

Intercalation d'alliages or-potassium et calcium-lithium dans des structures carbonées de basse dimensionnalité

Mélissa Fauchard

▶ **To cite this version:**

Mélissa Fauchard. Intercalation d'alliages or-potassium et calcium-lithium dans des structures carbonées de basse dimensionnalité. Autre. Université de Lorraine, 2014. Français. NNT : 2014LORR0140 . tel-01750995

HAL Id: tel-01750995
https://hal.univ-lorraine.fr/tel-01750995

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

UNIVERSITÉ DE LORRAINE

Ecole doctorale EMMA

THÈSE

Pour l'obtention du titre de :

DOCTEUR de L'UNIVERSITÉ DE LORRAINE

Spécialité : Chimie des matériaux

Présentée par :

FAUCHARD Mélissa

Intercalation d'alliages or-potassium et calcium-lithium dans des structures carbonées de basse dimensionnalité

Thèse soutenue publiquement le 10 octobre 2014 à Nancy devant le jury composé de :

M. Marc Dubois	Professeur, ICCF, Université Blaise Pascal	Rapporteur
M. Raphaël Janot	Chargé de Recherche CNRS, LRCS, Université de Picardie Jules Verne	Rapporteur
M. Pascal Berger	Chargé de Recherche CNRS, LEEL Saclay	Examinateur
M. Nicolas Emery	Chargé de Recherche CNRS, ICMPE, Université Paris Est Créteil	Examinateur
M. Philippe Lagrange	Professeur, IJL, Université de Lorraine	Examinateur
M. Christian Ruby	Professeur, LCPME, Université de Lorraine	Examinateur
Mme Claire Hérold	Directeur de Recherche CNRS, IJL, Université de Lorraine	Directeur de thèse
M. Sébastien Cahen	Maître de Conférences, IJL, Université de Lorraine	Co-directeur de thèse

Institut Jean Lamour – UMR 7198 – CNRS – Université de Lorraine
Département CP2S – Equipe 205
Faculté des Sciences et Technologies – Campus Victor Grignard – BP 70239
54506 Vandœuvre-lès-Nancy Cedex

Université de Lorraine – Pôle M4 : matière, matériaux, métallurgie, mécanique

Remerciements

Cette thèse a été réalisée au sein de l'équipe matériaux carbonés du département Chimie et Physique des Solides et des Surfaces de l'Institut Jean Lamour, à l'université de Lorraine, sous la direction de Madame Claire Hérold et Monsieur Sébastien Cahen.

Je tiens à exprimer ma profonde gratitude à Madame Claire HEROLD, directeur de recherche au CNRS et responsable de l'équipe matériaux carbonés pour avoir partagé « son intercalation ». Sa convivialité, ses conseils, sa disponibilité et sa grande connaissance des composés d'intercalation ont contribué au bon déroulement de ce travail.

Ma reconnaissance s'adresse à Monsieur Sébastien CAHEN, maître de conférences à l'Université de Lorraine et vétéran du F.C. Champignol pour sa bonne humeur, son encadrement, son soutien et ses références musicales et cinématographiques. Je le remercie de m'avoir guidée tout au long de ce travail et d'avoir égayé le quotidien au sein de l'équipe surtout lors de la rédaction.

Je tiens à remercier Monsieur Philippe LAGRANGE, Professeur à l'Ecole Européenne d'Ingenieurs en Génie des Matériaux, pour l'intérêt qu'il a accordé à ce travail, pour ces remarques et conseils. Je le remercie d'avoir accepté de participer au jury.

Je remercie Monsieur Marc DUBOIS et Monsieur Raphaël JANOT qui ont accepté d'être les rapporteurs de ce travail.

Mes remerciements vont à Monsieur Pascal BERGER, Chargé de Recherche au CNRS au Laboratoire d'Etude des Eléments Légers à Saclay pour m'avoir initié à la technique d'analyse par faisceau d'ions, pour avoir répondu à toutes mes questions et avoir suivi le dépouillement des données. Je le remercie d'avoir examiné ce travail.

Je remercie également Monsieur Nicolas EMERY et Monsieur Christian RUBY pour avoir accepté de participer au jury.

Je tiens à remercier également Monsieur Stéphane MATHIEU, maître de conférences à l'Institut Jean Lamour, mon directeur de monitorat ainsi que tous les permanents, Solène FLEUTOT, Sébastien FONTANA, Carine PETIT-JEAN, Anne VERNIERE avec qui j'ai pu encadrer des séances de travaux pratiques.

Mes remerciements s'adressent à Monsieur Jean-François MARECHE Chargé de Recherche au CNRS pour ces montages utilisés au cours de ma thèse, ses conseils, sa disponibilité, ses connaissances.

Je remercie Monsieur Ghouti MEDJAHDI pour son aide, ses conseils et le temps passé dans les mesures radiocristallographiques. Je remercie également toutes les personnes qui ont participé à ce travail, Pascal BOULET, Olivier Ferry, Bernard MALAMAN Lionel ARANDA, Léo PORTEBOIS, Sylvie MIGOT-CHOUX, Jaafar GHANBAJA, Christine BELLOUARD.

Merci également à Monsieur Rémi DEDRYVERE et Madame Delphine FLAHAUT de l'Institut des Sciences Analytiques et de Physico-Chimie pour l'Environnement et les Matériaux de Pau.

Mes remerciements vont également à Monsieur Masayuki KAWAGUCHI et son équipe pour m'avoir permis d'étudier un autre matériau.

Que soient remerciés Madame Anne VERNIERE et Monsieur Pierrick LEMOINE avec qui j'ai fait mon premier stage en laboratoire et qui ont contribué à ma décision de faire une thèse en chimie du solide.

Un grand merci à Antoine MARION pour avoir amélioré le logiciel qui m'a permis d'étudier l'arrangement structural des composés synthétisés au cours de ce travail.

Merci également aux stagiaires Pierre Venturini et Camille Thevenot ainsi qu'à tous les membres de l'ex LCSM.

Merci également à ma famille et à mes amis, à ceux qui ont la chance ou la mal chance de réaliser la même expérience et qui ont pu me supporter ou me distraire pendant la rédaction.

Je tiens enfin à remercier tous les membres du laboratoire ayant, d'une manière, ou d'une autre, participés au bon déroulement de ce travail.

SOMMAIRE

INTRODUCTION GENERALE..... 10

CHAPITRE 1 : 14

GENERALITES SUR LES COMPOSES D'INTERCALATION DU GRAPHITE AVEC DES DONNEURS D'ELECTRONS 14

1. Le graphite 16
1.1 Le graphite α 16
1.2 Le graphite β 17

2. Le phénomène d'intercalation dans le graphite..... 18

3. Les composés binaires graphite-métal..... 21
3.1 Réaction des métaux alcalins avec le graphite 21
3.2 Composés binaires avec les alcalino-terreux et les lanthanoïdes 25

4. Les composés ternaires graphite-métal-tiers élément 27
4.1 Composés ternaires associant un métal alcalin à un tiers-élément fortement électropositif 28
4.1.1 Association de deux métaux alcalins 28
4.1.2 Cas particulier des composés ternaires associant le lithium à un tiers-élément fortement électropositif 28
4.2 Composés ternaires associant un métal alcalin à un tiers-élément fortement électronégatif 30
4.3 Composés ternaires associant un métal alcalin à un tiers-élément moyennement électronégatif 32

CHAPITRE 2 : 36

SYNTHESE EN MILIEU ALLIAGE FONDU OR-POTASSIUM 36

1. Introduction 38
1.1 Originalité de l'or 38
1.2 Intercalation de l'or 40
1.2.1 Sous forme d'accepteur d'électrons 40
1.2.2 Sous forme de donneur d'électrons 42

2. Description de la méthode de synthèse solide-liquide en milieu alliage fondu..... 43

3. Exploration du système graphite-potassium-or 46
3.1 Description des composés obtenus 47
3.1.1 Composé γ 47
3.1.2 Composé β..... 48
3.1.3 Composé α 49
3.2 Influence des paramètres de réaction sur la nature des échantillons obtenus..... 52

3.2.1 Influence de la composition de l'alliage réactionnel 53
3.2.2 Influence de la température de réaction 53
3.2.3 Influence de la durée de réaction 54

4. Mécanisme de formation et stabilité à l'air du composé γ 55
4.1 Mécanisme de formation du composé γ 55
4.2 Stabilité à l'air du composé γ 62

5. Etude exploratoire du système graphite-lithium-or 63

6. Conclusion 66

CHAPITRE 3 : 68

DETERMINATION DE LA COMPOSITION CHIMIQUE DES COMPOSES DU SYSTEME GRAPHITE-POTASSIUM-OR 68

1. Analyse par microscopie électronique à balayage 70

2. Observation d'échantillon par tomographie X 72

3. Analyse par faisceau d'ions 74
3.1 Principe et interactions mises en jeu 74
3.1.1 Interactions électroniques : méthode PIXE 75
3.1.2 Interactions nucléaires 76
3.2. Expériences 81
3.3. Présentation des techniques d'analyse utilisées 84
3.3.1 La technique RBS ou PES 84
3.3.2 La technique NRA 88
3.4. Méthode de dépouillement des spectres 89
3.4.1 Logiciel Rismin 89
3.4.2 Simulation des spectres avec SimNRA© 90
3.5 Résultats 90
3.5.1 Etude du composé γ 91
3.5.2 Etude du composé α 96
3.6. Microsonde nucléaire, une technique non destructive. 103

4. Etude du composé γ par spectroscopie de photoémission X 104

5. Conclusion 108

CHAPITRE 4 : 110

ETUDE STRUCTURALE DES COMPOSES GRAPHITE-POTASSIUM-OR 110

1. Commensurabilité bidimensionnelle : influence des feuillets de graphène sur la symétrie de l'insérat 112
1.1 Description du modèle 2D 112
1.2 Cas des mailles rectangulaires 115
1.3 Cas des mailles hexagonales 116

1.4 Cas des mailles obliques 117

2. Etude structurale de la phase γ 119
2.1 Arrangement structural le long de l'axe ***c*** 119
2.2 Organisations bidimensionnelle et tridimensionnelle 123

3. Etude de l'arrangement structural le long de l'axe *c* des phases β et α 129
3.1 Phase β 129
3.2 Phase α 132

4. Analogies avec le système graphite-potassium-thallium 137
4.1 Comparaison structurale 137
4.2 Comparaison des propriétés physiques 141

5. Conclusion 142

CHAPITRE 5 : 144

PREMIERS TRAVAUX SUR L'INTERCALATION DANS LE MATERIAU HOTE B-C-N EN MILIEU ALLIAGE FONDU 144

1. Généralités sur les matériaux apparentés au graphite 146

2. B-C-N, une nouvelle structure hôte lamellaire 151
2.1 Données bibliographiques sur le composé B-C-N 151
2.1.1 Synthèse des matériaux 151
2.1.2 Caractéristiques structurales 152
2.1.3 Intercalation dans B-C-N 155
2.2 Etude structurale 156
2.3 Détermination de la formule chimique par analyse par faisceau d'ions 157

3. Intercalation en milieu alliage fondu 162
3.1 Le système graphite-lithium-calcium 162
3.2 Action d'un alliage Ca-Li sur B-C-N 163
3.2.1 Caractérisation des échantillons par diffraction des rayons X 164
3.2.2. Etude de la réactivité des échantillons vis-à-vis de l'air et de l'eau 166
3.2.3 Etude par microscopies électroniques 168
3.2.4 Détermination de la composition chimique par microsonde nucléaire 172

4. Recherche de propriétés supraconductrices 175

5. Conclusion 176

CONCLUSION GENERALE 178

ANNEXES 182

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES 204

Introduction générale

Après la découverte en 1926 par Fredenhagen et Cadenbach des premiers composés d'intercalation du graphite (CIG) avec les métaux, obtenus par action directe de la vapeur d'un métal alcalin sur le graphite, de nombreux autres composés binaires et ternaires aux propriétés physico-chimiques remarquables ont été synthétisés. Parmi ceux-ci, on citera le composé LiC_6 mis en évidence par A. Hérold en 1955, dont la structure a été entièrement résolue en 1978. C'est finalement en 1991 que ce matériau a trouvé son écho en tant que matériau d'électrode négative dans les batteries Li-ion commercialisées par Sony et aujourd'hui au cœur de nombreux dispositifs électroniques portatifs. Un autre exemple de CIG utilisé dans les technologies modernes est CsC_8. Dans ce cas, c'est l'attractivité des atomes de césium vis-à-vis du graphite qui ont conduit les chercheurs à utiliser ce matériau comme piège dans les horloges atomiques à jet de césium telles que celles fonctionnant aujourd'hui dans le système de GPS européen Galiléo. Un dernier exemple remarquable est le composé CaC_6 synthétisé au laboratoire par voie solide-liquide en milieu alliage fondu à base de lithium. Ce composé, qui présente un comportement supraconducteur en-dessous d'une température critique de 11,5 K (un ordre de grandeur supérieure à tout autre CIG) a généré un regain d'intérêt concernant cette classe de matériaux, avec la parution de nombreux articles visant à comprendre les mécanismes de supraconductivité dans ces matériaux lamellaires.

Les travaux décrits dans ce manuscrit dépassent toutefois largement le champ des composés d'intercalation du graphite. En effet, depuis l'engouement généré par le prix Nobel de Physique décerné en 2010 à Andre Geim et Konstantin Novoselov pour leurs travaux sur le graphène, de nombreuses recherches ont été menées sur ce matériau 2D, dont certaines visant à « intercaler » des métaux nobles sous le graphène. Il a notamment été possible, en utilisant des technologies « ultra-vide », d'intercaler l'or entre une monocouche de graphène et son substrat de croissance, et des modifications des propriétés électroniques des systèmes ainsi élaborés ont été observées. La possibilité de préparer des composés graphite-or avec alternance successive de plans de graphène et d'or sur une grande distance serait ainsi de nature à apporter des informations complémentaires à celles déjà obtenues avec une seule couche de graphène.

Par ailleurs, il est connu qu'à l'état massif l'or présente des propriétés telles que la biocompatibilité pour des applications médicales, une conductivité électronique élevée, ou encore un fort pouvoir catalytique, menant à de nombreux travaux mettant en jeu cet élément

si particulier. Ces dernières années, il a été observé la multiplication des recherches portant sur la synthèse et la caractérisation de l'or à l'état de nanoparticules afin d'en exacerber les propriétés. Dans ce cadre, la possible préparation de feuillets d'or bidimensionnels localisés dans des intervalles graphitiques est une piste qu'il est intéressant de suivre.

Au laboratoire, la voie de synthèse solide-liquide en milieu alliage fondu est la méthode phare qui a permis de préparer de nombreux composés d'intercalation originaux. Elle s'appuie sur l'utilisation d'un métal alcalin qui joue à la fois le rôle de pré-écarteur des feuillets de graphène et de fondant abaissant la température de réaction. Cette méthode a également été au cœur de cette thèse qui a principalement porté sur l'intercalation d'un métal noble, l'or, dans le graphite. Par ailleurs, la possibilité de transposer cette technique de synthèse à une structure hôte lamellaire autre que le graphite a été évaluée.

Dans la classification périodique, l'or ($\chi_{Pauling}$ = 2,54 très élevée) précède le mercure et le thallium. Ces éléments ont pu être insérés dans le graphite à l'aide d'un métal alcalin (potassium ou rubidium) qui se trouve alors co-intercalé dans l'espace inter-feuillets, conduisant à des composés ternaires. Au cours de ce travail, l'intercalation de l'or a été étudiée en utilisant le potassium comme vecteur d'intercalation dans le but d'obtenir dans l'espace inter-feuillets de l'or bidimensionnel.

Ce travail s'organise en cinq parties. La première partie est consacrée à des rappels sur la structure du graphite et sur le phénomène d'intercalation de donneurs d'électrons dans cette structure hôte. La synthèse des principaux composés binaires et ternaires avec des métaux y est également décrite.

Le deuxième chapitre comporte quelques données relatives à l'or ainsi qu'une description de la méthode expérimentale solide-liquide en milieu alliage fondu. Les composés obtenus au cours de ce travail dans le système graphite-potassium-or y sont présentés, ainsi que leurs premières caractéristiques. L'influence des paramètres de réaction (température, composition d'alliage et durée) est discutée. Enfin, le mécanisme de formation et la stabilité vis-à-vis de l'air de l'un des composés synthétisés sont décrits.

La troisième partie de ce manuscrit est dédiée à l'étude de l'homogénéité chimique et de la composition des CIG préparés. Pour ce faire, une grande partie de ce chapitre met en lumière les analyses réalisées par microsonde nucléaire.

Après la description d'un modèle permettant de déterminer l'ensemble des mailles commensurables possible pour un nombre d'atomes de carbone donné, le quatrième chapitre présente les résultats de la caractérisation structurale des composés synthétisés. Les données obtenues permettent ensuite d'effectuer une comparaison entre les systèmes graphite-potassium-or et graphite-potassium-thallium.

Enfin, le dernier chapitre est consacré à l'étude des propriétés chimiques et structurales du matériau hôte lamellaire B-C-N, menée en collaboration avec l'équipe du professeur Masayuki KAWAGUCHI de l'université d'Osaka au Japon. Les essais d'intercalation du calcium par la méthode solide-liquide en milieu lithium fondu y sont décrits, de même que les différentes caractérisations des matériaux obtenus.

Chapitre 1 :

Généralités sur les composés d'intercalation du graphite avec des donneurs d'électrons

1. Le graphite

Le carbone est un élément chimique non métallique appartenant au groupe 14 de la classification périodique. Sa structure électronique à l'état fondamental est [He] $2s^2$ $2p^2$, il comporte ainsi 4 électrons sur sa couche électronique externe. Il existe sous différentes formes allotropiques : le diamant, le graphite, les carbynes et les nanotubes de carbone et enfin le fullerite. Ces différentes formes allotropiques dépendent de l'état d'hybridation des atomes de carbone, et présentent une dimensionnalité qui varie respectivement de 3 à 0.

Le diamant est un matériau covalent tridimensionnel (3D) au sein duquel les atomes de carbone échangent quatre liaisons covalentes fortes isotropes dues à une hybridation sp^3 des atomes. Les atomes de carbone qui constituent le graphite présentent une hybridation sp^2, ce qui confère à ce matériau une structure lamellaire (2D) avec des liaisons covalentes fortes au sein des feuillets de graphène, et des liaisons faibles de type Van der Waals entre ces derniers. Les carbynes constituent une variété unidimensionnelle (1D) dans laquelle les atomes de carbones sont hybridés sp. Enfin, les nanotubes de carbone (1D) et les fullerènes conduisant au fullerite (0D) présentent une hybridation mixte sp^2 et sp^3.

Dans le graphite, chaque feuillet de graphène est formé d'un réseau hexagonal d'atomes de carbone reliés à 3 voisins par 3 liaisons covalentes σ de 142 pm, qui forment entre elles des angles de 120°. L'orbitale p non hybridée du quatrième électron de chaque atome de carbone forme, par recouvrement latéral, une orbitale moléculaire π délocalisée sur l'ensemble du feuillet. La cohésion entre les feuillets, distants de 335 pm, est assurée par des interactions faibles de type Van der Waals. Le graphite existe sous deux formes allotropiques, le graphite hexagonal α [1] et le graphite rhomboedrique β [2]. Ces deux variétés diffèrent par la séquence d'empilement de leurs plans de graphène. Le graphite β peut s'obtenir partiellement à partir du graphite α par broyage [3]. La transformation inverse s'effectue par recuit à une température supérieure à 1000°C.

1.1 Le graphite α

Le graphite α, de structure hexagonale, est la variété thermodynamiquement stable dans les conditions normales de température et de pression. La séquence d'empilement des feuillets de graphène est ABAB, le feuillet B étant décalé dans le plan *ab* de $a/\sqrt{3}$ par rapport au feuillet A. Cette variété de graphite, représentée figure 1, cristallise dans une structure

hexagonale de groupe d'espace $P6_3/mmc$, avec les paramètres de maille $a = \sqrt{3} \times d_{CC} = \sqrt{3} \times 142 = 246$ pm et $c = 2 \times d_i = 2 \times 335 = 670$ pm [4]. Les 4 atomes de la maille élémentaire occupent les positions de Wyckoff suivantes :

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

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

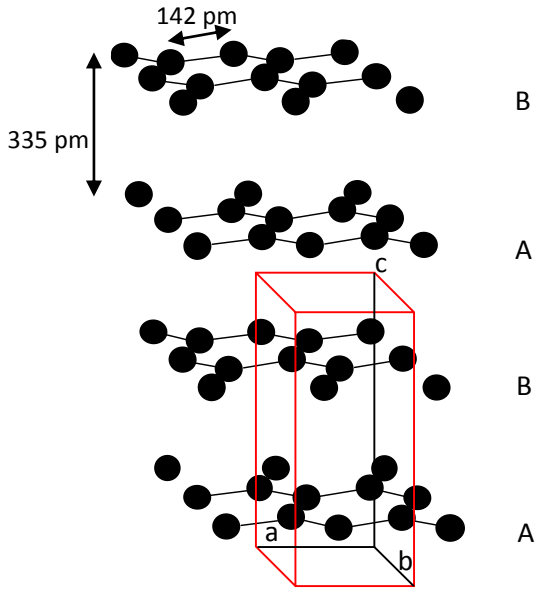


Figure 1 : Représentation de la structure hexagonale du graphite.
La maille élémentaire de groupe d'espace $P6_3/mmc$ est matérialisée en trait plein.

1.2 Le graphite β

Le graphite β cristallise dans une structure rhomboédrique de groupe d'espace $R\bar{3}m$ avec les paramètres a = 363,5 pm et α = 39,5°. Sa maille contient 2 atomes de carbone en position de Wyckoff 2c (1/6,1/6,1/6) [2].

Cette seconde variété de graphite, représentée figure 2, peut être décrite par une maille hexagonale triple de paramètres a = 246 pm et c = 3 × 335 = 1005 pm, dont les atomes de carbone occupent le site 6c (0,0,1/3). Comme pour le graphite α, cette variété de graphite est constituée d'un empilement de feuillets de graphène toujours distants de 335 pm et la distance carbone-carbone au sein d'un feuillet reste de 142 pm. La séquence d'empilement des

feuillets de graphène est en revanche ABCABC, chaque feuillet étant décalé par rapport au précédent de a/$\sqrt{3}$ dans le plan *ab*.

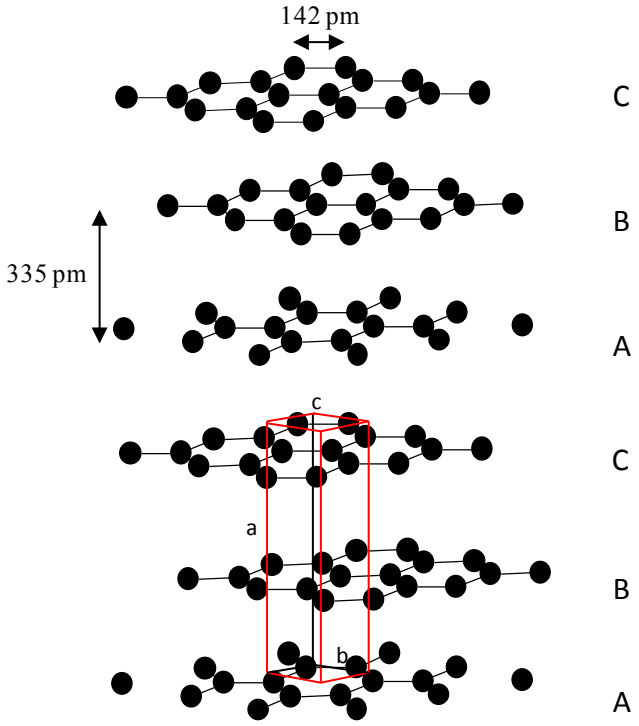


Figure 2 : Représentation hexagonale de la structure rhomboédrique du graphite matérialisée en trait plein.

2. Le phénomène d'intercalation dans le graphite

Le graphite est un matériau amphotère qui peut accueillir divers réactifs oxydants ou réducteurs dans ses espaces inter-feuillets. En effet, les feuillets de graphène étant faiblement liés par des liaisons de Van der Waals, ils peuvent facilement s'écarter. Les liaisons fortes entre les atomes de carbone au sein d'un même feuillet permettent en revanche au graphite de conserver sa structure hexagonale plane.

Les réactions d'intercalation sont des réactions d'oxydo-réduction qui s'accompagnent d'un transfert électronique (Figure 3). Celui-ci a lieu du graphite vers l'insérat dans le cas de l'intercalation d'un accepteur d'électron, tandis qu'il s'effectue en sens inverse lorsque le graphite réagit avec un donneur d'électrons.

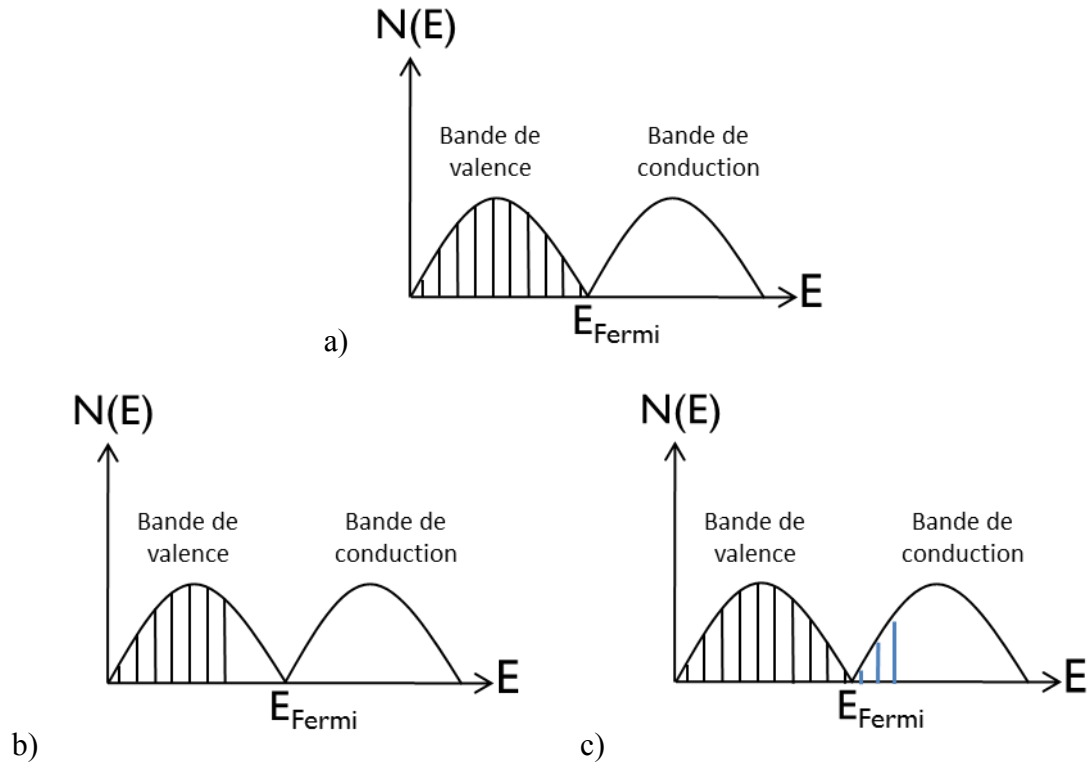


Figure 3 : Représentation du transfert électronique lors du phénomène d'intercalation dans le graphite
a) densité électronique du graphite dans son état initial ;
b) densité électronique du graphite après réaction avec des accepteurs d'électrons ;
c) densité électronique du graphite après réaction avec des donneurs d'électrons.

Dans ce dernier cas, une conséquence de ce transfert de charge est qu'un léger accroissement de la distance carbone-carbone au sein des plans de graphène est toujours observé, résultant de l'enrichissement du feuillet en électrons [5]. Dans le cadre de cette thèse, nous nous intéresserons uniquement à l'intercalation des donneurs d'électrons dans le graphite.

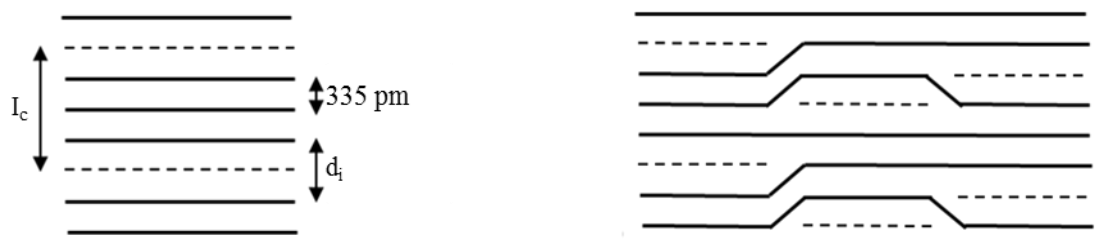
Selon la nature des éléments insérés et les conditions expérimentales, les intervalles graphitiques ne sont pas obligatoirement tous occupés. Les composés d'intercalation du graphite (CIG) peuvent ainsi être décrits par trois paramètres : **le stade s, la distance interplanaire d_i et la période d'identité I_c**. Le **stade** d'un CIG représente le nombre de feuillets de graphène séparant deux feuillets d'insérat successifs : un composé de stade 1 est un CIG dont tous les intervalles graphitiques sont occupés ; pour un composé de stade 2, un seul intervalle sur 2 est occupé, ... La **distance interplanaire d_i** représente la distance entre deux feuillets de graphène qui encadrent l'insérat. La **période d'identité I_c** est la distance séparant deux feuillets insérés successifs. Elle est liée au stade **s** et à la distance interplanaire **d_i** par la relation :

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

I_c correspond à la dimension du motif qui se répète le long de l'axe $\vec{c}$, le paramètre c pour un composé d'intercalation est donc un multiple entier de I_c et est fonction de la séquence d'empilement hôte/insérat.

Dans tous les composés d'intercalation, la structure hexagonale des feuillets de graphène est conservée. Cependant, dans les composés de stade 1, les plans de graphène ne sont plus décalés les uns par rapport aux autres comme dans le cas du graphite vierge. Leur séquence d'empilement devient alors AAA par simple glissement (apparition de sites prismatiques à base hexagonale) et période d'identité et distance interplanaire se confondent.

Pour un composé de stade supérieur à 1, la structure réelle n'est pas exactement décrite comme précédemment. En prenant l'exemple d'un CIG de stade 3, il est peu probable de considérer qu'un intervalle graphitique soit complètement rempli pendant que deux autres sont complètement vides. Ces composés sont donc représentés dans le modèle des « feuillets plissés », proposé par Daumas et Hérold [6]. Dans ce modèle, tous les intervalles graphitiques sont occupés, mais de façon partielle. Pour minimiser les répulsions électrostatiques, les zones occupées se situent en face des zones vides. Tous les intervalles graphitiques sont occupés selon une répartition bidimensionnelle de l'insérat, ce qui conduit localement à un remplissage d'un intervalle sur trois (dans le cas de cet exemple). La représentation schématique d'un CIG de stade 3 selon le modèle classique et selon le modèle de Daumas et Hérold est présentée figure 4.



a) b)

Figure 4 : Représentation schématique de l'empilement selon $\vec{c}$ d'un composé d'intercalation de stade 3 (a) modèle classique, (b) modèle de Daumas-Hérold (— représente les plans de graphène et - - - l'insérat).

Dans la littérature, de nombreuses méthodes de synthèse sont répertoriées. Les méthodes classiques telles que la synthèse en phase vapeur, la mécanosynthèse ou les réactions électrochimiques mènent à la formation de composés binaires dans lesquels une seule espèce chimique s'insère dans le graphite. Ces méthodes permettent de préparer des CIG binaires avec des éléments fortement réducteurs comme les métaux alcalins, les alcalino-terreux et certains lanthanoïdes. D'autres méthodes plus originales ont conduit à d'autres composés binaires mais également à de nombreux composés ternaires.

3. Les composés binaires graphite-métal

3.1 Réaction des métaux alcalins avec le graphite

Les premiers composés d'intercalation du graphite avec les métaux ont été obtenus par synthèse en phase vapeur. En effet, dès 1926, Frendenhagen et Cadenbach ont préparé les composés binaires KC_8, RbC_8 et CsC_8 [7]. Ces composés sont obtenus par action directe de la vapeur des alcalins potassium, rubidium et césium, sur le graphite. Cette méthode de synthèse nécessite des espèces à bas point de fusion et tension de vapeur élevée, pour que la température de réaction reste relativement basse afin d'éviter la formation de carbure. Selon ces auteurs, les composés KC_8, RbC_8 et CsC_8 peuvent également être obtenus par action sur le graphite de ces mêmes alcalins à l'état liquide.

Quelques années plus tard, en 1932, des études radiocristallographiques menées par Schleede et Wellmann ont montré la structure lamellaire de ces composés [8]. Du point de vue structural, le phénomène d'intercalation s'accompagne d'un glissement des feuillets de graphène qui s'organisent selon un empilement AAA le long de l'axe $\vec{c}$. Ainsi, les atomes de métal alcalin constituant une monocouche atomique viennent se placer au centre de sites prismatiques hexagonaux formés par deux hexagones de carbone rigoureusement superposés. La stœchiométrie MC_8 est respectée dès lors qu'un site prismatique sur quatre est occupé selon un arrangement hexagonal correspondant à une maille plane dite « octale » (Figure 5). Dans une telle maille, l'espèce insérée est susceptible d'occuper 4 sites distincts notés α, β, γ et δ.

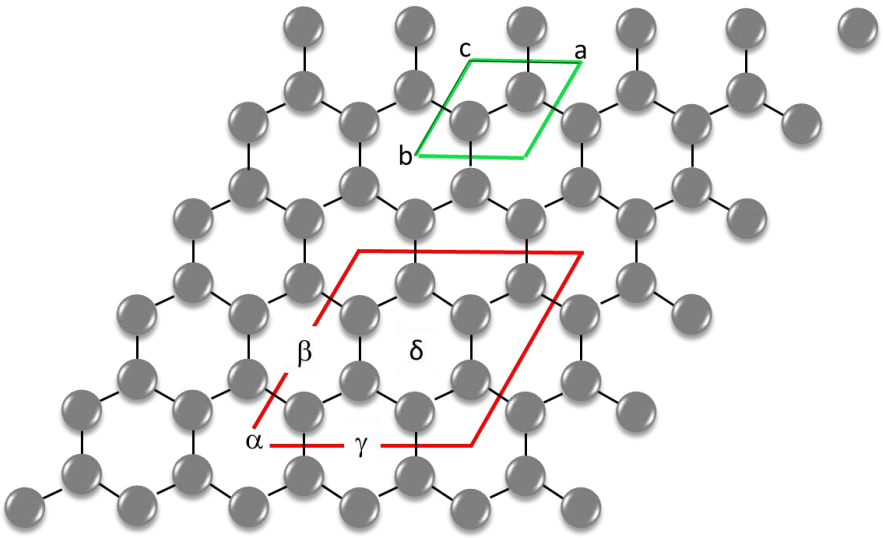


Figure 5 : Localisation des quatre sites possibles présents dans la maille octale (—, maille plane du graphène et —, maille octale).

La structure cristallographique de KC_8 a par la suite été entièrement résolue [9]. KC_8 est un composé de premier stade de couleur mordorée qui adopte une structure orthorhombique de groupe d'espace *Fddd* et présentant les paramètres de maille suivants : $a = 2a_g = 492$ pm, $b = 2a_g\sqrt{3} = 852$ pm et $c = 4d_i = 4 \times 535 = 2140$ pm (a_g est le paramètre de la maille du graphite). Cette maille est dite commensurable avec celle du graphite. Le paramètre de maille c correspond à 4 fois la distance interplanaire de KC_8, ce qui signifie une occupation successive le long de l'axe $\vec{c}$ des quatre sites disponibles. Ce composé adopte une séquence d'empilement $A\alpha A\beta A\gamma A\delta$ et peut être décrit par 6 mailles identiques tournées les unes par rapport aux autres de 60°, 120°, 180°, 240°, 300° et 360° (Figure 6). Cette description montre le caractère polysynthétique de KC_8 [10].

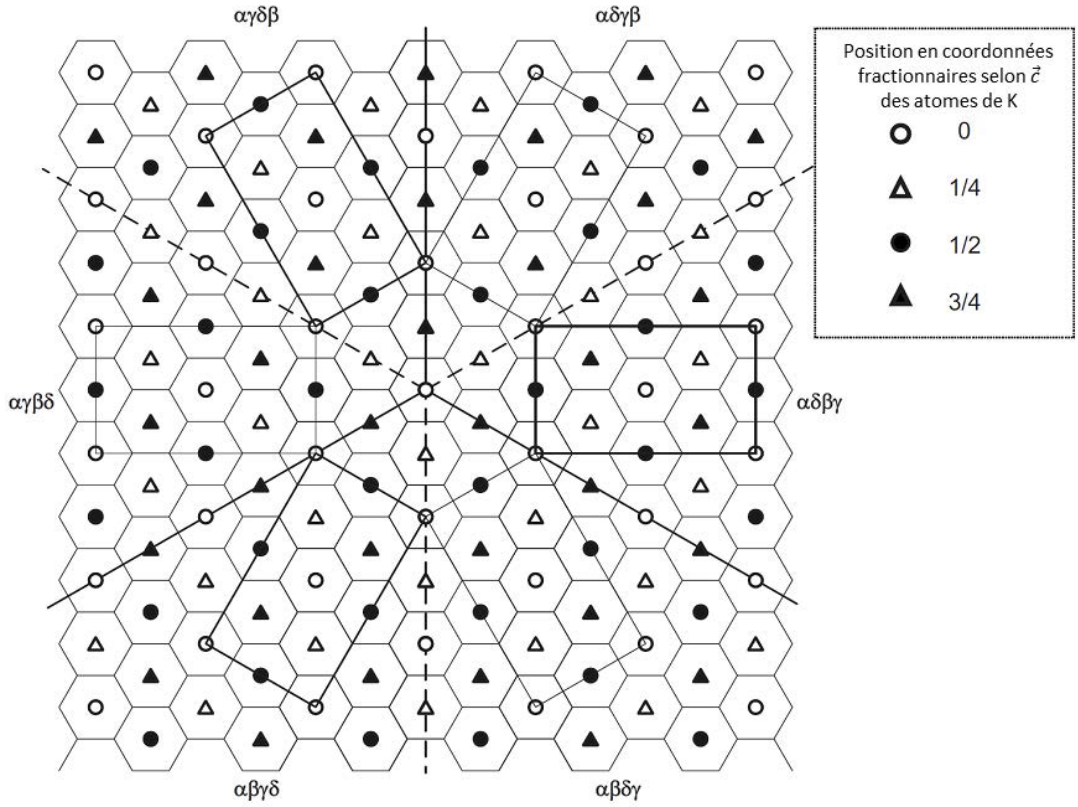


Figure 6 : Projection des six mailles orthorhombiques existant dans un cristal de KC_8.

Lorsque ce composé est chauffé sous vide, il se décompose en un composé bleu acier, de formule KC_{24} dont le caractère lamellaire est préservé [8]. La formule, KC_{24} est confirmée par Rüdorff et Schulze [11] qui mettent également en évidence d'autres composés plus pauvres en potassium comme KC_{36}, KC_{48} et KC_{60}, conduisant ainsi à l'identification au sein du système graphite-potassium de cinq composés binaires définis dont le stade varie de un à cinq.

L'intercalation du rubidium dans le graphite a également été étudiée et mène au composé RbC_8 de premier stade et de d_i égale à 561,8 pm. La structure est tout à fait semblable à celle de KC_8, seul le paramètre c diffère sensiblement et devient égal à 2247 pm [12]. Cette augmentation est due à l'accroissement de la taille du rubidium par rapport à celle du potassium.

Le produit de réaction du césium avec le graphite conduit également à un composé binaire de premier stade de stœchiométrie CsC_8, de paramètre de maille c = 1776 pm soit trois fois la distance interplanaire d_i = 592 pm [13]. La structure cristalline de ce composé diffère de celle des deux précédents binaires. Le césium occupe seulement trois des quatre sites disponibles dans la maille octale. Ce composé peut être décrit par deux mailles hexagonales

énantiomères, appartenant aux groupes d'espace $P6_222$ et $P6_422$ qui diffèrent par le sens de rotation de leur axe hélicoïdal sénaire. Ce composé peut être décrit par six mailles, trois sont identiques et tournées de 120° et de 240° les unes par rapport aux autres, les trois autres sont leurs énantiomères.

D'autres études ont porté sur l'augmentation de la teneur en métal alcalin lourd dans les composés d'intercalation. Le composé KC_4 a été évoqué dès 1926 [7]. D'autres travaux ont par la suite permis d'obtenir des composés plus riches en potassium que KC_8 mais souvent métastables. En 1985, Fischer et Kim [14] ont obtenu un mélange constitué d'une phase KC_6 de premier stade et d'une phase $K_2C_{8\times3}$ décrite par un stade 3/2. Sous une pression de 19 kbar, cette phase $K_2C_{8\times3}$ fait apparaître une deuxième phase KC_{12} de deuxième stade. Par la suite, d'autres composés binaires KC_n avec n compris entre 4 et 6 ont été synthétisés par Nalimova et *al.* [15] en soumettant des mélanges graphite-potassium à des pressions comprises entre 6 et 10 kbar. Ces composés de distance interplanaire identique à celle de KC_8, sont constitués de feuillets monocouches dont la distance potassium-potassium dans une monocouche est égale à 246 pm soit plus courte qu'elle ne l'est dans le métal. Ces composés KC_n très riches en métal sont instables dans les conditions standards de température et de pression. De même, des composés RbC_4 [16] et CsC_4 [15] peuvent être obtenus.

L'action de la vapeur de sodium sur le graphite a également été étudiée. Cependant, contrairement aux métaux alcalins lourds, ce dernier montre de grandes difficultés pour s'insérer dans le graphite [17]. L'action directe de la vapeur du sodium sur le graphite n'a permis d'élaborer que des composés graphite-sodium purs de stade élevé 5, 6, 7 et 8 [18]. Leur composition respecte la stœchiométrie NaC_{8s} (s étant le stade). Sous pression, des composés graphite-sodium de premier stade ont pu être obtenu. Cependant, lors d'une diminution de la pression, ces phases riches en sodium se décomposent en métal et graphite [15].

Dès 1955, en faisant agir la vapeur de lithium sur du graphite, Hérold obtient des produits de couleur jaune paille [19]. Par la suite, le composé binaire de premier stade LiC_6 sera isolé, plus riche en métal que les composés avec les autres métaux alcalins. L'arrangement des atomes de lithium conduit à une maille plane hexagonale dite « hexale » (Figure 7), commensurable avec celle du graphite, tournée de 30° par rapport au graphite, de paramètre $a = a_g\sqrt{3} = 426$ pm. Dans cette maille, un seul site hexagonal sur trois est occupé, ce qui conduit à une séquence d'empilement AαAα… Cet empilement implique que les

atomes de lithium soient rigoureusement superposés le long de l'axe $\vec{c}$. Ainsi, le paramètre de maille c se confond avec la distance interplanaire d_i = 370 pm. LiC_6 cristallise dans une structure hexagonale de groupe d'espace *P6/mmm*.

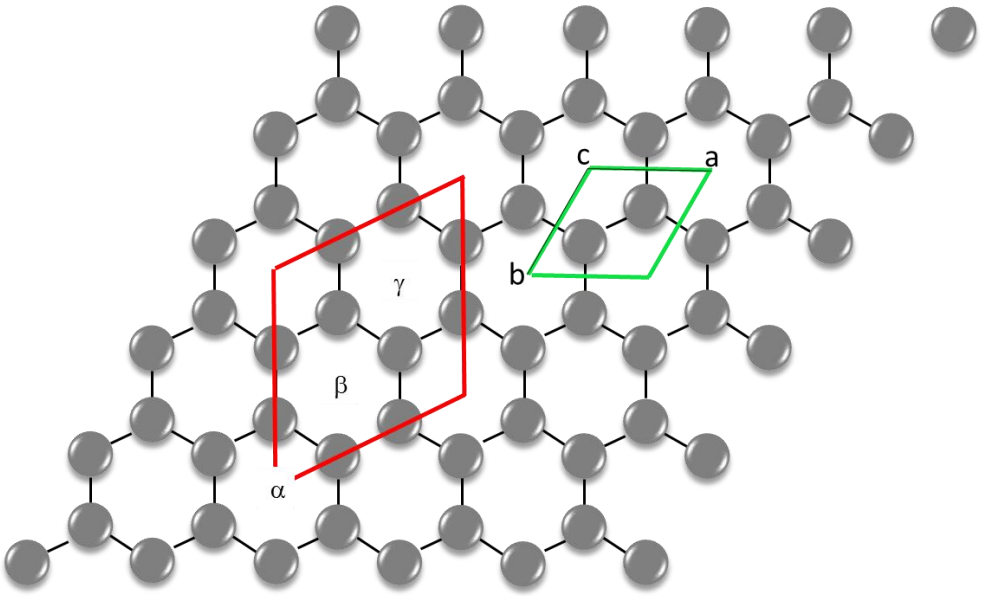


Figure 7 : Localisation des trois sites possibles présents dans la maille hexale des composés MC_6 (—, maille plane du graphène et —, maille hexale).

Des phases plus riches en lithium ont été obtenues en appliquant de fortes pressions, mais, comme pour les CIG à base de sodium ou de potassium superdenses, ces phases sont instables lors du retour aux conditions standards. C'est ce qui a pu être observé pour le composé LiC_2 préparé sous une pression de 8 kbar qui se décompose quand la pression diminue [20]. D'autres phases métastables $Li_{11}C_{24}$, Li_9C_{24} et Li_7C_{24} ont également été observées par ces auteurs. Par ailleurs, la mécanosynthèse a permis d'obtenir un composé stable de stœchiométrie LiC_3 plus dense que LiC_6 [21].

3.2 Composés binaires avec les alcalino-terreux et les lanthanoïdes

Comme les métaux alcalins, certains métaux alcalino-terreux et quelques lanthanoïdes sont capables de s'intercaler dans le graphite [22,23,24]. C'est ainsi que des composés binaires de premier stade de stœchiométrie MC_6 ont pu être synthétisés par action de la vapeur de strontium (à 470°C) ou de baryum (à 500°C) sur de petits monocristaux de graphite. En revanche, la réaction reste superficielle avec le calcium (à 450°C) et une augmentation de la température (500°C) ne permet pas d'augmenter la quantité de métal intercalé : seule la formation de carbure est alors observée.

Au début des années 80, El Makrini et *al.* ont synthétisé des CIG avec des lanthanoïdes, soit par chauffage d'un mélange de poudres compressées de graphite et de métal, soit par des réactions en phase vapeur. Ces dernières imposent que la tension de vapeur des métaux soit suffisante, ce qui implique une température élevée. Or, des essais préliminaires ont montré la formation en quantité importante de carbures de lanthanoïdes dès 600°C. Parmi les lanthanoïdes, seuls le samarium, l'europium, le thulium et l'ytterbium ont en fait pu mener à des composés d'intercalation de premier stade de formule MC_6. Cependant, l'analyse par diffraction des rayons X des binaires EuC_6 et YbC_6 indique la présence de graphite vierge dans les échantillons [24]. L'insertion reste donc superficielle et ne mène pas à des échantillons massifs intercalés à cœur. Pour obtenir des échantillons purs, ces expériences doivent être réalisées sur de petits monocristaux. D'autres méthodes ont donc été envisagées pour intercaler les lanthanoïdes. Ainsi, Hagiwara et *al*. [25] ont préparé des composés LnC_6 (avec Ln = Nd, Sm, Dy, Er et Yb) par immersion du graphite dans un mélange de sels fondus LiCl-KCl à 400°C contenant 1 à 2 % molaire de $LnCl_3$ ainsi qu'un large excès de Ln métallique. Selon les auteurs, les produits de ces réactions ne contiennent pas de carbures de lanthanoïde. Cependant, la présence de chlorure complexe K_3LnCl_6 est mise en évidence par diffraction des rayons X.

Ces méthodes originales ont montré la possibilité d'intercaler certains lanthanoïdes dans le graphite, cependant elles ne permettent pas d'obtenir des CIG purs et intercalés à cœur à partir d'échantillons massifs de graphite. Au laboratoire, une autre méthode qui consiste en une réaction solide-liquide en milieu alliage fondu à base de lithium, mise au point par Pruvost [26] a permis de synthétiser des composés d'intercalation du graphite avec le calcium, le baryum et l'europium [26,27,28]. Dans cette méthode, le lithium est utilisé comme vecteur d'intercalation [29]. Il permet à la fois de diminuer la température de réaction et de pré-écarter les feuillets de graphène pour aider à l'insertion du tiers-élément.

4. Les composés ternaires graphite-métal-tiers élément

Comme cela vient d'être décrit, les métaux alcalins, par leur caractère très réducteur, s'avèrent capables de réagir avec le graphite pour pré-écarter les feuillets de graphène. Ils peuvent ainsi être utilisés comme vecteurs d'intercalation afin de permettre la co-intercalation de tiers-éléments non insérables ou s'intercalant difficilement seuls. Les réactions d'intercalation au sein de ces systèmes ternaires graphite-métal alcalin-tiers-élément mènent généralement à un ou plusieurs composés binaires et ternaires en fonction des conditions expérimentales. Les composés d'intercalation ternaires peuvent être regroupés en trois familles selon la nature du tiers-élément associé au métal alcalin. Ce tiers-élément peut en effet être :

- un tiers-élément fortement électropositif,
- un tiers-élément fortement électronégatif,
- un tiers-élément moyennement électronégatif.

Selon l'électronégativité du tiers-élément, différentes méthodes de synthèse sont utilisées (Figure 8).

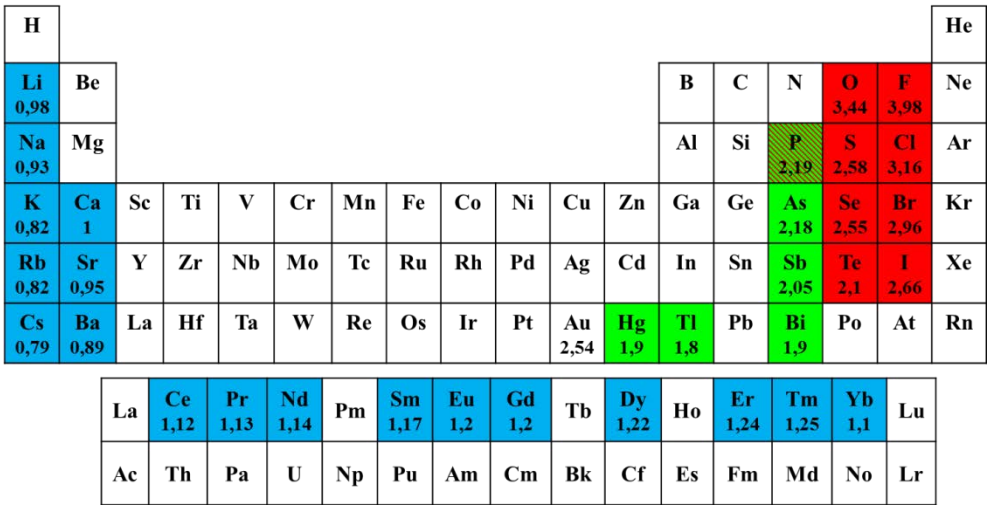


Figure 8 : Classification périodique représentant les trois groupes d'éléments s'intercalant par différentes méthodes selon leur électronégativité. Elément s'intercalant comme :

- un tiers-éléments fortement électropositif (en bleu),

- un tiers-élément fortement électronégatif (en rouge),

- un tiers-élément moyennement électronégatif (en vert).

Les éléments fortement électropositifs, en bleu sur la figure 8, peuvent s'intercaler soit seuls par action de la vapeur de l'élément sur le graphite, soit en les associant à un métal

alcalin par la méthode solide-liquide en milieu alliage fondu. L'intercalation des éléments présentés en rouge, fortement électronégatifs est menée en milieu alcalin fondu (c'est-à-dire en fondant un alcalin avec une faible quantité de tiers-élément). Les éléments en vert sur la figure 8, d'électronégativité moyenne, s'intercalent dans le graphite lorsqu'ils sont associés à un métal alcalin lourd en milieu alliage fondu (c'est-à-dire en milieu alliage métallique fondu).

4.1 Composés ternaires associant un métal alcalin à un tiers-élément fortement électropositif

4.1.1 Association de deux métaux alcalins

Les premiers travaux réalisés dans le but de synthétiser des composés ternaires consistaient à faire réagir des alliages de métaux alcalins lourds (K, Rb et Cs) sur du graphite. Pour cela, des alliages K-Rb [30], K-Cs et Rb-Cs [31] sont placés à une extrémité d'un réacteur bitherme contenant du graphite à l'autre extrémité. La réaction conduit à des composés d'intercalation ternaires de premier stade de formule $M_xM'_{1-x}C_8$ avec x compris entre 0 et 1. Ce sont en fait des solutions solides désordonnées des binaires MC_8 et $M'C_8$ dont ils dérivent, où M et M' représentent les deux métaux alcalins lourds. Comme dans le cas des composés binaires, l'insérat est constitué d'une seule couche insérée [32]. La distance interplanaire déterminée pour ces composés est comprise entre celle des deux composés binaires mais sans suivre strictement la loi de Végard.

A la suite de ces travaux, des études similaires ont été menées en associant le sodium aux métaux alcalins lourds, ce qui a permis de synthétiser des composés ternaires graphite-potassium-sodium et graphite-césium-sodium de même type. Ces phases de stœchiométrie $M_xNa_{1-x}C_8$ n'existent cependant que dans un domaine de composition restreint, correspondant à des valeurs de x supérieures à 0,7 [32]. De plus, ces phases sont métastables et une immersion prolongée dans l'alliage réactionnel provoque un enrichissement massif en potassium ou en césium, conduisant à une désintercalation quasi-totale du sodium.

4.1.2 Cas particulier des composés ternaires associant le lithium à un tiers-élément fortement électropositif

Le lithium est le premier élément de la colonne des métaux alcalins, il est donc le plus léger et le plus petit. Le lithium est un métal alcalin particulier qui conduit à des composés d'intercalation du graphite qui le sont également.

En effet, le composé binaire de premier stade à base de lithium a pour formule LiC_6 contrairement aux composés avec les autres alcalins dont la formule est MC_8. Il possède une très faible distance interplanaire (370 pm) ce qui entraîne de très fortes interactions Li-Li dans la direction $\vec{c}$. Cette distance Li-Li est plus courte selon $\vec{c}$ que dans la direction des plans *ab*. Ces interactions ne sont donc a priori pas favorables à l'écartement des feuillets de graphène et à l'obtention de composés ternaires.

Le lithium a cependant permis d'obtenir des résultats originaux en l'associant à un élément fortement électropositif. C'est ainsi que l'immersion de plaquettes de pyrographite par Pruvost *et al*. [26,33,34], dans des alliages liquides Li-Ca a permis d'isoler deux nouvelles phases ternaires graphite-lithium-calcium qui contiennent des feuillets insérés particulièrement riches en métal, penta ou hepta-couches [35]. Dans certaines conditions particulières, il est également possible de préparer le composé CaC_6 pur, à l'état massif de distance interplanaire égale à 452 pm [29]. Ces composés ont été très largement étudiés car deux d'entre eux sont supraconducteurs avec les plus hautes températures critiques parmi tous les CIG (Tc = 11,15 K pour $Li_3Ca_2C_6$ et 11,5 K pour CaC_6).

L'association du lithium avec un élément électropositif s'est ensuite poursuivie en remplaçant le calcium par le strontium puis le baryum. Dans le premier cas, le composé SrC_6 n'a pas été observé ; dans le deuxième cas, un composé BaC_6 a été obtenu [29]. Enfin, ces travaux ont été étendus aux systèmes graphite-lithium-lanthanoïde.

Dans les systèmes graphite-lithium-lanthanoïde, les premiers travaux ont porté sur le système graphite-lithium-europium du fait de la forte analogie entre l'europium et le calcium au regard de leur rayon atomique et de leur électronégativité voisine (r_{Eu} = 199 pm, r_{Ca} = 197 pm, χ_{Eu} = 1,1 et χ_{Ca} = 1,0) ainsi que de l'existence d'un cation divalent. De ces études, un composé binaire de premier stade EuC_6 de distance interplanaire 487 pm et une phase ternaire de premier stade $Li_{0,25}Eu_{1,95}C_6$ de distance interplanaire 803 pm ont pu être isolés [27,28,36]

Ensuite, d'autres essais ont été effectués pour préparer de nouvelles phases ternaires qui pourraient présenter des propriétés supraconductrices. Ainsi, l'insertion de l'ytterbium (YbC_6 devient supraconducteur à une température inférieure à 6,5 K) [37], qui reste superficielle par action de sa vapeur sur le graphite, a été envisagée par la méthode solide-liquide en milieu lithium fondu afin d'obtenir un composé intercalé à cœur. Mais, dans ce cas, seul la formation de composés binaires de premier et de deuxième stade du lithium a été

observée. Par la suite, quelques essais ont été effectués dans le système graphite-lithium-lanthane, et de nombreuses réactions ont été réalisées toujours par immersion d'une plaquette de pyrographite dans un alliage lithium-lanthane fondu, mais sans succès [38].

Enfin, toujours dans le but de découvrir de nouvelles phases binaires ou ternaires présentant éventuellement des propriétés supraconductrices, le système graphite-lithium-magnésium et le système graphite-lithium-calcium-magnésium ont été étudiés, mais là encore les réactions effectuées n'ont pas permis la découverte de nouveaux composés.

4.2 Composés ternaires associant un métal alcalin à un tiers-élément fortement électronégatif

A l'opposé (Figure 8), un tiers-élément fortement électronégatif tel que l'oxygène, le soufre, le sélénium ou le tellure associé à un métal alcalin lourd peut également être intercalé dans le graphite pour former des composés ternaires [39,40]. Dans ce cas, une très faible quantité de tiers-élément électronégatif (environ 1% atomique) additionnée au métal alcalin liquide permet de préparer ces composés. C'est ce que l'on nomme la méthode alcalin fondu, à différencier de la méthode alliage fondu. Etonnement, dans la majorité des cas, les ternaires obtenus contiennent des quantités importantes de tiers-élément. Le feuillet inséré présent dans ces phases adopte généralement un empilement tricouche de sorte que l'élément électronégatif occupe le plan central.

Pour le système graphite-potassium-oxygène, cinq phases de premier stade (α, β, γ, δ et ε), de distance inteplanaire voisine (respectivement 840, 850, 860, 870 et 890 pm), ont été observées par El Gadi *et al*. [41]. Ces composés sont préparés par immersion d'une plaquette de pyrographite dans du potassium légèrement oxydé ou dans un mélange de potassium et de son superoxyde KO_2 (1% atomique d'oxygène) dans un réacteur en acier inoxydable. L'échantillon est porté pendant quelques heures ou quelques jours selon sa taille à une température de réaction variant de 350°C à 500°C. Hors de cet intervalle de température, la réaction conduit au composé binaire KC_8. Les cinq phases obtenues sont de couleur pourpre et relativement stables vis-à-vis de l'air et de l'eau. La phase β a pu être isolée de façon très reproductible mais les autres phases sont obtenues en mélange. Les analyses chimiques menées sur la phase β ont conduit à la formule chimique $KC_{3,7\pm0,1}O_{0,08\pm0,01}$. Cette phase présente une maille 2D oblique de paramètres $a = 1610$ pm, $b = 430$ pm et $\gamma = 97°$ commensurable avec la maille du feuillet de graphène. Le feuillet inséré est constitué de deux

plans de potassium superposés, stabilisés par une couche centrale constituée d'une faible quantité d'oxygène. Il existe de plus un ordre tridimensionnel, conduisant à un paramètre c égal à deux fois la période d'identité.

Plus tard, en 1994, un autre composé graphite-potassium-oxygène, beaucoup plus riche en oxygène, de formule chimique voisine de KC_4O_2 a été synthétisé par Mordkovich *et al.* [42,43] par immersion de pyrographite dans un mélange liquide contenant du potassium et son superoxyde KO_2 pendant une semaine à une température pouvant varier de 320°C à 350°C. Le composé de premier stade ainsi obtenu, de couleur violette et de période d'identité égale à 844 pm possède une séquence d'empilement K-O-O-K.

Par la suite, l'intercalation du soufre puis du sélénium à également été étudiée. Dans le système graphite-potassium-soufre, quatre phases ont été obtenues [44]. Ces phases de premier stade (α, β, γ et δ) se distinguent par leur distance interplanaire égale à 863, 875, 888 et 900 pm respectivement. Elles semblent être stables vis-à-vis de l'air et de l'eau. Seules les phases α et β ont pu être isolées. Les données radiocristallographiques du composé α ont permis de modéliser sa séquence d'empilement, C-K-S-K-C et de déterminer une formule chimique correspondant à $KC_3S_{0,15}$. Le composé β présente la même séquence d'empilement que la phase α mais sa formule chimique qui s'écrit $KC_3S_{0,25}$, est un peu plus riche en tiers-élément. Il cristallise dans une maille hexagonale tridimensionnelle de groupe d'espace $P\bar{3}m1$ et de paramètres a = 429,83 pm et c = 875 pm.

Après un recuit à 200°C pendant 28 heures, un échantillon contenant un mélange des composés β et γ (γ étant majoritaire) conduit à un réarrangement structural et seule la phase γ subsiste. Ce composé présente également un feuillet inséré tricouche K-S-K mais avec une formule chimique $KC_3S_{0,35}$, encore plus riche en soufre.

Dans le système graphite-potassium-sélénium, ce sont sept nouvelles phases ternaires qui ont été observées. Ces phases sont désignées par une lettre grecque et sont différenciées par leur distance interplanaire (855, 864, 871, 880, 890, 900 et 910 pm). Une phase ternaire de troisième stade de période d'identité 1541 pm a également été mise en évidence pour des réactions réalisées à une température de 470°C (soit une température relativement élevée pour ce système).

La méthode alcalin fondu a également été mise en œuvre afin d'intercaler un autre métal alcalin, le sodium. Bien qu'il ne s'insère pas facilement dans le graphite, un composé

bleu de période d'identité égale à 1080 pm a été synthétisé en immergeant une plaquette de pyrographite dans un bain de sodium oxydé ou dans du sodium liquide contenant une faible quantité de peroxyde de sodium correspondant à 1% atomique d'oxygène. Ce composé bleu, de formule $NaO_{0,44}C_{5,84}$ est un composé de deuxième stade dont l'insérat est constitué d'un empilement pentacouche de séquence Na-O-Na-O-Na [45].

Un composé de premier stade graphite-hydroxyde de sodium de distance interplanaire égale à 970 pm a été synthétisé en immergeant à 350°C une plaquette de pyrographite en milieu soude fondue contenant un excès de sodium. L'insérat est constitué de deux couches, contenant à la fois les ions Na^+ et OH^- [46].

Les systèmes graphite-sodium-halogène ont aussi été largement étudiés. Avec le chlore, le brome et l'iode, des composés ternaires de deuxième stade ont été obtenus, mais aucun ternaire n'a été synthétisé avec le fluor. Les auteurs soulignent le fait que plus l'halogène est lourd et plus la co-intercalation avec le sodium est aisée. [40,47].

Parallèlement, des études ont été menées sur le système graphite-potassium-phosphore. Sa valeur d'électronégativité de 2,1 sur l'échelle de Pauling en fait un élément intéressant pour l'intercalation. En effet, celle-ci a été envisagée d'une part comme celle d'un élément très électronégatif, donc en milieu alcalin fondu, d'autre part, comme celle d'un élément moyennement électronégatif, donc en milieu alliage fondu. Dans les deux cas, le phosphore s'intercale dans le graphite, quand il est associé au potassium en faible quantité (1% atomique de P), il mène au composé $KC_{3,2}P_{0,3}$ de distance 886 pm et lorsqu'il est associé au potassium sous forme « d'alliage » il mène à un composé similaire, proche de $KC_{3,2}P_{0,3}$ de distance interplanaire 900 pm [48]. Le phosphore semble faire le lien entre les deux méthodes de synthèse décrites précédemment et a ainsi été considéré comme un élément charnière.

4.3 Composés ternaires associant un métal alcalin à un tiers-élément moyennement électronégatif

Les éléments moyennement électronégatifs comme le mercure, le bismuth, le thallium, l'arsenic et l'antimoine sont incapables de s'intercaler seuls dans le graphite. Cependant, lorsqu'ils sont associés à un métal alcalin lourd, ils peuvent former des composés d'intercalation ternaires. L'insérat est alors constitué de plusieurs couches, disposées de telle

sorte que les plans du métal le plus électropositif viennent au contact direct des plans de graphène qui sont alors chargés négativement suite au transfert de charge [49].

Associé au potassium ou au rubidium, le mercure s'intercale pour former des composés ternaires. Pour ce faire, l'échantillon de graphite est immergé dans un amalgame liquide à une température de 200°C. L'insérat, tricouche, est constitué d'un plan de mercure central, encadré par deux plans d'alcalin (Figure 9) [49,50]. Compte tenu de l'importante différence d'électronégativité entre le métal alcalin et le mercure et en raison des transferts de charge ainsi créés, la séquence d'empilement selon $\vec{c}$ suivante $C^{\delta-}M^{\delta+}Hg^{\delta-}M^{\delta+}C^{\delta-}$ est admise.

Ces composés ternaires graphite-métal alcalin-mercure présentent les formules chimiques $MHgC_4$ pour un premier stade et $MHgC_8$ pour un deuxième stade. El Makrini et *al*. [50] ont entièrement résolu les structures cristallines des composés de stade 1 $KHgC_4$ et $RbHgC_4$ (Figure 9). Ces ternaires adoptent une structure orthorhombique de même groupe d'espace *Fddd* que celui de KC_8.

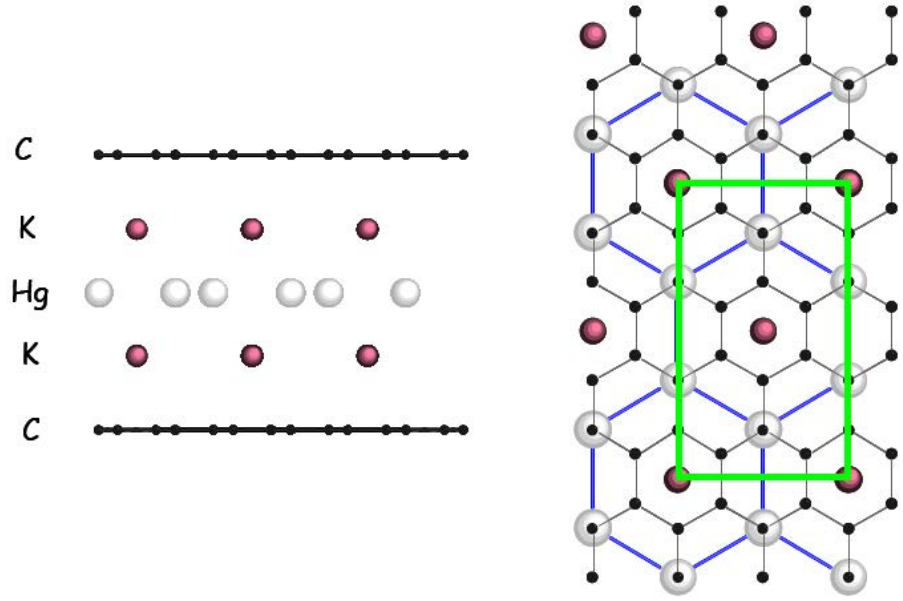


Figure 9 : Séquence d'empilement atomique le long de l'axe $\vec{c}$ (gauche) et projection sur un feuillet de graphène d'un feuillet inséré de $KHgC_4$ (droite) — maille de $KHgC_4$ [50].

Dans cette maille, les plans de graphène sont rigoureusement superposés. En revanche, l'insérat tricouche s'organise périodiquement sur quatre intervalles graphitiques successifs conduisant à un paramètre de maille c égal à quatre fois la distance interplanaire. Cette dernière atteint 1016 pm (c = 4064 pm) pour $KHgC_4$ et 1076 pm (c = 4304 pm) pour $RbHgC_4$.

Un autre composé ternaire graphite-potassium-mercure de premier stade a également été synthétisé. Ce composé de distance interplanaire 1076 pm, sensiblement plus élevée que celle de $KHgC_4$ renferme cependant une quantité de mercure inséré deux fois plus faible ($KHg_{0,5}C_4$) [51,52]. En revanche, aucune phase ternaire contenant du mercure n'a été observée avec le césium [49].

Comme le mercure, le thallium forme avec le graphite des composés ternaires de premier et de deuxième stade en présence de potassium ou de rubidium et ne mène à aucun composé ternaire en présence de césium. Ces composés présentent des distances interplanaires très élevées de 1210 pm pour $KTl_{1,5}C_4$ et 1265 pm pour $RbTl_{1,5}C_4$. Une seconde phase de premier stade de distance interplanaire 1074 pm dont la formule chimique s'écrit $KTl_{0,67}C_4$ a également été observée. Les composés ternaires $KTl_{1,5}C_4$ et $RbTl_{1,5}C_4$ sont encore plus riches en métal inséré que les mercurographitures et présentent des feuillets insérés pentacouches. Pour le composé $KTl_{1,5}C_4$, le plan central, riche en thallium est scindé en trois. Le composé de premier stade présente une maille carrée incommensurable avec celle du graphite et tournée d'un angle de 41,5° par rapport à cette dernière [53]. Cette maille carrée ne semble pas avoir de lien avec un éventuel composé défini du système K-Tl.

Ces composés ternaires graphite-potassium-mercure et graphite-potassium-thallium se sont révélés supraconducteurs. $KTl_{1,5}C_4$ et $KTl_{1,5}C_8$ ont des températures critiques de 2,7 et 2,45 K respectivement [54]. Ces températures sont supérieures à la température critique du binaire correspondant (KC_8) Tc comprise entre 0,39 et 0,55 K [55,56].

De même que le mercure et le thallium, le bismuth, l'arsenic et l'antimoine peuvent former en présence de potassium et de rubidium de nombreux composés ternaires [49]. Cependant contrairement aux deux précédents, ils peuvent également mener à ce type de composés en présence de césium. En général, quel que soit l'alcalin lourd associé (K, Rb, Cs), ces composés à base de Bi, As, Sb contiennent une quantité de métal insérée un peu plus faible. L'insérat est constitué la plupart du temps de trois plans et conduit à des distances interplanaires comprises entre 950 pm (pour les composés graphite-K-As) et 1144 pm (pour les phases graphite-Cs-Bi).

Les métaux alcalins lourds comme le potassium ont permis de former de nombreux composés ternaires, qu'ils soient associés à un élément fortement électropositif, moyennement électronégatif ou fortement électronégatif. La suite de ce travail de thèse a porté sur l'utilisation de cette méthode de synthèse en milieu alliage fondu à base de potassium pour la

préparation de composés originaux à base d'or, choix qui va être justifié dans le chapitre suivant.

Chapitre 2 :

Synthèse en milieu alliage fondu or-potassium

1. Introduction

1.1 Originalité de l'or

L'or est un élément chimique de la colonne 11 et de la sixième période, il possède 79 électrons et sa structure électronique s'écrit [Xe] $4f^{14}$ $5d^{10}$ $6s^{1}$. La valeur élevée de sa charge nucléaire entraîne des effets relativistes qui provoquent la contraction de son orbitale 6s et lui procurent des propriétés particulières. En effet, c'est le métal le plus électronégatif de la classification périodique et la différence entre sa valeur d'électronégativité dans l'échelle de Pauling (2,54) et celle dans l'échelle d'Allred et Rochow (1,42) est la plus grande parmi l'ensemble de la classification périodique (Figure 10). C'est un métal noble, ce qui est compatible avec une inertie chimique marquée. Il est stable vis-à-vis de l'air et de l'eau tant à froid qu'à chaud. Il n'est pas attaqué par les acides mais peut être dissout dans l'eau régale, un mélange d'acide nitrique et d'acide chlorydrique dans un rapport volumique 1-3. Les principales propriétés physico-chimiques de cet élément sont résumées dans le tableau 1.

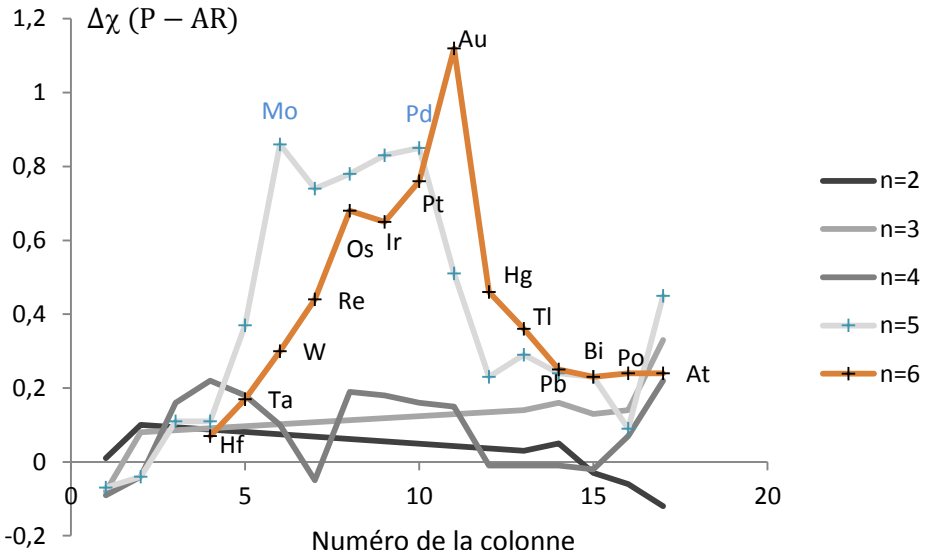


Figure 10 : Différence de valeurs d'électronégativité entre les échelles de Pauling et d'Allred et Rochow pour quelques élements.

Tableau 1 : Principales propriétés physico-chimiques de l'or.

Symbole	Au
Numéro atomique	79
Configuration électronique	[Xe] $4f^{14}$ $5d^{10}$ $6s^{1}$
Masse atomique	196,97 $g.mol^{-1}$
Electronégativité selon Pauling (χ_P)	2,54
Electronégativité selon Allred et Rochow (χ_{AR})	1,42
Température de fusion	1064°C
Température d'ébullition	2856°C
Masse volumique	19,32 $g.cm^{-3}$
Etat physique	Solide
Aspect	Jaune or
Structure cristalline	Cubique faces centrées $Fm\bar{3}m$
Paramètre de maille, a	407,8 pm
Rayon atomique	144,2 pm
Rayon ionique Au^{+}	137 pm
Rayon ionique Au^{3+}	86 pm
Caractéristique magnétique	Diamagnétique $^{1}S_0$

L'or est principalement utilisé en joaillerie comme élément de décoration pour créer des bijoux, médailles, montres… ou des pièces de monnaie. Mais, il fait également l'objet d'autres applications dans différents domaines industriels : la catalyse, l'électronique ou la médecine.

Son fort pouvoir catalytique lui permet de modifier la cinétique de nombreuses réactions comme par exemple l'oxydation du monoxyde de carbone à basse température (entre 25 et -70°C) [57]. Sa bonne conductivité électrique et ses capacités d'inaltérabilité permettent de réaliser des contacts électriques inoxydables, notamment dans les microprocesseurs.

Les nanoparticules d'or allient la grande réactivité surfacique des nanoparticules et la biocompatibilité de l'or. Ainsi l'or est utilisé en médecine afin d'augmenter la biocompatibilité des prothèses de titane, il peut être utilisé sous forme d'alliage avec l'argent, (le cuivre, le palladium) en dentisterie [58]. Des études ont été menées sur des nanoparticules d'or et leurs applications dans le domaine de la biologie (pour l'imagerie, le diagnostic ou

délivrer des médicaments), et de la thérapie (par leurs propriétés de résonnance plasmon et de photo-thermie) [59,60].

Ce métal est également étudié sous sa forme anionique [61]. En effet, de nombreux chimistes et physiciens [62,63,64,61] s'intéressent aux alliages entre l'or et un métal alcalin, depuis la découverte en 1959 [65] des composés ioniques CsAu et RbAu de structure CsCl. Dans ces composés, l'or témoigne d'un caractère anionique, ce qui peut être surprenant pour un métal mais qui se comprend au regard de sa valeur d'électronégativité élevée.

Par ailleurs, Premlal *et al.* ont réalisé des essais d'intercalation de l'or sous le graphène, dans le but de décoréler le graphène de son substrat pour en préserver ses propriétés électroniques [66]. Il semble donc intéressant d'envisager l'intercalation de l'or dans le graphite.

1.2 Intercalation de l'or

1.2.1 Sous forme d'accepteur d'électrons

L'or apparaît donc comme un métal très particulier et fort intéressant y compris du point de vue de son intercalation dans le graphite. Les premiers essais d'intercalation dans le graphite d'un dérivé de l'or ont été réalisés par Croft en 1955 [67]. Il obtient, par action directe sur le graphite de la vapeur du trichlorure d'or à 300°C pendant 4 heures, un composé de formule moyenne $C_{33}AuCl_3$. Par la suite, Vangelisti ont poursuivi les essais d'intercalation du trichlorure d'or en faisant varier la température et la durée de réaction [68]. Quatre composés ont été obtenus, $C_{12,6}AuCl_3$, $C_{25,2}AuCl_3$, $C_{37,8}AuCl_3$ et $C_{50,4}AuCl_3$. Le premier composé $C_{12,6}AuCl_3$ est le composé le plus riche en or et appartient au premier stade avec une période d'identité I_c de 680 pm. Sachant que pour des composés graphite-Cl_2 [69], une distance interplanaire de 670 pm a été observée, celle du composé $C_{12,6}AuCl_3$ est anormalement faible (Tableau 2). Selon Vangelisti et *al.*, la similitude entre la distance interplanaire des composés graphite-Cl_2 et graphite-$AuCl_3$ laisse supposer que $AuCl_3$ pourrait être inséré sous forme de molécules Au_2Cl_6 [70].

Par la suite, des essais d'intercalation du tribromure d'or ont été réalisés par Vangelisti *et al.* [71]. Deux méthodes de synthèse ont été mises en œuvre, l'une d'elle consiste en l'action directe de l'halogénure métallique gazeux en présence d'halogène libre, l'autre est réalisée en phase liquide dans une solution d'halogénure dissout dans l'halogène Br_2 liquide. Les produits obtenus en phase liquide sont plus riches que ceux obtenus par action de la

vapeur. Ces expériences ont conduit à un composé de stade 1 de période d'identité I_c égale à 690 pm.

Tableau 2 : Distance interplanaire de quelques composés graphite-halogénure métallique.

Chlorure inséré	Composition	stade	Ic (pm)	d_i (pm)	Référence
$FeCl_3$	$C_{5\text{-}9}FeCl_3$	1	937	937	[72]
$RuCl_3$	/	2	1260	925	[73]
$OsCl_3$	$C_{12,2}OsCl_3$	2	1270	935	[73]
$CoCl_2$	$C_{5,5}CoCl_{2,07}$	1	950	950	[77]
$NiCl_2$	$C_{13}NiCl_{2,04}$	2	1271	936	[74]
$PdCl_2$	$C_{14,8}PdCl_2$	3	1670	1000	[75]
$PtCl_4$	$C_{42\text{-}51}PtCl_{4,5}$	3	1606	936	[76]
$CuCl_2$	$C_{4,9}CuCl_2$	1	940	940	[77]
$AuCl_3$	$C_{12,6}AuCl_3$	1	680	680	[78]
	$C_{25,2}AuCl_3$	2	1015	680	[78]
	$C_{37,8}AuCl_3$	3	1350	680	[78]
	$C_{50,4}AuCl_3$	4	1685	680	[78]
$AlCl_3$	$C_9AlCl_{3,3}$	1	954	954	[79]
$TlCl_3$	$C_{8,5}TlCl_{3,3}$	1	977	977	[80]
$FeBr_3$	$C_{23}FeBr_3$	2	1290	955	[81]
$AuBr_3$	$C_{20}AuBr_3$	1	690	690	[71]
	$C_{33}AuBr_3$	2	1025	690	[71]
$AlBr_3$	$C_9AlBr_3Br_2$	1	1024	1024	[82]
$TlBr_3$	$C_{18,6}TlBr_{3,4}$	2	1340	1005	[80]

L'or a donc pu être intercalé dans le graphite sous forme d'accepteur d'électrons. Cependant, la bibliographie ne mentionne aucune donnée sur l'intercalation de l'or métallique dans le graphite.

1.2.2 Sous forme de donneur d'électrons

Dans la classification périodique l'or, précède le mercure et le thallium, deux éléments qui forment avec le graphite des composés ternaires lorsqu'ils sont associés au potassium. Ceci laisse donc à penser que l'or pourrait s'intercaler dans le graphite à l'aide du potassium, ce qu'ont montré quelques essais réalisés il a plusieurs années au laboratoire. De plus, les composés ternaires à base de mercure et de thallium se sont révélés être supraconducteurs, les composés ternaires potassium-or pourraient donc présenter également d'éventuelles propriétés physiques intéressantes. Il nous est donc apparu opportun de choisir le potassium comme vecteur d'intercalation pour tenter d'obtenir des composés binaires ou ternaires contenant de l'or.

Le diagramme de phases or-potassium (Figure 11) est relativement favorable à la réalisation de réactions solide-liquide en milieu liquide homogène à suffisamment basse température pour éviter la formation de carbure et la destruction du réseau graphitique. En effet, pour des compositions d'alliage K-Au dont la teneur en or est inférieure à 50% atomique, le liquidus se situe à une température inférieure à 650°C.

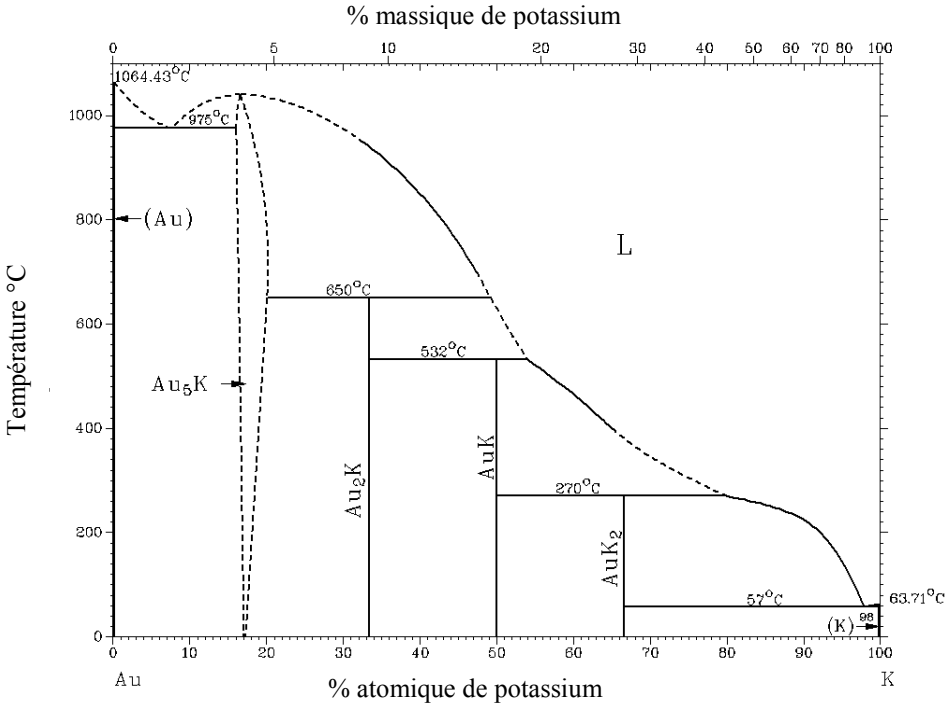


Figure 11 : Diagramme de phases Au-K [83].

Le diagramme de phases Au-K présente 4 composés définis (AuK_2, AuK, Au_2K et Au_5K), mais ces composés sont très mal connus du point de vue cristallographique. Selon les

données de la littérature, d'autres composés définis non présentés sur ce diagramme existeraient (Au_2K_3 et $Au_{1,7}K$) et parmi les composés figurant sur le diagramme, seules les fiches JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards) de Au_5K et de Au_2K sont disponibles. Dans le tableau 3 sont répertoriées les données cristallographiques des phases solides du système Au-K.

Tableau 3 : Données cristallographiques du système Au-K.

Phase	Composition (Au% at.)	Groupe d'espace	Structure type	Référence
K	0	$Im\bar{3}m$	W	[84]
AuK_2	33,3	/	/	[84]
AuK	50	/	/	[84]
Au_2K	66,7	$P6_3/mmc$	$MgZn_2$	[85]
Au_5K	83,3	$P6/mmm$	$CaCu_5$	[86]
Au	100	$Fm\bar{3}m$	Cu	[84]
Au_3K_2		$Immm$	K_2Au_3	[87]
$Au_{1,7}K$		/	/	[88]

2. Description de la méthode de synthèse solide-liquide en milieu alliage fondu

L'intercalation de l'or dans le graphite a été réalisée par la méthode solide-liquide en milieu alliage fondu à base de potassium. Comme nous l'avons vu dans le chapitre 1, cette méthode s'est montrée [49] très efficace et a permis de synthétiser de nombreux composés d'intercalation du graphite binaires et ternaires insérés à cœur.

Pour l'ensemble des réactions réalisées au cours de cette thèse, nous avons utilisé des plaquettes de pyrographite de type PGCCL (PyroGraphite Comprimé Carbone Lorraine) de dimensions moyennes 0,4 × 0,8 × 0,01 cm^3. Ce type de graphite est fortement orienté, les axes $\vec{c}$ des cristallites sont parallèles entre eux, alors que dans le plan perpendiculaire, les cristallites sont totalement désorientées les unes par rapport aux autres. Les CIG obtenus à partir de ce graphite peuvent donc être considérés comme des monocristaux dans la direction de l'axe $\vec{c}$ mais sont polycristallins dans le plan perpendiculaire. Il est donc possible

d'enregistrer séparément par diffraction des rayons X les familles de réflexions 00*l* et *hk*0 grâce à un montage spécifique (Annexe 1).

Le potassium étant extrêmement réactif vis-à-vis de l'air, la préparation de l'alliage réactionnel doit être réalisée en boîte à gants sous atmosphère inerte d'argon purifié. La boîte à gants utilisée est constituée d'une enceinte en acier inoxydable couplée à un banc de purification. L'argon circule dans un premier temps sur des tamis moléculaires qui piègent l'humidité, puis sur des copeaux d'un alliage titane-zirconium maintenus à une température de 750°C pour capter les impuretés restantes, comme l'azote, l'hydrogène et l'oxygène. Cette boîte à gants fonctionne avec une légère surpression, dont la régulation est assurée par les électrovannes situées dans le banc de purification qui peuvent, soit compenser les dépressions en injectant du gaz provenant de la réserve d'argon purifié, soit réduire les surpressions trop importantes en transférant de l'argon de la boîte à gants vers cette réserve. L'atmosphère de la boîte à gants est contrôlée par des capteurs d'oxygène et de vapeur d'eau et par un film de potassium renouvelé à chaque manipulation dont l'éclat métallique est un témoin sans faille.

Les étapes suivantes sont réalisées dans la boîte à gants :

- préparation de l'alliage réactionnel,
- immersion de l'échantillon,
- récupération et conditionnement de l'échantillon.

• Pureté des réactifs :

La pureté des réactifs est un paramètre essentiel pour ce type de réaction. De faibles quantités d'impureté peuvent modifier de façon importante la réactivité [89] de l'alliage réactionnel. Le potassium est donc conservé dans une ampoule en verre sous argon purifié en boîte à gants. Il a été préalablement distillé sous vide dynamique et introduit dans la boîte à gants dans une ampoule scellée. L'or commercial utilisé, fourni sous forme de fils de 1 mm de diamètre (Alpha Aesar, pureté 99,999%) ne nécessite pas de purification préalable.

• Préparation de l'alliage réactionnel :

En boîte à gants, le potassium est prélevé à l'aide de spatules puis posé sur un morceau de butyl-néoprène qui permettra de faire des boulettes de potassium qui peuvent être assez aisément pesées. L'or est coupé et sa masse est ajustée à la masse de potassium selon la composition de l'alliage désirée. Les réactifs sont ensuite introduits dans un réacteur en acier inoxydable dans un ordre précis. L'or est introduit en premier (soit l'élément de plus haut

point de fusion) puis le potassium est posé sur l'or de sorte qu'il mouille l'or en fondant, favorisant la formation de l'alliage réactionnel. Le réacteur est placé dans un four cylindrique vertical spécialement adapté au chauffage des réacteurs tubulaires. L'alliage est fondu et agité pour obtenir un liquide homogène.

• Immersion de l'échantillon, réaction :

Lorsque l'alliage est sous la forme d'un liquide homogène, la plaquette de pyrographite peut être introduite dans le réactif liquide. L'alliage ayant une densité très élevée par rapport à celle du graphite, la plaquette doit être maintenue dans le liquide, pour cela elle est attachée à un support en tungstène à l'aide de fils de même nature. Ce porte-échantillon, schématisé figure 12, permettra également de récupérer l'échantillon à la fin de la réaction.

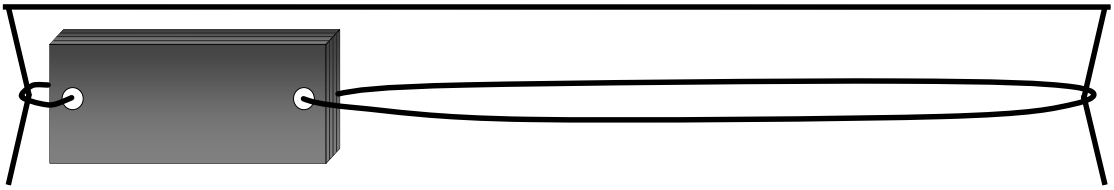


Figure 12 : Schéma du porte-échantillon [26].

Une fois l'échantillon introduit, le réacteur est hermétiquement fermé à l'aide d'un bouchon de type Swagelok® (bouchon et joint d'étanchéité en acier inoxydable), puis placé dans une enceinte métallique de protection remplie d'argon pour permettre la réaction hors de la boîte à gants. Un morceau de zirconium est également introduit dans l'enceinte métallique en guise de piège. Cette enceinte est placée dans un four à la température désirée pendant plusieurs jours avec l'objectif d'atteindre l'équilibre thermodynamique. Il est à noter que des réactions de courte durée (inférieure à 2 heures) peuvent être réalisées directement en boîte à gants.

• Récupération et conditionnement de l'échantillon :

A l'issue de la réaction, le réacteur est à nouveau introduit dans la boîte à gants. Il est ouvert puis chauffé pour permettre l'extraction de l'échantillon après fusion de l'alliage. L'alliage réactionnel est ensuite éliminé de l'échantillon par grattage à l'aide d'un scalpel ou par centrifugation à chaud sans qu'un phénomène de désintercalation soit observable. Selon les dimensions de l'échantillon, il peut être découpé puis clivé. Enfin, il est placé dans un capillaire en verre pyrex qui est ensuite scellé sous argon, pour être analysé par diffraction des

rayons X. Cette analyse est effectuée à l'aide d'un diffractomètre à compteur (θ, 2θ) avec une anticathode de molybdène ($\lambda MoK_{\alpha 1}$ = 70,926 pm).

3. Exploration du système graphite-potassium-or

Le phénomène d'intercalation est conditionné par la composition de l'alliage réactionnel, la température et la durée de la réaction. La température de réaction est choisie selon la composition de l'alliage au regard du diagramme de phases or-potassium. Pour une composition donnée et surtout dans le domaine riche en or, elle est fixée juste au-dessus de la température de liquidus.

De nombreuses réactions ont été réalisées et au moins trois nouveaux composés ont été observés. Ils se distinguent par leur distance interplanaire et leur stabilité, et ont été nommés α, β, et γ. Lors de la récupération en boîte à gants des échantillons, ils présentent une certaine quantité d'alliage en surface. Cette quantité est d'autant plus importante que l'alliage est riche en potassium. Cet excès d'alliage est principalement éliminé par centrifugation à chaud. En effet, cet alliage est collant, d'autant plus d'ailleurs qu'il est riche en potassium. De plus, les échantillons sont mous, ainsi l'élimination de l'alliage par grattage a tendance à abîmer les plaquettes.

Après centrifugation pendant 2 min à 300°C, les échantillons récupérés présentent des couleurs variées et différentes de la couleur mordorée du composé KC_8. Une couleur violette et deux variantes de bleu sont observées. Ces échantillons subissent après immersion dans l'alliage une forte dilatation (200 à 400%) et une prise de masse très importante (450 à 750%).

Les alliages Au-K sont extrêmement réactifs vis-à-vis du graphite. En effet, l'immersion d'un échantillon pendant 1 minute à 440°C dans un alliage contenant 34% atomique d'or mène déjà à un composé d'intercalation exempt de graphite vierge. Cependant ces alliages semblent également quelque peu agressifs, ce qui se traduit généralement par des diffractogrammes exploitables pour le cœur de l'échantillon alors que les diffractogrammmes obtenus pour la partie de l'échantillon directement en contact avec l'alliage sont plus bruités.

3.1 Description des composés obtenus

3.1.1 Composé γ

Le composé γ est obtenu à l'état pur dès 2 heures de réaction en immergeant une plaquette de pyrographite dans un alliage Au-K contenant 34% atomique d'or à 440°C. Le diffractogramme des réflexions 00*l* (Figure 13) de ce composé bleu de premier stade (Figure 14) présente des réflexions fines et bien individualisées conduisant à une période d'identité de 1311 pm. Les conditions optimales de préparation de ce composé constituent en une réaction de 8 jours à 440°C dans un alliage contenant 34% atomique d'or.

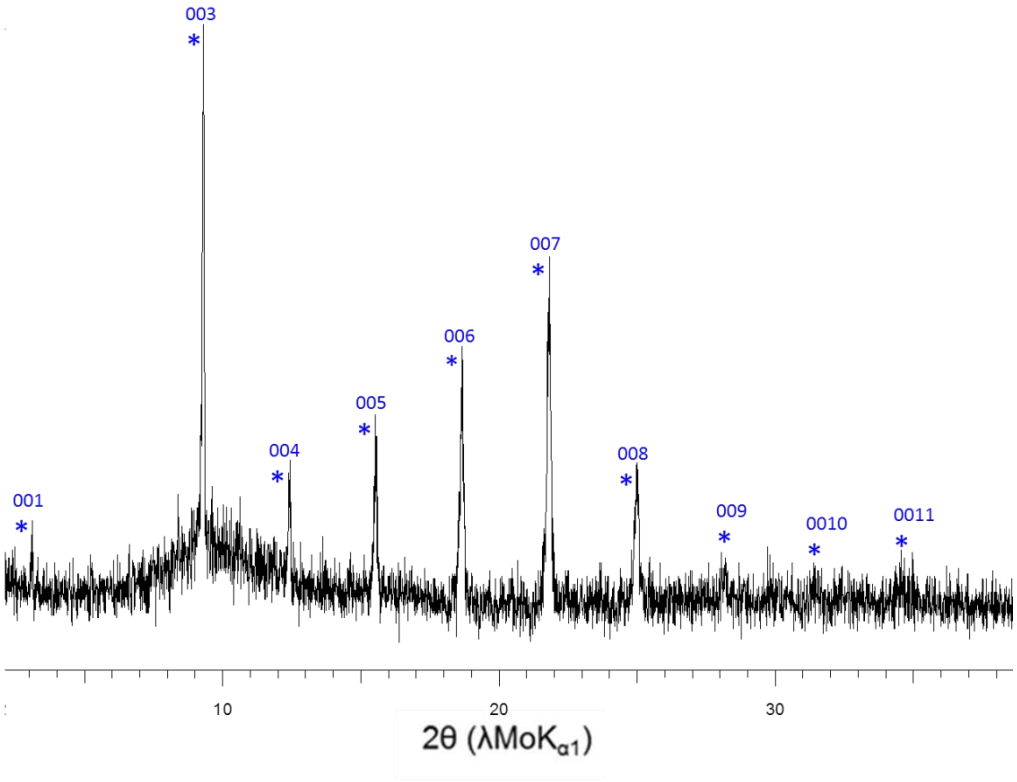


Figure 13 : Diffractogramme des réflexions 00*l* du composé γ, préparé par immersion d'une plaquette de pyrographite dans un alliage Au-K contenant 34% atomique d'or à 440°C pendant 8 jours.

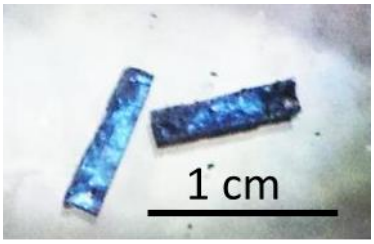


Figure 14 : Cliché photographique caractéristique du composé γ.

3.1.2 Composé β

Ce composé β est observé au cœur d'un échantillon biphasé préparé en immergeant une plaquette de pyrographite dans un alliage équiatomique Au-K à 650°C pendant 3,5 jours. La période d'identité de ce composé de premier stade, I_c = 953 pm, est déterminée à l'aide du diffractogramme des réflexions 00*l* présenté figure 15. Cette phase n'a jusqu'à présent jamais pu être totalement isolée dans un échantillon massif.

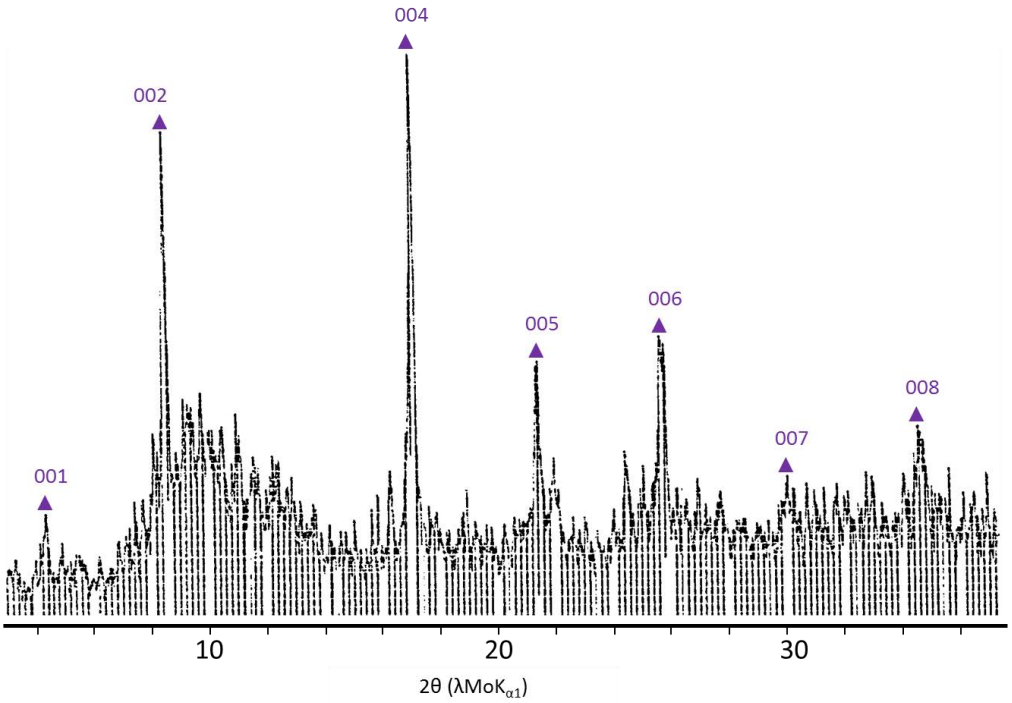


Figure 15 : Diffractogramme des réflexions 00*l* du composé β, préparé par immersion d'une plaquette de pyrographite dans un alliage Au-K contenant 50% atomique d'or à 650°C pendant 3,5 jours.

Pour une durée de réaction très courte (1 minute) une phase β' de distance interplanaire égale à 960 pm, très proche de la phase β a pu être observée une seule fois et sur un seul morceau de l'échantillon préparé. La famille de réflexions 00*l* correspondant à cette distance de 960 pm a été observée simultanément aux réflexions 00*l* de la phase β, ce qui exclut toute ambiguïté quant à l'existence de cette phase. Ainsi, ces deux phases coexistent dans le même échantillon et les rapports d'intensité des réflexions 00*l* sont différents comme le montre la figure 16.

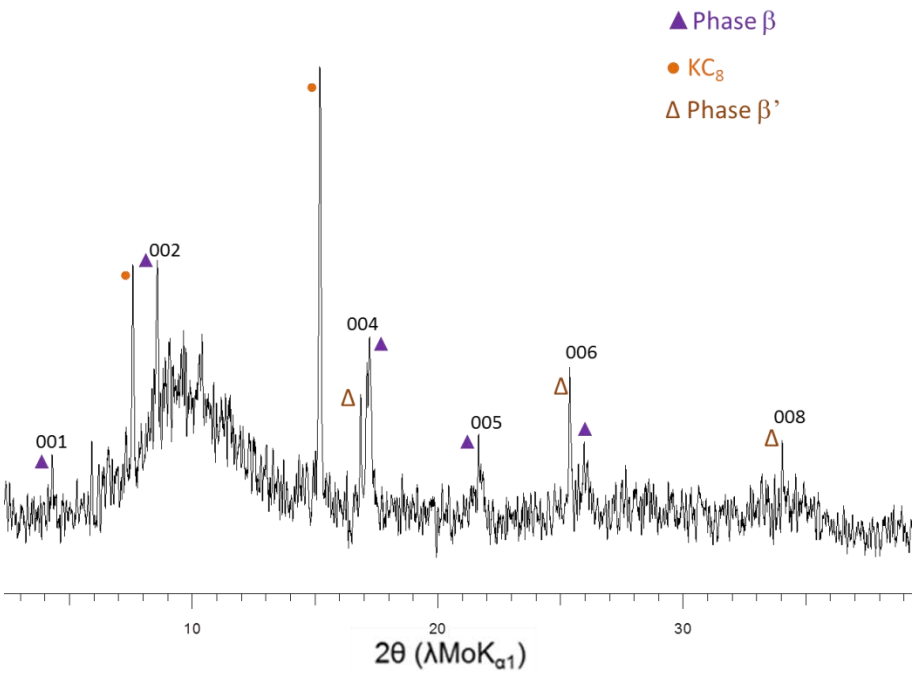


Figure 16 : Diffractogramme des réflexions 00*l* des composés β et β'.

3.1.3 Composé α

Cette phase a été obtenue à l'état quasi-pur en immergeant une plaquette de pyrographite dans un alliage Au-K contenant 50% atomique d'or à 650°C pendant 1 ou 2 jours. Ce composé noté α présente un éclat métallique, une couleur bleu pâle et apparaît plus dur donc plus difficile à cliver que les autres composés de ce système. Le diffractogramme des réflexions 00*l* présenté figure 17 révèle des réflexions fines et bien individualisées, indexées sur la base d'un composé de stade 1 de période d'identité égale à 500 pm.

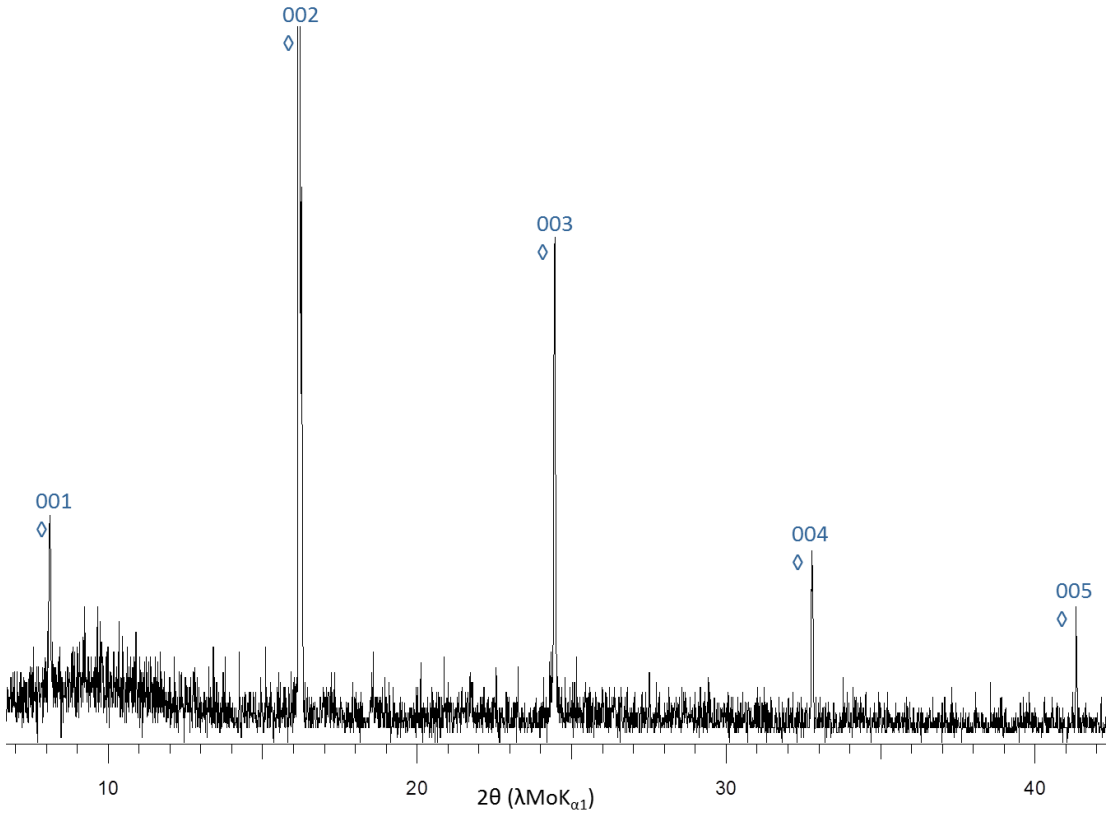


Figure 17 : Diffractogramme des réflexions 00*l* du composé α, préparé par immersion d'une plaquette de pyrographite dans un alliage Au-K contenant 50% atomique d'or à 650°C pendant 2 jours.

Le comportement dans le temps de ce CIG est extrêmement curieux (jamais rencontré auparavant), et pourrait témoigner d'un caractère métastable. En effet, après une semaine dans un capillaire en pyrex scellé sous argon, le diffractogramme 00*l* de cet échantillon ne présente plus aucune réflexion. Un recuit de seulement 4 minutes à 300°C en boîte à gants permet d'observer à nouveau les réflexions 00*l* de ce composé. Cette fois, il faut attendre plusieurs mois pour observer la disparition des réflexions 00*l*. Un deuxième recuit dans les mêmes conditions que précédemment, permettra de faire réapparaître ces réflexions mais pour un temps plus limité (inférieur à 3 semaines). Enfin, un troisième recuit dans les mêmes conditions permet cette fois de réorganiser seulement en partie le composé, en effet le diffractogramme enregistré (Figure 18) présente les réflexions 00*l* de cette phase, mais ces réflexions sont très peu intenses (10 fois moins intense qu'à l'origine). Elles restent cependant toujours présentes sur un diffractogramme enregistré un an plus tard sur ce même échantillon.

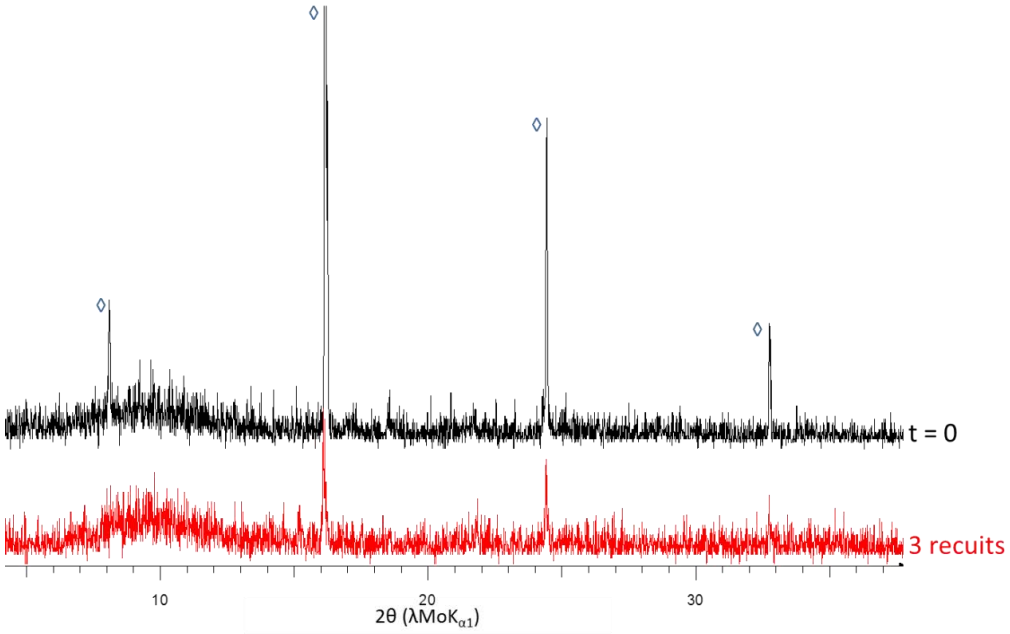


Figure 18 : Diffractogrammes des réflexions 00*l* du composé α,
(— à t = 0 après la synthèse),
(— 1 an après 3 recuits de 4 minutes à 300°C).

Par ailleurs, une diminution progressive de la température jusqu'à 2 K d'un échantillon ayant subi un seul recuit à 300°C pendant 4 minutes, semble également stabiliser cette phase. Sur le diffractogramme enregistré 1 an après le recuit, les réflexions 00*l*, de la phase α, bien que peu intenses, sont toujours présentes (Figure 19).

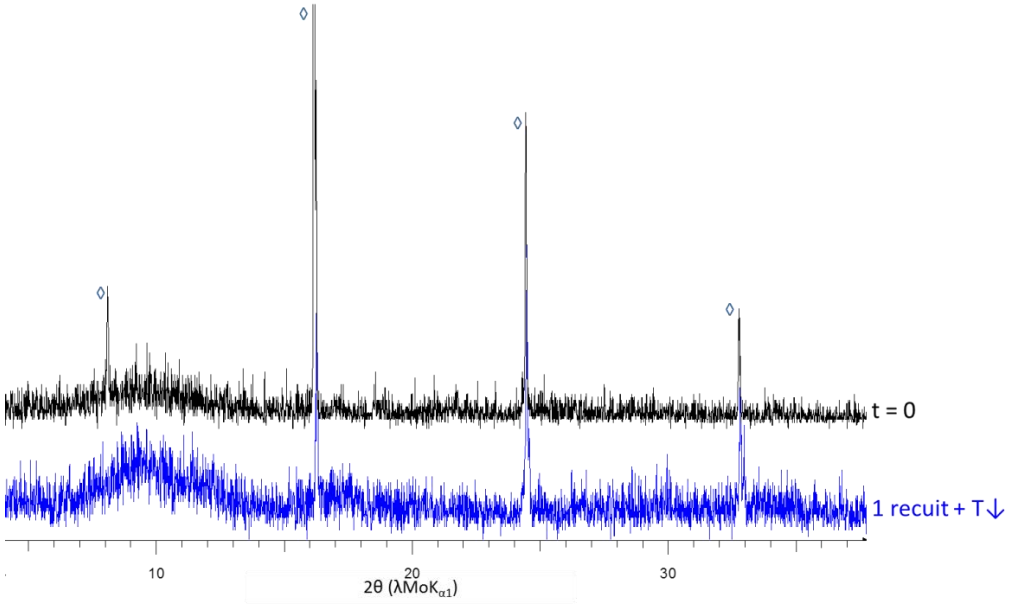


Figure 19 : Diffractogrammes des réflexions 00*l* du composé α,
(— à t = 0 après la synthèse),
(— 1 an après un recuit à 300°C de 4 minutes et d'une diminution progressive de la température jusqu'à −271°C).

La phase α apparaît comme métastable mais après dégradation de sa structure, un simple recuit permet de réorganiser cette phase tout au moins de façon temporaire. En effet, à la suite d'une série de recuits, elle n'est que partiellement réorganisée mais cette fois elle semble stable dans le temps. De même, un recuit associé à un refroidissement jusqu'à 2 K semble permettre une réorganisation partielle et une augmentation de la stabilité de cette phase.

3.2 Influence des paramètres de réaction sur la nature des échantillons obtenus

De nombreuses réactions ont été réalisées afin d'étudier l'influence des différents paramètres sur les produits de réaction. Les conditions expérimentales et les résultats obtenus sont résumés dans le diagramme expérimental de la figure 20.

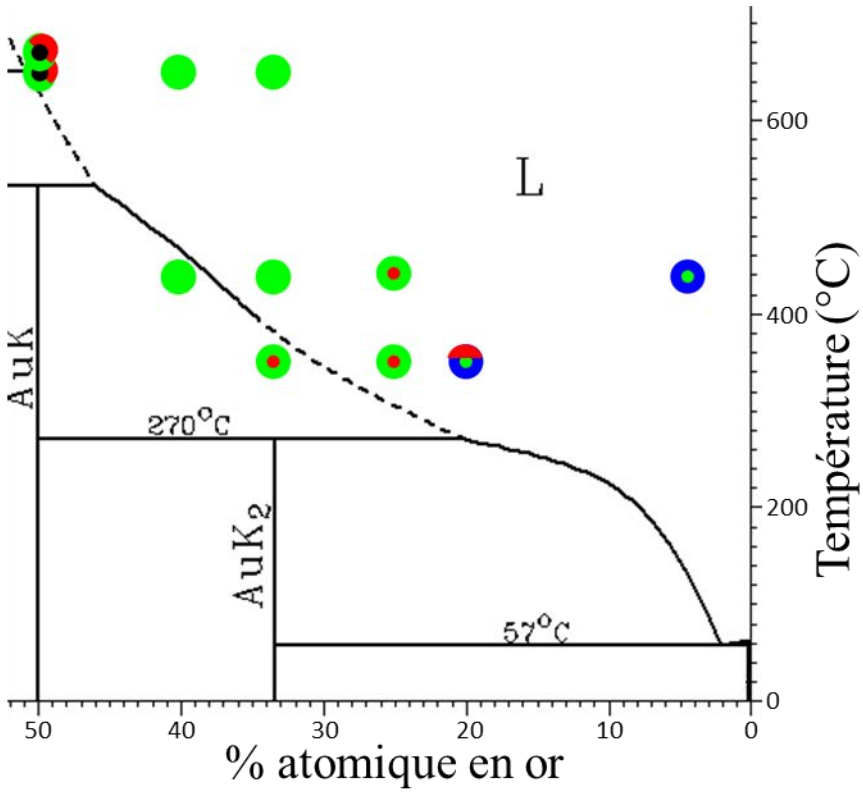


Figure 20 : Conditions de synthèse des différentes phases observées dans le système graphite-potassium-or (● KC_8, ● phase α, ● phase β, ● phase γ) pour des réactions menées pendant 2 à 14 jours.

3.2.1 Influence de la composition de l'alliage réactionnel

Toutes les expériences ont été menées dans des alliages Au-K dont les compositions sont comprises entre 5 et 50% atomique en or. En effet, ces compositions permettent de préparer un alliage liquide homogène pour des températures ne dépassant pas 670°C.

Compte tenu de l'électronégativité de l'or, les premières expériences ont été menées par la méthode alcalin fondu dans du potassium contenant une faible teneur en or (4,1% atomique d'or). Porté à 440°C pendant 3,5 jours, l'échantillon obtenu n'est autre que le composé d'intercalation de premier stade bien connu KC_8 avec une distance interplanaire légèrement plus élevée égale à 538 pm. Cette augmentation est vraisemblablement due à la méthode de synthèse utilisée. Elle pourrait en effet conduire à de petits agrégats d'or en inclusion dans KC_8.

En augmentant la teneur en or dans l'alliage réactionnel, soit 25% atomique en or, le composé KC_8 n'est plus obtenu dès 4 jours de réaction. Cette fois, les phases γ et β sont présentes dans l'échantillon. Pour des compositions allant de 34 à 40% atomique en or, la phase γ peut être obtenue pure. A plus basse température, un comportement analogue est observé, c'est-à-dire qu'on tend vers le composé γ lorsque l'alliage réactionnel est enrichi en or. Enfin, pour des expériences réalisées dans des alliages contenant 50% atomique d'or (mais à 650°C, pour conserver l'état liquide), la phase α peut également être mise en évidence.

3.2.2 Influence de la température de réaction

Le composé γ est obtenu en immergeant une plaquette de pyrographite dans des alliages contenant 34% atomique d'or pendant 8 jours à 440°C. Tant que la température de travail implique une réaction en milieu liquide homogène, le composé γ reste le composé stable. A l'opposé, l'utilisation d'un alliage réactionnel biphasé (température inférieure à 390°C, sous le liquidus) peut conduire à l'observation d'un échantillon biphasé (γ et β). Une diminution ou une augmentation de la température (réaction réalisée à 350°C ou à 650°C) ne semble pas perturber la cristallinité de la phase γ.

Pour le composé α, les réactions doivent être menées dans un alliage contenant 50% atomique d'or ; pour cette composition, la température doit être au moins égale à 650°C afin d'obtenir un liquide homogène. Ainsi une diminution de la température n'a pas été envisagée. La température étant déjà élevée, des réactions ont été effectuées en augmentant celle-ci de

seulement 20°C pour limiter le risque de carburation (K_2C_2, Au_2C_2), elles ont mené aux mêmes produits de réaction.

3.2.3 Influence de la durée de réaction

Les réactions menées dans le système graphite-potassium-or semblent être relativement sensibles à la durée de réaction. En effet, les plaquettes de pyrographite plongées 4 jours à 440°C dans un alliage contenant 5% atomique d'or conduisent au composé KC_8 pur. Lorsque l'on prolonge la réaction jusqu'à 12 jours dans les mêmes conditions de composition d'alliage et de température, les échantillons contiennent toujours le composé KC_8 majoritaire, mais également une faible quantité de la phase γ. De même, dans le cas des expériences réalisées dans des alliages contenant 25% atomique d'or à 350°C pendant 4 jours, le produit de la réaction est un échantillon biphasé contenant les phases β et γ ; une augmentation de la durée de réaction à 8 jours dans les mêmes conditions (température, composition) permet d'obtenir la phase γ seule.

L'ensemble des données semble montrer que le composé γ serait le plus stable de ce système. En effet il est obtenu pur à l'issue de réactions menées dans des alliages contenant 34% atomique d'or pour des températures de réaction comprises entre 350 et 440°C. Il est présent sous forme de traces dès 5 minutes de réaction à 440°C dans un alliage contenant 34% atomique d'or et il est isolé dès 2 heures de réaction à 440°C et semble être thermodynamiquement stable. En effet, après 8 jours à 440°C dans cet alliage, les échantillons obtenus révèlent la phase γ pure. Pour des réactions menées dans des alliages contenant 50% atomique d'or à 650°C pendant des durées allant de 7 heures à 14 jours, la présence du composé γ ne peut jamais être totalement exclue. Dans ces mêmes conditions, la phase α est toujours présente et très souvent majoritaire. Cependant, la durée de la réaction n'est pas un levier suffisant pour isoler l'un des composés du système.

La composition des alliages et la durée de réaction sont des paramètres importants qui influent sur la nature des différentes phases obtenues. A l'inverse, la température de réaction influence peu les produits de réaction. La seule contrainte à noter pour ce dernier paramètre est qu'il faut mener les réactions à des températures supérieures à celle du liquidus. En effet, travailler à plus basse température conduirait à des conditions qui, sur la bordure Au-K, se situent dans un domaine biphasé, ce qui peut entraîner des problèmes de réactivité et de

reproductibilité. Ce travail a confirmé la nécessité de travailler en milieu liquide homogène, ce qu'avait déjà montré Rida [28] dans le système graphite-lithium-europium.

4. Mécanisme de formation et stabilité à l'air du composé γ

La possibilité d'isoler le composé γ de façon reproductible nous a naturellement conduit à en étudier son mécanisme de formation.

4.1 Mécanisme de formation du composé γ

Plusieurs réactions ont été menées dans les meilleures conditions d'obtention de ce composé. Différentes plaquettes de pyrographite ont été immergées dans des alliages contenant 34% atomique d'or à 440°C pendant différentes durées (1 minute, 5 minutes, 30 minutes, 1 heure et 2 heures). A l'issue de chaque réaction, l'échantillon obtenu est systématiquement centrifugé à 300°C pendant 2 minutes dans le but d'éliminer l'alliage en surface puis conditionné dans un capillaire sous argon pour une étude par diffraction des rayons X *ex situ*. Les diffractogrammes 00*l* présentés dans cette étude sont très bruités, ce qui pourrait s'expliquer par des temps de réaction très courts, menant à des échantillons imparfaitement cristallisés.

L'échantillon obtenu après une minute d'immersion dans cet alliage ne contient déjà plus de graphite vierge puisqu'aucune réflexion du graphite n'est observée sur le diffractogramme 00*l* correspondant (Figure 21). L'échantillon, très gonflé, est clivé et présente sur les deux faces internes deux couleurs, violet sur les bords et orange au centre. La couleur orange rappelle la couleur mordorée de KC_8, ce que confirme l'étude du diffractogramme des réflexions 00*l* de la figure 21 sur lequel la phase β est également indexée. Donc, à l'issue d'une réaction d'une minute, la phase γ n'est pas encore présente.

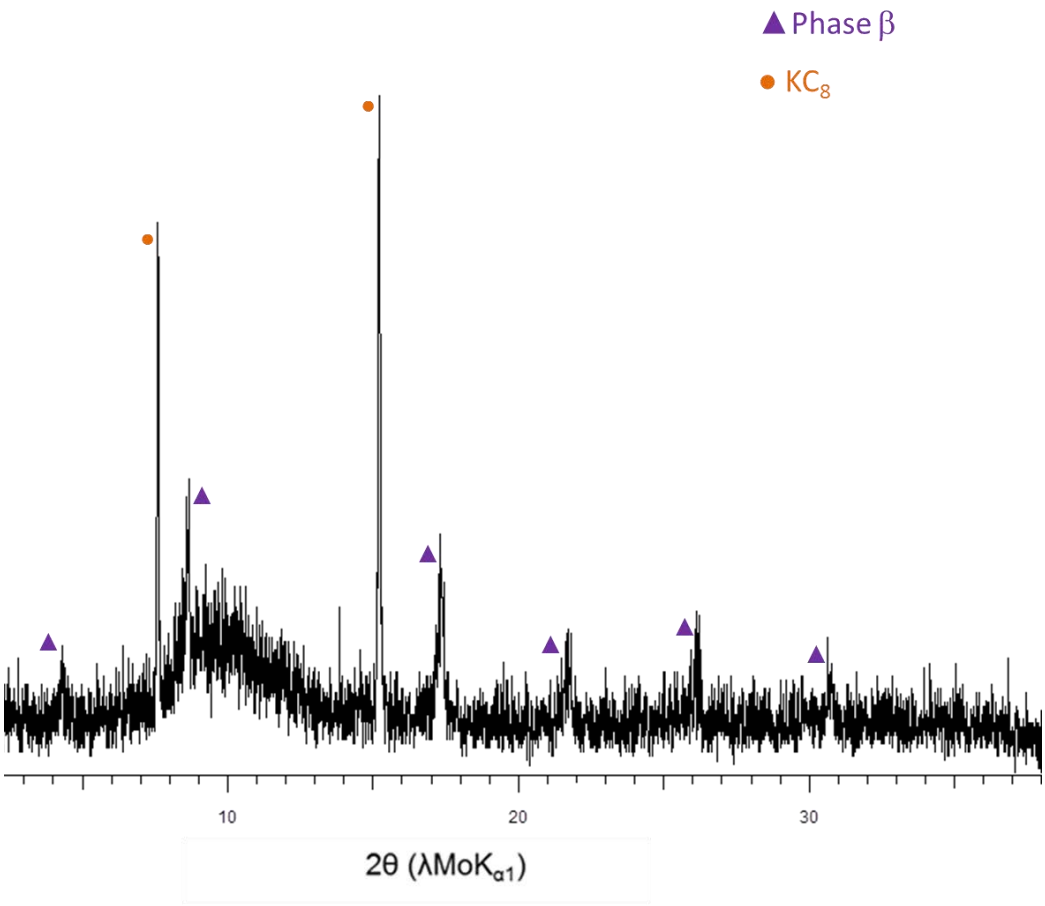


Figure 21 : Diffractogramme des réflexions 00*l* d'une plaquette de pyrographite immergée dans un alliage Au-K contenant 34% atomique d'or à 440°C pendant 1 minute.

L'échantillon obtenu après 5 minutes de réaction présente une couleur bleue analogue à celle de la phase γ. Cependant, il se présente avec une forme particulière, les bords sont gonflés entourant un centre moins épais (Figure 22). Ce profil concave présenté par la plaquette témoigne d'un mécanisme de diffusion de l'insérat en plusieurs étapes depuis les bords vers le centre. On en déduit un probable échantillon biphasé. Après clivage, la face intérieure de l'échantillon présente deux couleurs, la partie creuse au centre est de couleur mordorée (Figure 23 a)) et le contour est bleu (Figure 23 b)). Ces observations sont en accord avec l'hypothèse initiale (échantillon biphasé, constitué du composé KC_8 et de la phase γ).

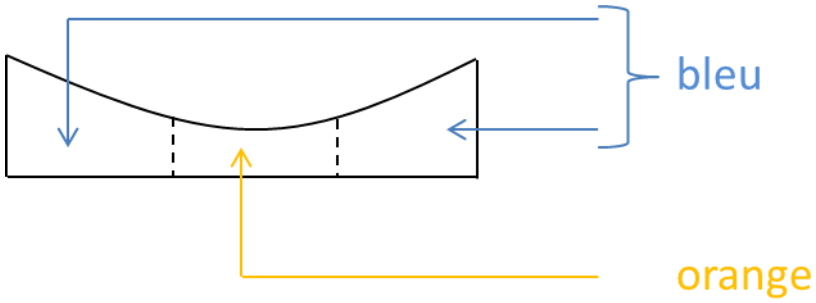
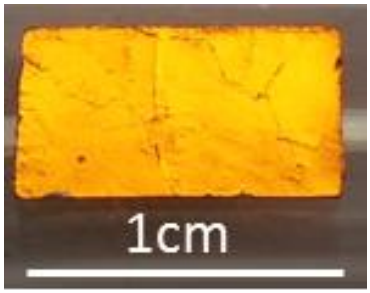


Figure 22 : Représentation schématique de la plaquette de pyrographite immergée dans un alliage Au-K contenant 34% atomique d'or à 440°C pendant 5 minutes.

a)



b)

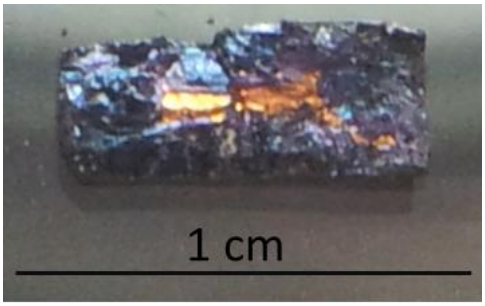


Figure 23 : Clichés photographiques
a) d'un composé KC_8,
b) d'un échantillon immergé dans un alliage Au-K contenant 34% atomique d'or à 440°C pendant 5 minutes.

Cependant le diffractogramme 00*l* (Figure 24) de cet échantillon indique non seulement la présence de KC_8 et de quelques traces de la phase γ mais également de la phase β qui est en fait majoritaire.

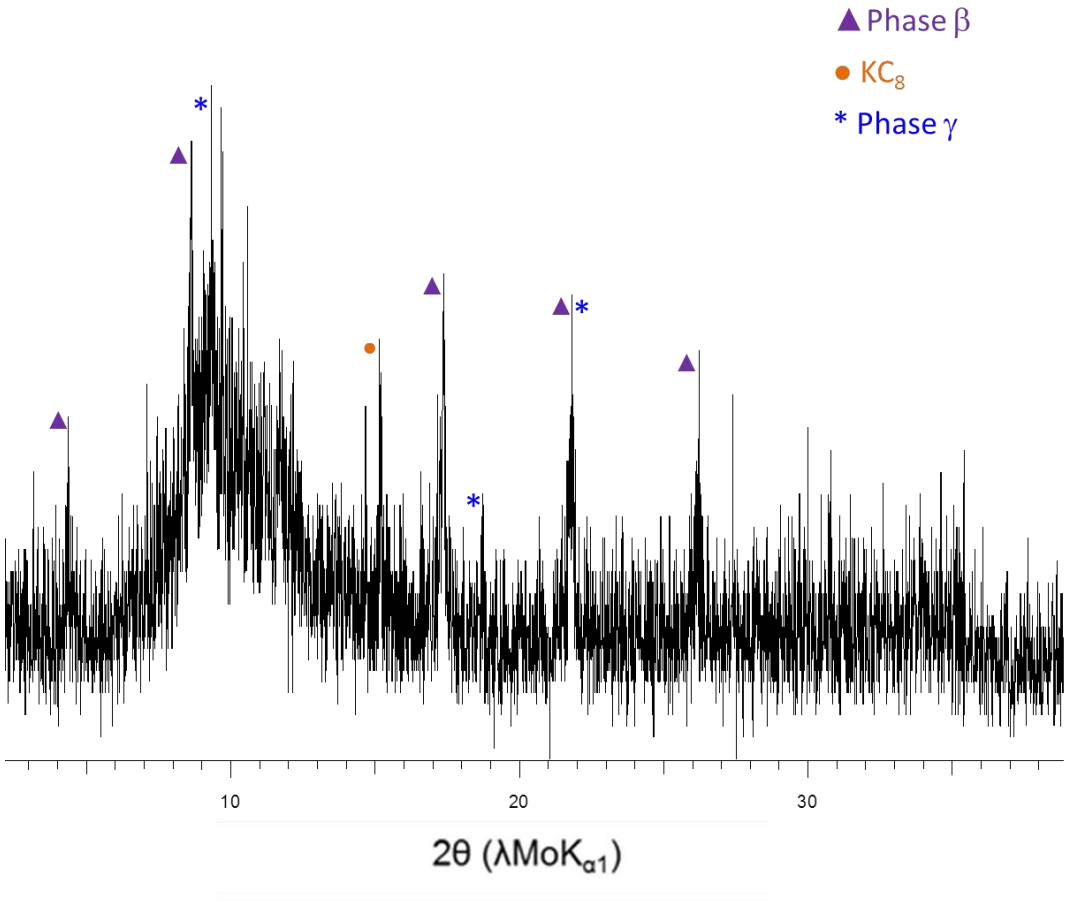


Figure 24 : Diffractogramme des réflexions 00*l* d'une plaquette de pyrographite immergée dans un alliage Au-K contenant 34% atomique d'or à 440°C pendant 5 minutes.

Le diffractogramme 00*l* (Figure 25) de l'échantillon immergé pendant 30 minutes révèle la présence des mêmes phases que dans l'échantillon précédent (KC_8, phases β et γ) mais avec des proportions différentes. Lorsque la durée de réaction augmente, la teneur du composé γ reste identique, la famille de réflexions 00*l* relatives à la phase β reste majoritaire et les réflexions correspondant au composé KC_8 tendent à disparaître. L'échantillon s'enrichit donc en or.

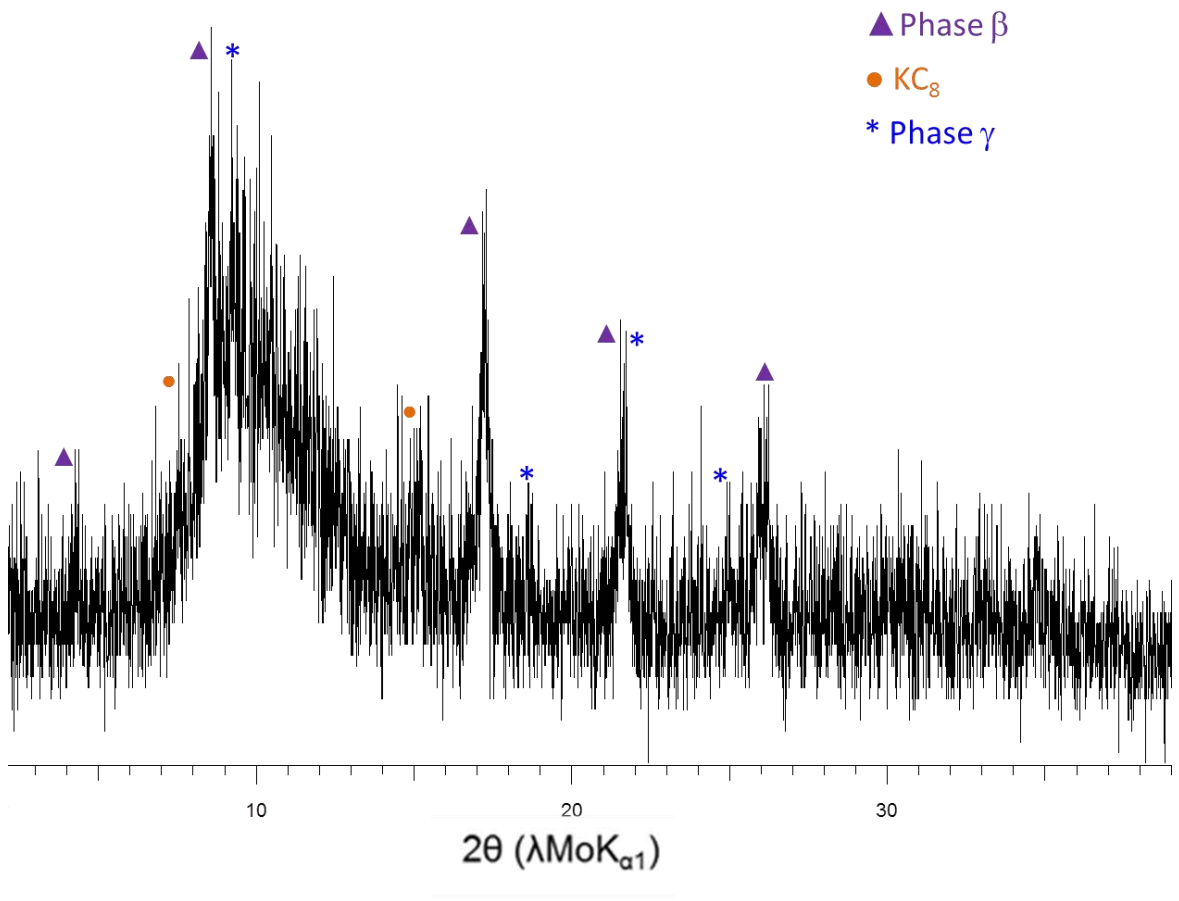


Figure 25 : Diffractogramme des réflexions 00*l* d'une plaquette de pyrographite immergée dans un alliage Au-K contenant 34% atomique d'or à 440°C pendant 30 minutes.

Après 1 heure de réaction, le diffractogramme 00*l* de l'échantillon obtenu montre la présence des phases γ et β, la phase γ étant cette fois légèrement majoritaire (Figure 26) et confirme la disparition de KC_8.

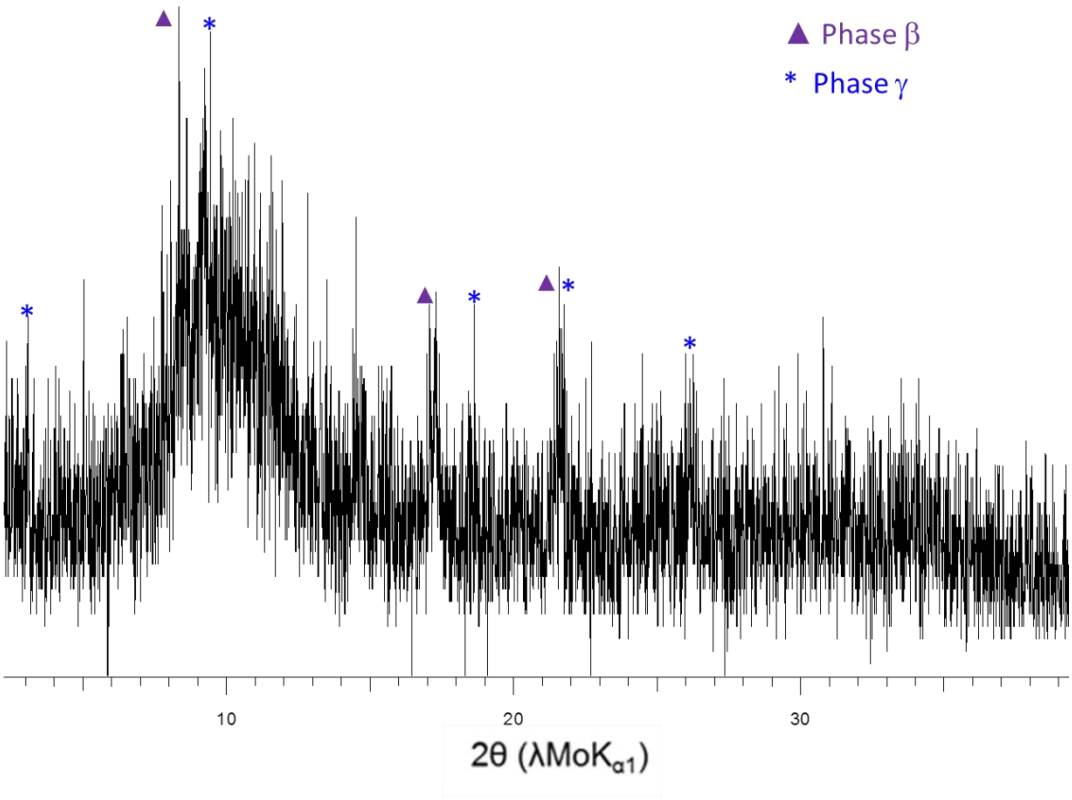


Figure 26 : Diffractogramme des réflexions 00*l* d'une plaquette de pyrographite immergée dans un alliage Au-K contenant 34% atomique d'or à 440°C pendant 1 heure.

Le diffractogramme 00*l* de l'échantillon immergé pendant deux heures indique la seule présence de la phase γ (Figure 27).

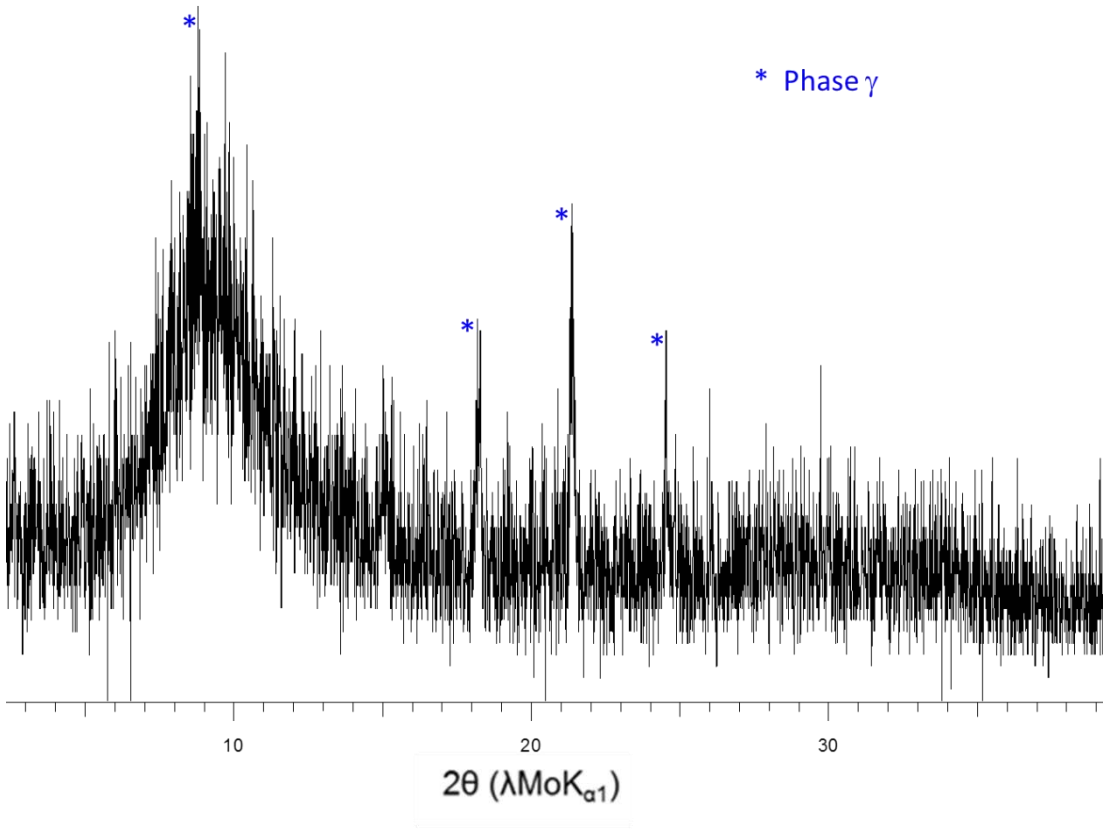


Figure 27 : Diffractogramme des réflexions 00*l* d'une plaquette de pyrographite immergée dans un alliage Au-K contenant 34% atomique d'or à 440°C pendant 2 heures.

Une augmentation de la durée de réaction (7 heures, 1 jour, 4 jours et enfin 8 jours) ne modifie pas la nature du composé obtenu mais permet d'augmenter sa cristallinité.

Cette étude a donc permis de proposer un mécanisme réactionnel, schématisé figure 28.

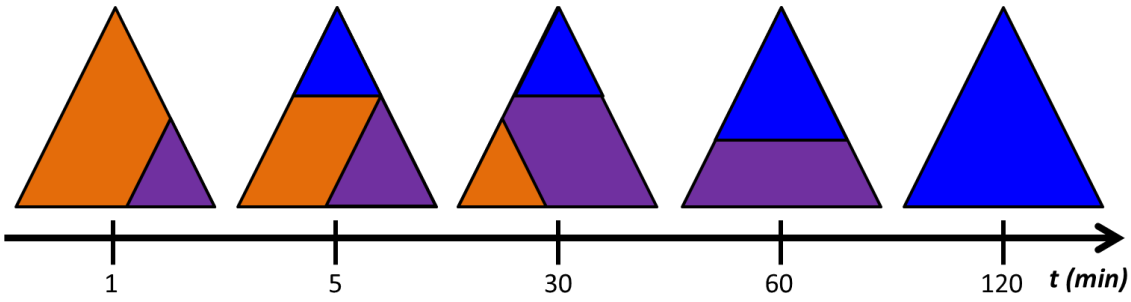


Figure 28 : Mécanisme de formation de la phase γ dans un alliage Au-K contenant 34%atomique d'or à 440°C pendant des durées croissantes
(▲ KC_8, ▲ phase β, ▲ phase γ).

La synthèse du composé γ passe nécessairement par la formation du composé KC_8. Dès la première minute de réaction, l'échantillon obtenu est intercalé à cœur, puisque les réflexions 00*l* relatives au graphite n'apparaissent plus sur le diffractogramme, ce qui témoigne d'une exceptionnelle activité de cet alliage sur le graphite. Le mécanisme de formation révèle que la phase β est un intermédiaire réactionnel et que le composé γ est rapidement stabilisé (après seulement 2 heures de réaction) à l'état pur. En l'état actuel de nos connaissances, il n'a en revanche pas été possible de décomposer les chemins réactionnels menant aux CIG α et β.

4.2 Stabilité à l'air du composé γ

La stabilité chimique du composé γ exposé à l'air a été étudiée. Suite à l'ouverture du capillaire, l'échantillon reste exposé à l'air et un diffractogramme des réflexions 00*l* (Figure 29) est enregistré. A l'issue de cette mesure (environ 45 minutes) l'échantillon ne présente aucune modification de forme ou de couleur et conserve dans un premier temps son éclat métallique. Le diffractogramme correspondant ne montre aucune modification des intensités des réflexions. Le diffractogramme 00*l* de cet échantillon après une exposition à l'air de 2h30 présente une diminution des intensités des réflexions 00*l* du composé γ. L'intensité de ces réflexions continue de diminuer jusqu'à une disparition totale en moins de 24 heures. L'échantillon devenu noir, ne présente plus aucun éclat métallique et semble s'être légèrement dilaté. Le composé γ n'est donc pas stable chimiquement lorsqu'il est au contact de l'air. Ce résultat attendu implique pour la suite des travaux des précautions particulières pour les études XPS, les mesures magnétiques et les analyses par microsonde nucléaire.

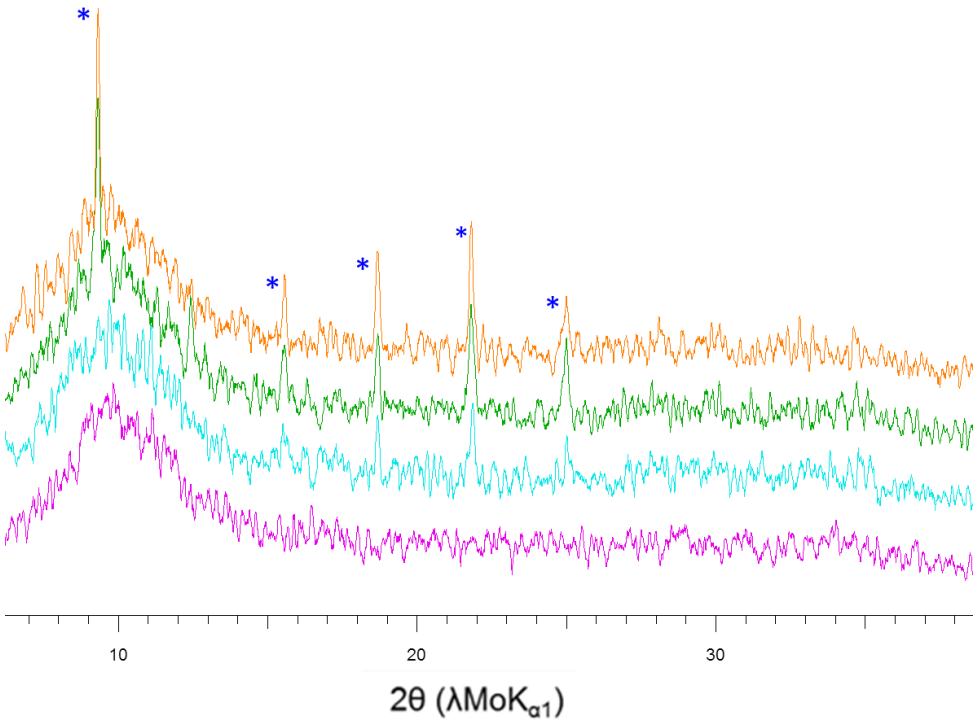


Figure 29 : Evolution du composé γ au contact de l'air.
Les diffractogrammes des réflexions 00*l* ont été enregistrés
(— avant la mise à l'air), (— à la mise à l'air), (— 2 heures et 30 minutes sous air) et (— 24 heures sous air).

5. Etude exploratoire du système graphite-lithium-or

Les résultats positifs obtenus avec le système graphite-potassium-or nous ont incités à tenter d'intercaler l'or à l'aide d'un autre fondant, en particulier le lithium dont on sait qu'il peut conduire à la formation de CIG ternaires.

Le diagramme de phases Au-Li (Figure 30) apparaît assez riche et mal défini dans certains domaines. Il montre un certain nombre de composés définis, plusieurs points (eutectique, péritectique), des solutions solides. Il ne sera pas décrit en détail, toutefois, il est à noter que ce système présente, pour des compositions d'alliage inférieures à 50% atomique en or, un liquidus dont la température est suffisamment basse pour envisager des réactions d'intercalation.

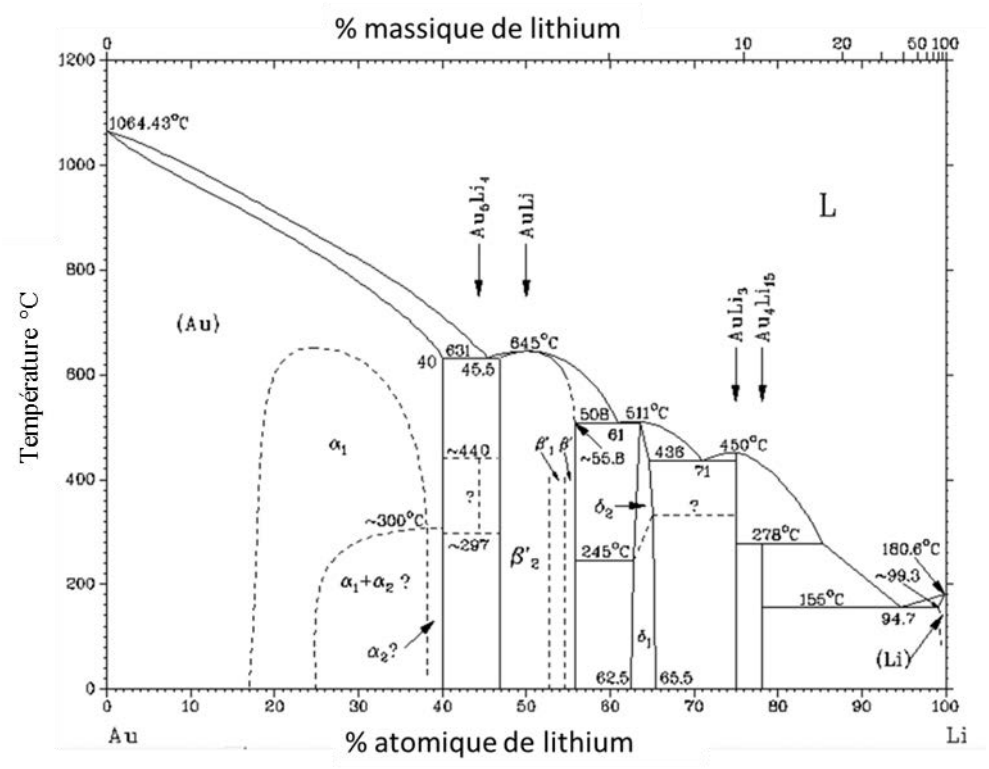


Figure 30 : Diagramme de phases Au-Li [90].

Un alliage contenant 30% atomique d'or a été préparé, puis des plaquettes de pyrographite ont été immergées dans cet alliage pendant 3,5 jours à 440°C et 520°C. Après extraction de l'alliage, les échantillons apparaissent très peu dilatés et majoritairement de couleur grise. Le diffractogramme 00*l* (Figure 31) de l'échantillon obtenu pour une température de réaction de 440°C montre des réflexions attribuées aux composés graphite-Li de premier, deuxième et troisième stade.

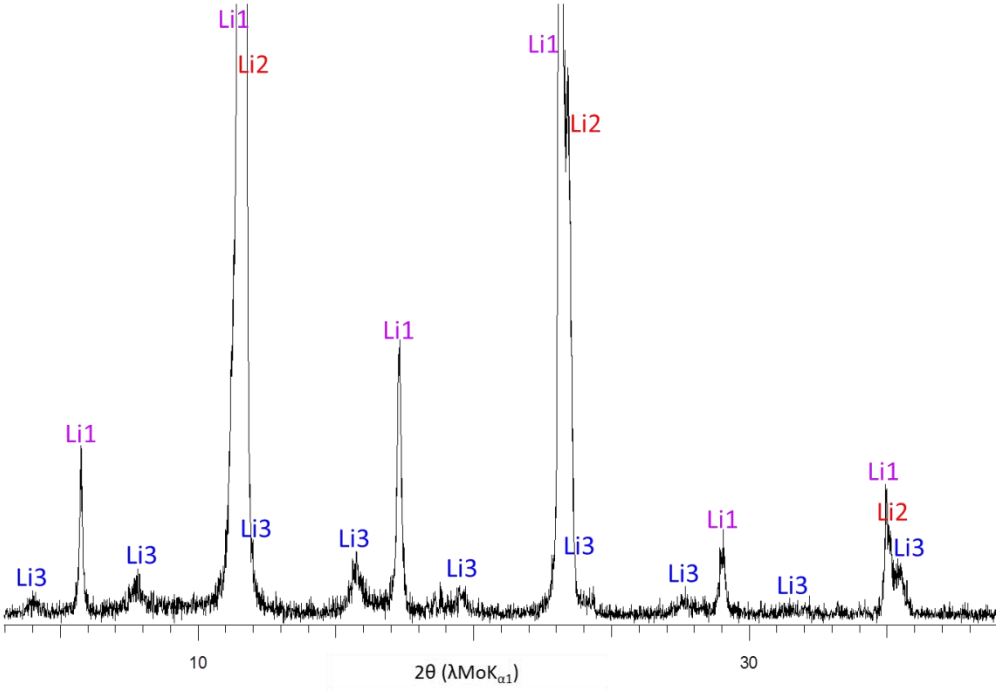


Figure 31 : Diffractogramme des réflexions 00*l* d'un échantillon de pyrographite immergé dans un alliage Au-Li contenant 30% atomique d'or pendant 3,5 jours à 440°C (avec Li1 graphite-Li de stade 1, Li2 graphite-Li de stade 2, Li3 graphite-Li de stade 3).

Une augmentation de la température de réaction (520°C) ne semble modifier ni les produits de réaction ni leurs proportion relatives dans l'échantillon. Une augmentation de la température de réaction semble uniquement améliorer la cristallinité des produits obtenus au regard de l'amélioration du rapport signal sur bruit constaté figure 32.

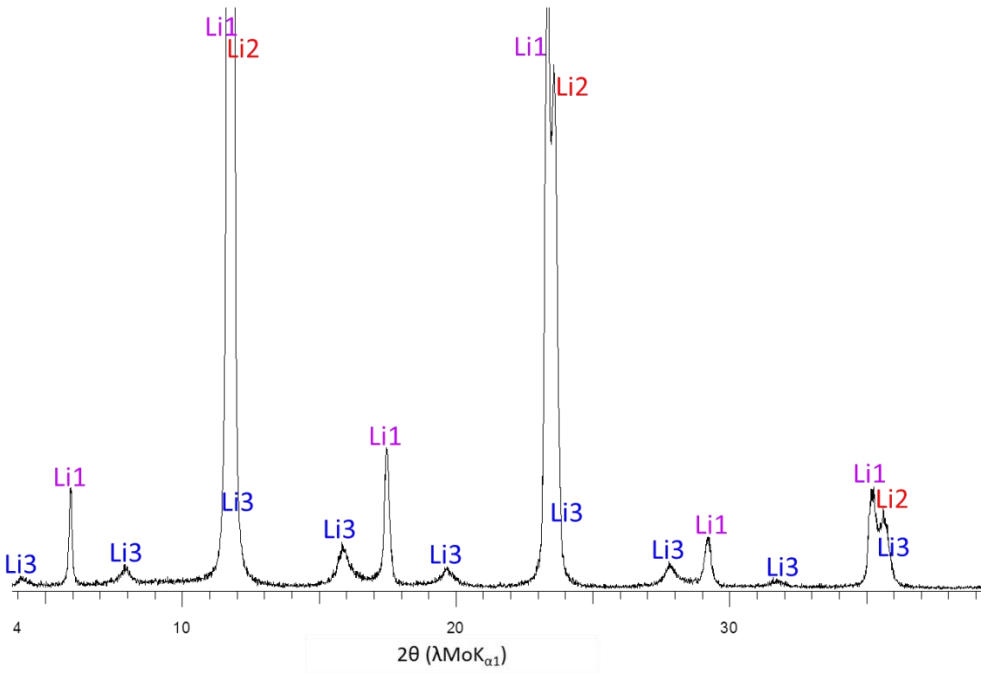


Figure 32 : Diffractogramme des réflexions 00*l* d'un échantillon de pyrographite immergé dans un alliage Au-Li contenant 30% atomique d'or pendant 3,5 jours à 520°C (avec Li1 graphite-Li de stade 1, Li2 graphite-Li de stade 2, Li3 graphite-Li de stade 3).

Ces résultats viennent s'ajouter aux nombreux essais négatifs déjà effectués avec le lithium comme vecteur d'intercalation. En effet, il s'avère qu'un nombre restreint d'éléments a pu être intercalé avec succès dans le graphite via ce métal alcalin [33].

6. Conclusion

Lors de ce travail, l'insertion de l'or métallique a été réalisée pour la première fois avec succès. Les réactions menées dans le système graphite-potassium-or ont conduit à l'identification d'au moins trois nouveaux composés d'intercalation du graphite. L'analyse des conditions de réaction a permis d'isoler une de ces trois phases, le composé γ, de premier stade, de distance interplanaire 1311 pm et de déterminer les conditions optimales de son obtention à l'état pur ; il s'agit de l'immersion d'une plaquette de pyrographite dans un alliage contenant 34% atomique d'or à une température de 440°C pendant 8 jours. Ce composé est le plus stable du système, il peut être synthétisé et isolé de façon reproductible et il est obtenu dans une large gamme de composition de l'alliage réactionnel (de 4,1% à 50% atomique d'or), de température et de durée de réaction. Pour une composition donnée, l'augmentation de la température ou de la durée de réaction (dans certaines limites bien sûr) mène toujours à ce composé.

Le mécanisme de formation du composé γ a été analysé par diffraction des rayons X *ex situ*. Une exceptionnelle réactivité des alliages Au-K vis-à-vis du graphite a été observée. En effet, un composé d'intercalation est obtenu dès 1 minute de réaction à 440°C dans un alliage contenant 34% atomique d'or. De plus, ce mécanisme a révélé l'existence d'une phase intermédiaire β, de premier stade et de distance interplanaire 953 pm. Cette phase est également présente à l'issue de réactions menées dans des alliages de différentes compositions (20% à 50% atomique d'or), mais une augmentation de la température ou de la durée de réaction la déstabilise.

Un troisième composé a pu être observé, le composé α, de premier stade, de distance interplanaire égale à 500 pm. Il est obtenu pour des alliages riches en or (50% atomique d'or). De plus, c'est un composé qui s'est révélé métastable.

Ce système a permis de mettre clairement en évidence trois nouvelles phases ternaires et une quatrième a pu ponctuellement être observée. De nombreuses réactions peuvent bien sûr encore être réalisées. Par exemple, pour comparer plus directement avec les réactions d'intercalation réalisées avec des éléments très électronégatifs, des réactions devraient être effectuées dans du potassium contenant 1% atomique d'or. Par ailleurs, pour des réactions menées dans des alliages contenant 4,1% atomique d'or, le composé γ est obtenu en mélange avec KC_8 après 12 jours à 440°C ; une réaction dans les mêmes conditions de composition et de température pourrait être réalisée en augmentant la durée de réaction afin d'observer si le composé γ peut être obtenu pur pour cette composition d'alliage. De même, pour des alliages contenant 50% atomique d'or, des réactions pourraient être envisagées en augmentant soit la durée de réaction soit la température afin de confirmer que le composé γ est thermodynamiquement stable lorsqu'il est obtenu avec cette composition d'alliage ou pour permettre de stabiliser le composé α. Enfin au regard de la figure 20 et afin d'affiner les conditions d'obtention des différents composés, des réactions dans des alliages contenant 10%, 15% et 30% atomique d'or restent encore à réaliser.

Chapitre 3 :

Détermination de la composition chimique des composés du système graphite-potassium-or

La formule chimique d'un composé est une caractéristique importante de tout nouveau matériau. En effet, la connaissance de la composition chimique permet d'obtenir un retour sur la synthèse et donne accès à certaines informations relatives à sa structure cristalline et à ses propriétés physiques qui ne pourraient pas être obtenues sans cette donnée. La composition chimique moyenne, l'homogénéité des échantillons ainsi que les hétérogénéités locales de chacun des éléments ont été étudiées par le biais de différentes techniques : la microscopie électronique à balayage couplée à l'analyse X, la tomographie X et la microsonde nucléaire. Par ailleurs, des essais préliminaires ont été menés par spectroscopie de photo-électrons X pour évaluer le potentiel de cette technique pour déterminer une composition chimique ou un transfert de charge pour ce type de composé.

1. Analyse par microscopie électronique à balayage

La spectroscopie EDXS (Energy Dispersive Xray Spectrometry) doit permettre une bonne approximation du rapport K/Au du composé γ, seul composé ayant pu être parfaitement isolé dans ce système. Cette technique d'analyse repose sur des interactions rayonnement/matière et se décompose en deux étapes :

- excitation ou ionisation de l'élément induite par le bombardement électronique avec création de lacunes dans les couches électroniques profondes,
- relaxation (comblement de la lacune par un électron d'un niveau supérieur) de cet élément se traduisant par l'émission d'un photon X d'énergie égale à la différence d'énergie entre les deux niveaux concernés.

La quantification des photons X émis conduit au dosage de l'élément sondé. Cette technique est couplée à la microscopie électronique à balayage qui permet l'observation préalable des zones analysées.

Les spectres EDX (Figure 34) réalisés sur plusieurs zones du composé γ donnent un rapport K/Au moyen = 1,3/1,5. Ces spectres montrent également un petit pic attribué à de l'oxygène ayant contaminé la surface suite à l'exposition à l'air de l'échantillon lors de son transfert vers la chambre du MEB. L'image (Figure 33) obtenue montre une surface d'échantillon nette et sans alliage.

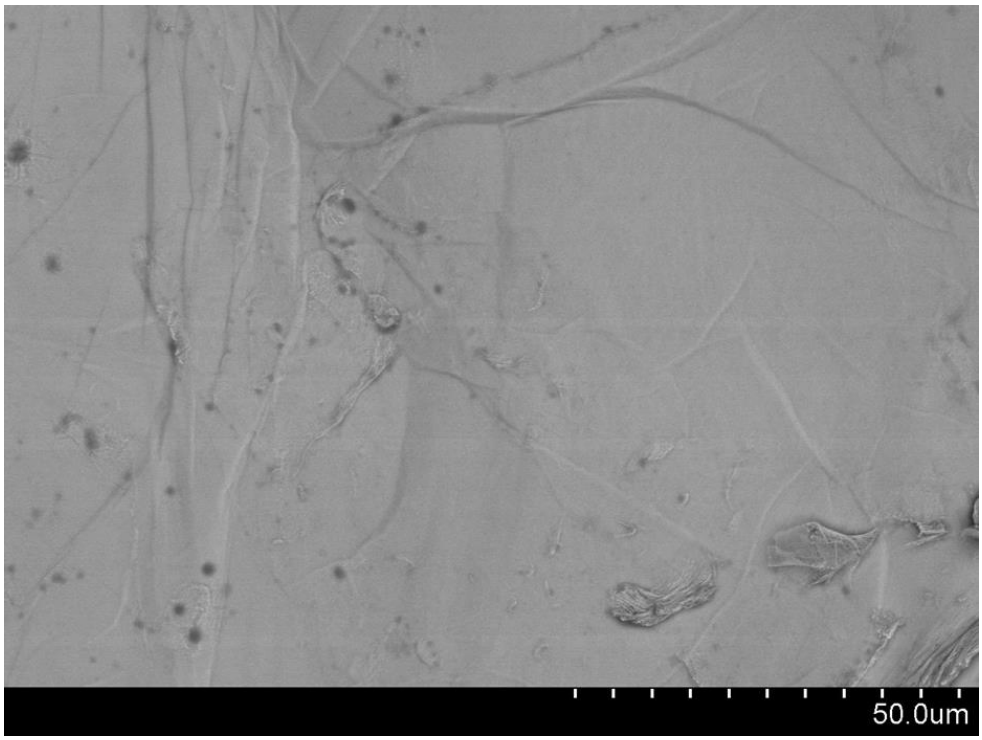


Figure 33 : Image de MEB obtenue pour le composé γ.

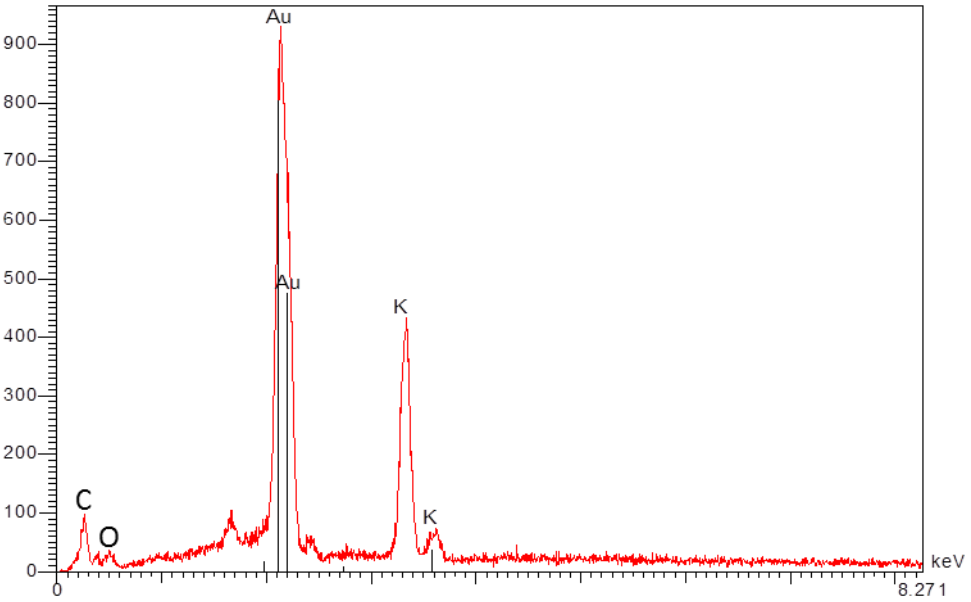


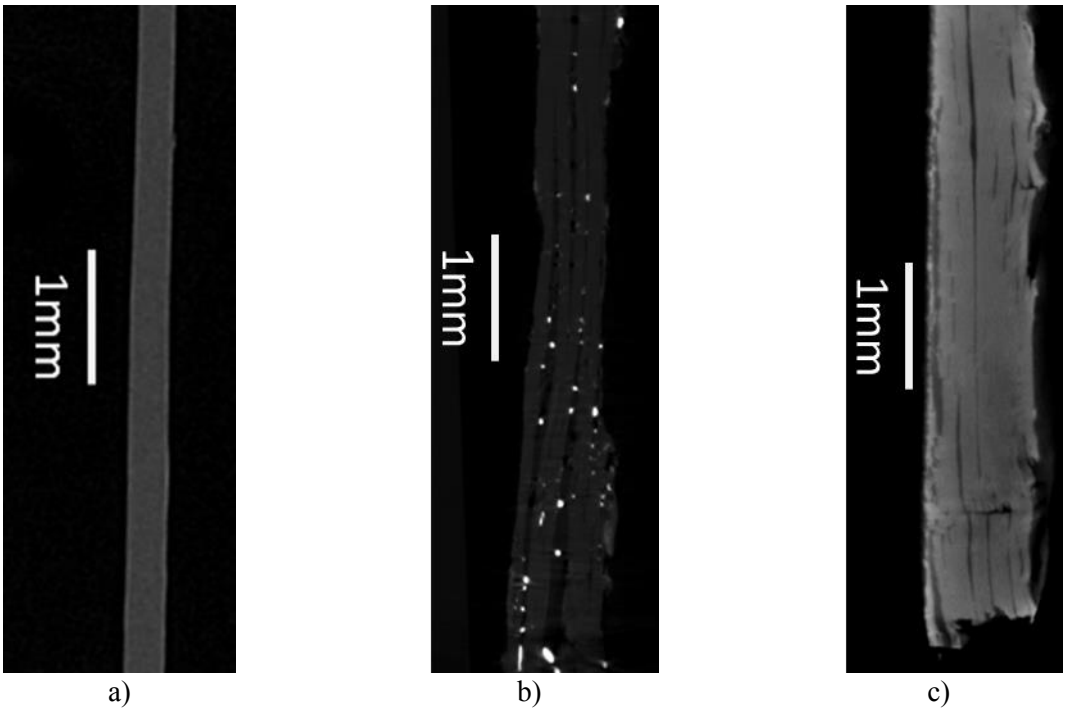
Figure 34 : Spectre EDX du composé γ.

Cette technique a montré que les échantillons semblaient homogènes en surface et a conduit à déterminer le rapport Au/K, mais elle n'a cependant pas permis d'évaluer la quantité de carbone dans les échantillons.

2. Observation d'échantillon par tomographie X

Certains échantillons ont été analysés par tomographie X. Son principe repose sur l'interaction d'un faisceau de rayons X avec la matière. Dans la chambre d'analyse, l'échantillon est fixé verticalement sur un cylindre qui va être en rotation pendant l'enregistrement. Des images selon les plans xy, xz et yz sont collectées et une image numérique est calculée et reconstruite mathématiquement en niveaux de gris ou en couleurs. C'est de plus une technique non destructive qui permet de reconstruire une image en coupe d'un objet en trois dimensions. Cette technique permet de révéler des différences de concentration mais également des hétérogénéités, du vide ou des inclusions dans les objets sondés.

Le composé KC_8 (préparé dans du potassium liquide contenant 4,1% atomique d'or) et le composé γ ont été analysés par cette technique, ainsi qu'un morceau de graphite vierge afin de le comparer aux composés d'intercalation. Le tomographe utilisé est un Phoenix X-rays avec une source mono foyer et un détecteur de grande taille. Les images reconstruites sont présentées figure 35.

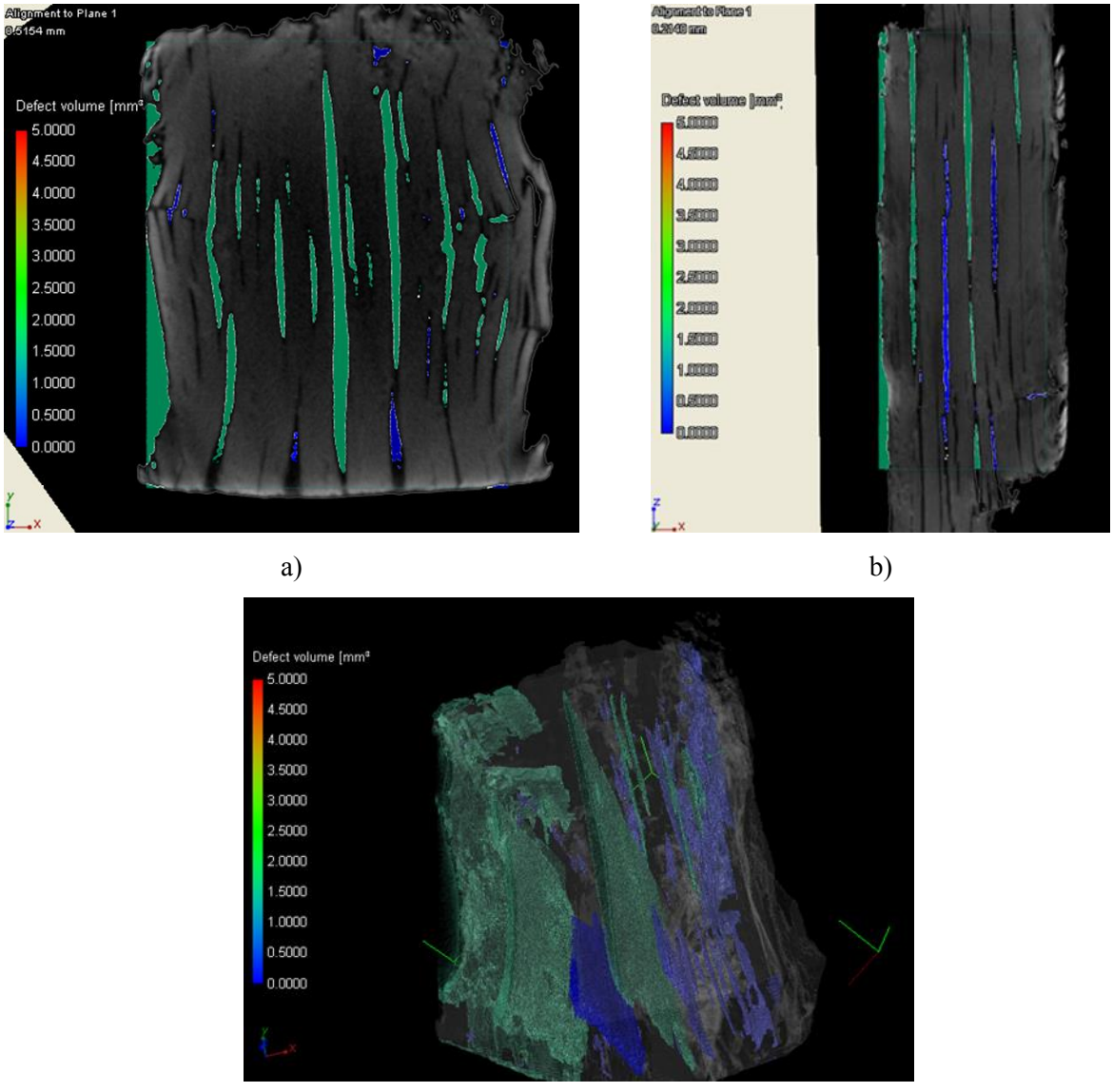


a) b) c)

Figure 35 : Images de tomographie X reconstruites pour :
a) le graphite vierge,
b) un composé KC_8 synthétisé par méthode solide-liquide en milieu alliage K-Au,
c) le composé γ.

L'image obtenue pour le graphite vierge montre un échantillon homogène et sans défaut. On n'observe bien sûr pas l'empilement des feuillets de graphène (distants de 335 pm) du fait de la résolution de la technique (1 à 3 microns). Le composé KC_8 est plus accidenté et présente des inclusions d'or (spots blancs). Quant au composé γ, il semble homogène avec des zones de pré-clivage.

La tomographie permet aussi de mettre en évidence les zones de défauts et de reconstruire une image 3D (Figure 36).



a) b)

c)

Figure 36 : Représentation du composé γ,
a) vue du dessus, (plan *ab*)
b) vue d'une arrête, (selon les plans de graphène)
c) vue 3D.

La figure 36 a) et b) permet d'observer les zones de pré-clivage qui apparaissent sur la figure 35 a). Ces zones de défauts sont des zones de vides exempts d'alliage. Aucun filon métallique n'est visible sur cette figure. Ces zones sont continues sur toute la longueur et toute l'épaisseur de l'échantillon. Le plus gros défaut central a une dimension approximative de 80 μm. C'est d'ailleurs cette zone qui est utilisée pour cliver les échantillons en boîte à gants. Il apparaît également sur cette figure que l'une des deux faces est plus accidentée que l'autre (vraisemblablement en raison de la manière dont le trou a été percé dans l'échantillon).

3. Analyse par faisceau d'ions

Comme il a déjà été montré antérieurement [26,28], la microsonde nucléaire est un outil particulièrement adapté à l'analyse des composés d'intercalation du graphite. Dans cette étude, elle va permettre de doser simultanément les trois éléments (K, Au, C) présents dans les échantillons. Contrairement aux analyses EDXS effectuées précédemment, cette technique est quantitative pour le carbone. Dans ce chapitre sont présentés les résultats qui ont conduit à la détermination de la composition des échantillons synthétisés dans le système graphite-potassium-or. Ces travaux ont été effectués en collaboration avec Pascal Berger à la microsonde nucléaire du Laboratoire d'Etude des Eléments Légers (LEEL, Unité Mixte CEA/CNRS UMR 3299).

3.1 Principe et interactions mises en jeu

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

Les interactions mises en jeu entre la cible et le faisceau d'ions, qui dépendent des conditions du faisceau et de la nature de l'échantillon, sont de deux natures : interactions électroniques et interactions nucléaires. Ces différentes interactions entre le faisceau d'ions et la cible [91] permettent différentes techniques d'analyse :

- l'analyse des rayons X émis (ou Particle Induced X-ray Emission, méthode **PIXE**) qui résultent des interactions électroniques ;

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

3.1.1 Interactions électroniques : méthode PIXE

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

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

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

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

augmente avec la densité électronique autour du noyau sondé et varie donc suivant la nature des éléments constituant la cible.

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

3.1.2 Interactions nucléaires

L'analyse des particules rétrodiffusées (RBS)

La spectrométrie de rétrodiffusion élastique Rutherford – **RBS** – est une méthode d'analyse par faisceau d'ions qui repose sur l'interaction coulombienne (électrostatique) entre les particules incidentes (en général des ions légers $^{1}H^{+}$, $^{2}H^{+}$, $^{3}He^{+}$, $^{4}He^{+}$ d'énergie de l'ordre de quelques MeV) et les noyaux des atomes qui composent les couches superficielles de la cible à analyser. L'énergie des particules rétrodiffusées dépend principalement de deux phénomènes :

- la perte d'énergie des particules lors de la collision elle-même qui dépend principalement de la masse de l'atome cible, de celle du projectile et de son angle de diffusion,
- la perte d'énergie des particules tout au long de leur trajectoire (avant et après la collision) dans l'échantillon en fonction du pouvoir d'arrêt de celui-ci.

Lorsqu'un ion de masse m_1 et d'énergie E_0 interagit avec un noyau de masse M_2, il diffuse élastiquement dans une direction donnée, qui dépend du paramètre d'impact b (l'écart entre l'axe de la trajectoire de l'ion et l'axe passant par le centre du noyau cible), avec une énergie $E_1 < E_0$ (Figure 37). La perte d'énergie lors de cette diffusion élastique est caractéristique de l'élément analysé. L'énergie de la particule après diffusion est donnée par :

$$E_1 = K\,E_0 \qquad (2)$$

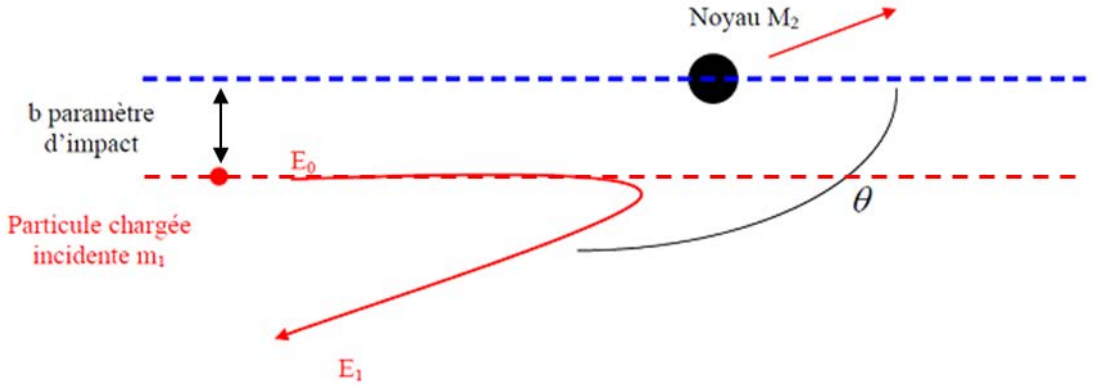


Figure 37 : Schéma représentant la rétrodiffusion élastique nucléaire, interaction entre le projectile et la cible lors d'une analyse par faisceau d'ions.

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

$$K = \frac{E_1}{E_0} = \left[\frac{m_1 \cos\theta + (M_2^2 - m_1^2 \cdot \sin\theta)^{1/2}}{m_1 + M_2} \right]^2 \qquad \text{pour } m_1 < M_2 \qquad (3)$$

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

Le nombre de rétrodiffusions provoquées par un même élément contenu dans la cible est évidemment proportionnel à la concentration de cet élément dans l'échantillon, mais dépend également de la section efficace de diffusion de l'élément. La notion de section efficace permet habituellement de décrire la probabilité d'interaction rayonnement/matière. Dans le cas le plus simple d'une cible mince pour laquelle l'énergie des particules incidentes est constante, le nombre de particules détectées est défini par la relation :

$$N = n_a \,.\, n_i \,.\, \Delta\Omega \,.\, (d\sigma/d\Omega) \qquad (4)$$

avec

- N : nombre de particules détectées,
- n_a : nombre d'atomes de la cible en at/cm^2,
- n_i : nombre d'ions incidents,
- $\Delta\Omega$: l'angle solide du détecteur,
- $d\sigma/d\Omega$: la probabilité d'interaction (ou section efficace différentielle).

Une section efficace σ est homologue à une surface et s'exprime généralement en barn (10^{-24} cm^2). En analyse par faisceau d'ions, les sections efficaces d'interaction varient avec l'angle d'émission. Par ailleurs, la sensibilité de la détection d'un élément dépend de la probabilité de diffusion élastique et donc de la section efficace. Cette probabilité de diffusion élastique dans les conditions « Rutherford » (interaction purement électrostatique, sans intervention des forces nucléaires) peut être calculée théoriquement et décrite par la section efficace « Rutherford » σ_R selon :

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

Avec Z_1, le numéro atomique du faisceau et Z_2, le numéro atomique de la cible et E, l'énergie du faisceau incident.

Comme l'indique l'équation (5), les sections efficaces Rutherford sont proportionnelles au carré du numéro atomique de l'atome cible. Les analyses par **RBS** seront donc d'autant plus sensibles que les éléments à analyser seront lourds, c'est la raison pour laquelle cette technique s'applique particulièrement bien à l'analyse des éléments lourds dans un substrat léger. Elle est de plus capable de mesurer les concentrations absolues, sans l'utilisation d'échantillons de référence. En raison d'un manque de sensibilité pour les éléments légers, une méthode complémentaire, **PES** (Particle Enhanced Scattering), peut être employée dans certains cas en utilisant un faisceau de protons. **PES** et **RBS** sont très similaires : la différence réside dans le fait que les éléments légers confrontés à un faisceau de protons ne suivent pas les conditions Rutherford. Le comportement non-Rutherford de l'élément implique que la section efficace associée soit supérieure à la section efficace prévue par la loi de Rutherford. Ces sections efficaces sont mesurables expérimentalement à partir de la mesure de cibles de référence. Quand ces données ne sont pas disponibles, la quantification

est réalisée à l'aide d'étalons mesurés avec les mêmes conditions de faisceau et de détection que celles des expériences conduites.

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

L'analyse des réactions nucléaires (NRA)

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

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

Ces interactions nucléaires conduisent à l'émission de particules et de photons dont l'analyse peut se faire par deux techniques :

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

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

La spectroscopie des photons γ permet d'identifier sans ambiguïté la nature des éléments légers présents dans la cible et d'en mesurer la concentration, sous réserve d'homogénéité de l'épaisseur de matière analysée. La spectroscopie des particules chargées permet également de mesurer la répartition en profondeur en tirant partie de la perte d'énergie de la particule subie lors de son trajet dans la cible.

La méthode NRA, ne sera pas utilisée lors des analyses des échantillons du système graphite-potassium-or, mais elle sera mise en œuvre dans le chapitre 5 dans le cas des interactions du faisceau de protons avec des échantillons B-C-N.

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

3.2. Expériences

Les analyses ont été menées sur les composés γ et α, en bombardant les échantillons avec un faisceau de protons $^{1}H^{+}$ de dimensions 4 x 5 μm^2 et d'énergie de 3050 keV.

Le schéma ci-dessous (Figure 38) représente la microsonde nucléaire depuis la production des ions jusqu'à leur acheminement à la chambre d'analyse. Les protons $^{1}H^{+}$ constituant le faisceau sont produits par une source plasma H_2 excitée. Ils en sont extraits puis portés à une certaine énergie par un accélérateur de type Van de Graaff avec des tensions d'accélération de l'ordre du MV. Ces ions sont ensuite transportés dans une ligne de faisceau puis focalisés à l'aide d'un doublet de lentilles électromagnétiques dans la chambre d'analyse.

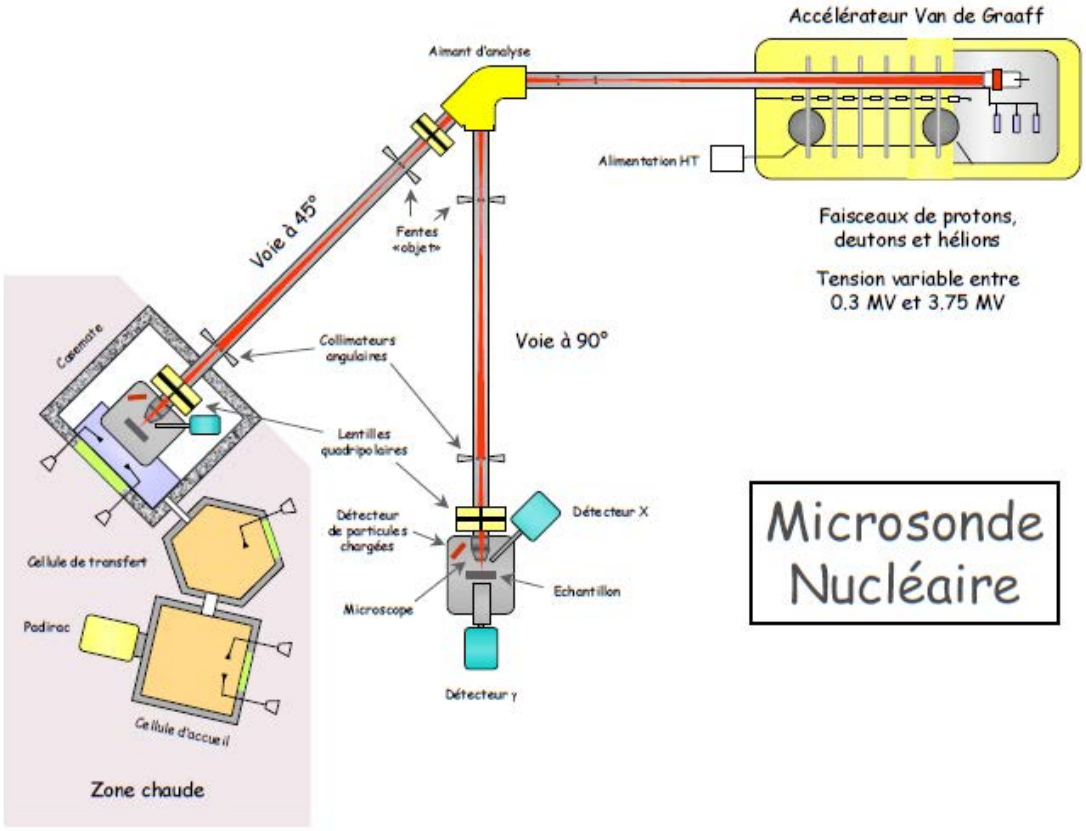


Figure 38 : Schéma de la microsonde nucléaire du laboratoire LEEL, Saclay.

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

Pour les expériences, les échantillons sont clivés en sac à gants sous hélium et fixés au porte-échantillon à l'aide de pastilles auto-collantes. La face analysée de l'échantillon sera

celle qui vient d'être clivée afin de travailler sur une surface propre. Le porte-échantillon est ensuite sorti quelques secondes à l'air pour être introduit dans la chambre d'analyse qui est immédiatement mise en pompage (Figure 39). Un vide de 4.10^{-5} mbar est établi avant le début des mesures, puis descend en quelques heures aux alentours de 2.10^{-6} mbar.

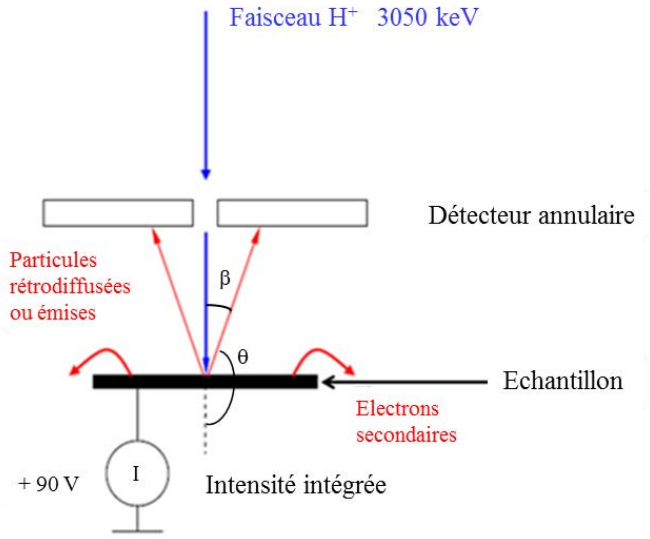


Figure 39 : Schéma de la chambre d'analyse
β = angle de sortie de la particule rétrodiffusée = 180° - θ.

Les mesures sont réalisées en mode cartographie par balayage du faisceau sur des zones de taille 250 x 250 µm² (pour toutes les cartes présentées dans cette étude), permettant d'étudier latéralement les possibles variations de concentration d'un élément. Par ailleurs, le balayage limite les possibles évolutions de l'échantillon qui pourraient avoir lieu si le faisceau était focalisé en un point.

La chambre d'analyse contient deux microscopes optiques. Le premier, d'un grossissement de 40 fois, est situé à 45° par rapport à la cible. Il permet un repérage approximatif de l'échantillon. Le second microscope, d'un grossissement de 400 fois et prenant temporairement la place du détecteur, permet de visualiser et d'ajuster précisément la zone analysée. Au besoin, le porte-échantillon peut être déplacé en profondeur afin d'ajuster la mise au point sur l'échantillon (le plan de focalisation optique est aussi celui du faisceau).

Le détecteur de particules est un détecteur en silicium à barrière de surface de forme annulaire placé à 170° par rapport à l'échantillon afin de capter les particules rétrodiffusées ou

émises vers l'arrière. Un orifice en son centre permet le passage du faisceau incident. Le détecteur n'identifie pas la particule par sa nature mais mesure son énergie. Par ailleurs, lors de l'enregistrement d'un spectre, les énergies des particules sont codées sur une échelle de canaux. Le réglage de gains d'amplification étant modifié à chaque nouvelle expérience, il faut donc calibrer la chaîne de mesure pour déterminer la conversion canal-énergie. Cette calibration suit une loi linéaire pour toute énergie supérieure à 1 MeV. En-dessous de cette énergie, une légère non linéarité est due à la présence d'une petite zone morte, donc inactive, à la surface du détecteur. L'utilisation d'étalons permet de calibrer cette chaîne de détection (compteur/amplificateurs/convertisseur). Les étalons contiennent en général les éléments à quantifier ou des éléments de numéro atomique proche, afin d'obtenir une précision acceptable dans la gamme d'énergie de travail (Figure 40).

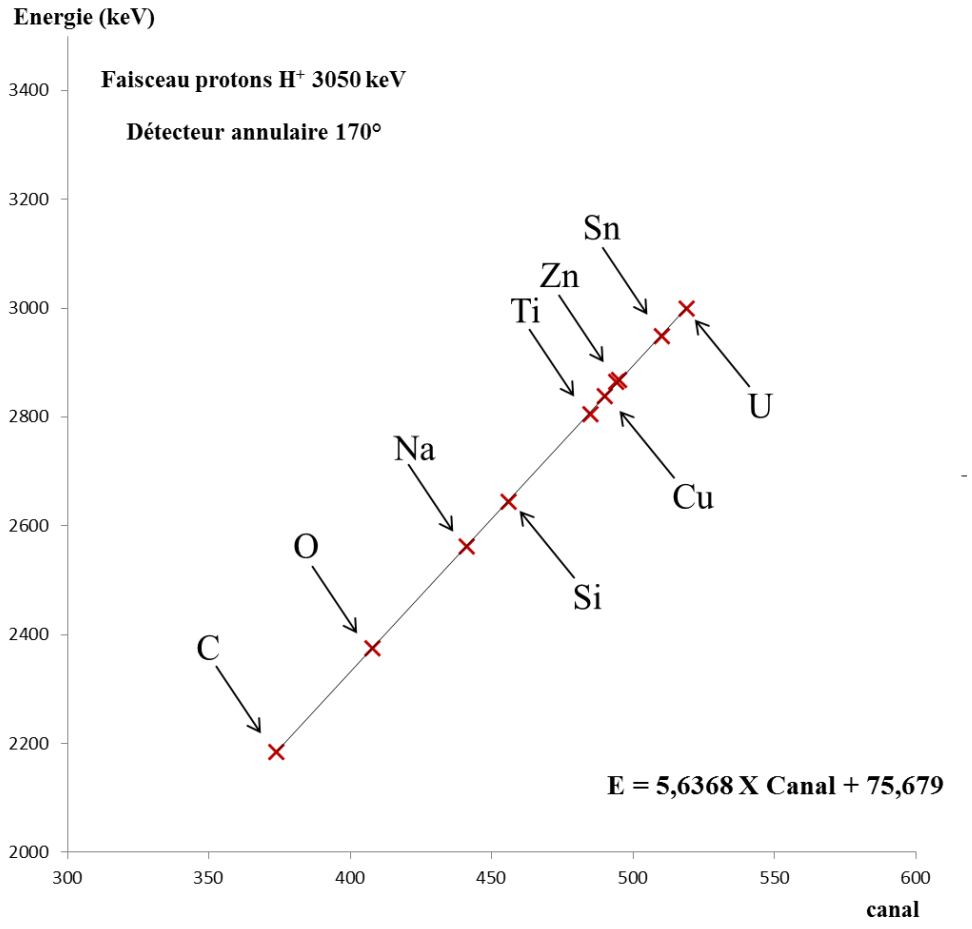


Figure 40 : Exemple de droite d'étalonnage de l'énergie de l'interaction rayonnement/matière en fonction du canal de détection.

L'étalonnage du détecteur sert uniquement à déterminer de façon précise l'énergie de la particule détectée, pour remonter à l'interaction qui en est à l'origine. Donc, si tous les

éléments constituants l'échantillon sont connus, les interactions possibles sont alors prévisibles et leur classement en fonction de l'énergie de la particule détectée peut être effectué. Pour la quantification des concentrations, contrairement à la microsonde de Castaing, la microsonde nucléaire ne nécessite pas d'étalons de composition proche pour le dosage des éléments présents.

3.3. Présentation des techniques d'analyse utilisées

3.3.1 La technique RBS ou PES

La méthode RBS correspond à l'étude des spectres des particules rétrodiffusées suite à la diffusion élastique des particules incidentes sur la cible. Le spectre obtenu pour une cible homogène contenant un seul élément X a la forme générale suivante (Figure 41) :

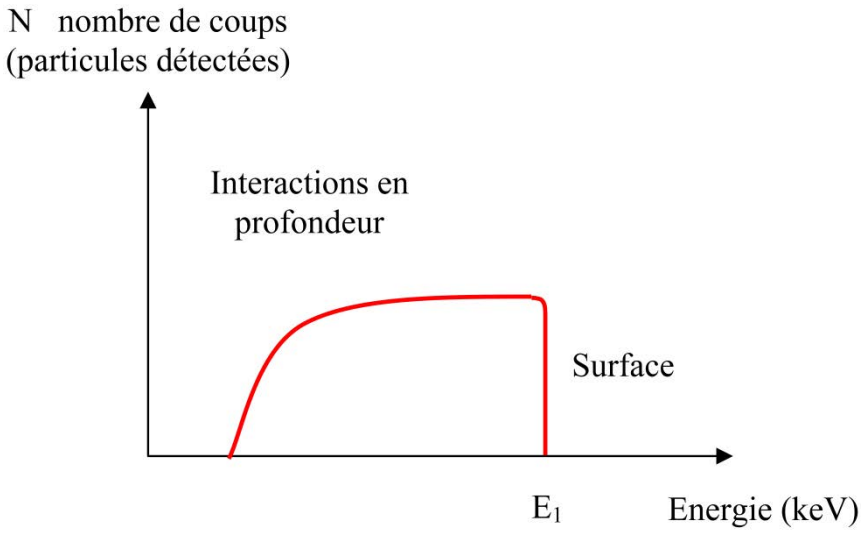


Figure 41 : Représentation schématique d'un spectre RBS de protons.

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

plus, cette dernière doit aussi ressortir de l'échantillon, en perdant de nouveau de l'énergie. On peut donc établir une correspondance entre le décalage en énergie à partir de la surface (énergie E_1) et la profondeur à laquelle l'interaction a eu lieu. Ceci explique la forme de marche constatée sur un spectre RBS. On observe, à basse énergie, une diminution du nombre de particules détectées. Il est important de comprendre que ce phénomène ne représente pas une diminution de la concentration de l'élément dans l'échantillon mais bien la manifestation de la combinaison des évolutions du pouvoir de ralentissement et de la section efficace d'interaction. Chaque canal (chaque énergie) ne représente ainsi pas la même épaisseur de matière étudiée (Figure 42).

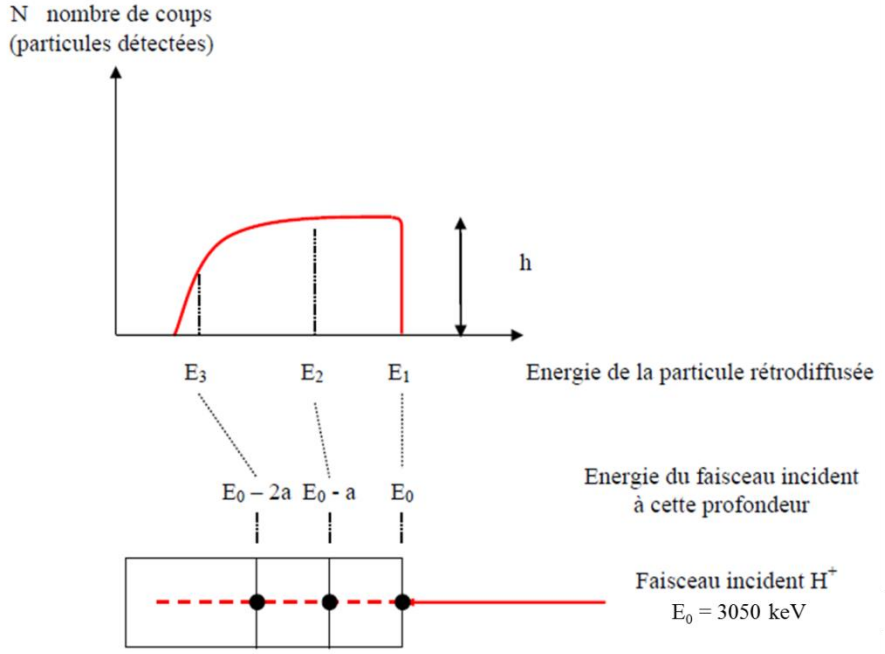


Figure 42 : Relation entre le spectre RBS (faisceau incident de proton) et la profondeur d'analyse.

La quantification des éléments est déduite de la hauteur de la marche *h*. Celle-ci est proportionnelle à la concentration de l'élément mais aussi à la probabilité de rétrodiffusion (section efficace σ). En première approche, pour les éléments lourds, la hauteur de la marche est proportionnelle au carré du numéro atomique de l'élément correspondant.

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

La simple mesure de *h* permet donc de connaître la teneur relative des éléments de l'échantillon analysé sans même utiliser d'étalon. Toutefois, ceci n'est valable que lorsque les sections efficaces des éléments sont toutes de type Rutherford (équation (5)). Selon les

conditions de faisceau, pour une stœchiométrie donnée du composé, la hauteur de la marche d'un élément peut être excessive par rapport à ce qui serait observé pour des sections efficaces Rutherford. Dans ce cas, on parle de comportement non Rutherford pour cet élément et le spectre associé est nommé spectre PES. C'est par exemple le cas de l'oxygène avec les protons (Figure 43), comme cela est illustré avec l'exemple de l'oxyde d'uranium UO_2. Si le spectre de diffusion de protons avec l'oxygène est simulé en ne considérant qu'un caractère purement Rutherford pour l'interaction, la marche correspondante ne se voit quasiment pas. Or, le spectre expérimental montre une marche bien plus importante. On en déduit alors le comportement non Rutherford de l'oxygène, et la simulation doit ainsi utiliser des données de section efficace de $^{16}O(p,p)^{16}O$ déterminées expérimentalement. La probabilité d'interaction dépend de l'énergie des particules incidentes et de l'angle de détection, et varie d'un élément à un autre. Ces sections efficaces sont donc établies à partir de cibles de référence, et doivent avoir été obtenues dans des conditions identiques à celles utilisées pour l'enregistrement des spectres expérimentaux. A l'origine, ces sections efficaces provenaient de mesures de grandeurs fondamentales de physique nucléaire, mais elles étaient d'une part incomplètes et d'autre part souvent mesurées pour des gammes d'énergies et pour des angles qui ne correspondaient pas aux besoins de l'analyse par faisceau d'ions. De nouvelles mesures de sections efficaces sont donc effectuées par les laboratoires concernés et mises en commun pour la constitution de bases de données mondiales [92].

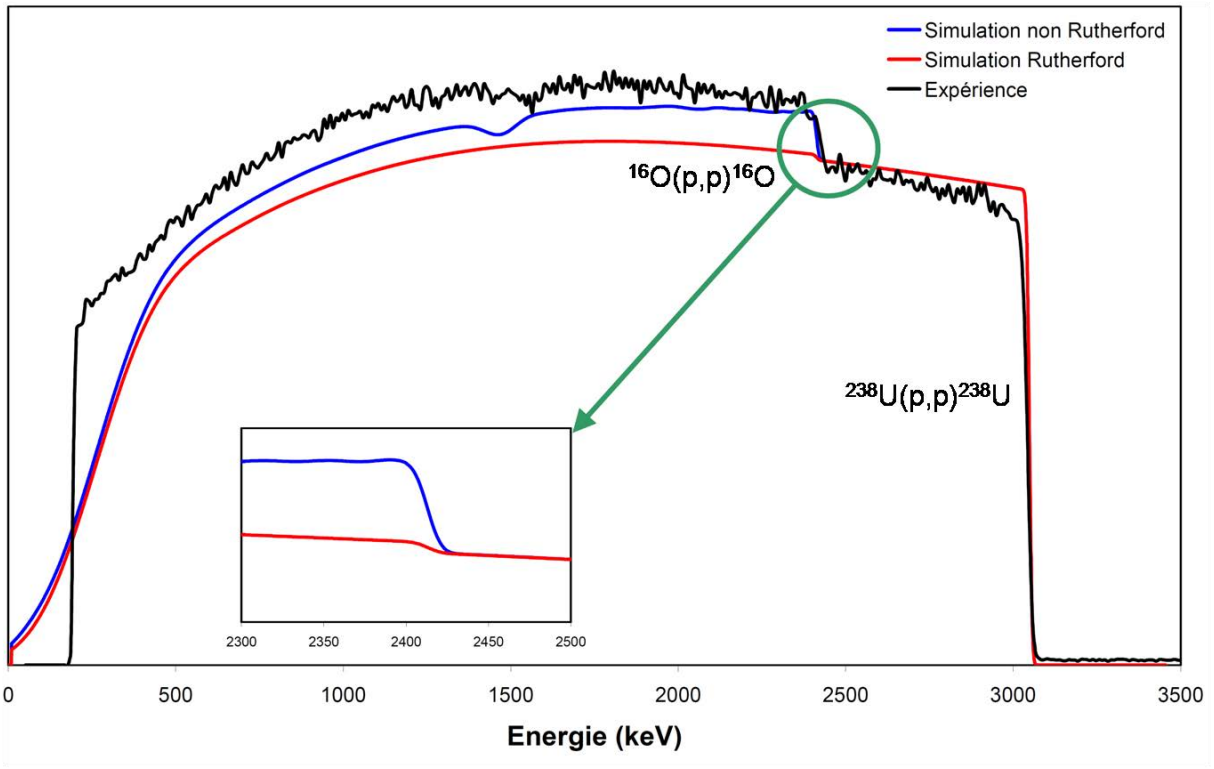


Figure 43 : Illustration du caractère non Rutherford d'un élément (ici l'interaction entre l'oxygène et un faisceau de protons).

Par ailleurs, un phénomène dit d'empilement est aussi observable. Celui-ci est dû à la détection : lorsque deux particules rétrodiffusées ou émises arrivent de manière trop proche dans le temps sur le détecteur, ce dernier n'enregistre alors qu'une seule particule d'énergie correspondant à la somme des énergies de chaque particule. Pour une marche RBS de forme simple, le spectre des empilements a la forme d'un « chapeau chinois ». Le schéma de la Figure 44 illustre ce phénomène qui est visible jusqu'à une énergie correspondant au double de celle de la particule la plus énergétique. Néanmoins, la probabilité de ce type d'événement est faible (il ne représente que quelques millièmes du spectre des rétrodiffusés) et n'est donc gênante que dans le cas d'une interférence avec un signal faible (réaction nucléaire par exemple).

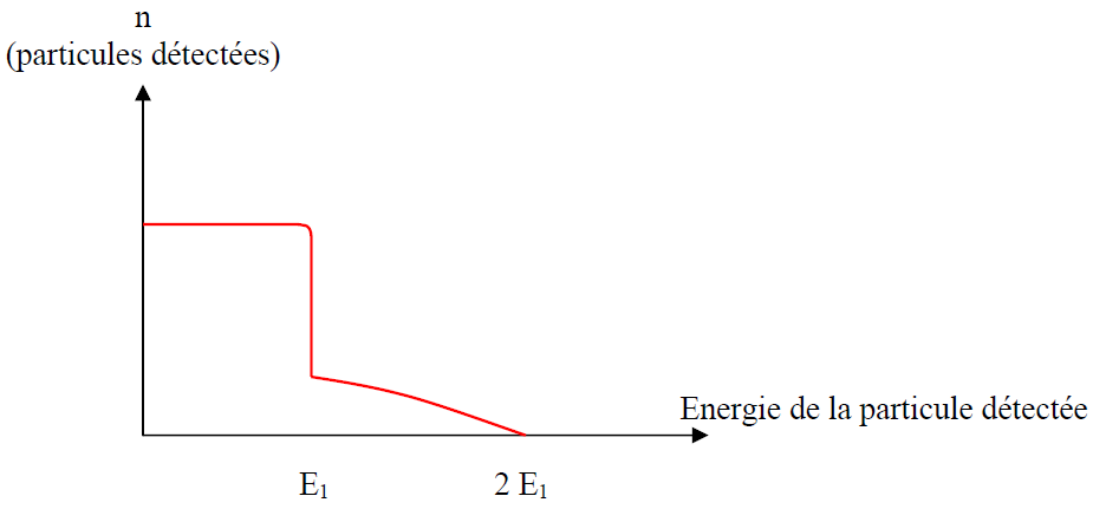


Figure 44 : Schéma illustrant le phénomène d'empilement sur un spectre RBS, menant à un spectre en forme de « chapeau chinois » dans l'intervalle [$E_1 - 2E_1$].

En résumé, les spectres RBS et PES sont quantitatifs et permettent d'estimer la distribution élémentaire aussi bien latéralement qu'en profondeur. Les spectres RBS ne nécessitent pas d'étalons. En revanche, si les éléments analysés ne remplissent pas les conditions Rutherford, on obtient des spectres PES qui demandent la connaissance des sections efficaces des éléments et donc l'existence de fichiers de référence établis sur des composés étalons.

3.3.2 La technique NRA

Le dosage des éléments légers peut être effectué par la quantification des réactions nucléaires issues du bombardement de la cible par le faisceau d'ions. Les signaux dus à la diffusion élastique pour les éléments très légers comme le lithium, le bore, … sont observés à basse énergie sur le spectre. La simulation de cette partie du spectre est complexe, car d'une part la hauteur de marche obtenue est petite, et d'autre part le signal des éléments les plus lourds interfère dans cette zone. De plus, le phénomène supplémentaire de diffusion multiple qui commence à intervenir dans la partie basse énergie du spectre (dernier tiers) rend difficile sa simulation. En revanche, les réactions nucléaires étant fortement énergétiques, les particules émises possèdent une énergie supérieure à celles issues de la diffusion élastique. Par conséquent, seuls les éléments légers concernés sont à l'origine de ce signal haute énergie, ce qui permet de les doser facilement.

3.4. Méthode de dépouillement des spectres

Après acquisition du spectre, différents logiciels sont disponibles pour mener à bien les exploitations. Rismin©, élaboré au laboratoire LEEL à Saclay, permet notamment de relire, hors ligne, les données d'acquisition et de transformer le fichier de données afin de le traiter ultérieurement par un tableur ou par le logiciel de simulation de spectres. Rismin© possède de nombreuses possibilités d'exploitation des cartes qui seront exposées ultérieurement. Le logiciel de simulation SimNRA© permet la quantification des différents éléments par le calcul du spectre d'une cible simulée, spectre comparé aux données expérimentales.

3.4.1 Logiciel Rismin

Ce logiciel [93] permet à partir des données accumulées à la microsonde de tracer, hors ligne, le spectre RBS ou PES et de le convertir dans le format numérique voulu pour des exploitations ultérieures. Rismin offre aussi la possibilité de réaliser une carte de concentration en sélectionnant une partie du spectre. Par exemple, si la zone sélectionnée représente la totalité du spectre, tous les éléments apparaissent sur la carte qui doit être uniforme, pour un échantillon homogène. Si ce n'est pas le cas, on peut supposer soit une variation de concentration dans l'échantillon, soit un relief accidenté à la surface de l'échantillon se traduisant par une variation de rendement. De la même manière, si la fenêtre en énergie sélectionnée sur le spectre correspond au domaine des particules (protons) rétrodiffusées suite à la diffusion élastique du proton sur l'or, cette carte sera l'image de la distribution (latérale mais aussi en profondeur) de l'or. Ainsi, en ouvrant des fenêtres en énergie sur chaque marche caractéristique d'un élément, on peut alors visualiser la répartition de celui-ci. Il faut toutefois prendre en compte la superposition des contributions dues à chaque élément. Réciproquement, si une hétérogénéité apparaît sur cette carte, il est également possible de tracer le spectre spécifique de cette zone. Ainsi, si les spectres obtenus sur différentes zones sont équivalents, on peut en déduire une homogénéité latérale pour l'élément étudié. Enfin, une étude temporelle des événements du spectre est également réalisable. L'utilité de cette option est de pouvoir tracer le spectre correspondant, par exemple, à 50 % des premiers événements et de le comparer à celui correspondant aux 50 % restants. Si ces deux spectres sont parfaitement superposables, on peut alors en déduire que l'échantillon n'a pas évolué au cours de l'acquisition ou qu'aucun événement ponctuel n'est venu la perturber.

3.4.2 Simulation des spectres avec SimNRA©

Le logiciel SimNRA© [94,95] permet de simuler un spectre RBS ou PES, ainsi qu'une bonne partie des spectres NRA, en lui déclarant les conditions de faisceau, la quantité de chaque élément présent et les différentes sections efficaces des réactions mise en jeu. Pour les conditions de faisceau, les paramètres de simulation à intégrer sont la nature des particules projetées, leur nombre, l'énergie du faisceau incident, l'angle de détection et l'équation de calibration de la chaîne de détection.

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

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

3.5 Résultats

Des échantillons du composé γ et du composé α ont été analysés par un faisceau de protons de 3050 keV. Ces conditions de faisceau ont été choisies en tenant compte, pour les éléments présents dans les échantillons, de la variation des sections efficaces avec l'énergie.

Afin de modéliser les spectres obtenus, les réactions suivantes ont été utilisées et la simulation des contributions individuelles des éléments est tracée figure 45 :

- diffusion élastique du proton sur le carbone ^{12}C,

$^{12}C(p,p)^{12}C$, protons rétrodiffusés en surface à 2190 keV, section non Rutherford [96]

- diffusion élastique du proton sur l'oxygène ^{16}O,

$^{16}O(p,p)^{16}O$, protons rétrodiffusés en surface à 2370 keV, section efficace non Rutherford [92]

- $^{nat}K(p,p)^{nat}K$, protons rétrodiffusés en surface à 2755 keV, section efficace non Rutherford [97].

- diffusion élastique du proton sur l'or ^{197}Au,

$^{197}Au(p,p)^{197}Au$ protons rétrodiffusés en surface à 2984 keV, section efficace Rutherford

Les réactions pour les autres isotopes, peu abondants, ne seront pas prises en compte. Leur contribution à la formation des spectres est négligeable.

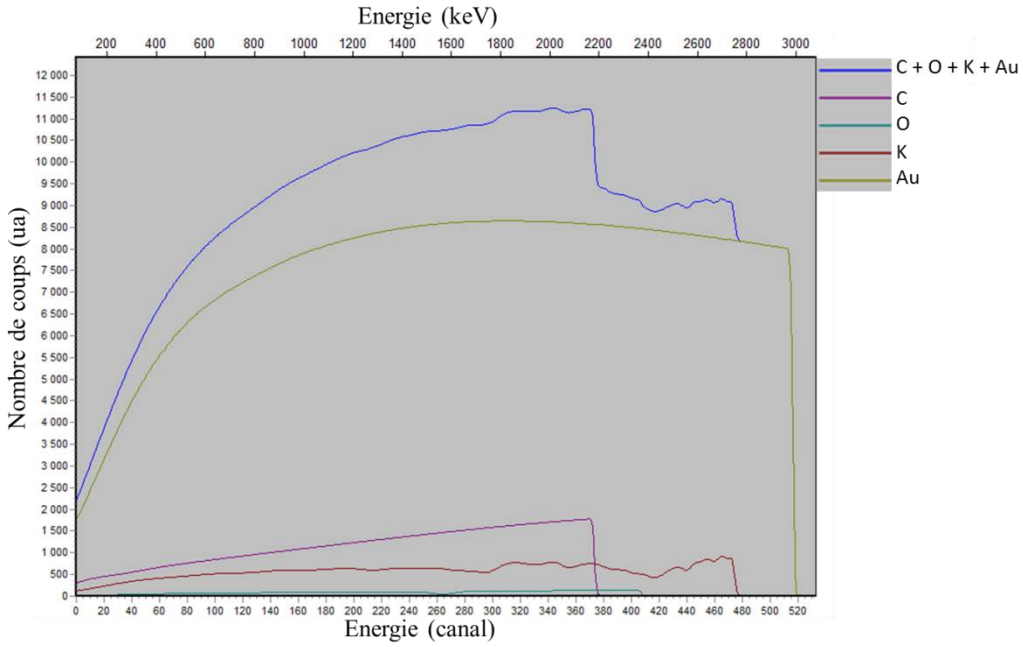


Figure 45 : Simulation des contributions individuelles de chaque élément constituant l'échantillon.

3.5.1 Etude du composé γ

Le composé γ a fait l'objet d'une analyse par faisceau de protons, trois zones (notées A1, A2 et A3) d'un même échantillon ont été sondées. Les spectres (RBS) normalisés obtenus pour les mesures sur ces trois zones sont superposés figure 46.

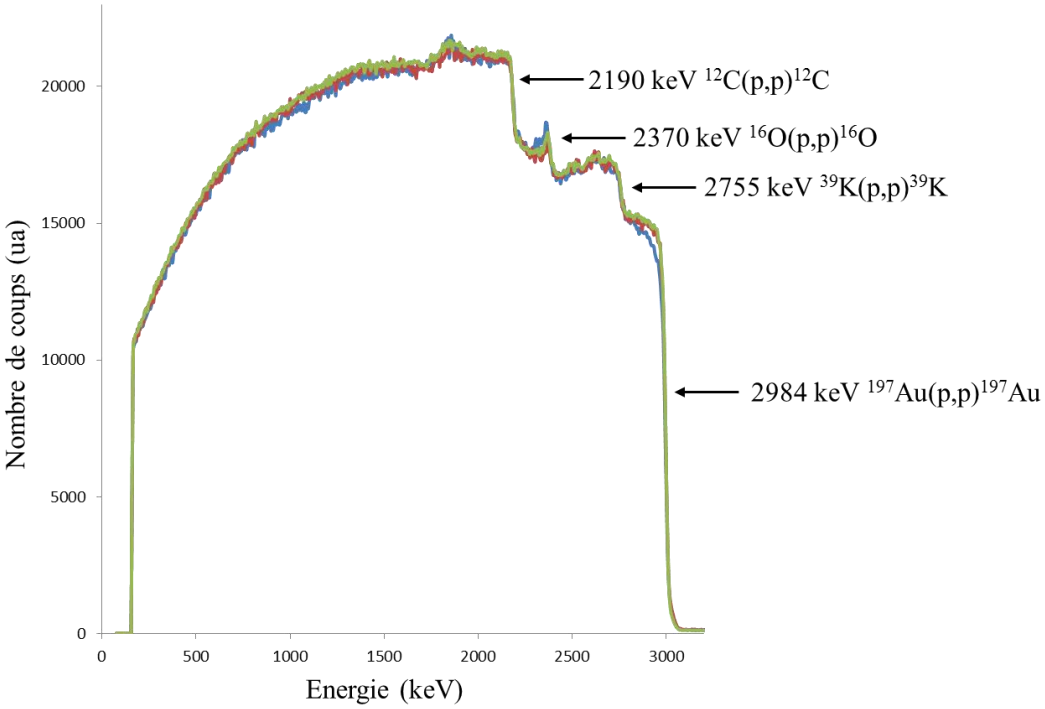


Figure 46 : Spectres RBS normalisés de la phase γ (zones A1, A2 et A3).

Ils sont superposables, ce qui montre une bonne homogénéité de l'échantillon. De ce fait, une seule simulation sera présentée par la suite. Sur ces spectres, la première marche (2984 keV) correspond à la diffusion élastique du proton sur l'or (RBS). La deuxième marche (2755 keV) correspond à la diffusion élastique du proton sur le potassium. Ensuite les spectres présentent un pic à 2370 keV, caractéristique de l'oxygène. Sur cet échantillon, l'observation d'un pic relatif à l'oxygène et non d'une marche traduit le fait que cet élément n'est présent qu'en surface. Cette oxydation de surface est due au transfert à l'air de l'échantillon du sac à gants vers la chambre d'analyse. Enfin la marche apparaissant à plus base énergie correspond à la réaction entre le carbone et le faisceau de protons.

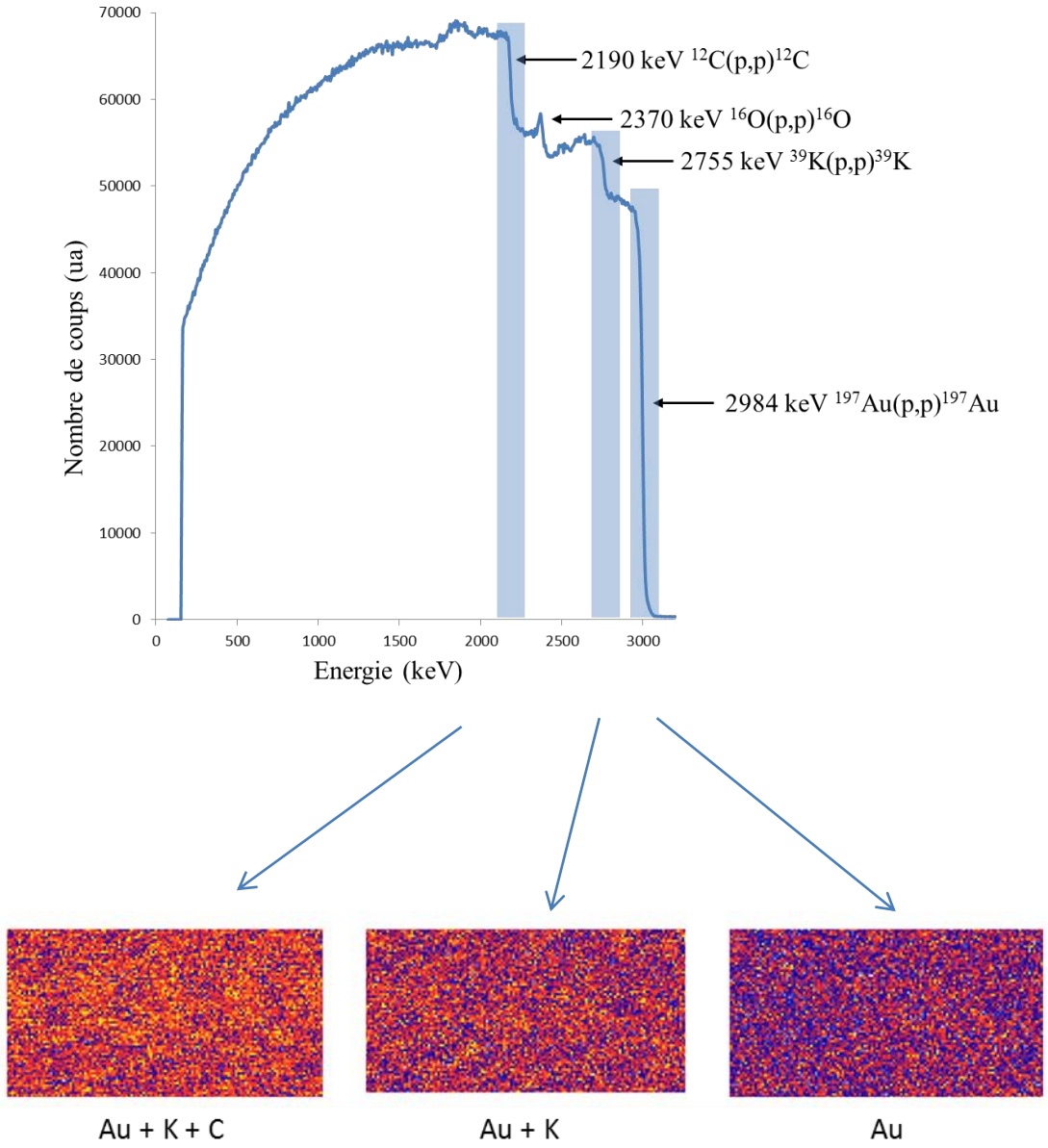


Figure 47 : Cartes élémentaires (en bas) issues des zones d'intérêts sélectionnées sur le spectre RBS (en haut).

Ainsi, la figure 47 montre la carte de distribution élémentaire de l'or, la carte de la somme des distributions élémentaires de l'or et du potassium et celle de l'or, du potassium et du carbone, établies à partir du spectre obtenu sur la zone A2 du composé γ. Ces cartes révèlent une homogénéité de composition de la totalité de la zone sondée.

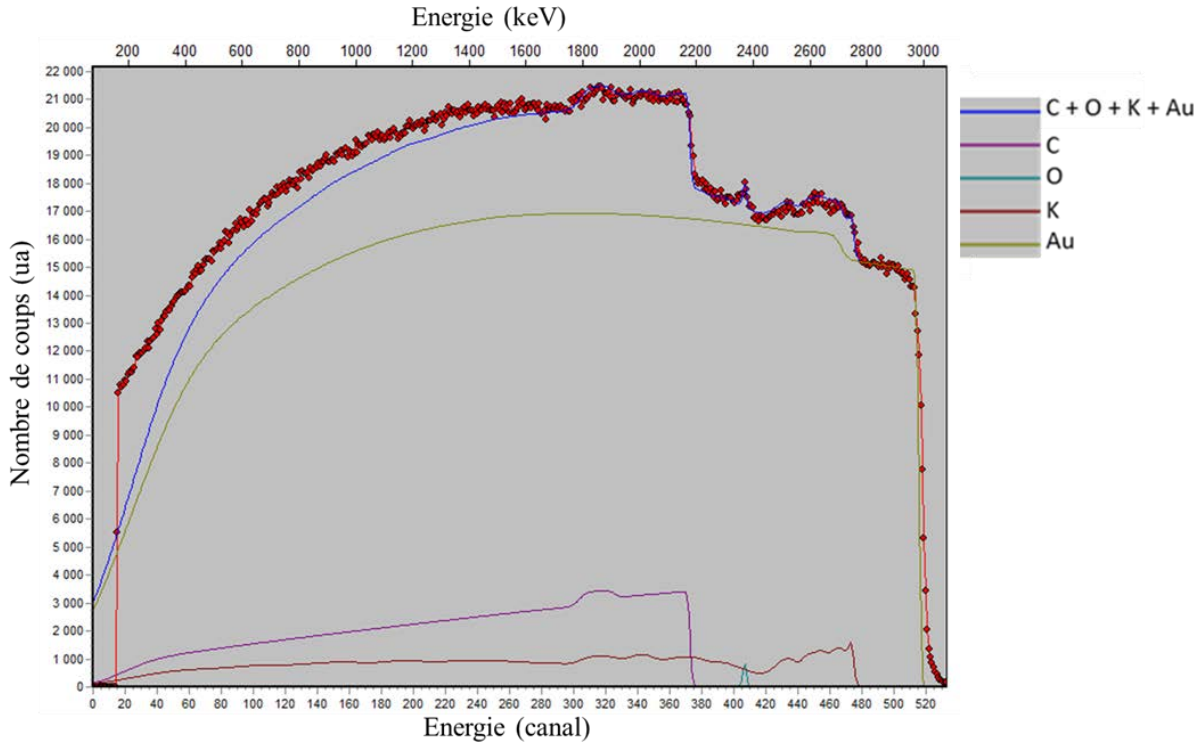


Figure 48 : Spectres expérimental (rouge) et simulé (bleu) pour le composé γ, et contribution individuelle des éléments.

Le spectre de la zone A2 a été simulé (Figure 48) sur la base d'une cible contenant 4 tranches, dont 3 de faible épaisseur constituant la surface de l'échantillon, et une matrice représentative du cœur du composé γ. Une représentation schématique des différentes tranches de l'échantillon est représentée figure 49.

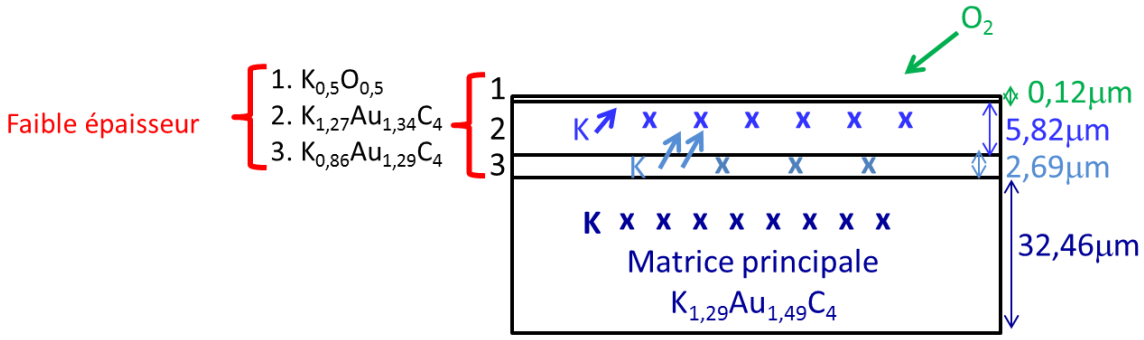


Figure 49 : Représentation schématique des différentes tranches pour la modélisation du composé γ.

Les trois premières couches simulées correspondent à une couche de surface. La première admet pour composition un mélange équimolaire potassium-oxygène, qui correspond probablement à la formation d'une couche d'hydroxyde de potassium, due au passage de l'échantillon à l'air. Le potassium étant très réducteur, le passage de l'échantillon à l'air lors de son transfert vers la chambre d'analyse conduit à une migration du potassium vers

la surface. Ainsi la couche 3 est modélisée avec un défaut de potassium par rapport au composé γ. Le volume de cœur est modélisé selon une formule $K_{1,29}Au_{1,49}C_{4,}$ en très bon accord avec les analyses EDXS.

Afin de modéliser un spectre, les épaisseurs des différentes tranches sont déclarées en 10^{15} atomes/cm^2. Pour rapporter ces valeurs en distance métrique, la masse volumique du composé doit être connue. La masse volumique du composé $K_{1,29}Au_{1,49}C_4$ est 4 762 kg/m^3 et sa masse molaire est de 391,897 g/mol pour 6,79 atomes par maille. Sa densité atomique est donc de $4{,}929.10^{28}$ atomes/m^3. L'unité des différentes tranches simulées (soit 10^{15} atomes/cm^2) représente 0,2 nm. Le passage de l'échantillon à l'air lors du transfert contamine une épaisseur de 8,6 μm.

3.5.2 Etude du composé α

Le composé α a également été analysé par microsonde nucléaire afin de mieux appréhender ce CIG au comportement inédit. Cependant, cette phase étant métastable et les conditions de synthèse plus difficilement reproductibles (limite du liquidus), l'analyse s'est avérée plus compliquée que pour le composé précédent. En effet, ce composé n'est pas toujours parfaitement pur, les diffractogrammes 00*l* des échantillons analysés par microsonde nucléaire peuvent montrer une quantité plus ou moins importante du composé γ. Ainsi les mesures permettront d'accéder à une formule approchée du composé α.

Plusieurs zones (a, b, c, d, e et f) de différents échantillons ont été sondées. Comme le montrent les cartes de distribution élémentaire de l'or de la figure 50, les échantillons sont beaucoup moins homogènes que ceux du composé γ. De plus, les spectres relatifs à ces cartes ne sont pas toujours tous superposables.

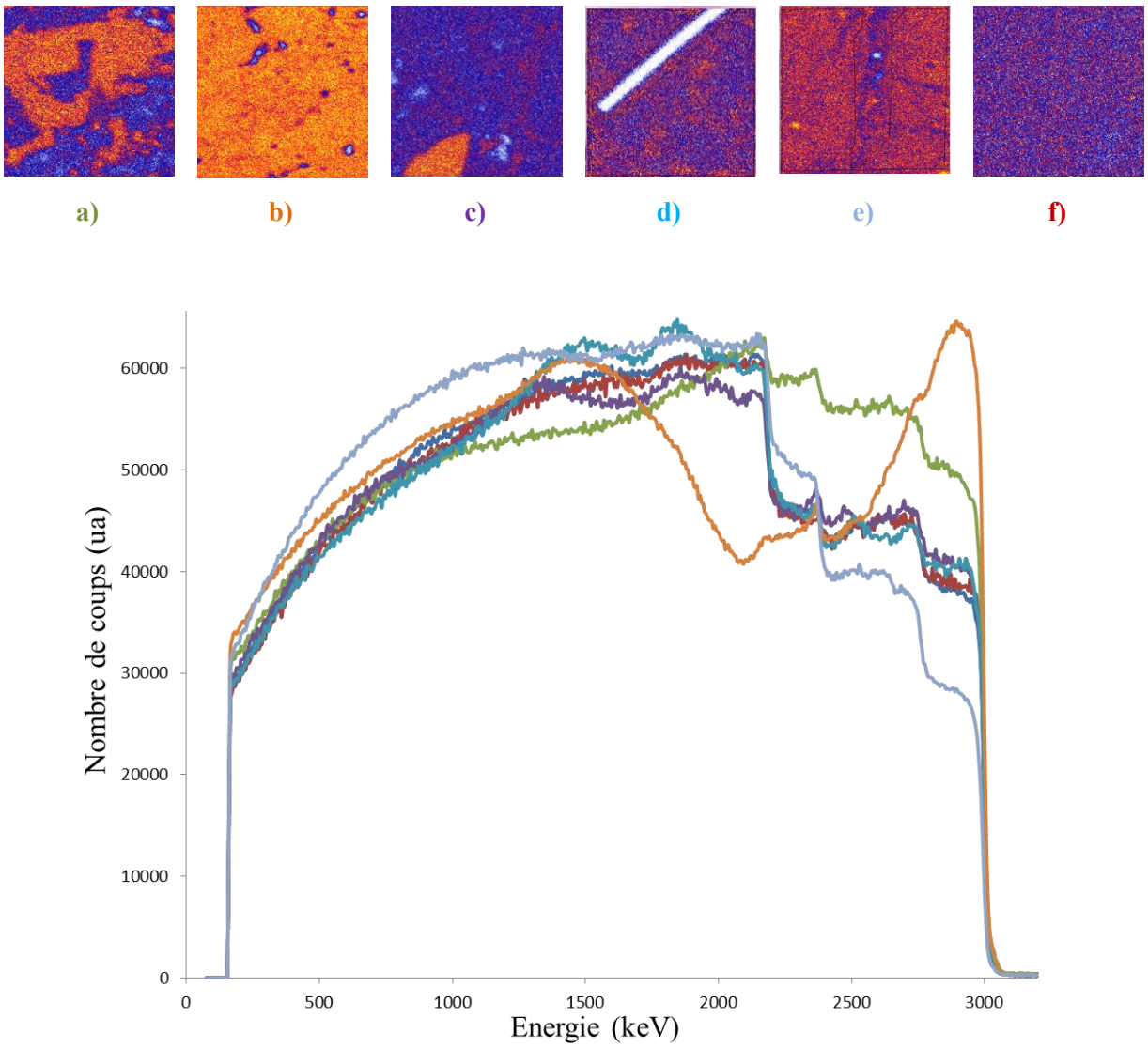
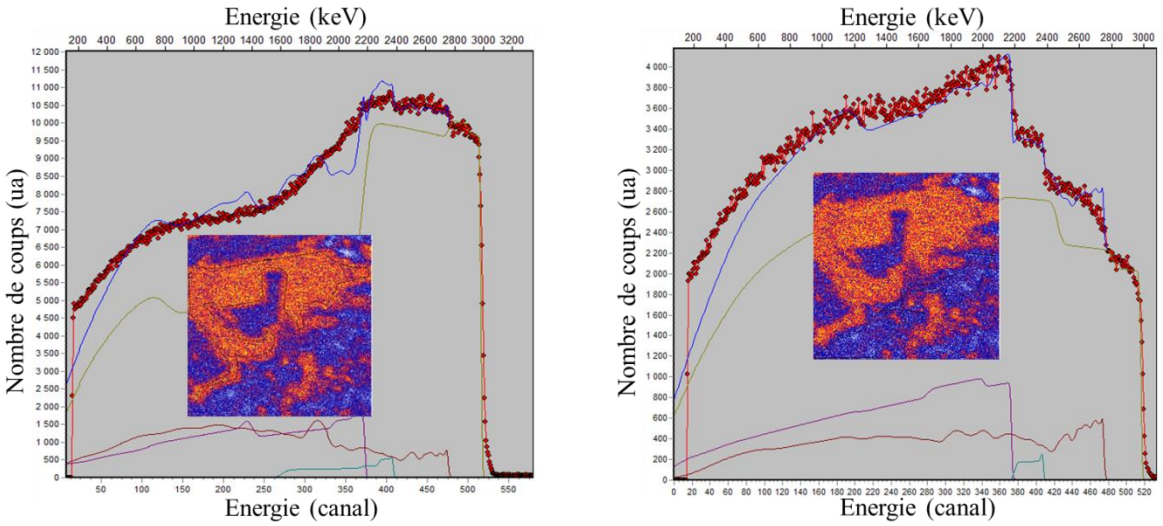


Figure 50 : Cartes de distribution élémentaire de l'or sur plusieurs zones (de a à f) et superposition des spectres normalisés (associés par couleur aux cartes complètes correspondantes).

A partir de ces cartes, il est possible de sélectionner la fraction désirée et de générer un nouveau spectre afin d'éliminer une éventuelle surconcentration ou un éventuel défaut. De même, il est possible de sélectionner une zone de surconcentration ou de défaut afin de l'analyser. Les couleurs chaudes indiquent des zones riches en éléments, les zones de couleurs froides correspondent à une zone appauvrie en éléments. Un tri des données a donc dû être effectué au regard des hétérogénéités des différentes zones sondées.

C'est ainsi que pour la carte a) figure 50, deux zones sont clairement identifiables. Deux spectres ont donc été générés (Figure 51).



a1) a2)

Figure 51 : Spectres extraits des deux différentes zones de la carte a).

Le spectre a1) de la figure 51 correspond à la zone orange de la carte a), soit une zone riche en or. Le spectre extrait de cette zone présente une marche de hauteur très importante à 2984 keV correspondant à l'interaction des protons avec l'or. La zone sondée correspond bien à un excès d'or, vraisemblablement sous forme d'alliage à la surface de l'échantillon. Quant au spectre a2) issu de la deuxième zone sélectionnée de couleur bleue, donc moins riche en or, il présente une marche à l'énergie caractéristique de la réaction de l'oxygène (2370 keV). Cette zone est donc oxydée en profondeur. En conséquence ces deux spectres seront donc écartés des données qui seront modélisées.

La carte correspondant à la zone b) présente aussi une couleur orange, signe d'une région riche en or. Le spectre correspondant à cette zone (Figure 52) révèle une marche relative à l'or de hauteur très importante, ce qui confirme une fois encore que la zone sondée correspond à une zone comportant de l'alliage. Ce spectre sera donc également éliminé de la suite des modélisations.

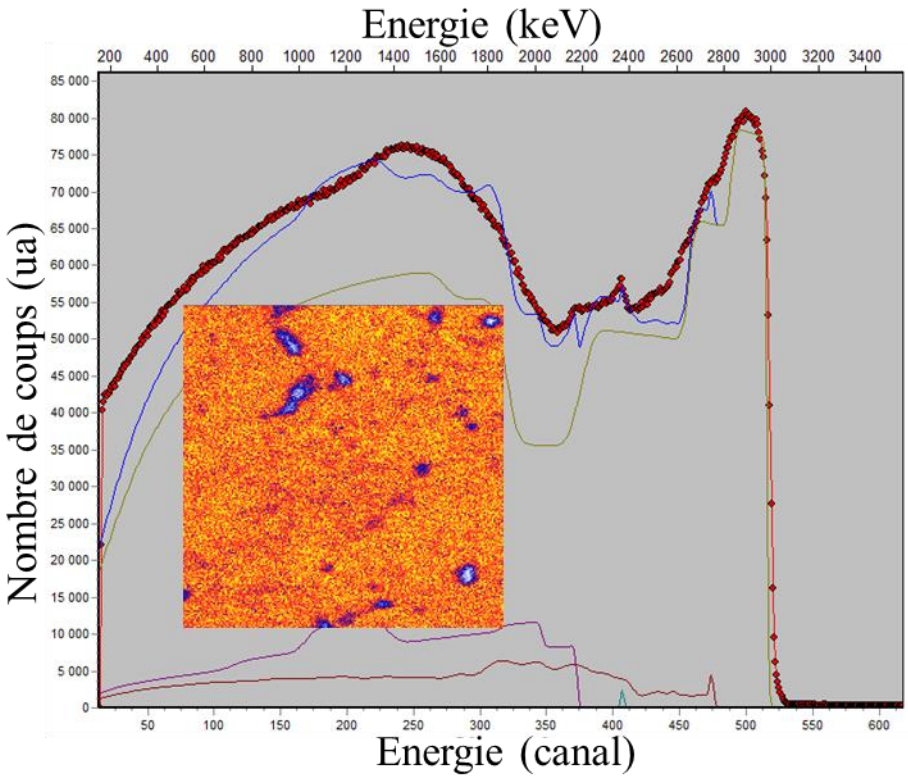
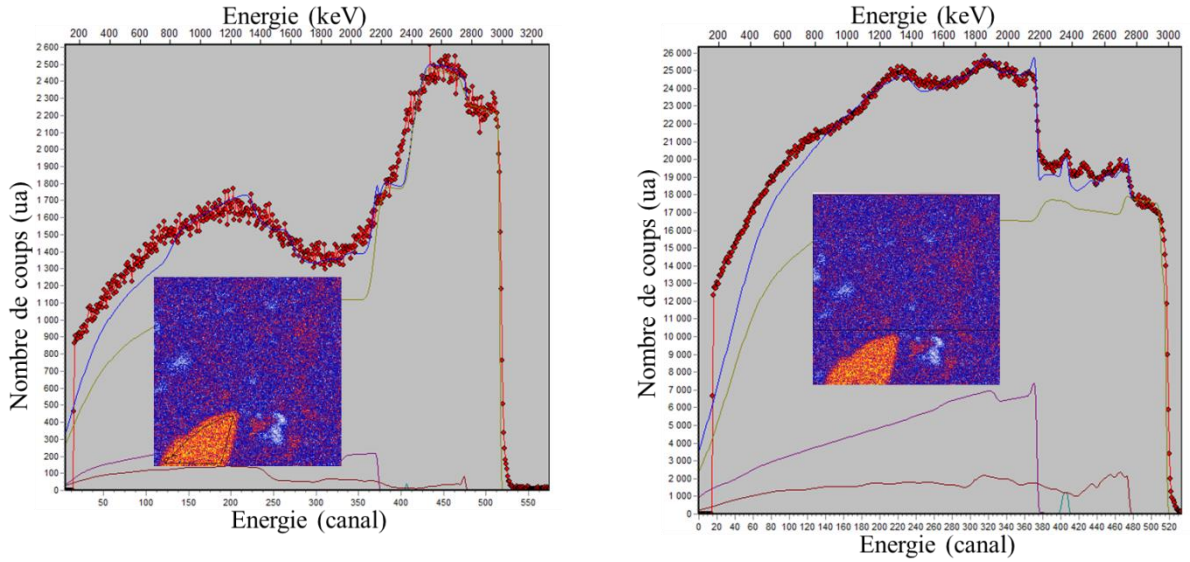


Figure 52 : Spectres extraits de la carte b).

Les autres cartes c, d, e et f semblent plus homogènes même si la carte c (Figure 50) présente deux zones dont une plus riche en or. Afin de le confirmer, les spectres de ces deux zones ont été extraits et sont représentés figure 54.



c1) c2)

Figure 54 : Spectres extraits des deux zones de la carte c).

Le spectre c1) correspondant à la zone riche en or présente une marche importante relative à l'interaction $^{197}Au(p,p)^{197}Au$. Ce spectre sera donc éliminé. Mais le spectre c2) issu de la deuxième zone, semble correspondre à un composé d'intercalation, (présence des marches de C, K et Au) et il sera donc sélectionné pour les modélisations suivantes.

Pour la carte d), deux zones sont également visibles. La zone blanche ne correspond pas à une composition différente de l'échantillon mais à une impureté vraisemblablement déposée sur l'échantillon lors de sa préparation en sac à gants. Le spectre extrait de cette carte en éliminant cette zone blanche est également sélectionné pour la suite des modélisations, de même que le spectre correspondant à toute la carte f) (Figure 55). La carte e) est globalement homogène avec une zone centrale plus perturbée, qui n'a pas été prise en compte pour extraire le spectre qui sera modélisé.

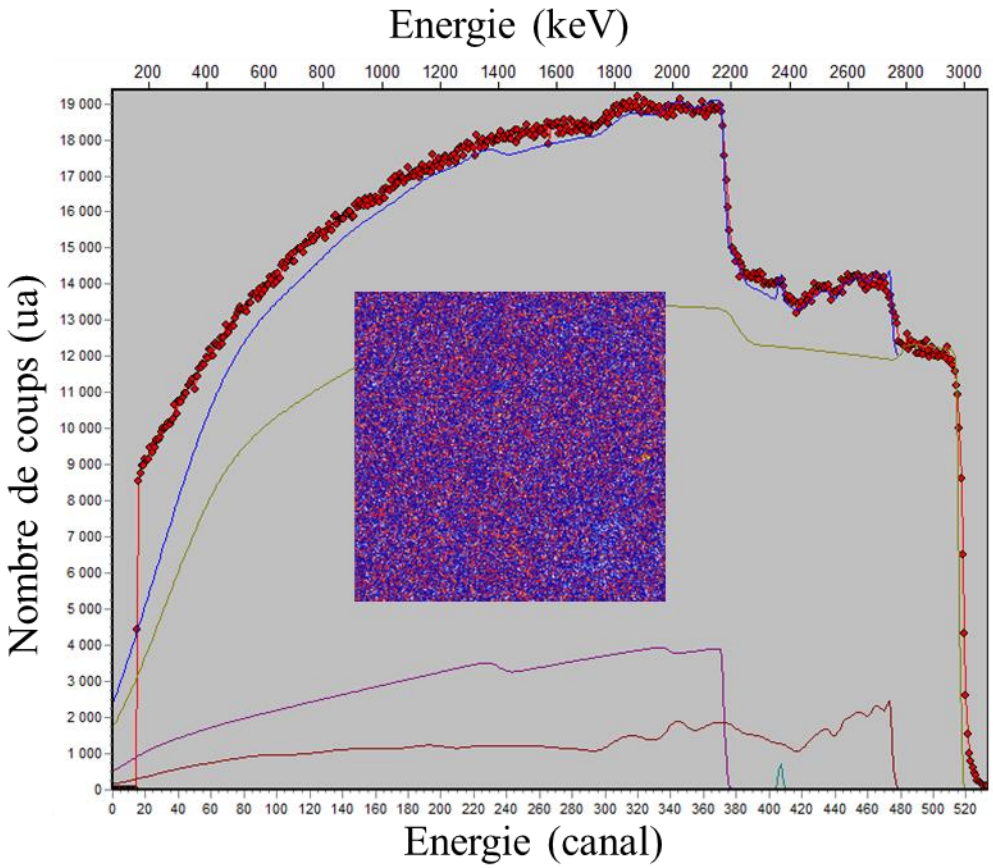


Figure 55 : Spectre extrait de la carte f) entière.

Après ce tri réfléchi des données, les spectres relatifs au composé α ont été comparés à ceux enregistrés pour le composé γ. Cette comparaison directe représentée figure 56 permet d'affirmer d'emblée que le composé α est moins riche en métal que le composé γ.

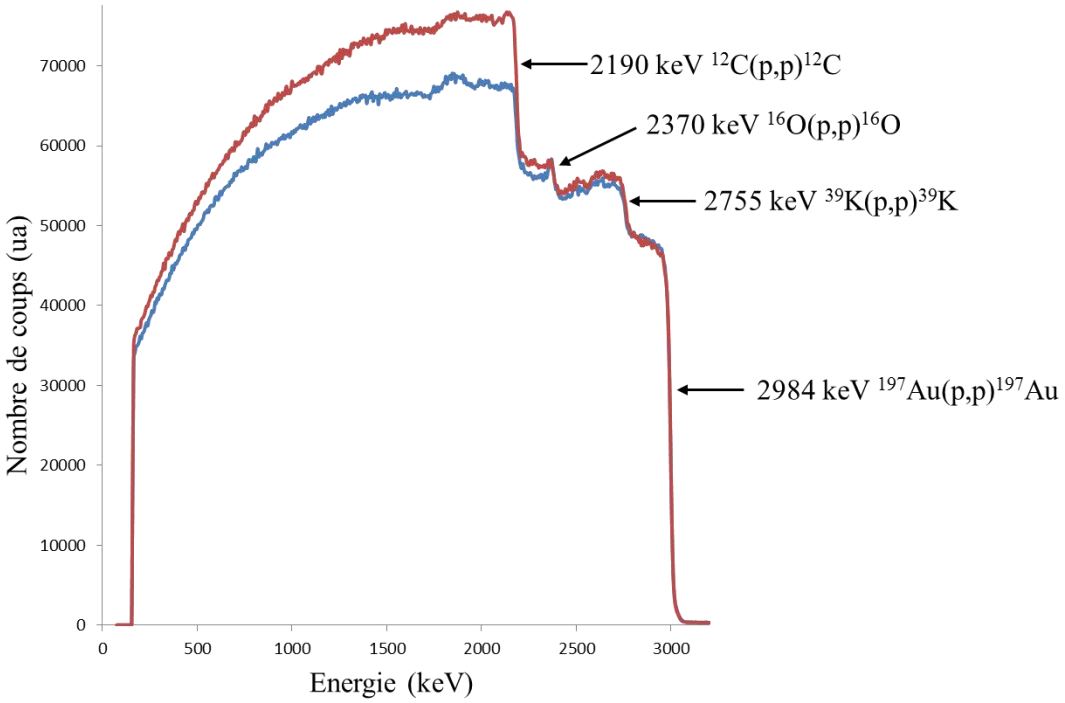


Figure 56 : Comparaison des spectres expérimentaux normalisés, relatifs aux composé γ (en bleu) et α (en rouge).

La superposition des spectres extraits des cartes c à f est présentée figure 57.

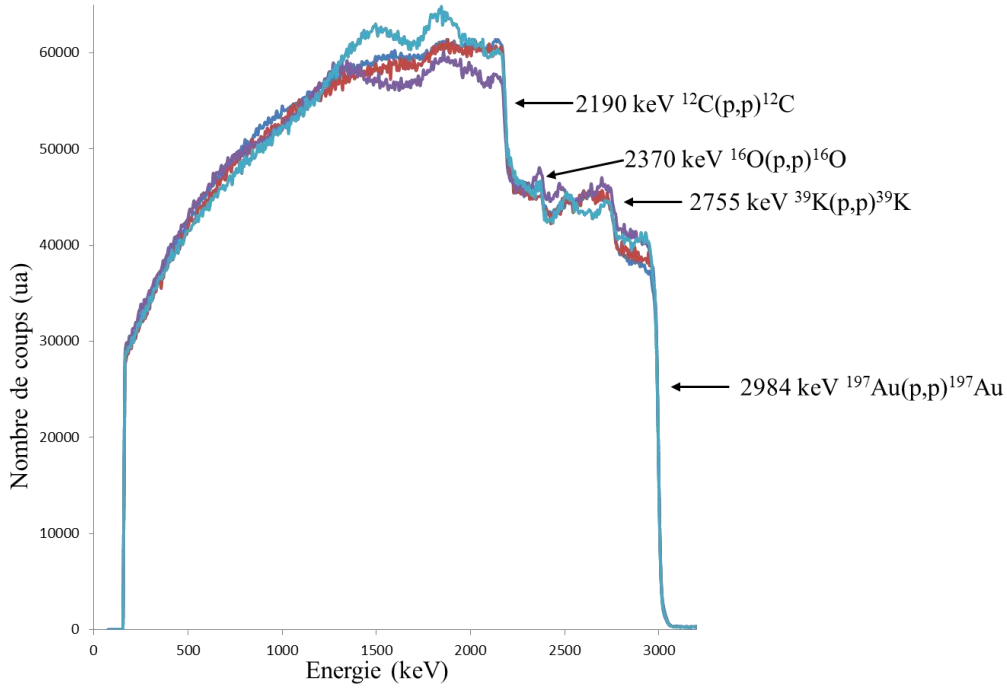


Figure 57 : Comparaison des spectres normalisés c2, d, e, et f pour le composé α.

Les spectres e et f sont exactement superposables, tandis que les spectres c2 et d s'écartent un peu des deux autres, principalement en raison de la présence d'impuretés de surface. Les quatre spectres ont été modélisés en considérant une matrice de composition

chimique similaire, seule la couche de surface de faible épaisseur, les différencie. Une seule modélisation sera donc présentée dans la suite de ce travail.

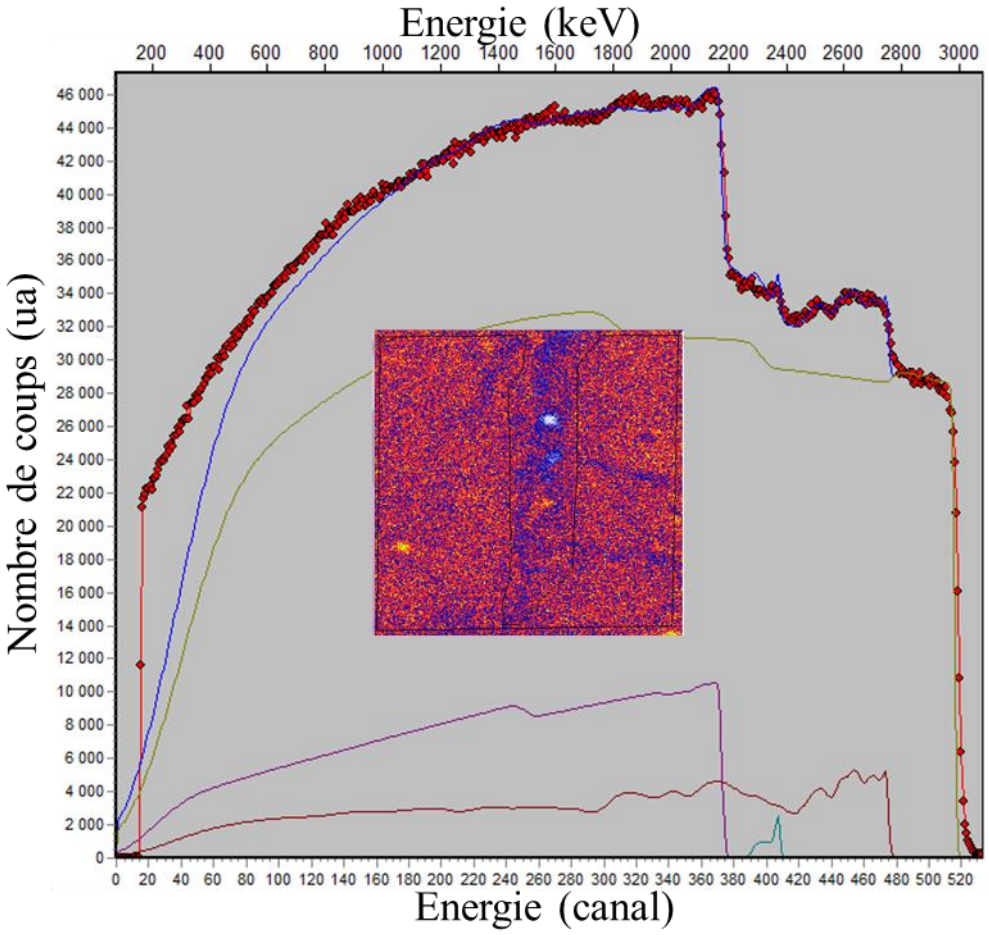


Figure 58 : Spectres expérimental (rouge) et simulé (bleu) pour le composé α. Carte de la distribution élémentaire de l'or de la zone sondée.

Le spectre de la figure 58, représentatif du composé α est simulé avec 6 tranches, 5 de faible épaisseur constituant la surface de l'échantillon et une plus profonde, correspondant au composé α. Parmi les cinq tranches de surface, la première correspond à du potassium oxydé, les 4 autres à des zones appauvries en potassium, comme dans le cas du composé γ. La modification de la composition de la surface de l'échantillon est due à son transfert à l'air qui entraine la migration du potassium vers l'interface avec l'oxygène. Le cœur de l'échantillon qui correspondant au composé α est modélisé avec une formule $K_{1,16}Au_{0,80}C_4$. Cette composition est peut-être légèrement surévaluée en métal car bien que les zones étudiées aient été sélectionnées, il est possible qu'elles renferment une faible quantité du composé γ. Elle constitue cependant une bonne approximation de la formule chimique du CIG α.

3.6. Microsonde nucléaire, une technique non destructive.

Après leur analyse les échantillons sont récupérés en sac à gants, reconditionnés en capillaire de verre pyrex sous argon puis scellés. Ils sont ensuite analysés par diffraction des rayons X afin de contrôler leur état après expérience.

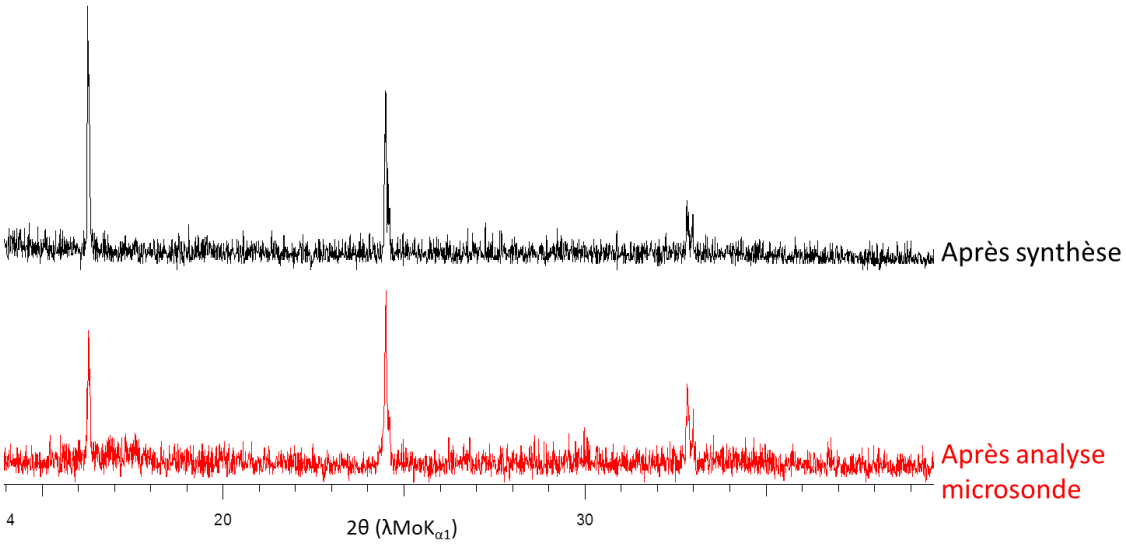


Figure 59 : Difractogrammes 00*l* du composé α après synthèse ─ et après les analyses par faisceau d'ions ─.

Les diffractogrammes 00*l* (Figure 59) du composé α avant et après analyse par faisceau d'ions sont similaires. Autant que cette technique permette de le démontrer, le composé α n'est pas dégradé par le faisceau d'ion et peut supporter un bref passage à l'air.

La stabilité à l'air du composé γ a déjà été étudiée dans le chapitre précédent et cette étude a montré que ce composé était relativement peu stable à l'air. Le diffractogramme 00*l* du composé γ après analyse par faisceau d'ions montre la persistance de certaines réflexions de ce composé, mais avec un rapport signal/bruit amoindri.

4. Etude du composé γ par spectroscopie de photoémission X

La spectroscopie de photoémission X est une technique d'analyse chimique de surface qui fonctionne sous ultravide et qui repose sur l'effet photoélectrique. Elle permet d'identifier tous les éléments (sauf H et He), leur concentration atomique et leur degré d'oxydation. Au cours de l'analyse, l'échantillon est soumis à un faisceau de photons X monochromatique (d'énergie hν) qui provoque l'excitation des électrons des atomes de l'échantillon et l'émission de photoélectrons caractérisés par une énergie cinétique E_c. Si l'énergie du faisceau est suffisante (hν > w), des électrons seront éjectés et récupérés par un analyseur hémisphérique à électrons qui permet de tracer un spectre donnant l'intensité du signal en fonction de l'énergie. La position des pics sur le spectre permet de mesurer l'énergie cinétique. Si on applique la conservation de l'énergie selon la figure 60, une relation simple entre l'énergie cinétique (E_c) et l'énergie de liaison (E_l) peut être établie.

$$h\nu = E_c - E_l + w$$

Avec hν l'énergie des photons, et w l'énergie de travail qui correspond à l'énergie minimale nécessaire pour éjecter un électron de l'échantillon

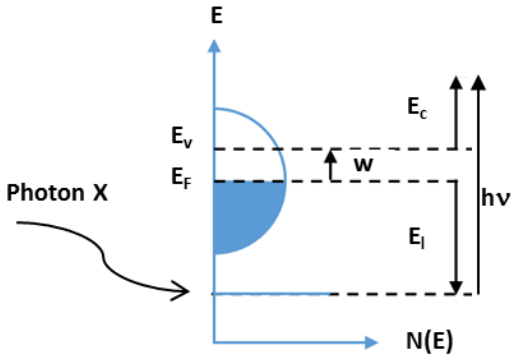


Figure 60 : Représentation schématique du processus de photoémission.

L'énergie de liaison étant caractéristique de chaque élément, on peut donc déterminer la nature de l'élément sondé. Cette énergie ainsi que la forme des pics peuvent être légèrement modifiées selon l'environnement de l'atome, ce qui renseigne sur le degré d'oxydation des éléments. Enfin, la surface des pics peut être utilisée pour déterminer la composition chimique.

Afin d'évaluer le transfert de charge et la formule chimique du composé γ, des mesures par spectrométrie photo-électronique X (XPS) ont été réalisées. Nos échantillons

étant sensibles à l'air, les mesures ont donc été réalisées sur un spectromètre XPS couplé à une boîte à gants sous argon. Un tel équipement permet de transférer des échantillons franchement clivés depuis la boîte à gants directement vers la chambre de mesure pour en analyser la surface sans exposition à l'air. Une telle exposition serait fatale pour la mesure, étant entendu que la technique XPS sonde l'extrême surface des matériaux. Cette étude a été réalisée en collaboration avec Rémi Dedryvère et Delphine Flahaut de l'Institut des Sciences Analytiques et de Physico-Chimie pour l'Environnement et les Matériaux de Pau.

Les mesures ont été effectuées sur le composé γ et sur deux références, KC_8 et de l'or métallique. Tout d'abord, le pic 2s de l'oxygène mesuré à 24 eV est d'intensité extrêmement faible, ce qui témoigne d'une oxydation négligeable des échantillons (Figure 61).

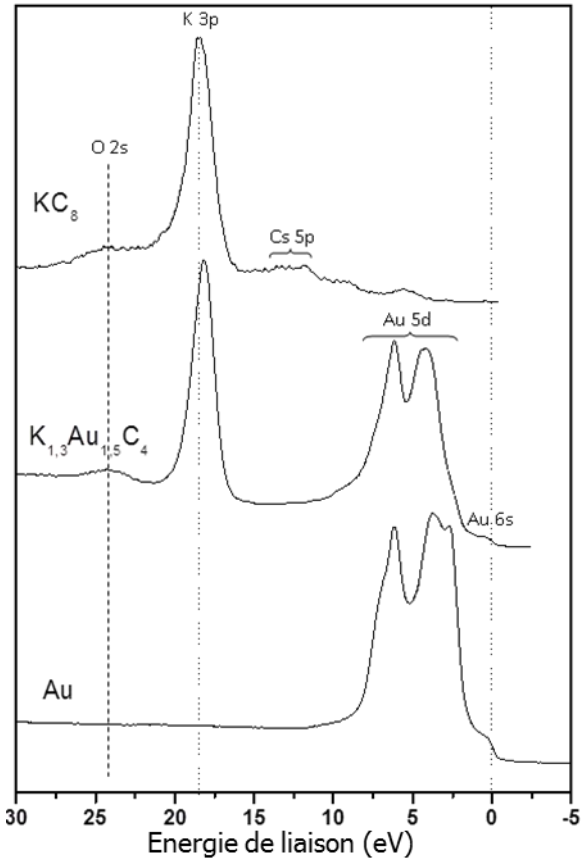


Figure 61 : Bande de valence du composé KC_8, du composé γ et de l'or métallique.

L'intercalation de donneurs dans le graphite s'accompagne d'un enrichissement du carbone en électrons, ce qui doit entrainer une énergie de liaison plus faible. Or les observations ultérieures sur les composés d'intercalation du graphite, montrent un déplacement du pic 1s du carbone dans l'autre sens [98]. Ce comportement reste inexpliqué,

le déplacement n'a donc pas été mesuré pour le composé γ. Nos efforts se sont focalisés sur les pics caractéristiques du potassium et de l'or.

Dans le cas du potassium, le doublet 2p du potassium de la référence KC_8 apparaît à 294,1 eV. Dans le composé γ, ce doublet est déplacé vers des énergies plus petites (-0,2 eV). Le transfert de charge dans KC_8 est donc différent de celui du composé γ (Figure 62).

Dans le cas de l'or, le doublet 4f de l'or métallique qui apparait à 87,6 eV et 84,0 eV est à peine déplacé à plus haute énergie dans le composé γ. Le faible déplacement ne nous permet pas de conclure sur le transfert de charge.

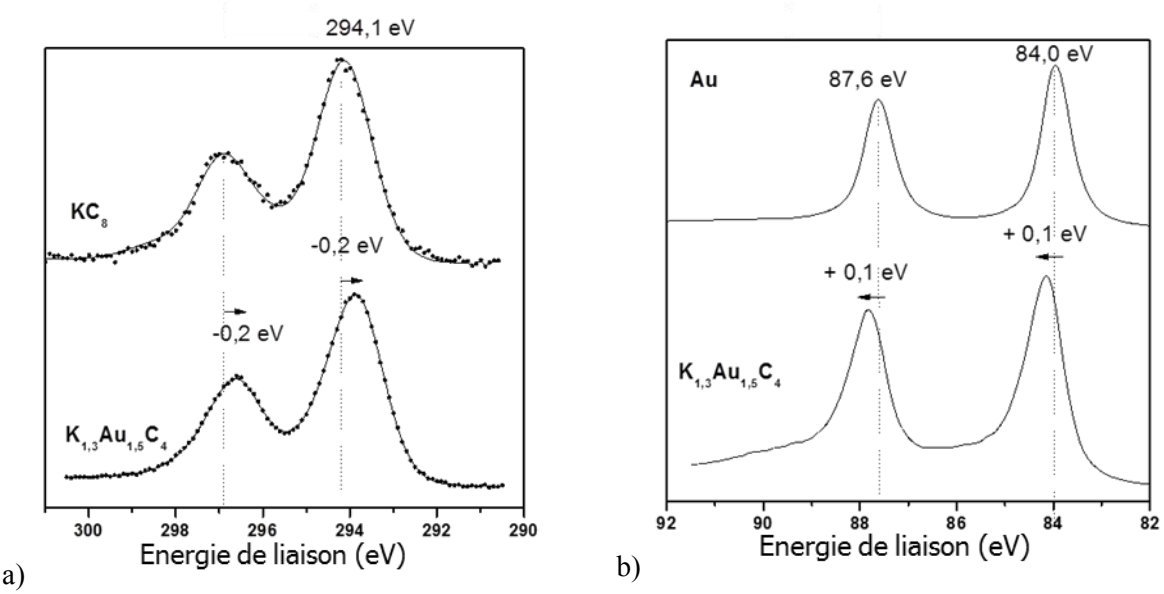


Figure 62 : a) Bande de valence du K 2p dans KC_8 et dans le composé γ, b) bande de valence de l'au 4f dans l'or métallique et dans le composé γ.

La bande de valence (Figure 63) de l'or montre une modification de la forme de la bande 5d de l'or dans le composé γ par rapport à celle de l'or dans l'or métallique. Cette déformation confirme que l'or est intégré dans un environnement cristallin différent de celui de l'or métallique (CFC), ce qui sera confirmé dans le chapitre 4. L'or dans le composé d'intercalation forme des liaisons différentes des liaisons Au-Au dans le métal.

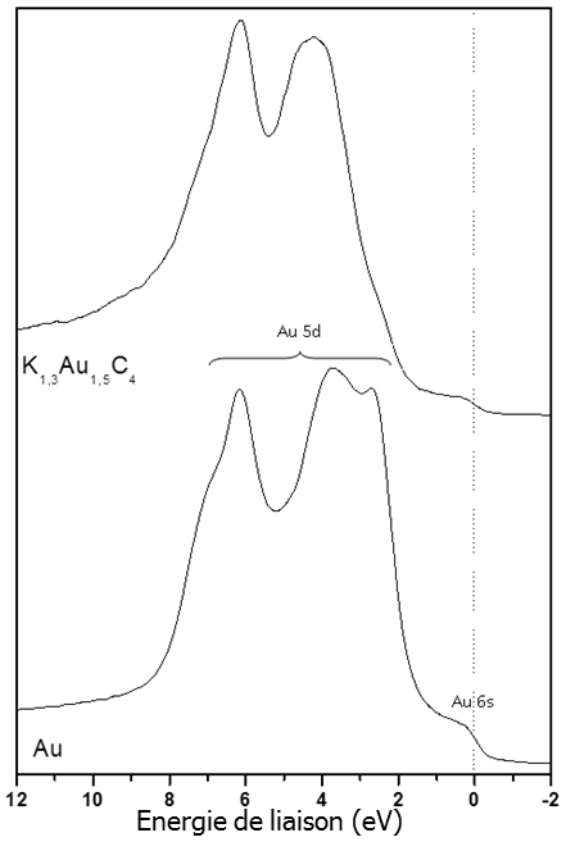


Figure 63 : Bande de valence de l'or 5d de l'or métallique et de l'or dans le composé γ.

Ces mesures montrent qu'il est possible de réaliser des expériences de spectrométrie photo-électronique X (XPS) sur des composés d'intercalation du graphite particulièrement sensibles à l'air sans les altérer. Cependant, le transfert électronique n'a pas pu être déterminé, du fait de déplacements chimiques trop faibles pour être interprétés.

Des analyses EELS (Electron Energy Loss Spectroscopy*)* préliminaires ont été effectuées à l'Institut de Chimie et Matériaux Paris-Est lors d'expériences de microscopie électronique en transmission avec un porte-échantillon étanche (décrit au paragraphe 2.2 du chapitre 4) afin de tenter d'évaluer le transfert de charge dans ce composé. Les premiers résultats montrent que le potassium dans le composé d'intercalation présente un comportement similaire à celui du potassium dans KBr. Le transfert de charge dans le composé γ pourrait être comparé à celui de KBr. Ces premières mesures sont encourageantes et mériteraient d'être développées pour l'étude du transfert électronique dans les composés d'intercalation de ce type.

5. Conclusion

Dans cette partie, l'EDXS, la tomographie, l'analyse par faisceau d'ions, les spectroscopies XPS et EELS ont été mises en œuvre. L'objectif de cette approche multi-techniques a été d'étudier l'homogénéité des échantillons à différentes échelles et de déterminer la composition chimique de ceux-ci.

Il est apparu dans le cas du système graphite-potassium-or que la technique la plus adaptée pour satisfaire ces objectifs est l'analyse par faisceau d'ions (interaction RBS entre un faisceau de protons et l'échantillon).

Pour le composé γ, cette technique a montré l'homogénéité des échantillons. Aucun filon métallique n'a été observé et la formule chimique $K_{1,3}Au_{1,5}C_4$ a pu être déterminée pour ce composé. Le rapport Au/K est en accord avec les mesures faites par EDXS. Un profil de diffusion a également pu être proposé pour mettre en évidence la migration du potassium vers l'oxygène, à la surface de l'échantillon.

Concernant le composé α, cette étude a mis en évidence que ce dernier était moins homogène, mais une sélection judicieuse des zones a permis de donner de façon reproductible une approche de sa formule chimique $K_{1,16}Au_{0,8}C_4$.

Enfin, ces mesures ont permis de montrer que les échantillons ne présentaient pas d'inclusion d'or ou de potassium.

Chapitre 4 :

Etude structurale des composés graphite-potassium-or

L'objectif de ce chapitre est l'analyse aussi poussée que possible des propriétés structurales des composés d'ores et déjà identifiés dans le système graphite-potassium-or. La détermination de la séquence d'empilement le long de l'axe $\vec{c}$ des différents composés constitue systématiquement la première étape. Pour le composé γ, cette étude a pu être complétée par des expériences associant une approche théorique originale et l'utilisation de moyens de caractérisation structurale complémentaires visant à déterminer son organisation bidimensionnelle et tridimensionnelle. Avant d'aborder l'étude de chacun des trois composés du système graphite-potassium-or, un modèle permettant de déterminer l'ensemble des mailles commensurables pour un nombre d'atomes de carbone donné et une géométrie donnée, qui a été développé au cours de cette thèse, va être présenté avant d'être appliqué au cas du composé γ.

1. Commensurabilité bidimensionnelle : influence des feuillets de graphène sur la symétrie de l'insérat

1.1 Description du modèle 2D

La nature chimique, l'épaisseur, la force des liaisons existant dans un feuillet inséré sont très différentes selon le composé d'intercalation du graphite considéré. Il a notamment été remarqué que, selon la nature de l'insérat, le feuillet inséré pouvait témoigner d'une cohésion interne plus ou moins marquée. Dans le cas d'une forte cohésion interne, le feuillet inséré n'accepte que difficilement les contraintes structurales imposées par les plans de graphène et n'adapte pas forcement sa symétrie à celle du réseau hôte. La maille plane de l'insérat est alors dite incommensurable avec celle des feuillets de graphène et aucune relation métrique simple ne peut être établie entre les paramètres des mailles 2D du CIG et du graphite initial. Dans le cas opposé, l'insérat ajuste sa géométrie à la symétrie des plans de graphène, la maille de l'insérat est alors commensurable avec celle du graphite. Il en résulte que les paramètres de maille a et b de la maille plane du composé d'insertion pourront s'écrire comme une combinaison linéaire des paramètres a_g et b_g du graphite :

$$\vec{a} = u\vec{a_g} + v\vec{b_g} \quad (6)$$

$$\vec{b} = w\vec{a_g} + z\vec{b_g} \quad (7)$$

avec u, v, w, z des entiers relatifs.

Une méthode mathématique a été développée pour permettre de déterminer toutes les mailles 2D contenant un nombre donné d'atomes de carbone N qui peuvent être commensurables avec la maille 2D d'un feuillet de graphène. Elle trouve son origine dans des travaux qui avaient été initiés dans les années 80 [99], et que nous avons approfondis afin de pouvoir l'appliquer de façon systématique à tout CIG. Cette méthode peut également être adaptée à tout système en épitaxie sur une structure en nid d'abeille.

Lorsqu'une maille 2D de l'insérat est commensurable avec celle des feuillets de graphène, elle subit alors les effets de la symétrie de ces derniers. De ce fait, les symétries autorisées ne peuvent qu'être qu'hexagonale, rectangulaire ou oblique. Le dernier type de symétrie 2D existant est carré mais n'est pas compatible avec un pavage hexagonal. La symétrie carrée sera donc exclue de ce modèle de commensurabilité. Le modèle permet ensuite, à partir d'un nombre donné d'atomes de carbone, de déterminer la totalité des mailles commensurables potentielles pour un composé d'intercalation quel qu'il soit.

Afin de déterminer les mailles commensurables, il est nécessaire d'exprimer le nombre d'atomes de carbone N qu'elles contiennent en fonction du nombre d'atomes de carbone de la maille élémentaire du graphite (soit deux atomes par maille). Ainsi le rapport de la surface S' de la maille commensurable, sur la surface S de la maille du graphène permet d'affirmer que le nombre N est nécessairement pair.

$$S' = \left\| \vec{a} \wedge \vec{b} \right\| = \left| uz - wv \right| \left\| \overrightarrow{a_g} \wedge \overrightarrow{b_g} \right\| \tag{8}$$

$$S = \left\| \overrightarrow{a_g} \wedge \overrightarrow{b_g} \right\| \tag{9}$$

$$\frac{S'}{S} = \left| uz - wv \right| = \frac{N}{2} \tag{10}$$

Après le nombre N, il est également aisé d'exprimer la valeur de l'angle γ entre les vecteurs $\vec{a}$ et $\vec{b}$ de la maille commensurable.

$$\left\| \vec{a} \wedge \vec{b} \right\| = \left\| \vec{a} \right\| . \left\| \vec{b} \right\| \sin\gamma \tag{11}$$

$$\sin\gamma = \frac{\left\| \vec{a} \wedge \vec{b} \right\|}{\left\| \vec{a} \right\| . \left\| \vec{b} \right\|} = \frac{\left| uz - wv \right| \left\| \overrightarrow{a_g} \right\| . \left\| \overrightarrow{b_g} \right\|}{\sqrt{u^2+v^2-uv} \left\| \overrightarrow{a_g} \right\| \sqrt{w^2+z^2-wz} \left\| \overrightarrow{b_g} \right\|} \quad \frac{\sqrt{3}}{2} \tag{12}$$

Les deux paramètres de la maille plane a et b du CIG (dépendant de a_g et b_g) valent alors :

$$a = a_g \sqrt{(u^2 + v^2 - uv)} = a_g \sqrt{A} \quad (13)$$

$$b = b_g \sqrt{(w^2 + z^2 - wz)} = a_g \sqrt{B} \quad (14)$$

où u, v, w et z sont des nombres entiers relatifs, de sorte que A et B appartiennent à une liste de nombres entiers positifs, appelés formes quadratiques hexagonales dans les tables internationales de cristallographie [100] (Tableau 4).

Tableau 4 : Valeurs possibles pour les couples (A, B).

A (B)	1	3	4	7	9	12	13	16	19	21	25	27	28	31	36	37	39	43	…etc

Chaque maille élémentaire est ainsi décrite par trois nombres N et (A,B). A partir de ceux-ci, il est alors possible de définir l'angle γ entre $\vec{a}$ et $\vec{b}$, et donc de déduire les symétries possibles pour la maille plane du CIG puisque :

D'après (12 – 14) $$\sin\gamma = \frac{\sqrt{3}}{2\sqrt{AB}} \left|uz\text{-}wv\right| \quad (15)$$

D'après (10) et (15) $$\sin\gamma = \sqrt{\frac{3}{AB}} \ \frac{N}{4} \quad (16)$$

Soit, en élevant au carré : $$16\ AB \sin^2\gamma = 3N^2 \quad (17)$$

Or, comme énoncé précédemment, les mailles commensurables observées ne peuvent être qu'hexagonales (γ = 120°), rectangulaires (γ = 90°) ou obliques (90° < γ ≤ 120°). A partir de la relation (17), il est donc possible pour une géométrie plane donnée de déterminer toutes les valeurs autorisées pour le produit AB à partir d'une valeur de N donnée. N, (A,B) sont donc conditionnés par les valeurs potentielles de l'angle γ.

1.2 Cas des mailles rectangulaires

Dans le cas des mailles rectangulaires, γ vaut 90° donc sin $\gamma = 1$ et il vient :

$$N = 4\sqrt{\frac{AB}{3}} \qquad (18)$$

Sachant que N (nombre d'atomes de carbone) est un entier pair positif, il vient que N doit être un multiple de 4. Les mailles rectangulaires potentielles correspondent aux couples (A,B) tels que le rapport $\frac{AB}{3}$ soit un carré parfait. Quelques exemples de valeurs sont répertoriées dans le tableau 5.

Tableau 5 : Valeurs possibles de AB et de N pour des mailles commensurables rectangulaires.

$\frac{AB}{3}$	1	4	9	16	25	36
$\sqrt{\frac{AB}{3}}$	1	2	3	4	5	6
AB	3	12	27	48	75	108
$N = 4\sqrt{\frac{AB}{3}}$	4	8	12	16	20	24

Pour une maille contenant 4 atomes de carbone (N = 4), d'après le tableau précédent, la valeur de AB correspondant à une maille commensurable rectangulaire est 3. Soit d'après le tableau 4, le seul couple (A,B) possible est alors (3×1). La maille correspondante est représentée figure 64. La reconstruction de cette maille est expliquée dans l'annexe 3.

Pour une maille contenant 8 atomes de carbone, AB vaut 12, soit (1 × 12), (2 × 6) ou (3 × 4). D'après le tableau 4, le couple (2 × 6) est à éliminer car ces valeurs ne sont pas disponibles. Il y a donc 2 mailles rectangulaires commensurables constituées de 8 atomes de carbone. Elles sont représentées figure 64.

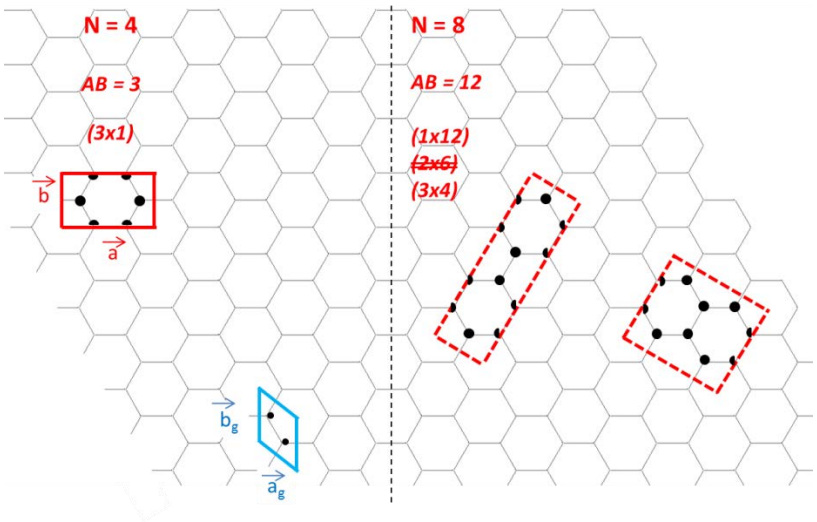


Figure 64 : Reconstruction des mailles commensurables possibles pour N = 4 (à gauche) et N = 8 (à droite).

Il est par la suite possible de déterminer l'ensemble des mailles rectangulaires à N ($= 4\sqrt{\frac{AB}{3}}$) atomes de carbones. Dans la pratique, parmi les CIG connus dans la littérature, une maille rectangulaire contenant 32 atomes de carbone a été observée dans le cas du composé $Li_{0,5}Ca_3C_6$ [35]. A notre connaissance, il n'existe pas d'autre CIG avec des donneurs d'électrons présentant une maille 2D rectangulaire. A noter également l'existence d'une maille rectangulaire pour le CIG $C_{10}Cd_{0,2}AlCl_{3,7}$ [101] (cas d'un composé graphite-accepteur d'électron avec 60 atomes de carbone).

1.3 Cas des mailles hexagonales

Pour une maille hexagonale à N atomes de carbone, l'angle γ vaut 120° donc $\sin\gamma = \frac{\sqrt{3}}{2}$ et $\|\vec{a}\| = \|\vec{b}\|$, donc pour une maille hexagonale A = B, il vient :

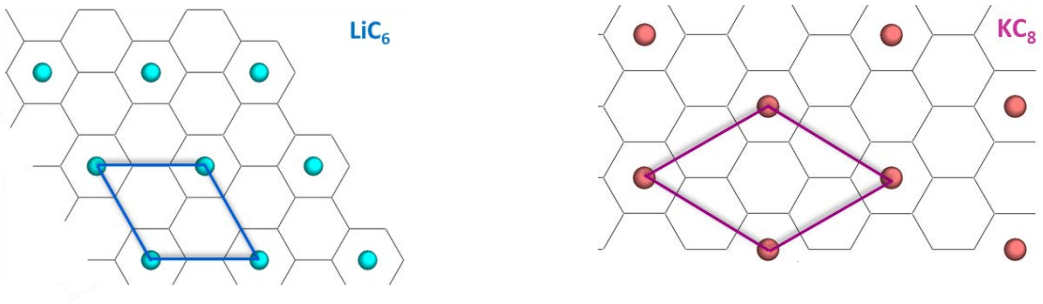
$$N = 2\sqrt{AB} = 2A \qquad (19)$$

Il est donc possible de déterminer les mailles 2D hexagonales commensurables pour les couples $(\frac{N}{2}, \frac{N}{2})$. Le tableau 6 répertorie les valeurs de A possibles pour des mailles commensurables hexagonales à N atomes de carbone.

Tableau 6 : Contenu possible en atomes de carbone en fonction des valeurs de A autorisées.

A	1	3	4	7	9	12	13	16	19	21	25	27	28
N	2	6	8	14	18	24	26	32	38	42	50	54	56

Par exemple, pour une maille hexagonale contenant 6 atomes de carbone, le couple (3,3) sera déterminé et cette maille dite hexale (Figura 65a) correspond notamment à celle du composé LiC_6 [102]. De même, pour une maille comportant 8 atomes de carbone, le couple définissant les paramètres de maille plane sera (4,4). Cette maille, dite octale (Figure 65b), est adoptée par le composé KC_8 [103].



a) b)

Figure 65 : Représentation de la maille plane de a) LiC_6 et b) KC_8.

1.4 Cas des mailles obliques

Pour les mailles obliques, l'angle γ est compris entre 90° exclu et 120°. Pour une valeur de N donnée, les couples AB menant à une maille commensurable et oblique seront alors compris dans l'intervalle :

$$90° < \gamma \leq 120° \tag{20}$$

$$1 < \sin\gamma \leq \sqrt{\frac{3}{2}} \tag{21}$$

$$\frac{3N^2}{16} < AB \leq \frac{N^2}{4} \tag{22}$$

Tous les produits AB ainsi obtenus, (référencées dans le tableau 4) appartenant à cet intervalle (22) ne conduisent pas à une maille 2D mais toutes les mailles 2D recherchées répondent à cette double inégalité. Alors, les mailles correspondant aux différents couples (A,B) pourront être reconstruites. Il est encore nécessaire de supprimer de la liste ainsi établie les mailles qui semblent différentes mais qui sont en réalité identiques par simple translation de leurs vecteurs de base.

Par exemple, une maille contenant 6 atomes de carbone peut être décrite comme une maille hexagonale par le couple (3,3) mais elle peut également correspondre à une maille oblique. D'après la relation (22) si N = 6, AB sera inclus dans l'intervalle :

$$6{,}75 < AB \leq 9 \qquad (23)$$

D'après le tableau 4, les couples possibles pour que AB soit égal à 7 ou à 9 sont (7,1), (9,1) et (3,3). Le couple AB = 8 est exclu car 8 est une valeur qui ne fait pas partie de la liste établie dans les tables internationales de cristallographie. Le couple (7,1) équivalaut au couple (9,1) par translation, il permet de décrire une maille oblique commensurable avec le graphite. Le couple (3,3) correspond à une symétrie hexagonale.

A titre d'exemple, parmi les composés cités dans la littérature l'organisation bidimensionnelle, du composé KC_4 [104] peut être décrite par une maille oblique contenant 28 atomes de carbone pour 7 atomes de potassium (Figure 66).

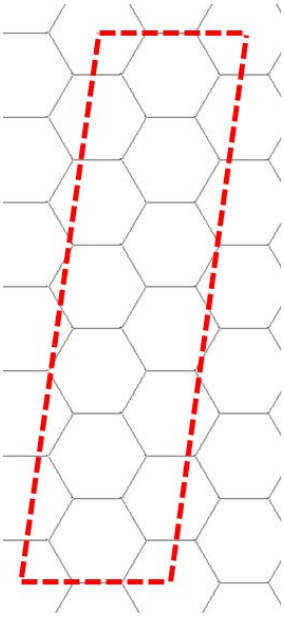


Figure 66 : Représentation de la maille plane de KC_4.

Ainsi, cette méthode mathématique permet de déterminer toutes les mailles 2D de l'insérat qui peuvent être commensurables avec celle du graphite. Grâce à cette méthode aucune maille ne peut être oubliée. Elle est illimitée, valable quelle que soit la valeur de N. A partir de la formule chimique du composé, cet outil aide à résoudre la structure complète d'un CIG.

2. Etude structurale de la phase γ

2.1 Arrangement structural le long de l'axe $\vec{c}$

La valeur très élevée de la distance interplanaire (1311 pm) de la phase γ a conduit à s'interroger sur la séquence d'empilement de l'insérat. L'étude du diffractogramme des réflexions 00*l* de ce composé d'intercalation permet d'établir à l'aide d'une modélisation, la séquence d'empilement des couches insérées le long de l'axe $\vec{c}$. Cette méthode est décrite en annexe 2.

L'étude du diffractogramme X 00*l* du composé de premier stade γ qui présente 11 réflexions 00*l* (Figure 67) permet, par le relevé des intensités de ces réflexions, de déterminer les facteurs de structure expérimentaux correspondants. Les intensités des réflexions 00*l* sont obtenues par intégration de l'aire des pics du diffractogramme.

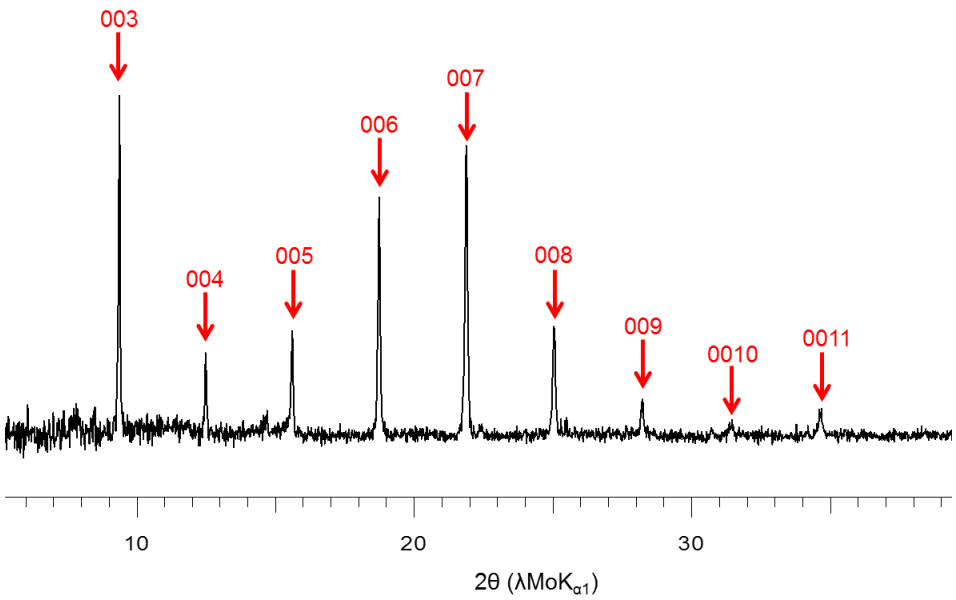


Figure 67 : Diffractogramme des réflexions 00*l* du composé γ.

Le diffractogramme 00*l* présenté figure 67 a été enregistré à l'aide d'un diffractomètre D8 Advance (Bruker) λMoK$_{α1}$ en configuration (θ/θ). Sur cet enregistrement, les réflexions 001 et 002 ne sont pas observées. Cependant, l'utilisation d'un autre diffractomètre CGR (Inel) λMoK$_{α1}$ en configuration (θ/2θ) a permis d'enregistrer la réflexion 001 (Figure 68). Toutefois l'intensité de cette réflexion est fortement atténuée par l'absorption de l'échantillon dans son capillaire, rendue importante par la présence d'or dans le matériau. En effet, cette

réflexion est visible et très intense sur le cliché de cristal tournant présenté paragraphe 2.2, figure 74.

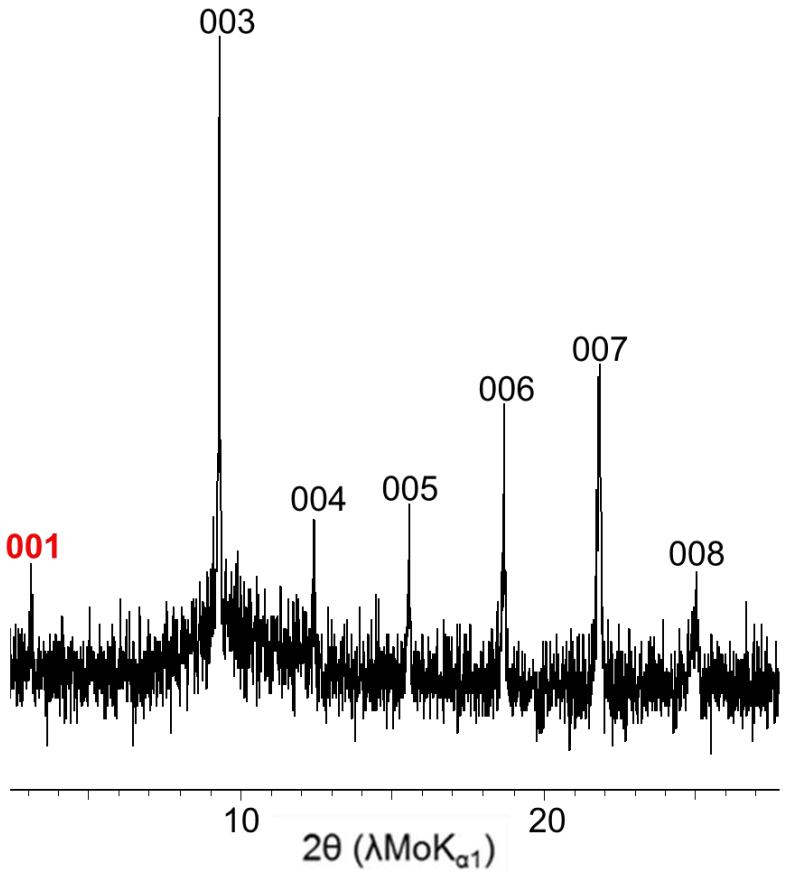


Figure 68 : Diffractogramme 00*l* du composé γ enregistré à l'aide d'un montage (θ/2θ) témoignant de l'absence du phénomène d'extinction de la réflexion 00*1*.

L'absence des réflexions 001 et 002 sur le diffractogramme 00*l* présenté figure 67 ne correspond donc pas à des extinctions, mais s'explique par deux raisons distinctes. Dans le cas de la réflexion 001 située à θ = 1,55°, celle-ci n'est pas observée car à cet angle, une trop grande diffusion du faisceau incident opère en configuration (θ/θ). Même l'utilisation de dispositifs spécifiques ne permet pas de limiter suffisamment la diffusion, ce qui conduit à commencer l'enregistrement à θ = 2,5°. Pour la réflexion 002 qui se situe à θ = 3,10°, cette fois dans le domaine angulaire présenté sur le diffractogramme, l'absence de cette deuxième réflexion s'explique par un phénomène d'adsorption dû à l'échantillon et au capillaire combinée à une très faible intensité théorique (voir tableau 4). Pour ces deux réflexions, les intensités expérimentales utilisées pour la modélisation sont en fait celles déduites des intensités calculées dans le modèle finalement choisi.

La transformée de Fourier des facteurs de structure permet ensuite de tracer la distribution de densité électronique le long de l'axe $\vec{c}$. Le profil de densité électronique obtenu à partir des données expérimentales est comparé à celui calculé à partir d'une séquence d'empilement modélisée. L'objectif de la modélisation est d'obtenir la superposition des profils expérimental et calculé, tout en ayant aussi un bon accord des valeurs numériques des facteurs de structure observés et calculés à partir du modèle établi.

Le tableau 7 rassemble les données expérimentales et calculées qui permettent de tracer les profils de densité électronique représentés figure 69.

Tableau 7 : Intensités et facteurs de structure des réflexions 00*l* du composé γ.

00*l*	**θ** *(° Mo $K_{\alpha 1}$)*	**d_{00l}** *(pm)*	**I_{00l} exp**	**I_{00l} calc**	**F_{00l} exp**	**F_{00l} calc**
1	1,55	1311	100	100	69	69
2	3,10	655	5,54	5,54	23	23
3	4,65	437	36,20	11,67	-72	-41
4	6,21	328	6,51	3,77	35	27
5	7,77	262	5,55	1,48	37	21
6	9,34	218	23,26	31,71	83	99
7	10,91	187	28,59	28,48	100	100
8	12,50	164	10,65	14,16	66	74
9	14,09	146	1,19	1,13	-23	-25
10	15,69	131	0,33	0,68	-13	-19
11	17,31	119	0,76	0,14	21	11

Au regard du tableau 7, la réflexion la moins bien modélisée est la réflexion 003 ; à cet angle, l'évaluation de l'intensité de la réflexion est délicate en raison de la présence de la diffusion du verre.

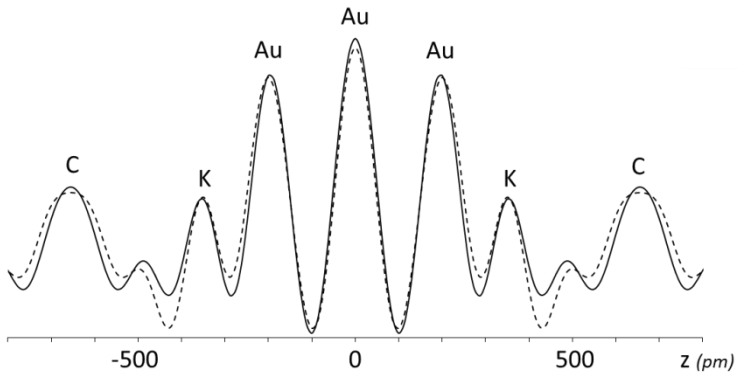


Figure 69 : Profils de densité électronique expérimental (‑ ‑) et calculé(─) le long de l'axe $\vec{c}$ du composé γ, facteur résiduel R_f = 18%.

Le facteur résiduel calculé à partir des facteurs de structure vaut 18%. Cette valeur est impactée par l'approximation sur la réflexion 003 mais témoigne d'une bonne adéquation entre modèle et expérience.

Dans le modèle choisi pour décrire le composé γ, le feuillet inséré est pentacouche selon l'empilement K-Au-Au-Au-K, et de formule $K_{1,3}Au_{1,5}C_4$ (Figure 70), ce qui correspond à une densité de l'ordre de 4,8. Le nombre important de plans atomiques de l'insérat est en bon accord avec la distance interplanaire de 1311 pm, l'une des plus importantes jamais observée pour un composé d'intercalation de premier stade graphite-alliage métallique. La séquence d'empilement des plans le long de l'axe $\vec{c}$ et leur composition sont résumées dans le tableau 8.

Dans l'empilement déterminé, les plans de potassium, élément le plus électropositif, viennent encadrer les trois couches d'or. Les atomes de potassium se trouvent alors au voisinage des feuillets de graphène auxquels ils transfèrent des charges négatives. Les données radiocristallographiques permettent d'avancer une formule chimique correspondant à $K_{1,3}Au_{1,5}C_4$ en accord avec les analyses précédentes.

Tableau 8 : Données relatives au modèle d'empilement atomique le long de l'axe $\vec{c}$ du composé γ.

Elément	C	K	Au	Au	Au	K	C
z (pm)	-655,5	-350	-199	0	199	350	655,5
Quantité atomique	2	0,66	0,46	0,57	0,46	0,66	2

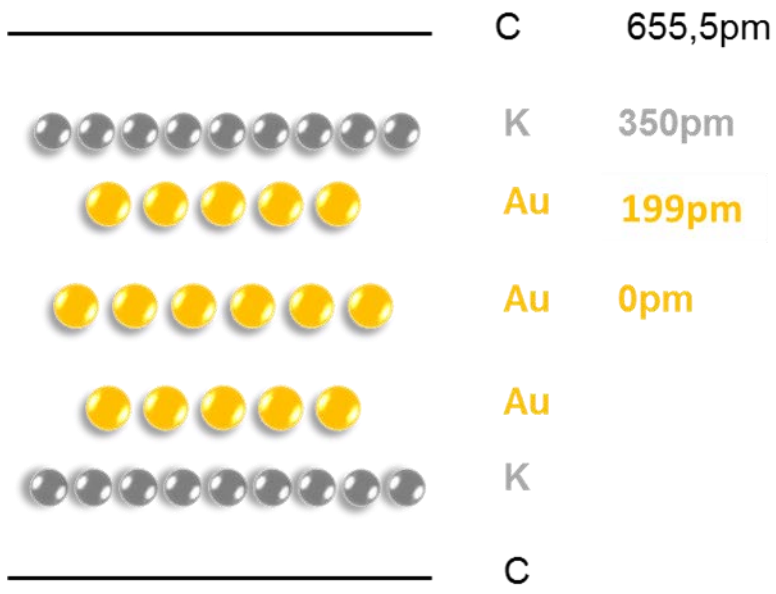


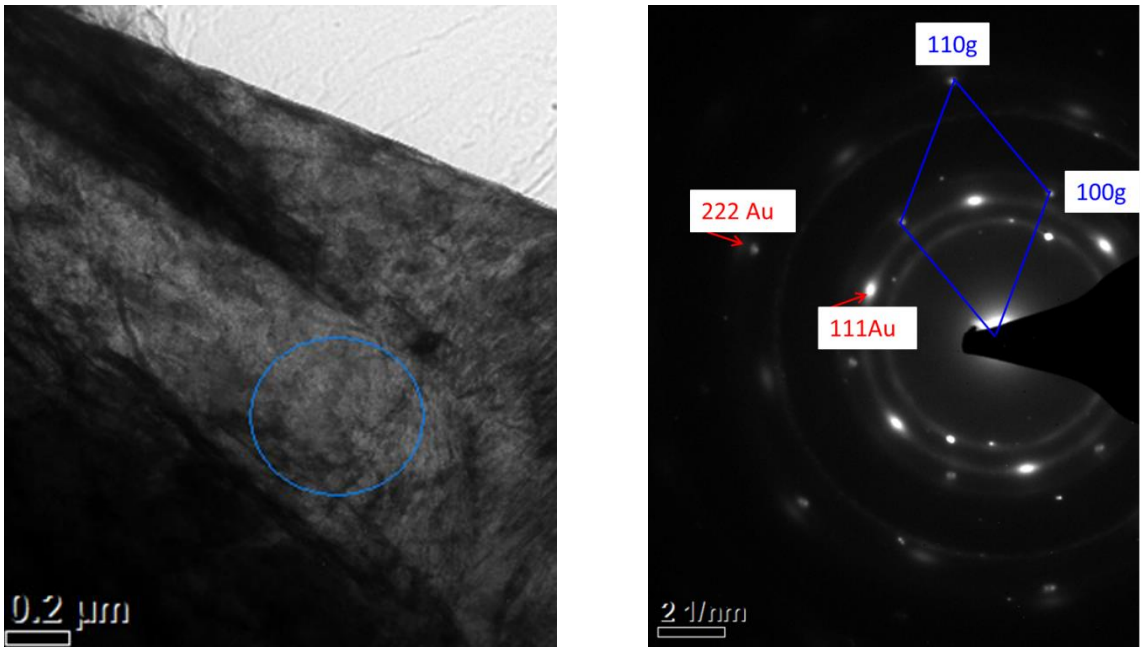
Figure 70 : Modèle de l'arrangement atomique le long de l'axe $\vec{c}$ de $K_{1,3}Au_{1,5}C_4$.

La distance C-K dans ce composé est supérieure à la distance C-K dans KC_8, ce qui laisse penser à une forte cohésion interne du feuillet inséré. Après avoir déterminé la structure unidimensionnelle de ce composé, les organisations bidimensionnelle et tridimensionnelle ont également été étudiées.

2.2 Organisations bidimensionnelle et tridimensionnelle

L'étude des réflexions *hk*0 du composé γ a été menée par diffraction des rayons X et diffraction des électrons. Cependant, seule la microscopie électronique en transmission (MET) a apporté des informations. En effet, du fait d'échantillons très absorbants, aucune réflexion *hk*0 n'a pu être observée sur les diffractogrammes X enregistrés.

Les analyses par diffraction des électrons ont été effectuées en deux temps. Dans un premier temps, les échantillons ont été broyés à sec dans un mortier en agate puis placés sur une grille de microscopie avant d'être transférés dans la chambre du microscope. Au cours de cette opération, l'exposition à l'air des échantillons a bien sûr été limitée autant que faire se peut. La figure 71 représente en a) une micrographie MET de l'échantillon dont la zone encerclée en bleu a fait l'objet d'expériences de diffraction des électrons.



a) b)

Figure 71 : a) Micrographie MET du composé γ,
b) cliché de diffraction des électrons du composé γ (après transfert à l'air).

Les clichés de diffraction obtenus montrent la maille caractéristique du graphite et d'autres spots attribués à l'or métallique ainsi qu'à des produits de dégradation. On en conclut que les particules (très petites et très fines) ont subi une désintercalation due au transfert de l'échantillon vers la colonne du MET, d'où l'observation de spots attribués à l'or métallique alors que les diffractogrammes du composé γ ne montrent pas les réflexions correspondantes.

Afin de contourner cet écueil, une deuxième série d'analyses a été effectuée à l'Institut de Chimie et Matériaux Paris-Est équipé d'un porte-échantillon étanche, refroidi à l'azote liquide présenté figure 72.

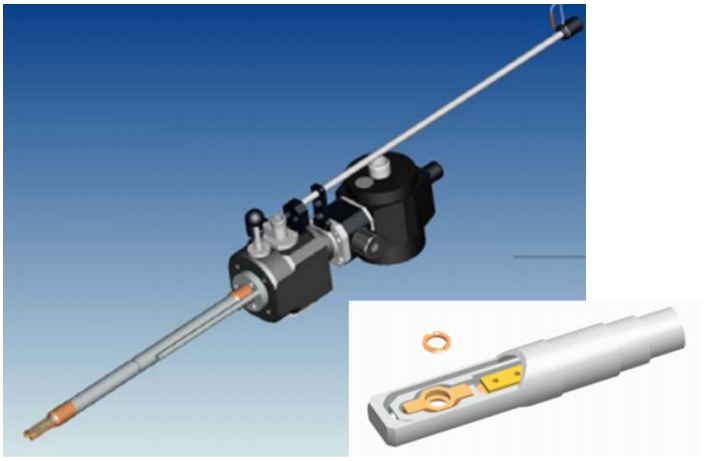
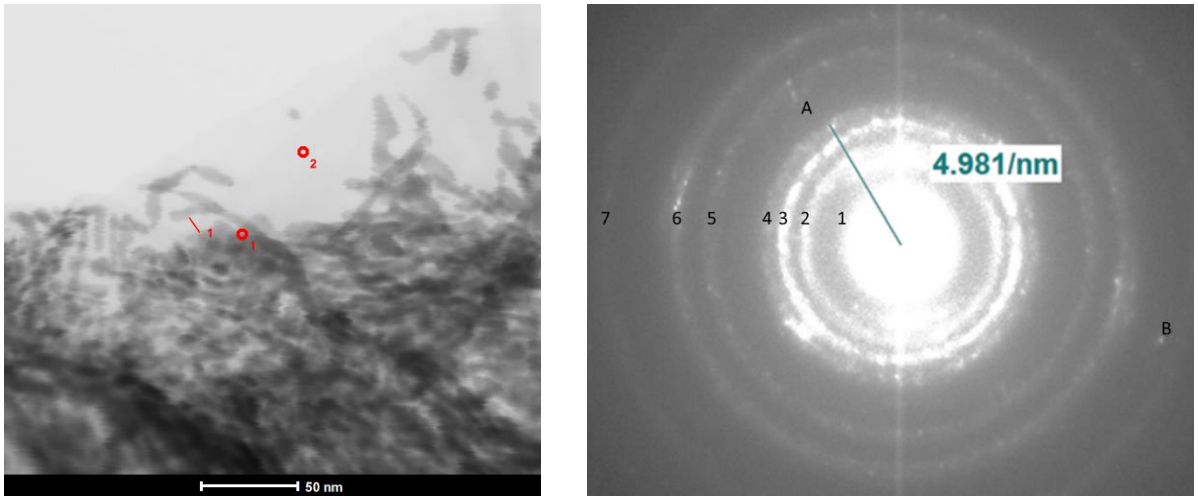


Figure 72 : Image du porte-échantillon étanche.

L'intérêt de ce porte-échantillon est double : d'une part l'échantillon ne subit aucune exposition à l'air depuis sa préparation en boîte à gants jusqu'à son introduction dans la chambre d'analyse. D'autre part, il peut être refroidi. Les grilles de microscopie ont été préparées et placées dans le porte-échantillon étanche dans une boîte à gants sous atmosphère d'argon. De la poudre fine d'échantillon a été réalisée à l'aide d'un foret de 0,1 mm de diamètre. La grille est ensuite passée sur cette poudre afin que des particules viennent s'y fixer. Le porte-échantillon est fermé, sorti de la boîte à gants et introduit dans le microscope où il est refroidi. Le refroidissement de l'échantillon à la température de l'azote liquide permet d'éviter la migration du potassium sous le faisceau d'électrons. L'échantillon est ainsi stabilisé. Dans ces conditions, la micrographie MET et le cliché de diffraction présentés figure 73 a) et b) ont pu être obtenus.



a) b)

Figure 73 : a) Micrographie MET et b) cliché de diffraction des électrons du composé γ (sans transfert à l'air).

Ce cliché est très différent de celui de la figure 71b) et présente des anneaux plus ou moins larges et ponctués notés (1, 2, 3…) et deux spots notés A et B (Tableau 9). Il est à noter que dans cet échantillon, le sous-réseau graphitique n'apparaît pas clairement sur ce cliché de diffraction. L'absence de spots bien individualisés ne permet pas de retrouver de façon directe une symétrie de la maille plane dans l'espace réciproque. A partir des anneaux observés, seules les distances dans l'espace réciproque ont pu être mesurées afin d'établir une liste de distances réticulaires dans le réseau direct, présentées dans le tableau 9.

Tableau 9 : Distances mesurées sur le cliché et distances réticulaires correspondantes.

Anneau (spot)	d mesurée (mm) RR	*d calculée (pm) RD*
1	40	419
2	29	298
3	36	240
4	43	201
(A)	57	151
5	60	144
6	70	123
(B)	85	101
7	91	95

La première étape a été de chercher par la méthode décrite précédemment s'il existe une maille plane de l'insérat commensurable avec celle du réseau graphitique qui générerait les réflexions observées. A partir de la formule du composé γ, $K_{1,3}Au_{1,5}C_4$, (pouvant s'écrire $K_{1,95}Au_{22,5}C_6$, $K_{3,9}Au_{4,5}C_{12}$, $K_{5,85}Au_{6,75}C_{18}$ ou $K_{7,8}Au_9C_{24}$) toutes les mailles commensurables avec celle du graphite en C_4, C_6, C_{12}, C_{18} et C_{24} ont été déterminées. Ces mailles sont répertoriées dans l'annexe 4. Cependant les réflexions observées ne s'indexent dans aucune de celles-ci, quelle que soit sa géométrie. On peut donc en conclure que le feuillet inséré est incommensurable avec le réseau graphitique. En revanche, toutes ces distances s'indexent dans une maille carrée (donc incommensurable) de paramètre a = 1192 pm.

Parallèlement, des analyses par la méthode du cristal tournant (décrite dans l'annexe 1) ont été réalisées afin de poursuivre l'étude structurale de ce composé. Ces mesures ont été effectuées avec un diffractomètre quatre cercles muni d'un détecteur bidimensionnel et d'une micro-source de molybdène. Les échantillons ont été découpés en boîte à gants et conditionnés dans des capillaires en verre de Lindemann de 0,1 mm. Le cliché de cristal tournant obtenu est présenté figure 74.

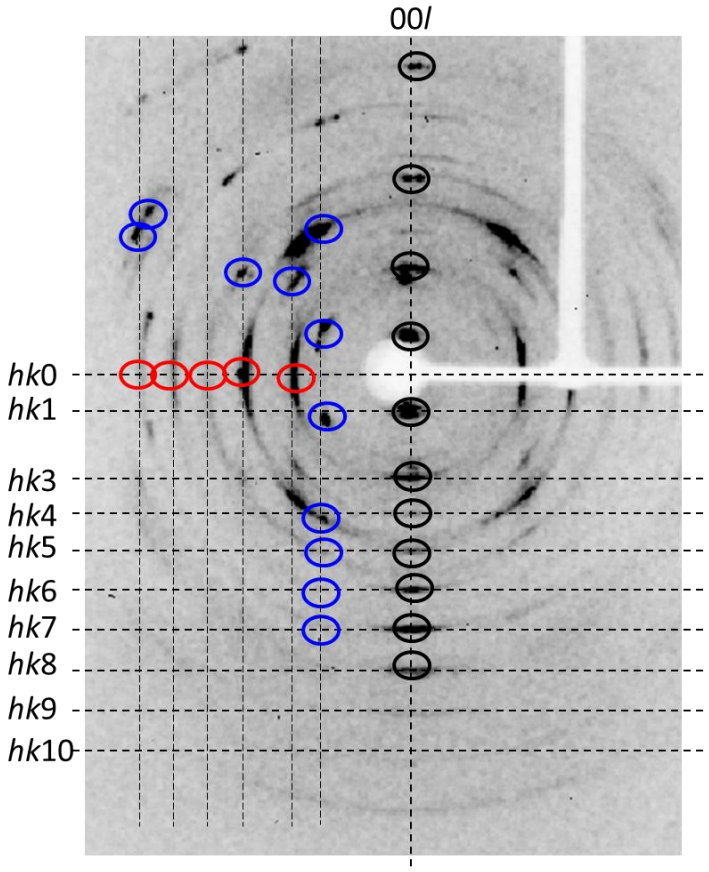


Figure 74 : Cliché de cristal tournant du composé γ.

Il peut être décrit de la façon suivante :

- la rangée [00] qui confirme la distance interplanaire de 1311 pm ;
- la strate équatoriale, perpendiculaire à la rangée [00] ;
- les réflexions *hkl* dans les quatre zones délimitées par ces deux axes.

Tableau 10 : Réflexions observées sur le cliché de cristal tournant ($\lambda MoK_{\alpha 1}$).

d_{00l} *(pm)*
1311
439
333
251
216
184
161

d_{hk0} *(pm)*
423
294
241
209
186

d_{hkl} *(pm)*
497
315
278
241
232
161

Le cliché de cristal tournant obtenu montre que le composé γ présente un ordre tridimensionnel. La distance réticulaire relative à la strate 3 correspondant à la distance de la réflexion indexée comme 003 sur l'enregistrement des réflexions 00*l*. Le paramètre c est donc égal à la période d'identité du composé γ, soit c = I_c. En considérant la stricte superposition des feuillets de graphène, ce composé possède donc un empilement AαAα. De plus, les rapports des intensités des réflexions 00*l* observées sur le cliché de cristal tournant figure 74 et sur le diffractogramme figure 67 sont en bon accord.

Parmi les réflexions *hk*0, certaines peuvent être attribuées au composé γ par comparaison avec les distances des anneaux mesurés sur le cliché de diffraction des électrons présenté précédemment (Figure 73). En effet, toutes les distances mesurées par diffraction des électrons se retrouvent sur le cliché de cristal tournant. De plus la maille carrée de paramètre a = 1192 pm, proposée pour indexer les anneaux du cliché MET, permet également d'indexer les spots du cliché de cristal tournant.

Tableau 11 : Indexation des réflexions *hkl* présentes sur le cliché de cristal tournant.

d_{hkl}*(pm)*	*hkl*
1311	001
497	211
439	003
423	220
333	004
315	223
294	400
278	214
251	005

241	050
241	403
232	215
216	006
209	350
186	450
184	007
161	008
161	454

Le composé γ peut par conséquent être décrit dans une maille carrée de paramètre a = 1192 pm. Cependant aucune relation ne peut être faite avec les différentes structures des composés définis du système Au-K.

3. Etude de l'arrangement structural le long de l'axe $\vec{c}$ des phases β et α

3.1 Phase β

Une modélisation de la séquence d'empilement des couches insérées le long de l'axe $\vec{c}$ a été réalisée pour le composé β. Cette phase n'ayant pu être parfaitement isolée, cette modélisation a été effectuée sur la seule base des données radiocristallographiques obtenues par le diffractomètre Inel (θ/2θ). Le diffractogramme 00*l* présenté figure 75 montre principalement les réflexions du composé β. Ce dernier apparaît comme un composé de stade 1 et de distance interplanaire 953 pm.

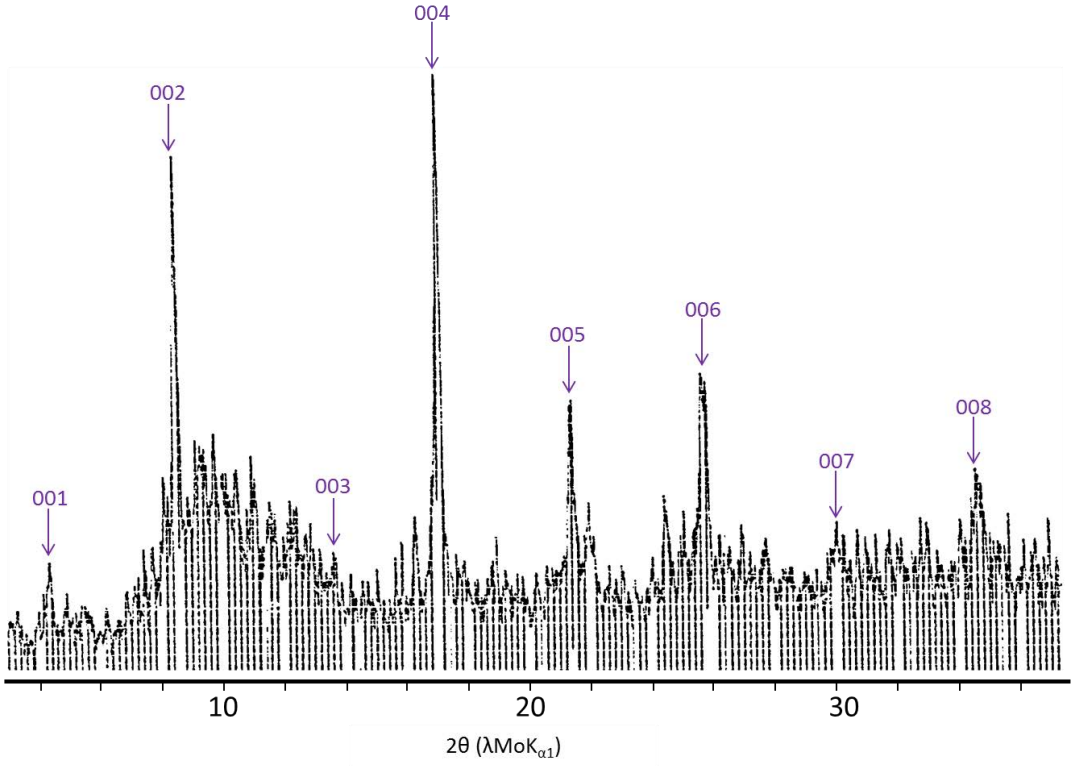


Figure 75 : Diffractogramme 00*l* du composé β.

L'étude des intensités des réflexions 00*l* (Figure 75) de cette phase a permis d'établir sa séquence d'empilement le long de l'axe $\vec{c}$. La transformée de Fourier des facteurs de structure expérimentaux et calculés a permis de tracer les profils de densité électronique (Figure 76) le long de l'axe $\vec{c}$. Ces données sont rassemblées dans le tableau 12.

Cette fois encore, l'intensité de la réflexion 001 est sous-estimée en raison d'un phénomène d'absorption de l'échantillon. L'intensité expérimentale de cette réflexion a donc été remplacée par l'intensité calculée dans le calcul du profil.

Tableau 12 : Intensités et facteurs de structure des réflexions 00*l* du composé β.

00*l*	θ *(° Mo $K_{\alpha 1}$)*	d_{00l} *(pm)*	I_{00l} exp	I_{00l} calc	F_{00l} exp	F_{00l} calc
1	2,13	953	100	100	59	59
2	4,27	476	50,60	86,62	60	78
3	6,41	318	7,09	6,56	28	26
4	8,56	238	68,09	69,38	100	100
5	10,72	191	23,17	22,91	66	65
6	12,90	159	27,25	27,86	79	79
7	15,10	136	8,52	6,46	48	42
8	17,32	119	13,23	12,63	65	63

A la lecture de ce tableau, la réflexion qui semble la moins bien modélisée est la réflexion 002 à θ = 4,27°. Il est à noter, qu'à cette valeur d'angle, l'intensité de la réflexion 002 est impactée par la diffusion du verre, ce qui augmente l'incertitude sur la mesure de l'intensité diffractée.

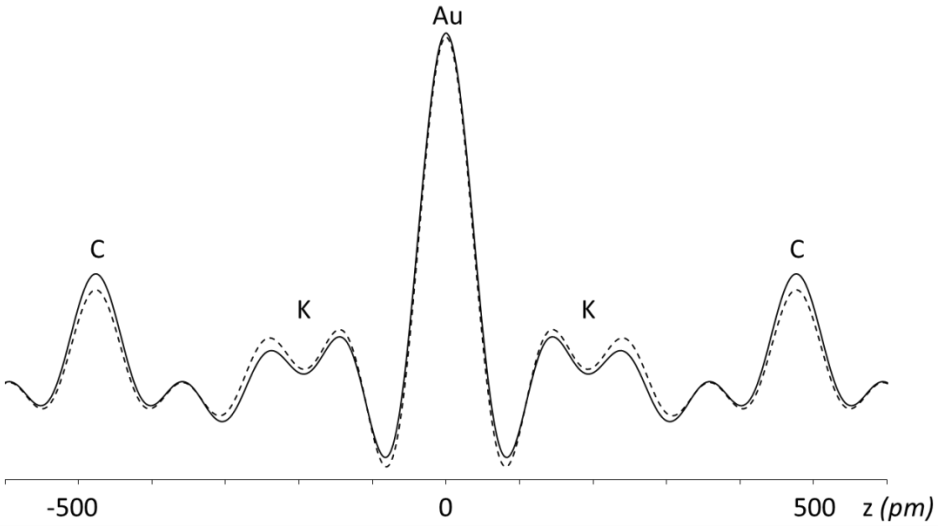


Figure 76 : Profils de densité électronique expérimental (- -) et calculé(—) le long de l'axe $\vec{c}$ du composé β, facteur résiduel R_f = 5,836%.

Le feuillet intercalé du composé β est modélisé pour une distance interplanaire de 953 pm par une tricouche K-Au-K avec un dédoublement des plans de potassium (Figure 77). Les cotes et les concentrations des différentes couches sont résumées dans le tableau 13. La formule attribuée à ce composé lors de cette modélisation est $K_{1,6}Au_{0,7}C_4$, ce qui correspond à

une densité de l'ordre de 4,1. Le facteur résiduel correspondant à cette modélisation est égal à 5,836% en tenant compte de 8 réflexions. L'accord entre modèle et expérience est excellent au regard de cette valeur, d'autant plus en considérant le caractère polycouche de cet édifice.

Comme dans le cas du composé γ, le potassium se trouve au voisinage des feuillets de graphène. Au regard de la position des plans et sachant que le potassium transfert des électrons aux plans de carbone adjacents, il devient donc légèrement positif. Afin de conserver une alternance des charges positives et négatives dans le composé, il est possible que le feuillet central d'or soit chargé négativement.

Tableau 13 : Données relatives au modèle d'empilement atomique le long de l'axe $\vec{c}$ de la phase β.

Elément	C	K	Au	K	C
Z (pm)	-476,5	-200	0	200	476,5
Quantité atomique	2	0,80	0,70	0,80	2

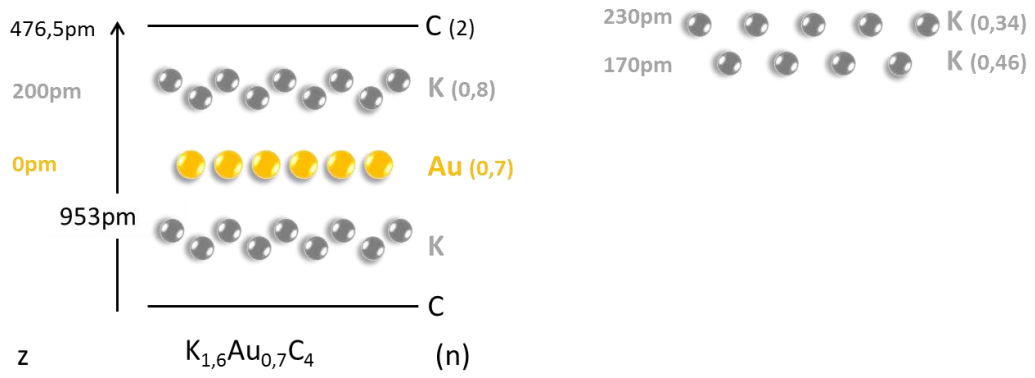


Figure 77 : Modèle proposé pour l'arrangement atomique le long de l'axe $\vec{c}$ de la phase β.

Par ailleurs, ce composé est plus riche en potassium et moins riche en or que le composé γ. Les couches de potassium entourant le feuillet central d'or ont en fait été modélisées par deux plans proches séparés par seulement 30 pm.

Les structures bidimensionnelle et tridimensionnelle de ce composé n'ont pu être étudiées car cette phase n'a pas pu être obtenue à l'état pur.

3.2 Phase α

Dans ce système, une autre phase a pu être mise en évidence, il s'agit de la phase α de stade 1 et de distance interplanaire 500 pm (Figure 78). Là encore, l'étude de la séquence d'empilement le long de l'axe $\vec{c}$ a été réalisée, cependant la modélisation s'est révélée plus compliquée que pour les composés γ et β. En effet, cette phase étant métastable et difficilement reproductible (car les synthèses ont été majoritairement effectuées à la limite du liquidus), les données peuvent fluctuer légèrement (formule chimique, inversion des intensitées des réflexions 002 et 003, …).

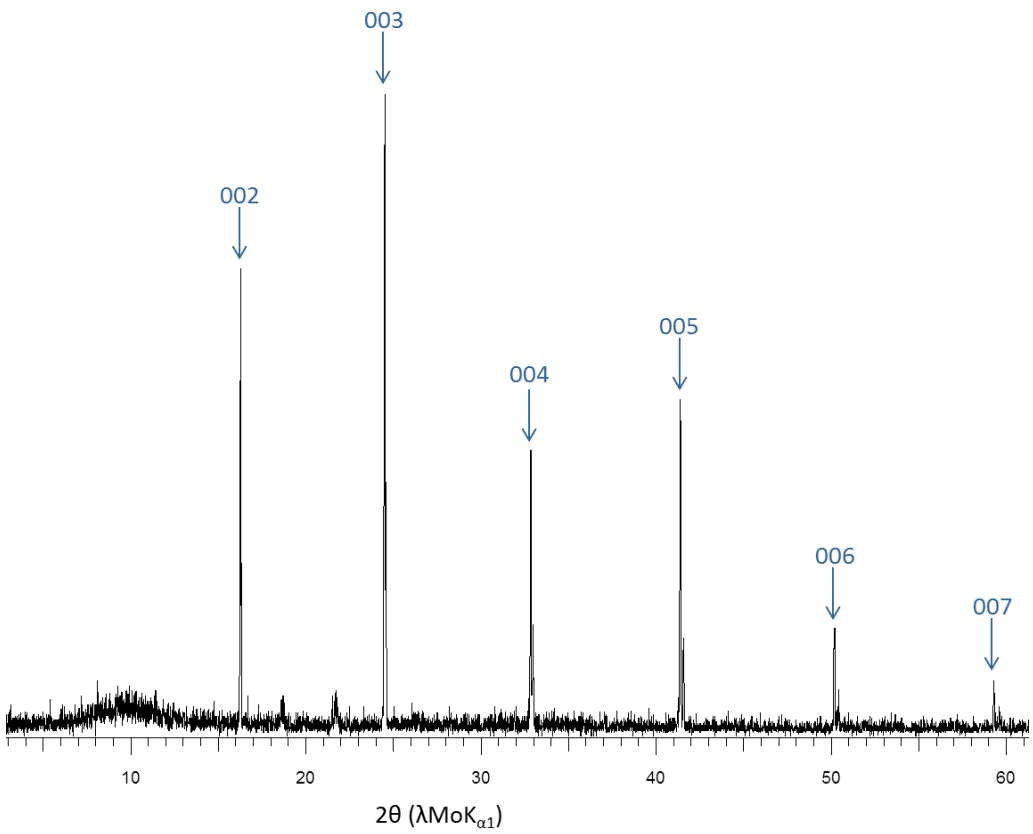


Figure 78 : Diffractogramme 00*l* de la phase α.

La faible distance interplanaire de 500 pm a conduit à modéliser le feuillet inséré avec une monocouche mixte $K_{1,16}Au_{0,8}$ (à partir des données de microsonde nucléaire) pour 4 atomes de carbone, c'est ainsi le composé le moins riche en métal. Mais la comparaison des profils de densité électronique expérimental et calculé montre que ce modèle peut être amélioré (Figure 79). De plus, le facteur résiduel calculé à partir des facteurs de structure s'élève à 28,93%.

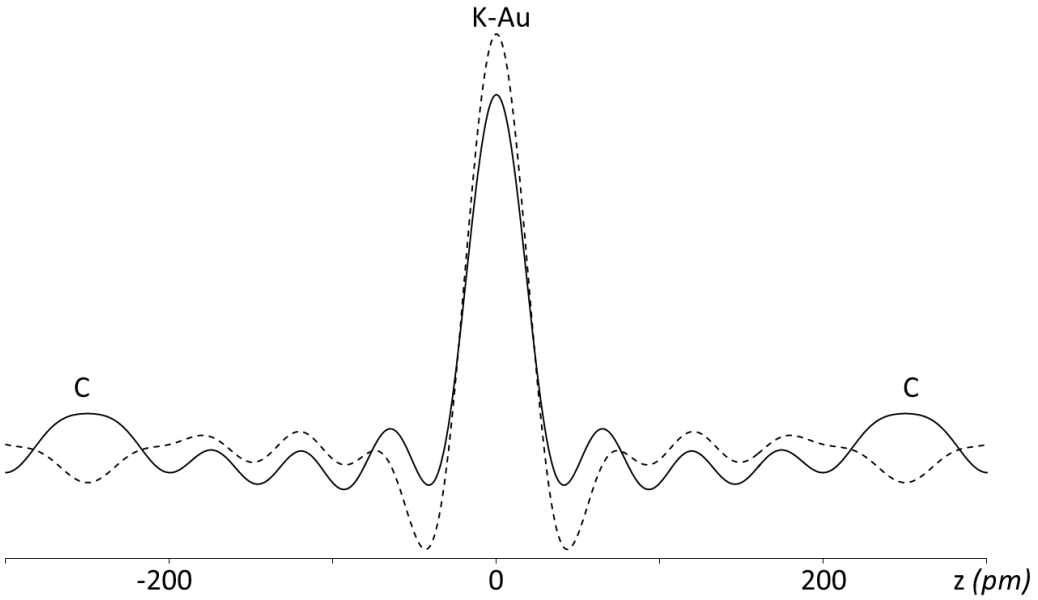


Figure 79 : Profils de densité électronique expérimental (- -) et calculé(—) pour une monocouche mixte le long de l'axe $\vec{c}$ du composé α, R_f = 28,93%.

Ce modèle contenant une monocouche mixte n'est en effet pas satisfaisant, la quantité de métal inséré semble trop faible mais une augmentation de celle-ci n'améliore pas la modélisation et n'est pas en accord avec les mesures de microsonde nucléaire. De plus, l'opposition de phase qui apparaît entre les deux profils au niveau du carbone nous a conduits à éliminer ce modèle.

Un modèle établi sur la base d'un feuillet inséré constitué de deux monocouches mixtes K-Au apparaît comme le plus satisfaisant dans l'état actuel de nos connaissances sur ce composé. Les données expérimentales et calculées relatives à ce modèle sont répertoriées dans le tableau 14.

Tableau 14 : Intensités et facteurs de structures des réflexions 00*l* du composé α.

00*l*	**θ** *(° Mo $K_{\alpha 1}$)*	**d_{00l}** *(pm)*	**I_{00l} exp**	**I_{00l} calc**	**F_{00l} exp**	**F_{00l} calc**
1	4,07	500	100	100	73	73
2	8,15	250	47,22	43,71	72	69
3	12,28	167	59,78	17,86	-100	-55
4	16,48	125	31,15	15,17	-86	-60
5	20,77	100	28,64	31,75	-95	-100
6	25,19	83	9,90	6,18	-63	-50
7	29,77	71	5,17	2,29	-51	-34
8	34,57	62	2,4	1,69	38	32
9	39,67	55	0,6	2,08	20	38

Là encore, la réflexion 001 n'étant pas visible toujours en raison du phénomène d'absorption, son intensité a été calculée.

La figure 80 montre les profils expérimental et calculé sur la base de ce modèle. Le facteur résiduel est égal à 22,15%, valeur assez élevée qui traduit les écarts relativement importants entre les facteurs de structure expérimentaux et calculés du tableau 14.

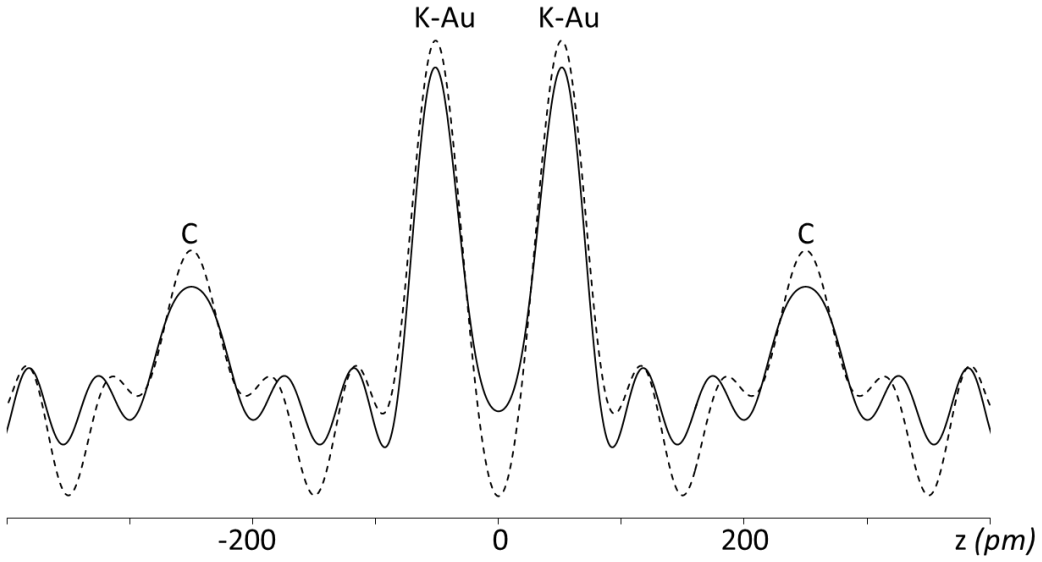


Figure 80 : Profils de densité électronique expérimental (- -) et calculé(—) le long de l'axe $\vec{c}$ du composé α, R_f = 22,15%.

Ce modèle s'appuie sur une formule chimique $K_{1,03}Au_{0,68}C_4$ dont la quantité de métal inséré est légèrement sous-estimée par rapport aux données obtenues par les analyses de microsonde nucléaire ($K_{1,16}Au_{0,8}C_4$). Pour ces analyses, la présence d'une faible quantité du composé γ, plus riche en métal que le composé α, pourrait expliquer au moins en partie, l'écart entre ces deux compositions déterminées par ces deux techniques. La comparaison entre les profils expérimental et calculé montre aussi un déficit en carbone. L'approche calculatoire ne permettra pas de compenser simultanément les deux défauts de la modélisation actuelle (augmenter l'une des quantités implique dans la démarche la diminution de l'autre). Le tableau 15 regroupe les données relatives à la position et à la teneur atomique des plans du modèle proposé pour décrire le feuillet intercalé du composé α.

Tableau 15 : Données relatives au modèle d'empilement atomique le long de l'axe $\vec{c}$ de la phase α.

Elément	C	K	Au	Au	K	C
Z (pm)	-250	-50	-50	50	50	250
Quantité atomique	2	0,515	0,34	0,34	0,515	2

La représentation schématique de ce modèle est donnée figure 81.

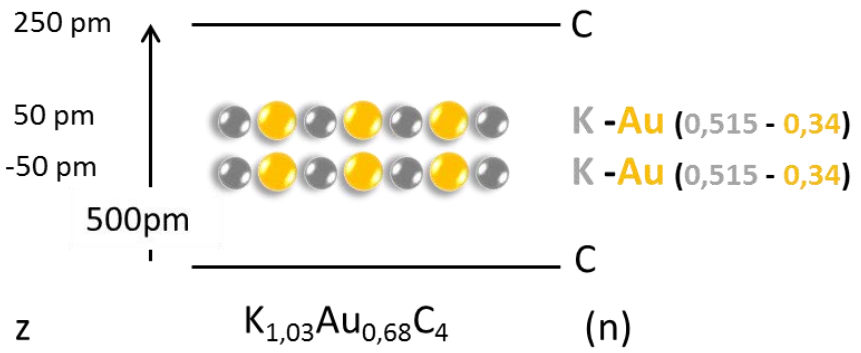


Figure 81 : Modèle de l'arrangement atomique le long de l'axe $\vec{c}$ de la phase α.

Des interrogations persistent sur ce modèle qui semble cependant le meilleur. En effet, la quantité de métal inséré apparaît très élevée pour une distance interplanaire de 500 pm, ce qui conduirait à un composé très dense (densité voisine de 7).

Le doublement de la distance interplanaire qui conduit à une extinction systématique sur deux sur le diffractogramme a été envisagé. Dans ce cas, un grand nombre de modèles

(faisant varier le nombre de couches, la concentration et les distances) a été testé mais aucun d'entre eux ne s'est montré satisfaisant. A titre d'exemple, l'une des moins mauvaises modélisations est présentée figure 82.

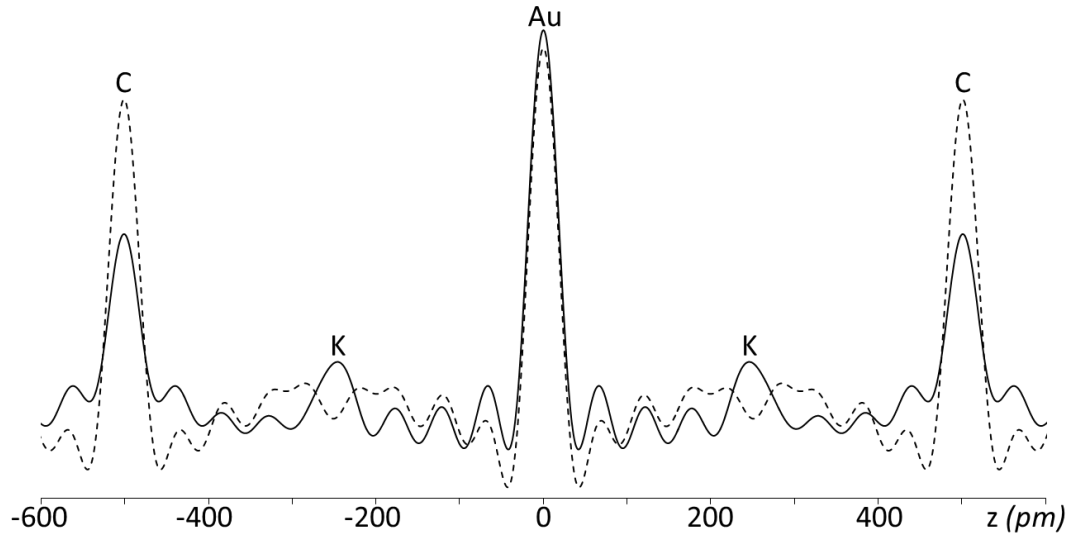


Figure 82 : Profils de densité électronique expérimental (- -) et calculé(—) le long de l'axe $\vec{c}$ pour un modèle tricouche, R_f = 54%.

La comparaison des profils de densité électronique montre que le rapport métal sur carbone n'est toujours pas satisfaisant, on observe de plus une opposition de phase au niveau du potassium. Cet arrangement tricouche qui mène à un facteur résiduel de 54% ne sera donc pas retenu.

Malgré ces interrogations, le meilleur modèle obtenu jusqu'alors pour ce composé de distance interplanaire 500 pm est constitué de deux monocouches mixtes superposées. La distance interplanaire du composé KC_8 étant de 535 pm, pour un feuillet inséré constitué d'une couche monoatomique de potassium, la présence de deux couches mixtes K-Au dans un espace interfeuillet plus étroit interpelle. Cependant, le transfert électronique entre le potassium et le feuillet de graphène dans KC_8 étant forcement différent de celui du potassium vers l'or et le feuillet de graphène dans le composé α, la taille du potassium n'est vraisemblablement pas la même dans les deux composés.

Cette structure pour le composé α tend à rappeler une curiosité observée pour les composés graphite-$AuCl_3$ dont la distance interplanaire est relativement faible (680 pm) comparée à celle des autres composés graphite-chlorure métallique (voisine de 950 pm). Dans

ce cas, le composé graphite-$AuCl_3$ a été modélisé avec une monocouche mixte or-chlore (Figure 83) rare dans ce type de composé graphite-chlorure métallique [79].

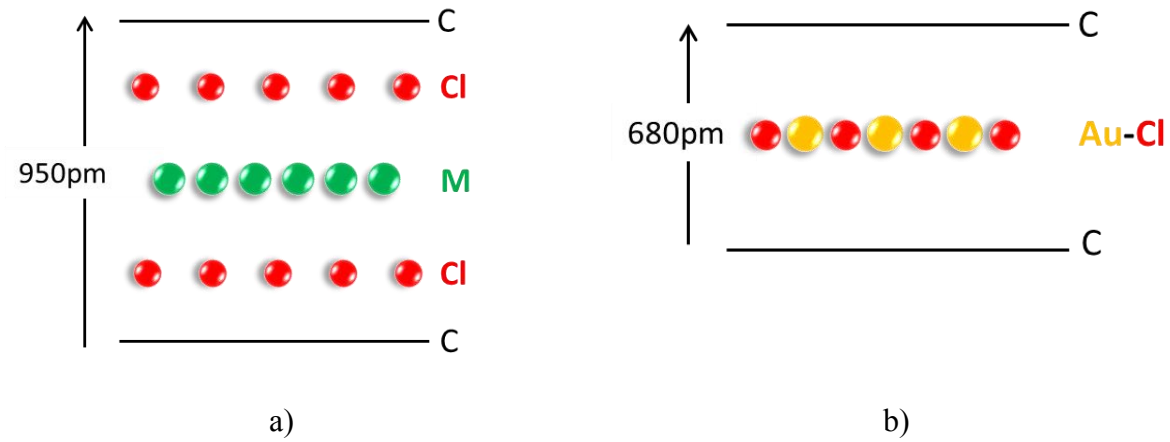


Figure 83 : Représentation d'un composé
a) graphite-chlorure métallique
b) graphite-chlorure d'or.

Le comportement de l'or dans l'espace interfeuillet reste énigmatique et à l'origine de phénomènes structuraux inattendus et encore inexpliqués.

4. Analogies avec le système graphite-potassium-thallium

4.1 Comparaison structurale

Dans le système graphite-potassium-thallium, deux composés ternaires ont été préparés dont l'un à l'état pur [53] : un composé de formule $KTl_{1,5}C_4$ dont les feuillets insérés sont pentacouches et un composé aux feuillets tricouches qui répond à la formule $KTl_{0,67}C_4$. Il est apparu lors de la découverte des composés du système graphite-potassium-or de nombreuses analogies entre les composés de ces deux systèmes. Outre la méthode de synthèse qui met en œuvre le potassium comme vecteur d'intercalation, la cristallochimie des composés montre de nettes similitudes.

Cas du composé γ

La séquence pentacouche K-Au-Au-Au-K des feuillets insérés du composé γ présente de fortes analogies avec le modèle pentacouche K-Tl-Tl-Tl-K déterminé pour le composé $KTl_{1,5}C_4$, lui aussi de grande distance interplanaire (1210 pm). La figure 84 permet de mieux se rendre compte du parallèle existant entre ces deux composés et de leurs différences ténues.

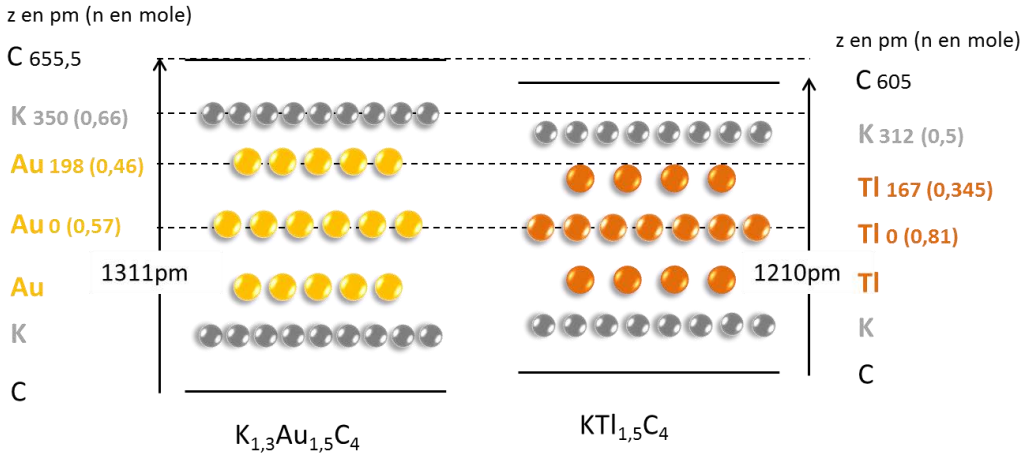


Figure 84 : Comparaison des séquences d'empilement de $K_{1,3}Au_{1,5}C_4$ et $KTl_{1,5}C_4$.

La distance interplanaire du composé $KTl_{1,5}C_4$ est plus petite que celle du composé γ. Les distances entre chaque plan sont également plus courtes comme le montre la figure 84. Le plan central de thallium est également subdivisé en 3 couches, et comme pour le composé γ, la couche centrale de thallium est plus riche que les deux couches qui l'entourent. Le rapport métal/carbone qui vaut 2,8/4 pour le composé γ est légèrement plus important que celui du composé $KTl_{1,5}C_4$ égal à 2,5/4. On peut penser que la co-intercalation d'un métal plus électronégatif (Au) conduirait à la stabilisation d'une quantité plus importante de potassium électropositif. Dans les deux cas, la quantité de tiers-élément (Au ou Tl) par atome de carbone est la même, mais le composé à base d'or contient plus de métal alcalin (K) que celui contenant du thallium.

Ces deux composés révèlent donc des similitudes marquées quant à leur organisation selon l'axe $\vec{c}$ et leur composition chimique. Des analogies peuvent également être mises en évidence sur leur diffractogramme 00*l*. La figure 85 présente le diffractogramme 00*l* du composé $KTl_{1,5}C_4$.

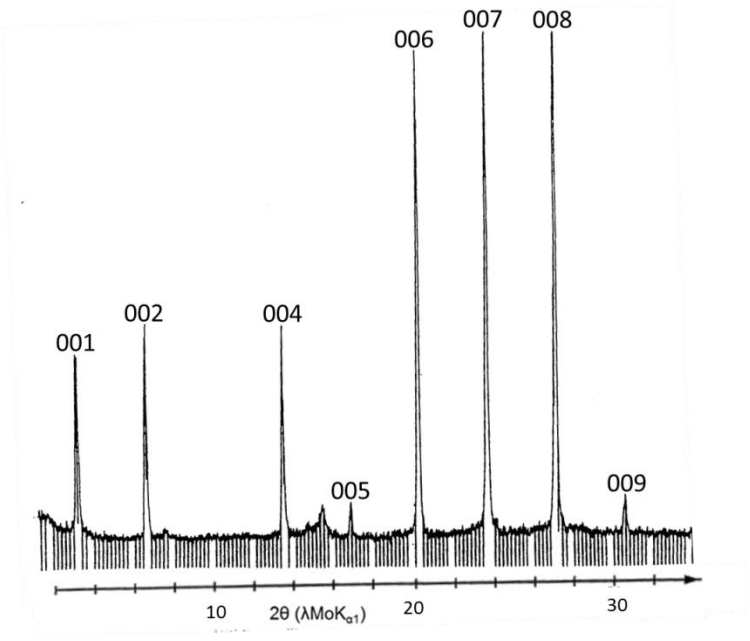


Figure 85 : Diffractogramme 00*l* contenant deux phases (les réflexions 00*l* indexées correspondent à $KTl_{1,5}C_4$, les autres sont attribuées à KC_4) [105].

La réflexion 001 qui est la réflexion qui subit le plus le phénomène d'absorption est visible sur les deux diffractogrammes, cette réflexion est donc très intense pour les deux composés. On observe également un massif de pics intenses pour des réflexions d'ordre déjà assez élevé, les réflexions 006 et 007, puis une chute importante de l'intensité pour la réflexion 009.

Il existe bien sûr des différences entre ces deux diffractogrammes, qui portent tout d'abord sur la réflexion 003 très faible pour le composé $KTl_{1,5}C_4$ relativement intense pour le composé γ. A l'inverse, la réflexion 002 (qui subit le phénomène d'absorption dans les deux cas) n'est pas visible sur le diffractogramme 00*l* de $K_{1,3}Au_{1,5}C_4$ alors qu'elle est bien présente sur celui relatif à $KTl_{1,5}C_4$. De même, la réflexion 008 d'intensité moyenne pour le composé graphite-potassium-or est la réflexion la plus intense pour le composé à base de thallium.

Les différences et analogies relevées sur les diffratogrammes 00*l* relatifs aux deux composés se traduisent naturellement par des séquences d'empilement comparables le long de l'axe $\vec{c}$ mais présentant les écarts déjà mentionnés.

Après avoir mis en évidence des similitudes relatives à l'arrangement unidimensionnel de ces composés, il apparaît intéressant de comparer leur maille plane. En effet, le composé $KTl_{1,5}C_4$ présente une maille 2D carrée de paramètre a = 1095 pm incommensurable avec

celle du graphite, tout comme le composé γ (a = 1192 pm). Dans les deux composés, l'insérat pentacouche est très épais, comme l'indique leur distance interplanaire respective, présente une forte cohésion interne et ne se plie donc pas à l'influence des feuillets de graphène. La distance K-C dans le composé γ est particulièrement élevée (305,5 pm) et supérieure à celle dans le composé $KTl_{1,5}C_4$ (293 pm). Le fort éloignement entre le feuillet de graphène et l'insérat est un argument supplémentaire qui est en faveur du caractère incommensurable du feuillet inséré.

Cas du composé β

Il existe dans le système graphite-potassium-thallium un composé de stade 1 dont la distance interplanaire est assez proche de celle du composé β (953 pm) et qui présente des analogies avec ce dernier dans la séquence d'empilement le long de l'axe $\vec{c}$. Ce composé, de formule $KTl_{0,67}C_4$ et de distance interplanaire 1074 pm n'a pu être isolé. Sa formule chimique a été déterminée comme pour le composé β par le biais des données radiocristallographiques. La figure 86 permet de comparer les modèles des feuillets insérés établis pour ces deux composés.

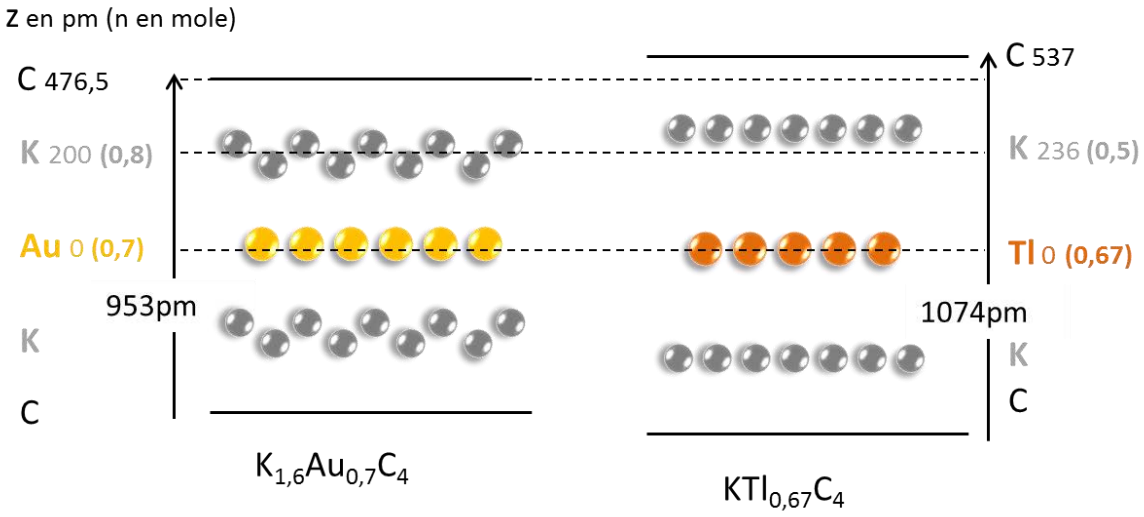


Figure 86 : Comparaison des séquences d'empilement de $K_{1,6}Au_{0,7}C_4$ et $KTl_{0,67}C_4$.

Cette fois, c'est le composé à base de thallium qui possède la plus grande distance interplanaire bien que moins riche en métal. Il est donc logique que toutes les distances de ce composé soit plus grandes. Cependant, comme précédemment, c'est toujours le composé à base d'or qui est le plus riche en métal intercalé.

4.2 Comparaison des propriétés physiques

Une des raisons qui a motivé les essais d'intercalation de l'or dans le graphite est sa position dans la classification périodique. En effet, les deux éléments qui le suivent (thallium et mercure) s'intercalent dans le graphite à l'aide du potassium pour former des composés ternaires qui présentent des propriétés supraconductrices à basse température. L'analogie entre les composés $K_{1,3}Au_{1,5}C_4$ et $KTl_{1,5}C_4$ se limite-t-elle à leur cristallochimie ? Par exemple, $KTl_{1,5}C_4$ s'est révélé être supraconducteur avec une température critique de 2,45 K [106].

Des mesures d'aimantation ont été réalisées afin de déterminer si le composé γ possédait des propriétés de supraconductivité. Elles ont été réalisées au centre de compétence Magnétisme de l'Institut Jean Lamour (IJL), en collaboration avec C. Bellouard (IJL, équipe 101). L'enregistrement des données a été réalisé à l'aide d'un magnétomètre à détection SQUID permettant de mesurer l'aimantation en fonction de la température d'une part et du champ appliqué d'autre part.

Les échantillons ont été conditionnés dans des ampoules de silice de longueur approximative 1,5 cm et de diamètre 4 mm. Afin d'assurer un bon transfert thermique entre l'échantillon et l'enceinte du magnétomètre, une faible pression d'hélium est introduite dans les ampoules avant leur scellement.

Les mesures réalisées en fonction de la température ont été effectuées en amenant les échantillons à 2 K, puis en les réchauffant progressivement sous un faible champ magnétique. Des mesures ZFC (Zero Field Cooling) correspond à un refroidissement de l'échantillon en champ nul et des mesures FC (Field Cooling) correspond à un refroidissement en présence d'un champ magnétique égal à celui employé au cours de la mesure.

Les courbes d'aimantation ne révèlent aucune transition pour un refroidissement de l'échantillon jusqu'à 2 K, le composé γ ne présente pas de propriétés supraconductrices dans cette gamme de température. Le composé α a également été analysé. Dans ce cas également, la courbe d'aimantation en fonction de la température ne présente aucune transition entre 300 K et 2 K. Le composé α n'est donc pas non plus supraconducteur dans cette gamme de température.

5. Conclusion

Dans ce chapitre, une méthode mathématique a été développée afin de déterminer toutes les mailles 2D commensurables avec celle du graphite pour un nombre d'atomes de carbone par maille donné.

La séquence d'empilement le long de l'axe $\vec{c}$ des trois composés du système graphite-potassium-or a été déterminée. Leur distance interplanaire varie de 500 à 1311 pm, leur arrangement structural est très différent. Les composés β et γ, constitués respectivement de feuillet tricouche et pentacouche, peuvent être comparés aux composés du système graphite-potassium-thallium. Une analogie structurale a ainsi pu être mise en évidence. L'arrangement structural le long de l'axe $\vec{c}$ du composé α, curieux, reste encore à confirmer.

Dans le cas du composé γ, la structure bidimensionelle a pu être résolue. Sa maille plane carrée de paramètre a = 1192 pm est incommensurable avec celle du graphite. Si ce résultat témoigne d'une analogie de structure entre les systèmes graphite-potassium-thallium et graphite-potassium-or, ce n'est en revanche pas le cas de leurs propriétés physiques.

Chapitre 5 :

Premiers travaux sur l'intercalation dans le matériau hôte B-C-N en milieu alliage fondu

Les deux éléments qui encadrent le carbone dans la classification périodique, le bore et l'azote, peuvent assez aisément se combiner ou se substituer au carbone pour conduire à des composés de nature et de structures variées. Il existe ainsi des carboborures, des carbonitrures et également des carbo-boronitrures. Nous nous sommes intéressés, dans le cadre de cette thèse et par le biais d'une collaboration avec l'équipe du professeur Masayuki KAWAGUCHI de l'université d'Osaka au Japon (Osaka Electro-Communication University), à l'intercalation dans une nouvelle structure hôte qui s'apparente à celle du graphite, B-C-N. Dans un premier temps, l'objectif principal de cette étude était de déterminer si les réactions d'intercalation en milieu alliage fondu pouvaient être adaptées à cette structure hôte. L'intercalation des métaux alcalins et du magnésium ayant été menée par réaction directe de ces éléments avec cette structure hôte, il apparaissait intéressant de tenter des réactions en milieu alliage fondu. Ainsi les premières réactions ont été menées dans des alliages Li-Ca afin de comparer la réactivité de cette structure hôte avec celle du graphite, ainsi que les éventuels composés préparés avec ceux du système graphite-lithium-calcium dont certains présentent des propriétés remarquables. En effet, les composés massifs CaC_6 et $Li_3Ca_2C_6$ deviennent supraconducteurs à des températures de 11,5 K et 11,25 K respectivement [107,108]. Dans un deuxième temps, l'ambition de cette étude était aussi de comparer l'aptitude de différentes structures hôtes à accueillir un insérat pour établir des relations structure-mécanisme d'intercalation.

1. Généralités sur les matériaux apparentés au graphite

L'existence de la molécule de nitrure de bore, isoélectronique de la molécule C_2, a conduit à rechercher de nouveaux composés, binaires ou ternaires, associant le carbone au bore ou à l'azote afin d'obtenir des matériaux ultra-durs.

Le nitrure de bore présente différentes structures représentées figure 87, qui possèdent des analogies avec celles du graphite (a et b) et du diamant (c et d).

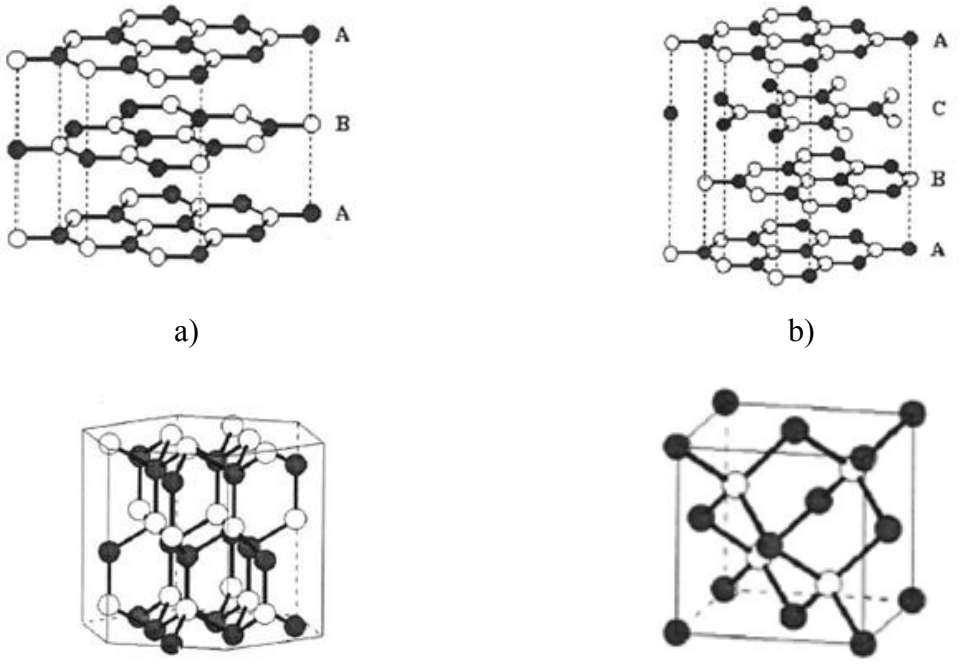
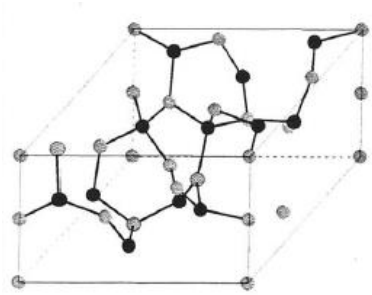


Figure 87 : Structures cristallographiques du nitrure de bore avec (● bore et ○ azote) analogues à celle
a) du graphite hexagonal,
b) du graphite rhomboédrique,
c) de la lonsdaléite,
d) du diamant.

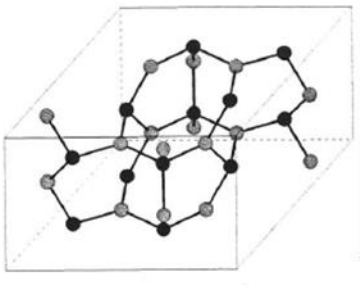
Seules les structures a) et b) génèrent des matériaux hôtes de basse dimensionnalité pour l'intercalation. En effet, comme le graphite, le nitrure de bore existe sous la forme de deux variétés cristallines (hexagonale et rhomboédrique). Le nitrure de bore est constitué d'un empilement de feuillets perpendiculaires à l'axe $\vec{c}$ de la maille élémentaire. Chaque feuillet est composé d'un réseau hexagonal d'atomes de bore et d'azote hybridés sp^2 qui sont placés alternativement aux sommets des hexagones. Dans la variété hexagonale, la séquence d'empilement de ces feuillets est ABAB, le feuillet B étant décalé dans le plan *ab* par rapport au feuillet A de $\frac{1}{3}\vec{a} + \frac{1}{3}\vec{b}$. Ces plans se succèdent en respectant l'alternance bore/azote selon la direction de l'axe $\vec{c}$. Cette variété hexagonale cristallise dans le groupe d'espace $P6_3/mmc$, avec les paramètres de maille a = 251 pm et c = 669 pm (le paramètre a de BN est légèrement supérieur à celui du graphite a_g = 246 pm). Pour la variété rhomboédrique du nitrure de bore qui cristallise dans le groupe d'espace $R3m$, de paramètres a = b = 362 pm et c = 1000 pm dans la représentation hexagonale, la séquence d'empilement des feuillets le long de l'axe $\vec{c}$ est ABCABC.

Des dérivés du carbone peuvent être obtenus par dopage des différentes variétés allotropiques du carbone. Dans ce travail, seul le dopage du graphite sera décrit. Il peut être dopé par le bore ou l'azote [109] qui jouent respectivement le rôle d'accepteur ou de donneur d'électrons. Ces composés sont des solutions solides de composition variable et de structures désordonnées. Des phases cristallines de composition chimique définie peuvent également être synthétisées. C'est ainsi qu'il est possible d'obtenir des carboborures, des carbonitrures et également des carbo-boronitrures.

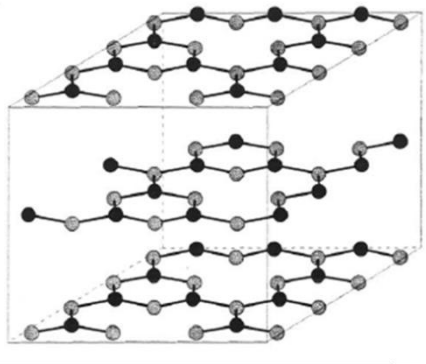
Parmi les carboborures, des calculs théoriques prédisent l'existence d'un composé BC_3 de structure hexagonale, dont un plan de BC_3 est analogue au plan de graphène [110,111]. Pour les carbonitrures, de nombreux calculs théoriques conduisent à la possibilité de l'existence de plusieurs phases. Pour le composé C_3N_4, par exemple, Teter et Hemley [112] ont proposé cinq phases cristallines différentes représentées figure 88. Parmi ces dernières, une phase C_3N_4 de type graphitique a été observée et récemment étudiée par Antonietti et *al.* [113].



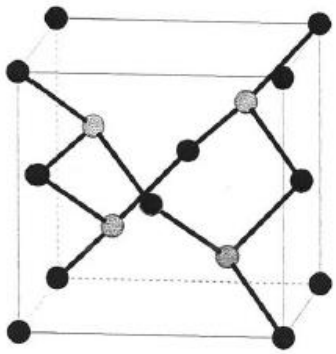
α-C_3N_4



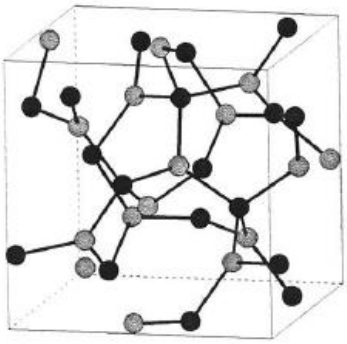
β-C_3N_4



C_3N_4 graphitique



C_3N_4 cubique

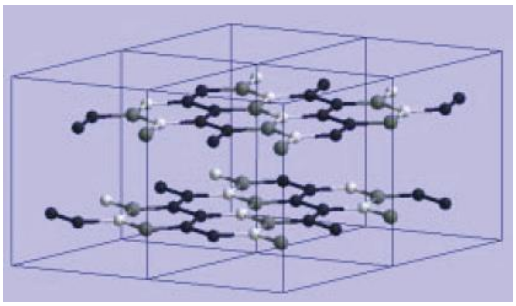


C_3N_4 pseudo-cubique

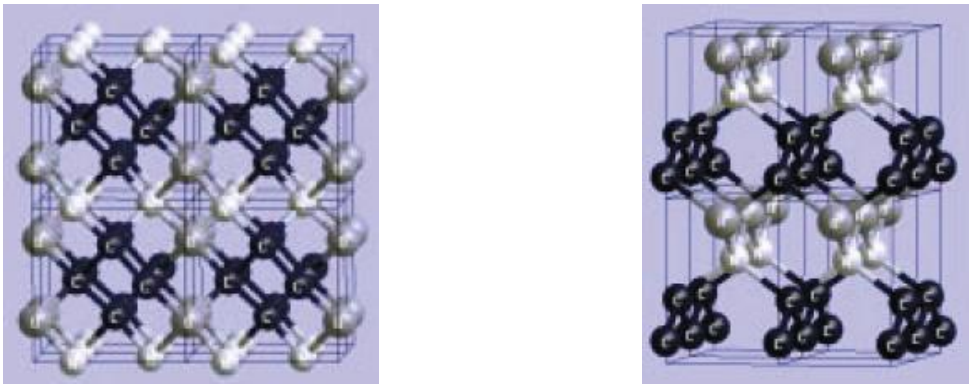
Figure 88 : Structures cristallographiques calculées des diverses phases C_3N_4 (carbone en noir et azote en gris) [112].

Les carbonitrures peuvent être synthétisés par méthodes chimiques [114], par dépôt chimique en phase vapeur classique ou assisté par plasma [115] ou par des méthodes physiques comme l'ablation laser, la pulvérisation ou le bombardement ionique [116]. Enfin, des calculs théoriques très peu confirmés par l'expérience montrent l'existence possible de différents carbo-boronitrures de composition et de structure variées [117], en particulier des composés BC_2N. Des calculs d'énergie de cohésion conduisent pour ces derniers à des

structures orthorhombiques de type graphitique [118] (Figure 89 a)) ou de type diamant [119] (deux phases en figure 89 b)).



a)



b)

Figure 89 : Structures cristallographiques orthorhombiques calculées pour le composé BC_2N,
a) de type graphitique [118],
b) de type diamant [119].

Expérimentalement, d'autres carbo-boronitrures de type graphitique BC_6N, BC_3N et BC_2N ont été préparés par dépôt chimique en phase vapeur (CVD) par l'équipe du professeur M. KAWAGUCHI [120,121].

2. B-C-N, une nouvelle structure hôte lamellaire

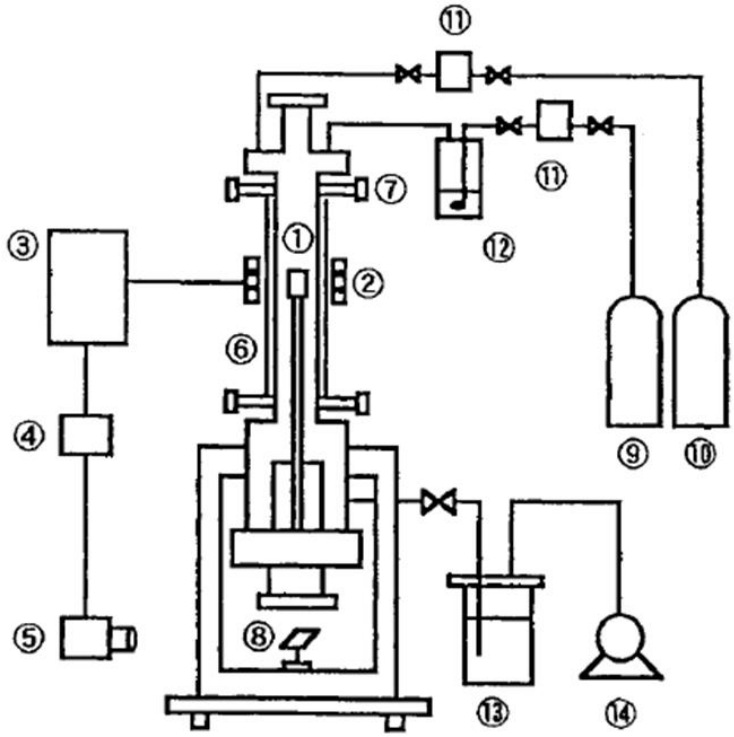
2.1 Données bibliographiques sur le composé B-C-N

2.1.1 Synthèse des matériaux

Dans notre travail, les échantillons de B-C-N sont préparés par l'équipe du professeur Masayuki KAWAGUCHI par méthode CVD en faisant réagir l'acétonitrile avec le trichlorure de bore à haute température selon réaction suivante [122] :

$$BCl_{3\,(g)} + CH_3CN_{\,(g)} \rightarrow BC_2N_{\,(s)} + 3HCl_{\,(g)}$$

Le dispositif utilisé est schématisé figure 90.



1. substrat de BN	8. miroir
2. bobine radiofréquence	9. arrivée d'azote
3. inverseur haute tension	10. arrivée de chlorure de bore
4. thermorégulateur	11. débitmètres massiques
5. thermomètre à rayonnement	12. précurseur azoté liquide
6. tube de quartz	13. piège
7. arrivée d'eau	14. pompe à vide

Figure 90 : Représentation schématique du dispositif utilisé pour la synthèse des échantillons B-C-N [121].

Dans ce montage sous vide, le nitrure de bore pyrolytique utilisé comme substrat est placé sur un suscepteur de carbone où il est chauffé par induction radiofréquence. Les précurseurs gazeux sont conduits dans l'enceinte réactionnelle où ils se décomposent et réagissent pour former un dépôt B-C-N à la surface du substrat.

2.1.2 Caractéristiques structurales

Les échantillons obtenus s'apparentent à des plaquettes de B-C-N à texture lamellaire dans lesquelles, idéalement, 2 atomes de carbone sont remplacés par un atome de bore et un atome d'azote. Toutefois, l'organisation structurale de B-C-N est très mal connue et n'a jamais été entièrement résolue par études radiocristallographiques. Une représentation schématique est proposée figure 91.

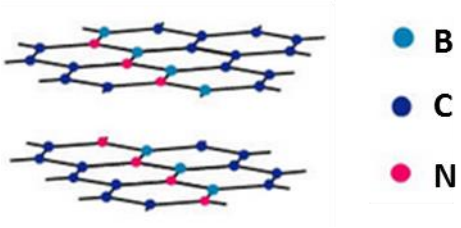


Figure 91 : Représentation schématique du composé graphitique B-C-N.

Des études théoriques [123] ont conduit à proposer plusieurs modèles d'arrangement entre les atomes de bore, de carbone et d'azote pour le composé BC_2N. Ces modèles représentés figure 92 n'ont à l'heure actuelle toujours pas été corrélés à des données expérimentales.

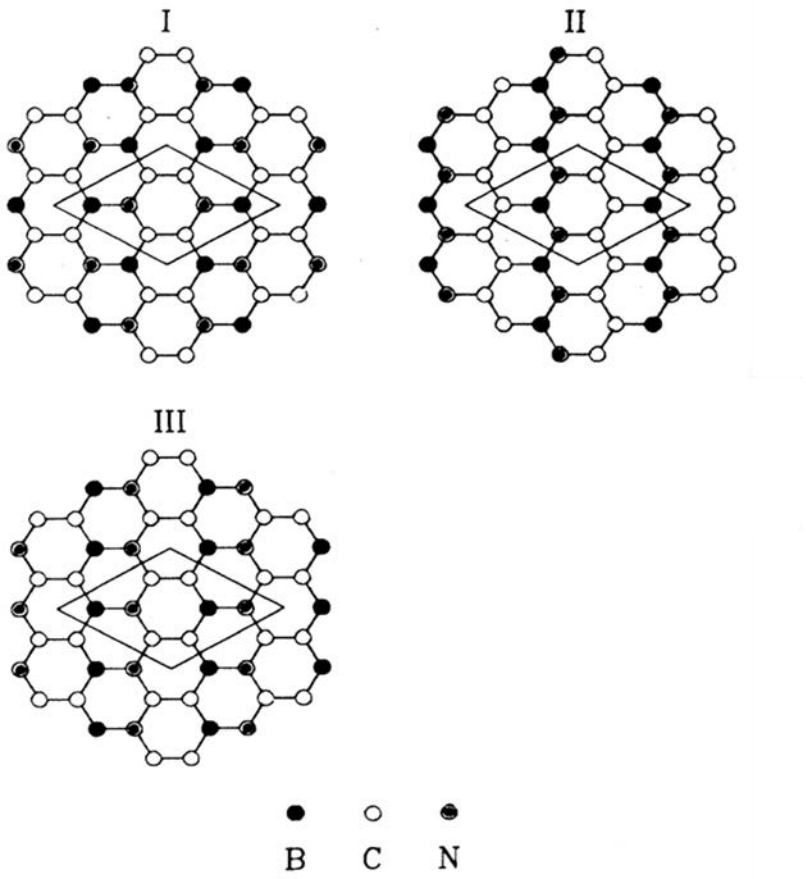


Figure 92 : Différents arrangements possibles des atomes B, C, N pour la structure graphitique BC_2N [123].

Dans le modèle I, chaque atome de carbone est connecté à un autre atome de carbone, un atome de bore et un d'azote. Ce modèle semble être celui pour lequel les contraintes liées aux différences de longueur de liaison sont les mieux accommodées.

Le modèle II peut se décrire comme une alternance de chaînes d'atomes de carbone et de chaînes d'atomes de bore et d'azote. Dans ce cas, chaque atome de carbone est lié à deux atomes de carbone et à un atome de bore ou d'azote.

Enfin le dernier modèle contient des chaînes d'atomes de carbone et d'azote, et des chaînes d'atomes de carbone et de bore. Chaque atome de carbone est connecté à un atome de carbone et à deux atomes de bore ou deux atomes d'azote. Dans ce modèle, et contrairement au modèle I, un atome de carbone n'a jamais pour voisins trois atomes de nature chimique différente.

La stabilité des trois modèles peut être appréhendée à la lecture du tableau 16 présentant les résultats des calculs d'énergie relatifs aux trois modèles [123]. C'est le type structural II qui semble le plus stable.

Tableau 16 : Comparaison des trois modèles proposés pour BC_2N [123].

Type structural	Contraintes structurales	E_l (eV/molécule)	E_{coh} (eV/molécule)
I	aucune	23,7	20,0
II	faibles	24,7	21,2
III	fortes	23,7	18,5

Quelle que soit l'organisation 2D de ce matériau, seule la distance entre deux feuillets de B-C-N a été déterminée expérimentalement. Dans cette structure, la distance interplanaire est de 342 pm, soit une distance légèrement plus grande que celle qui sépare deux feuillets de graphène dans le graphite. Le diffractogramme 00*l* enregistré au laboratoire sur une plaquette révèle deux réflexions assez larges et peu intenses, repérées par le symbole ¤ sur la figure 93, ce qui montre clairement une moins bonne cristallinité que celle rencontrée dans les échantillons de pyrographite.

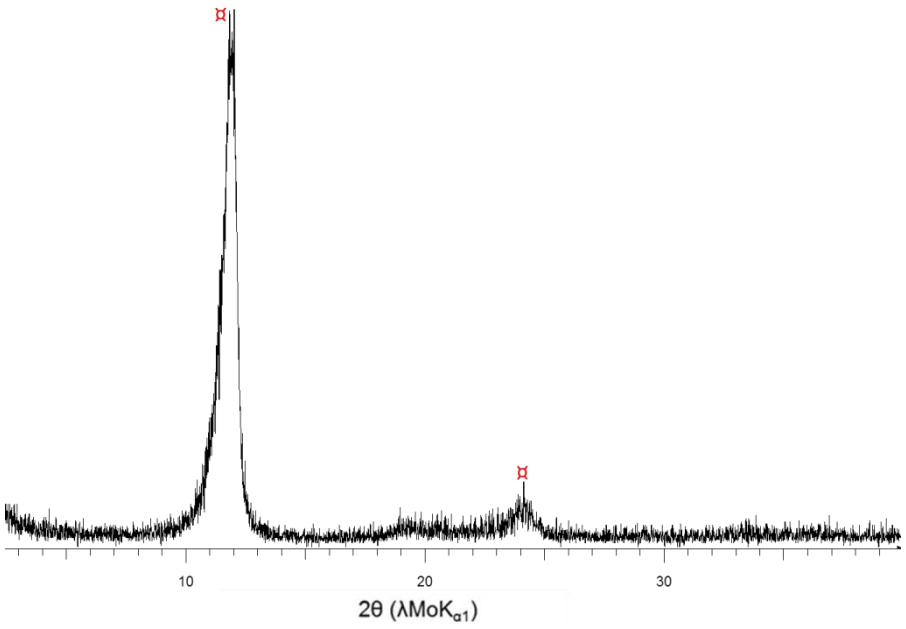


Figure 93 : Diffractogramme 00*l* d'un échantillon B-C-N.

2.1.3 Intercalation dans B-C-N

Il a été montré que le lithium et le potassium s'intercalent dans B-C-N par voie électrochimique et en phase vapeur respectivement pour former des composés de premier stade [124,125] comme dans le cas du graphite. Cependant, des différences sont à noter entre ces deux structures hôtes concernant leur capacité à accueillir des métaux dans leur espace inter-feuillet. En effet, le sodium peut également former des composés de premier stade avec B-C-N [125] alors qu'il ne forme avec le graphite que des composés de stade supérieur à 4. De même, des composés de stade 2 ont été préparés par action de la vapeur de magnésium sur B-C-N [126] alors que l'intercalation du magnésium dans le graphite n'a jamais pu être réalisée. La comparaison des distances interplanaires de ces composés avec celles des CIG équivalents est présentée dans le tableau 17.

Tableau 17 : Comparaison entre les valeurs des distances interplanaires de quelques composés d'intercalation du graphite et de B-C-N.

Insérat	d_i structure hôte graphite (pm)	référence	d_i structure hôte B-C-N (pm)	référence
/	335	[4]	342	**ce travail**
Li	370	[19]	370	[125]
Na	450 *(calculée à partir d'un stade 4)*	[18]	430	[125]
K	535	[7]	542	[125]
Mg	*pas de composé d'intercalation*	/	367 *(calculée à partir d'un stade 2)*	[126]
Ca	452	[29]	?	**ce travail**

Au regard du tableau 17, il n'y a pas de lien direct entre la distance interplanaire des composés d'intercalation et celle de la structure hôte correspondante.

2.2 Etude structurale

L'étude structurale de cette nouvelle structure d'accueil a tout d'abord été entreprise. Des échantillons de B-C-N aussi petits que possible ont été préparés et étudiés en tant que « monocristal » sur un diffractomètre quatre cercles (Apex Duo Bruker). Cependant, tous les essais effectués ont mené au même résultat, aucun échantillon n'étant monocristallin. Cette démarche a donc été abandonnée et un échantillon a été réduit en poudre afin d'enregistrer un diffractogramme de poudre en transmission sur un diffractomètre avec une anticathode de molybdène (D8 Advance Bruker). Le diffractogramme de poudre présenté figure 94 révèle très peu de réflexions, de largeur et de forme différentes, il est donc difficile à indexer. De plus, les éléments constituant l'échantillon (B, C et N) sont légers et diffractent peu, rendant délicate une potentielle résolution structurale sur poudre.

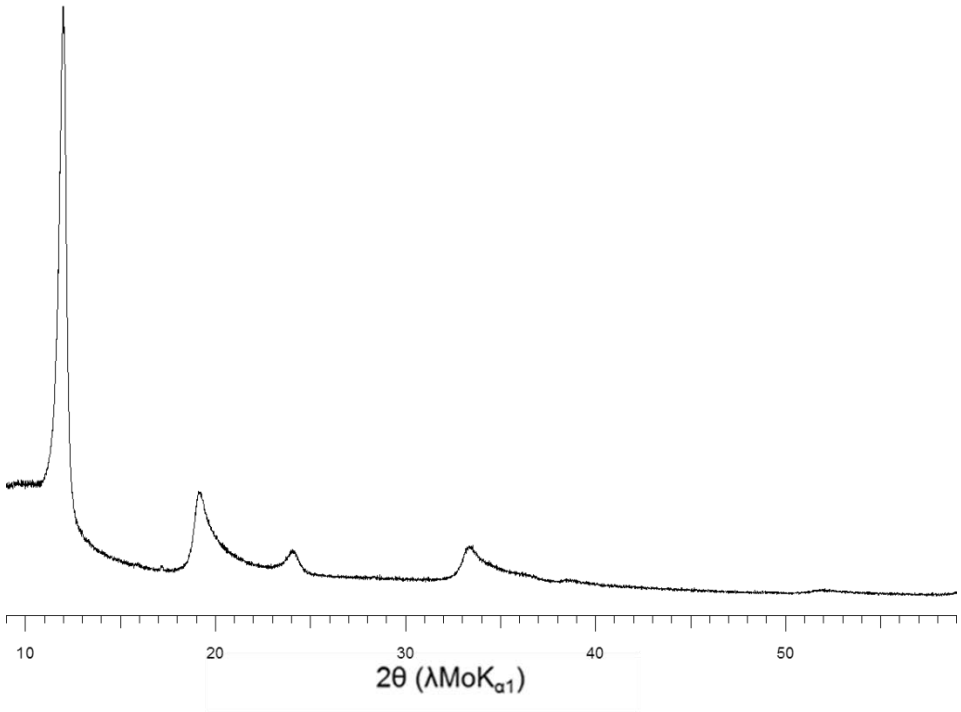


Figure 94 : Diffractogramme de poudre d'un échantillon de B-C-N.

Toutefois, et bien que ne disposant que d'un nombre limité de réflexions, une approche mathématique pour modéliser ce diagramme a été menée, qui conduit à plusieurs solutions. A titre d'exemple, la figure 95 représente l'une de ces solutions qui correspond à une structure hexagonale de groupe d'espace *P*3(1) avec les paramètres a = 245 pm et c = 1017 pm et pour un volume de maille V = 54 pm^3. Comme le montre la figure 95, le modèle proposé est en assez bon accord avec l'expérience. De plus, cette solution apparaît

comme très raisonnable, puisque les paramètres a et c tendent à rappeler les paramètres a_g (246 pm) et c_g (1005 pm) du graphite β. De plus, le paramètre $c \approx 3 \times d_i = 3$ x 342 = 1026 pm.

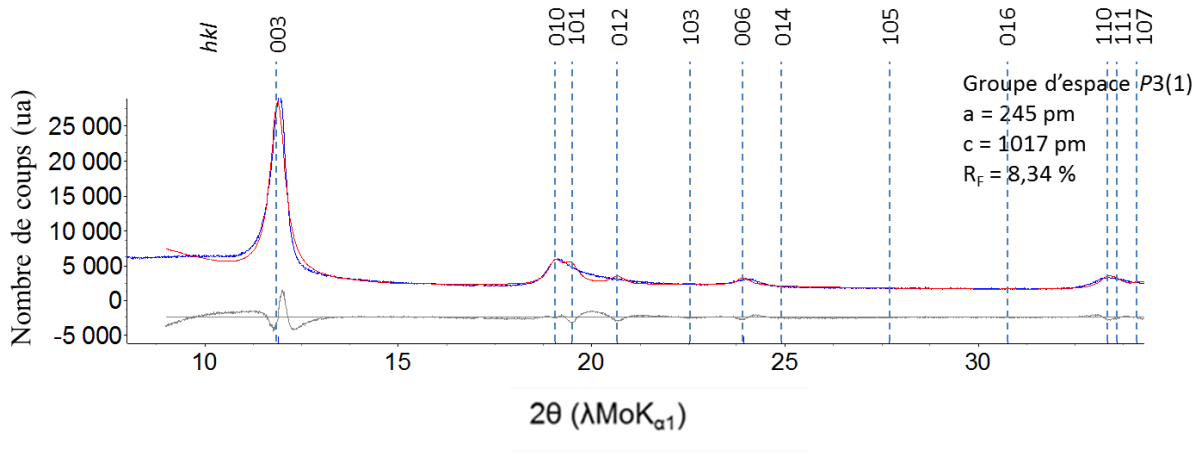


Figure 95 : Diffractogrammes de poudre ─ expérimental et ─ modélisé d'un échantillon de B-C-N. ─ différence d'intensité entre les deux diffractogrammes.

Cette solution apparaît correcte en première approche, mais le peu d'informations disponibles ne permet pas d'affirmer que la structure est résolue. D'autres expériences doivent encore être menées comme : la recherche d'un monocristal, d'autres enregistrements sur poudre pour plusieurs échantillons de B-C-N, … Il serait aussi intéressant d'étudier des diffractogrammes de poudre d'échantillons synthétisés à plus haute température en espérant obtenir dans ce cas des raies plus fines par un effet de graphitisation.

2.3 Détermination de la formule chimique par analyse par faisceau d'ions

La composition chimique précise de ce type de matériau est difficile à déterminer compte tenu des éléments à analyser : B, C, N. L'analyse élémentaire par combustion pour le carbone et l'azote, une fusion alcaline suivie de l'utilisation de la spectroscopie d'émission pour le bore conduisent à une formule BC_xN avec x compris entre 2 et 4 [121]. Ces données obtenues par l'équipe du professeur M. KAWAGUCHI ont été complétées par des analyses à la microsonde nucléaire pour affiner la formule et étudier l'homogénéité des échantillons.

Un échantillon de B-C-N a été analysé par un faisceau de protons de 3050 keV. Lors de la modélisation des spectres obtenus, les interactions du proton sur le carbone et l'oxygène citées précédemment (chapitre 3) sont bien sûr toujours utilisées ici. Les réactions suivantes sont ajoutées pour B et N :

- diffusion élastique du proton sur le bore ^{10}B,

$^{10}B(p,p)^{10}B$, protons rétrodiffusés en surface à 2040 keV [127],

- diffusion élastique du proton sur le bore ^{11}B,

$^{11}B(p,p)^{11}B$, protons rétrodiffusés en surface à 2110 keV [127],

- réaction nucléaire entre le proton et le bore ^{11}B,

$^{11}B(p,\alpha_0)^{8}Be$, particules α émises en surface à 6080 keV [128],

- diffusion élastique du proton sur l'azote ^{14}N,

$^{14}N(p,p)^{14}N$, protons rétrodiffusés en surface à 2280 keV [129].

Deux zones A et B ont été analysées, les cartes et les spectres associés sont présentés figure 96.

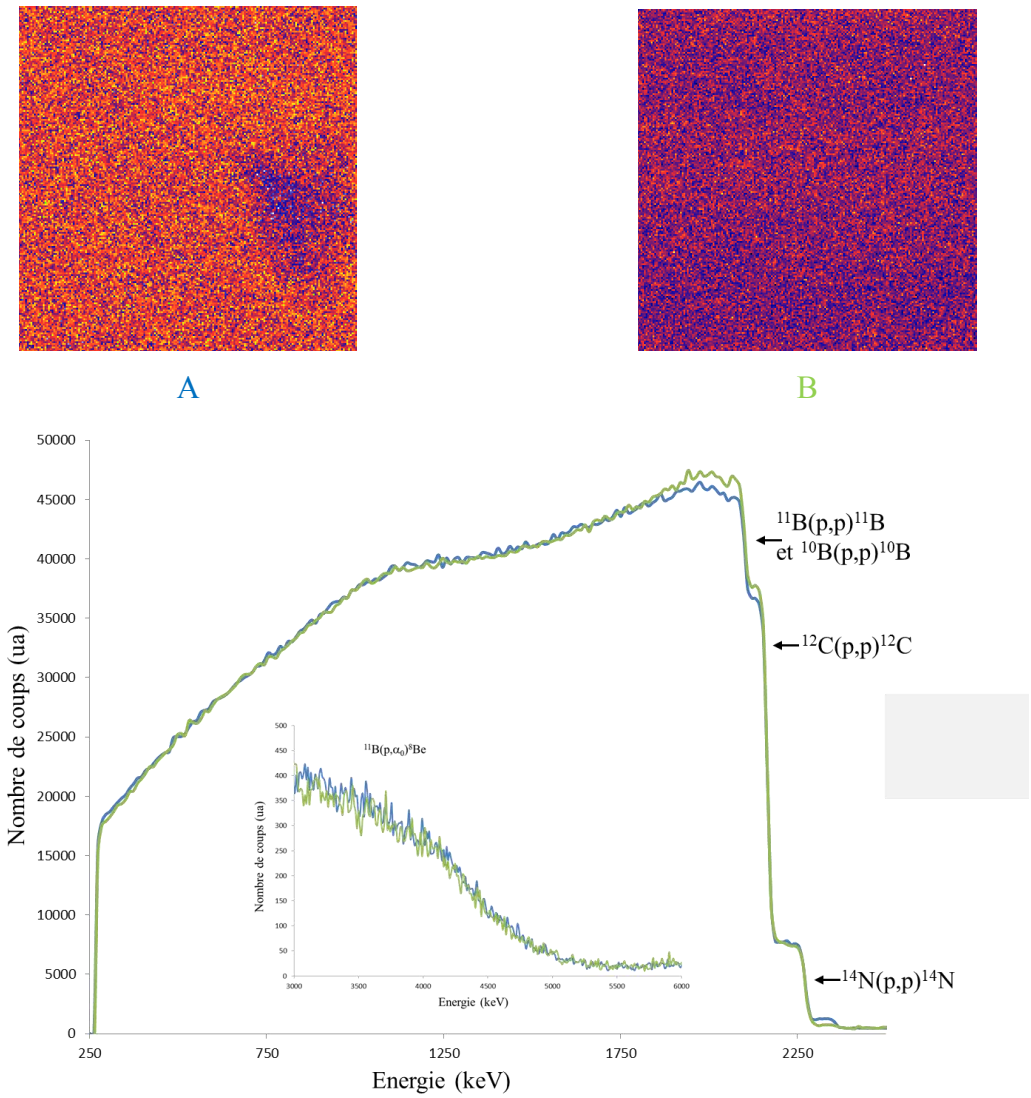
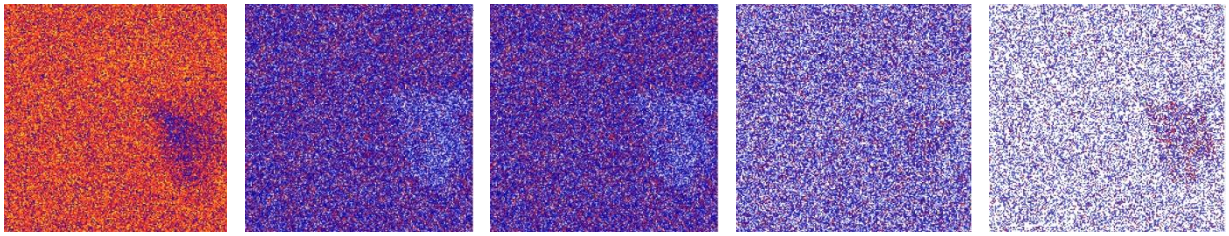


Figure 96 : Cartes de distribution élémentaire des éléments B, C, N et superposition des spectres normalisés associés enregistrés dans le domaine des rétrodiffusions élastiques (basses énergies) et des réactions nucléaires (hautes énergies).

La partie du spectre à basse énergie correspond aux interactions non-RBS du bore (2105 keV), du carbone (2172 keV) et de l'azote (2280 keV). La partie haute énergie correspond aux réactions nucléaires avec le bore.

La carte A montre une hétérogénéité qui fera l'objet d'une étude à part. Exceptée cette zone, les cartes A et B et la superposition des spectres associés montrent une composition globalement homogène de l'échantillon. Une seule simulation sera donc présentée.

Dans un premier temps, la nature de l'hétérogénéité de la zone A est étudiée. La figure 97 montre les cartes représentant la somme des distributions élémentaires de B, C, N et O à différentes énergies.

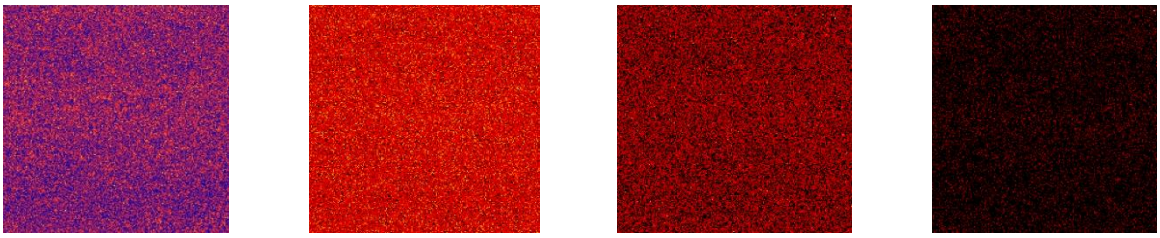


A) A1) A2) A3) A4)

Figure 97 : Cartes de distribution élémentaire
A) des éléments légers (B, C, N, O),
A1) extraite à l'énergie correspondant à l'interaction des protons avec le bore,
A2) extraite à l'énergie correspondant à l'interaction des protons avec le carbone,
A3) extraite à l'énergie correspondant à l'interaction des protons avec l'azote,
A4) extraite à l'énergie correspondant à l'interaction des protons avec l'oxygène.

L'observation de ces différentes cartes de distribution élémentaire met en évidence un excès d'oxygène associé à un déficit en B et en C dans la zone de l'hétérogénéité de la carte A. L'hétérogénéité correspond donc à la présence d'oxygène. En éliminant cette partie, l'échantillon est homogène en B, C, N.

De même pour la carte B, la somme des distributions des éléments B, C et N peut aussi être étudiée à différentes énergies (Figure 98).



B) B1) B2) B3)

Figure 98 : Cartes de distribution élémentaire
B) des éléments légers (B, C, N),
B1) extraite à l'énergie correspondant à l'interaction des protons avec le bore,
B2) extraite à l'énergie correspondant à l'interaction des protons avec le carbone,
B3) extraite à l'énergie correspondant à l'interaction des protons avec l'azote.

La carte de distribution élémentaire de l'oxygène n'est pas présentée car absente de la carte B. La microsonde nucléaire permet de montrer l'homogénéité en bore, carbone et azote de l'échantillon. Un spectre est extrait de ces cartes et une simulation (Figure 99) permettra de déterminer la composition exacte de l'échantillon.

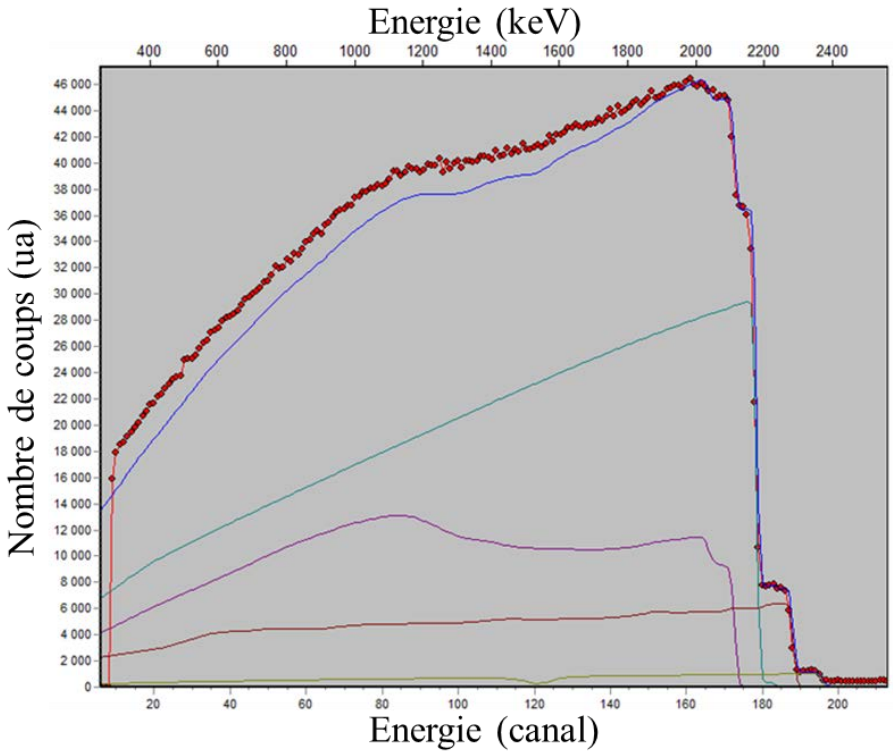


Figure 99 : Spectres expérimental (rouge) et simulé (bleu) pour l'échantillon B-C-N.

La figure 99 montre une première marche à 2370 keV, caractéristique de la présence d'oxygène en profondeur. Ensuite trois autres marches bien séparées sont identifiables, ces

marches correspondant (dans l'ordre des énergies décroissantes) à l'azote, au carbone et au bore. Ces marches sont horizontales et ne présentent pas d'accident, l'échantillon est donc homogène en profondeur, ceci est confirmé par la modélisation qui a pu être réalisée sur les deux zones de l'échantillon avec une seule tranche. La quantité de bore, carbone et azote est la même dans tout l'échantillon et correspond à une formule chimique $B_{0,78}C_2N_{0,43}$ avec une légère présence d'oxygène (6% atomique) dans tout l'échantillon.

3. Intercalation en milieu alliage fondu

3.1 Le système graphite-lithium-calcium

Les composés graphite-lithium-calcium ont été préparés par Pruvost *et al*. [35]. L'immersion de plaquettes de pyrographite dans ces alliages Ca-Li a permis d'observer quatre phases, deux composés binaires CaC_6 et LiC_6 et deux phases ternaires $Li_{0,5}Ca_3C_6$ et $Li_3Ca_2C_6$. Les réactions ont été menées dans un alliage liquide homogène, contenant au moins 50% atomique de lithium à des températures inférieures à 450°C. Les réactions ont été réalisées pendant 10 jours afin d'atteindre l'équilibre thermodynamique. Les conditions de synthèse (température, composition de l'alliage réactionnel) des différentes phases sont reportées sur le diagramme de phases Ca-Li représenté figure 100. Elles ont été affinées par N. Emery pour la préparation du composé CaC_6 [29].

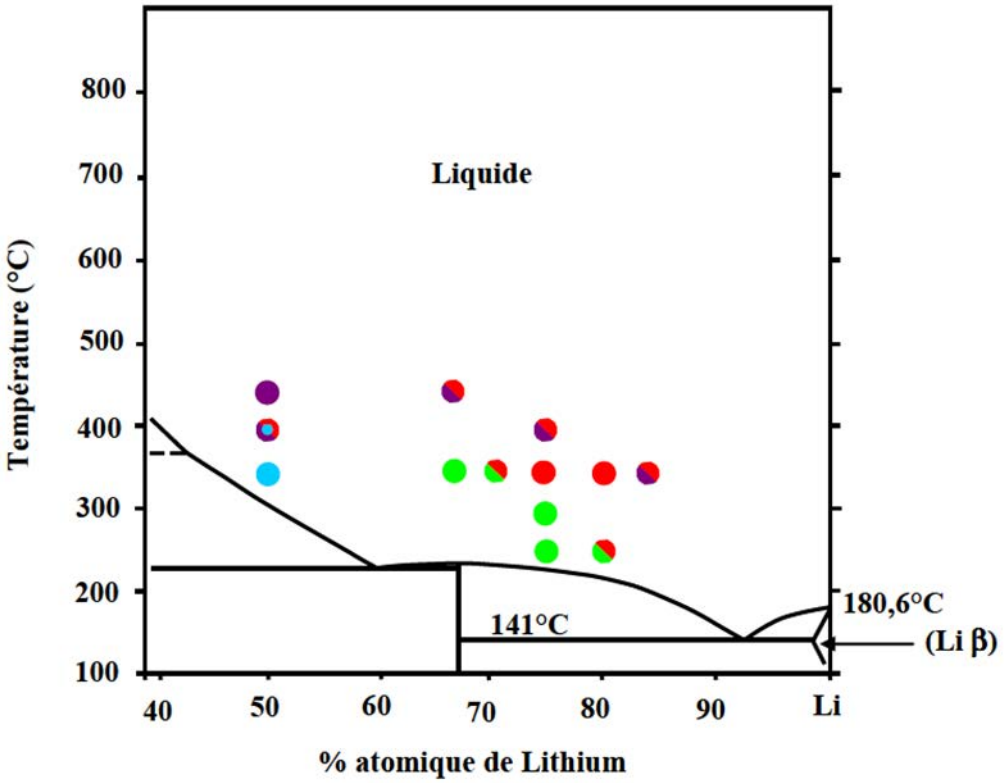


Figure 100 : Conditions de synthèse des différentes phases observées dans le système graphite-lithium-calcium
(● LiC_6, ● CaC_6, ● $Li_{0,5}Ca_3C_6$, ● $Li_3Ca_2C_6$, après 10 jours de réaction) [27].

CaC_6 est obtenu à l'état pur pour des réactions réalisées dans des alliages contenant 20 à 25% atomique de calcium à 350°C. Pour ces premiers essais, les conditions expérimentales proches de celles permettant d'obtenir CaC_6 ont été choisies pour les réactions menées avec la structure hôte B-C-N.

3.2 Action d'un alliage Ca-Li sur B-C-N

La méthode de synthèse mise en œuvre est très proche de celle décrite précédemment (paragraphe 2, chapitre 2). Une étape de purification du lithium est cependant indispensable pour obtenir un métal de pureté suffisante. Le lithium est fondu en boîte à gants et les impuretés qui ont tendance à flotter à la surface sont éliminées par un balayage mécanique. Le calcium utilisé, commercial, est distillé, dendritique. Les alliages sont préparés dans une boîte à gants sous atmosphère d'argon purifié. Les échantillons de B-C-N ayant des dimensions plus grandes (1,3 × 0,6 × 0,01 cm^3) que celles des échantillons de graphite classiquement utilisés, les réacteurs utilisés ont donc été usinés de façon à présenter un plus grand diamètre. La plaquette de B-C-N attachée à un porte-échantillon en tungstène est immergée dans

l'alliage liquide Li-Ca contenant 27% atomique de calcium. Les réactions sont réalisées à l'extérieur de la boîte à gants à 350°C pendant des durées variées (2 jours, 5 jours, 10 jours et 21 jours). A l'issue des différentes réactions, les échantillons sont extraits de l'alliage en boîte à gants. L'excès d'alliage, assez important à la surface des échantillons, est éliminé mécaniquement autant que faire se peut. Ces échantillons sont particulièrement durs, cassants et difficiles à cliver. Ils sont ainsi coupés à l'aide d'une pince coupante. Un morceau est conditionné en capillaire de verre pyrex afin d'être analysé par diffraction des rayons X.

3.2.1 Caractérisation des échantillons par diffraction des rayons X

Les diffractogrammes 00*l* des échantillons obtenus après réaction dans des alliages Ca-Li montrent les réflexions de l'alliage Li_2Ca et des réflexions 00*l* décalées par rapport à celles de la structure hôte (Figure 101). Un phénomène d'intercalation a donc eu lieu, ce qui est de bon augure pour transposer la méthode solide-liquide en milieu alliage fondu à ce type de matériau.

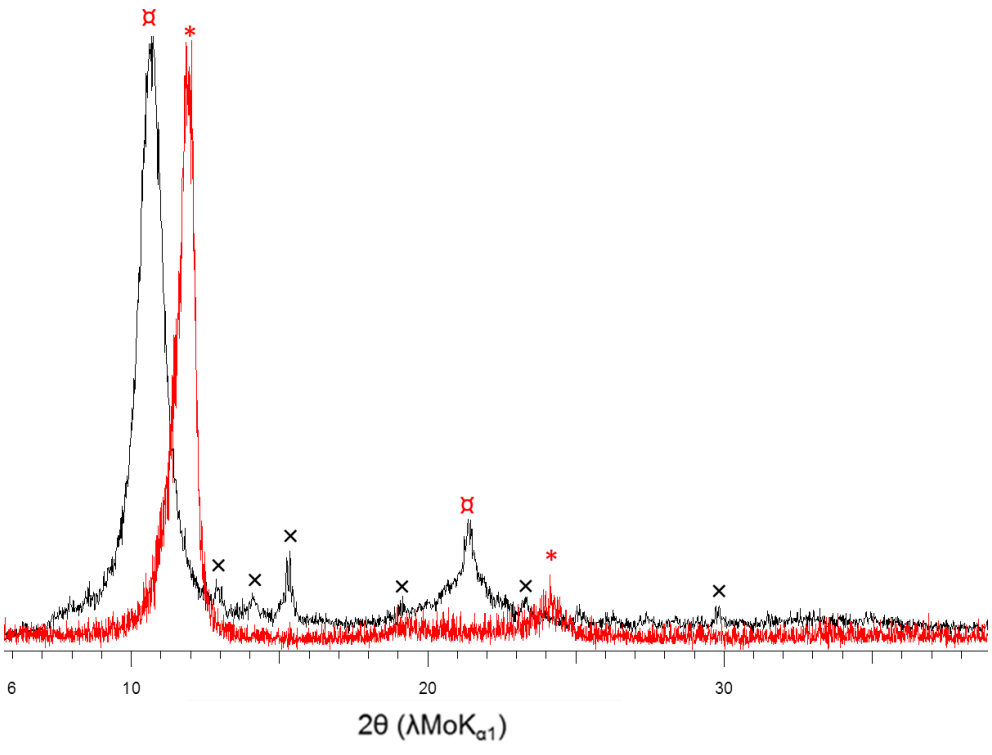


Figure 101 : Diffractogramme 00*l* d'un échantillon de B-C-N immergé pendant 2 jours à 350°C dans un alliage Li-Ca contenant 27% atomique de Ca (en noir), diffractogramme 00*l* de la structure hôte (en rouge), avec × $CaLi_2$ (JCPDS 06-0432).

A l'issue de deux jours de réactions, l'analyse par diffraction des rayons X conduit à évaluer la période d'identité de l'échantillon à environ 383 pm. La présence de seulement deux réflexions (Figure 101) ne permet pas de définir un stade de façon certaine. Mais cette distance de 383 pm sensiblement plus élevée que la distance interplanaire du composé B-C-N-Li qui vaut 370 pm laisse penser que le calcium a aussi été intercalé.

Une augmentation de la durée de réaction (5 jours, 10 jours et 21 jours) ne semble pas changer le produit de réaction. Les diffractogrammes correspondants sont représentés figure 102. La réflexion la plus intense correspond toujours à une distance de 383 pm, les autres réflexions proviennent de l'alliage résiduel.

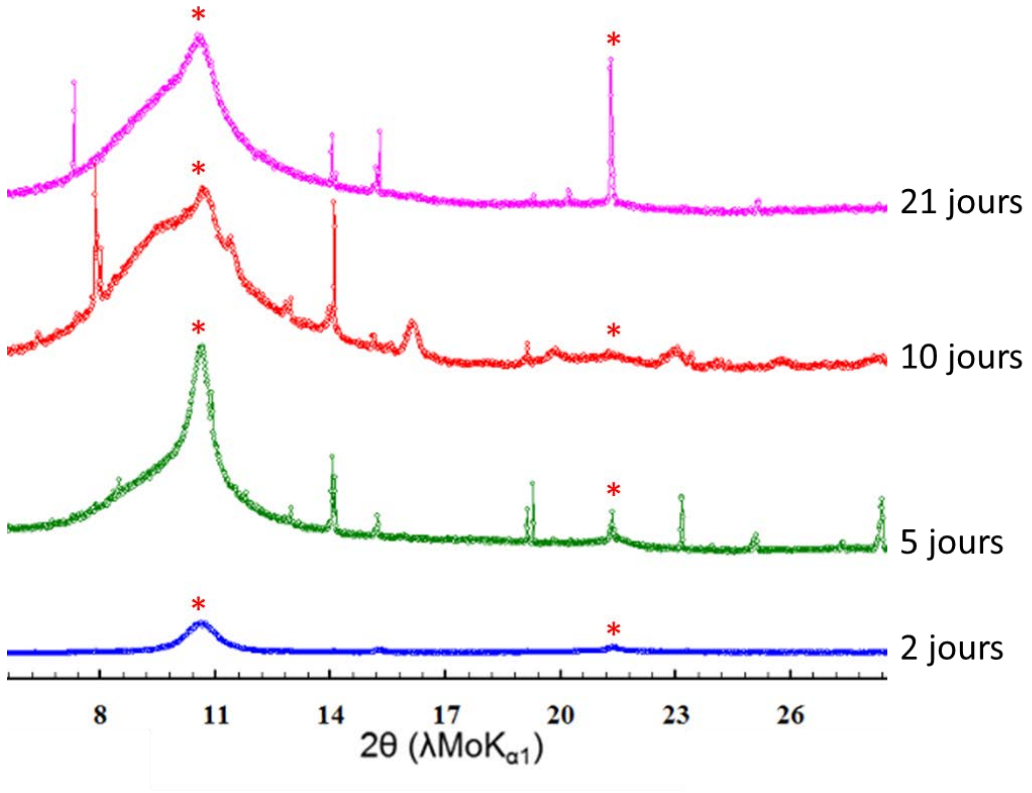


Figure 102 : Diffractogrammes 00*l* d'un échantillon de B-C-N immergé à 350°C dans un alliage Li-Ca contenant 27% Ca, pendant ─ 2 jours, ─ 5 jours, ─ 10 jours et ─ 21 jours (* représente les réflexions du composé d'intercalation).

La réflexion 00*l* relative au composé d'intercalation présente sur le diffractogramme de la figure 102 apparaît comme très large, elle est impactée par la diffusion du verre. Un diffractogramme du capillaire vide a donc été enregistré. La figure 103 montre une superposition des diffractogrammes de l'échantillon intercalé et de son capillaire. Ainsi la réflexion 00*l* de l'échantillon est bien identifiable.

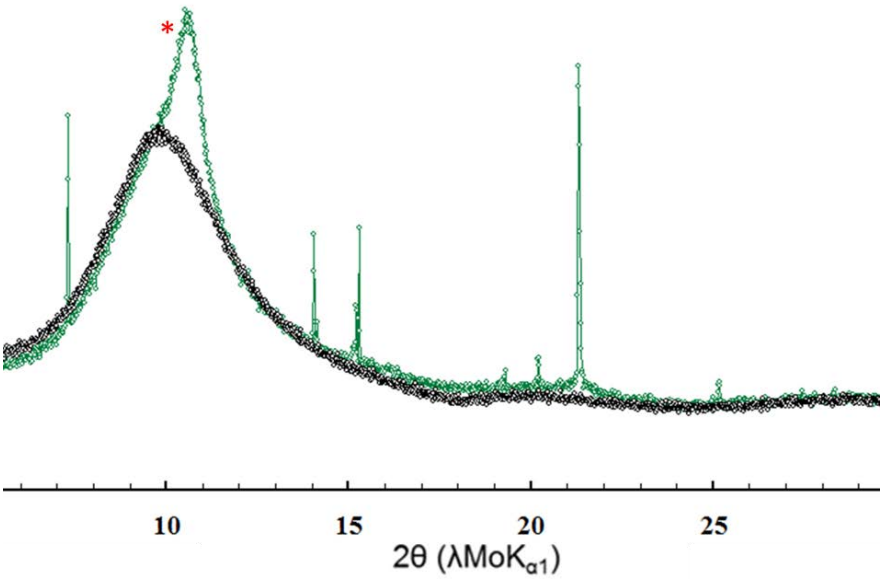
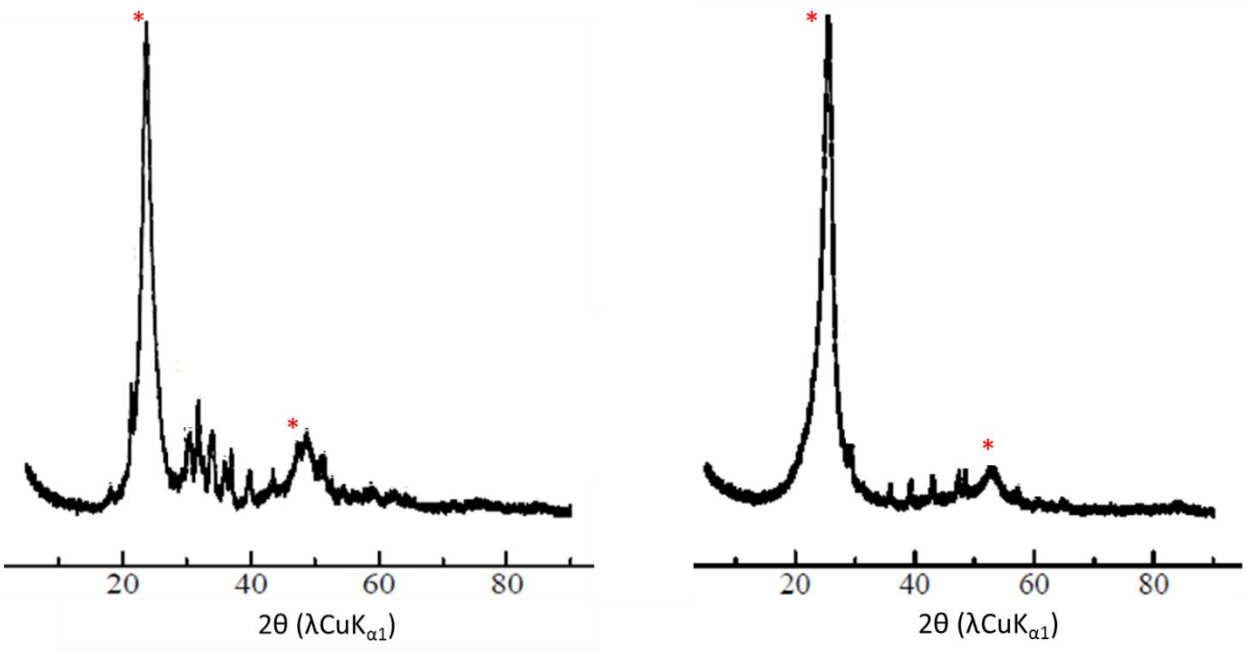


Figure 103 : Diffractogrammes
─ du capillaire en verre,
─ 00*l* de l'échantillon intercalé (21 jours de réaction)
(* représente les réflexions du composé d'intercalation).

Au Japon, l'équipe du professeur M. KAWAGUCHI a effectué des expériences de diffraction des rayons X en réflexion au cuivre sur ces mêmes échantillons et a confirmé nos résultats.

3.2.2. Etude de la réactivité des échantillons vis-à-vis de l'air et de l'eau

L'équipe du professeur M. KAWAGUCHI a testé la réactivité à l'air puis à l'eau d'un échantillon de B-C-N immergé 2 jours à 350°C dans un alliage contenant 27% atomique de Ca. Après une exposition de l'échantillon pendant 7 jours à l'air, le diffractogramme 00*l* présenté figure 104 a) montre toujours les réflexions 00*l* attribuées au nouveau composé d'intercalation ainsi que des réflexions attribuées à Li_2CO_3. Un autre morceau de cet échantillon a été immergé pendant 7 jours dans l'eau, le diffractogramme 00*l* de la figure 104 b) présente des réflexions attribuées à $CaCO_3$ et deux autres réflexions qui pourraient correspondre à un résidu du composé d'intercalation. La distance interplanaire déterminée par le biais de ces deux réflexions (I_c = 350 pm) est inférieure à celle du composé d'intercalation (I_c = 383 pm) mais supérieure à celle de la structure hôte (d_i = 342 pm), ce qui traduirait une désintercalation partielle de l'échantillon.



a) b)

Figure 104 : Diffractogramme 00*l* d'un échantillon de B-C-N immergé pendant 2 jours à 350°C dans un alliage Li-Ca contenant 27% atomique de Ca,
a) exposé à l'air pendant 7 jours,
b) immergé dans l'eau pendant 7 jours
(* représente les réflexions du composé d'intercalation).

Ces échantillons semblent donc être assez stables à l'air puisqu'après une exposition pendant 7 jours, le composé d'intercalation subsiste ; cependant il se désintercale lorsqu'il est immergé dans l'eau. Par ailleurs, la stabilité vis-à-vis de l'air des composés du système graphite-lithium-calcium a été étudiée par S. Pruvost [26] : il faut attendre une semaine d'exposition à l'air ambiant pour observer les premières traces de dégradation de ces composés. S. Pruvot a également montré que ces composés n'étaient pas stables vis-à-vis de l'eau. En effet leur exfoliation est observée après une heure d'immersion dans l'eau. La réactivité chimique des composés dans les deux systèmes semble donc être assez comparable, mais surtout en faveur de possibles transferts des matériaux vers des moyens d'analyse malgré une courte exposition à l'air.

3.2.3 Etude par microscopies électroniques

Afin de confirmer l'intercalation du calcium dans cette structure hôte, des analyses EDXS couplées à l'observation par MEB ont été effectuées.

Analyses par EDXS

De l'alliage résiduel $CaLi_2$ se trouvant à la surface des échantillons (Figure 105), les analyses EDXS ont été effectuées en faisant varier la tension d'accélération des électrons dans le microscope à balayage, ce qui modifie la dimension de la poire de pénétration du faisceau afin d'estimer l'évolution de la quantité de calcium à différentes profondeurs sur différentes zones. La micrographie présentée figure 105 a été réalisée sur un échantillon de B-C-N immergé 2 jours à 350°C dans un alliage Li-Ca contenant 27% atomique de Ca. La surface présente des zones exemptes d'alliages qui révèlent la structure en écailles de B-C-N (zone notée 002), et des zones où l'alliage est bien présent (zone notée 003). Des analyses à 10 kV puis à 20 kV ont été effectuées sur ces deux zones (Figure 106).

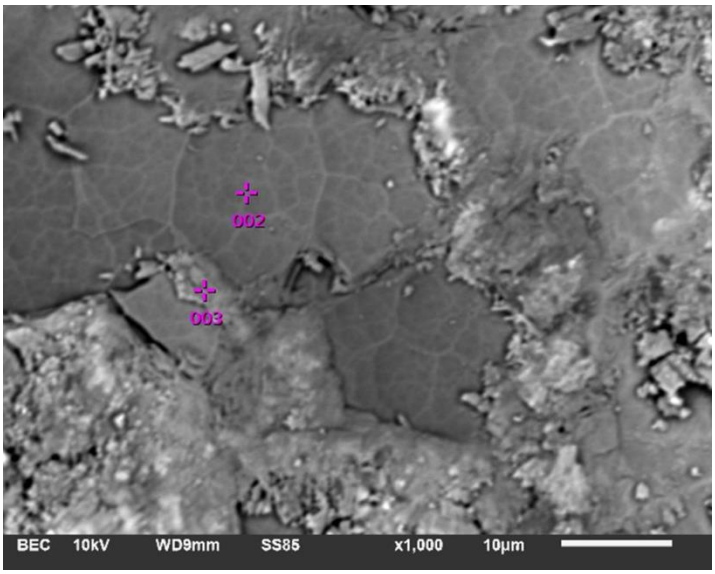
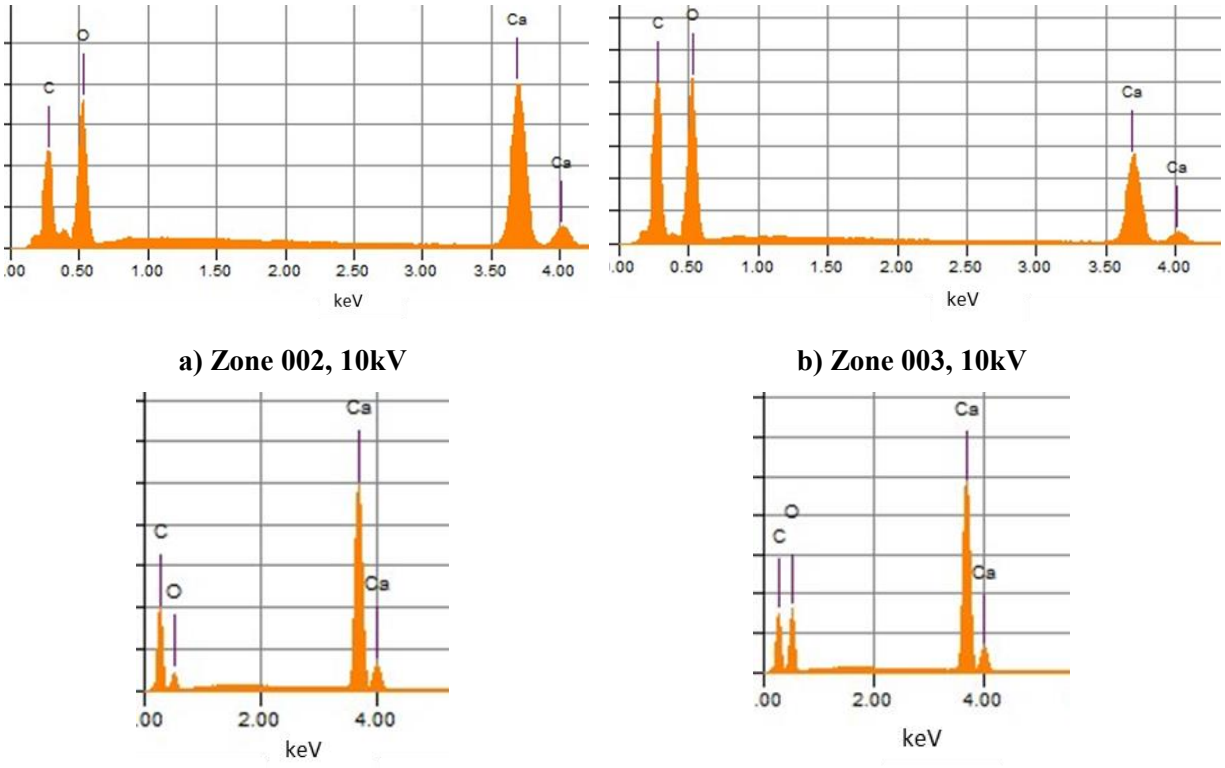


Figure 105 : Micrographie réalisée sur un échantillon de B-C-N intercalé (350°C, 2 jours, 27% atomique de Ca).



a) Zone 002, 10kV **b) Zone 003, 10kV**

c) Zone 002, 20kV **d) Zone 003, 20kV**

Figure 106 : Spectres EDXS d'un échantillon de B-C-N intercalé (350°C, 2 jours, 27% atomique de Ca), a) et b) à 10kV, c) et d) à 20kV, (zone 002 sans alliage et zone 003 avec alliage).

L'analyse de la zone exempte d'alliage montre clairement une diminution de l'intensité du pic relatif à l'oxygène quand la tension d'accélération augmente. L'échantillon est oxydé uniquement en surface, à cause de son transfert à l'air vers le microscope. De plus, l'intensité du pic Kα à 3,690 keV, relatif au calcium, augmente également quand la tension d'accélération augmente, ce qui témoigne de la présence de calcium dans la structure hôte. Dans le cas de la zone contenant de l'alliage en surface, l'oxygène est plus présent même à 20 kV puisque tout l'alliage est oxydé. Mais, les spectres EDXS montrent également une augmentation de la quantité de Ca lorsque la tension augmente. Ces données révèlent donc la présence de calcium en profondeur et permettent d'affirmer que cet élément a bien été intercalé dans la structure hôte.

Analyses par EDXS couplées au STEM

Parallèlement, l'équipe du professeur M. KAWAGUCHI a réalisé des analyses EDXS et des expériences de microscopie en transmission à balayage (STEM) d'un échantillon de B-C-N intercalé afin de confirmer la présence de calcium entre les feuillets, mais également

pour contrôler que ces échantillons sont toujours lamellaires après intercalation. Les analyses réalisées confirment le caractère lamellaire des échantillons après intercalation (Figure 107).

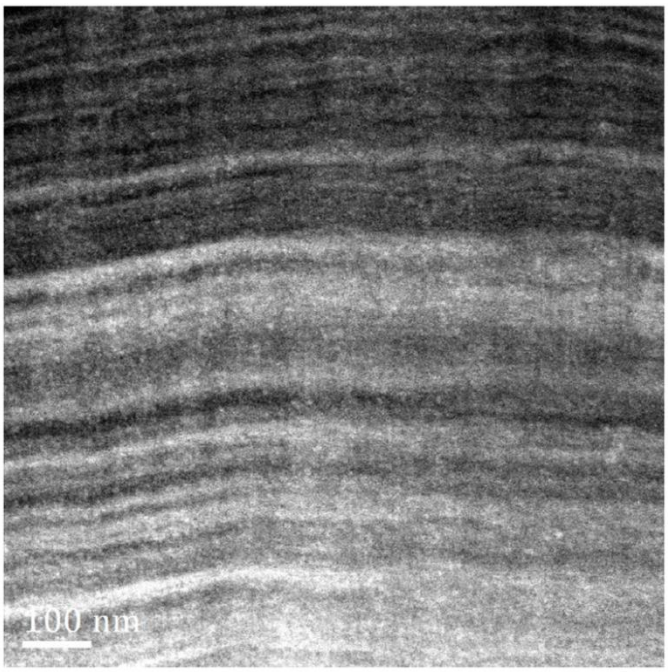
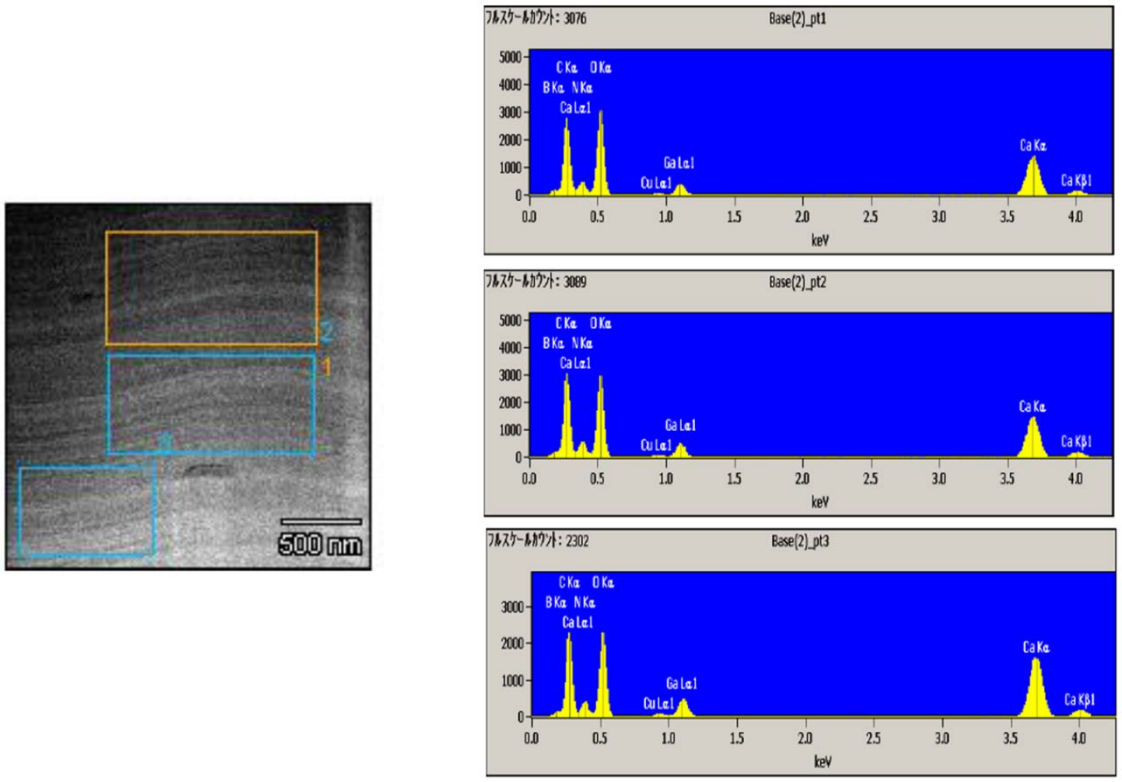


Figure 107 : Micrographie d'un échantillon de B-C-N après immersion dans un alliage Li-Ca.

Les mesures EDXS ont été effectuées sur trois zones de cet échantillon identifiées sur la figure 108 a). Elles témoignent de la présence de bore, carbone et azote, le carbone étant majoritaire. Les échantillons sont partiellement oxydés comme le montre le pic relatif à l'oxygène. Toutefois, du calcium intercalé est clairement identifié sur les trois zones analysées. Il est à noter que du gallium a été détecté, sa présence est liée à l'utilisation d'un FIB comme dispositif de découpe de l'échantillon.



a) b)

Figure 108 : a) Micrographie de l'échantillon de B-C-N intercalé analysé par EDXS avec identification des trois zones analysées, b) spectres EDXS.

La répartition des éléments (B, C, N, Ca et O) a également été étudiée. Le cas de la zone 1 est représenté figure 109.

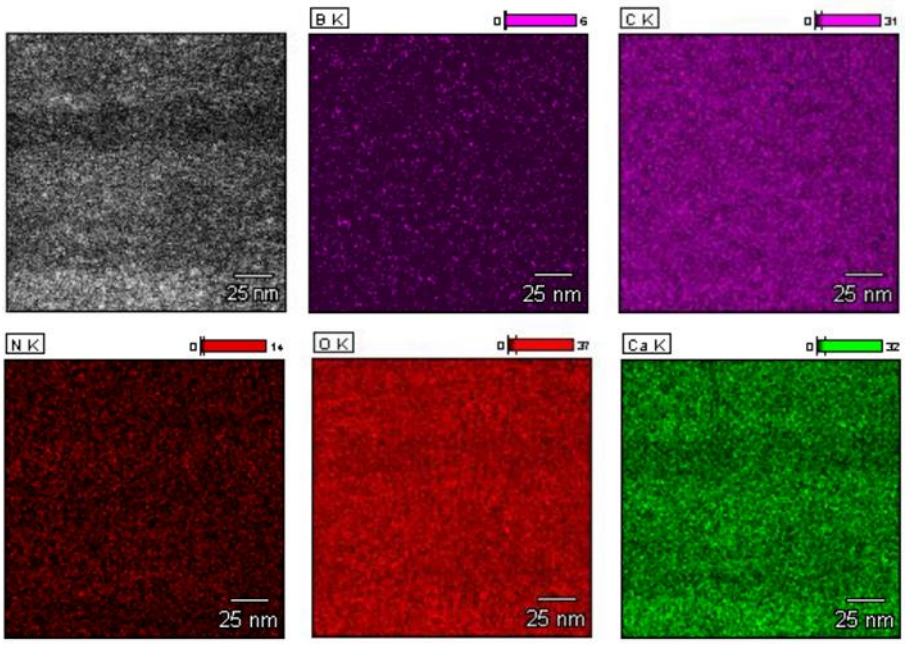


Figure 109 : Répartition des éléments B, C, N, Ca et O de la zone 1 de l'échantillon de B-C-N intercalé.

Ces cartes de répartition atomique des éléments montrent que l'échantillon est homogène. L'ensemble des analyses réalisées (MEB, STEM, EDXS) confirme le caractère lamellaire de l'échantillon après intercalation ainsi que la présence de calcium, réparti de façon homogène dans l'échantillon. Cependant, elles ne permettent ni de déterminer la formule chimique ni de mettre en évidence la présence de lithium. Des analyses par microsonde nucléaire ont donc été réalisées afin de déterminer la nature binaire ou ternaire de ce nouveau composé et de préciser sa composition chimique.

3.2.4 Détermination de la composition chimique par microsonde nucléaire

Un échantillon de B-C-N intercalé a été analysé par un faisceau de protons de 3050 keV. Afin de modéliser les spectres obtenus, les réactions précédentes concernant le bore, le carbone et l'azote ont été utilisées. A celles-ci viennent s'ajouter quatre autres réactions pour simuler les contributions du calcium et du lithium :

- réaction nucléaire entre le proton et le lithium ^{7}Li,

^{7}Li(p,α) ^{4}He, particules α émises en surface à 7440 keV, section efficace établie au Laboratoire d'Etude des Eléments Légers (LEEL),

- diffusion élastique du proton sur le lithium ^{7}Li,

^{7}Li(p,p) ^{7}Li, protons rétrodiffusés en surface 1705 keV, section efficace non Rutherford [130],

- diffusion élastique du proton sur le lithium ^{6}Li,

^{6}Li(p,p) ^{6}Li, protons rétrodiffusés en surface 1705 keV, section efficace non Rutherford [130],

- diffusion élastique du proton sur le calcium ^{40}Ca,

^{40}Ca(p,p$_0$)^{40}Ca, protons rétrodiffusés en surface 2745 keV, section efficace non Rutherford [131].

Plusieurs zones (a, b, c, d et e) de l'échantillon immergé pendant 5 jours à 350°C dans un alliage Li-Ca contenant 27% atomique de calcium ont été analysées. Les cartes et les spectres associés sont présentés figure 110.

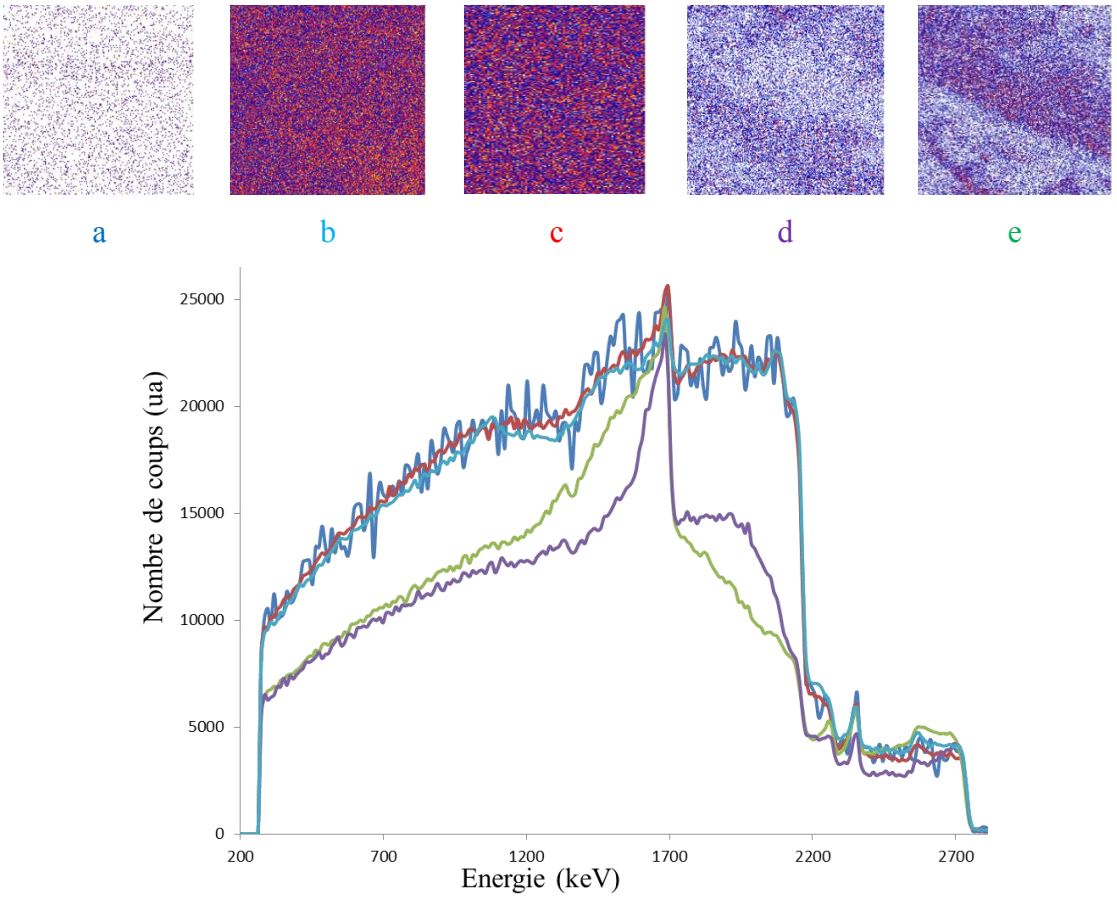


Figure 110 : Cartes représentant la somme des distributions élémentaires des éléments constituant l'échantillon et spectres associés.

En première approximation, la figure 110 semble indiquer que l'échantillon n'est pas homogène. Les cartes sont différentes et les spectres ne sont pas superposables, ce qui signifie l'existence d'au moins deux zones différentes. La carte a) génère un spectre apparaissant comme très bruité du fait d'un court temps de comptage. Les cartes b) et c) sont obtenues pour des temps de comptage plus long mais les spectres associés restent superposables à celui de la zone a) après normalisation. Les marches relatives au bore, au carbone et à l'azote sont bien présentes sur les cartes a, b et c, qui correspondent donc bien au composé d'intercalation. Les cartes d) et e) témoignent de zones plus hétérogènes et les spectres associés montrent simultanément un appauvrissement en bore, carbone et azote et un enrichissement en éléments métalliques (calcium et lithium). Ces zones sont donc principalement de l'alliage et ne seront pas prises en compte dans la suite du travail. Les spectres a, b et c présentent des profils similaires et seuls les spectres b et c seront présentés (Figure 111).

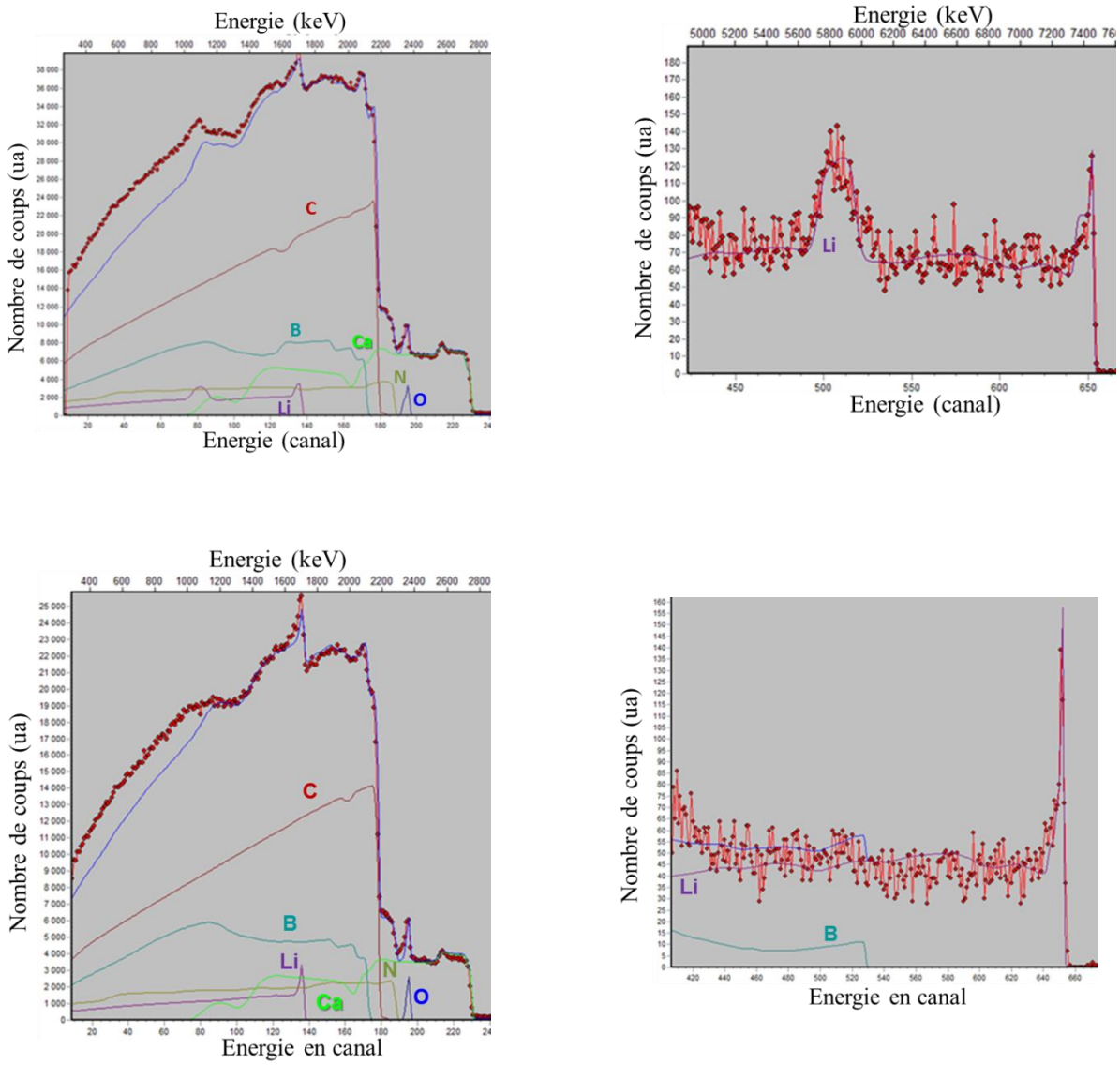


Figure 111 : Spectres des zones b) et c) expérimentaux (rouge) et simulés (bleu) pour l'échantillon de B-C-N intercalé (avec un alliage Ca-Li) associés à la contribution des différents éléments.

Ces deux spectres peuvent être modélisés par plusieurs tranches de composition différente, ce qui pourrait s'expliquer par l'exposition de l'échantillon à l'air lors de son transfert vers la chambre d'analyse. En effet, ces spectres montrent un pic caractéristique de l'interaction entre les protons et l'oxygène. L'échantillon analysé est oxydé en surface, ce qui conduit à une concentration supérieure en lithium pour les premières tranches modélisées en raison de la migration du lithium vers l'oxygène présent en surface. Cependant, la matrice principale est la même dans les deux cas et peut être modélisée à partir de la formule $B_{0,6}C_2N_{0,3}(Ca_{0,4}Li_{0,25})$ qui reste proche de la formule de l'hôte avant intercalation ($B_{0,8}C_2N_{0,4}$), ce qui indique que la méthode de synthèse utilisée n'altère pas les échantillons. Dans le cas de la zone b) il apparaît dans la partie haute énergie du spectre un pic au environ de 5800 keV

qui correspond à un excès de lithium. Celui-ci est associé à un défaut de carbone. Ce phénomène est dû à la présence d'un filon de lithium à une profondeur donnée, déjà observé auparavant dans les échantillons graphite-lithium-calcium [132] et graphite-lithium-europium [133]. La formule de l'insérat $Ca_{0,4}Li_{0,25}$ ne correspond pas à l'unique composé défini $CaLi_2$ du diagramme Ca-Li.

4. Recherche de propriétés supraconductrices

Parmi les quatre composés connus du système graphite-lithium-calcium, deux d'entre eux, CaC_6 et $Li_3Ca_2C_6$ ont révélé des propriétés supraconductrices pour des températures inférieures à 11,5 et 11,15 K respectivement. Bien que la stœchiométrie et le réseau hôte soient différents de ces deux composés, les propriétés supraconductrices de l'échantillon de B-C-N intercalé par l'alliage Li-Ca ont été étudiées.

L'échantillon a été conditionné dans une ampoule de silice, scellée sous une faible pression d'hélium. Les mesures d'aimantation réalisées à l'aide d'un magnétomètre à détection SQUID ne révèlent pas de transition supraconductrice de 300 à 5 K. Ce nouveau composé d'intercalation ne présente pas les mêmes propriétés physiques que les composés d'intercalation du graphite CaC_6 et $Li_3Ca_2C_6$ mais se rapproche plutôt du ternaire $Li_{0,5}Ca_3C_6$.

5. Conclusion

Les essais d'intercalation du calcium par la méthode solide-liquide en milieu alliage fondu à base de lithium dans une autre structure hôte de type graphitique ont montré que cette méthode d'intercalation était transposable aux matériaux de type B-C-N. La matrice hôte n'est pas dégradée par son immersion dans l'alliage réactionnel et un nouveau composé d'intercalation ternaire contenant du lithium et du calcium a été mis en évidence. Cet échantillon « ternaire » semble avoir une réactivité vis-à-vis de l'air et de l'eau semblable à celles des composés du système graphite-lithium-calcium.

La microsonde nucléaire a permis de déterminer la formule chimique $B_{0,8}C_2N_{0,4}$ pour la structure hôte B-C-N. Ces mesures, réalisées pour la première fois par microsonde nucléaire, ont permis de doser simultanément le bore, le carbone et l'azote au cœur de l'échantillon. Elles viennent compléter les données obtenues sur la surface des plaquettes par mesures ESCA réalisées par l'équipe du professeur M. KAWAGUCHI. Cette technique a également permis d'évaluer la quantité de lithium et de calcium intercalés dans l'hôte, en accord avec une composition $B_{0,6}C_2N_{0,3}(Ca_{0,4}Li_{0,25})$. D'autres analyses par faisceau d'ions permettront de déterminer, pour une structure hôte donnée, l'évolution de la quantité de métaux intercalés en fonction du temps de réaction d'intercalation et de la formule de la structure hôte.

Une étude par diffraction des rayons X sur l'échantillon B-C-N avant et après intercalation a été menée. Une distance interplanaire légèrement supérieure à celle du graphite a été déterminée (342 pm). Après intercalation, une augmentation de cette distance interplanaire a été clairement mise en évidence. Cependant, le manque de réflexion 00*l* n'a pas permis de déterminer de façon certaine le stade de ce composé.

Des mesures magnétiques effectuées sur le composé B-C-N intercalé ne révèlent pas de propriétés supraconductrices, contrairement au cas des composés CaC_6 et $Li_3Ca_2C_6$.

Conclusion générale

Ce travail réalisé au sein de l'équipe Matériaux Carbonés de l'Institut Jean Lamour fait suite aux études précédentes concernant l'intercalation de donneurs d'électrons dans le graphite. Ces dernières années, les recherches effectuées au laboratoire sur cette thématique ont majoritairement porté sur l'utilisation du lithium comme vecteur d'intercalation afin de former des composés binaires ou ternaires contenant un alcalino-terreux ou un lanthanoïde et présentant des propriétés supraconductrices ou magnétiques originales. Pour ce faire, la méthode de synthèse par voie solide-liquide en milieu alcalin fondu a été mise en œuvre.

Au cours de ce travail de chimie du solide, de nombreuses réactions d'intercalation ont été effectuées en milieu alliage fondu or-potassium, en faisant varier la composition du mélange réactionnel, la température et la durée de réaction. Cette exploration du diagramme de phases a permis de réaliser pour la première fois avec succès l'intercalation de l'or dans le graphite. Cet élément fortement électronégatif a ainsi pu être intercalé dans le graphite en utilisant la méthode alliage fondu habituellement utilisée pour intercaler des éléments moyennement électronégatifs.

Au cours de ce travail, trois composés d'intercalation ternaires (notés α, β et γ) de premier stade ont été synthétisés avec des distances interplanaires allant de 500 à 1311 pm. De nombreuses techniques complémentaires ont été mises en œuvre afin de déterminer les caractéristiques physico-chimiques et structurales de ces nouveaux composés. La diffraction des rayons X a permis d'étudier l'arrangement structural de ces phases ternaires le long de l'axe $\vec{c}$ ou dans le plan *ab*. L'analyse par faisceau d'ions s'est révélée être une fois encore une technique de choix pour d'une part sonder l'homogénéité des CIG préparés et d'autre part déterminer leur formule chimique. La microscopie électronique associée à diverses techniques spectroscopiques a permis d'approfondir la caractérisation de ces matériaux.

Le composé γ a pu être préparé dans une large gamme de composition d'alliage et de température, et les conditions optimales de son obtention à l'état pur ont été déterminées (alliage K-Au contenant 34% atomique d'or à 440°C pendant 8 jours). Les données radio-cristallographiques collectées ont révélé un composé de premier stade et de très grande distance interplanaire (1311 pm) qui s'explique par une séquence d'empilement pentacouche K-Au-Au-Au-K. La formule chimique $K_{1,3}Au_{1,5}C_4$ a été déterminée parallèlement par analyse par faisceau d'ions, et à partir des données radiocristallographiques complétées par les

mesures de spectroscopie EDX. L'organisation bidimensionnelle du composé γ a montré que l'insérat présentait une maille plane carrée (a = 1192 pm) incommensurable avec celle du graphite. Le caractère pentacouche et incommensurable de cet insérat n'est pas sans rappeler le cas du composé d'intercalation $KTl_{1,5}C_4$ qui présente les mêmes caractéristiques structurales. La dernière information structurale qui a pu être obtenue pour cette phase concerne la séquence d'empilement hôte-insérat, du type AαAαAα, déterminée par la méthode du cristal tournant. Le mécanisme de formation du composé γ a été étudié par des analyses de DRX *ex situ*. Il a été montré l'exceptionnelle réactivité de l'alliage K-Au vis-à-vis du graphite, puisqu'un composé d'intercalation de premier stade est obtenu dès 1 minute de réaction, et que le composé γ se forme après 5 minutes pour être isolé dès 2 heures de réaction. Cette étude a également permis de révéler l'existence d'un autre composé d'intercalation, la phase β, qui s'avère être un intermédiaire réactionnel conduisant finalement au composé γ.

Les études radiocristallographiques réalisées sur cette phase β de premier stade et de distance interplanaire 953 pm, ont permis de déterminer que le feuillet inséré était tricouche, avec une séquence d'empilement K-Au-K qui témoigne également d'analogies structurales entre les systèmes graphite-potassium-or et graphite-potassium-thallium.

Le troisième CIG de ce système est le composé α qui présente une distance interplanaire de 500 pm étonnement courte, et une formule chimique voisine de $KAu_{0,7}C_4$. Les feuillets insérés semblent être constitués de deux monocouches mixtes K-Au, mais l'origine de sa très faible distance interplanaire reste encore à élucider. Une autre particularité de ce composé concerne sa stabilité chimique, puisqu'il a révélé un caractère métastable qui peut être cependant atténué par des traitements de recuit. Enfin, ce composé d'intercalation ne présente pas, de même que la phase γ, de transition supraconductrice entre 2 et 300 K.

De nombreuses réactions restent encore à réaliser afin de poursuivre l'exploration de ce système. En effet, il reste à isoler parfaitement les phases α et β afin de résoudre aussi bien que faire se peut leur organisation structurale. L'analyse plus approfondie de la phase α devrait permettre notamment de mieux appréhender son caractère métastable inédit.

Les premières mesures de spectroscopie EELS associées au modèle structural déterminé semblent montrer que le transfert de charge dans les composés du système graphite-potassium-or pourrait conduire à caractère anionique pour l'or. Cette hypothèse se justifie notamment au regard de la valeur élevée de l'électronégativité de cet élément et pourrait être confirmée par spectroscopie Mössbauer de l'or ^{197}Au.

Un second volet de ce travail a permis, dans le cadre d'une collaboration avec l'équipe du professeur Masayuki KAWAGUCHI de l'université d'Osaka, d'étudier les mécanismes d'intercalation d'alliages métalliques mis au contact de matériaux lamellaires de type B-C-N. La possibilité de transposer la méthode de synthèse solide-liquide en milieu alliage fondu à ces matériaux de structure graphitique a été démontrée. Dans un premier temps, l'analyse par diffraction des rayons X effectuée sur le matériau après immersion dans l'alliage a révélé le déplacement de la réflexion la plus intense, démontrant qu'un phénomène d'intercalation avait bien eu lieu. Toutefois, le faible nombre de réflexions 00*l* observées n'a pas permis d'attribuer de façon certaine un stade à ce nouveau composé d'insertion, dont la nature chimique « ternaire » B-C-N(Ca-Li) a pu être prouvée par analyse par faisceau d'ions. Ces dernières mesures ont permis de déterminer une composition $B_{0,8}C_2N_{0,4}$ pour l'hôte, qui devient $B_{0,6}C_2N_{0,3}(Ca_{0,4}\text{-}Li_{0,25})$ après intercalation, sans détérioration significative de la structure d'accueil. Au cours de ces analyses, il a donc été possible de doser simultanément, en volume, de manière non destructive, et pour la première fois, quatre éléments légers appartenant à la deuxième période. L'exploration des systèmes B-C-N(métal) reste à poursuivre, avec l'espoir d'obtenir de nouveaux matériaux à propriétés spécifiques, dans le domaine du magnétisme, de la supraconductivité ou du stockage de l'énergie.

Annexes

Annexe 1 :

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

Les échantillons analysés au cours de ce travail ont été synthétisés à partir de plaquettes de pyrographite. Ce graphite est fortement orienté, il conduit à des échantillons de CIG dont les cristallites ont des axes $\vec{c}$ parallèles sont orientées de façon aléatoire dans le plan perpendiculaire. Grace à cette particularité texturale, l'échantillon se comporte comme un monocristal selon l'axe $\vec{c}$ et comme une poudre dans le plan perpendiculaire. Cette spécificité permet d'étudier séparément les familles de réflexions 00*l*, *hk*0 *et hkl.*

Ces analyses structurales peuvent être effectuées au laboratoire où nous disposons de trois diffractomètres à anticathode de molybdène (λ = 0,70926 Å) spécialement adaptés à l'étude des composés lamellaires :

- un diffractomètre D8 Advance (Bruker) en configuration (θ,θ) permettant d'enregistrer les réflexions *hk*0 et 00*l* avec un très bon rapport signal sur bruit. Cependant dans cette configuration une très forte diffusion du faisceau incident malgré l'utilisation de montage spécifique conduit à commencer les enregistrements à partir de θ = 2,5°,

- un diffractomètre CGR (Inel) en configuration (θ, 2θ) permet d'enregistrer les réflexions *hk*0 et 00*l*. Cette configuration permet de commencer les enregistrements à θ = 1°, cependant ce diffractomètre conduit à des diffractogrammes plus bruités.

La combinaison de ces deux diffractomètres est donc nécessaire afin d'effectuer une étude complète des échantillons,

- un diffractomètre quatre cercles Apex Duo (Bruker) permet de réaliser des clichés par la méthode du « cristal tournant ».

1. Enregistrement des diffractogrammes 00*l* et *hk*0

Les deux premiers montages permettent les enregistrements des diffractogrammes 00*l* et *hk*0. Le faisceau de rayons X issu de l'anticathode de molybdène traverse un monochromateur à lame de quartz, permettant ainsi de sélectionner uniquement le rayonnement $K_{\alpha 1}$ (λ = 0,70926 Å). L'échantillon est placé sur une tête goniométrique. Pendant l'enregistrement, le porte-échantillon placé sur l'axe goniométrique tourne d'un angle

θ et le compteur tourne simultanément autour de l'axe goniométrique d'un angle 2θ. La source quant à elle reste fixe. Lorsqu'un nœud du réseau réciproque traverse la sphère d'Ewald, la famille de plans (*hkl*) correspondant est en position de diffraction. La distance réticulaire d_{hkl} qui caractérise cette famille de plans est obtenue à l'aide de la loi de Bragg:

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

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

Pour étudier les réflexions 00*l*, il suffit de placer l'échantillon de sorte que son axe $\vec{c}$ coïncide avec la bissectrice de l'angle formé par le compteur et la source (Figure 112). Ainsi, lorsqu'un nœud 00*l* du réseau réciproque traverse la sphère d'Ewald, la réflexion correspondante située à l'angle θ est en position de diffraction et est donc observée. Le diffractogramme 00*l* est alors enregistré en balayant l'ensemble des angles θ.

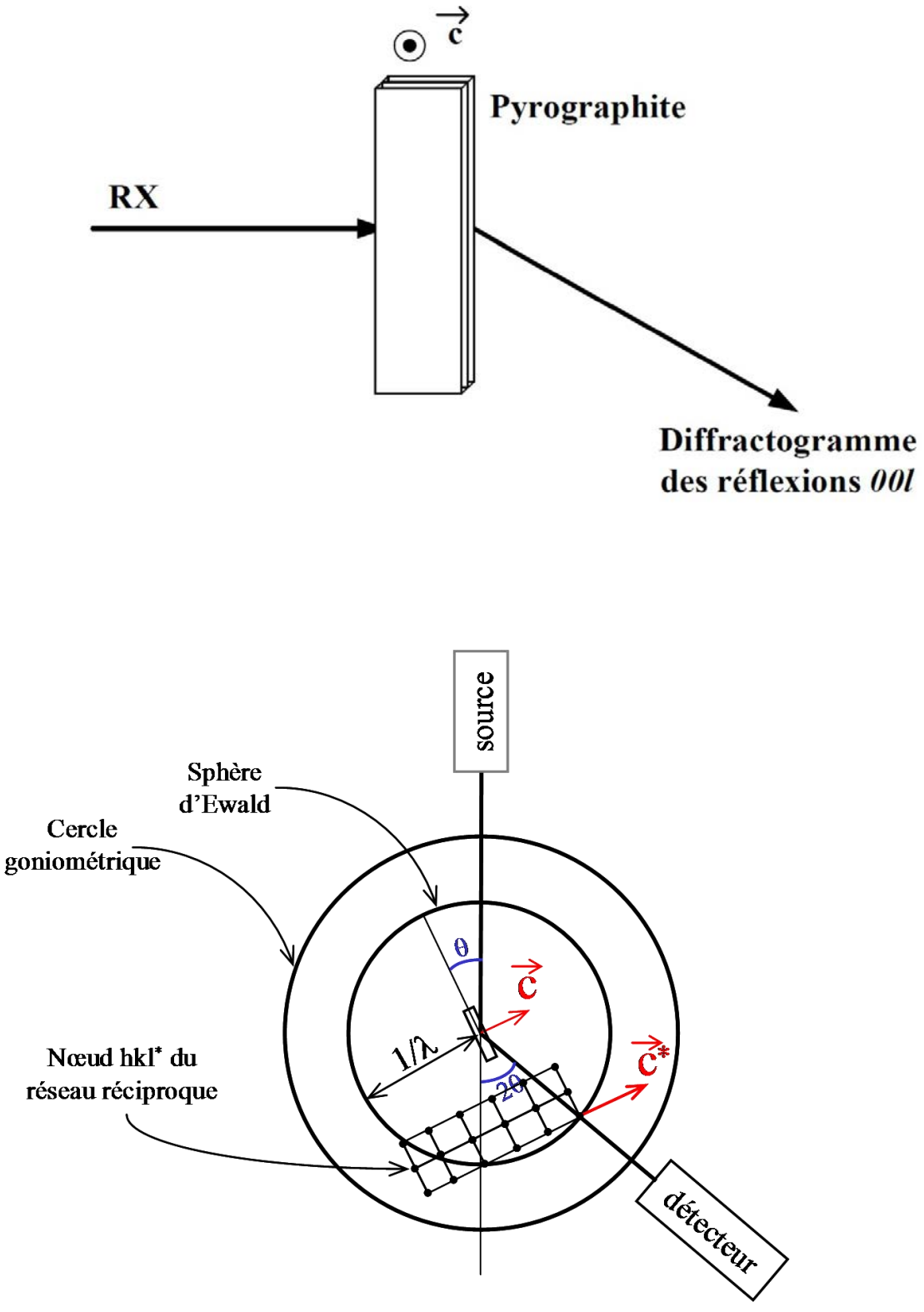


Figure 112: Dispositif employé pour enregistrer le diffractogramme 00*l*.

Le même montage est employé pour enregistrer le diffractogramme *hk*0, moyennant une rotation de l'échantillon de 90° (Figure 113). Dans ce cas, le montage est utilisé en transmission. Comme précédemment, l'enregistrement est effectué en balayant l'ensemble des valeurs de θ. L'étude du diffractogramme *hk*0 apporte des informations concernant l'organisation bidimensionnelle de l'insérat et peut fournir notamment la maille plane du composé.

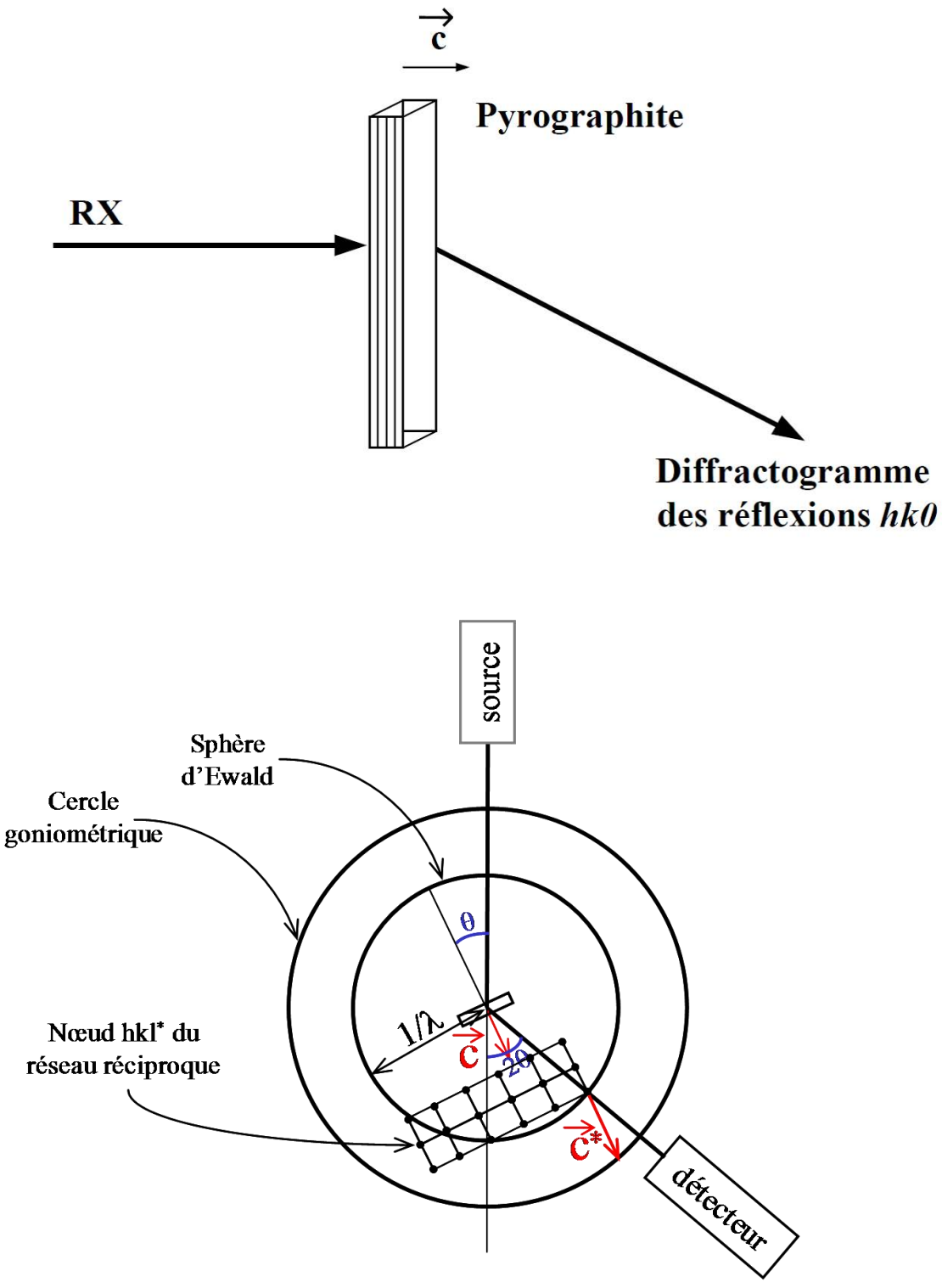


Figure 113: Dispositif permettant d'enregistrer les réflexions *hk*0.

2. La méthode du « cristal tournant »

Cette méthode consiste à placer un échantillon dans le faisceau incident avec l'axe de rotation perpendiculaire au faisceau (Figure 114). De cette façon, en faisant tourner l'échantillon autour de cet axe, les nœuds du réseau réciproque viennent couper la sphère d'Ewald et faire apparaître les taches de diffraction correspondantes sur le film photographique placé à une distance donnée de l'échantillon. Les strates *hk*0 et *hk1* sont aisément identifiables et permettent de déterminer l'ordre le long de l'axe $\vec{c}$, en rapport avec la période d'identité I_c du composé. Selon les cas, la structure cristallographique pourra ou non être totalement résolue.

Pratiquement, le dispositif disponible au laboratoire est un diffractomètre quatre cercles (Apex Duo Bruker) muni d'un détecteur bidimensionnel et d'une micro-source monochromatique de molybdène de longueur d'onde $\lambda = 0{,}70926$ Å (longueur d'onde de la raie $K_{\alpha 1}$ du molybdène). L'emploi d'une telle source se justifie par la nécessité de traverser l'échantillon. Dans le cas d'un monocristal, une rotation autour d'un des axes cristallographiques de l'échantillon est évidemment nécessaire, mais dans le cas particulier des composés d'intercalation du graphite préparés à partir de pyrographite, il suffit en fait de placer l'échantillon de telle sorte que l'axe $\vec{c}$ des cristallites soit perpendiculaire au faisceau incident. En effet, l'ensemble des axes $\vec{c}$ étant parallèles entre eux et les axes $\vec{a}$ et $\vec{b}$ étant distribués aléatoirement dans le plan perpendiculaire, il n'est plus nécessaire de faire tourner l'échantillon car cette distribution particulière remplace la rotation.

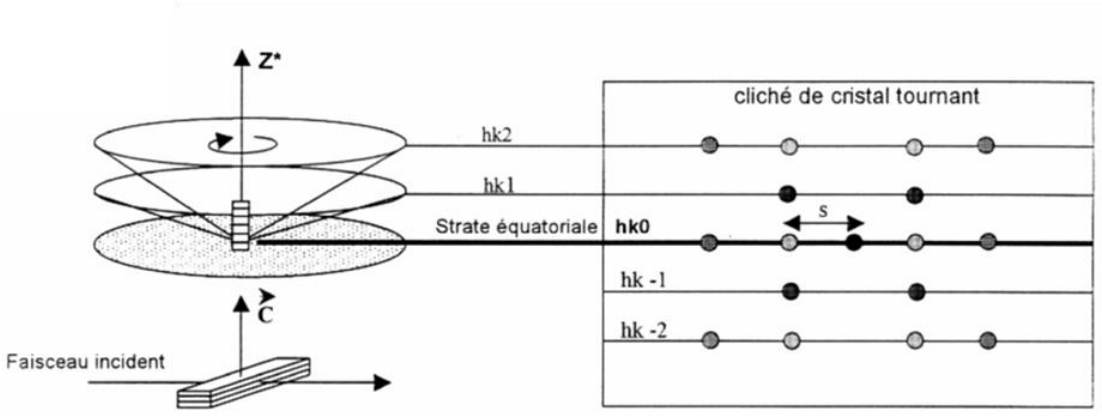


Figure 114: Représentation de la méthode du cristal tournant.

Annexe 2 :

Profil de densité électronique le long de l'axe $\vec{c}$

L'empilement des couches insérées le long de l'axe $\vec{c}$ peut être modélisé à partir de l'étude du diffractogramme de rayons X des réflexions 00*l*. Le diffractogramme nous permet de connaître la période d'identité I_c ainsi que de mesurer les intensités expérimentales diffractées des réflexions 00*l*. Un modèle de répartition des couches atomiques selon l'axe $\vec{c}$ est établi et permet ainsi de calculer des intensités théoriques des réflexions 00*l* qui pourront être comparées avec les intensités expérimentales.

Les intensités sont directement reliées aux facteurs de structure par la relation suivante :

$$I_{00l}=KLp|F_{00l}|^2$$

soit

$$F_{00l}=\sqrt{\frac{I_{00l}}{KLp}}$$

avec: I_{00l} l'intensité de la réflexion 00*l*

F_{00l} son facteur de structure

K un facteur d'échelle (constant pour une étude donnée)

Lp le facteur de Lorentz-polarisation (il dépend de la géométrie du montage expérimental)

Le facteur de structure obtenu à partir des intensités expérimentales des différentes réflexions 00*l* est le facteur de structure normalisé $|F_{00l}^{obs}|$. Le facteur de Lorentz L représente la vitesse de passage du nœud 00*l* à travers la sphère d'Ewald. Pour notre montage, son expression est sous la forme

$$L = \frac{1}{\sin 2\theta}$$

où θ représente l'angle de Bragg.

Pour notre montage, le faisceau passe à travers un monochromateur à lames de quartz. Ceci intervient dans l'expression du facteur de polarisation p :

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

où α est l'angle de réflexion du monochromateur (α = 6°7' soit 6,117°)

Par ailleurs, le facteur de structure F_{00l} est la résultante des ondes diffusées par l'ensemble des atomes de la maille dans la direction 00*l*. Il peut être recalculé à partir de l'expression suivante :

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

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

h, k et l sont les indices de Miller, coordonnées du nœud dans l'espace réciproque.

Dans notre cas, n'étudiant que les réflexions 00*l*, le facteur de structure s'écrit alors :

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

De plus, dans nos modèles, les couches insérées sont déclarées comme étant des couches monoatomiques et réparties de façon symétrique par rapport au centre de l'insérat qui devient centre de symétrie. L'expression du facteur de structure peut donc se simplifier :

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

où z_m représente la coordonnée réduite de la couche considérée, n_m est le nombre d'atomes constituant cette couche et f_m est le facteur de diffusion atomique des atomes correspondants. Le facteur de structure ainsi obtenu est le facteur de structure calculé F_{00l}^{calc}.

L'expression du facteur de diffusion atomique s'exprime sous la forme suivante :

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

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

Les facteurs de structure expérimentaux $|F_{00l}^{obs}|$, obtenus à partir des intensités des réflexions 00*l* du diffractogrammme des rayons X, peuvent être comparés aux facteurs de structure calculés à partir de notre modèle F_{00l}^{calc}. Il reste maintenant à juger de la validité de notre modèle. Les facteurs résiduels sont un bon indicateur de l'affinement du modèle. Ils sont définis par les expressions suivantes :

$$R_F = \frac{\sum \left| |F_{00l}^{obs}| - |F_{00l}^{calc}| \right|}{\sum |F_{00l}^{obs}|}$$

$$R_I = \frac{\sum |I_{00l}^{obs} - I_{00l}^{calc}|}{\sum I_{00l}^{obs}}$$

Il est également possible de tracer le profil de densité électronique le long de l'axe $\vec{c}$ à partir des données expérimentales et de le comparer à celui obtenu à partir du modèle. Cette contribution de densité électronique ρ est la transformée de Fourier du facteur de structure, unidimensionnel dans notre cas :

$$\rho_z = \frac{1}{d_i} \sum F_{00l} \cos(2\pi l_z)$$

où z est la coordonnée réduite d'une couche monoatomique et d_i la distance interplanaire du composé. Dans notre expression, seule la norme $|F_{00l}^{obs}|$ peut être obtenue à partir des intensités des réflexions 00*l*, le signe de F_{00l}^{obs} sera arbitrairement choisi identique à celui de F_{00l}^{calc}.

Afin d'effectuer ces calculs, l'ancien logiciel disponible au laboratoire a été amélioré à l'aide d'Antoine MARION, doctorant au SRSMC, UMR CNRS 7565. Le code du logiciel (en FORTRAN) est le suivant :

```
! v1.0    11/07/2012
! Antoine MARION

program profilDE
implicit none

integer :: i, j, k
double precision :: convtodeg

! Description du systeme
```

```
double precision :: amono, ic
integer :: nplan, nbragg
character(len=100) :: finput, fparm, datasave
character(len=2), dimension(:),  allocatable :: eplan
double precision, dimension(:,:), allocatable :: cplan, molplan
integer, dimension(:), allocatable :: ibragg
double precision, dimension(:), allocatable :: intbragg

! Calculs 1
double precision :: Di, a, b , c, nexp, ncalc, FR
double precision, dimension(:), allocatable :: theta, Lp
double precision, dimension(:,:), allocatable :: fm
double precision, dimension(:), allocatable :: fcalc, fexp, f1exp

! Agitation thermique
integer :: therm
double precision :: bmin, bmax, step, testfr
integer :: nstb, nbcor
double precision, dimension(:), allocatable :: bi
double precision, dimension(:,:), allocatable :: fexpK

! transformee de Fourrier
double precision :: bo, gg
integer :: nptf
double precision :: Eexp, Ecalc
character(len=100) :: output

namelist /input/ amono, ic, nplan, nbragg, fparm, therm, datasave

namelist /agtherm/ bmin, bmax, step

namelist /ftransform/ bo, nptf, output



! Facteur de convertion radians -> degres
convtodeg=180/3.14159265


! Valeurs par defaut

therm=0
nptf=240



write(6,'("Quel est le nom du fichier d''entree ?")')
read(5,*) finput


!!!
```

```
rewind(1)
read(1,nml=ftransform)


close(1)


open(10,file=trim(datasave))

allocate(eplan(nplan)) ! elements des plans
allocate(cplan(nplan,2)) ! variation  cotes des plan (de (.,1) a (.,2)
allocate(molplan(nplan,2)) ! nbr de mol par plan (de (.,1) a (.,2)

allocate(ibragg(nbragg)) ! indices des angles de bragg
allocate(intbragg(nbragg)) ! intensites observees pour les reflexions
allocate(theta(nbragg)) ! intensites observees pour les reflexions

allocate(fm(nplan,nbragg)) ! facteur de diffusion atomique calcules
allocate(fcalc(nbragg)) ! facteurs calcules
allocate(fexp(nbragg)) ! facteurs  observes
allocate(f1exp(nbragg)) ! facteurs  observes

allocate(Lp(nbragg))

!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!
!!!!! Lecture des parametres du systeme
!!!!! Plans, Angles de Bragg ...


write(6,*) "-----------------------------------------------------"
write(6,*) "--- Angles de reflexions "
write(10,*) "-----------------------------------------------------"
write(10,*) "--- Angles de reflexions "


open(1,file=trim(fparm))

  !lecture de la premiere ligne du fichier (commentaire plans)
  read(1,*)
  !lecture des donnees sur les "nplan" plans atomiques
  do i=1,nplan
    read(1,*) eplan(i), cplan(i,1), cplan(i,2), molplan(i,1), molplan(i,2)
  enddo

  !lecture commentaire angles
  read(1,*)

  !lecture des donnees sur les "nbragg" angles et calcul de theta et
Di
  do i=1,nbragg
    read(1,*) ibragg(i), intbragg(i)
    Di=ic/ibragg(i)
    theta(i)=dasin(0.70926/(2*Di))
    write(6,'("Theta <",i1,"> = ", f8.3)') ibragg(i), theta(i)*convtodeg
    write(6,'(" Di <00",i1,"> = ", f8.3)') ibragg(i), Di
    write(10,'("Theta <",i1,"> = ", f8.3)') ibragg(i), theta(i)*convtodeg
    write(10,'(" Di <00",i1,"> = ", f8.3)') ibragg(i), Di
  enddo

close(1)
```

```
!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!
!!!!! Calcul des facteurs de dif. atm.

write(6,*) "-----------------------------------------------------"
write(6,*) "--- Facteurs de diffusion atomique "
write(10,*) "-----------------------------------------------------"
write(10,*) "--- Facteurs de diffusion atomique "

! Initialisation des sommes pour les facteurs de dif. atomique
fm=0.

! boucle sur sur les plans atomiques
do i=1,nplan
open(1,file=trim(eplan(i)))

  ! boucle sur les coef atomiques
  do k=1,4
  read(1,*) a
  read(1,*) b

    ! boucle sur les angles de bragg
    do j=1,nbragg
    fm(i,j)=fm(i,j)+a*exp(-b*(dsin(theta(j)/0.70926)**2))
    enddo
  enddo

  read(1,*) c
  do j=1,nbragg
    fm(i,j)=fm(i,j)+c
    write(6,'("00",i1," F(", a2,") = ", f8.3)') ibragg(j), eplan(i),
fm(i,j)
    write(10,'("00",i1," F(", a2,") = ", f8.3)') ibragg(j), eplan(i),
fm(i,j)
  enddo

close(1)
enddo

!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!
!!!!! Calcul des LP

amono=amono/convtodeg


! boucle sur les amgles de bragg
do i=1,nbragg
Lp(i)=(1/dsin(2*theta(i))) * ((1+ (dcos(2*amono))**2 *
(dcos(2*theta(i)))**2) / (1 + (dcos(2*amono))**2))
write(6,'("Lp <00", i1,"> = ", f8.3)') ibragg(i), Lp(i)
write(10,'("Lp <00", i1,"> = ", f8.3)') ibragg(i), Lp(i)
enddo


!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!
!!!!! Calcul des facteurs observes et calcules

fcalc=0.

! boucle sur les angles de bragg
```

```
do j=1,nbragg
  ! facteur observe
  f1exp(j)=dsqrt(intbragg(j)/Lp(j))
  ! boucle sur les plans
  do i=1,nplan

fcalc(j)=fcalc(j)+molplan(i,1)*fm(i,j)*dcos(2*3.14159265*ibragg(j)*cplan(i,
1)/ic)
  enddo
  fcalc(j)=fcalc(j)*2

  f1exp(j)=sign(f1exp(j),fcalc(j))

  ! definition du facteur de normalisation
  if (j == 1) then
   nexp=abs(f1exp(j))
   ncalc=abs(fcalc(j))
  else
       if (abs(f1exp(j)) > nexp ) then
        nexp=abs(f1exp(j))
       endif
       if (abs(fcalc(j)) > ncalc ) then
        ncalc=abs(fcalc(j))
       endif
  endif
enddo

do i=1,nbragg
  fexp(i)=f1exp(i)*100/nexp
  fcalc(i)=fcalc(i)*100/ncalc
enddo



!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!
!!!!! Calcul de FR

write(6,*) "-------------------------------------------------"
write(6,*) "--- Resultats sans correction thermique "
write(10,*) "-------------------------------------------------"
write(10,*) "--- Resultats sans correction thermique "

a=0.
b=0.

do i=1,nbragg
  a=a+abs(abs(fexp(i))-abs(fcalc(i)))
  b=b+abs(fexp(i))
enddo

FR=100*a/b

write(6,'("FR minimal = ", f8.3, "%")') FR
write(6,'("Pour : les cotes         ", 10f8.3)') (cplan(k,1), k=1,nplan)
write(6,'("     : les stoechimetries", 10f8.3)') (molplan(k,1), k=1,nplan)
write(10,'("FR minimal = ", f8.3, "%")') FR
write(10,'("Pour : les cotes         ", 10f8.3)') (cplan(k,1), k=1,nplan)
write(10,'("     : les stoechimetries", 10f8.3)') (molplan(k,1), k=1,nplan)

write(6,*) "001     Fact. observes     Fact. calcules"
write(10,*) "001     Fact. observes     Fact. calcules"
```

```
do i=1,nbragg
  write(6,'(i3, f19.3, f19.3)') ibragg(i), fexp(i), fcalc(i)
  write(10,'(i3, f19.3, f19.3)') ibragg(i), fexp(i), fcalc(i)
enddo



!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!
!!!!! Correction des fexp pour tenir compte de l'agitation thermique

testfr=FR
nbcor=1


if ( therm == 1 ) then

write(6,*) "-----------------------------------------------------"
write(6,*) "--- Correction (agitation thermique) "
write(10,*) "-----------------------------------------------------"
write(10,*) "--- Correction (agitation thermique) "

 ! Nombre de pas entre bmin et bmax
 nstb=int((bmax-bmin)/step)+1

 allocate(bi(nstb))
 allocate(fexpK(nstb,nbragg))
 do i=1,nstb
   bi(i)=bmin+(i-1)*step
   do j=1,nbragg
   c=bi(i)*(dsin(theta(j))/0.70926)**2
    fexpK(i,j)= f1exp(j)*exp(c)

    ! definition du facteur de normalisation
    if (j == 1) then
     nexp=abs(fexpK(i,j))
    else
         if (abs(fexpK(i,j)) > nexp ) then
          nexp=abs(fexpK(i,j))
         endif
    endif
    enddo

do j=1,nbragg
  fexpK(i,j)=fexpK(i,j)*100/nexp
enddo


   a=0.
   b=0.
do j=1,nbragg
  a=a+abs(abs(fexpK(i,j))-abs(fcalc(j)))
  b=b+abs(fexpK(i,j))
enddo


FR=100*a/b

if ( FR < testfr ) then
 testfr=FR
 nbcor=i
```

```
endif


write(6,'("Pour B = ", f8.3, " FR minimal = ", f8.3, " %")') bi(i), FR
write(10,'("Pour B = ", f8.3, " FR minimal = ", f8.3, " %")') bi(i), FR

! do j=1,nbragg
! write(6,*) fexpK(i,j)
! enddo

enddo

write(6,'("La meilleur correction est obtenue pour")')
write(6,'("B = ", f8.3, " FR minimal = ", f8.3, " %")') bi(nbcor), testfr
write(10,'("La meilleur correction est obtenue pour")')
write(10,'("B = ", f8.3, " FR minimal = ", f8.3, " %")') bi(nbcor), testfr

do i=1,nbragg
  fexp(i)=fexpK(nbcor,i)
enddo

write(6,*) "--- Valeurs finales"
write(6,*) "001     Fact. observes     Fact. calcules"
write(10,*) "--- Valeurs finales"
write(10,*) "001     Fact. observes     Fact. calcules"

do i=1,nbragg
  write(6,'(i3, f19.3, f19.3)') ibragg(i), fexp(i), fcalc(i)
  write(10,'(i3, f19.3, f19.3)') ibragg(i), fexp(i), fcalc(i)
enddo


 deallocate(bi)
 deallocate(fexpK)
endif

!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!
!!!!! Transformee de Fourrier


open(1,file=trim(output))

do i=0,nptf

  a=2*bo*(i*1.d0/nptf*1.d0-0.5)


  Eexp=0.
  Ecalc=0.

  do j=1,nbragg
    b=dcos(2*3.14159265*j*a/ic)
    Eexp= Eexp+fexp(j)*b
    Ecalc= Ecalc+fcalc(j)*b
  enddo



  gg=(i*1.d0-nptf*1.d0/2.d0)*bo/(nptf*1.d0/2.d0)

  write(1,'(3f15.4)') gg, Eexp, Ecalc
```

```
enddo
close(1)

close(10)

deallocate(eplan)
deallocate(cplan)
deallocate(molplan)
deallocate(ibragg)
deallocate(intbragg)
deallocate(theta)
deallocate(fm)
deallocate(fcalc)
deallocate(fexp)
deallocate(Lp)

end program profilDE
```

Annexe 3 :

Reconstruction de la maille (3x1) commensurable avec le graphite

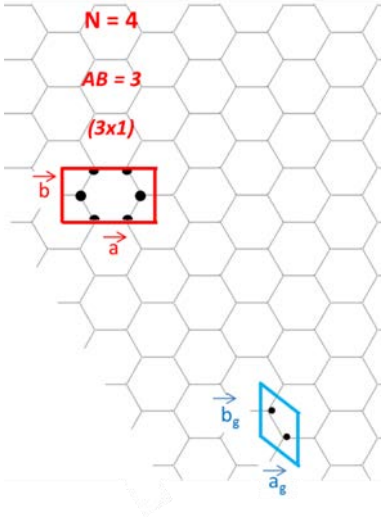


Figure 115 : Représentation de la maille (3×1) rectangulaire.

La maille (3×1) rectangulaire représentée figure 115 contient 4 atomes de carbone.

$$N = 4$$

$$A = 1$$

$$B = 3$$

A et B s'expriment en fonction de u,v,w,z.

D'après (13) et (14),

$$a = a_g \sqrt{(u^2 + v^2 - uv)} = a_g \sqrt{A} \qquad (13)$$

$$b = b_g \sqrt{(w^2 + z^2 - wz)} = a_g \sqrt{B} \qquad (14)$$

$$A = u^2 + v^2 - uv = 3 \text{ et } B = w^2 + z^2 - wz = 1$$

$$\text{Soit } A = 3 \text{ pour } u = 2 \text{ et } v = 1$$

$$\text{Et } B = 1 \text{ pour } w = 0 \text{ et } z = 1$$

Ainsi les paramètres de la maille (3×1) peuvent être exprimés en fonction des paramètres de la maille du graphite d'après (6) et (7).

$$\vec{a} = u\vec{a_g} + v\vec{b_g} \qquad (6)$$

$$\vec{b} = w\overrightarrow{a_g} + z\overrightarrow{b_g} \quad (7)$$

Soit

$$\vec{a} = \overrightarrow{2a_g} + \overrightarrow{b_g}$$

$$\vec{b} = \overrightarrow{b_g}$$

La reconstruction de cette maille est schématisée figure 116.

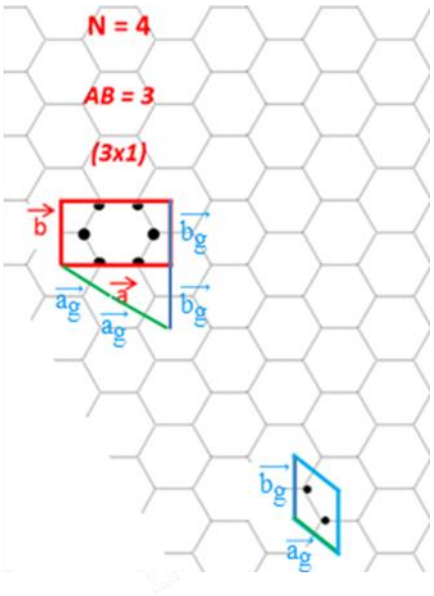


Figure 116 : Reconstruction de la maille (3×1).

De même pour N = 8 atomes de carbone, il existe 2 mailles rectangulaires possibles (1×12) et (3×4). La reconstruction de la maille (1×12) est schématisée figure 117.
Pour la maille (1×12),

$$A = u^2 + v^2 - uv = 12 \text{ et } B = w^2 + z^2 - wz = 1$$

$$A = 12 \text{ donc } u = 4 \text{ et } v = 2$$

$$B = 1 \text{ donc } w = 0 \text{ et } z = 1$$

Soit

$$\vec{a} = \overrightarrow{4a_g} + \overrightarrow{2b_g}$$

$$\vec{b} = \overrightarrow{b_g}$$

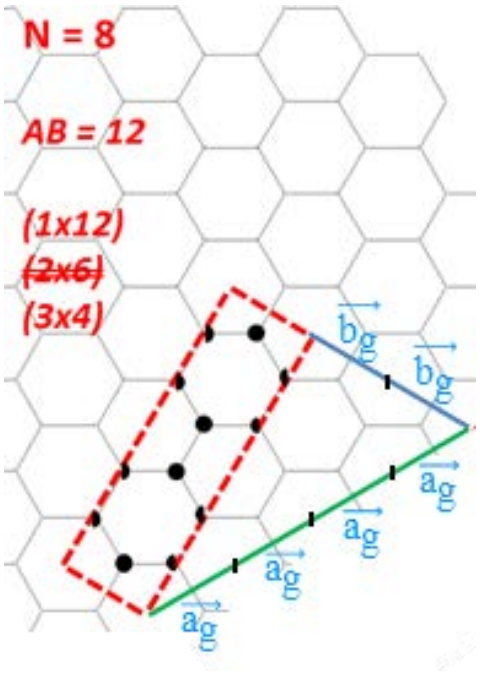


Figure 117 : Reconstruction de la maille (1×12).

Annexe 4 :

Détermination des mailles commensurables avec le graphite à partir de la formule chimique du composé γ

Les mailles commensurables possibles en C_4, C_6, C_{12}, C_{18} et C_{24} ont toutes été déterminées à l'aide de la méthode décrite au début du chapitre 4 et sont répertoriées dans le tableau 18. Cependant, aucune de ces mailles ne permet d'indexer les clichés de cristal tournant obtenus pour le composé γ.

Tableau 18 : Mailles commensurables avec le graphite pour N atomes de carbone.

N	hexagonales	rectangulaires	obliques	nombre de mailles
4	/	(1×3)	(1×4)	2
6	(3×3)	/	(1×7)	2
12	/	(1×27), (3×9)	(4×7)	3
18	(9×9)	/	(1×61), (1×63), (7×9), (1×73), (1×81)	6
24	(12×12)	(1×108), (3×36), (4×27), (9×12)	(9×12), (9×13), (7×16), (4×28)	9

Références bibliographiques

[1] A. W. Hull, *New method of X-ray crystal analysis*, Phys. Rev. **10** (1917) 661-696.

[2] H. Lipson, A. R. Stokes, *The structure of graphite*, Proc. Roy. Soc. **181** (1942) 101-105.

[3] H. Gasparoux, *Modification des propriétés magnétiques du graphite par création de séquences rhomboédriques*, Carbon **5** (1967) 441-451.

[4] C. Mauguin, *Structure du graphite*, Bull. Soc. Fr. Min. **49** (1926) 32-61.

[5] L. Pietronero, S. Strässler, *Electron-phonon coupling in graphite intercalation compounds*, Phys. Rev. Lett. **47** (1981) 593-596.

[6] N. Daumas, A. Hérold, *Sur les relations entre la notion de stade et les mécanismes réactionnels dans les composés d'insertion du graphite*, C. R. Acad. Sc. **268** (1969) 373-379.

[7] K. Fredenhagen, G. Cadenbach, *Die Bindung von Kalium durch Kohlenstoff*, Z. Anorg Allg. Chem. **158** (1926) 249-263.

[8] A. Schleede, M. Wellmann, *Über die Struktur der Einwirkungsprodukte von Alkalimetallen auf Graphit*, Z. Physikal Chem. **18** (1932) 1-28.

[9] P. Lagrange, D. Guérard, A. Hérold, *Sur la structure de KC_8*, Ann. Chim. Fr. **3** (1978) 143-159.

[10] P. Lagrange, S. Cahen, N. Emery, C. Hérold, H. Rida, J-F. Marêché, G. Lamura, *Polysynthetic nature of stage-one graphite-metal intercalation compounds prepared from graphite single crystals*, Phys. Rev. B **81** (2010) 1554251-1554256.

[11] W. Rüdorff, E. Schulze, *Compounds of graphite and alkali metals*, Z. Anorg. Allg. Chem. **277** (1954) 156-171.

[12] P. Lagrange, D. Guérard, M. El Makrini, A. Hérold, *Examen radiocristallographique du composé d'insertion de premier stade RbC_8*, C. R. Acad. Sc. Paris **287** (1978) 179-182.

[13] D. Guérard, P. Lagrange, M. El Makrini, A. Hérold*, Etude structurale du graphiture I de césium*, Carbon **16** (1978) 285-290.

[14] J. E. Fischer, H. J. Kim, *Staging transitions at constant concentration in intercalated graphite*, Synth. Met. **12** (1985) 137-142.

[15] V. A. Nalimova, V. V. Avdeev, K. N. Semenenko, *New alkali metal-graphite intercalation compounds at high pressures*, Mat. Sc. Forum **91-93** (1992) 11-16.

[16] V. A. Nalimova, S. N. Chepurko, V. V. Avdeev, K. N. Semenenko, *Intercalation in the graphite-rubidium system under high pressure,* Synth. Met. **40** (1991) 267-273.

[17] R. C. Asher, S. A. Wilson, *Lamellar compounds with sodium and graphite*, Nature **181** (1958) 409-410.

[18] A. Métrot, D. Guérard, D. Billaud, A. Hérold, *New results about the sodium-graphite system*, Synth. Met. **1** (1979/80) 363-369.

[19] A. Hérold, *Recherches sur les composés d'insertion du graphite*, Bull. Soc. Chim. Fr **18**7 (1955) 999-1012.

[20] V. A. Nalimova, D. Guérard, M. Lelaurain, O. V. Fateev, *X-ray investigation of highly saturated Li-graphite intercalation compound*, Carbon **33** (1995) 177-181.

[21] R. Janot, J. Conard, D. Guérard, *Ball milling : new route for the synthesis of superdense lithium GICs*, Carbon **39**(12) (2001) 1931-1934.

[22] D. Guérard, M. Chaabouni, P. Lagrange, M. El Makrini, A. Hérold, *Insertion de métaux alcalino-terreux dans le graphite*, Carbon **18** (1980) 257-264.

[23] D. Guérard, A. Hérold, *Insertion de lanthanides dans le graphite*, C. R. Acad. Sc. Paris **281** (1975) 929-931.

[24] M. El Makrini, D. Guérard, P. Lagrange, A. Hérold, *Intercalation of rare earth metals in graphite*, Physica **99B** (1980) 481-495.

[25] R. Hagiwara, M. Ito, Y. Ito*, Graphite intercalation compounds of lanthanides metals prepared in molten chlorides,* Carbon **34** (1996) 1591-1593.

[26] S. Pruvost, Thèse, *Sur l'intercalation dans le graphite des alliages lithium-calcium* (2003), Université Henri Poincaré, Nancy, 202 pp.

[27] N. Emery, Thèse, *Sur l'intercalation dans le graphite des alcalino-terreux et de l'europium en présence du lithium* (2007), Université Henri Poincaré, Nancy, 170 pp.

[28] H. Rida, Thèse, *Nouvelles données sur les systèmes graphite-lithium-europium et graphite-lithium-calcium* (2011), Nancy-Université, 199 pp.

[29] N. Emery, C. Hérold, P. Lagrange, *The synthesis of binary metal-graphite intercalation compounds using molten lithium alloys*, Carbon **46** (2008) 72-75.

[30] D. Billaud, A. Hérold, *Recherches sur l'insertion simultanée de deux métaux alcalins lourds dans les carbones I. Stœchiométrie et équilibres dans le système ternaire graphite-potassium-rubidium*, Bull. Soc. Chim. Fr. **1**(18) (1972) 103-107.

[31] D. Billaud, D. Balesdent, A. Hérold, *Recherches sur l'insertion simultanée de deux métaux alcalins lourds dans les carbones II. Données expérimentales sur les systèmes graphite-rubidium-césium et graphite-potassium-césium. Etude thermodynamique des systèmes formés par le graphite et deux métaux alcalins. Effet isotopique dans le système graphite-rubidium*, Bull. Soc. Chim. Fr. **11**(471) (1974) 2402-2406.

[32] A. Hérold, D. Billaud, D. Guérad, P. Lagrange, *Action compétitive de deux métaux alcalins sur le graphite*, Mat. Sci. Eng. **31** (1977) 25-28.

[33] S. Pruvost, C. Hérold, A. Hérold, P. Lagrange*, On the great difficulty of intercalating lithium with a second element into graphite*, Carbon **41** (2003) 1281-1289.

[34] S. Pruvost, C. Hérold, A. Hérold, P. Lagrange, *Co-intercalation into graphite of lithium and sodium with an alkaline earth metal*, Carbon **42** (2004) 1825-1831.

[35] S. Pruvost, C. Hérold, A. Hérold, P. Lagrange, *Structural study of novel graphite-lithium-calcium intercalation compounds*, Eur. J. Inorg. Chem. **8** (2004) 1661-1667.

[36] N. Emery, C. Hérold, C. Bellouard, P. Delcroix, J-F. Marêché, P. Lagrange, *Synthesis and caracterisation of a novel europium-based graphite intercalation compound*, J. Solid State Chem. **181** (2008) 2924-2929.

[37] T. E. Weller, M. Ellerby, S. S. Saxena, R. P. Smith, N. T. Skipper, *Superconductivity in the intercalated graphite compounds C_6Yb and C_6Ca*, Nat. Phys. **1** (2005) 39-41.

[38] M. Fauchard, mémoire de master, *Sur l'intercalation de lanthanoïdes dans le graphite* (2011), Université de Lorraine, Nancy, 33 pp.

[39] C. Hérold, P. Lagrange, *Composés d'intercalation du graphite : des binaires aux ternaires*, C. R. Chimie **6** (2003) 457-465.

[40] C. Hérold, A. Hérold, P. Lagrange, *Ternary graphite intercalation compounds associating an alkali metal and an electronegative element or radical*, Sol. State. Sciences **6** (2004) 125-128.

[41] M. El Gadi, C. Hérold, P. Lagrange, *Synthesis of new graphite-potassium compounds containing double layers of intercalated metal*, C. R. Acad. Sc. Paris **316** (1993) 763-769.

[42] V. Z. Mordkovich, Y. Ohki, S. Yoshimura, S. Hino, T. Yamashita, T. Enoki, *Potassium-oxygen graphite intercalation compounds,* Synth. Met. **68** (1994) 79-83.

[43] V. Z. Mordkovich, M. Baxendale, Y. Ohki, S. Yoshimura, T. Yamashita, T. Enoki, *New graphite intercalation compounds with heavy alkali metal superoxides*, J. Phys. Chem. Solids **57** (1996) 821-825.

[44] F. Goutfer-Wurmser, Thèse, *Sur l'intercalation dans le graphite du potassium associé au soufre et au sélénium* (1998), Université Henri Poincaré, Nancy, 187 pp.

[45] M. El Gadi, A. Hérold, C. Hérold, J-F. Marêché, P. Lagrange, *Intercalation dans le graphite du sodium associé à des ions peroxyde*, J. Solid State Chem. **131** (1997) 282-289.

[46] A. Hérold, M. Lelaurain, J-F. Marêché, *Graphite intercalation compounds containing sodium or potassium ions associated with hydroxide ions*, C. R. Acad. Sc. **312**(4) (1991) 361-365.

[47] A. Hérold, J-F. Marêché, M. Lelaurain, *Intercalation of sodium with its halides into graphite*, Carbon **38** (2000) 1955-1963.

[48] C. Hérold, F. Goutfer-Wurmser, J-F. Marêché, P. Lagrange, *New graphite intercalation compounds: the potassium pnictographitides*, Mol. Cryst. Liq. Cryst. **310** (1998) 57-62.

[49] P. Lagrange, *Overview on the chemistry of intercalation into graphite binary metallic alloys,* Chemical Physics of Intercalation II, (P. Bernier et al., Plenum Press New-York), **305** (1993) 303-310.

[50] M. El Makrini, P. Lagrange, D. Guérard, A. Hérold, *L'insertion dans le graphite des amalgames de potassium et de rubidium*, Carbon **18** (1980) 211-216.

[51] B. Outti, Thèse, *Nouvelles études sur les systèmes ternaires graphite-alcalin-mercure et graphite-alcalin-thallium* (1993), Université de Nancy 1, 177 pp.

[52] P. Lagrange, M. El Makrini, A. Hérold, *Structure cristalline du mercurographiture* $KHgC_4$, Rev. Chim. Miner. **20** (1983) 229-246.

[53] B. Outti, J. Clément, C. Hérold, P. Lagrange, *Recent data concerning the intercalation of thallium alloys into graphite*, Mol. Cryst. Liq. Cryst **244** (1994) 281-286.

[54] R. A. Wachnik, L. A. Pendrys, F. L. Vogel, P. Lagrange, *Superconductivity of graphite intercalated with thallium alloys*, Solid State Commun. **43**(1) (1982) 5-8.

[55] N. B. Hannay, T. H. Geballe, B. T. Matthias, K. Andres, P. Schmidt, D. Macnair, *Superconductivity in graphitic compounds*, Phys. Rev. Lett. **14**(7) (1965) 225-226.

[56] T. Enoki, M. Suzuki, M. Endo, *Graphite intercalation compounds and applications*, Oxford University Press: New York, (2003) 456 pp.

[57] M. Haruta, K. Saika, T. Kobayashi, S. Tsubota, Y. Nakahara, *Preparation and catalytic properties of gold finely dispersed on beryllium oxide*, Chemistry Express **3**(3) (1988) 159-162.

[58] H. Knosp, M. Nawaz, M. Stumke, *Dental gold alloys. Composition, properties, and applications,* Gold Bull. **14**(2) (1981) 57-64.

[59] N. Li, P. Zhao, D. Astruc, *Anisotropic Gold Nanoparticles: Synthesis, Properties, Applications, and Toxicity,* Angew. Chem. Int. Edit. **53**(7) (2014) 1756-1789.

[60] P. K. Jain, *Gold Nanoparticles for Physics, Chemistry, and Biology*, Angew. Chem. Int. Edit. **53**(5) (2014) 1197.

[61] M. Jansen, *The chemistry of gold as an anion*, Chem. Soc. Rev. **37**(9) (2008) 1826-1835.

[62] C. Koenig, N. E. Christensen, J. Kollar, *Electronic properties of alkali-metal-gold compounds*, Phys. Rev. B **29**(12) (1984) 6481-6488.

[63] A. Hasegawa, M. Watabe, *Electronic structure of CsAu*, J. Phys. F: Metal Phys **7**(1) (1977) 75-86.

[64] R. E. Watson, M. Weinert, *Charge transfer in gold-alkali-metal systems*, Phys. Rev. B **49**(11) (1994) 7148-7154.

[65] W. E. Spicer, A. H. Sommer, J. G. White, *Semiconducting properties of cesium auride,* Phys. Rev. **115** (1959) 57-62.

[66] B. Premlal, M. Cranney, F. Vonau, D. Audel, D. Casterman, M. M. DeSouza, L. Simon, *Surface intercalation of gold underneath a graphene monolayer on SiC(0001) studied by scanning tunneling microscopy and spectroscopy*, Appl. Phys. Lett. **94**(26) (2009) 2631151-2631153.

[67] R. C. Croft, *New molecular compounds of the layer lattice type. I. New molecular compounds of graphite,* Australian J. Chem. **9** (1956) 184-193.

[68] R. Vangelisti, Thèse, *Recherches sur les systèmes graphite-or-chlorure et graphite-chrome-chlore* (1976), Université Henri Poincaré, Nancy, 164 pp.

[69] R. Juza, P. Jonck, A. Schneckenbecher, *Magnetochemical investigations of sorption reactions. XI. Formation and properties of chlorographite,* Z. Anorg. Allg. Chem. **292** (1957) 34-45.

[70] R. Vangelisti, A. Hérold, *Observations macroscopiques et microscopiques des produits d'insertion du graphite avec le trichlorure d'or*, Carbon **15** (1977) 327-333.

[71] C. Balestreri, R. Vangelisti, J. Melin, A. Hérold, *Etude exploratoire concernant l'insertion des bromures et des iodures métalliques dans le graphite*, C. R. Acad. Sc. Paris **279** (1974) 279-280.

[72] W. Rüdorff, H. Schulz, *The intercalation of iron(III) chloride in the crystal lattice of graphite*, Z. Anorg. Allg. Chem. **245** (1940) 121-156.

[73] E. Stumpp, *The intercalation of metal chlorides and bromides into graphite*, Mat. Sci. Eng. **31** (1977) 53-59.

[74] E. Stumpp, F. Werner, *Graphite intercalation compounds with chlorides of manganese, nickel, and zinc*, Carbon **4**(4) (1966) 538.

[75] Y. N. Novikov, V. A. Postnikov, Y. V. Salyn, V. I. Nefedov, M. E. Vol'pin, *Laminar compounds of graphite with palladium(II) chloride*, Izvestiya Akademii Nauk SSSR, Seriya Khimicheskaya **7** (1973) 1689.

[76] A. Boeck, W. Rüdorff, *Graphite hexachloroplatinate(IV) and platinum(IV) chloride graphite. Conversion of a graphite salt into a metal chloride-graphite compound*, Z. Anorg. Allg. Chem. **392**(3) (1972) 236-240.

[77] W. Rüdorff, E. Stumpp, W. Spriessler, F. W. Siecke, *Reactions of graphite with metal chlorides*, Angew. Chem. **75** (1963) 130-136.

[78] R. Vangelisti, A. Hérold, *Graphite-gold trichloride compounds*, C. R. Acad. Sc. Paris **276**(13) (1973) 1109-1110.

[79] W. Rüdorff, R. Zeller, *Aluminum chloride graphite intercalation compounds*, Z. Anorg. Allg. Chem. **279** (1955) 182-193.

[80] R. Niess, Dissertation, Tech. Univ. Clausthal, 1976.

[81] H. Stahl, *Iron-bromide-graphite system*, Z. Anorg. Allg. Chem. **428**(1) (1977) 269-276.

[82] T. Sasa, Y. Takahashi, T. Mukaibo, *Ternary lamellar compounds of graphite with aluminum bromide and bromine*, B. Chem. Soc. Jpn. **45**(8) (1972) 2250-2254.

[83] A. D. Pelton, *The gold-potassium system*, Bull. Alloy Phase Diagrams **7**(1) *(*1986) 23-25.

[84] H. Okamoto, T. B. Massalski, *Phase Diagrams of Binary Gold Alloys* (1987) 343 pp.

[85] K. J. Range, F. Rau, U. Klement, *Potassium digold, KAu_2*, Acta Cryst. **C44** (1988) 1485-1486.

[86] U. Zachwieja, *Einkristallzuchtund und strukturverfeinerung von KAu_5 und $RbAu_5$*, J. Alloy. Compd. **196** (1993) 187-190.

[87] P. Krieger-Beck, A. Brodbeck, J. Strahle, *Synthesis and structure of K_2Au_3, a new phase in the system potassium-gold*, Z. Naturforsh. B **44** (1989) 237-239.

[88] R. Batchelor, T. Birchall, R. Burns, *Gold-197 Moessbauer analysis of alkali-metal-gold intermetallics and (2,2,2-crypt-M+)Au- compounds: existence of Au- in the solid state,* Inorganic Chemistry **25**(12) (1986) 2009-2015.

[89] C. Hérold, J-F. Marêché, P. Lagrange, *On the role of dihydrogen in the co-intercalation reactions into graphite of potassium and chalcogen*, Carbon **40** (2002) 1211-1215.

[90] A. D. Pelton, *The gold-lithium system*, Bull. Alloy Phase Diagrams **7**(3) (1986) 228-231.

[91] J. R. Tesmer, M. A. Nastasi, *Handbook of modern ion beam materials analysis*, Materials Research Society, (1995) 704 pp.

[92] A. F. Gurbich, *Evaluation of non-Rutherford proton elastic scattering cross section for oxygen*, Nucl. Instrum. Methods B **129**(3) (1997) 311-316.

[93] L. Daudin, H. Khodja, J-P. Gallien, *Development of ''position–charge–time'' tagged spectrometry for ion beam microanalysis*, Nucl. Instrum. Methods B **210** (2003) 153-158.

[94] M. Mayer. SIMNRA, *a simulation program for the analysis of NRA, RBS and ERDA*, Extended 15th International Conference on the Application of Accelerators in Research and Industry : J.L. Dugan and I.L. Morgan, American Institute of Physics Conference Proceedings **475** (1999) 541.

[95] M. Mayer. *SIMNRA user's guide*, Max Planck-Institut für Plasmaphysik, Garching bei Muenchen, Germany IPP **9/113** (1997) 1-62.

[96] R. Amirikas, D. N. Jamieson, S. P. Dooley, *Measurement of (p,p) elastic cross-sections for carbon, oxygen and silicon in the energy range 1.0-3.5 MeV*, Nucl. Instrum. Methods B **77**(1-4) (1993) 110-116.

[97] R. J. De Meijer, A. A. Sieders, H. A. A. Landman, G. De Roos, *Proton induced resonance reactions on potassium-39,* Nucl. Phys. A **155** (1970) 109-128.

[98] B. Rousseau, H. Estrade-Szwarckopf, *Photoelectron core level spectroscopy study of K- and Rb-graphite intercalation compounds – II. Clean surface study,* Solid State Commun. **85**(9) (1993) 793-797.

[99] A. Setton, R. Setton, *A complete list of the lattices of first-stage epitaxic graphite derivatives XC_n (for $n \leq 24$)*, Synthetic Met. **4**(1) (1981) 59-64.

[100] J. S. Kasper, K. Lonsdale, *International tables for x-ray crystallography*, Volume **2** *Mathematical tables,* (1972) 113-115.

[101] E. McRae, V. Polo, R. Vangelisti, M. Lelaurain, *Heterocomplex-based graphite lamellar compounds: $C_{22}CuAl_2Cl_{8.5}$ and $C_{10}Cd_{0.2}AlCl_{3.7}$: intercalation pathway, structure and transport,* Carbon **34**(1) (1996) 101-107.

[102] D. Guérard, A. Hérold, *Intercalation of lithium into graphite and other carbons*, Carbon **13**(4) (1975) 337-345.

[103] P. Lagrange, D. Guérard, A. Hérold, *Structure of the compound potassium carbide (KC_8),* Ann. Chim. **3**(2) (1978) 143-159.

[104] C. Hérold, M. El Gadi, J-F. Marêché, P. Lagrange, *KC_4, a new graphite intercalation compound*, Mol. Cryst. Liq. Cryst. **244**(1) (1994) 41-46.

[105] S. Karagozoski, rapport de DEA, *Chimie du carbone et supraconductivité-étude des composés Rb_2CsC_{60} et $KTl_{1,5}C_4$,* (1996), Université Henri Poincaré, Nancy, 55 pp.

[106] R. A. Wachnik, L. A. Pendrys, F. L. Vogel, P. Lagrange, *Superconductivity of graphite intercalated with thallium alloys*, Solid State Commun. **43**(1) (1982) 5-8.

[107] N. Emery, C. Hérold, M. d'Astuto, V. Garcia, Ch. Bellin, J-F. Marêché, P. Lagrange, G. Loupias, *Superconductivity of bulk CaC_6*, Phys. Rev. Lett. **95**(8) (2005) 0870031-0870034.

[108] N. Emery, C. Hérold, J-F. Marêché, C. Bellouard, G. Loupias, P. Lagrange, *Superconductivity in $Li_3Ca_2C_6$ intercalated graphite*, J. Solid State Chem. **179**(4) (2006) 1289-1292.

[109] A. Marchand, *Electronic properties of doped carbons*, Chem. Phys. Carbon **7** (1971) 155-191.

[110] X. W. Zhang, H. G. Boyen, H. Yin, P. Ziemann, F. Banhart, *Microstructure of the intermediate turbostratic boron nitride layer,* Diam. Relat. Mater. **14**(9) (2005) 1474-1481.

[111] R. M. Wentzcovitch, M. L. Cohen, S. G. Louie, *Comparative study of the density of states of graphite and boron carbide (BC_3),* Phys. Lett. A **131** (1988) 457-460.

[112] D. M. Teter, R. J. Hemley, *Low-compressibility carbon nitrides*, Science (Washington, D. C.) **271**(5245) (1996) 53-55.

[113] A. Thomas, A. Fischer, F. Goettmann, M. Antonietti, J-O. Müller, R. Schölgl, J. M. Carlsson, *Graphitic carbon nitride materials: variation of structure and morphology and their use as metal-free catalyts*, J. Mater. Chem. **18** (2008) 4893-4908.

[114] G. Demazeau, chapitre 13 dans P. Bernier, S. Lefrant, *Le carbone dans tous ses états,* Gordon and Breach Science Publishers, Londres, (1997) 481-515.

[115] P. Kroll, R. Hoffmann, *Theoretical tracing of a novel route from molecular precursors through polymers to dense, hard C_3N_4 solids*, J. Am. Chem. Soc. **121**(19) (1999) 4696-4703.

[116] C. Niu, Y. Z. Lu, C. M. Lieber, *Experimental realization of the covalent solid carbon nitride*, Sciences **261**(5119) (1993) 334-337.

[117] Y. K. Yap, *Boron-carbon nitride nanohybrids*, Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology **1** (2004) 383-394.

[118] M. Mattesini, Thèse, *Proposition et modélisation AB INITIO de nouveaux matériaux ultra-durs dans le ternaire BCN* (2001), Université de Bordeaux 1, 162 pp.

[119] M. Mattesini, S. F. Matar, *Search for ultra-hard materials: theoretical characterisation of novel orthorhombic BC_2N crystals,* Int. J. Inorg. Mater. **3**(7) (2001) 943-957.

[120] M. Kawaguchi, T. Kawashima, T. Nakajima, *Syntheses and structures of new graphite-like materials of composition BCN(H) and BC_3N(H),* Chem. Mater. **8**(6) (1996) 1197-1201.

[121] M. Kawaguchi, Y. Wakukawa, *Synthesis of graphite-like material of composition BC_6N by CVD at high temperature,* Carbon **37**(1) (1999) 147-149.

[122] M. Kawaguchi, *B/C/N materials based on the graphite network*, Adv. Mater. **9**(8) (1997) 615-625.

[123] A. Y. Liu, R. M. Wentzcovitch, M. L. Cohen, *Atomic arrangement and electronic structure of BC_2N*, Phys. Rev. B **39**(3) (1989) 1760-1765.

[124] M. Kawaguchi, K. Ohnishi, H. Yagi, *Intercalation of alkali metals into graphite-like layered material of composition BC_2N*, Tanso **233** (2008) 145-147.

[125] M. Kawaguchi, K. Ohnishi, K. Yamada, Y. Muramatsu, *Intercalation chemistry and electronic structure of graphite-like layered material BC_2N*, J. Electrochem. Soc. **157**(3) (2010) 13-17.

[126] M. Kawaguchi, A. Kurasaki, *Intercalation of magnesium into a graphite-like layered material of composition BC_2N,* Chem. Commun. **48**(55) (2012) 6897-6899.

[127] M. Chiari, L. Giuntini, P. A. Mando, N. Taccetti, *Proton elastic scattering cross-section on boron from 0.5 to 3.3 MeV*, Nucl. Instrum. Methods B **184**(3) (2001) 309-318.

[128] M. Kokkoris, A. Kafkarkou, V. Paneta, R. Vlastou, P. Misaelides, A. Lagoyannis, *Differential cross sections for the $^{11}B(p,\alpha 0)^{8}Be$ and $^{11}B(p,p0)^{11}B$ reactions, suitable for ion beam analysis*, Nucl. Instrum. Methods B **268**(24) (2010) 3539-3545.

[129] S. Bashkin, R. R. Carlson, R. A. Douglas, *Cross section for elastic scattering of protons by nitrogen-14*, Phys. Rev. **114** (1959) 1552-1553.

[130] S. Bashkin, H. T. Richards, *Protons bombardment of the lithium isotopes*, Phys. Rev. **84** (1951) 1124-1129.

[131] E. Koltay, L. Mesko, L. Vegh, *Levels of scandium-41 from the $^{40}Ca(p,p)^{40}Ca$ reaction*, Nucl. Phys. A **249**(1) (1975) 173-181.

[132] S. Pruvost, P. Berger, C. Hérold, P. Lagrange, *Nuclear microanalysis: An efficient tool to study intercalation compounds containing lithium*, Carbon **42** (2004) 2049-2056.

[133] S. Cahen, H. Rida, P. Berger, M. Fauchard, P. Lagrange, J-F. Marêché, C. Hérold, *Graphite-lithium-europium system: modulation of the structural and physical properties of the chemical composition,* Carbon (2014) DOI 10.1016/j.carbon.2014.05.085.