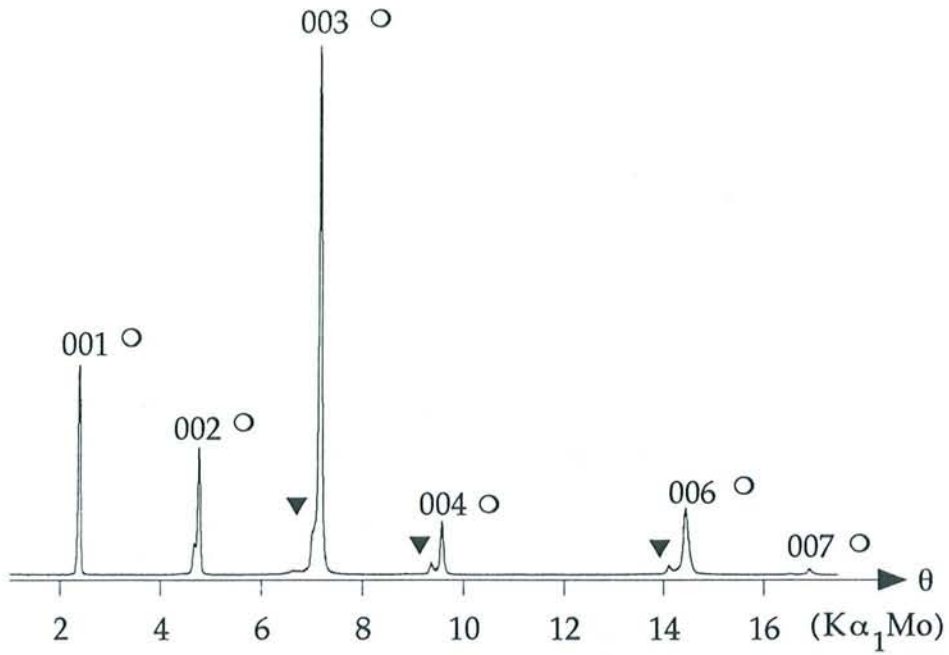


Figure 73 : Diffractogramme des réflexions 00l du composé de type α
après 3 mois d'exposition à l'air
phase α : ○

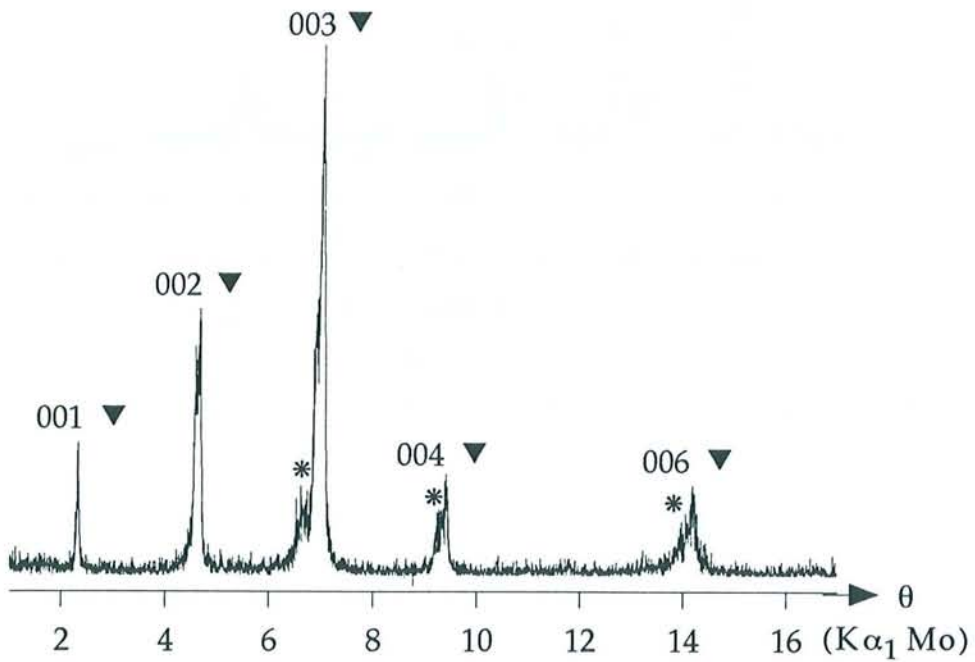


Figure 74 : Diffractogramme des réflexions 00l du composé γ
en mélange avec le composé δ conservé à l'abri de l'air
phase γ : ▼
phase δ : *

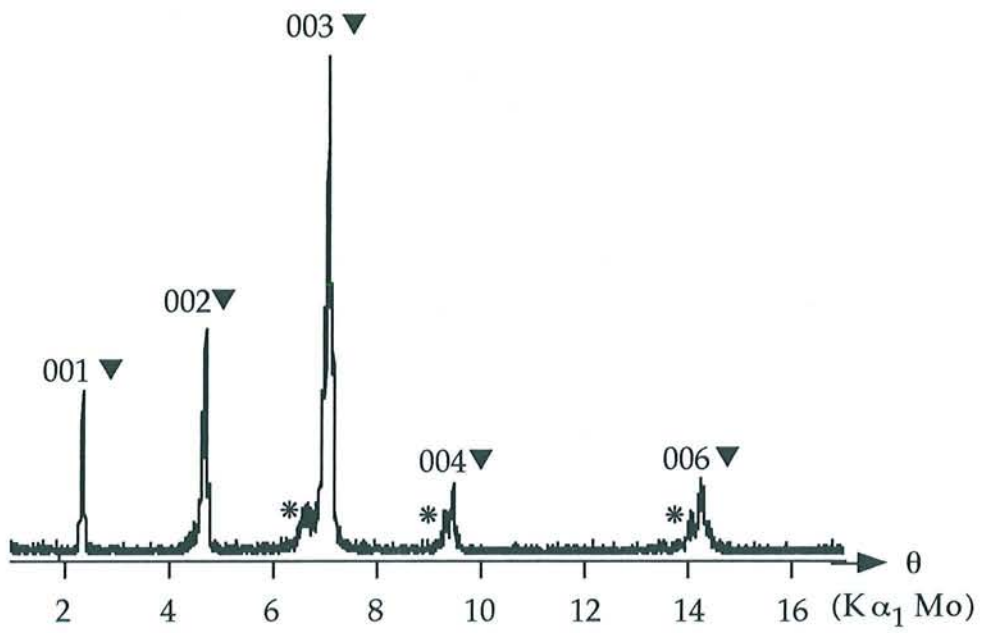


Figure 75 : Diffractogramme des réflexions 00l du composé de type γ
en mélange avec le composé δ après 8 mois d'exposition à l'air
phase γ : \blacktriangledown
phase δ : *

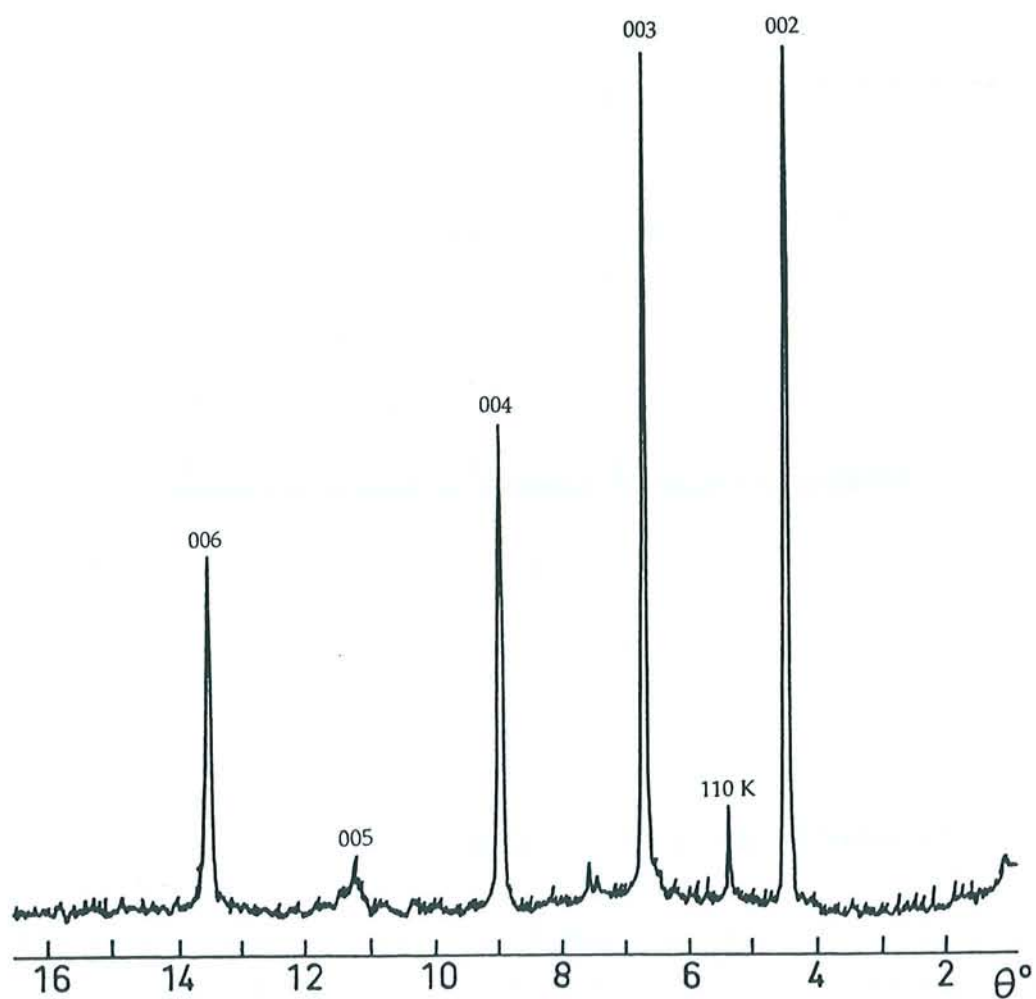


Figure 76 : Diffractogramme des réflexions 00l (anticathode de molybdène)
du composé de type ζ conservé à l'abri de l'air

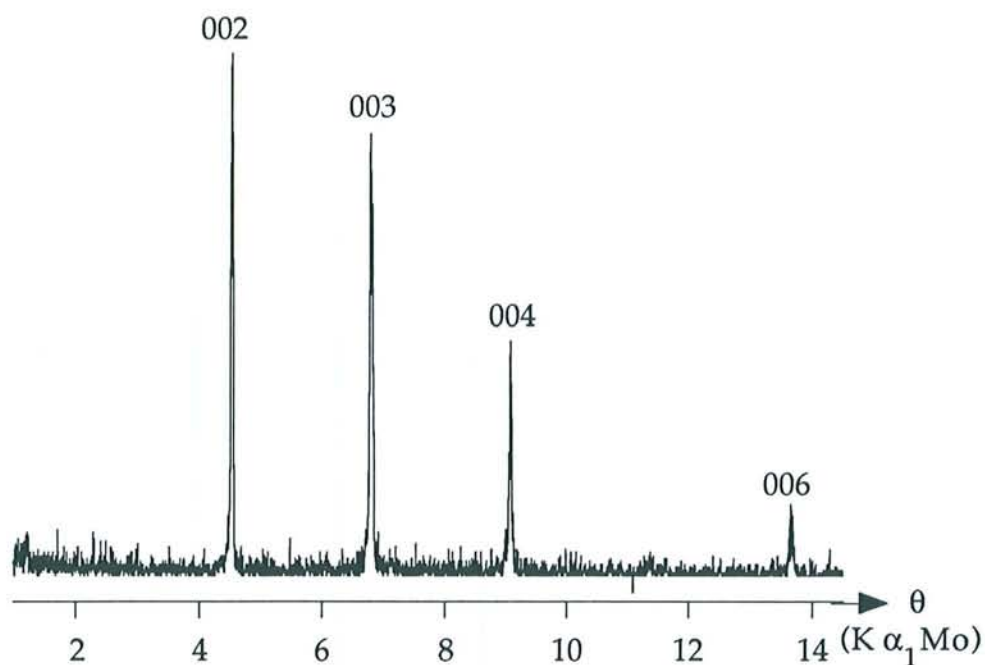


Figure 77 : Diffractogramme des réflexions 00l du composé de type ζ , après 1 an d'exposition à l'air

III 2 Réactivité vis-à-vis de l'eau

Trois échantillons des composés α , γ et ζ respectivement ont été plongés dans l'eau pendant 8 jours. Ces composés se sont montrés étonnamment stables vis-à-vis de l'eau. Les diffractogrammes des réflexions 00l correspondant à ces échantillons sont présentés aux figures 78, 79 et 80. Ils peuvent être comparés aux diffractogrammes des mêmes échantillons, avant qu'ils aient été immergés dans l'eau (figures 72, 74 et 76).

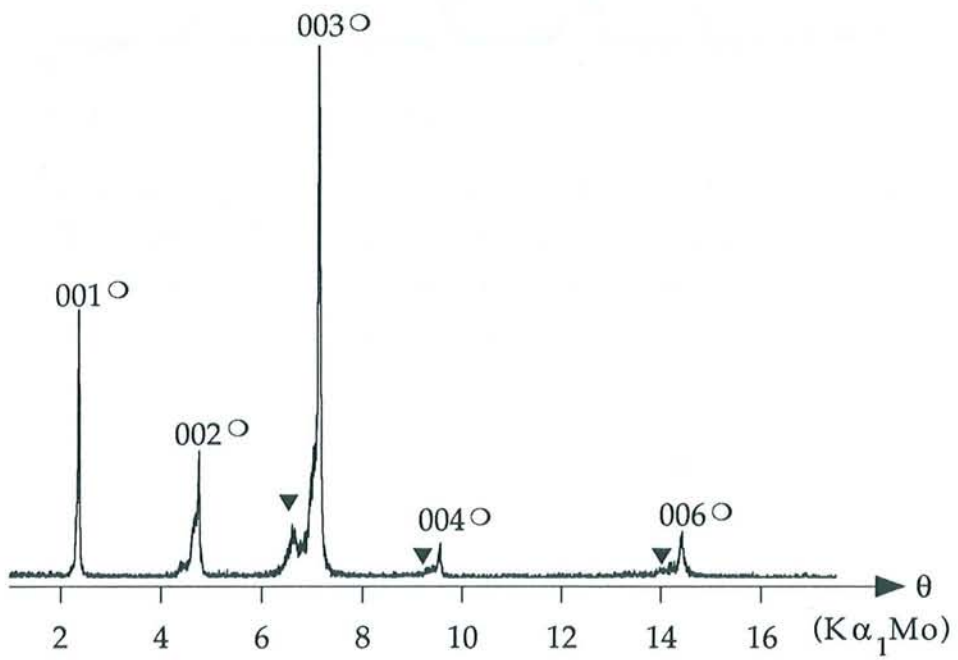


Figure 78 : Diffractogramme des réflexions 00l du composé de type α après 8 jours d'immersion dans l'eau

phase α : \circ

phase γ : \blacktriangledown

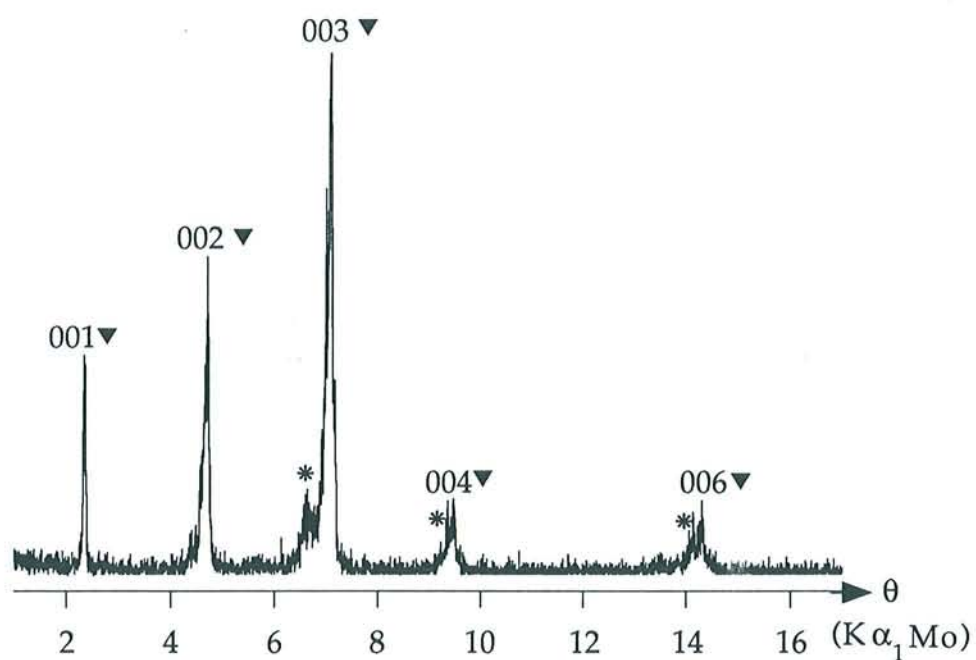


Figure 79 : Diffractogramme des réflexions 00l du composé de type γ en mélange avec une faible quantité du composé δ après 8 jours d'immersion dans l'eau

phase γ : ▼

phase δ : *

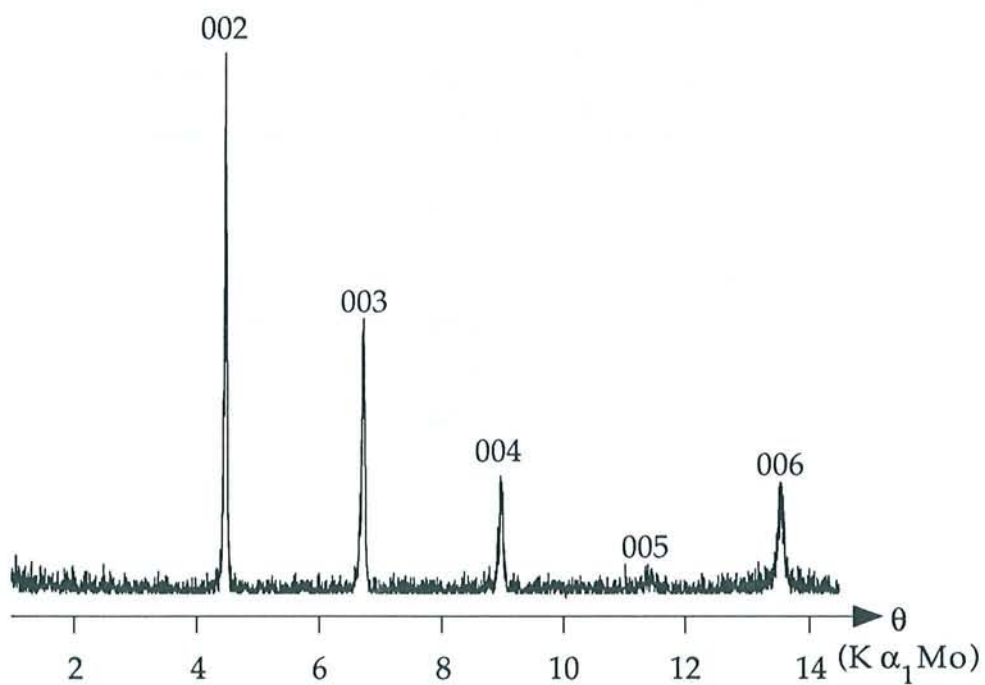


Figure 80 : Diffractogramme des réflexions 00l du composé ζ après 8 jours d'immersion dans l'eau

Chapitre 2

Etude structurale des composés graphite-potassium-sélénium

Seuls les composés de types α , γ et ζ ont fait l'objet d'une étude radiocristallographique.

Grâce aux techniques classiques de diffraction des rayons X, il nous a été permis de décrire entièrement la structure de la phase γ . Par contre, dans le cas des composés α et ζ , seule la nature de l'empilement atomique le long de l'axe c a pu être déterminée.

En effet, l'étude cristallographique complète de la phase α a tout de même été abordée, mais la présence d'une seconde phase dans les échantillons, bien que très minoritaire, a systématiquement empêché cette étude d'aboutir.

En ce qui concerne la phase ζ , une telle étude n'a même pas pu être entreprise, car, comme nous le verrons, cette phase est particulièrement mal cristallisée.

I Etude de l'arrangement structural le long de l'axe c du composé de type α

L'étude quantitative des intensités des réflexions $00l$ de ce composé (diffractogramme : figure 64) permet de calculer les facteurs de structure expérimentaux correspondants. La transformée de Fourier de ces facteurs de structure permet de tracer le profil de densité électronique expérimental le long de l'axe c. Ce profil est alors comparé à celui que l'on établit à partir d'un modèle structural unidimensionnel qu'il nous faut encore ajuster (figure 81). L'empilement atomique que nous avons retenu pour le feuillet inséré est de type tricouche K-Se-K (figure 82). Chaque plan de potassium est distant de 276 pm du plan de graphène adjacent, et le plan central de sélénium se trouve à 427,5 pm de chaque plan de graphène. La formule chimique correspondant à la meilleure adéquation entre les deux profils de densité électronique s'écrit $KC_{3,4}Se_{0,05}$. Le facteur résiduel s'élève dans ce

cas à 12%. Le tableau 13 rassemble les intensités et les facteurs de structure expérimentaux et calculés des réflexions $00l$ du composé α .

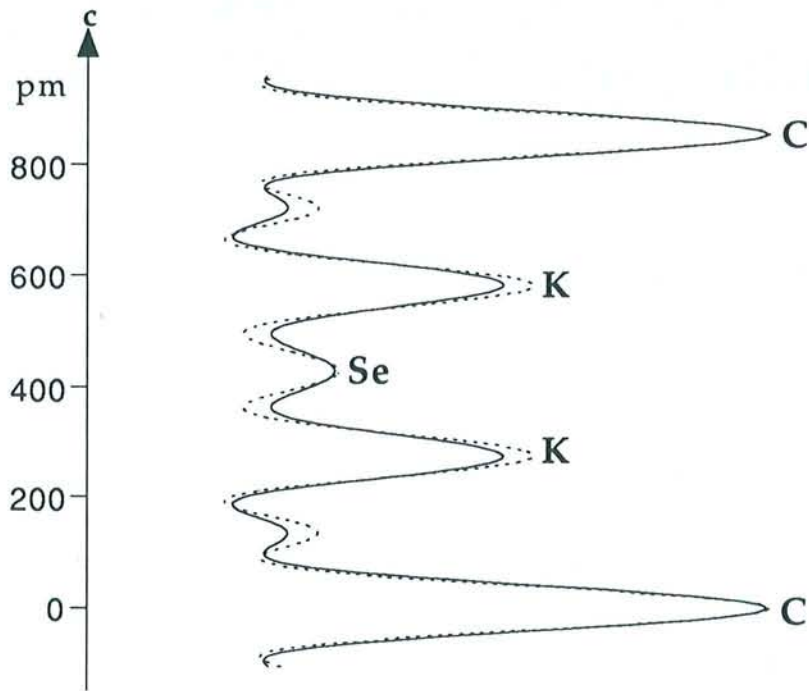


Figure 81 : Profils de densité électronique selon l'axe c expérimental (trait plein) et calculé (traits pointillés) du composé de type α

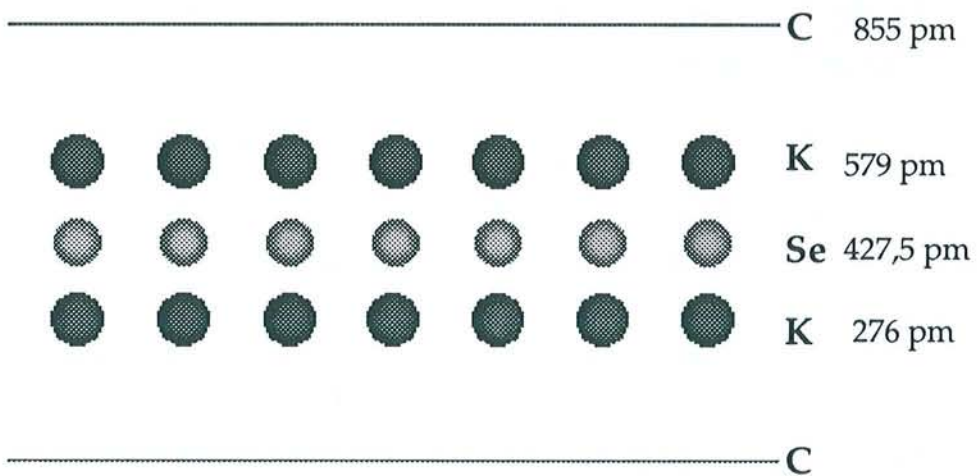


Figure 82 : Modèle proposé pour l'arrangement atomique le long de l'axe c du composé de type α

Tableau 13 : Intensités et facteurs de structure expérimentaux et calculés des réflexions 00l du composé de type α

00l	d_{00l} (pm)	θ ($K\alpha_1 Mo$)	L_p	F_{00l} calculé	F_{00l} expérimental	I_{00l} calculé	I_{00l} expérimental
001	855	2,377	12,024	18,688	18,194	41,99 %	39,8%
002	427,5	4,758	5,966	15,669	14,65	14,65 %	24 %
003	285	7,148	3,926	50,467	50,467	100 %	100 %
004	213,8	9,55	2,892	16,744	18,779	8,11 %	10,2 %
005	171	11,969	2,262	-1,762	0	0,07 %	0 %
006	142,5	14,410	1,833	33,987	26,423	21,18 %	12,8 %
007	122,1	16,878	1,522	9,604	8,617	1,4 %	1,13 %

II Etude structurale du composé de type γ

II 1 Etude de l'arrangement structural le long de l'axe c

La figure 83 permet de comparer les profils de densité électronique expérimental et calculé. Ce dernier est établi à l'aide d'un modèle d'empilement atomique (figure 84) tel que chaque feuillet inséré est là encore constitué de deux plans de potassium encadrant un plan central de sélénium. La distance séparant le plan de potassium du plan de graphène adjacent s'élève à 280 pm tandis que le plan de sélénium se situe à 435,5 pm des plans de graphène. La formule chimique correspondant à cet édifice atomique s'écrit $KC_3Se_{0,15}$. Le facteur résiduel atteint alors 13,6 %. Le tableau 14 rassemble les intensités et les facteurs de structure expérimentaux et calculés des réflexions 00l de ce composé de type γ .

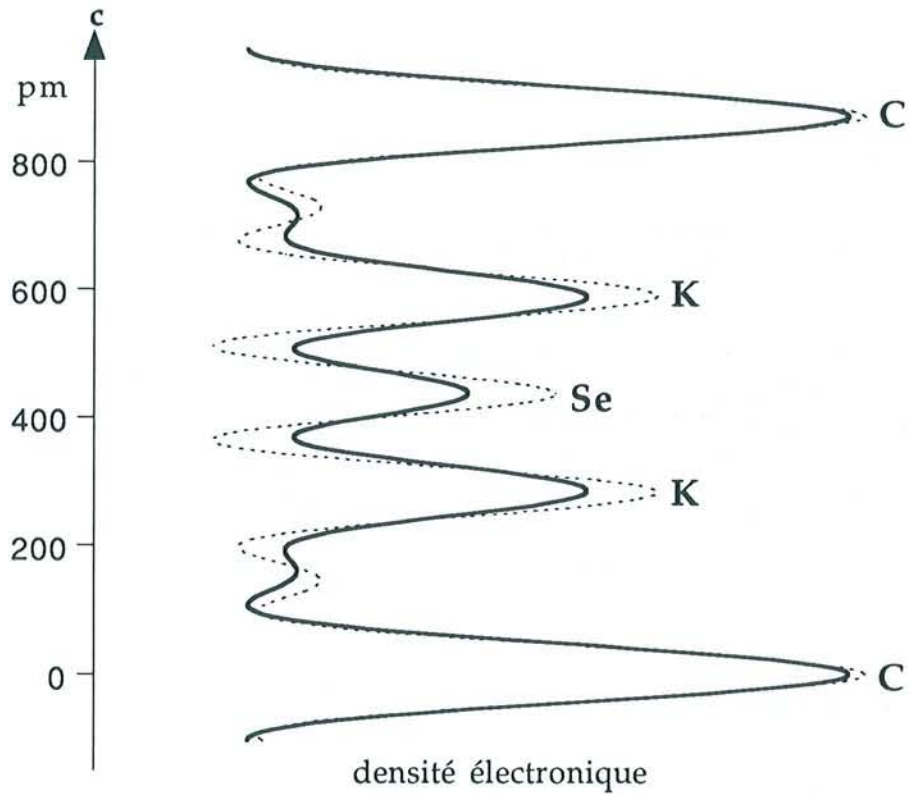


Figure 83 : Profils de densité électronique selon l'axe c expérimental (trait plein) et calculé (traits pointillés) du composé de type γ

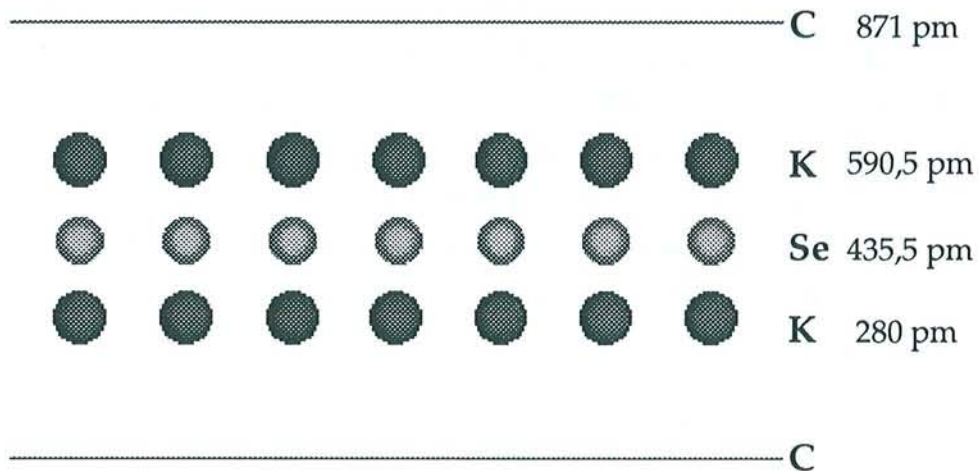


Figure 84 : Modèle proposé pour l'arrangement atomique suivant l'axe c du composé de type γ

Tableau 14 : Intensités et facteurs de structure expérimentaux et calculés des réflexions 00l du composé de type γ

00l	d_{00l} (pm)	θ ($K\alpha_1 Mo$)	L_p	F_{00l} calculé	F_{00l} expérimental	I_{00l} calculé	I_{00l} expérimental
001	871	2,333	12,25	9,067	9,147	10,07 %	10,25 %
002	435,5	4,671	6,080	21,775	22,140	28,82 %	29,8 %
003	290,3	7,016	4,003	49,981	49,981	100 %	100 %
004	217,8	9,373	2,951	24,971	23,452	18,4 %	16,23 %
005	174,2	11,746	2,309	-11,159	0	2,88 %	0 %
006	145,2	14,140	1,874	44,310	29,431	36,79 %	16,23 %

II 2 Détermination du transfert de charge

La distance réticulaire de la réflexion 110, évaluée à l'aide de la position angulaire de la réflexion 220 du diamant, s'élève précisément à 123,98 pm (figure 85). On observe, par conséquent, une dilatation de la distance carbone-carbone d'environ 0,8 %. La valeur du transfert de charge, déterminée au moyen de la relation de Pietronero et Strässler [46], atteint 0,057 électron par carbone. Cette même valeur, évaluée à l'aide de la formule chimique, si l'on considère les espèces insérées comme totalement ionisées, s'élève à 0,233 électron par carbone. La nette différence qui se manifeste entre ces deux valeurs laisse à penser que les atomes ne sont peut-être pas entièrement ionisés.

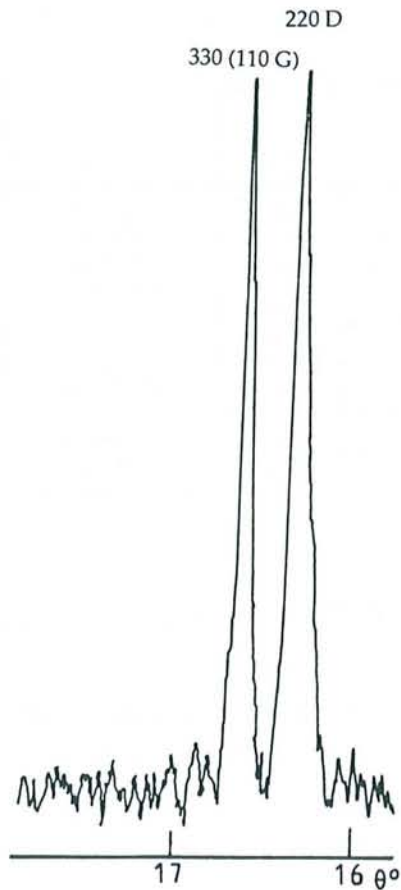


Figure 85 : Diffractogramme présentant les positions angulaires respectives (anticathode de molybdène) de la réflexion 110 du composé de type γ et de la réflexion 220 du diamant

II 3 Etude tridimensionnelle

La figure 86 fournit le diffractogramme des réflexions $hk0$ du composé γ , soumis au rayonnement X en présence de poudre de diamant. On observe quatre raies $hk0$ principales. Leurs distances réticulaires valent respectivement 644 pm, 372 pm, 214,7 pm et 124 pm. On reconnaît bien sûr dans les deux dernières réflexions, les raies 10 et 11 du plan de graphène.

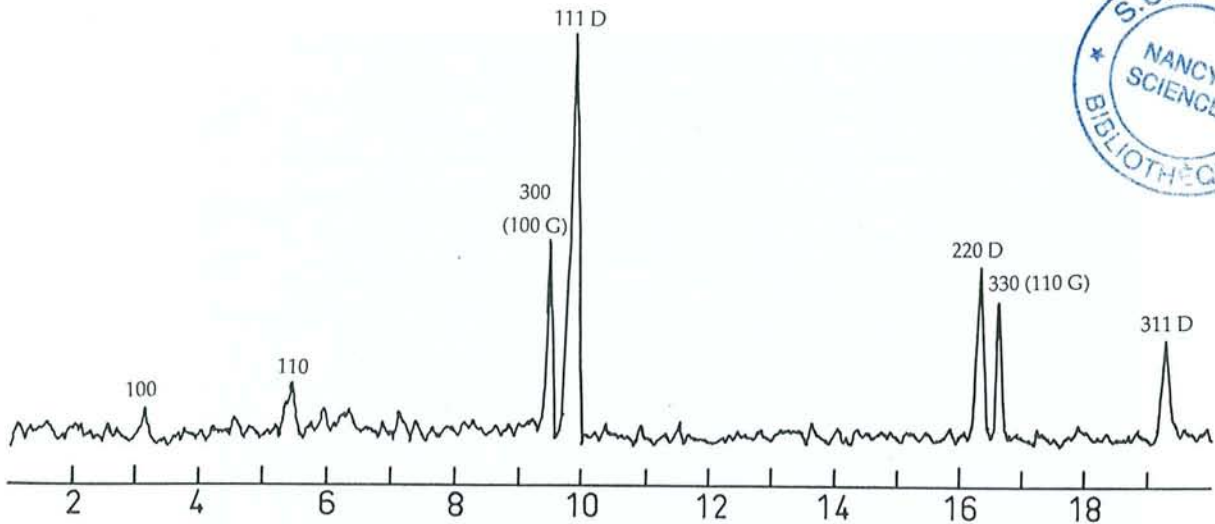


Figure 86 : Diffractogramme des réflexions $hk0$ du composé de type γ

On a, par ailleurs, complété cet examen radiocristallographique par une étude des réflexions hkl au moyen de la méthode du cristal tournant. Le cliché photographique (figure 87) corrobore les résultats précédents et indique, de plus, que le composé possède un ordre tridimensionnel bien établi. En effet, la valeur de la distance qui sépare les différentes strates les unes des autres permet d'affirmer que le paramètre c du composé est égal à deux fois sa période d'identité, soit 1742 pm.

Les quatre réflexions $hk0$ du diffractogramme peuvent donc être indexées respectivement comme les réflexions 100, 110, 300 et 330 d'une maille hexagonale plane de paramètre a égal à 743,9 pm.

Cette maille bidimensionnelle est commensurable avec celle du graphite, puisque son paramètre a est égal à 3 fois celui du graphite. La projection dans le plan de la maille tridimensionnelle possédant un paramètre c de 1742 pm (figure 88) indique que l'empilement des plans de graphène adopte la séquence simple AAA. Les plans de potassium successifs se trouvent décalés les uns par rapport aux autres, de sorte qu'ils se succèdent selon la séquence ABAB. Il apparaît ainsi au centre du feuillet inséré un ensemble de sites octaédriques où viennent s'installer, sans les saturer, les atomes de sélénium. Afin de justifier l'existence d'une maille présentant de telles dimensions, il faut évidemment admettre que les atomes de sélénium n'occupent pas ces sites octaédriques de façon statistique.

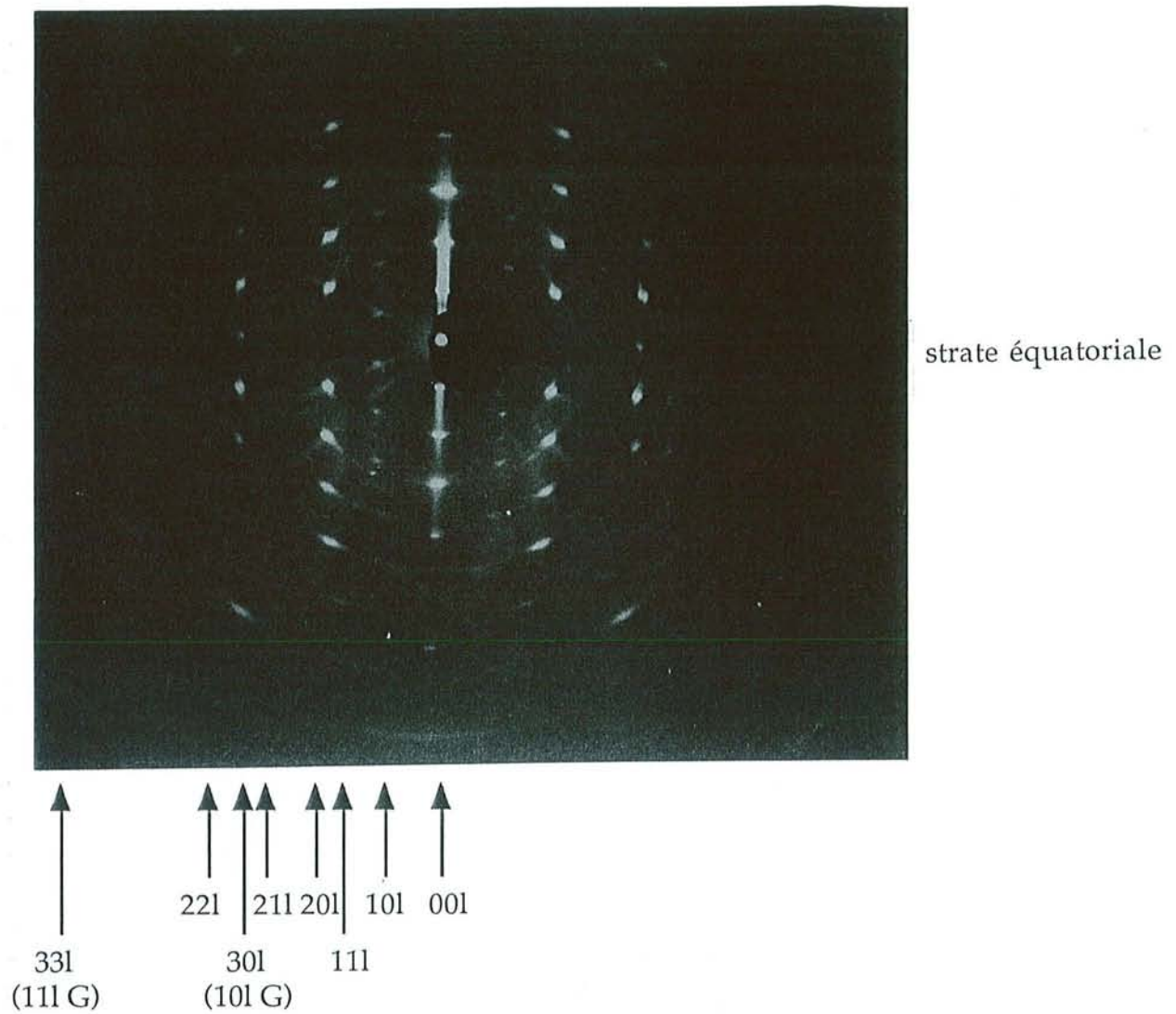


Figure 87 : Cliché photographique réalisé par la méthode du cristal tournant du composé de type γ

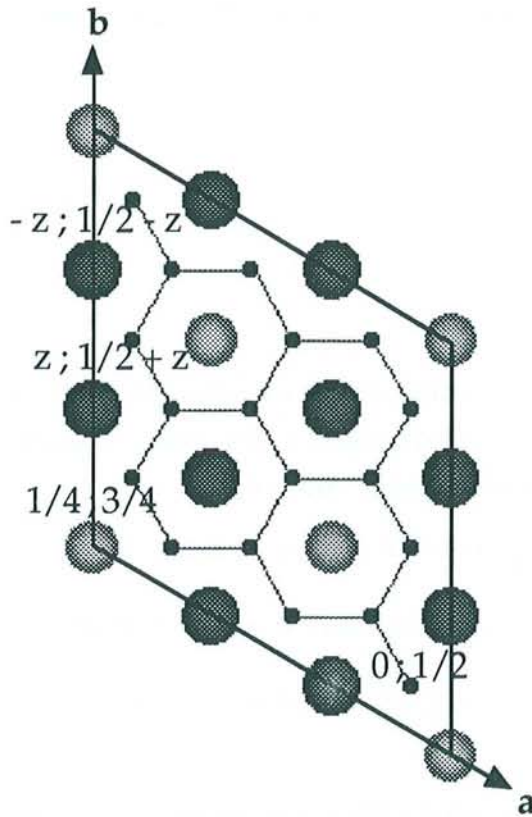


Figure 88 : Projection dans le plan de la maille tridimensionnelle de paramètres $a = 743,9 \text{ pm}$ et $c = 1742 \text{ pm}$ du composé de type γ (petites boules noires : atomes de carbone ; boules gris foncé : atomes de potassium ; boules gris clair : sites qui peuvent être occupés par les atomes de sélénium)

Comme on l'a déjà vu dans le cas du composé β appartenant au système graphite-potassium-soufre, une telle structure conduit ce composé à appartenir à l'hémiédrie centrée du système hexagonal de groupe d'espace $P\bar{3}(1) c$. Les positions des atomes dans la maille sont les suivantes :

- les atomes de carbone et de potassium se trouvent en position générale :

C	(12i)	$(\frac{1}{9}, \frac{2}{9}, 0)$
C	(12i)	$(\frac{4}{9}, \frac{2}{9}, 0)$
C	(12i)	$(\frac{5}{9}, \frac{1}{9}, 0)$
K	(12i)	$(\frac{1}{3}, 0, 0, 16)$

- les sites des atomes de sélénium se trouvent en position spéciale :

$$\text{Se} \quad (2a) \quad \left(0, 0, \frac{1}{4}\right)$$

$$\text{Se} \quad (2c) \quad \left(\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, \frac{1}{4}\right)$$

$$\text{Se} \quad (2d) \quad \left(\frac{2}{3}, \frac{1}{3}, \frac{1}{4}\right)$$

Afin d'obtenir la meilleure adéquation entre le modèle et l'expérimentation, nous avons ajusté les taux d'occupation des sites octaédriques par les atomes de sélénium comme suit :

$$\text{Se} \quad (2a) \quad \left(0, 0, \frac{1}{4}\right) \text{ avec un taux d'occupation de } 0,1$$

$$\text{Se} \quad (2c) \quad \left(\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, \frac{1}{4}\right) \text{ avec un taux d'occupation de } 0,2$$

$$\text{Se} \quad (2d) \quad \left(\frac{2}{3}, \frac{1}{3}, \frac{1}{4}\right) \text{ avec un taux d'occupation de } 0,6$$

Afin de tester ce modèle structural, nous avons calculé les intensités des réflexions $hk0$, $10l$, $11l$ et $30l$ et les avons comparées à celles, expérimentales, obtenues par la méthode diffractométrique. Le tableau 15 rassemble les intensités expérimentales et calculées des différentes réflexions hkl , ainsi que les facteurs de structure littéraux correspondants.

Le bon accord que l'on observe entre les valeurs expérimentales et calculées justifie l'adoption de cette maille pour représenter le cristal.

Tableau 15 : Intensités expérimentales et calculées des réflexions hkl et facteurs de structure correspondants du composé de type γ

d_{hkl} (pm)	θ ($K\alpha_1 Mo$)	hkl	I_{hkl} calculé	I_{hkl} expérimental	F_{hkl} expression littérale
			$hk0$		
644	3,16	100	10,79 %	12,5 %	$-0,6f_{Se}$
372	5,47	110	25,9 %	18,75 %	$1,8f_{Se} - 6f_K$
322,15	6,32	200	3,3 %	$\approx 0\%$	$-0,6f_{Se}$
241	8,44	210	1,6 %	$\approx 0\%$	$-0,6f_{Se}$
214,77	9,5	300	100 %	100 %	$-18f_C + 1,8f_{Se} + 12f_K$
185	11,08	220	2,83 %	2 %	$1,8f_{Se} - 6f_K$
177,26	11,54	310	1,3 %	$\approx 0\%$	$-0,6f_{Se}$
159,78	12,82	400	0,5 %	$\approx 0\%$	$-0,6f_{Se}$
146,63	14	320	0,75 %	$\approx 0\%$	$-0,6f_{Se}$
139	14,73	410	1,8 %	1 %	$1,8f_{Se} - 6f_K$
127,83	16,11	500	0,25 %	$\approx 0\%$	$-0,6f_{Se}$
124	16,62	330	68,8 %	74 %	$36f_C + 1,8f_{Se} + 12f_K$
			$10l$		
644	3,16	100	43,4 %	67,9 %	$-0,6f_{Se}$
604	3,36	101	100 %	100 %	$0,692f_{Se}$
518	3,93	102	53 %	/	$0,6f_{Se}$
431	4,72	103	46,2 %	71 %	$-0,692f_{Se}$
			$11l$		
372	5,47	110	4,83 %	/	$1,8f_{Se} - 6f_K$
342	5,95	112	100 %	100 %	$-1,8f_{Se} - 6,848f_K$
283,4	7,19	114	78,6 %	83,5 %	$1,8f_{Se} + 11,831f_K$
229,53	8,89	116	34 %	46,2 %	$-1,8f_{Se} - 3,227f_K$

d_{hkl} (pm)	θ ($K\alpha_1Mo$)	hkl	I_{hkl} calculé	I_{hkl} expérimental	F_{hkl} expression littérale
			30l		
214,77	9,5	300	40,5 %	50 %	$-18f_C + 1,8f_{Se} + 12f_K$
213,17	9,58	301	0 %	0 %	0
208,58	9,79	302	100 %	100 %	$-18f_C - 1,8f_{Se} - 5,109f_K$
201,55	10,13	303	0 %	0 %	0
192,8	10,6	304	31 %	37 %	$-18f_C + 1,8f_{Se} - 7,649f_K$

II 4 Comparaison du feuillet inséré avec la structure du sélénure de potassium libre K_2Se

De la même manière que cela a été fait dans le cas des composés α et β contenant du soufre, il est possible de considérer le feuillet tricouche K-Se-K présent dans le composé d'intercalation γ comme une tranche de sélénure de potassium placée entre deux plans de graphène. Le sélénure de potassium K_2Se cristallise lui aussi dans le système cubique à faces centrées de type antifuorine avec un paramètre de maille égal à 767,6 pm.

Dans le composé de type γ , deux sites de sélénium voisins sont distants de 429,4 pm. Et c'est évidemment la même valeur que l'on relève pour la distance séparant deux atomes de potassium voisins à l'intérieur d'une couche. Dans un même feuillet, la distance qui sépare les deux couches de potassium vaut 310,5 pm.

Si l'on regarde la structure du sélénure libre selon l'axe c , la distance entre deux atomes de sélénium voisins est égale à 543 pm alors que deux atomes de potassium voisins ne sont distants que de 383,9 pm. Par conséquent, lors de l'intercalation d'une tranche de sélénure de potassium, sa symétrie, initialement carrée, devient hexagonale sous l'influence des plans de graphène qui l'encadrent. L'hexagonalisation de cette tranche de sélénure s'accompagne de l'aplatissement global du sandwich d'environ 19 %, d'une contraction interne des plans de sélénium de l'ordre de 21 % et d'une dilatation simultanée des couches de potassium de près de 12 %.

Si, au contraire, on regarde la structure cubique à faces centrées, selon la direction [111], la distance entre plus proches voisins dans chacun des plans cationiques et anioniques, les uns et les autres de symétrie hexagonale,

s'élève à 543 pm. Ainsi, la commensurabilisation d'un sandwich K-Se-K s'effectue moyennant une contraction interne du feuillet d'environ 21 %, accompagnée d'une importante dilatation, d'environ 40 %, dans la direction perpendiculaire à son plan.

III Etude structurale du composé de type ζ

III 1 Etude de l'arrangement structural le long de l'axe c

Nous avons montré que, dans cette phase ζ , les feuillets insérés étaient encore constitués de deux plans de potassium superposés encadrant un plan central de sélénium. La meilleure adéquation entre les profils de densité électronique expérimental et calculé (figure 89) est obtenue pour une formule chimique qui s'écrit $KC_4Se_{0,3}$. Chaque plan de potassium se situe à 285 pm du plan de graphène adjacent et la distance entre un plan de graphène et la couche centrale de sélénium s'élève à 450 pm.

Le facteur résiduel, qui atteint 12,6 %, permet de retenir ce modèle pour représenter de façon correcte ce composé. Le tableau 16 rassemble les intensités et les facteurs de structure expérimentaux et calculés des réflexions $00l$ de cette phase. On doit souligner que l'intensité expérimentale de la réflexion 001 est nulle, alors que l'intensité calculée correspondante ne l'est pas. Nous sommes amenés à penser que cette extinction est vraisemblablement due à un phénomène d'absorption qui se manifeste, comme d'habitude, aux petits angles. Afin de s'affranchir de ce phénomène, on peut remplacer la valeur expérimentale de l'intensité de la réflexion 001 par la valeur calculée correspondante ; on constate alors que le facteur résiduel n'est plus que de 7,5 %.

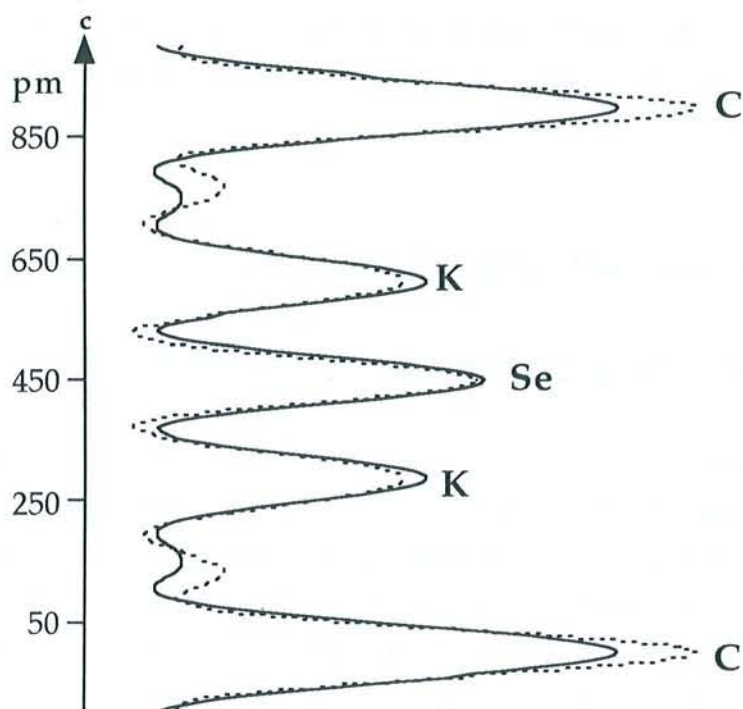


Figure 89 : Profils de densité électronique expérimental (trait plein) et calculé (traits pointillés) du composé de type ζ

Tableau 16 : Intensités et facteurs de structure expérimentaux et calculés des réflexions 00l du composé de type ζ

00l	d_{00l} (pm)	θ ($K\alpha_1 Mo$)	L_p	F_{00l} calculé	F_{00l} expérimental	I_{00l} calculé	I_{00l} expérimental
001	900	2,258	12,66	13,136	0	18,65 %	0 %
002	450	4,52	6,286	39,886	39,886	100 %	100 %
003	300	6,789	4,142	47,907	48,888	95,07 %	99 %
004	225	9,068	3,057	43,129	42,629	56,86 %	55,55 %
005	180	11,363	2,395	-14,309	-16,599	4,9 %	6,6 %
006	150	13,675	1,947	53,069	45,891	54,83 %	41 %
007	128,6	16,011	1,621	8,148	0	1,08 %	0 %
008	112,5	18,374	1,372	10,362	0	1,47 %	0 %

III 2 Etude des réflexions $hk0$ et hkl

A la différence du composé γ , la phase de type ζ apparaît comme mal cristallisée. En effet, le diffractogramme des réflexions $hk0$ ne comporte en tout que deux réflexions (figure 90). Les raies caractéristiques du graphite sont elles-mêmes inexistantes. De plus, un cliché photographique (figure 91), réalisé par la méthode du cristal tournant, confirme ces premiers résultats et nous conduit à admettre qu'il n'existe pas d'ordre tridimensionnel. Ce phénomène est-il à mettre en relation avec le fait que les échantillons de ce composé sont toujours particulièrement mous, alors qu'au contraire les échantillons des composés bien cristallisés sont systématiquement durs?

Enfin, nous devons signaler, par ailleurs, que la formule chimique de la phase ζ est tout à fait différente de celle des autres composés, puisque le rapport $\frac{C}{K}$, qui s'élève à 4 pour cette phase, est seulement de l'ordre de 3 pour les deux autres composés α et γ .

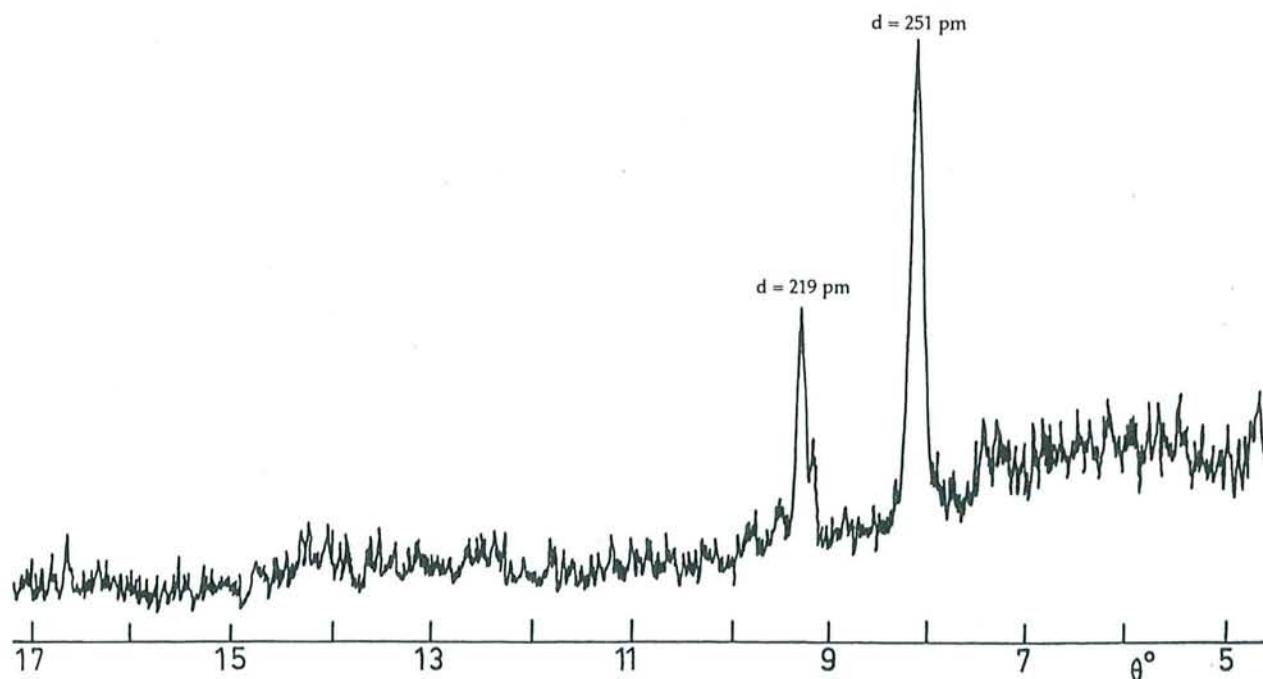


Figure 90 : Diffractogramme des réflexions $hk0$ (anticathode de molybdène) du composé de type ζ

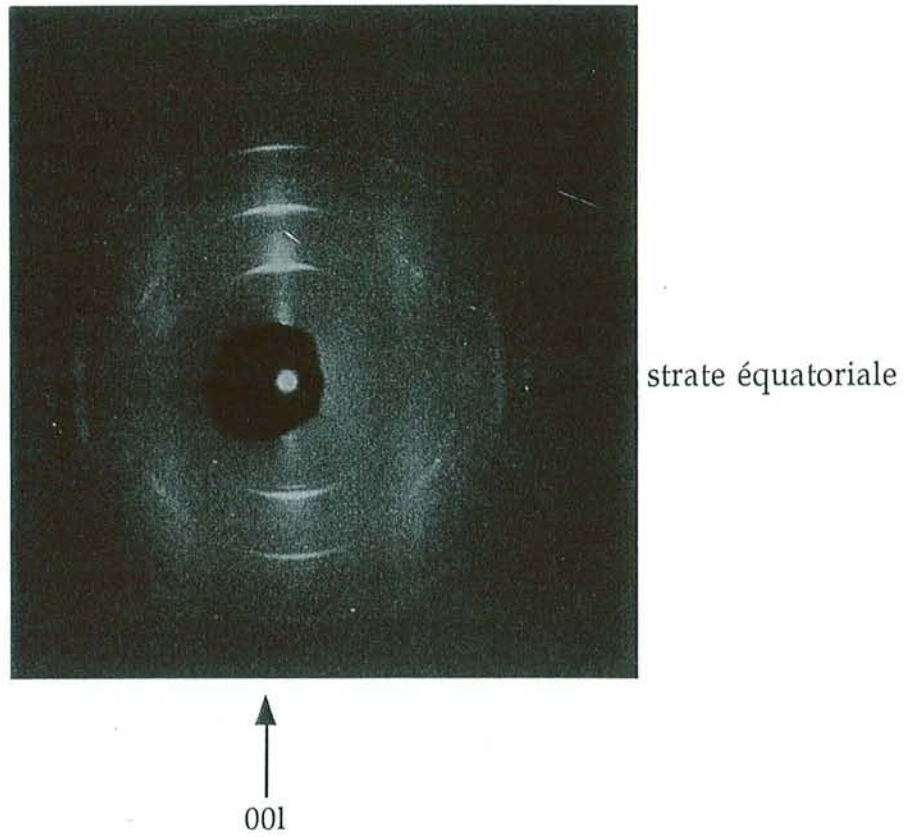


Figure 91 : Cliché photographique réalisé par la méthode du cristal tournant (anticathode de molybdène) du composé de type ζ

Partie IV

**Etude de quelques propriétés physiques
des composés graphite-potassium-soufre et
graphite-potassium-sélénium**

Chapitre 1

Etude des propriétés électriques

I Généralités

Sur le plan électrique, le graphite se comporte comme un semi-métal qui possède une très faible concentration en porteurs de charge. Ces porteurs, au nombre de 10^{-4} par atome de carbone à 300 K, sont à la fois des trous et des électrons. Malgré cela, la valeur de la conductivité σ_a , mesurée parallèlement aux plans des feuillets, est élevée puisqu'elle atteint $2,5 \cdot 10^4 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ à 300 K [50]. Puisque la conductivité électrique dépend à la fois de la concentration en porteurs de charge et de leur mobilité, cette valeur élevée de la conductivité s'explique donc par une importante mobilité des porteurs, qui vient compenser leur faible concentration. Cette mobilité atteint, en effet, une valeur supérieure à $10^4 \text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{V}^{-1}$ à 300 K. Par contre, la conductivité mesurée perpendiculairement aux feuillets carbonés, σ_c , est beaucoup plus faible, puisqu'elle n'atteint que $10 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ à 300 K [51].

Le graphite présente ainsi une forte anisotropie de conductivité à température ambiante puisque le coefficient d'anisotropie A , que l'on définit au moyen du rapport $\frac{\sigma_a}{\sigma_c}$, est très élevé (de l'ordre 10^3 à 10^4 à 300 K). Lorsque la température croît, la conductivité σ_a diminue, tandis que la conductivité σ_c augmente dans le cas du pyrographite et diminue, au contraire, lorsqu'il s'agit d'un monocristal. Globalement, toutefois, le rapport $\frac{\sigma_a}{\sigma_c}$ décroît lorsque la température augmente [52].

L'évolution de la conductivité σ_a en fonction de la température s'explique par une diminution de la mobilité des porteurs aux températures élevées. En effet, cette mobilité chute en raison des interactions plus fortes qui s'exercent entre les porteurs de charge et des phonons d'autant plus excités que la température est plus élevée. Et par ailleurs, cette diminution de la mobilité ne trouve pas de compensation dans un accroissement du nombre de porteurs.

D'autre part, le mécanisme de conduction dans la direction perpendiculaire aux plans de graphène reste encore mal expliqué.

Lors de l'insertion d'un réactif dans le graphite, il s'opère toujours, comme on l'a vu, un échange électronique entre les plans de graphène et les feuillets d'insérat. Ce transfert a toujours pour effet d'accroître la conductibilité électrique du matériau dans la direction parallèle aux plans de graphène [53] [54]. En effet, dans tous les cas, le nombre de porteurs ne peut qu'augmenter : il s'agit d'électrons dans le cas de l'insertion d'un donneur, et de trous électroniques dans le cas de l'insertion d'un accepteur. Par contre, en ce qui concerne la conductibilité électrique qui se manifeste perpendiculairement aux plans de graphène, elle dépend fortement de la nature de l'intercalat et peut tout aussi bien augmenter ou diminuer par rapport à celle du graphite vierge. Mais, d'une manière générale, la conductivité σ_c reste faible, sauf peut-être dans le cas des phases binaires graphite-métal alcalin de premier stade, qui apparaissent comme les phases les moins anisotropes parmi l'ensemble des composés d'insertion. A ce sujet, notons, à titre d'exemple, qu'à la température ambiante, l'anisotropie $\frac{\sigma_a}{\sigma_c}$ est de seulement 10 pour le composé LiC_6 [55], de l'ordre de 30 pour KC_8 , alors qu'elle atteint 10^6 pour le composé C_6AsF_5 [56].

II Méthode de mesures

Les mesures sont effectuées sur des échantillons préparés à partir de plaquettes de pyrographite HOPG d'environ 1 mm de largeur (l) et de 15 mm de longueur (L), l'épaisseur (e) variant entre 10 et 40 centièmes de millimètres.

La résistivité électrique est mesurée parallèlement et perpendiculairement aux plans de graphène au moyen d'une méthode faisant intervenir quatre contacts. On peut suivre l'évolution des résistivités ρ_a et ρ_c de la température ambiante jusqu'à 4,2K grâce à l'emploi d'un cryostat à hélium liquide.

Lorsqu'on désire mesurer la résistivité électrique parallèlement à l'axe c, l'échantillon est placé de telle sorte que son axe c soit parallèle au plan du porte-échantillon (photographie : figure 92). Un courant constant et continu est alors injecté parallèlement à l'axe c. On peut dès lors mesurer la

résistance (R) de l'échantillon et l'on atteint la résistivité électrique ρ_c au moyen de la relation suivante (figure 93) :

$$\rho_c = R \frac{l \cdot L}{e}$$

Si, au contraire, on souhaite mesurer la résistivité électrique dans la direction parallèle aux plans de graphène, l'échantillon est placé dans une position telle que son axe c soit perpendiculaire au plan du porte-échantillon (photographie : figure 94). Dans ce cas, le courant est appliqué parallèlement aux plans carbonés. La résistivité électrique correspondante ρ_a est alors obtenue au moyen de la relation suivante (figure 93) :

$$\rho_a = R \frac{l \cdot e}{L}$$

Notons qu'il s'agit là de mesures relatives, car le courant électrique ne traverse sans doute pas de façon bien homogène l'ensemble des feuillets de graphène.



Figure 92 : Montage de l'échantillon permettant de mesurer la résistivité électrique dans la direction perpendiculaire aux plans de graphène

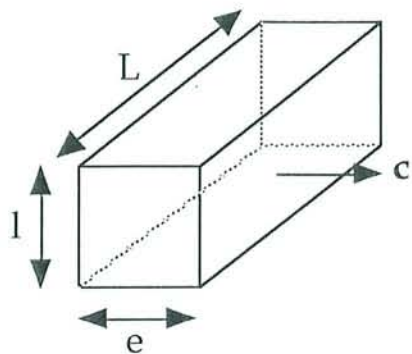


Figure 93 : Géométrie et dimensions d'un échantillon
 e : épaisseur de l'échantillon
 l : largeur de l'échantillon
 L : longueur de l'échantillon

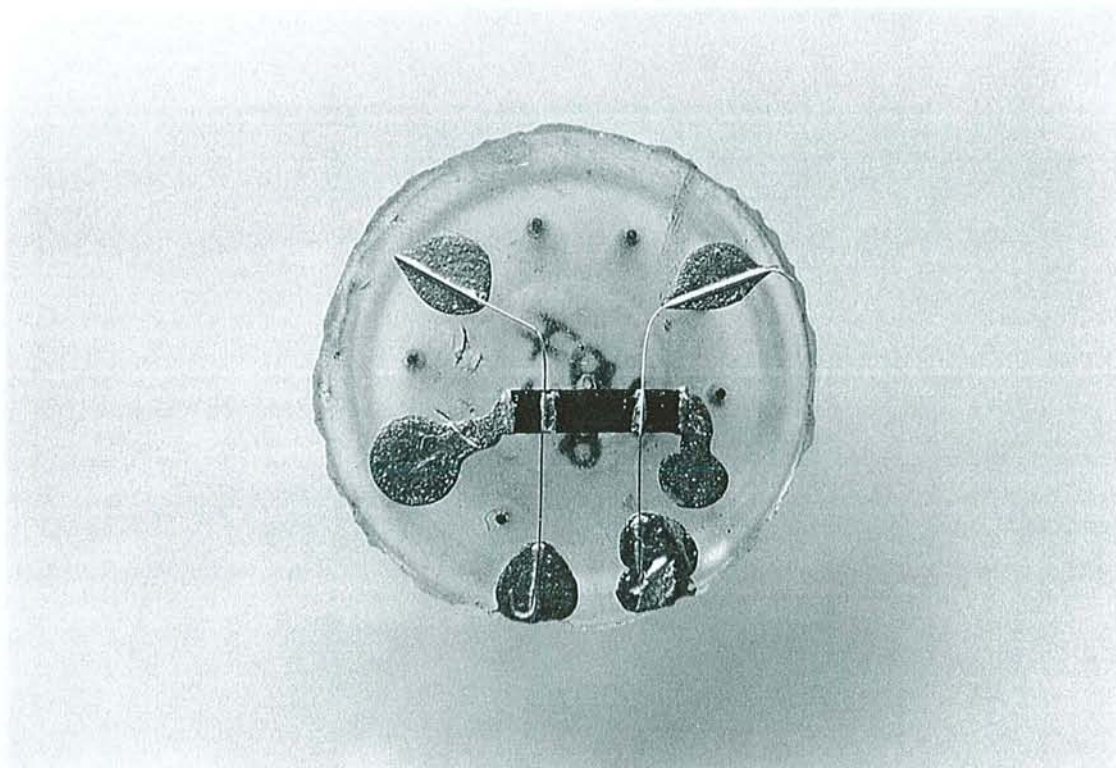


Figure 94 : Montage de l'échantillon permettant de mesurer la résistivité électrique dans la direction parallèle aux plans de graphène

III Résultats des mesures de résistivité électrique

III 1 Cas du système graphite-potassium-soufre

Nous avons effectué des mesures de résistivité électrique pour les phases de type β et γ à la fois parallèlement et perpendiculairement aux plans de graphène.

Les figures 95 et 96 présentent l'évolution en fonction de la température de la résistivité électrique ρ_a des composés β et γ respectivement.

Rappelons que les mesures de résistivité ρ_a restent des mesures relatives et, par conséquent, les valeurs correspondantes ne peuvent pas être directement comparées à celles mesurées pour d'autres composés à l'aide d'une méthode sans contact qui, elle, fournit des valeurs absolues [57]. On peut néanmoins remarquer que l'évolution de cette résistivité en fonction de la température reste faible. Nous avons normalisé ces valeurs de résistivité à l'aide de celles mesurées dans le cas du composé KC_4O_8 , qui est de premier stade et possède une composition voisine.

On observe que la résistivité planaire des phases β et γ évolue en fonction de la température en adoptant un comportement métallique, bien que cette évolution ne soit pas linéaire comme elle l'est, en fait, dans le cas d'un métal classique. L'allure générale des courbes reste cependant tout à fait caractéristique de ce que l'on rencontre dans le cas de l'ensemble des composés d'insertion du graphite.

Dans le tableau 17 sont comparés les rapports de résistivité résiduelle (R.R.R.) des composés ternaires β et γ et des phases KC_4O_8 et KC_8 . Cette résistivité résiduelle est définie au moyen du rapport $\frac{\rho_a(286K)}{\rho_a(4,2K)}$.

Tableau 17 : Rapports de résistivité résiduelle (R.R.R.) des composés ternaires β , γ et des phases KC_4O_8 et KC_8

	β	γ	KC_4O_8	KC_8
R.R.R.	7,8	4,22	11,75	282

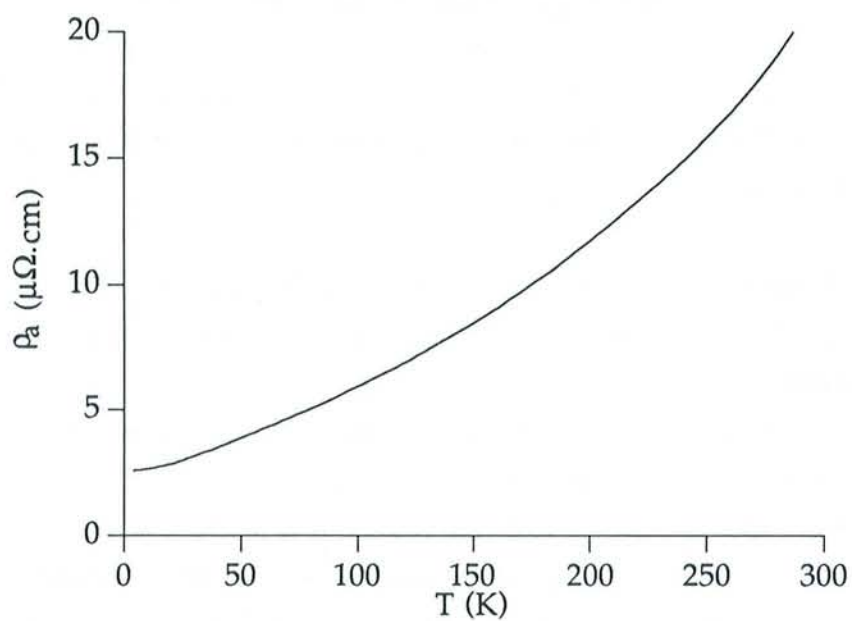


Figure 95 : Evolution en fonction de la température de la résistivité ρ_a du composé de type β

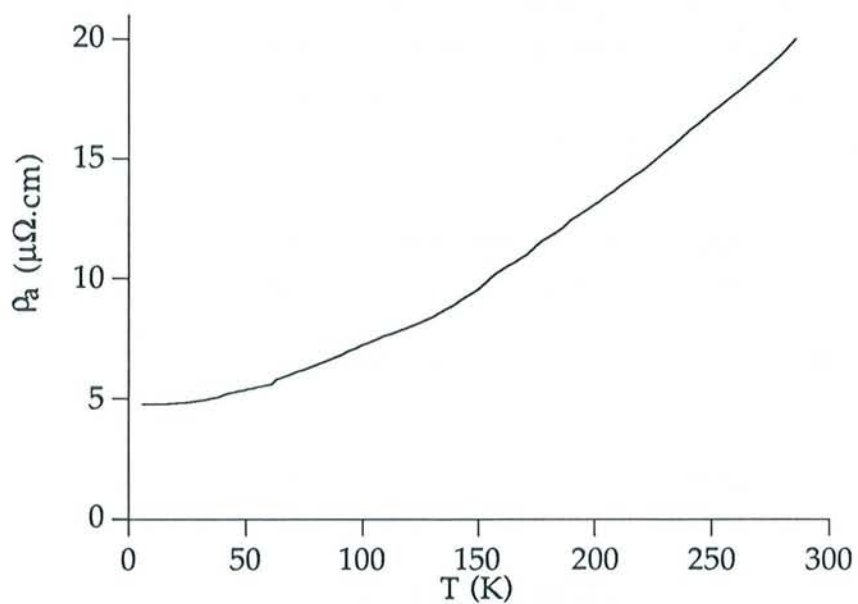


Figure 96 : Evolution en fonction de la température de la résistivité ρ_a du composé de type γ

Les rapports de résistivité résiduelle des deux phases ternaires étudiées, de même que celui du composé quasi-binaire KC_4O_8 sont très faibles, lorsqu'on les compare notamment à celui du binaire KC_8 . Ce résultat n'est en réalité pas très surprenant. En effet, il faut se souvenir que plus le rapport de résistivité résiduelle est élevé et meilleure est la qualité structurale du composé étudié. La quantité de défauts doit évidemment être beaucoup plus importante dans un composé à feuillets insérés épais que dans un composé à feuillets monocouches. Ceci explique donc les faibles valeurs de R. R. R. dans le cas des composés possédant des feuillets polycouches.

Les figures 97 et 98 présentent l'évolution en fonction de la température de la résistivité ρ_c pour les phases β et γ respectivement.

Au regard de ces deux courbes, on peut dire que les composés β et γ présentent un comportement de type quasi-métallique, puisqu'en effet ρ_c augmente lorsque croît la température. C'est la phase β qui s'avère être la plus conductrice.

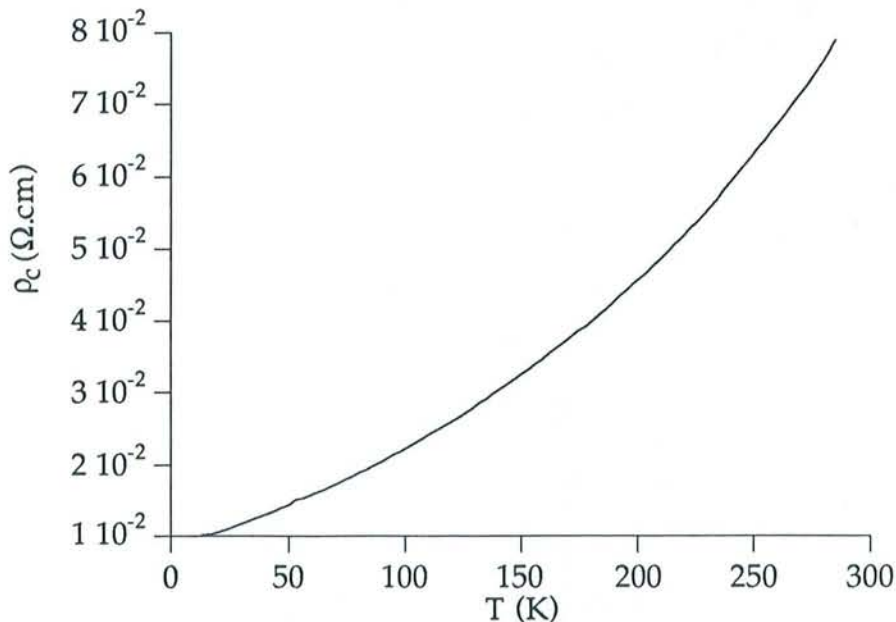


Figure 97 : Evolution en fonction de la température de la résistivité ρ_c du composé de type β

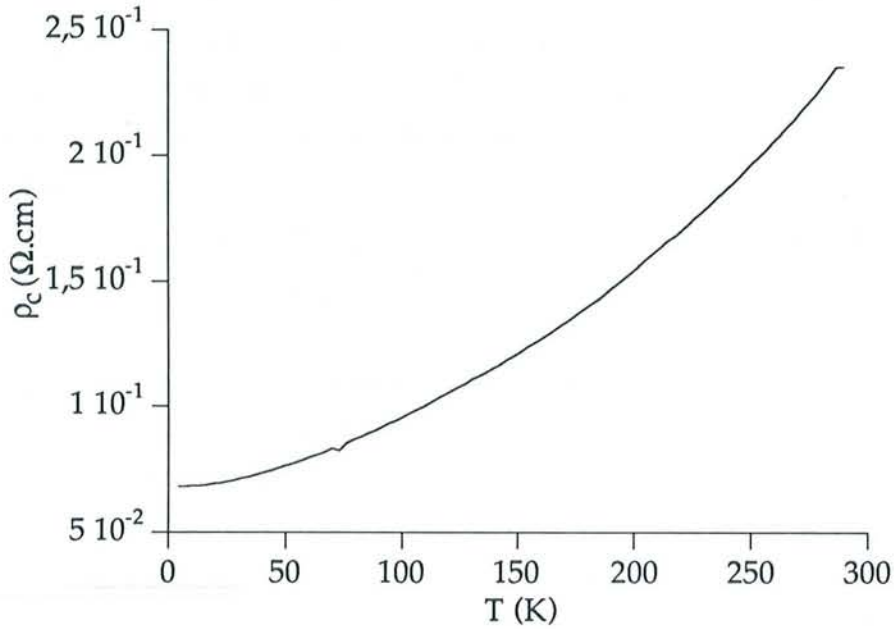


Figure 98 : Evolution en fonction de la température de la résistivité ρ_c du composé de type γ

Le tableau 18 regroupe les valeurs des résistivités électriques mesurées parallèlement aux feuillets de graphène et dans la direction perpendiculaire, ρ_a et ρ_c , ainsi que celles de l'anisotropie de résistivité $A = \frac{\rho_c}{\rho_a}$, évaluées à deux températures différentes.

Tableau 18 : Résistivités électriques et anisotropies de résistivité des composés de types β et γ

	ρ_a ($\mu\Omega \cdot \text{cm}$)			ρ_c ($\Omega \cdot \text{cm}$)		$A = \frac{\rho_c}{\rho_a}$	
	286K	4,2K	$\frac{\rho_a(286\text{K})}{\rho_a(4,2\text{K})}$	286K	4,2K	286K	4,2K
β	$\cong 20$	$\cong 2,58$	$\cong 7,8$	0,079	0,00958	$\cong 3950$	$\cong 3700$
γ	$\cong 20$	$\cong 4,75$	$\cong 4,22$	0,235	0,0683	$\cong 11750$	$\cong 14400$

On constate que le rapport d'anisotropie de résistivité (A) de la phase β ne décroît que très faiblement lorsque croît la température, alors qu'au contraire il augmente dans le cas de la phase γ . D'autre part, il s'avère que c'est la phase γ qui est la plus anisotrope des deux, puisque son rapport d'anisotropie atteint des valeurs comprises entre 11000 et 15000 environ,

alors qu'il est de l'ordre de seulement 4000 pour le composé β quelle que soit la température.

L'anisotropie de résistivité électrique permet d'une certaine façon une approche quantitative du caractère bidimensionnel des composés étudiés. Comme on l'a déjà signalé, le composé LiC_6 , avec une anisotropie de résistivité de seulement 10, apparaît comme le plus tridimensionnel des composés d'insertion du graphite, alors qu'à l'autre bout de l'échelle, le composé graphite- AsF_5 présente un caractère d'une très forte bidimensionnalité, avec un rapport d'anisotropie de 10^6 . Ainsi constate-t-on que les composés graphite-potassium-soufre β et γ viennent se situer dans une région exactement intermédiaire au sein de cette échelle, dont les zones extrêmes viennent d'être positionnées.

III 2 Cas du système graphite-potassium-sélénium

Nous avons effectué des mesures de même type sur les composés γ et ζ du système graphite-potassium-sélénium.

Les figures 99 et 100 présentent l'évolution en fonction de la température de la résistivité ρ_a des composés γ et ζ respectivement. Comme nous l'avons déjà fait précédemment pour les composés β et γ appartenant au système graphite-potassium-soufre, nous avons ici aussi normalisé les valeurs de cette résistivité ρ_a .

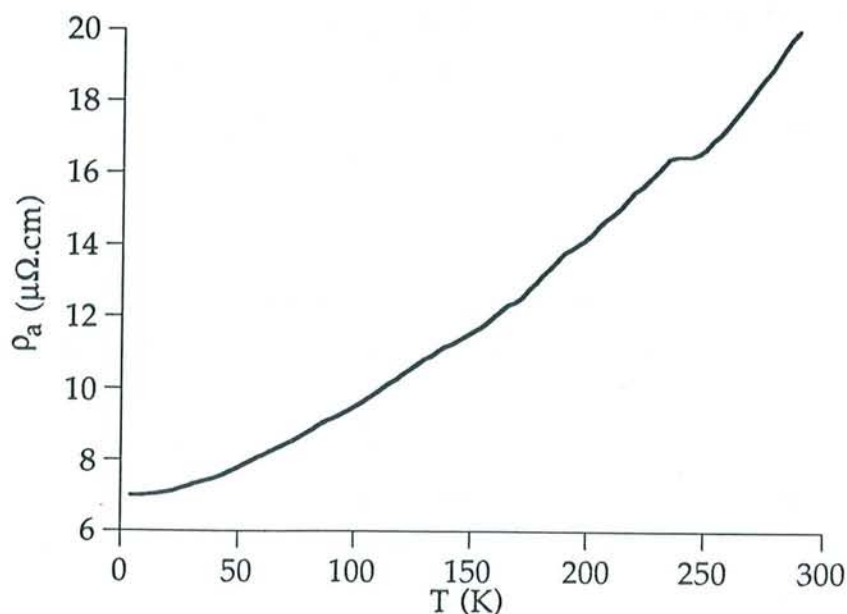


Figure 99 : Evolution en fonction de la température de la résistivité ρ_a du composé de type γ

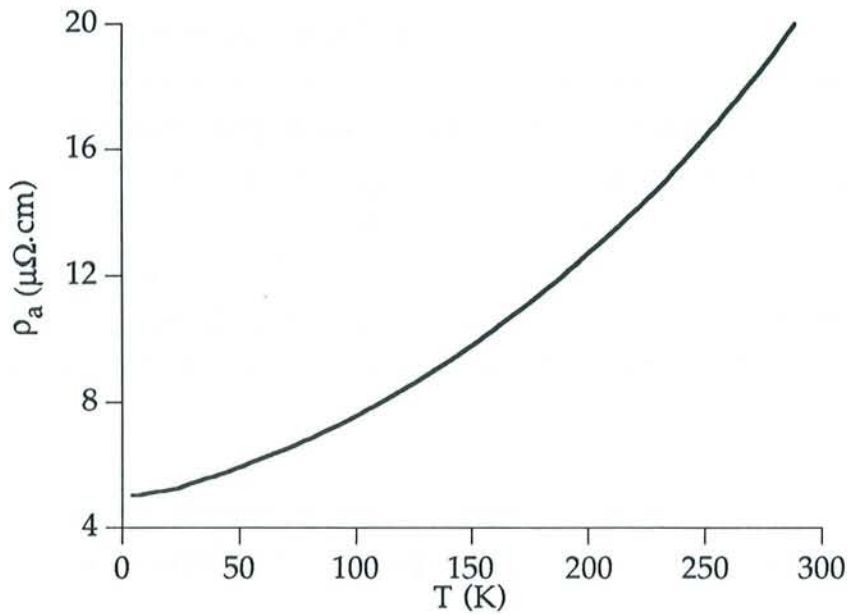


Figure 100 : Evolution en fonction de la température de la résistivité ρ_a du composé de type ζ

L'évolution de la résistivité ρ_a de chacun de ces deux composés est en tout point semblable à celle de la résistivité des composés β et γ du système précédemment étudié. En effet, ces deux composés γ et ζ présentent, dans le plan, un caractère très nettement métallique, la résistivité ρ_a apparaissant comme une fonction croissante de la température. Par ailleurs, on relève à 4,2K la même valeur de résistivité pour ces deux phases. Cependant, le rapport de résistivité résiduelle ($R.R.R. = \frac{\rho_a(289K)}{\rho_a(4,2K)}$) est un peu supérieur pour le composé ζ .

Les figures 101 et 102 fournissent les courbes de variation de la résistivité ρ_c en fonction de la température pour les phases γ et ζ respectivement.

On constate que, pour ces deux composés, les valeurs de résistivité ρ_c sont identiques aussi bien à température ambiante qu'à la température d'ébullition de l'hélium. Là encore, on reconnaît un comportement de type quasi-métallique.

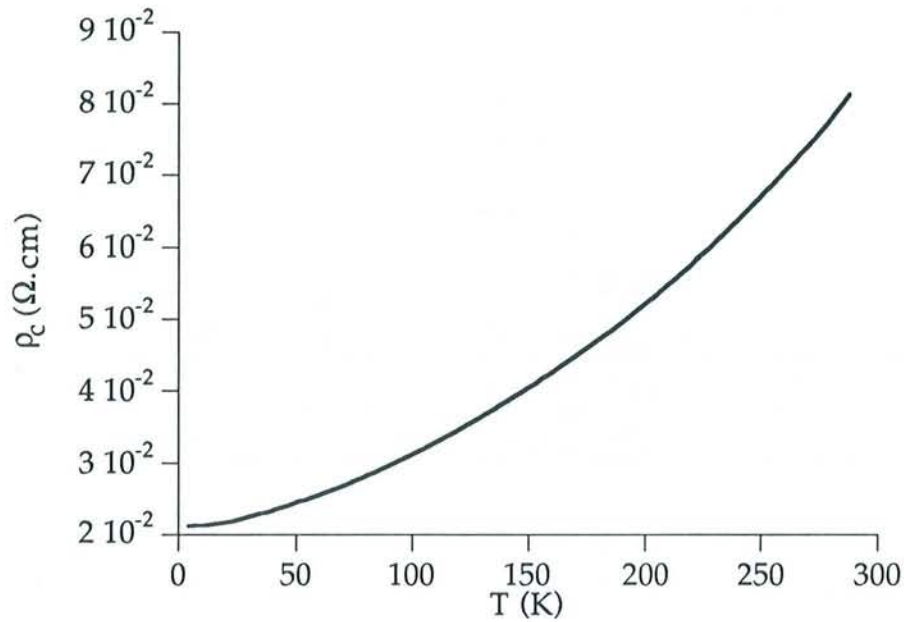


Figure 101 : Evolution en fonction de la température de la résistivité ρ_c du composé de type γ

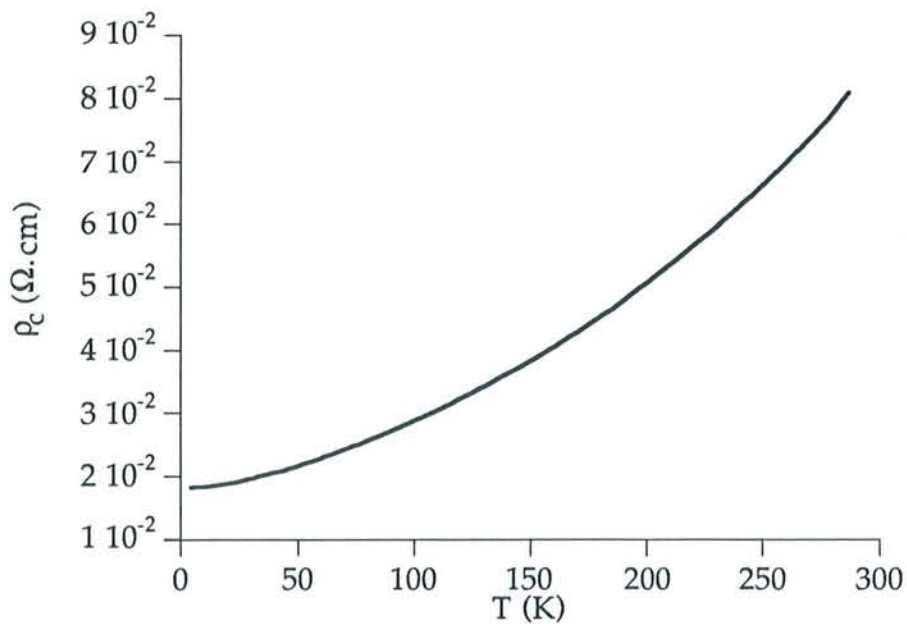


Figure 102 : Evolution en fonction de la température de la résistivité ρ_c du composé de type ζ

Enfin, le tableau 19 rassemble les valeurs des résistivités ρ_a et ρ_c de ces composés, ainsi que leurs facteurs d'anisotropie de résistivité (A) pour deux températures différentes.

Tableau 19 : Résistivités électriques ρ_a et ρ_c et anisotropies de résistivité des composés de types γ et ζ

	ρ_a ($\mu\Omega.cm$)			ρ_c ($\Omega.cm$)		$A = \frac{\rho_c}{\rho_a}$	
	289K	4,2K	$\frac{\rho_a(289K)}{\rho_a(4,2K)}$	289K	4,2K	289K	4,2K
γ	$\cong 20$	$\cong 6,97$	$\cong 2,87$	0,0813	0,0211	$\cong 4000$	$\cong 3000$
ζ	$\cong 20$	$\cong 5,02$	$\cong 3,98$	0,081	0,018	$\cong 4000$	$\cong 3600$

On constate que ces composés sont peu anisotropes et présentent, par ailleurs, une anisotropie de résistivité qui n'évolue quasiment pas en fonction de la température.

Chapitre 2

Etude des propriétés magnétiques

I Généralités

Dans ce qui suit, nous désignerons par χ_a , la susceptibilité magnétique mesurée perpendiculairement à l'axe c du graphite et par χ_c la susceptibilité magnétique mesurée parallèlement à ce même axe.

En ce qui concerne les composés d'intercalation du graphite, la susceptibilité χ_a apparaît comme la somme de deux contributions : l'une diamagnétique (χ_{dia}) et l'autre correspondant au paramagnétisme de Pauli (χ_{Pauli}) alors que la susceptibilité χ_c , quant à elle, fait intervenir trois termes différents. Les deux premiers correspondent comme précédemment au diamagnétisme et au paramagnétisme de Pauli, tandis que le troisième terme est une susceptibilité orbitale, qui peut être ou paramagnétique ou diamagnétique selon la position du niveau de Fermi dans la bande de conduction (χ_{orbitale}).

La contribution diamagnétique, que l'on vient d'évoquer à deux reprises, est la conséquence du mouvement orbital des électrons de coeur. Ces courants particuliers tendent à s'orienter sous l'action d'un champ extérieur de manière à ce que les champs qu'ils produisent eux-mêmes viennent s'opposer à ce dernier : il s'agit là d'une manifestation de la loi de Lenz, correspondant au diamagnétisme de Langevin. Ce phénomène reste de faible amplitude. Le paramagnétisme de Pauli est dû, quant à lui, à la présence d'électrons délocalisés. Sous l'effet d'un champ extérieur, une attraction apparaît donc, mais elle reste également de faible amplitude. Ces deux susceptibilités χ_{dia} et χ_{Pauli} sont des grandeurs totalement isotropes. On retrouve donc leurs contributions aussi bien dans la mesure de χ_a que dans celle de χ_c . Contrairement aux précédentes, la susceptibilité orbitale, qui peut être paramagnétique ou diamagnétique, s'avère anisotrope. On peut donc dire que l'anisotropie de susceptibilité magnétique, qui apparaît comme la différence entre χ_c et χ_a , correspond en fait à la susceptibilité orbitale. En d'autres termes, on peut écrire :

$$\begin{array}{c} \chi_a = \chi_{\text{dia}} + \chi_{\text{Pauli}} \\ \quad \quad \quad \diagdown \quad \diagup \\ \quad \quad \quad \text{isotrope} \\ \chi_c = \chi_{\text{dia}} + \chi_{\text{Pauli}} + \chi_{\text{orbitale}} \\ \quad \quad \quad \diagdown \quad \diagup \quad \quad \quad | \\ \quad \quad \quad \text{isotrope} \quad \quad \quad \text{anisotrope} \\ \text{et } \chi_c - \chi_a = \chi_{\text{orbitale}} \end{array}$$

Le graphite, ou pour être plus précis un échantillon de pyrographite HOPG, présente une forte anisotropie diamagnétique de Landau. A température ambiante, sa susceptibilité χ_c est de l'ordre de $-252 \cdot 10^{-6}$ uem par mole de carbone tandis que la valeur de χ_a est proche de $-0,4 \cdot 10^{-6}$ uem par mole de carbone [58, 59]. La figure 103 montre la manière dont évolue l'anisotropie de susceptibilité en fonction de la température. Ainsi, à mesure que diminue la température, cette anisotropie de susceptibilité augmente. On observe, cependant, un maximum pour une température de 32K [60]. Ce phénomène, que Mc Clure avait prédit aux moyens de considérations d'ordre théorique, serait dû en fait à un abaissement du niveau de Fermi [61].

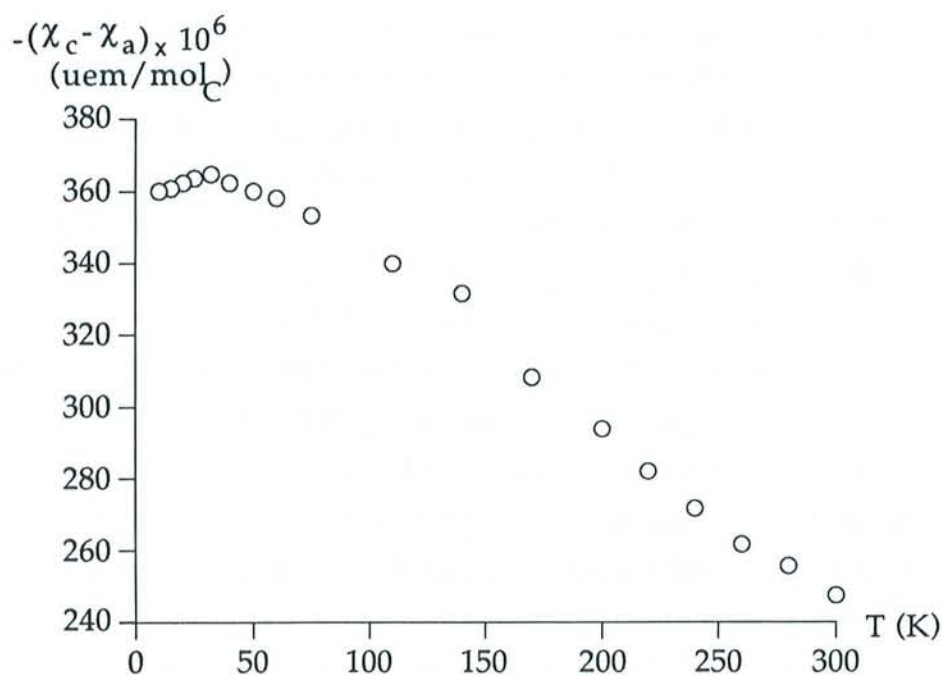


Figure 103 : Evolution en fonction de la température de l'anisotropie diamagnétique d'un échantillon de pyrographite HOPG [60]

Au cours de l'insertion, on observe que l'anisotropie de susceptibilité magnétique du matériau, qui est négative au départ, tend à augmenter pour devenir finalement paramagnétique. C'est ainsi que, par exemple, l'anisotropie de susceptibilité magnétique ($\chi_c - \chi_a$) des composés binaires graphite-potassium, qui est paramagnétique, diminue à mesure qu'augmente le stade s du composé, de sorte que lorsque le stade dépasse la valeur de 7, χ_c devenant inférieur à χ_a , l'anisotropie devient diamagnétique. Elle finit bien sûr par tendre vers l'anisotropie du graphite vierge, dès lors que le stade devient très élevé. La figure 104 nous fournit l'évolution en fonction de l'inverse du stade de cette anisotropie magnétique à 300K [62].

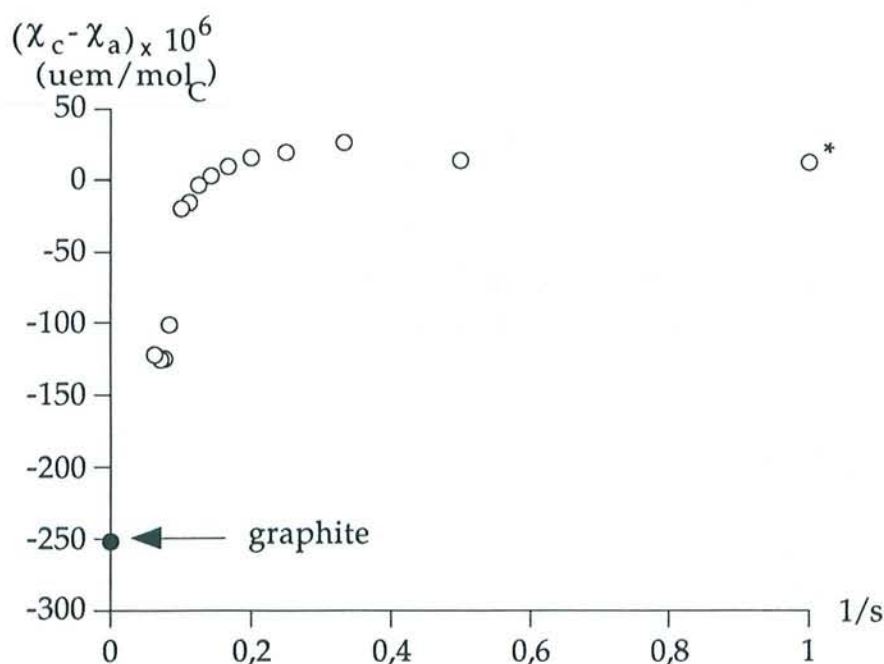


Figure 104 : Evolution en fonction de l'inverse du stade de l'anisotropie magnétique à 300 K des composés binaires graphite-potassium [62]. Ces anisotropies sont comparées à celle du graphite (* d'après [63])

Pour les composés ternaires de premier stade contenant à la fois du potassium et de l'oxygène, des mesures de susceptibilité magnétique ont été effectuées sur les phases de stoechiométries KC_4O_2 [64] et $KC_{3,8}O_{0,07}$ [non publié]. Les figures 105 et 106 présentent l'évolution en fonction de la température des susceptibilités mesurées χ_a et χ_c pour chacune d'entre elles.

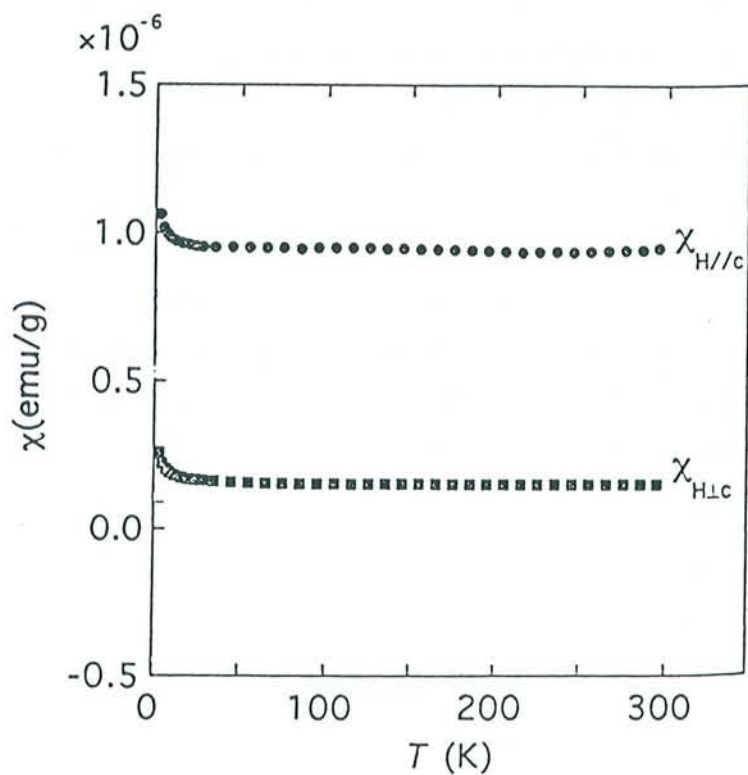


Figure 105 : Evolution en fonction de la température des susceptibilités χ_a et χ_c pour la phase KC_4O_2 [64]

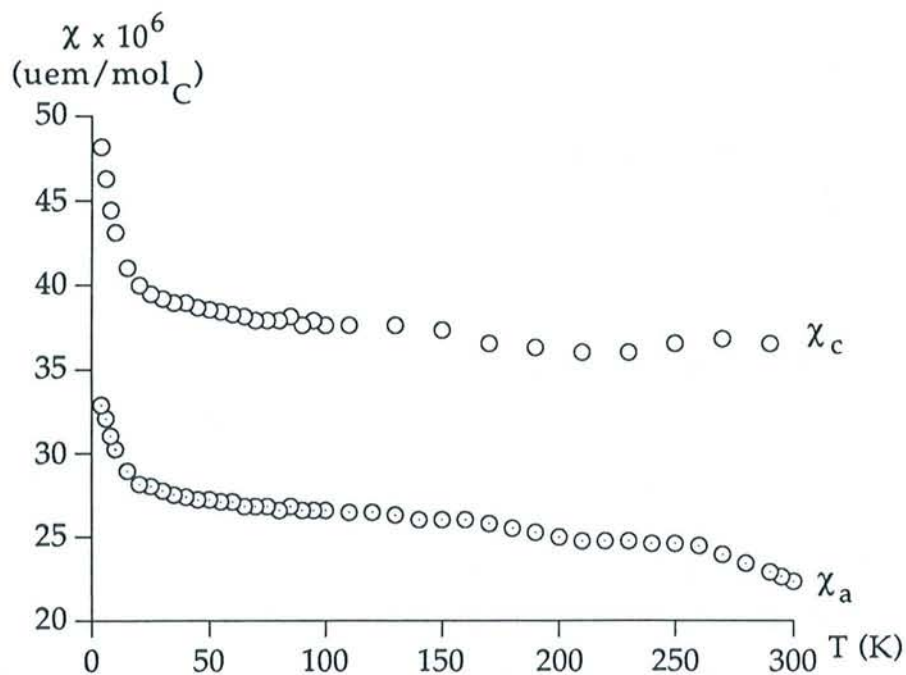


Figure 106 : Evolution en fonction de la température des susceptibilités χ_a et χ_c pour la phase $KC_{3.8}O_{0.07}$

Les susceptibilités magnétiques χ_a et χ_c de ces deux phases sont très sensiblement constantes entre 300K et 30K. Au-dessous de 30K, se manifeste, par contre, une élévation de ces deux grandeurs, qui révèle en fait l'existence de centres paramagnétiques localisés générateurs d'une contribution de type Curie. L'anisotropie de susceptibilité $\chi_c - \chi_a$ est de l'ordre de 11 uem par mole de carbone pour la phase $KC_{3,8}O_{0,07}$, alors qu'elle est proche de 25 uem par mole de carbone dans le cas de la phase KC_4O_2 .

II Résultats des mesures de susceptibilité magnétique

Des mesures de susceptibilité magnétique ont été effectuées au Centre de Recherche Paul Pascal de Pessac, sur deux composés ternaires, l'un contenant du soufre, et le second, du sélénium.

Ces mesures sont réalisées entre 2K et 300K au moyen d'un magnétomètre Superconducting QUantum Interferential Device (SQUID). Le champ magnétique, dont l'intensité a été fixée à 1 Tesla, est d'abord appliqué parallèlement, puis perpendiculairement aux plans de graphène de l'échantillon, de manière à mesurer successivement χ_a et χ_c .

Les deux composés étudiés sont d'une part le composé $KC_{3,3}S_{0,24}$ (type β), dont la formule chimique est celle obtenue par les analyses chimiques, et d'autre part le composé $KC_3Se_{0,15}$ (type γ). Les figures 107 et 108 fournissent l'évolution en fonction de la température des susceptibilités χ_a et χ_c des phases β et γ respectivement. Il s'agit là de susceptibilités molaires corrigées de la contribution diamagnétique, qui est de l'ordre de $-40 \cdot 10^{-6}$ uem.mol⁻¹ soit -13,3 uem pour 1 mole de carbone.

Entre 50K et 300K, les susceptibilités χ_a et χ_c présentent des valeurs positives, qui peuvent être considérées comme constantes et qui restent faibles pour chacun des échantillons. Au-dessous de 50K, on observe pour le composé $KC_{3,3}S_{0,25}$ (type β) un léger accroissement des deux susceptibilités, qu'il est possible d'expliquer par la présence d'électrons qui se trouvent piégés à basse température, et qui génèrent un paramagnétisme de type Curie variant avec la température. Par contre, on observe un phénomène exactement inverse dans le cas du composé $KC_3Se_{0,15}$ (type γ). En effet, alors que la susceptibilité χ_c croît lorsque diminue la température (au-dessous de 50K), la susceptibilité χ_a , elle, décroît pour venir s'annuler à la température

d'ébullition de l'hélium. Ce phénomène tout à fait inattendu reste encore inexpliqué.

Au-dessus de 50K, cependant, l'anisotropie de susceptibilité magnétique $\chi_c - \chi_a$ fournit directement la valeur de la susceptibilité orbitale. Dans les deux composés étudiés, cette différence est positive ; par conséquent, il s'agit d'une susceptibilité paramagnétique. Elle est de l'ordre de 30 à 50.10⁻⁶ uem.mol⁻¹, soit 10 à 15.10⁻⁶ uem pour une mole de carbone. Ce sont des valeurs tout à fait comparables à celles que l'on rencontre dans le cas du composé KC_{3,8}O_{0,07}. A titre de comparaison, nous avons précisément rassemblé dans le tableau 20 les valeurs d'anisotropie magnétique des quatre composés ternaires de premier stade suivants : KC_{3,3}S_{0,25}, KC₃Se_{0,15}, KC_{3,8}O_{0,07} et KC₄O₂.

Tableau 20 : Anisotropie magnétique $\chi_c - \chi_a$ des composés ternaires KC_{3,3}S_{0,25}, KC₃Se_{0,15}, KC_{3,8}O_{0,07} et KC₄O₂

	KC _{3,3} S _{0,25}	KC ₃ Se _{0,15}	KC _{3,8} O _{0,07}	KC ₄ O ₂
$(\chi_c - \chi_a) \times 10^6$ (uem/ mole de carbone)	15	9	11	24

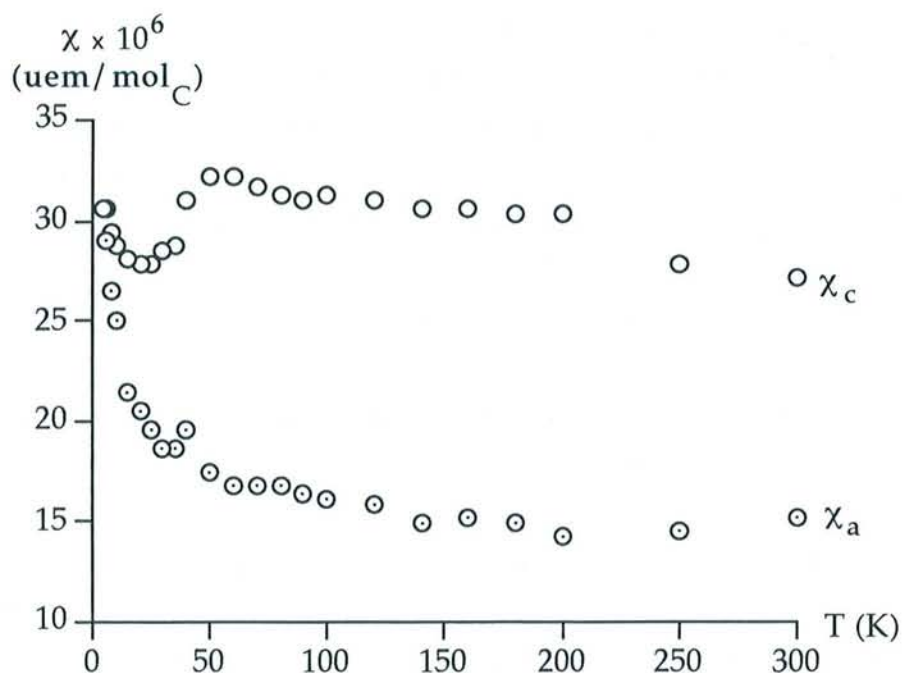


Figure 107 : Evolution en fonction de la température des susceptibilités χ_a et χ_c du composé KC_{3,3}S_{0,25} (β)

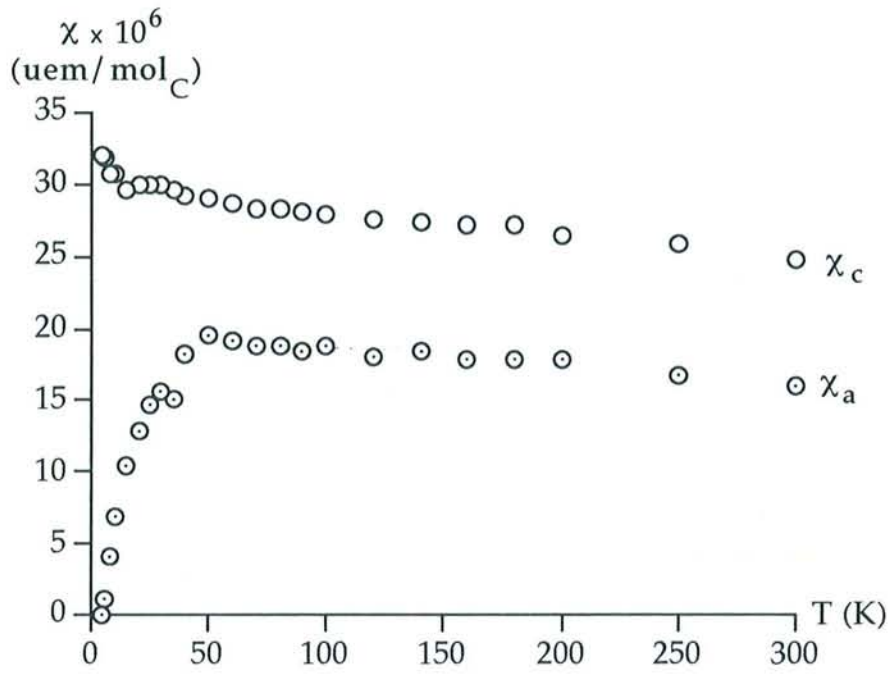


Figure 108 : Evolution en fonction de la température des susceptibilités χ_a et χ_c du composé $KC_3Se_{0,15}(\gamma)$

Conclusion

Ce travail s'inscrit dans un vaste ensemble de recherches menées de longue date au Laboratoire sur les composés d'insertion ternaires graphite-donneurs d'électrons. Il s'agit de phases lamellaires dont les feuillets insérés, systématiquement polycouches, sont constitués d'un métal alcalin et d'un élément beaucoup moins électropositif, qui peut même être, dans certains cas, très fortement électronégatif.

C'est ainsi qu'étaient déjà connus les composés contenant un halogène ou l'oxygène associé à un métal alcalin. La nécessité de limiter notre champ d'investigation nous a conduit à choisir le potassium comme métal alcalin, car celui-ci a depuis toujours été considéré comme un élément chimique de référence dans ces systèmes. Dans cette étude, nous lui avons associé le soufre, puis le sélénium, ce qui a permis de compléter largement nos connaissances sur les systèmes graphite-potassium-chalcogène.

Dans chacun des deux systèmes étudiés, nous avons découvert plusieurs composés d'insertion de premier stade, qui se distinguent les uns des autres par leur composition chimique, l'épaisseur de leurs feuillets insérés et leur organisation cristalline.

Divers caractères de ces composés lamellaires sont remarquables. Le premier que nous citerons est leur forte teneur en potassium. En effet, outre le fait, déjà souvent rencontré, que chaque feuillet inséré comporte deux couches de métal alcalin, il apparaît en plus que ces couches sont nettement plus denses que celles que renferme la phase binaire KC_8 . L'élément chalcogène, qui assure la cohésion de la double couche métallique, semble ainsi provoquer également une densification interne de chacune de ces couches. Ce phénomène se traduit par l'apparition de formules chimiques de type KC_3S_x ou KC_3Se_x .

Est également remarquable l'étonnante stabilité chimique de ces composés, qui peuvent être en effet manipulés à l'air sans précaution particulière, et mieux encore être plongés dans l'eau au cours de longues périodes, sans qu'ils subissent d'altération sensible.

Sur le plan structural, plusieurs de ces phases ont pu être entièrement étudiées et caractérisées. Sans vouloir trop entrer dans les détails, on peut signaler cependant qu'une structure remarquable a pu être observée aussi bien dans le cas du soufre que du sélénium. Les couches de potassium, hexagonales et en épitaxie sur les plans de graphène adjacents, sont décalées

l'une par rapport à l'autre dans chaque feuillet inséré, et donnent naissance au coeur même du feuillet à un ensemble de sites octaédriques, que viennent occuper de façon partielle les atomes de l'élément chalcogène. Bien sûr, comme on l'observe pratiquement toujours dans des systèmes de ce type, des structures plus complexes apparaissent pour certains de ces composés ternaires. Néanmoins, on peut toujours considérer, moyennant quelques aménagements, que le feuillet tricouche inséré n'est autre qu'une tranche de sulfure ou de sélénure de potassium convenablement découpée à l'intérieur même du composé binaire tridimensionnel.

Des mesures de résistivité électrique d'une part et de susceptibilité magnétique d'autre part ont permis, sur le plan électronique, de mettre en évidence le comportement classique de ces ternaires, qui présentent des propriétés analogues à celles des autres composés d'insertion graphite-donneurs d'électrons : forte anisotropie de conductibilité électrique, comportement de type métallique, anisotropie paramagnétique de la susceptibilité.

Pour finir, nous devons signaler que l'accroissement de la teneur en potassium généré par la présence de l'élément chalcogène peut être considéré comme un fait majeur sur un plan plus pratique. En effet, si délaissant le modèle que constitue le potassium, nous nous intéressons au cas du lithium, nous pourrions envisager, au cas où un même phénomène se produirait, de préparer un composé, qui d'emblée entrerait dans la compétition des matériaux candidats à l'élaboration des électrodes de piles lithium-ion.

Annexes

Annexe I

Etude par diffraction des rayons X d'un composé d'insertion du graphite

I Etude radiocristallographique à température ambiante des composés d'insertion préparés à partir de pyrographite HOPG

L'organisation particulière des composés d'insertion permet d'étudier séparément les familles de réflexions $00l$, $hk0$ et hkl . Pour ce faire, nous disposons de deux montages goniométriques en transmission : l'un est constitué d'un diffractomètre à compteur classique (θ , 2θ), l'autre d'un diffractomètre équipé d'un générateur à anode tournante et associé à un détecteur courbe. Ces dispositifs permettent d'explorer l'ensemble du réseau réciproque d'un composé d'insertion et de déterminer ainsi ses caractéristiques cristallographiques. Ces diverses techniques d'études spécifiques ont été toutes mises au point au laboratoire [44] [45].

I1 Diffractomètre à compteur ponctuel classique [44]

L'échantillon que l'on souhaite analyser est placé au centre du goniomètre, de telle sorte que, lorsque le compteur est en position zéro, son axe c soit perpendiculaire au plan défini par le faisceau incident et l'axe du goniomètre, lorsqu'on décide d'enregistrer les réflexions $00l$ du composé. Au contraire, lorsqu'on souhaite enregistrer l'ensemble des réflexions $hk0$ et hkl , l'axe c de l'échantillon est disposé parallèlement au faisceau incident. Dans tous les cas, l'échantillon tourne évidemment autour de l'axe du goniomètre, lors de l'enregistrement.

Chaque noeud hkl du réseau réciproque est repérable au moyen de deux angles notés θ et α :

θ est l'angle de Bragg qui vérifie la relation suivante : $\sin \theta = \frac{\lambda}{2d_{hkl}}$

où λ est la longueur d'onde du faisceau X monochromatique et d_{hkl} , la distance réticulaire de la famille de plans (hkl)

α est l'angle que fait la strate équatoriale du réseau réciproque avec le segment joignant l'origine de ce réseau (noeud 000) au noeud considéré hkl .

Réflexions 00l

L'enregistrement des réflexions 00l fournit les informations permettant l'établissement de la fiche d'identité de base du composé d'insertion (période d'identité, distance interplanare et stade).

L'échantillon est disposé de telle sorte que, lorsque le compteur se trouve en position zéro, son axe c , qui est normal au plan des feuillettes, soit perpendiculaire au plan défini par le faisceau incident et l'axe du goniomètre.

L'échantillon et le compteur tournent simultanément autour de l'axe du cercle goniométrique des angles θ et 2θ respectivement. Lorsqu'un noeud 00l du réseau réciproque se trouve positionné sur la sphère d'Ewald, la famille de plans correspondants est alors en position de Bragg, c'est-à-dire qu'ils diffractent. Il suffit, par conséquent, de balayer l'ensemble des valeurs des angles θ pour enregistrer l'ensemble des réflexions 00l. (figure 109).

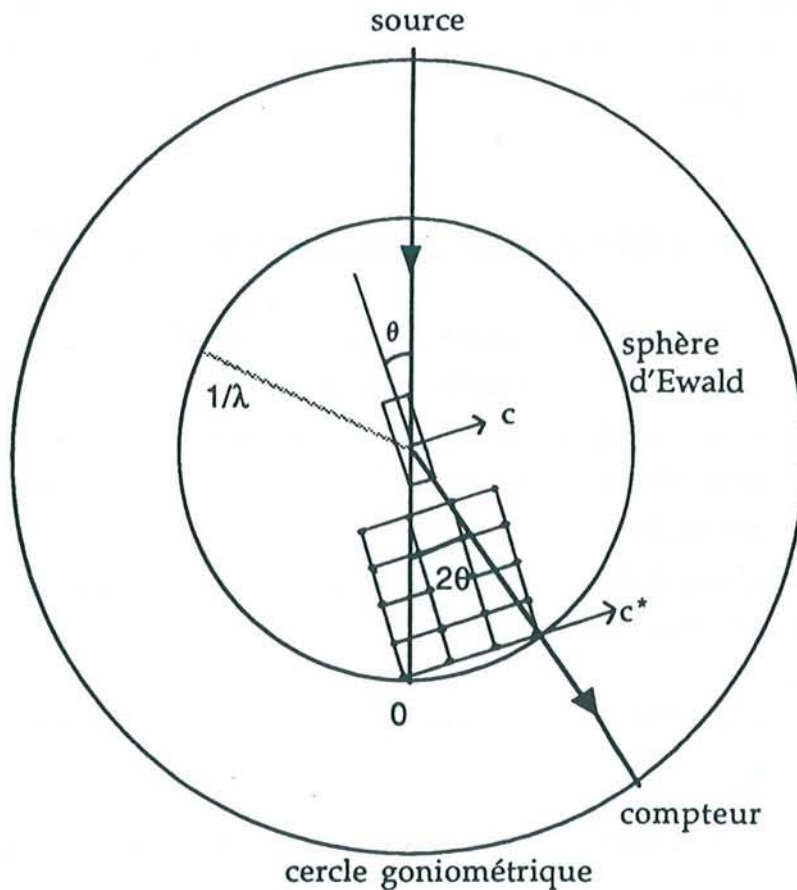


Figure 109 : Dispositif permettant l'enregistrement des réflexions 00l ; $\alpha = 90^\circ$

Réflexions $hk0$

L'étude des réflexions $hk0$ fournit des informations relatives à l'arrangement bidimensionnel du composé d'insertion considéré.

Afin d'enregistrer ces réflexions $hk0$, on place l'échantillon de telle sorte que son axe c , qui est normal au plan des feuillets, soit parallèle à l'axe du faisceau incident en position initiale.

L'échantillon et le compteur tournent simultanément autour de l'axe du goniomètre des angles θ et 2θ respectivement. Lorsqu'un noeud $hk0$ vient se positionner sur la sphère d'Ewald, la famille de plans $hk0$ correspondante est en position de Bragg. Par conséquent, lorsqu'on balaie l'ensemble des valeurs des angles θ , on est en mesure d'enregistrer l'ensemble des réflexions $hk0$ (figure 110).

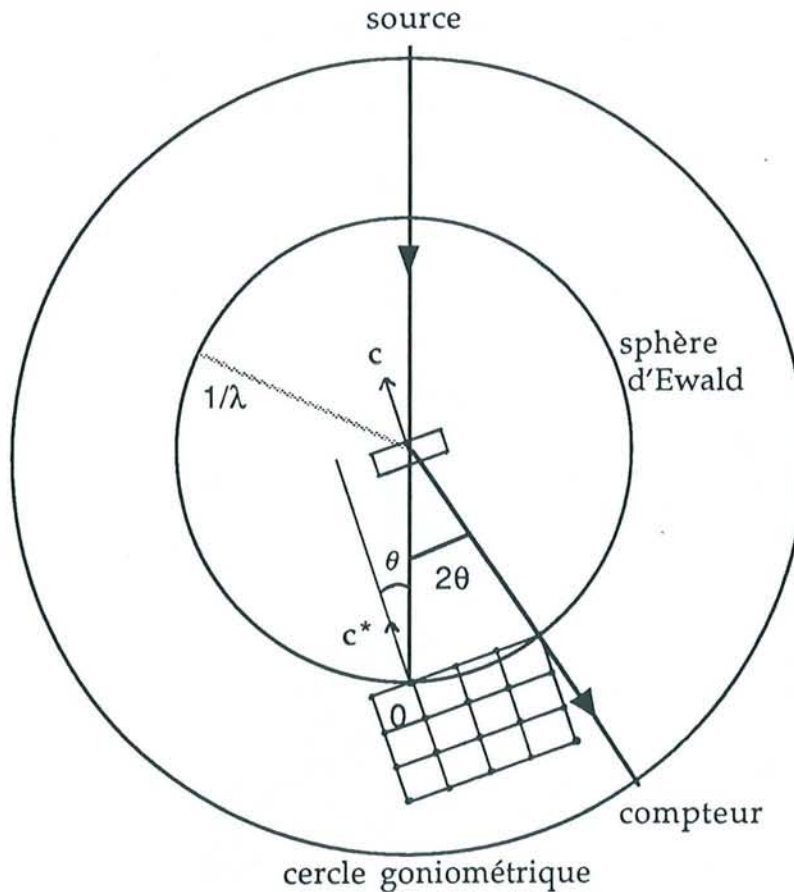


Figure 110 : Dispositif permettant l'enregistrement des réflexions $hk0$; $\alpha = 0^\circ$

Réflexions hkl

L'étude des réflexions hkl fournit des informations sur l'arrangement tridimensionnel du composé d'insertion.

Au départ, l'axe c de l'échantillon est là encore parallèle au faisceau incident. De nouveau, échantillon et compteur tournent autour de l'axe du goniomètre des angles θ et 2θ respectivement. L'angle θ est choisi de telle façon que la relation de Bragg soit vérifiée pour la famille hkl ; mais ces plans, cependant, ne se trouvent pas encore dans la bonne position, qui va leur permettre de diffracter. Il faut par conséquent faire subir à l'échantillon une rotation supplémentaire autour du même axe d'un angle α , préalablement calculé (figure 111).

Les réflexions $00l$ sont caractérisées par un angle α de 90° et les réflexions $hk0$ par un angle α nul. Ceci permet de les distinguer très aisément les unes des autres. En ce qui concerne les réflexions hkl , les angles α sont calculés à partir des relations suivantes :

$$\sin \theta_{hkl} = (\sin^2 \theta_{hk0} + \sin^2 \theta_{00l})^{1/2} \quad (1)$$

$$\tan \alpha = \frac{\sin \theta_{00l}}{\sin \theta_{hk0}} \quad \text{ou} \quad \sin \alpha \sin \theta_{hkl} = \frac{\lambda}{2c} \quad (2)$$

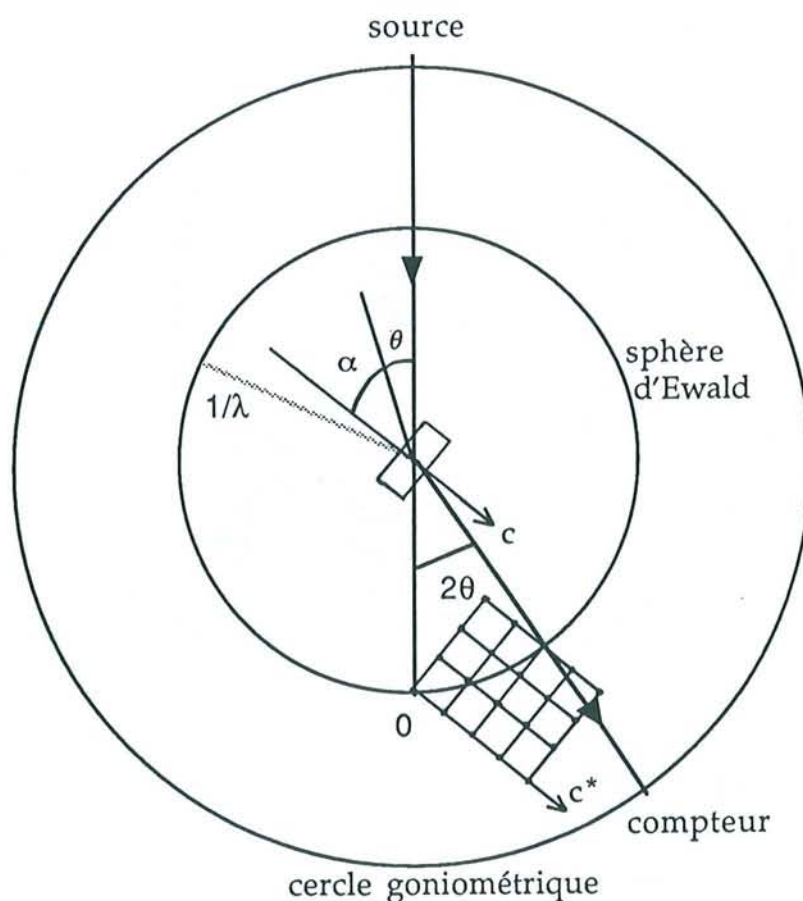


Figure 111 : Dispositif permettant l'enregistrement des réflexions hkl α défini par la relation (2), $\varphi = \theta + \alpha$

I2 Diffractomètre à détecteur courbe associé à un générateur à anode tournante [63]

Ce dispositif (figure 112) permet d'enregistrer sous forme d'un diffractogramme l'ensemble des réflexions $hk0$ et hkl d'un échantillon préparé à partir de pyrographite HOPG. Pour ce faire, on dispose du rayonnement $K\alpha$ du molybdène issu d'un générateur à anode tournante. L'échantillon, placé au centre de la platine goniométrique (en A), est orienté de telle manière que l'axe c de l'échantillon soit parallèle à l'axe du goniomètre. Lorsque le détecteur courbe se trouve en position horizontale, on est en mesure de recueillir l'ensemble des réflexions $hk0$ du composé. Si l'on souhaite étudier une rangée hk , il suffit de repérer soigneusement l'angle de diffraction θ correspondant à la réflexion $hk0$ de cette rangée, d'y centrer le détecteur courbe, puis de le basculer de 90° , en position verticale. Ce schéma correspond précisément à celui que l'on adopte dans la méthode dite "du cristal tournant". Cependant, l'enregistrement se fait classiquement au moyen d'un film photographique, qui est plan ou parfois cylindrique. Ici, en fait, il est remplacé par un détecteur, dont la courbure épouse exactement une sphère concentrique à celle d'Ewald, de sorte qu'aucune déformation du réseau réciproque ne se manifeste, ce qui, bien sûr, n'est jamais le cas lorsqu'on fait appel à un film (figure 113).

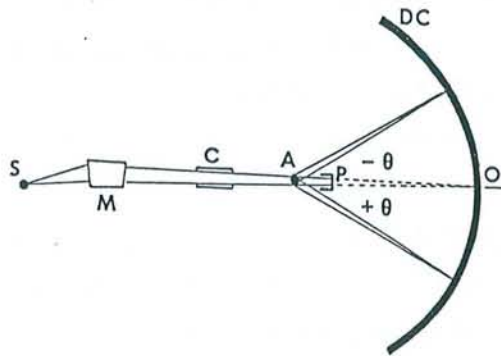


Figure 112 : Schéma du diffractomètre muni d'un détecteur courbe

Il comporte :

- un axe vertical (A) autour duquel peut tourner, grâce à un moteur pas à pas, un bras porte détecteur.
- le détecteur courbe (DC), fixé en son centre sur un pivot (O) pour permettre son utilisation en position horizontale ou verticale
- des collimateurs d'entrée rétractables (C) et un puits (P)
- un foyer (S), qui est ponctuel; le faisceau du monochromateur à lame de quartz (M) est focalisé sur le cercle du détecteur (O)

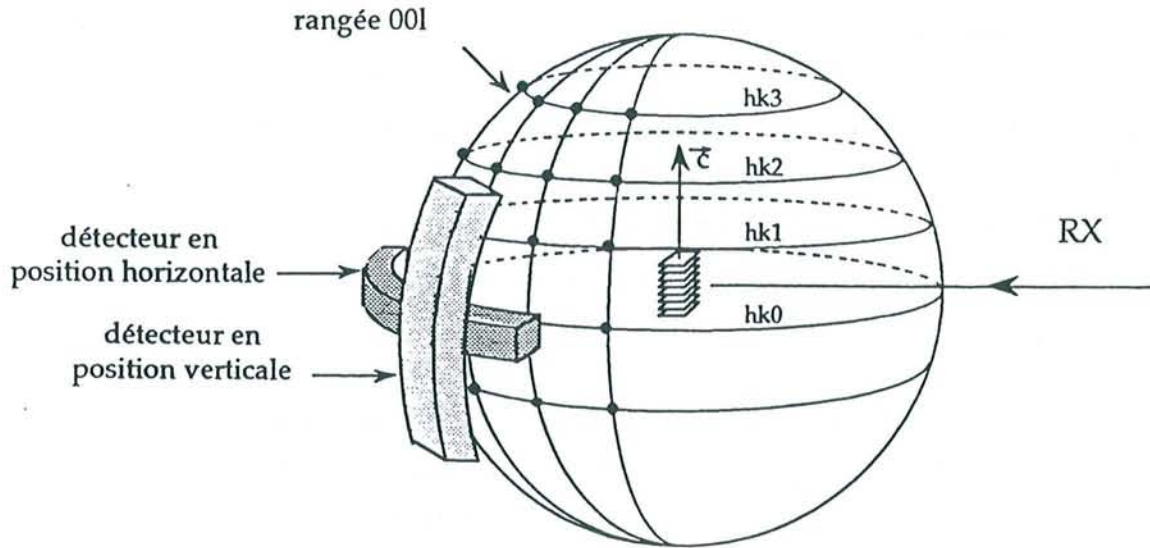


Figure 113 : Positions de l'échantillon et du détecteur courbe par rapport au rayonnement incident. Matérialisation de la sphère d'Ewald

II Etude radiocristallographique à basse température des composés d'insertion préparés à partir de pyrographite HOPG [64]

Ce dispositif, qui a été mis au point au laboratoire, permet de suivre avec précision la dilatation selon son axe c d'un composé d'insertion de la température ambiante jusqu'à la température d'ébullition de l'hélium. Elle permet également de mettre en évidence et d'observer d'éventuels réarrangements structuraux des feuillets d'insérat.

Le dispositif (figure 114 a) est constitué d'un cryostat à circulation d'hélium muni de deux fenêtres à grand secteur angulaire. Les mesures sont effectuées au moyen d'un détecteur linéaire, relié à un analyseur multicanal. On utilise deux platines goniométriques :

- l'une à la base, qui supporte le cryostat et le bras du détecteur (angle de diffraction 2θ)

- l'autre au sommet, solidaire de l'échantillon (angle d'incidence θ), qui permet de l'amener dans les conditions de diffraction requises ($00l$, $hk0$ et hkl)

On utilise le rayonnement $K\alpha_1$ du molybdène, afin de limiter l'absorption que provoquent les fenêtres du cryostat. L'échantillon est placé dans un tube de verre de Lindemann, qui contient également de la poudre de diamant, afin de servir d'étalon. Le paramètre cristallin du diamant présente en effet l'avantage de ne varier qu'extrêmement peu entre 300 et 4,2 K. Le tube scellé est collé sur

un support à l'extrémité du cryostat (figure 114 b) à l'aide d'un vernis spécialement conçu pour les basses températures. Enfin, un thermocouple or-fer-chromel est placé sur le support, juste au-dessus de l'échantillon. La température est parfaitement contrôlée et peut être maintenue à une valeur constante au dixième de degré près.

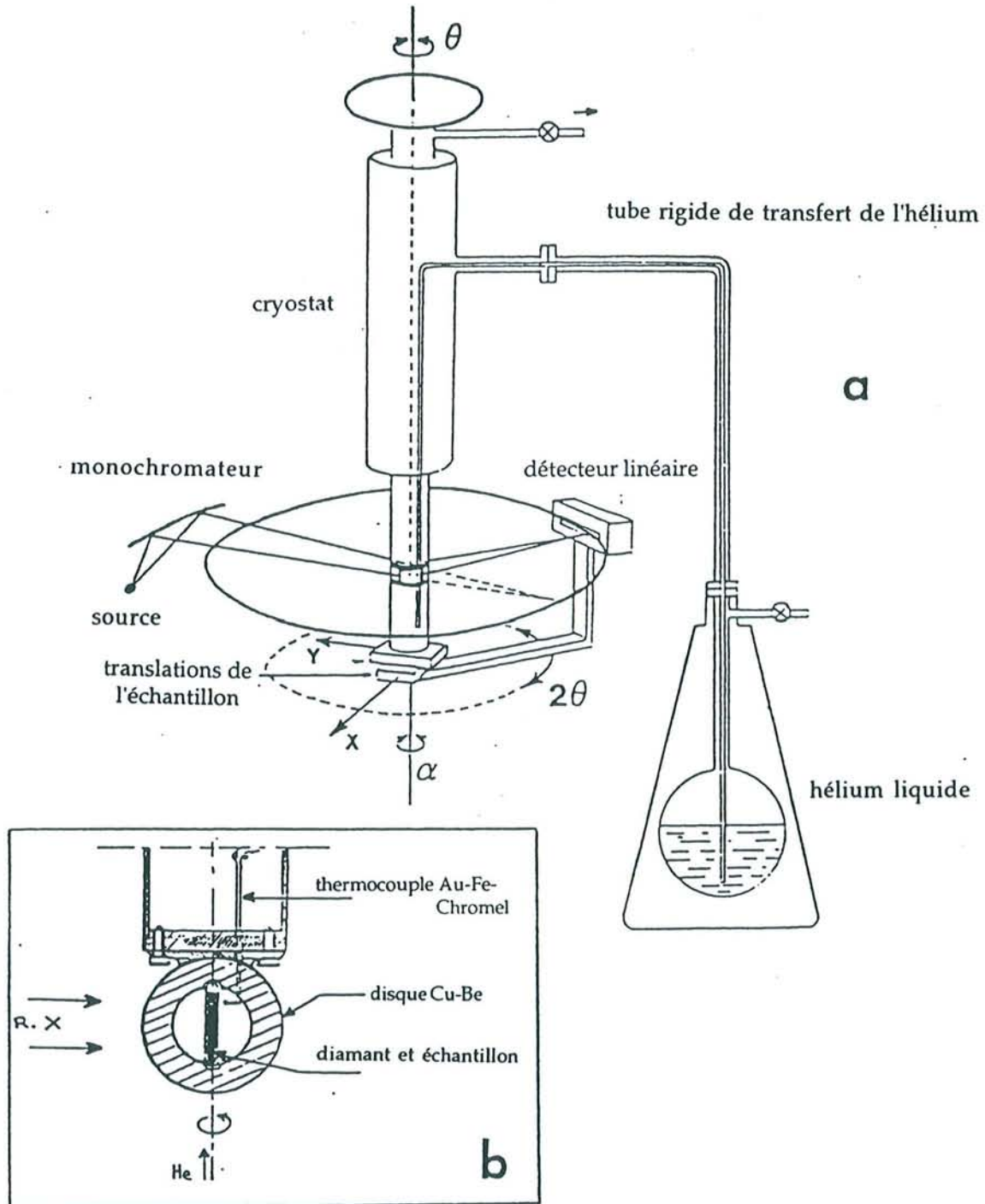


Figure 114 : a) Schéma de principe du dispositif de diffraction à basse température

b) Détail du porte-échantillon

Annexe II

Description des groupes d'espace

$P_{\bar{6}}^{63}mc$, $R\bar{3}m$, $Fddd$, $P\bar{3}m(1)$, $P_{\bar{6}}^2$ et

$P\bar{3}(1)c$

Copie de Tables Internationales de Cristallographie :

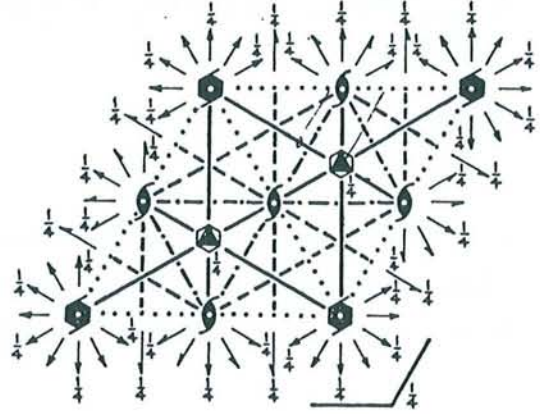
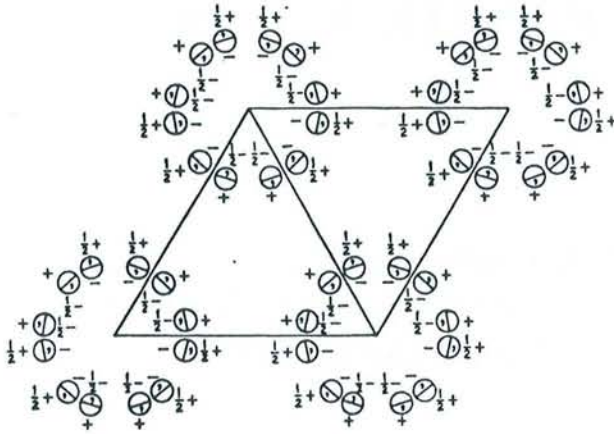
"International tables for X-Ray Crystallography, Volume I,
Symmetry Groups, the Kynoch Press, Birmingham (1969)

$P6_3/mmc$
 D_{6h}^4

No. 194

$P6_3/m 2/m 2/c$

$6/m m m$ Hexagonal



Origin at centre ($\bar{3}m1$)

Number of positions,
Wyckoff notation,
and point symmetry

Co-ordinates of equivalent positions

Conditions limiting
possible reflections

24	<i>l</i>	1	$x, y, z; \bar{y}, x-y, z; y-x, \bar{x}, z; \bar{y}, \bar{x}, z; x, x-y, z; y-x, y, z;$ $\bar{x}, \bar{y}, \bar{z}; y, y-x, \bar{z}; x-y, x, \bar{z}; y, x, \bar{z}; \bar{x}, y-x, \bar{z}; x-y, \bar{y}, \bar{z};$ $\bar{x}, \bar{y}, \frac{1}{2}+z; y, y-x, \frac{1}{2}+z; x-y, x, \frac{1}{2}+z;$ $x, y, \frac{1}{2}-z; \bar{y}, x-y, \frac{1}{2}-z; y-x, \bar{x}, \frac{1}{2}-z;$ $y, x, \frac{1}{2}+z; \bar{x}, y-x, \frac{1}{2}+z; x-y, \bar{y}, \frac{1}{2}+z;$ $\bar{y}, \bar{x}, \frac{1}{2}-z; x, x-y, \frac{1}{2}-z; y-x, y, \frac{1}{2}-z.$
----	----------	---	--

General:

hkil: No conditions
hh2hl: $l=2n$
hh0l: No conditions

12	<i>k</i>	<i>m</i>	$x, 2x, z; 2\bar{x}, \bar{x}, z; x, \bar{x}, z; \bar{x}, 2\bar{x}, \bar{z}; 2x, x, \bar{z}; \bar{x}, x, \bar{z};$ $\bar{x}, 2\bar{x}, \frac{1}{2}+z; 2x, x, \frac{1}{2}+z; \bar{x}, x, \frac{1}{2}+z;$ $x, 2x, \frac{1}{2}-z; 2\bar{x}, \bar{x}, \frac{1}{2}-z; x, \bar{x}, \frac{1}{2}-z.$
----	----------	----------	---

Special: as above, plus

no extra conditions

12	<i>j</i>	<i>m</i>	$x, y, \frac{1}{4}; \bar{y}, x-y, \frac{1}{4}; y-x, \bar{x}, \frac{1}{4}; \bar{y}, \bar{x}, \frac{1}{4}; x, x-y, \frac{1}{4}; y-x, y, \frac{1}{4};$ $\bar{x}, \bar{y}, \frac{3}{4}; y, y-x, \frac{3}{4}; x-y, x, \frac{3}{4}; y, x, \frac{3}{4}; \bar{x}, y-x, \frac{3}{4}; x-y, \bar{y}, \frac{3}{4}.$
----	----------	----------	--

12	<i>i</i>	2	$x, 0, 0; 0, x, 0; \bar{x}, \bar{x}, 0; x, 0, \frac{1}{2}; 0, x, \frac{1}{2}; \bar{x}, \bar{x}, \frac{1}{2};$ $\bar{x}, 0, 0; 0, \bar{x}, 0; x, x, 0; \bar{x}, 0, \frac{1}{2}; 0, \bar{x}, \frac{1}{2}; x, x, \frac{1}{2}.$
----	----------	---	--

hkil: $l=2n$

6	<i>h</i>	<i>mm</i>	$x, 2x, \frac{1}{4}; 2\bar{x}, \bar{x}, \frac{1}{4}; x, \bar{x}, \frac{1}{4}; \bar{x}, 2\bar{x}, \frac{3}{4}; 2x, x, \frac{3}{4}; \bar{x}, x, \frac{3}{4}.$
---	----------	-----------	---

no extra conditions

6	<i>g</i>	$2/m$	$\frac{1}{2}, 0, 0; 0, \frac{1}{2}, 0; \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0; \frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}; 0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}; \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}.$
---	----------	-------	---

hkil: $l=2n$

4	<i>f</i>	$3m$	$\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, z; \frac{2}{3}, \frac{1}{3}, \bar{z}; \frac{2}{3}, \frac{1}{3}, \frac{1}{2}+z; \frac{1}{3}, \frac{2}{3}, \frac{1}{2}-z.$
---	----------	------	---

hkil: If $h-k=3n$,
then $l=2n$

4	<i>e</i>	$3m$	$0, 0, z; 0, 0, \bar{z}; 0, 0, \frac{1}{2}+z; 0, 0, \frac{1}{2}-z.$
---	----------	------	---

hkil: $l=2n$

(continued on next page)

Hexagonal $6/m m m$ $P 6_3/m 2/m 2/c$

No. 194

 $P 6_3/m m c$ D_{6h}^4

(continued)

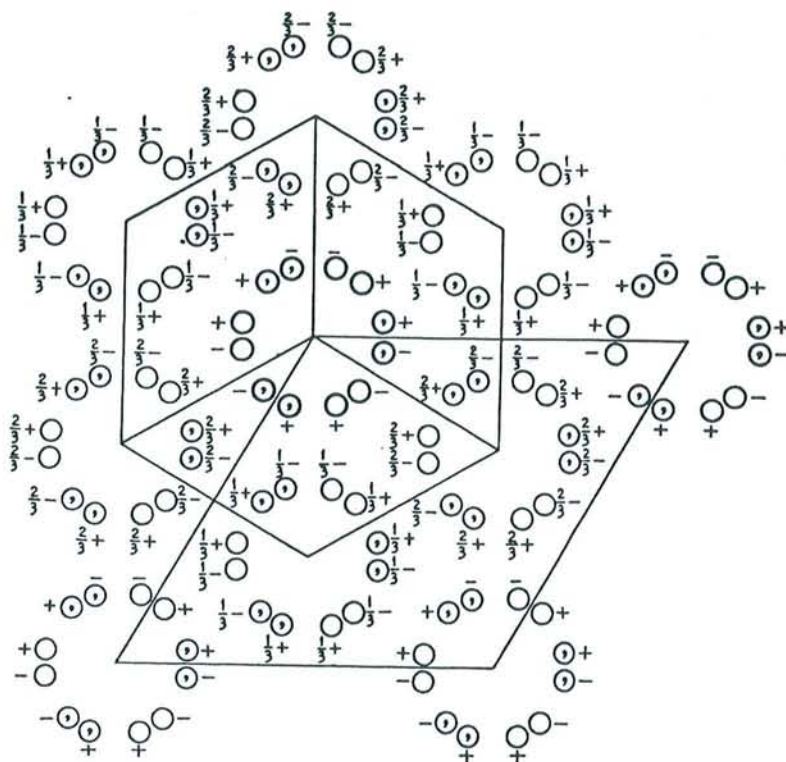
2	d	$\bar{3}m2$	$\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, \frac{3}{3}$; $\frac{2}{3}, \frac{1}{3}, \frac{1}{3}$.
2	c	$\bar{3}m2$	$\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, \frac{1}{3}$; $\frac{2}{3}, \frac{1}{3}, \frac{2}{3}$.
2	b	$\bar{3}m2$	$0, 0, \frac{1}{3}$; $0, 0, \frac{2}{3}$.
2	a	$\bar{3}m$	$0, 0, 0$; $0, 0, \frac{1}{3}$.

$$\left. \begin{array}{l} hkil: \text{ If } h-k=3n, \\ \text{ then } l=2n \end{array} \right\}$$

$$\left. \begin{array}{l} hkil: l=2n \end{array} \right\}$$


$R\bar{3}m$
 D_{3d}^5

No. 166

 $R\bar{3}2/m$ $\bar{3}m$ TrigonalOrigin at centre ($\bar{3}m$)Number of positions,
Wyckoff notation,
and point symmetry

Co-ordinates of equivalent positions

Conditions limiting
possible reflections

(1) RHOMBOHEDRAL AXES:

12	<i>i</i>	1	$x, y, z;$ $z, x, y;$ $y, z, x;$ $y, x, z;$ $z, y, x;$ $x, z, y;$ $\bar{x}, \bar{y}, \bar{z};$ $\bar{z}, \bar{x}, \bar{y};$ $\bar{y}, \bar{z}, \bar{x};$ $\bar{y}, \bar{x}, \bar{z};$ $\bar{z}, \bar{y}, \bar{x};$ $\bar{x}, \bar{z}, \bar{y}.$
6	<i>h</i>	<i>m</i>	$x, x, z;$ $x, z, x;$ $z, x, x;$ $\bar{x}, \bar{x}, \bar{z};$ $\bar{x}, \bar{z}, \bar{x};$ $\bar{z}, \bar{x}, \bar{x}.$
6	<i>g</i>	2	$x, \bar{x}, \frac{1}{2};$ $\bar{x}, \frac{1}{2}, x;$ $\frac{1}{2}, x, \bar{x};$ $\bar{x}, x, \frac{1}{2};$ $x, \frac{1}{2}, \bar{x};$ $\frac{1}{2}, \bar{x}, x.$
6	<i>f</i>	2	$x, \bar{x}, 0;$ $\bar{x}, 0, x;$ $0, x, \bar{x};$ $\bar{x}, x, 0;$ $x, 0, \bar{x};$ $0, \bar{x}, x.$
3	<i>e</i>	$2/m$	$0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2};$ $\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2};$ $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0.$
3	<i>d</i>	$2/m$	$\frac{1}{2}, 0, 0;$ $0, \frac{1}{2}, 0;$ $0, 0, \frac{1}{2}.$
2	<i>c</i>	$3m$	$x, x, x;$ $\bar{x}, \bar{x}, \bar{x}.$
1	<i>b</i>	$\bar{3}m$	$\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}.$
1	<i>a</i>	$\bar{3}m$	$0, 0, 0.$

General:

No conditions

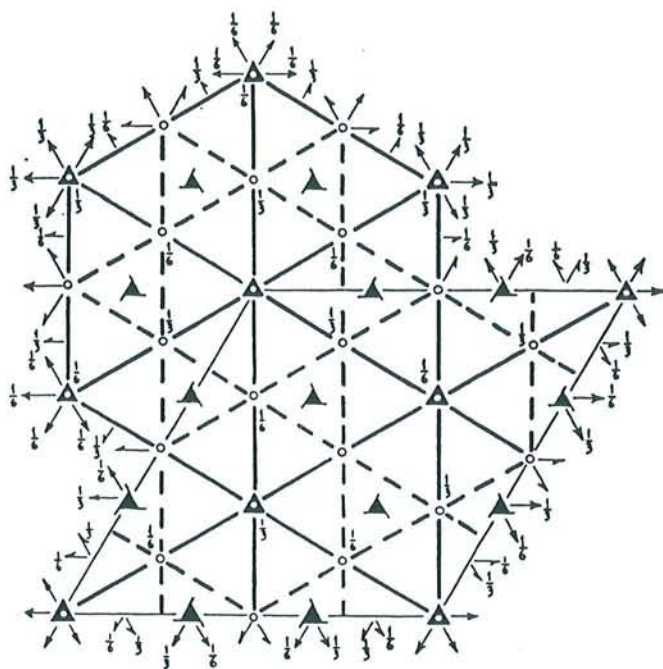
Special:

No conditions

(continued on next page)

Trigonal $\bar{3}m$ $R\bar{3}2/m$

No. 166

 $R\bar{3}m$
 D_{3d}^5
 (continued)
Origin at centre ($\bar{3}m$)Number of positions,
Wyckoff notation,
and point symmetry

Co-ordinates of equivalent positions

Conditions limiting
possible reflections

(2) HEXAGONAL AXES:

$$(0,0,0; \frac{1}{3}, \frac{2}{3}, \frac{2}{3}; \frac{2}{3}, \frac{1}{3}, \frac{1}{3}) +$$

General:

$$hkil: -h+k+l=3n$$

$$hh2hl: (l=3n)$$

$$hh0l: (h+l=3n)$$

Special: as above only

36	<i>i</i>	1	$x, y, z;$ $\bar{x}, \bar{y}, \bar{z};$ $\bar{y}, \bar{x}, z;$ $y, x, \bar{z};$	$\bar{y}, x-y, z;$ $y, y-x, \bar{z};$ $x, x-y, z;$ $\bar{x}, y-x, \bar{z};$	$y-x, \bar{x}, z;$ $x-y, x, \bar{z};$ $y-x, y, z;$ $x-y, \bar{y}, \bar{z};$
18	<i>h</i>	<i>m</i>	$x, \bar{x}, z;$ $\bar{x}, x, \bar{z};$	$x, 2x, z;$ $\bar{x}, 2\bar{x}, \bar{z};$	$2\bar{x}, \bar{x}, z;$ $2x, x, \bar{z};$
18	<i>g</i>	2	$x, 0, \frac{1}{2};$ $\bar{x}, 0, \frac{1}{2};$	$0, x, \frac{1}{2};$ $\bar{x}, \bar{x}, \frac{1}{2};$	$\bar{x}, 0, \frac{1}{2};$ $0, \bar{x}, \frac{1}{2};$ $x, x, \frac{1}{2};$
18	<i>f</i>	2	$x, 0, 0;$ $\bar{x}, 0, 0;$	$0, x, 0;$ $\bar{x}, \bar{x}, 0;$	$\bar{x}, 0, 0;$ $0, \bar{x}, 0;$ $x, x, 0;$
9	<i>e</i>	$2/m$	$\frac{1}{2}, 0, 0;$ $\frac{1}{2}, 0, 0;$	$0, \frac{1}{2}, 0;$ $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0;$	
9	<i>d</i>	$2/m$	$\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2};$ $\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2};$	$0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2};$ $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2};$	
6	<i>c</i>	$3m$	$0, 0, z;$ $0, 0, \bar{z};$		
3	<i>b</i>	$\bar{3}m$	$0, 0, \frac{1}{2};$		
3	<i>a</i>	$\bar{3}m$	$0, 0, 0;$		

$Fddd$
 D_{2h}^{24}

No. 70

 $F 2/d 2/d 2/d$ $m m m$ OrthorhombicDiagrams as on previous page but with origin shifted to $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$ Origin at $\bar{1}$, at $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$ from 222 (compare previous page for alternative origin)Number of positions,
Wyckoff notation
and point symmetry

Co-ordinates of equivalent positions

Conditions limiting
possible reflections $(0,0,0; 0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}; \frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}; \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)+$

General:

hkl : $h \div k, k \div l, (l \div h) = 2n$
 $0kl$: $k \div l = 4n; (k, l = 2n)$
 $h0l$: $l - h = 4n; (l, h = 2n)$
 $hk0$: $h + k = 4n; (h, k = 2n)$
 $h00$: $(h = 4n)$
 $0k0$: $(k = 4n)$
 $00l$: $(l = 4n)$

Special: as above, plus

16	g	2	$\frac{1}{8}, \frac{1}{8}, z; \frac{1}{8}, \frac{1}{8}, \frac{1}{4} - z; \frac{7}{8}, \frac{7}{8}, \bar{z}; \frac{7}{8}, \frac{7}{8}, \frac{3}{4} + z.$
16	f	2	$\frac{1}{8}, y, \frac{1}{8}; \frac{1}{8}, \frac{1}{4} - y, \frac{1}{8}; \frac{7}{8}, \bar{y}, \frac{7}{8}; \frac{7}{8}, \frac{3}{4} + y, \frac{7}{8}.$
16	e	2	$x, \frac{1}{8}, \frac{1}{8}; \frac{1}{4} - x, \frac{1}{8}, \frac{1}{8}; \bar{x}, \frac{7}{8}, \frac{7}{8}; \frac{3}{4} + x, \frac{7}{8}, \frac{7}{8}.$
16	d	$\bar{1}$	$\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}; \frac{1}{2}, \frac{3}{4}, \frac{3}{4}; \frac{3}{4}, \frac{1}{2}, \frac{3}{4}; \frac{3}{4}, \frac{3}{4}, \frac{1}{2}.$
16	c	$\bar{1}$	$0, 0, 0; 0, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}; \frac{1}{4}, 0, \frac{1}{4}; \frac{1}{4}, \frac{1}{4}, 0.$
8	b	222	$\frac{1}{8}, \frac{1}{8}, \frac{3}{8}; \frac{7}{8}, \frac{7}{8}, \frac{3}{8}.$
8	a	222	$\frac{1}{8}, \frac{1}{8}, \frac{1}{8}; \frac{7}{8}, \frac{7}{8}, \frac{7}{8}.$

 hkl : $h + k + l = 2n + 1$ or $4n$

hkl : $h, k, l = 2n + 1$ or $4n$
 or $4n \div 2$
 not mixed

 hkl : $h + k + l = 2n + 1$ or $4n$

Symmetry of special projections

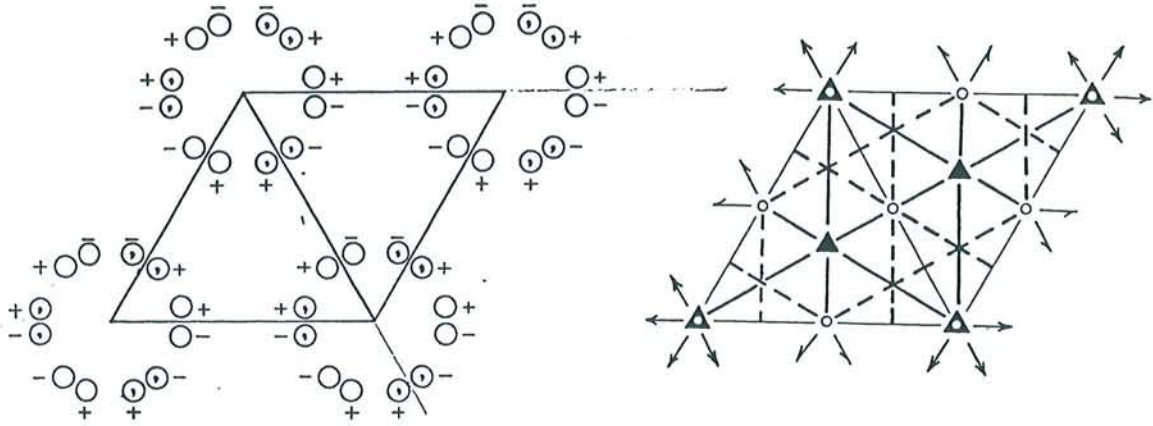
 $(001) cmm; a' = a/2, b' = b/2$ $(100) cmm; b' = b/2, c' = c/2$ $(010) cmm; c' = c/2, a' = a/2$

$P\bar{3}m1$
 D_{3d}^3

No. 164

$P\bar{3}2/m1$

$\bar{3}m1$ Trigonal



Origin at centre ($\bar{3}m1$)

Number of positions,
Wyckoff notation,
and point symmetry

Co-ordinates of equivalent positions

Conditions limiting
possible reflections

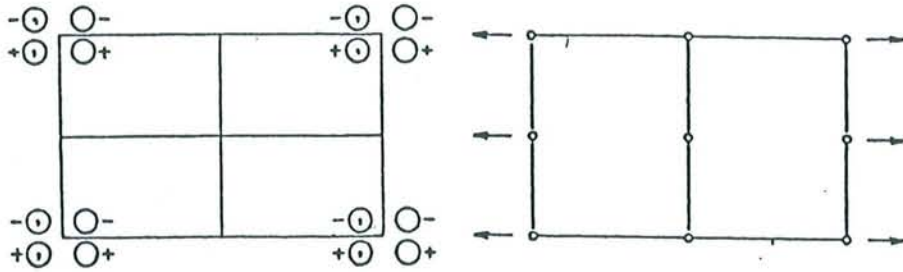
			General:			
			No conditions			
12	<i>j</i>	1	$x, y, z;$ $\bar{x}, \bar{y}, \bar{z};$ $\bar{y}, \bar{x}, z;$ $y, x, \bar{z};$	$\bar{y}, x - y, z;$ $y, y - x, \bar{z};$ $x, x - y, z;$ $\bar{x}, y - x, \bar{z};$	$y - x, \bar{x}, z;$ $x - y, x, \bar{z};$ $y - x, y, z;$ $x - y, \bar{y}, \bar{z};$	
6	<i>i</i>	<i>m</i>	$x, \bar{x}, z;$ $\bar{x}, x, \bar{z};$	$x, 2x, z;$ $\bar{x}, 2\bar{x}, \bar{z};$	$2\bar{x}, \bar{x}, z;$ $2x, x, \bar{z};$	
6	<i>h</i>	2	$x, 0, \frac{1}{2};$ $\bar{x}, 0, \frac{1}{2};$	$0, x, \frac{1}{2};$ $\bar{x}, \bar{x}, \frac{1}{2};$	$\bar{x}, 0, \frac{1}{2};$ $0, \bar{x}, \frac{1}{2};$	$x, x, \frac{1}{2};$
6	<i>g</i>	2	$x, 0, 0;$ $0, x, 0;$	$\bar{x}, \bar{x}, 0;$ $\bar{x}, 0, 0;$	$0, \bar{x}, 0;$ $0, 0, \bar{x};$	$x, x, 0;$
3	<i>f</i>	$2/m$	$\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2};$ $0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2};$	$\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2};$		
3	<i>e</i>	$2/m$	$\frac{1}{2}, 0, 0;$ $0, \frac{1}{2}, 0;$	$\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0;$		
2	<i>d</i>	$3m$	$\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, z;$ $\frac{2}{3}, \frac{1}{3}, \bar{z};$			
2	<i>c</i>	$3m$	$0, 0, z;$ $0, 0, \bar{z};$			
1	<i>b</i>	$\bar{3}m$	$0, 0, \frac{1}{2};$			
1	<i>a</i>	$\bar{3}m$	$0, 0, 0;$			
			Special:			
			No conditions			

Monoclinic $2/m$

$P 1 2/m 1$

No. 10

$P 2/m$
 C_{2h}^1



Origin at centre ($2/m$); unique axis b

2ND SETTING

Number of positions,
Wyckoff notation,
and point symmetry

Co-ordinates of equivalent positions

Conditions limiting
possible reflections

4 o 1 $x, y, z; \bar{x}, \bar{y}, z; \bar{x}, y, \bar{z}; x, \bar{y}, \bar{z}.$

General:

No conditions

2 n m $x, \frac{1}{2}, z; \bar{x}, \frac{1}{2}, \bar{z}.$

Special:

No conditions

2 m m $x, 0, z; \bar{x}, 0, \bar{z}.$

2 l 2 $\frac{1}{2}, y, \frac{1}{2}; \frac{1}{2}, \bar{y}, \frac{1}{2}.$

2 k 2 $0, y, \frac{1}{2}; 0, \bar{y}, \frac{1}{2}.$

2 j 2 $\frac{1}{2}, y, 0; \frac{1}{2}, \bar{y}, 0.$

2 i 2 $0, y, 0; 0, \bar{y}, 0.$

1 h $2/m$ $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}.$

1 g $2/m$ $\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}.$

1 f $2/m$ $0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}.$

1 e $2/m$ $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0.$

1 d $2/m$ $\frac{1}{2}, 0, 0.$

1 c $2/m$ $0, 0, \frac{1}{2}.$

1 b $2/m$ $0, \frac{1}{2}, 0.$

1 a $2/m$ $0, 0, 0.$

Symmetry of special projections

(001) $pm\bar{m}$; $a' = a, b' = b$

(100) $pm\bar{m}$; $b' = b, c' = c$

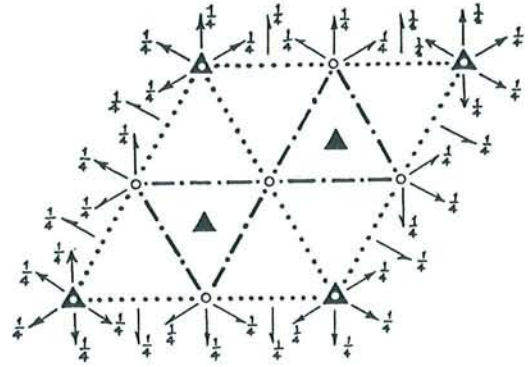
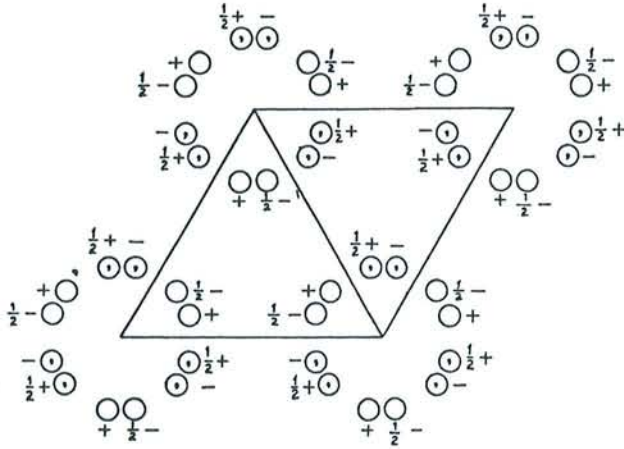
(010) $p2$; $c' = c, a' = a$

Trigonal $\bar{3} 1 m$

$P \bar{3} 1 2/c$

No. 163

$P\bar{3}1c$
 D_{3d}^2



Origin at centre ($\bar{3}$)

Number of positions,
Wyckoff notation,
and point symmetry

Co-ordinates of equivalent positions

Conditions limiting
possible reflections

Number of positions, Wyckoff notation, and point symmetry			Co-ordinates of equivalent positions	Conditions limiting possible reflections
12	<i>i</i>	1	$x, y, z;$ $\bar{y}, x - y, z;$ $y - x, \bar{x}, z;$ $\bar{x}, \bar{y}, \bar{z};$ $y, y - x, \bar{z};$ $x - y, x, \bar{z};$ $y, x, \frac{1}{2} + z;$ $\bar{x}, y - x, \frac{1}{2} + z;$ $x - y, \bar{y}, \frac{1}{2} + z;$ $\bar{y}, \bar{x}, \frac{1}{2} - z;$ $x, x - y, \frac{1}{2} - z;$ $y - x, y, \frac{1}{2} - z.$	General: <i>hkil</i> : No conditions <i>hh2hl</i> : $l = 2n$ <i>hhl0l</i> : No conditions
6	<i>h</i>	2	$x, \bar{x}, \frac{1}{4};$ $x, 2x, \frac{1}{4};$ $2\bar{x}, \bar{x}, \frac{1}{4};$ $\bar{x}, x, \frac{3}{4};$ $\bar{x}, 2\bar{x}, \frac{3}{4};$ $2x, x, \frac{3}{4}.$	Special: as above, plus no extra conditions
6	<i>g</i>	$\bar{1}$	$\frac{1}{2}, 0, 0;$ $0, \frac{1}{2}, 0;$ $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0;$ $\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2};$ $0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2};$ $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}.$	<i>hkil</i> : $l = 2n$
4	<i>f</i>	3	$\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, z;$ $\frac{2}{3}, \frac{1}{3}, \bar{z};$ $\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, \frac{1}{2} - z;$ $\frac{2}{3}, \frac{1}{3}, \frac{1}{2} + z.$	<i>hkil</i> : If $h - k = 3n$, then $l = 2n$
4	<i>e</i>	3	$0, 0, z;$ $0, 0, \bar{z};$ $0, 0, \frac{1}{2} + z;$ $0, 0, \frac{1}{2} - z.$	<i>hkil</i> : $l = 2n$
2	<i>d</i>	32	$\frac{2}{3}, \frac{1}{3}, \frac{1}{4};$ $\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, \frac{3}{4}.$	} <i>hkil</i> : If $h - k = 3n$, then $l = 2n$
2	<i>c</i>	32	$\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, \frac{1}{4};$ $\frac{2}{3}, \frac{1}{3}, \frac{3}{4}.$	
2	<i>b</i>	$\bar{3}$	$0, 0, 0;$ $0, 0, \frac{1}{2}.$	} <i>hkil</i> : $l = 2n$
2	<i>a</i>	32	$0, 0, \frac{1}{4};$ $0, 0, \frac{3}{4}.$	

Références bibliographiques

- [1] M. Bernard : "Cours de Chimie minérale", Dunod, (1990), 250
- [2] Kennigott : *Sitzungsb. Ak. Wien*, 13, (1854), 469
- [3] P. P. Ewald : *Sitzungsb. Ak. Münch.*, (1914), 325
- [4] P. Debye und P. Scherrer : *Physik. Z.*, 18, (1917), 294
- [5] Hull : *Phys. Rev.*, Série II, 10, (1917), 692
- [6] O. Hassel und H. Mark : *Z. für Phys.*, 25, (1924), 317
- [7] J. D. Bernal : *Proc. Roy. Soc. London*, A106, (1924), 749
- [8] C. Mauguin : *Bull. Soc. Franç. Min.*, 49, (1926), 32
- [9] H. Lipson and A. R. Stokes : *Proc. Roy. Soc. London*, 181, (1943), 101
- [10] Groupe Français d'Etude des Carbones : "les carbones", Masson et Cie, (1965), 132
- [11] N. Daumas et A. Hérold : *C. R. Acad. Sc. Paris*, 268, (1969), 373
- [12] K. Fredenhagen und G. Cadenbach : *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 158, (1926), 249
- [13] A. Schleede und M. Wellmann : *Z. Phys. Chem.*, B18, (1932), 1
- [14] A. Hérold : *C. R. Acad. Sc. Paris*, 232, (1951), 838
- [15] A. Hérold : *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1955), 999
- [16] W. Rüdorff und E. Schulze : *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 277, (1954), 156
- [17] G. M. Wolten : *N. A. A., S. R.*, (1960), 4545
- [18] P. Lagrange, D. Guérard et A. Hérold : *Ann. Chim. Fr.*, 3, (1978), 143
- [19] L. Quarterman and W. Primak : *J. Amer. Chem. Soc.*, 74, (1952), 806
- [20] D. Billaud, B. Carton, A. Métrot et A. Hérold : *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 7-8, (1973), 2259
- [21] J. E. Fischer and H. J. Kim : *Synth. Met.*, 12, (1985), 137
- [22] V. V. Avdeev, V. A. Nalimova and K. N. Semenenko : *High Pressure Research*, 6, (1990), 11
- [23] V. A. Nalimova, V. V. Avdeev and K. N. Semenenko : *Synth. Met.*, 40, (1991), 267
- [24] V. A. Nalimova, V. V. Avdeev and K. N. Semenenko : *Mat. Sc. Forum*, 91-93, (1992), 11
- [25] M. El Makrini, P. Lagrange, D. Guérard et A. Hérold : *C. R. Acad. Sc. Paris*, 288, (1979), 303
- [26] M. El Makrini, P. Lagrange, D. Guérard and A. Hérold : *Carbon*, 18, (1980), 211

- [27] P. Lagrange, M. El Makrini, D. Guérard and A. Hérold : *Physica*, 99B, (1980), 473
- [28] P. Lagrange, B. Outti, J. Assouik and J. Clément : *Mat. Sc. Forum*, 91-93, (1992), 295
- [29] B. Outti, J. Clément, C. Hérold et P. Lagrange : *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 244, (1994), 281
- [30] P. Lagrange, A. Bendriss-Rerhrhaye, J. F. Marêché and E. McRae : *Synth. Met.*, 12, (1985), 201
- [31] P. Lagrange and A. Bendriss-Rerhrhaye : *Carbon*, 26, (1988), 283
- [32] J. Assouik and P. Lagrange : *Mat. Sc. Forum*, 91-93, (1992), 313
- [33] A. Essaddek et P. Lagrange : *C. R. Acad. Sc. Paris*, 306, (1988), 1077
- [34] D. Guérard and C. Takoudjou : *Synth. Met.*, 7, (1983), 43
- [35] M. El Gadi, C. Hérold et P. Lagrange : *C. R. Acad. Sc. Paris*, série II, 316, (1993), 763
- [36] M. El Gadi, C. Hérold and P. Lagrange : *Carbon*, 32, (1994), 749
- [37] P. Lagrange, C. Hérold, V. A. Nalimova, D. E. Sklovsky and D. Guérard : *J. Phys. Chem. Solids*, 57, (1996), 707
- [38] V. Z. Mordkovich, Y. Ohki, S. Yoshimura, S. Hino, T. Yamashita and T. Enoki : *Synth. Met.*, 68, (1994), 79
- [39] V. Z. Mordkovich, M. Baxendale, Y. Ohki, S. Yoshimura, T. Yamashita and T. Enoki : *J. Phys. Chem. Solids*, 57, (1996), 821
- [40] F. Goutfer-Wurmser, C. Hérold and P. Lagrange : *Carbon*, 33, (1995), 1657
- [41] M. Bagouin, D. Guérard et A. Hérold : *C. R. Acad. Sc. Paris*, 262, (1966), 557
- [42] L. Hackspill : *C. R. Acad. Sc. Paris*, 141, (1905), 106
- [43] A. Essaddek : Thèse d'Université, Nancy, 1989
- [44] D. Guérard and P. Lagrange : *Carbon*, 22, (1984), 579
- [45] M. Lelaurain, F. X. Henry, J. P. Roux et G. Medjahdi : *J. Phys. IV, Colloque C4, Supplément au Journal de Physique III*, 6, (1996), 907
- [46] L. Pietronero and S. Strässler : *Phys. Rev.*, 47, (1981), 593
- [47] A. Hérold, M. Lelaurain, J. F. Marêché et E. McRae : *C. R. Acad. Sc. Paris*, série IIb, 321, (1995), 61
- [48] C. Hérold, F. Goutfer-Wurmser, J. F. Marêché and P. Lagrange : *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, (1997), sous presse
- [49] M. Lelaurain, J. F. Marêché, A. Hérold et F. Rousseaux : *J. Chim. Phys.*, 81, (1984), 857
- [50] I. L. Spain : *Carbon*, 8, (1973), 1
- [51] J. E. Fischer : *Physica*, 99 B, (1980), 324
- [52] E. McRae and J. F. Marêché : *J. Mater. Res.*, 3, (1988), 75

- [53] L. C. Blackmann, J. F. Matthews and A. R. Ubbelhode : *Proc. Roy. Soc. London*, A258, (1960), 329
- [54] A. R. Ubbelhode : *Carbon*, 10, (1972), 201
- [55] P. J. Flanders and S. Shtrikman : *Rev. Sci. Instrum.*, 51, (1980), 617
- [56] E. R. Falardeau, G. M. T. Foley, C. Zeller and F. L. Vogel : *J. C. S. Chem. Comm.*, (1977), 389
- [57] E. McRae, J. F. Marêché and A. Hérold : *J. Phys. E : Sc. Instrum*, 13, (1980), 241
- [58] N. Ganguli and K. S. Krishnan : *Proc. Roy. Soc. London*, A117, (1941), 168
- [59] E. Poquet, N. Lumbroso, J. Hoarau, A. Marchand, A. Pacault et D. E. Soule : *J. Chim. Phys.*, 57, (1960), 866
- [60] A. Maaroufi, S. Flandrois, C. Coulon and J. C. Rouillon : *J. Phys. Chem. Solids*, 43, (1982), 1103
- [61] J. W. Mc Clure : *Phys. Rev. Lett.*, 119, (1960), 606
- [62] A. Maaroufi, S. Flandrois and D. Guérard : *J. Chim. Phys.*, 84, (1987), 1443
- [63] F. J. Disalvo, S. A. Safran, R. C. Haddon, J. V. Waszczak and J. E. Fischer : *Phys. Rev. B*, 20, (1979), 4883
- [64] T. Yamashita, V. Z. Mordkovich, Y. Murakami, H. Suematsu and T. Enoki : *J. Phys. Chem. Solids*, 57, (1996), 765





Madame **GOUTFER** Frédérique

DOCTORAT de l'**UNIVERSITE HENRI POINCARÉ, NANCY-I**
en **PHYSIQUE & CHIMIE DE LA MATIERE & DES MATERIAUX**

VU, APPROUVÉ ET PERMIS D'IMPRIMER

Nancy, le 28.01.98. n° 4

Le Président de l'Université



Par action sur le graphite de potassium liquide associé au soufre ou au sélénium, quatre composés graphite-potassium-soufre et sept composés graphite-potassium-sélénium ont pu être synthétisés. Ces composés, de couleur pourpre et de premier stade, se distinguent les uns des autres par leur composition chimique, l'épaisseur de leurs feuillets insérés et leur organisation cristalline.

L'étude structurale par diffraction des rayons X a permis de résoudre entièrement la structure de deux composés, l'un contenant du soufre, noté β , et l'autre contenant du sélénium, noté γ . Il a été montré que, dans chaque intervalle graphitique, les feuillets insérés sont constitués de deux plans de potassium encadrant un plan central de l'élément chalcogène. Les formules chimiques de ces deux composés sont proches de $KC_3S_{0,25}$ et de $KC_3Se_{0,15}$. L'examen des réflexions $hk0$ et hkl indique que le composé soufré de type β cristallise dans l'hémiédrie centrée du système hexagonal de groupe d'espace $P\bar{3}m1$ et que le composé sélénié de type γ cristallise dans l'hémiédrie centrée du système hexagonal de groupe d'espace $P\bar{3}1c$. Dans le cas du composé graphite-potassium-soufre de type β , il apparaît parfois un phénomène de surstructure, dû à un ordonnancement particulier des atomes de soufre, qui conduit à le décrire dans un système cristallin identique au composé graphite-potassium-sélénium de type γ . Nous avons par ailleurs montré que le feuillet inséré tricouche peut être considéré comme une tranche ionique convenablement découpée dans le sulfure ou le séléniure de potassium libre.

Des mesures de résistivité électrique d'une part et de susceptibilité magnétique d'autre part ont permis de mettre en évidence, sur le plan électronique, un comportement classique pour ces ternaires, qui présentent en effet des propriétés analogues à celles des autres composés d'insertion graphite-donneurs d'électrons : forte anisotropie de conductibilité électrique, comportement de type métallique, anisotropie paramagnétique de la susceptibilité.

Mots clefs : graphite, insertion, potassium, soufre, sélénium, diffraction des rayons X, résistivité électrique, susceptibilité magnétique