Nancy-Université
Université Henri Poincaré

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.

Toute contrefaçon, plagiat, reproduction illicite encourt une poursuite pénale.

➢ Contact SCD Nancy 1 : theses.sciences@scd.uhp-nancy.fr

LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4
Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10
http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php
http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm

U.F.R. Sciences et Techniques de la Matière et des Procédés
Ecole Doctorale E.M.M.A.
D.F.D. : Physique et Chimie de la Matière et des Matériaux

Thèse

présentée pour l'obtention du titre de

Docteur de l'Université Henri Poincaré Nancy I

en Physique et Chimie de la Matière et des Matériaux

par **Nicolas EMERY**

Sur l'intercalation dans le graphite des alcalino-terreux et de l'europium en présence de lithium

Soutenue publiquement le 25 septembre 2007

Membres du Jury :

M. P. DELHAES	Directeur de Recherche CNRS, Centre de Recherche Paul Pascal, Bordeaux (Rapporteur)
M. P. STROBEL	Directeur de Recherche CNRS, Institut Louis Néel, Grenoble (Rapporteur)
Mme C. BELLOUARD	Maître de Conférences, Laboratoire de Physique des Matériaux, Nancy
Mme C. HÉROLD	Chargé de Recherche CNRS, Laboratoire de Chimie du Solide Minéral, Nancy (Directeur de thèse)
M. P. LAGRANGE	Professeur, Laboratoire de Chimie du Solide Minéral, Nancy
M. G. LAMURA	Chargé de Recherche CNR-INFM, Naples, Italie
M. S. PRUVOST	Maître de Conférences, Laboratoire de Génie Electrique et Ferroélectricité, Lyon
M. P. STEINMETZ	Professeur, Laboratoire de Chimie du Solide Minéral, Nancy (Président)

Laboratoire de Chimie du Solide Minéral UMR CNRS-UHP 7555
B.P. 239 54506 Vandœuvre-lès-Nancy Cedex

U.F.R. Sciences et Techniques de la Matière et des Procédés
Ecole Doctorale E.M.M.A.
D.F.D. : Physique et Chimie de la Matière et des Matériaux

Thèse

présentée pour l'obtention du titre de

Docteur de l'Université Henri Poincaré Nancy I

en Physique et Chimie de la Matière et des Matériaux

par **Nicolas EMERY**

Sur l'intercalation dans le graphite des alcalino-terreux et de l'europium en présence de lithium

Soutenue publiquement le 25 septembre 2007

Membres du Jury :

M. P. DELHAES	Directeur de Recherche CNRS, Centre de Recherche Paul Pascal, Bordeaux (Rapporteur)
M. P. STROBEL	Directeur de Recherche CNRS, Institut Louis Néel, Grenoble (Rapporteur)
Mme C. BELLOUARD	Maître de Conférences, Laboratoire de Physique des Matériaux, Nancy
Mme C. HÉROLD	Chargé de Recherche CNRS, Laboratoire de Chimie du Solide Minéral, Nancy (Directeur de thèse)
M. P. LAGRANGE	Professeur, Laboratoire de Chimie du Solide Minéral, Nancy
M. G. LAMURA	Chargé de Recherche CNR-INFM, Naples, Italie
M. S. PRUVOST	Maître de Conférences, Laboratoire de Génie Electrique et Ferroélectricité, Lyon
M. P. STEINMETZ	Professeur, Laboratoire de Chimie du Solide Minéral, Nancy (Président)

Laboratoire de Chimie du Solide Minéral UMR CNRS-UHP 7555
B.P. 239 54506 Vandœuvre-lès-Nancy Cedex

Remerciements

Cette thèse a été réalisée au Laboratoire de Chimie du Solide Minéral, dirigé par Monsieur Pierre Steinmetz, Professeur à l'Université Henri Poincaré Nancy I et Doyen de la Faculté des Sciences et Techniques. Qu'il soit remercié pour m'avoir accueilli au sein de son laboratoire ainsi que pour avoir accepté de participer à ce jury.

Mes sincères remerciements s'adressent naturellement à Madame Claire Hérold, Chargé de Recherche au CNRS, pour l'encadrement aussi consciencieux que sympathique de ce travail. Sa connaissance des composés d'intercalation ("ce que 'les Autres' ont fait") et son dynamisme ont fortement contribué au bon déroulement de cette thèse. Qu'elle trouve ici une marque de ma reconnaissance.

J'exprime, bien sûr, ma profonde gratitude à Monsieur Philippe Lagrange, Professeur à l'Ecole Européenne d'Ingénieurs en Génie des Matériaux (INPL). Son intérêt pour ce travail, ses judicieuses remarques et son expérience ont fortement influencé ce mémoire. Je le remercie également de m'avoir fait découvrir l'enseignement en me permettant d'effectuer quelques heures de travaux dirigés à l'EEIGM.

J'adresse mes vifs remerciements à Monsieur Pierre Delhaes, Directeur de Recherche au Centre de Recherche Paul Pascal (CNRS) de Bordeaux, pour avoir accepté d'être rapporteur de ce mémoire. Ses connaissances dans le domaine des matériaux carbonés seront très appréciées pour juger ce travail.

Je remercie vivement Monsieur Pierre Strobel, Directeur de Recherche à l'Institut Louis Néel (CNRS) de Grenoble, pour avoir accepté d'assumer le rôle de rapporteur. Son expérience dans le domaine des composés d'insertion sera particulièrement utile pour examiner ce mémoire.

Que Monsieur Sébastien Pruvost, Maître de Conférences à l'Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, trouve ici une marque de ma reconnaissance pour avoir accepté de faire partie de ce jury. Il apportera son expérience et ses connaissances des composés d'intercalation du graphite contenant du calcium.

Je tiens à exprimer ma profonde gratitude à Madame Christine Bellouard, Maître de Conférences à l'Université Henri Poincaré Nancy I, pour son aide efficace lors de l'étude des propriétés magnétiques des phases synthétisées au cours de cette thèse. Sa grande disponibilité et ses qualités pédagogiques se sont avérées indispensables. Je la remercie vivement d'avoir accepté de participer à ce jury.

Je remercie également chaleureusement Monsieur Gianrico Lamura, Chercheur au Consiglio Nazionale delle Ricerche et à l'Istituto Nazionale di Fisica della Materia à Naples, pour son implication dans ce travail ainsi que pour ses nombreux conseils et toutes les explications sur les mesures électrodynamiques qu'il m'a fournis avec enthousiasme. Je suis heureux qu'il ait accepté de participer à ce jury.

Je remercie sincèrement Monsieur Jean-François Marêché, Chargé de Recherche au CNRS, pour la qualité de ses montages originaux, sans lesquels ce travail n'aurait pu se dérouler dans de bonnes conditions. Ses conseils et ses remarques appuyées ("Fameck") se sont avérés très utiles et efficaces.

Mes remerciements s'adressent à Madame Sylvie Schneider, Ingénieur d'Etude au CNRS, pour la réalisation minutieuse des mesures de diffraction présentes dans ce mémoire.

Que Monsieur Cyrille Borde, Assistant Ingénieur à l'UHP, soit remercié pour son aide lors de l'utilisation de l'image plate, ainsi que pour les montages de "dernière minute".

Je remercie sincèrement Monsieur Pierre Delcroix, Ingénieur de Recherche au CNRS, pour les mesures de spectrométrie Mössbauer de l'europium.

Mes remerciements s'adressent également à Madame Geneviève Loupias, Professeur Emérite à l'Université de Paris VI, pour son implication dans ce travail et sa grande gentillesse à mon égard, ainsi qu'à Messieurs Matteo d'Astuto, Chargé de Recherche au CNRS, Christophe Bellin, Maître de Conférences, et Andrea Gauzzi, Professeur à l'Université de Paris VI, pour leur participation active.

Que Messieurs Vincent Dubost (doctorant), Dimitri Roditchev (Directeur de Recherche au CNRS) et William Sacks (Professeur à l'Université de Paris VI) soient remerciés pour la réalisation des mesures STM/STS effectuées sur CaC_6.

Merci à mes parents, ma famille et mes amis, pour leur soutien et leur "pas-science" durant ces longues années de Fac. Pour finir, un grand merci à Marie, qui m'a suivi sans conditions, pour son soutien et ses encouragements depuis…. Ses remarques ont à leurs façons, contribué à ce travail !

Sommaire

Introduction _____ *9*

Chapitre I : _____

Généralités sur l'intercalation des donneurs d'électrons dans le graphite _____ *11*

I. Le graphite _____ **13**

A. Le graphite α _____ 14

B. Le graphite β _____ 15

II. Les composés d'intercalation du graphite _____ **16**

III. Les composés binaires _____ **18**

IV. Les composés ternaires _____ **23**

A. Les composés ternaires graphite – alliage de métaux alcalins _____ 23

B. Les composés graphite – métal alcalin lourd – tiers-élément peu électropositif _____ 25

C. Les composés graphite – métal alcalin – tiers-élément électronégatif _____ 27

D. Le cas particulier du lithium _____ 28

V. Conclusion _____ **29**

Chapitre II : _____

Synthèse et cristallochimie des composés du système graphite – lithium – calcium _ *31*

I. Synthèse en milieu alliage fondu _____ **33**

II. Les différents composés du système graphite-Li-Ca _____ **37**

A. LiC_6 _____ 37

B. CaC_6 _____ 38

C. $Li_{0,5}Ca_3C_6$ _____ 38

D. $Li_3Ca_2C_6$ _____ 39

III. Conditions de synthèse des différentes phases du système graphite-Li-Ca _____ **41**

A. Influence de la température de réaction _____ 42

B. Influence de la composition de l'alliage réactionnel _____ 42

IV. Mécanismes de formation de CaC_6 et de $Li_3Ca_2C_6$ _____ **43**

A. Mécanisme de formation de CaC_6 _____ 43

B. Mécanisme de formation de $Li_3Ca_2C_6$ _____ 46

V. Les systèmes graphite-Li-Sr et graphite-Li-Ba ____ 48

A. Le système graphite-lithium-strontium ____ 48

B. Le système graphite-lithium-baryum ____ 49

VI. Structure de CaC_6 ____ 50

A. Etude de l'arrangement structural le long de l'axe $\vec{c}$ ____ 50

B. Structure tridimensionnelle de CaC_6 ____ 52

C. Transfert de charge entre l'insérat et le réseau graphitique ____ 58

D. Comparaison entre CaC_6 et le calcium métallique ____ 58

VII. Informations complémentaires sur la structure de $Li_3Ca_2C_6$ ____ 60

VIII. Conclusion ____ 63

Chapitre III : ____

La supraconductivité des composés CaC_6 et $Li_3Ca_2C_6$ ____ 65

I. Rappel sur la supraconductivité ____ 67

A. La théorie des frères London ____ 67

B. La théorie BCS ____ 68

C. Les supraconducteurs de type II et les réseaux de vortex ____ 69

II. La supraconductivité dans les composés d'intercalation du graphite ____ 70

III. Mesures d'aimantation ____ 75

A. Mode opératoire ____ 75

B. Correction de champ démagnétisant ____ 76

C. Calcul de la fraction supraconductrice ____ 77

D. Mesures d'aimantation de CaC_6 ____ 77

E. Mesures d'aimantation de $Li_3Ca_2C_6$ ____ 80

F. Cas des composés d'intercalation des autres alcalino-terreux ____ 83

IV. Caractérisation électrodynamique ____ 84

A. La technique d'inductance mutuelle à une seule bobine ____ 84

a) Calcul de l'impédance de la bobine ____ 85

b) Calcul de la longueur de pénétration magnétique ____ 85

c) Notations employées ____ 86

B. Relation entre la longueur de pénétration magnétique λ et la symétrie du gap supraconducteur ____ 87

C. Caractérisation de CaC_6 ____ 89

a) Mesure de T_c ____ 89

b) Mesure de la variation de la longueur de pénétration magnétique $\Delta\lambda_{ab}$ ____ 90

V. Influence de la pression ____ 99

VI. Conclusion ____ 103

Chapitre IV :

Etude du système graphite – lithium – europium *105*

I. Introduction **107**

II. Etude des conditions de synthèse des composés observés dans le système graphite-lithium-europium **108**

A. Conditions de synthèse de la phase ternaire 109

a) Influence de la composition de l'alliage réactionnel 109

b) Influence de la température de réaction 111

B. Synthèse de EuC_6 en milieu alliage fondu 113

III. Etude structurale du composé ternaire graphite-Li-Eu **116**

A. Homogénéité de la répartition de l'europium dans le composé ternaire 116

B. Etude de l'empilement atomique le long de l'axe $\vec{c}$ 118

C. Etude de l'organisation tridimensionnelle par la méthode du cristal tournant 122

IV. Analyse par spectrométrie Mössbauer **124**

A. Principe de la spectrométrie Mössbauer 124

B. Conditions expérimentales 126

C. Spectres Mössbauer de Li_xEuC_4 127

V. Mesures magnétiques **130**

A. Introduction 130

B. Mode opératoire 131

C. Mesures d'aimantation 132

a) Analyse de la phase paramagnétique 135

b) Nature de la transition magnétique observée à 225 K 139

c) Origine de la transition observée à environ 44 K 141

d) Evolution de l'aimantation en fonction du champ appliqué 142

VI. Conclusion **144**

Conclusion générale *149*

Annexes *151*

Annexe 1 : Etude par diffraction des rayons X des composés d'intercalation du graphite **153**

A. Enregistrement des diffractogrammes *00l* et *hk0* 153

B. La méthode du « cristal tournant » 156

Annexe 2 : Profil de densité électronique le long de l'axe $\vec{c}$ **157**

Références bibliographiques *161*

Introduction

Depuis la découverte en 1926 par Fredenhagen et Cadenbach des composés d'intercalation binaires graphite – métal alcalin lourd, obtenus par action directe de la vapeur d'alcalin sur le graphite, de nombreuses phases graphite – donneur d'électrons binaires et ternaires, ont été découvertes à leur tour. C'est ainsi que le lithium, certains métaux alcalino-terreux et quelques lanthanoïdes s'intercalent également dans le graphite pour conduire à des composés binaires.

Dans la plupart des phases ternaires, l'insérat contient un métal alcalin lourd, qui se trouve associé à un tiers-élément. Ce dernier peut être une espèce très électropositive telle qu'un autre métal alcalin lourd ou le sodium, un métal faiblement électropositif (Hg, Tl, …) ou encore une espèce très électronégative (O, S, …). La diversité de l'intercalat conduit ainsi à des propriétés physiques et structurales très variées.

Au sein des composés binaires, la phase graphite – lithium de premier stade LiC_6 a été particulièrement étudiée en raison de l'importante utilisation qu'elle a trouvée comme matériau d'électrode dans les batteries lithium – ion. En revanche, il se trouve que très peu d'études ont porté sur l'intercalation du lithium associé à un tiers-élément. En effet, jusqu'ici, seul le système graphite – lithium – calcium a véritablement fait l'objet d'une étude approfondie. Dans ce système, en effet, grâce à la mise oeuvre de réactions en milieu alliage fondu, deux composés ternaires originaux associant lithium et calcium ont été isolés, de même que, les deux phases binaires LiC_6 et CaC_6, qui ont pu être préparées d'une nouvelle manière. Une étude préliminaire du système graphite – lithium – europium indiquait l'existence d'une nouvelle phase ternaire inconnue jusqu'ici contenant du lithium. Ces travaux portant sur ces deux systèmes suggéraient la possibilité de préparer d'une part, de nouveaux composés ternaires d'insertion, et de se servir, d'autre part, du lithium comme vecteur d'insertion, en vue de synthétiser divers composés binaires qui jusqu'ici, n'avaient été préparés qu'avec grande difficulté par la méthode classique en phase vapeur.

Forts de ce constat, nous avons pris le parti de consacrer ce travail à l'intercalation dans le graphite des métaux alcalino-terreux et de l'europium en présence de lithium, et à étudier ensuite les propriétés structurales, électroniques et magnétiques des phases ainsi obtenues.

Ce mémoire s'organise en quatre parties distinctes. La première comporte une brève description de la structure du graphite, puis du phénomène d'intercalation dans cette structure hôte particulière. La préparation des principaux binaires et ternaires obtenus à partir de donneurs d'électrons y sera décrite avant que ne soit abordée leur cristallochimie.

Le second chapitre sera dédié à l'étude générale de la synthèse des phases issues du système graphite – lithium – calcium et de leurs propriétés structurales. Les mécanismes réactionnels mis en jeu, l'influence des divers paramètres intervenant dans leur synthèse sont décrits. Les systèmes graphite – lithium – strontium et graphite – lithium – baryum sont ensuite abordés mais de façon plus succincte. Enfin, la structure complète de CaC_6, qui était inédite, y est entièrement décrite, tandis qu'un complément d'information est apporté à celle de $Li_3Ca_2C_6$, qui reste non totalement résolue.

La troisième partie sera consacrée à l'examen approfondi des propriétés supraconductrices de deux phases, CaC_6 et $Li_3Ca_2C_6$, issues du système graphite – lithium – calcium. Elles méritent en effet une telle étude, compte tenu du fait qu'elles possèdent les températures critiques les plus élevées rencontrées à ce jour dans la famille des composés d'intercalation du graphite. C'est dans ce cadre que des mesures magnétiques ont été entreprises sur ces deux phases. Et, en ce qui concerne CaC_6, différentes techniques plus sophistiquées ont également été mises en œuvre en vue d'identifier de manière très précise le mécanisme responsable du phénomène.

Le quatrième et dernier chapitre de ce manuscrit concerne l'intercalation de l'europium en présence de lithium. Les conditions de synthèse de l'unique phase ternaire isolée au cours de ce travail sont décrites. Après qu'ait été menée une analyse des données structurales concernant ce composé, une étude de son comportement magnétique original y est développée.

Chapitre I :

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

I. Le graphite

La structure électronique du carbone s'écrit : $1s^2\ 2s^2\ 2p^2$. Cet élément tétravalent peut former différents types de liaisons covalentes grâce à diverses hybridations de ses orbitales 2*s* et 2*p* :

- *sp*, qui génère une triple liaison et une liaison simple, selon une géométrie linéaire,
- sp^2, qui conduit à une double liaison et deux liaisons simples, avec des angles de 120° entre deux directions de liaisons successives,
- sp^3, qui ne fournit que des liaisons simples, au nombre de quatre, dans une configuration tétraédrique.

Cette diversité d'hybridation conduit le carbone à cristalliser dans de nombreuses formes allotropiques dont la dimensionnalité s'échelonne entre 0 et 3.

Le diamant possède une structure tridimensionnelle (3D) générée par l'hybridation sp^3 des atomes de carbone. Une seconde variété allotropique du carbone est bidimensionnelle (2D), il s'agit du graphite au sein duquel les atomes de carbone présentent une hybridation de type sp^2. L'hybridation *sp* du carbone apparaît dans les carbynes, qui sont des matériaux unidimensionnels (1D). Enfin, le mélange des hybridations sp^2 et sp^3 conduit à des matériaux plus complexes, qui peuvent être 0D pour les fullerites ou 1D pour les nanotubes de carbone.

Il existe en fait deux variétés allotropiques de graphite. La première, le graphite α, cristallise dans un groupe d'espace hexagonal ($P6_3/mmc$, [1]) alors que la seconde, le graphite β, adopte une maille rhomboédrique (groupe d'espace $R\bar{3}m$, [2]). Ces deux variétés sont formées par un empilement de plans de graphène, c'est-à-dire de feuillets constitués d'hexagones de carbone, liés entre eux au moyen de liaisons de Van der Waals. La différence entre ces deux formes réside dans le mode d'empilement des plans successifs. Le passage de la forme la plus stable (graphite α) à la seconde forme (variété β) peut se faire au moins partiellement par broyage. Un traitement thermique à une température supérieure à 1000°C conduit à la transformation inverse.

A. Le graphite α

Le graphite α adopte une structure hexagonale de groupe d'espace $P6_3/mmc$ avec les paramètres de maille a = 246 pm et c = 670 pm (Figure 1, [1]). 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)

Le graphite α est constitué d'un ensemble de plans de graphène formés par des hexagones jointifs de carbone. La distance entre deux atomes de carbone voisins est de 142 pm, sensiblement plus faible que celle observée dans le diamant (d_{C-C} = 154 pm). La distance entre deux plans de graphène successifs, dont la cohésion est assurée par des liaisons de Van der Waals, s'élève à 335 pm. Ces plans ne sont pas rigoureusement superposés, puisqu'en effet, le feuillet B est translaté dans le plan *ab* par rapport au feuillet A, qui le précède, de 142 pm (valeur de la distance d_{C-C} dans le plan), conduisant à un empilement le long de l'axe $\vec{c}$ de type ABAB… (Figure 1).

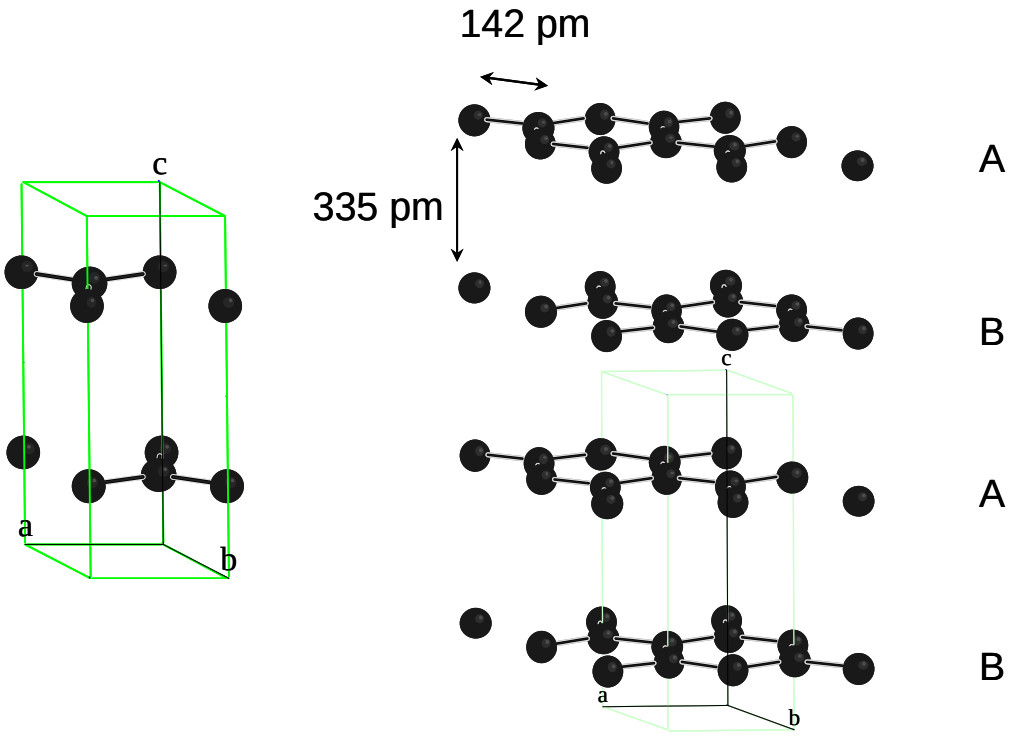


Figure 1 : Maille élémentaire (à gauche) et ensemble de mailles jointives (à droite) du graphite α.

B. Le graphite β

La seconde variété allotropique de graphite adopte une structure rhomboédrique de groupe d'espace $R\bar{3}m$. Les paramètres de maille associés sont a = 365,5 pm et α = 39,5°. Les atomes de carbone occupent la position de Wyckoff 2c (1/6 1/6 1/6) [2]. Cette structure peut également être représentée à l'aide d'une maille hexagonale multiple dont le volume est trois fois plus grand que celui de la maille rhomboédrique élémentaire (Figure 2). Dans cette représentation, les paramètres de maille sont alors a = 246 pm et c = 1004 pm, et les atomes de carbone occupent le site 6c (0 0 1/3). Comme dans le graphite α, la distance carbone-carbone au sein du plan de graphène reste égale à 142 pm et la distance entre ces feuillets à 335 pm. L'empilement le long de l'axe $\vec{c}$ devient ABCAB… (Figure 2). Deux feuillets successifs sont là encore translatés de 142 pm dans le plan *ab*, mais, le troisième plan adopte une troisième position, plutôt que de revenir, comme précédemment, à la position initiale.

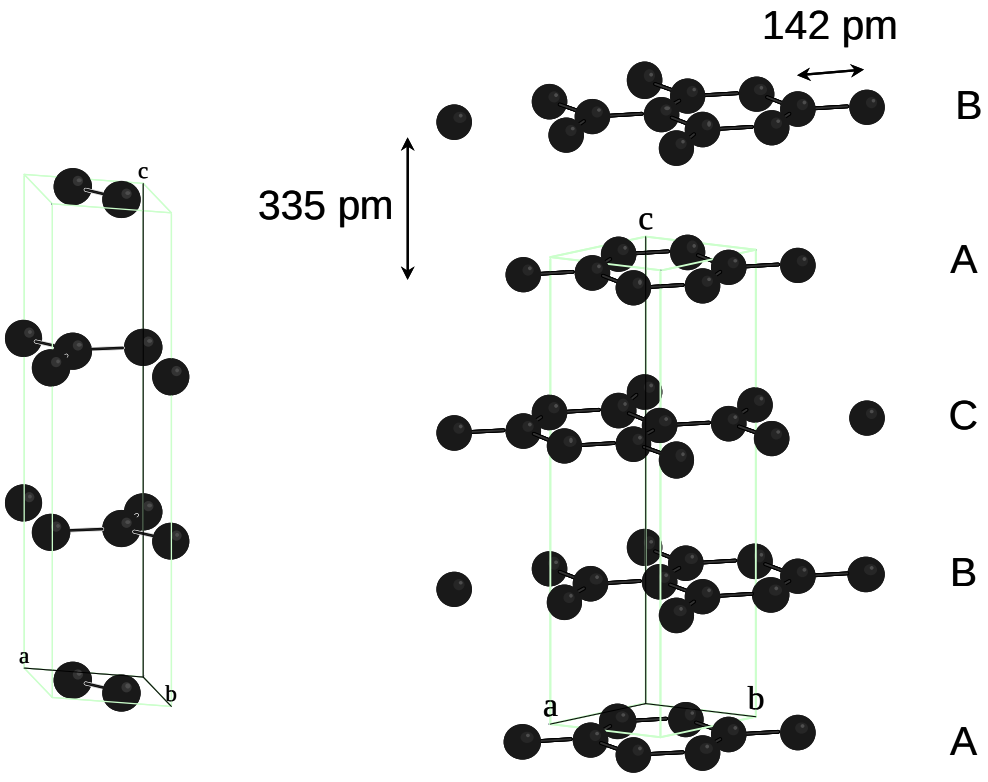


Figure 2 : Maille hexagonale (à gauche) et ensemble de mailles jointives (à droite) du graphite β.

II. Les composés d'intercalation du graphite

L'intercalation d'atomes ou de molécules dans le graphite se fait dans ses espaces de Van der Waals, c'est-à-dire dans les intervalles qui séparent les feuillets de graphène successifs. La planéité de ces feuillets et leur structure bidimensionnelle hexagonale sont cependant conservées en raison de la force des liaisons qu'échangent entre eux les atomes qui les constituent. Ces réactions d'intercalation dans le graphite sont systématiquement des réactions d'oxydo-réduction car un transfert d'électrons entre l'insérat et le graphite est toujours strictement nécessaire. Le caractère amphotère du graphite autorise le transfert électronique dans le sens graphite - intercalat (nous parlerons alors de composé « accepteur » d'électrons) ou alors, à l'inverse, dans le sens insérat – graphite (ces composés seront qualifiés de composés « donneurs » d'électrons). Un léger accroissement de la distance C-C dans les plans de graphène est systématiquement observé pour tous les composés « donneurs » d'électrons, qui sont les seuls que nous étudierons dans ce travail [3]. Cette dilatation du plan de graphène résulte de son enrichissement en électrons au cours de l'intercalation.

L'intercalat peut, en fonction de sa nature et des conditions expérimentales, ne pas remplir la totalité des intervalles graphitiques mais en occuper seulement un sur *s*. Cette valeur *s* caractéristique constitue le stade du composé. Par exemple, pour un composé de stade 3, un seul espace de Van der Waals sur trois sera occupé (Figure 3 (a)). A partir de la représentation schématique de cette figure, nous sommes amenés à définir deux paramètres caractéristiques du composé :

- La distance interplanaire (notée d_i) correspond à la distance séparant les deux plans de graphène qui encadre l'insérat.
- La période d'identité (notée I_c) est la distance séparant deux feuillets insérés successifs. Elle est liée à la distance interplanaire et au stade du composé par la relation suivante (en pm) :

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

Elle correspond donc au motif qui se répète le long de l'axe $\vec{c}$ du graphite. Le paramètre de maille correspondant est donc nécessairement un multiple entier de I_c.

Notons que dans le cas de composés de premier stade, c'est-à-dire ceux pour lesquels tous les intervalles graphitiques sont remplis, distance interplanaire (d_i) et période d'identité (I_c) se confondent.

Pour les phases de stade élevé, l'écartement correspondant à un intervalle graphitique vide est considéré égal à celui présent dans le graphite vierge, soit 335 pm. Dans le cas des composés graphite-lithium de stades élevés (s = 2 à 4), toutefois, des écartements très légèrement différents entre plans de graphène adjacents ont été rapportés [4]. Ces très faibles variations sont probablement liées au transfert de charge entre l'insérat et la structure hôte, qui modifie ainsi les interactions électrostatiques entre plans. Une distance de 335 pm reste toutefois toujours très satisfaisante pour la description des intervalles graphitiques vides, présents dans de tels composés [4].

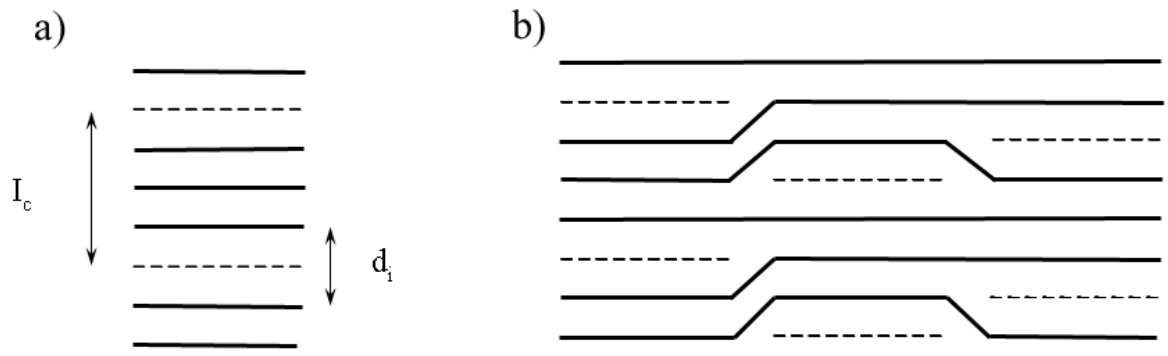


Figure 3 : Représentation schématique de l'empilement le long de l'axe $\vec{c}$ d'un composé de stade 3 (a) selon le modèle classique et (b) selon le modèle de Daumas-Hérold [5].
(▬ représente les plans de graphène et – – – l'insérat)

Le modèle de la Figure 3 (a) ne reflète que médiocrement la réalité pour les composés de stade supérieur à 1. En effet, dans une telle représentation, la réaction conduisant d'un composé de stade 2 à un composé de stade 3, par exemple, implique l'évacuation complète d'une partie des intervalles avec un retour à une distance interplanaire de 335 pm, en même temps qu'un remplissage complet et simultané d'intervalles graphitiques précédemment vides. Ce mécanisme semble très peu probable.

Une autre possibilité consiste à considérer que quel que soit le stade, un composé d'insertion présente des intervalles graphitiques tous occupés, mais sur une fraction de leur surface, égale à 1/s (modèle des « feuillets plissés » ou « Daumas-Hérold » [5]). Les répulsions électrostatiques entre les zones intercalées conduisent à un ordre local en accord

avec le stade du composé. Ce phénomène impose évidemment un plissement des feuillets de graphène comme cela apparaît sur la Figure 3 (b) dans le cas d'un composé de stade 3. On constate en effet que tous les intervalles graphitiques sont occupés mais selon une répartition bidimensionnelle particulière de l'insérat, qui permet localement, un remplissage systématique d'un intervalle sur trois seulement.

III. Les composés binaires

C'est en 1926 qu'ont été préparés pour la première fois des composés d'insertion binaires graphite – métal alcalin. En effet, c'est en faisant agir, à l'état gazeux ou liquide, un métal alcalin lourd (potassium, rubidium ou césium) sur du graphite que Fredenhagen et Cadenbach ont réussi ces synthèses originales [6]. Le tracé de courbes isothermes indiquant l'évolution du rapport C/M (M = métal alcalin) en fonction de la pression de vapeur de métal a permis de montrer que les composés les plus riches adoptaient une stœchiométrie MC_8.

L'étude radiocristallographique de Schleede et Wellmann [7] réalisée en 1932 a montré que ces phases graphite – métal alcalin étaient lamellaires. L'intercalat est ainsi constitué d'une monocouche atomique, dans laquelle les atomes viennent se placer au centre de sites prismatiques hexagonaux formés par deux hexagones de carbone rigoureusement superposés. Cela implique évidement que les plans de graphène ne sont plus, comme dans le graphite, décalés les uns par rapport aux autres mais, au contraire, rigoureusement superposés selon une séquence le long de l'axe $\vec{c}$ de type AAA… La stœchiométrie MC_8 est respectée dès lors qu'est occupé un site prismatique sur quatre, faisant apparaître une maille plane hexagonale dénommée maille « octale », qui est quatre fois plus grande que celle du graphite (Figure 4). Les quatre sites distincts susceptibles d'accueillir l'espèce insérée dans cette maille sont notés α, β, γ et δ.

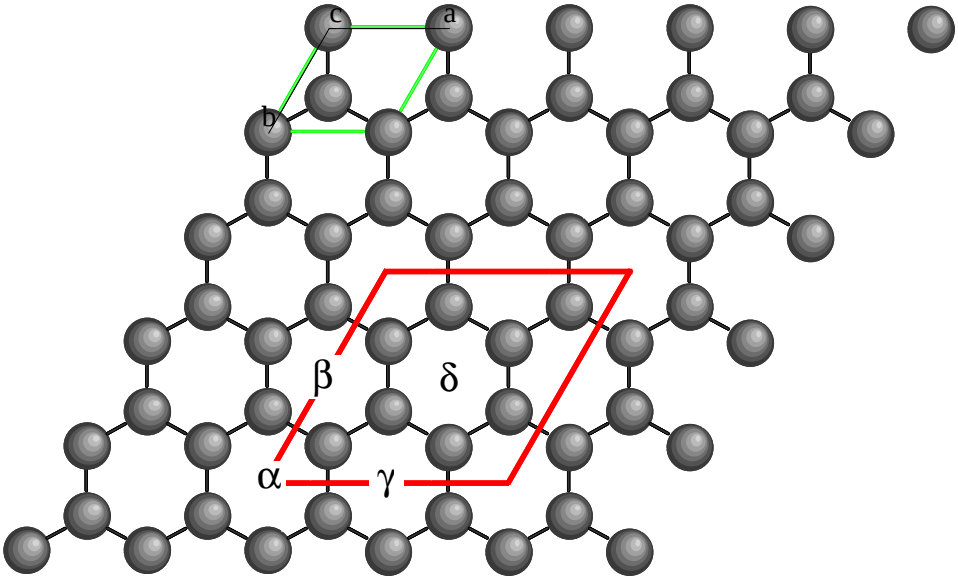


Figure 4 : Représentation des quatre sites possibles présents dans la maille octale.

(—, maille plane du graphite et —, maille octale)

Les études entreprises par Rüdorff et Schulze [8], Wolten [9] et Lagrange *et al.* [10] ont permis de résoudre complètement la structure cristallographique de KC_8. Le paramètre de maille le long de l'axe $\vec{c}$ correspond à quatre fois la distance interplanaire et vaut par conséquent 2140 pm. Ceci implique une occupation successive des quatre sites disponibles le long de l'axe $\vec{c}$, en accord avec la séquence d'empilement AαAβAγAδ. Cette séquence se montrant incompatible avec une maille hexagonale, Wolten [9] proposa alors une maille orthorhombique, de groupe d'espace $C222_1$, bien que cette dernière soit contredite par les clichés de Laue de KC_8, qui présentent en effet une symétrie sénaire. Pour résoudre ce problème, Lagrange *et al.* [10] ont proposé un modèle faisant intervenir six mailles orthorhombiques, de groupe d'espace Fddd, présentant les paramètres suivants : $a = 2a_{graphite} = 492$ pm, $b = a\sqrt{3} = 852$ pm et $c = 4I_c = 2140$ pm. Ces mailles, rigoureusement identiques, sont simplement tournées les unes par rapport aux autres de 60°, 120°, 180°, 240° et 300° (Figure 5). La présence de ces six mailles permet de résoudre la précédente contradiction en rendant compte d'une part, de l'apparente symétrie hexagonale des clichés de Laue, et d'autre part, de la multiplicité de chacune des réflexions enregistrées. Cette description originale de la structure de KC_8 met bien en lumière le caractère polysynthétique de ces phases.

La même équipe a montré également que le composé RbC_8 adoptait une structure tout à fait semblable à celle de KC_8. Seul le paramètre de maille *c* augmente sensiblement en raison de l'accroissement de taille, lorsque l'on passe du potassium au rubidium ($c = 4I_c = 2247$ pm, [11]).

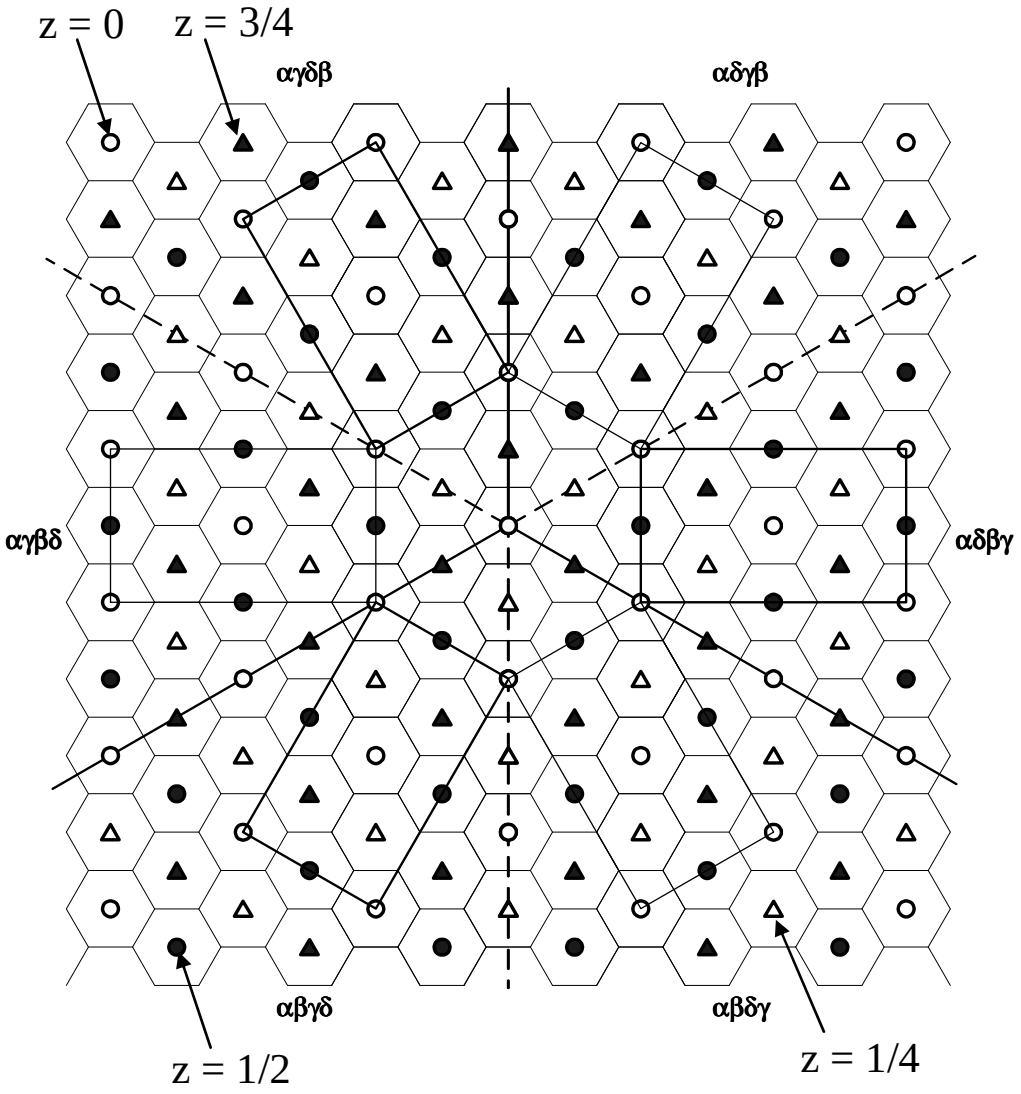


Figure 5 : Les six mailles possibles de KC_8 sont représentées (d'après [10]).

L'intercalation du césium conduit également à un composé de premier stade dont la stœchiométrie est CsC_8. En revanche, la structure cristalline de ce composé diffère sensiblement de celle de KC_8 et de RbC_8 puisque seulement trois des quatre sites disponibles sont successivement occupés, conduisant à un paramètre de maille *c* égal à 1776 pm, soit trois fois la distance interplanaire ($d_i = 592$ pm). Deux mailles hexagonales de même nature permettent de décrire ce composé, appartenant respectivement aux groupes d'espace $P6_222$ et

$P6_422$ [12]. La différence entre ces deux énantiomères réside dans le sens de rotation de l'axe hélicoïdal sénaire contenu dans ces mailles. Afin de rendre compte de toutes les données cristallographiques, il est également nécessaire de faire appel à trois mailles identiques tournées de 120° et de 240° les unes par rapport aux autres, accompagnées de leurs trois énantiomères.

Un composé d'intercalation graphite-lithium de premier stade a également été synthétisé par action directe de la vapeur de métal sur du graphite par A. Hérold [13]. Pour obtenir cette phase, la réaction doit être effectuée en tube de cuivre scellé car le lithium réagit trop vivement avec le verre, à la température adéquate qui permet d'obtenir une tension de vapeur suffisante (entre 400 et 450°C).

Ce composé de premier stade est plus riche en métal inséré que ne le sont les composés graphite - métal alcalin lourd, puisqu'en effet, sa composition conduit à une formule chimique LiC_6. Sa maille plane hexagonale, qui est trois fois plus grande que celle du graphite, est appelée maille hexale et possède un paramètre $a = a_G\sqrt{3}$ (a_G est le paramètre de maille du graphite).

Dans cette maille 2D, un seul site prismatique hexagonal est évidemment occupé sur les trois disponibles. La maille 3D, quant à elle, montre que les atomes de lithium sont rigoureusement superposés le long de l'axe $\vec{c}$, de sorte que la séquence d'empilement s'écrit ici sous la forme très simple AαAα… Il en résulte que le paramètre de maille *c* se confond avec la distance interplanaire qui vaut ici 370 pm [14]. C'est ainsi que le composé LiC_6 possède une structure hexagonale, qui appartient au groupe d'espace P6/mmm.

Contrairement aux métaux alcalins lourds et au lithium, le sodium ne s'insère que très difficilement dans le graphite par action directe de la vapeur [15]. En effet, seuls des composés graphite – sodium de stades élevés ont pu être préparés par cette voie. Leurs compositions correspondent aux formules chimiques NaC_{48}, NaC_{56} et NaC_{64} pour les composés de stades 6, 7 et 8 respectivement [16].

Certains métaux alcalino-terreux et quelques lanthanoïdes se montrent également capables de s'intercaler dans le graphite par action directe de la vapeur de métal [17-19]. Toutefois, il est particulièrement difficile et parfois même impossible d'obtenir par cette méthode des échantillons intercalés à cœur. La seconde méthode, qui consiste à comprimer et

à recuire un mélange intime de poudres de métal et de graphite, ne conduit pas toujours à de meilleurs résultats.

L'insertion en phase vapeur des alcalino-terreux conduit donc aux phases CaC_6, SrC_6 et BaC_6 dont les distances interplanaires valent respectivement 455 pm, 495 pm et 526 pm. En ce qui concerne les lanthanoïdes, seuls les composés SmC_6 (d_i = 472 pm), EuC_6 (d_i = 485 pm) et YbC_6 (d_i = 457 pm) ont pu être observés à l'issue de l'action directe de la vapeur de métal sur du graphite.

Selon Hagiwara *et al.* [20], les composés LnC_6 (avec Ln = Nd, Sm, Dy, Er et Yb) peuvent être préparés par immersion de graphite dans un mélange de sel fondu LiCl – KCl contenant 1 à 2 % molaire de $LnCl_3$ ainsi qu'un large excès de Ln métallique à 400°C. Les produits de ces réactions ne contiennent pas, selon ces mêmes auteurs, de carbures de lanthanoïdes. En revanche, un chlorure complexe K_3LnCl_6 est observé par diffraction des rayons X dans le produit de la réaction.

L'emploi des techniques de synthèse sous pression permet souvent d'augmenter la quantité de métal alcalin intercalé par rapport à ce qui se fait au moyen des méthodes conventionnelles présentées brièvement ci-dessus. En revanche, les phases très denses synthétisées par ce biais s'avèrent généralement instables à pression et température ambiantes. C'est ainsi, par exemple, que le composé LiC_2 préparé sous une pression de 8 kbar [21], se décompose progressivement à mesure que diminue la pression appliquée, et ceci en plusieurs phases successives qui font apparaître les composés suivants : $Li_{11}C_{24}$, Li_9C_{24} et Li_7C_{24}.

Des composés de premier stade graphite - sodium peuvent être préparés grâce à l'application de fortes pressions, comprises entre 35 et 40 kbar [22]. Ces phases denses, dont la stœchiométrie atteint $NaC_{2\text{-}3}$, se décomposent rapidement en métal et graphite lorsque la pression redevient inférieure à 20 kbar.

Avec ces méthodes de synthèse, les alcalins lourds conduisent également à des phases riches en métal. En effet, la quantité de métal alcalin inséré peut quasiment doubler par rapport à ce que l'on observe dans les composés préparés par action directe de la vapeur. Ces phases particulièrement riches en métal répondent aux formules chimiques suivantes : KC_4, $RbC_{4,5}$ et CsC_4 [23, 24]. Parmi ces trois composés, seul CsC_4 s'avère métastable lors du retour aux conditions ambiantes.

Le broyage réactif apparaît également comme une voie de synthèse pouvant conduire à des phases denses en métal inséré. En effet, cette technique permet d'appliquer très localement de fortes pressions grâce aux chocs qu'engendrent les outils de broyage. A l'aide

de cette méthode, une phase dense en lithium, de stœchiométrie LiC_3, a été synthétisée [25, 26]. Pour cela, un mélange de poudres de graphite et de lithium (rapport molaire C/Li = 2) est broyé dans du dodécane. Le lithium métallique étant très ductile, il est nécessaire d'ajouter ce liquide pour réduire l'agglomération des grains de lithium sur les outils de broyage. L'examen réalisé par diffraction des rayons X associé à une mesure en RMN du lithium indique que cette phase adopte une structure hexagonale appartenant au groupe d'espace $P6_3/mmc$, avec les paramètres de maille suivants : a = 430 pm et c = 740 pm. L'insérat est constitué de deux plans de lithium, l'un et l'autre, légèrement décalés par rapport au centre de l'intervalle graphitique.

IV. Les composés ternaires

Les trois principales familles de composés d'intercalation ternaires connues se distinguent essentiellement par la nature de l'élément associé au métal alcalin dans l'insérat. Ce tiers-élément peut être :

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

Le cas de l'insertion du lithium en présence d'un tiers-élément sera traité, quant à lui, de façon séparée, en raison du comportement très particulier de ce métal vis-à-vis du graphite.

A. Les composés ternaires graphite – alliage de métaux alcalins

Lorsque l'insérat contient exclusivement des métaux alcalins lourds (K, Rb et Cs), il est alors constitué, comme dans le cas des composés binaires, d'une seule couche insérée [27]. Ces phases présentent une formule chimique de type $M'_{1-x}M_xC_8$ où M et M' représentent les deux métaux alcalins lourds (K, Rb ou Cs) avec x compris entre 0 et 1. Elles apparaissent en fait comme des solutions solides désordonnées des binaires MC_8 et $M'C_8$, dont elles dérivent. Leur distance interplanaire est évidemment intermédiaire entre celles de ces deux composés, mais sans obéir toutefois à la loi de Végard comme l'indique l'exemple du système graphite-Rb-Cs [28], (Figure 6).

L’association du sodium au potassium ou au césium permet également de synthétiser des composés ternaires de même type. Ces phases de stœchiométrie $M_xNa_{1-x}C_8$ n’existent cependant que dans un domaine restreint, correspondant à des valeurs de x supérieures à 0,7 [27]. Elles sont par ailleurs métastables, car une immersion prolongée dans l’alliage réactif provoque un enrichissement massif en potassium ou en césium, conduisant ainsi à une désinsertion quasi-totale du sodium.

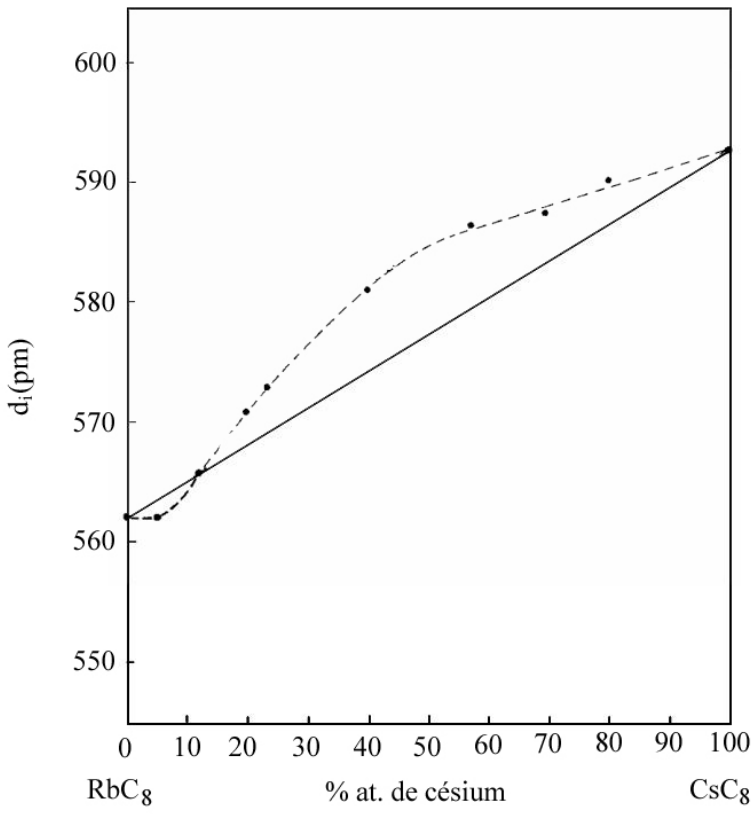


Figure 6 : Evolution de la distance interplanaire des composés $Rb_{1-x}Cs_xC_8$ en fonction du pourcentage atomique de césium contenu dans l'intercalat [28].

En revanche, le lithium associé à un autre métal alcalin ne fait pas apparaître de composés ternaires en raison de sa très faible taille [29]. Rappelons également à ce sujet que le composé binaire de premier stade graphite – lithium est le seul, parmi les composés graphite – alcalin, à adopter une maille plane hexale.

B. Les composés graphite – métal alcalin lourd – tiers-élément peu électropositif

Divers éléments peu électropositifs incapables de s'insérer seuls dans le graphite tels que le mercure, le bismuth, le thallium, l'arsenic et l'antimoine peuvent s'intercaler dès lors qu'ils sont associés à un métal alcalin lourd pour conduire également à des composés ternaires. L'insérat est alors constitué de plusieurs couches, disposées de telle manière que ce sont les plans de métaux alcalins qui viennent au contact direct des plans de graphène [30].

L'intercalation du mercure en présence de potassium ou de rubidium conduit ainsi à des composés ternaires dont l'insérat est tricouche, tel qu'un plan central de mercure est encadré de deux plans d'alcalin (Figure 7, [30, 31]). Compte tenu de l'importante différence d'électronégativité entre métal alcalin et mercure et en raison des transferts de charge ainsi créés, la séquence d'empilement le long de l'axe $\vec{c}$, pour ces phases, peut être décrite de la façon suivante :

$$C^{\delta-}\ M^{\delta+}\ Hg^{\delta-}\ M^{\delta+}\ C^{\delta-}$$

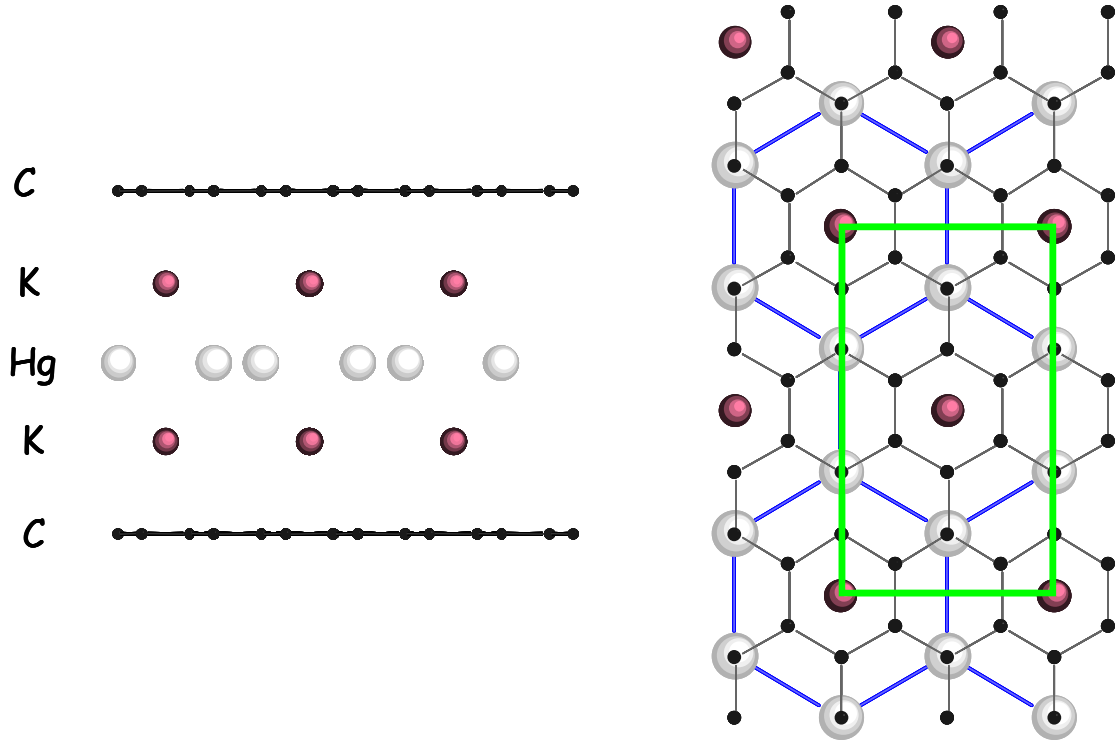


Figure 7 : Séquence d'empilement atomique le long de l'axe $\vec{c}$ et projection d'un feuillet inséré selon l'axe $\vec{c}$ de $KHgC_4$. (d'après [31], — maille plane de $KHgC_4$)

Les formules chimiques correspondantes s'écrivent $MHgC_4$ et $MHgC_8$ (avec M = K ou Rb) pour les composés de premier et de deuxième stade respectivement. Les structures cristallines des phases de stade 1 $KHgC_4$ et $RbHgC_4$ ont été entièrement résolues par El Makrini *et al.* [31]. Elles adoptent une structure orthorhombique de même groupe d'espace que celui adopté par KC_8 (Fddd).

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

Une autre phase graphite – potassium – mercure de premier stade a également été observée. Ce composé, qui renferme une quantité de mercure inséré deux fois plus faible ($KHg_{0,5}C_4$), possède par contre une distance interplanaire sensiblement plus élevée que celle de $KHgC_4$, voisine de 1076 pm [32]. Notons enfin que seuls le potassium et le rubidium permettent une intercalation simultanée du mercure. En effet, avec le césium, aucune phase ternaire contenant du mercure n'a jamais été observée [30].

Les composés ternaires contenant du thallium sont encore plus riches en métal inséré, et adoptent en fait un feuillet inséré pentacouche. Le plan central, très riche en thallium, se scinde en effet en trois, et la formule chimique des phases de stade 1 s'écrit $MTl_{1,5}C_4$. Le thallium, pas plus que le mercure, ne forme de composé ternaire avec le césium. Par conséquent, seuls le potassium et le rubidium conduisent à de telles phases ternaires, qui peuvent appartenir d'ailleurs au stade 1 ou au stade 2 [30, 32].

L'intercalation de bismuth, d'arsenic ou encore d'antimoine en présence de métaux alcalins lourds (K, Rb et Cs) conduit à la formation de nombreux composés ternaires, qui contiennent en général, une quantité de métal inséré un peu plus faible que dans les précédents ternaires [30]. L'insérat, constitué la plupart du temps de trois plans, conduit à des distances interplanaires comprises entre 950 pm (pour les composés graphite-K-As) et 1144 pm (pour les phases graphite-Cs-Bi) [30].

C. Les composés graphite – métal alcalin – tiers-élément électronégatif

De nombreuses phases ternaires peuvent également être synthétisées en associant un métal alcalin lourd à un tiers-élément fortement électronégatif tel que l'oxygène, le soufre, le sélénium ou le tellure (voir [33, 34]). La préparation de ces composés ne nécessite en fait qu'une très faible quantité de tiers-élément électronégatif additionné au métal alcalin liquide (environ 1 % atomique). Ceci n'empêche pas cependant que les ternaires obtenus contiennent, en ce qui les concerne, d'importantes quantités de tiers-élément : en général donc, l'enrichissement en tiers-élément, lors de l'intercalation, est considérable. D'un point de vue structural, le feuillet inséré présent dans ces phases adopte généralement un empilement tricouche, tel que l'élément électronégatif occupe le plan central.

L'insertion du sodium associé à un tiers-élément électronégatif a été réalisée avec l'oxygène, par immersion de pyrographite dans du sodium liquide légèrement oxydé. Le composé obtenu, de formule chimique $NaO_{0,44}C_{5,9}$, appartient au deuxième stade. L'insérat y est constitué d'un empilement pentacouche de séquence Na-O-Na-O-Na. La période d'identité correspondante atteint 1080 pm [35].

Diverses recherches sur les systèmes graphite – sodium – halogène ont permis d'obtenir des phases ternaires de deuxième stade lorsque l'halogène est le chlore, le brome ou l'iode [33, 36]. Dans le cas du fluor, aucun composé ternaire n'a pu être synthétisé. Les auteurs de ces travaux soulignent le fait que plus l'halogène est lourd, et plus sa co-intercalation avec le sodium est aisée [34, 36].

Enfin, l'immersion d'une plaquette de pyrographite dans un mélange Na-NaOH liquide (rapport Na/NaOH proche de 0,01) à 350°C conduit à un composé d'intercalation de premier stade graphite – hydroxyde de sodium, dont la distance interplanaire s'élève à 970 pm. L'insérat est alors constitué de deux couches intercalées, composées chacune d'un mélange d'ions Na^+ et OH^- [37].

D. Le cas particulier du lithium

Tous les composés ternaires décrits dans les trois précédentes sections contiennent un métal alcalin autre que le lithium. Il n'en reste pas moins que de nombreuses tentatives de synthèse de composés ternaires contenant le lithium ont été entreprises. La méthode consistant à immerger des plaquettes de pyrographite dans des alliages liquides contenant du lithium associé à un tiers-élément a été largement adoptée par Pruvost *et al*. [29, 38, 39]. Mais, la co-intercalation du lithium a aussi été tentée avec des éléments fortement électronégatifs comme l'azote, l'iode, le soufre et même l'oxygène, mais également avec divers éléments d'électronégativité bien moindre tels que l'argent, le cadmium, le mercure, le thallium, le cérium ou l'étain. L'ensemble de ces essais n'a jamais conduit qu'à l'intercalation du lithium seul, accompagné parfois d'inclusions du tiers-élément, ou même, à une absence totale d'intercalation. L'impossibilité de former au moins une phase ternaire avec un aussi vaste ensemble de tiers-éléments tels que ceux cités ci-dessus démontre une fois de plus le comportement très singulier du lithium vis-à-vis du graphite, comparé à celui des alcalins lourds.

Face à un tel ensemble de résultats négatifs, ces mêmes auteurs ont finalement décidé d'associer le lithium à un élément fortement électropositif et capable donc de s'insérer seul dans le graphite. Ce choix s'est porté sur le calcium, et les travaux correspondants ont permis d'isoler deux phases ternaires graphite – lithium – calcium [39]. Leur étude cristallographique fait apparaître des feuillets insérés particulièrement riches en métal, qui contiennent cinq ou sept couches atomiques [40]. Notons également que, dans certaines conditions bien particulières, le produit de la réaction n'est autre que le composé binaire CaC_6 [39]. Une phase ternaire de premier stade enfin, appartenant au système graphite – lithium – europium, a également été observée par Hérold *et al.* [41].

V. Conclusion

La faiblesse des liaisons de Van der Waals, qui assurent la cohésion des plans de graphène entre eux, autorise donc l'intercalation dans le graphite d'une très grande variété d'espèces chimiques sans pour autant éliminer son caractère spécifiquement lamellaire. Il en résulte une extrême diversité de composés. Ceux-ci, qu'ils soient binaires ou ternaires, possèdent en fait des propriétés physiques très variées. Nous ne développerons ici cependant que celles qui se rapportent aux composés particuliers qui nous concernent. Malgré cela, une vision globale de l'ensemble des propriétés physiques rencontrées dans les composés d'intercalation du graphite reste accessible dans deux ouvrages de référence [42, 43].

Il est à noter que jusqu'ici, peu de travaux portent sur l'intercalation d'un tiers-élément en présence de lithium. De ce fait, nous avons jugé intéressant de considérer le lithium, au travers des réactions liquide – solide que nous décrivons dans ce travail, non seulement comme l'un des constituants de nouvelles phases ternaires, mais également comme un élément capable de favoriser l'intercalation dans le graphite d'une autre espèce chimique. Dans ce but, nous avons cherché à compléter les informations relatives aux conditions de synthèse et à la cristallochimie des phases appartenant au système graphite – lithium – calcium. Leurs propriétés magnétiques ont, par ailleurs, été étudiées de façon détaillée. Quant aux systèmes graphite – lithium – baryum et graphite - lithium – strontium, leur étude a été abordée également, mais cette fois avec pour objectif principal de synthétiser les composés binaires BaC_6 et SrC_6. Enfin, en raison de l'analogie très marquée qui existe entre les deux éléments europium et calcium, nous avons entrepris une étude complète du système graphite – lithium – europium.

Chapitre II :

Synthèse et cristallochimie des composés du système graphite – lithium – calcium

I. Synthèse en milieu alliage fondu

L'ensemble des synthèses réalisées en milieu alliage fondu a été effectué à partir de plaquettes rectangulaires de PGCCL (PyroGraphite Comprimé Carbone Lorraine) dont les dimensions latérales n'excèdent pas 5 x 15 mm^2 pour une épaisseur comprise entre 0,2 et 0,5 mm. Ces plaquettes de pyrographite ont la particularité d'être constituées de cristallites dont les axes $\vec{c}$ sont tous parallèles entre eux à quelques degrés près tandis que les axes $\vec{a}$ et $\vec{b}$ sont orientés aléatoirement. Il est ainsi possible d'étudier séparément par diffraction des rayons X les réflexions *00l* et *hk0* (annexe 1).

La grande réactivité vis-à-vis de l'air des éléments employés (le lithium, les alcalino-terreux et l'europium) impose de les manipuler sous atmosphère inerte. La boîte à gants utilisée pour ces synthèses est constituée d'une enceinte en acier inoxydable reliée à un banc de purification. L'argon circulant dans la boîte à gants est purifié dans un premier temps par des tamis moléculaires qui piègent l'eau puis par des copeaux d'un alliage titane-zirconium chauffés à 750°C pour fixer les impuretés restantes, notamment l'oxygène et l'azote. La boîte à gants fonctionne avec une légère surpression, dont la régulation est assurée par le banc de purification qui peut, soit injecter du gaz provenant d'une réserve d'argon purifié pour compenser les dépressions, soit au contraire, transférer de l'argon depuis la boîte à gants vers cette réserve pour réduire les surpressions trop importantes. Cet appareillage fonctionne donc en circuit fermé lors des manipulations, ce qui permet de limiter les pollutions provenant de l'extérieur.

Le protocole de synthèse employé au cours de ce travail a été élaboré au laboratoire par S. Pruvost [39]. Il consiste à immerger une plaquette de pyrographite dans un alliage liquide préparé en boîte à gants et nécessite plusieurs étapes qui sont décrites ci-dessous :

- *Purification des réactifs*

La pureté des réactifs est un paramètre clé de ce type de réaction. En effet, de faibles quantités d'impureté peuvent empêcher la réaction d'avoir lieu ou encore conduire à des phases différentes de celles espérées.

L'exemple suivant illustre bien ce phénomène : une étude menée au milieu des années 70 indiquait l'existence de composés ternaires graphite-sodium-baryum dont les phases les plus riches appartenaient au deuxième stade [44]. Ces composés, bien que constitués d'éléments très sensibles à l'air, supportaient apparemment d'être exposés à l'air pendant plusieurs jours sans dégradation apparente. La période d'identité du composé de $2^{ème}$ stade s'élevait à 1073 pm. Le rapport C/(Na+Ba) semblait compris entre 7 et 8 avec un rapport moyen Na/Ba égal à 2 mais cependant très fluctuant (compris entre 1,6 et 6). L'empilement atomique le long de l'axe $\vec{c}$ avait alors été identifié comme tricouche selon la séquence Na-Ba-Na. En 1997, El Gadi *et al.* [35] ont obtenu un composé ternaire graphite-sodium-oxygène par immersion d'une plaquette de pyrographite dans du sodium liquide légèrement oxydé à 470°C. La détermination de la distance interplanaire de ce composé ternaire de $2^{ème}$ stade avait fourni une valeur de 1080 pm, correspondant à un feuillet inséré de séquence Na-O-Na-O-Na. Les diffractogrammes *00l* des composés ternaires graphite-sodium-baryum et graphite-sodium-oxygène ont récemment été comparés [38] et aucune différence notable entre les deux enregistrements n'a pu être mise en évidence. Des expériences complémentaires [38] ont clairement démontré que le composé ternaire graphite-sodium-baryum n'était autre qu'une phase graphite-sodium-oxygène. Dans cet exemple, le rôle et l'importance de la pureté des réactifs apparaissent très clairement. L'obtention d'une phase ternaire contenant de l'oxygène associé à du sodium ou du potassium ne nécessite en fait qu'une très faible quantité d'oxygène dans le réactif liquide (1 % atomique) [34].

Dans notre travail, la première étape consiste donc à purifier le lithium. Dans ce but, celui-ci est fondu dans un creuset en acier inoxydable élevé à une température d'environ 200°C (température de fusion du lithium pur T_f = 180,6°C) au moyen d'une plaque chauffante installée dans la boîte à gants. Puis, par balayage mécanique, les impuretés qui viennent flotter à la surface sont éliminées. Le métal est alors coulé dans un second creuset, prêt à être utilisé dans les meilleures conditions possibles. En fin d'opération, le lithium possède un bel éclat métallique, indice de sa grande pureté. Les métaux alcalino-terreux, quant à eux, possèdent une nature dendritique (pureté de 99,99 %). Il sont conditionnés en tube de verre scellé sous argon, ne nécessitent par conséquent pas de purification préalable.

- Préparation de l'alliage réactionnel

Les constituants de l'alliage réactionnel sont pesés minutieusement en boîte à gants en vue d'obtenir la stœchiométrie désirée. La quantité d'alliage réactionnel doit impérativement être très largement supérieure à celle de pyrographite afin qu'il n'apparaisse pas de variation sensible de la composition de l'alliage au cours de la réaction.

La fusion des constituants est effectuée grâce à un petit four tubulaire vertical spécialement conçu pour chauffer le réacteur en acier inoxydable jusqu'à des températures de l'ordre de 400-450°C dans la boîte à gants. Ces constituants sont introduits dans le réacteur dans un ordre bien précis : en effet, le lithium est systématiquement déposé au dessus en raison de son bas point de fusion. Lorsqu'il fond, il vient mouiller le second métal qui est encore solide, ce qui facilite évidemment la formation de l'alliage (points de fusion des tiers-éléments employés dans ce travail : $T_{f\ Ca}$ = 842°C, $T_{f\ Sr}$ = 774°C, $T_{f\ Ba}$ = 729°C et $T_{f\ Eu}$ = 821,8°C). Enfin, le mélange est agité jusqu'à l'obtention d'un alliage liquide bien homogène.

- Immersion de l'échantillon

L'étape suivante consiste à introduire la plaquette de pyrographite dans le réactif liquide. Pour éviter qu'elle ne flotte à la surface et ne réagisse donc que de façon superficielle, il est impératif de la maintenir immergée. Pour cela, on l'attache à un support en tungstène par des fils de même nature (Figure 8). La deuxième fonction de ce porte-échantillon particulier est de faciliter la récupération de l'échantillon en fin de réaction.

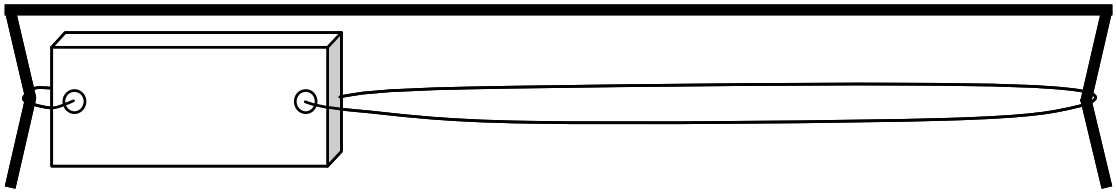


Figure 8 : Schéma du porte-échantillon (d'après [39]).

Une fois l'échantillon introduit, le réacteur tubulaire est hermétiquement fermé à l'aide d'un bouchon de type Swagelok® (bouchon et joints d'étanchéité en acier inoxydable). Il est

ensuite placé dans une enceinte métallique de protection remplie d'argon permettant ainsi d'effectuer le traitement thermique à l'extérieur de la boîte à gants en toute sécurité.

- Récupération et conditionnement de l'échantillon

Après un traitement thermique d'une dizaine de jours qui permet d'atteindre l'équilibre thermodynamique, le réacteur est ouvert dans la boîte à gants. L'alliage est à nouveau fondu à l'aide du chauffe-tube afin de procéder à l'extraction de l'échantillon. On élimine les excès d'alliage présent sur la surface de l'échantillon et dans les trous de fixation de la plaquette à l'aide d'un nettoyage. Pour ce faire, deux méthodes différentes peuvent être employées. La première consiste à découper et à cliver l'échantillon en vue de ne conserver que le cœur. Ainsi, toute trace d'alliage réactionnel est alors éliminée, mais une quantité assez importante de l'échantillon est bien sûr perdue.

La deuxième méthode consiste à centrifuger l'échantillon à chaud (typiquement vers 300-350°C) à l'aide d'une centrifugeuse spécialement adaptée à nos besoins au laboratoire. Cette méthode permet d'éliminer la très grande majorité de l'alliage résiduel tout en conservant la totalité de l'échantillon. Seule une fine pellicule, qui peut aisément être éliminée à l'aide d'un scalpel, reste présente à la surface de l'échantillon.

II. Les différents composés du système graphite-Li-Ca

Les synthèses par action directe d'alliages Li-Ca sur pyrographite ont permis à Pruvost *et al.* [38-40] d'observer quatre phases distinctes dans le système graphite – lithium – calcium : les composés binaires CaC_6 et LiC_6 ainsi que deux phases ternaires originales ($Li_{0,5}Ca_3C_6$ et $Li_3Ca_2C_6$).

A. LiC_6

La plus connue de ces phases, LiC_6, a pu être synthétisée par différentes voies :

- méthode électrochimique [45],
- action directe de la vapeur de lithium [15, 16]
- action du métal liquide [29, 46].

Ce composé cristallise dans une structure hexagonale de groupe d'espace P6/mmm avec les paramètres de maille suivants : a = 426 pm et $c = I_c$ = 370 pm (Figure 9) [16].

Ce composé est couramment utilisé comme électrode négative dans les batteries lithium-ion [47].

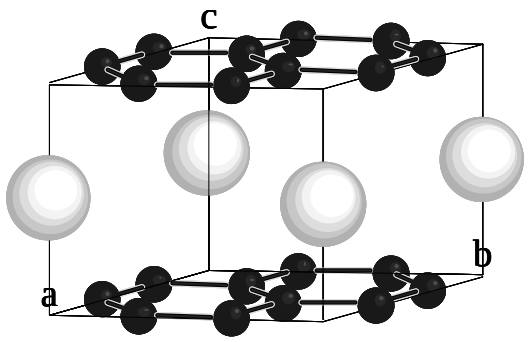


Figure 9 : Structure du composé LiC_6.

B. CaC_6

CaC_6 apparaît comme le second composé binaire observé au sein de ce système. Il a été observé pour la première fois par Guérard *et al.* [17] à l'issue de l'action directe de la vapeur de calcium sur un échantillon de pyrographite. L'intercalation toutefois n'était que superficielle, de sorte que la structure de ce composé n'avait pu être résolue complètement. Pruvost *et al.* [38] ont montré que l'emploi d'alliages lithium-calcium de composition comprise entre 75 et 80 % atomique de lithium permettait d'obtenir à 350°C des échantillons purs et massifs. Notre travail a permis de délimiter de façon précise sur le diagramme Ca-Li les zones de compositions d'alliages et de températures qui permettent de préparer aisément ce composé.

C. $Li_{0,5}Ca_3C_6$

$Li_{0,5}Ca_3C_6$ est l'un des deux composés ternaires obtenus au cours de l'étude de ce système. Le diffractogramme des réflexions *00l* relatif à cette phase révèle une distance interplanaire de 776 pm (Figure 10). Ce composé est préparé par immersion d'une plaquette de pyrographite dans un alliage équimolaire Li-Ca à 350°C durant 10 jours [39, 40]. Le feuillet inséré correspondant est pentacouche avec trois plans de lithium et deux plans de calcium (Figure 10). La maille de ce composé est orthorhombique avec les paramètres de maille suivants a = 2000 pm, b = 430 pm et $c = 2I_c$ = 1552 pm [40]. Cet insérat peut être représenté comme une tranche judicieusement découpée dans l'unique composé binaire du diagramme Ca-Li : $CaLi_2$ [39, 40].

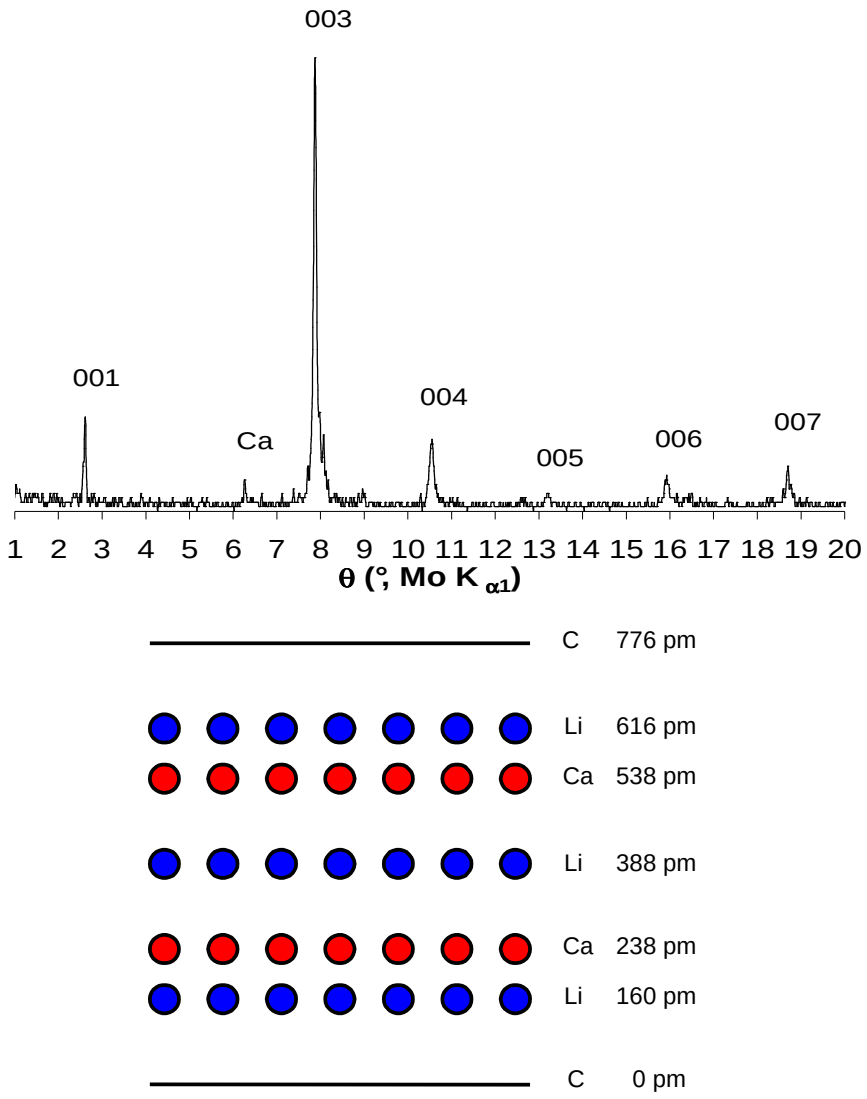


Figure 10 : Diffractogramme *00l* et empilement atomique le long de l'axe $\vec{c}$ de $Li_{0,5}Ca_3C_6$ (d'après [39]).

D. $Li_3Ca_2C_6$

Le deuxième composé ternaire obtenu dans ce système présente une distance interplanaire de 970 pm. La même méthode de synthèse que celle utilisée précédemment a été mise en oeuvre avec une composition d'alliage réactionnel atteignant cette fois 67 % atomique de lithium. La composition chimique de ce composé ternaire a été déterminée par analyse à la microsonde nucléaire. Elle correspond à une formule chimique proche de $Li_3Ca_2C_6$ ($Li_{3-3,2}Ca_{2,1-2,3}C_6$, [48, 49]). Le profil de densité électronique calculé à partir des intensités des réflexions *00l* met clairement en évidence deux plans de calcium insérés entre les plans de graphène. L'importante quantité de lithium inséré pourrait s'expliquer par la

présence de cinq plans de lithium au sein du feuillet, soit un empilement similaire à celui de $Li_{0,5}Ca_3C_6$ mais présentant un plan central de lithium scindé en trois (Figure 11) [39]. Une première étude structurale, menée par S. Pruvost par diffraction électronique, a conduit à la détermination d'une maille plane hexagonale, commensurable avec celle du graphite, de paramètre a = 745 pm [39].

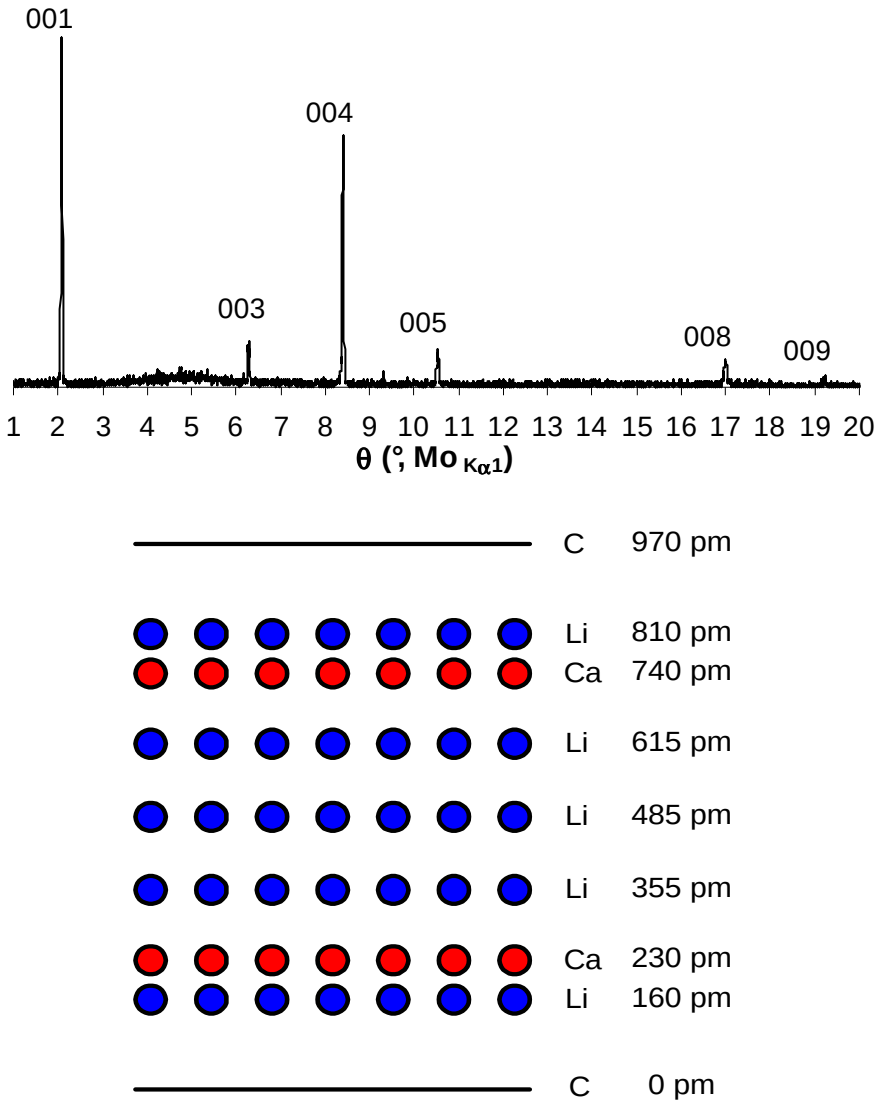


Figure 11 : Diffractogramme *00l* et empilement atomique le long de l'axe $\vec{c}$ de $Li_3Ca_2C_6$ (d'après [39]).

III. Conditions de synthèse des différentes phases du système graphite-Li-Ca

Le choix de la composition de l'alliage ainsi que celui de la température de réaction conditionnent l'obtention de chacune des phases décrites précédemment. La durée de la réaction a été fixée à 10 jours. On peut estimer qu'une telle durée de réaction conduit à l'équilibre thermodynamique. Les températures du liquidus du diagramme de phase Li-Ca indiquent qu'il n'est permis de mener des réactions qu'avec des alliages dont la composition est supérieure à 40 % atomique de lithium. En effet, une réaction effectuée à une température supérieure à 450°C conduirait inévitablement à une altération du réseau graphitique et à la formation des carbures CaC_2 et Li_2C_2. Les conditions de synthèse relatives aux différentes phases (composition de l'alliage et température de réaction) ont été rassemblées dans la Figure 12.

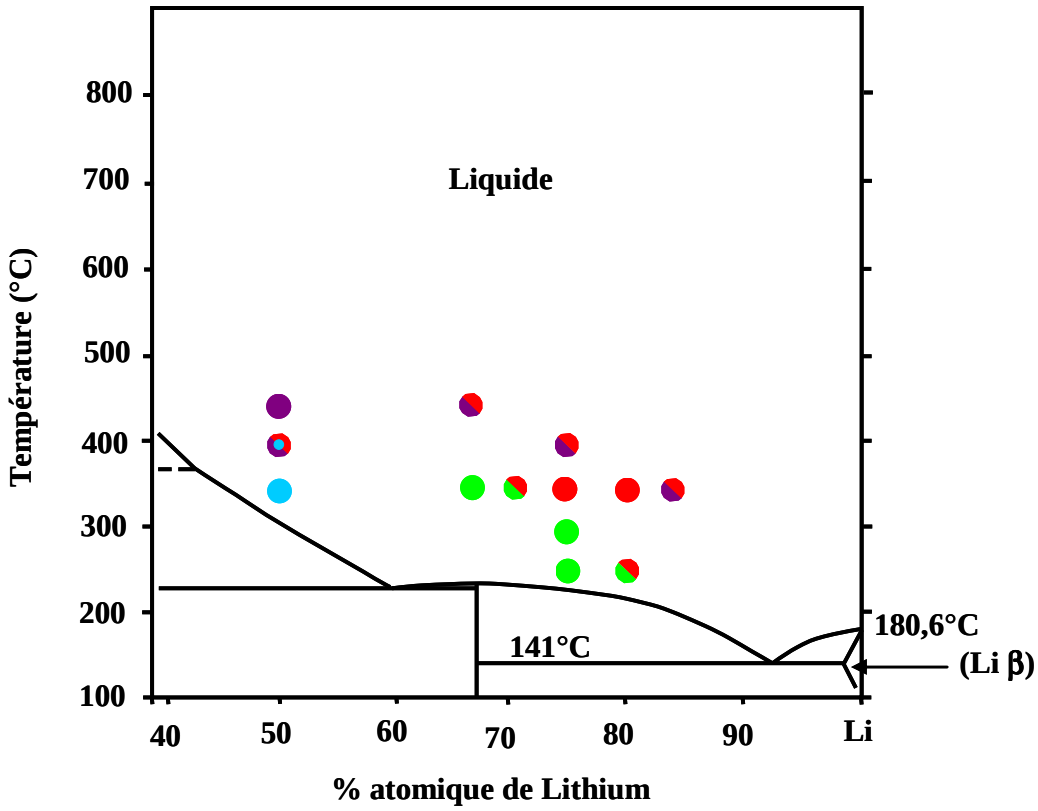


Figure 12 : Conditions de synthèse des différentes phases observées dans le système graphite – lithium – calcium.

(● LiC_6, ● CaC_6, ● $Li_{0,5}Ca_3C_6$, ● $Li_3Ca_2C_6$, après 10 jours de réaction)

A. Influence de la température de réaction

A 350°C, avec un alliage réactionnel contenant 50 % atomique de lithium, le produit de la réaction est $Li_{0,5}Ca_3C_6$. Avec le même alliage, lorsque la température est portée à 400°C, on obtient un mélange de CaC_6 et de LiC_6 en présence d'une faible quantité de $Li_{0,5}Ca_3C_6$. Enfin, si on élève la température de réaction à 450°C, c'est LiC_6 pur qui apparaît.

On observe le même type de phénomène avec un alliage contenant 67 % atomique de lithium (cette composition correspond au composé $CaLi_2$). A 350°C, la réaction conduit à $Li_3Ca_2C_6$, mais à 450°C, on obtient un mélange de LiC_6 et CaC_6.

Pour une composition encore plus riche en lithium (75 % atomique de lithium), une réaction menée à 250°C ou 300°C conduit à $Li_3Ca_2C_6$ pur. Lorsqu'elle a lieu à 350°C, elle permet d'obtenir le binaire CaC_6 pur. Enfin, à l'issue d'une réaction conduite à 400°C, on observe un mélange des binaires CaC_6 et LiC_6.

Ces observations suggèrent que la formation des composés ternaires graphite-lithium-calcium est nettement favorisée par la diminution des températures de réaction.

B. Influence de la composition de l'alliage réactionnel

Dans ce paragraphe, nous nous limitons à l'étude des réactions menées à 350°C.

L'immersion d'une plaquette de pyrographite dans un alliage contenant 50 % atomique de lithium conduit à $Li_{0,5}Ca_3C_6$ pur. Lorsque la composition du réactif liquide atteint 67 % at. Li, le produit devient $Li_3Ca_2C_6$. Cette évolution paraît logique puisque cette dernière phase est plus riche en lithium que $Li_{0,5}Ca_3C_6$. Toutefois, la composition de l'insérat dans ces deux composés ne correspond pas à celle de l'alliage réactionnel. En effet, pour $Li_{0,5}Ca_3C_6$, le rapport molaire Li/Ca, proche de 0,16, est très nettement inférieur au rapport équimolaire de l'alliage réactionnel. Dans le cas de $Li_3Ca_2C_6$, ce rapport est approximativement égal à 1,4 alors que pour le réactif liquide, ce rapport est de 2. Avec des concentrations comprises entre 67 et 75 % at. Li, le produit de la réaction est un mélange de $Li_3Ca_2C_6$ et de CaC_6.

Un phénomène tout à fait particulier a lieu lorsque la composition de l'alliage est comprise entre 75 et 80 % atomique de lithium. On sait, en effet, que dans l'ensemble des systèmes graphite – métal alcalin – tiers-élément, l'enrichissement du réactif en métal alcalin favorise la formation du composé binaire correspondant. A l'opposé, l'enrichissement en

tiers-élément conduit à une absence d'intercalation lorsque ce dernier est un métal peu électropositif (mercure, thallium, antimoine ou arsenic) [30]. On s'attendait donc, en enrichissant l'alliage réactionnel en lithium, à obtenir le composé binaire LiC_6. Or il n'en est rien, puisque dans ce cas, la réaction conduit à CaC_6.

Enfin, pour des pourcentages atomiques en lithium supérieurs à 80 %, des mélanges de CaC_6 et de LiC_6 sont obtenus. La quantité de CaC_6 dans l'échantillon décroît progressivement avec l'augmentation de la quantité de lithium dans l'alliage réactionnel, pour conduire finalement au composé LiC_6 pur.

IV. Mécanismes de formation de CaC_6 et de $Li_3Ca_2C_6$

Les conditions d'obtention tout à fait surprenantes de ces composés, et notamment de CaC_6, nous ont amenés à tenter d'élucider les mécanismes d'intercalation mis en jeu dans ces systèmes. Dans ce but, l'évolution du mélange réactionnel au cours de la formation respective des composés CaC_6 et $Li_3Ca_2C_6$ a été observée par diffraction des rayons X. Pour cela, plusieurs réactions ont été menées en faisant simplement varier leur durée. Les objectifs de cette étude sont donc, d'une part, de comprendre le mécanisme de formation de CaC_6 et d'autre part, d'identifier les étapes intermédiaires menant à la phase $Li_3Ca_2C_6$. En effet, dans le cas de CaC_6, il est particulièrement difficile de comprendre comment à partir d'un alliage aussi riche en lithium (de 75 à 80 % at. Li) il est possible d'obtenir un produit final exempt de cet élément. Enfin, comment une diminution de la température de réaction de 50°C conduit-elle à la formation du composé ternaire $Li_3Ca_2C_6$, particulièrement riche en lithium ?

A. Mécanisme de formation de CaC_6

Plusieurs réactions ont été réalisées à une température de 350°C avec un alliage contenant 75 % atomique de lithium pendant des durées croissantes allant de 20 minutes à plusieurs jours. Les diffractogrammes des réflexions *00l* des échantillons obtenus à l'issue de chacune des réactions (rassemblés sur la Figure 13) indiquent que le mécanisme réactionnel conduisant à CaC_6 pur comporte deux étapes successives (Figure 14).

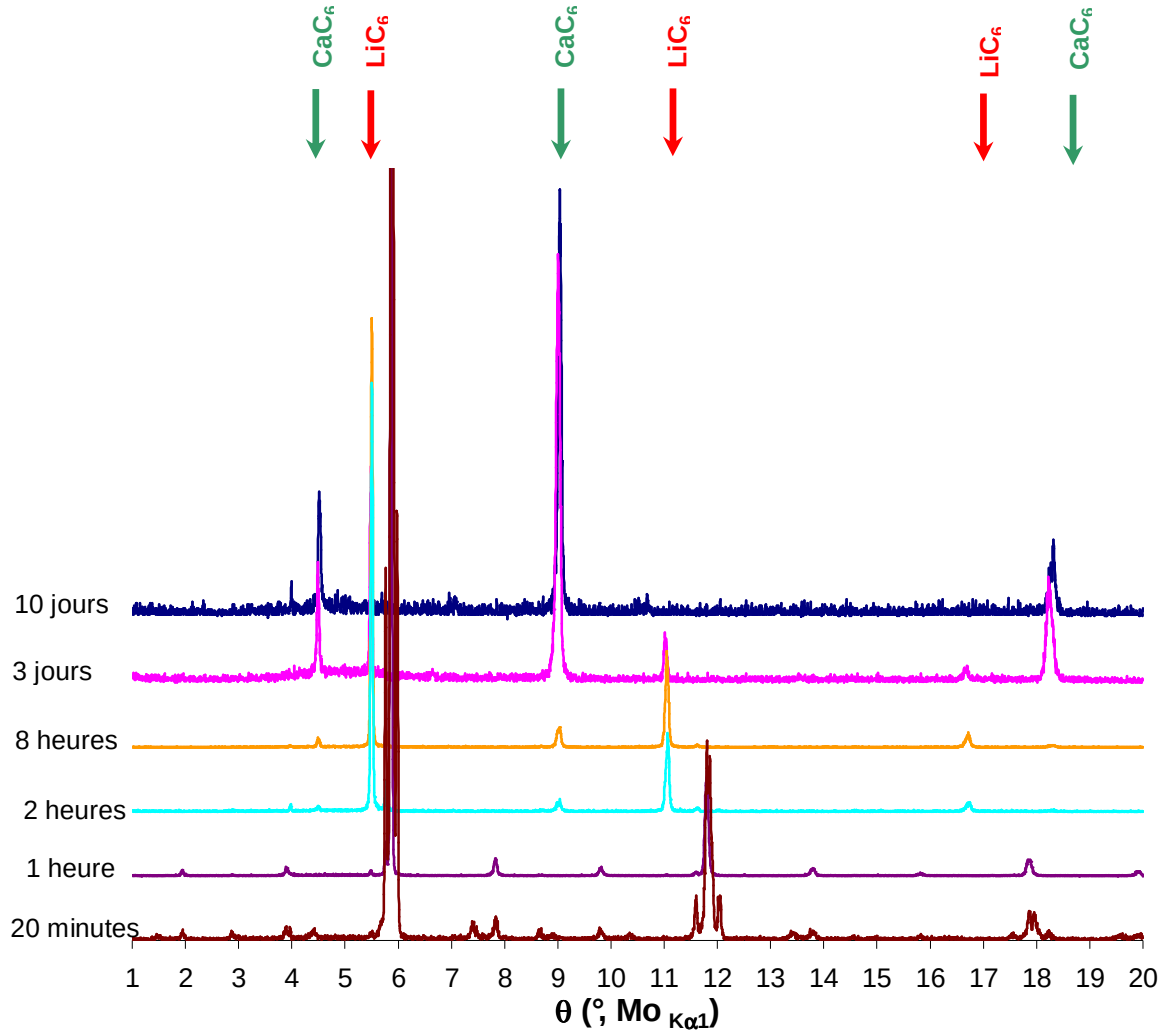


Figure 13 : Diffractogrammes *00l* obtenus après différentes durées de réaction.

La première d'entre elles correspond à l'intercalation du lithium. Dans les premières minutes de la réaction, en effet, seul le lithium s'insère et conduit à un mélange de composés binaires de stades élevés (s = 2 à 5 [50]). Malgré un temps très court de réaction (20 minutes), les réflexions correspondant au graphite vierge ont déjà disparu. Progressivement, l'échantillon s'enrichit en lithium jusqu'à saturation (LiC_6 quasi-pur). Cette étape est particulièrement rapide puisqu'on obtient cette phase après seulement 2 heures de réaction.

Au cours de la deuxième étape, le calcium vient progressivement remplacer le lithium en « l'expulsant » du réseau graphitique jusqu'à l'obtention de CaC_6 pur. Cette étape apparaît comme bien plus longue que la précédente puisqu'en effet, plusieurs jours sont nécessaires pour observer une substitution complète.

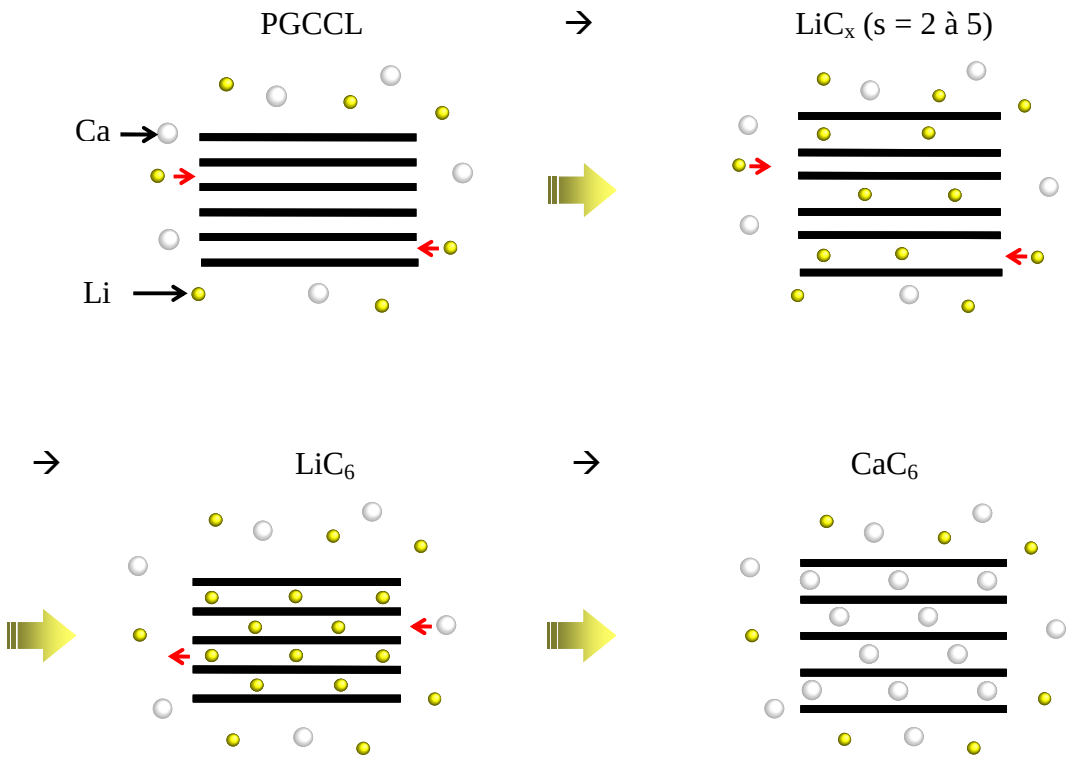


Figure 14 : Mécanisme de formation de CaC_6.

CaC_6 apparaît donc comme plus stable que LiC_6 dans ces conditions. Toutefois, d'un point de vue purement cinétique, le lithium s'insère beaucoup plus rapidement que le calcium, probablement grâce à la faible valeur du travail d'écartement des feuillets nécessaire à son intercalation dans le graphite. Dans cette synthèse, le lithium joue d'une part le rôle de fondant pour le calcium, permettant ainsi de réaliser les réactions à des températures suffisamment basses pour éviter la formation de carbure. Il facilite, d'autre part, l'intercalation du calcium dans le réseau graphitique en s'y insérant préalablement, réalisant ainsi un pré-écartement des feuillets. Toutefois, le caractère très réduit des domaines de composition de l'alliage réactionnel et de la température de réaction permettant la formation de CaC_6 reste encore inexpliqué.

B. Mécanisme de formation de $Li_3Ca_2C_6$

Les mécanismes de formation de $Li_3Ca_2C_6$ à 300°C ont également été suivis par diffraction des rayons X. L'ensemble des diffractogrammes recueillis est représenté sur la Figure 15. La synthèse du composé ternaire semble, là encore, faire intervenir deux étapes, la première correspondant de nouveau à l'intercalation du lithium seul.

Après 20 minutes de réaction, un mélange de composés graphite-lithium de stades élevés est de nouveau observé avec cette fois-ci la présence de graphite vierge. Tout comme dans le cas précédent, le lithium commence par s'intercaler seul dans le graphite. L'échantillon s'enrichit progressivement en lithium jusqu'à la formation de LiC_6. Cet enrichissement en lithium paraît néanmoins plus lent que lors de la formation de CaC_6 puisqu'en effet, une quantité non négligeable de composé graphite-lithium de deuxième stade subsiste toujours après 2 heures de réaction. Les deux alliages réactionnels possédant la même composition, ce ralentissement relatif s'explique naturellement par le fait que la température de réaction est ici plus basse.

Lors de la deuxième étape, le lithium continue à s'intercaler, mais désormais en même temps que le calcium, en formant ainsi un feuillet polycouche.

Ce double mécanisme ressemble fortement à celui mis en jeu au cours de la formation de $KHgC_4$, durant lequel le métal alcalin s'insère d'abord seul, tandis qu'ensuite, alcalin et mercure s'intercalent simultanément pour réaliser l'édifice polycouche (Figure 16, [51]). L'étape intermédiaire correspond ainsi à la formation du composé binaire graphite – métal alcalin de premier stade.

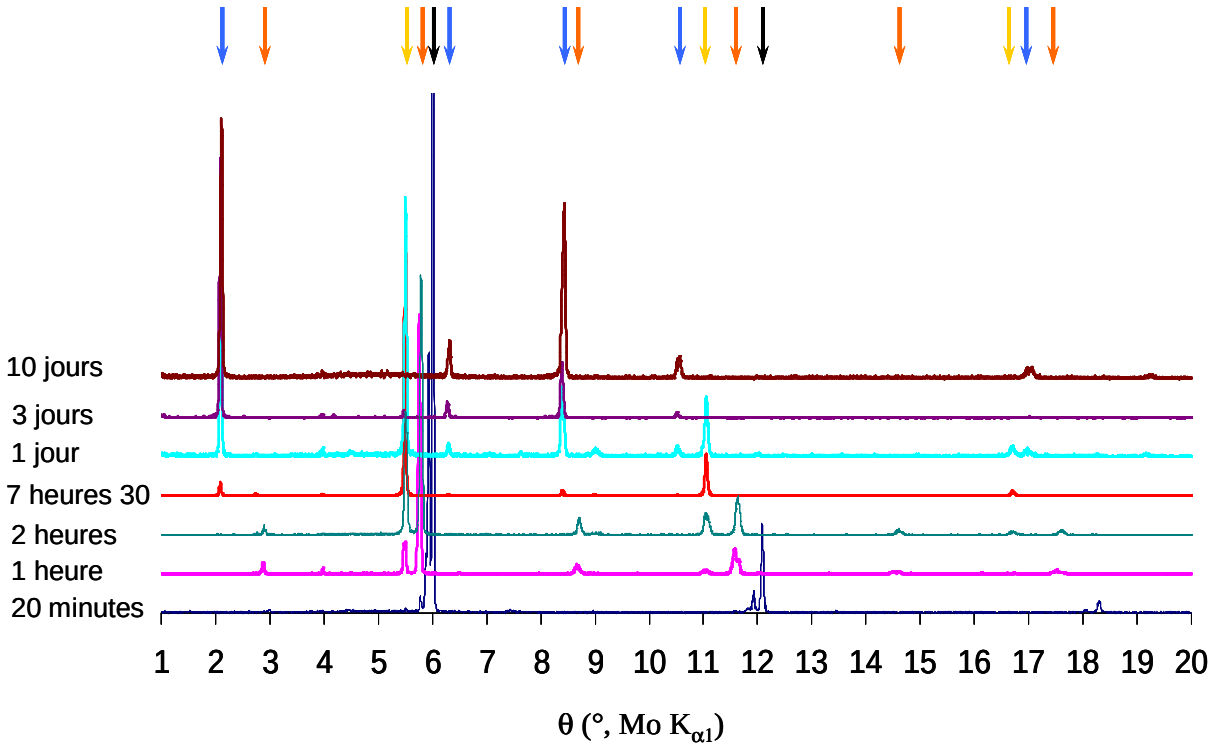


Figure 15 : Diffractogrammes *00l* obtenus après différentes durées de réaction.

(graphite, composé Li-graphite de stade 2, LiC_6, $Li_3Ca_2C_6$)

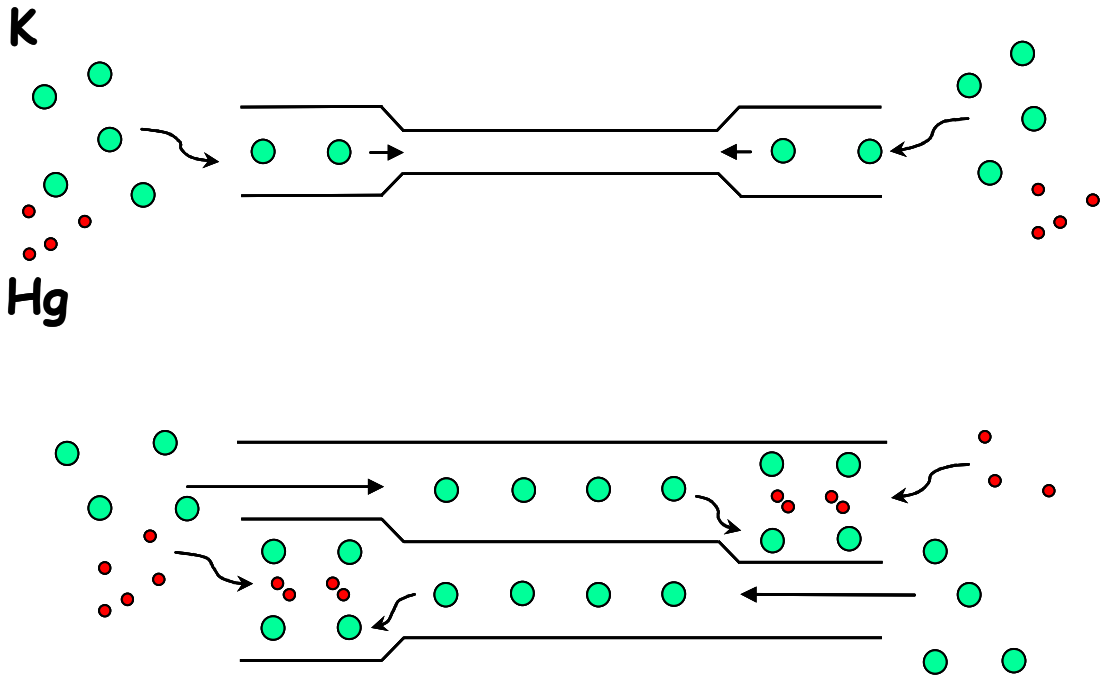


Figure 16 : Mécanisme d'insertion de l'amalgame KHg dans le graphite (d'après [51]).

V. Les systèmes graphite-Li-Sr et graphite-Li-Ba

Les systèmes ternaires graphite-Li-M (M = Sr et Ba) ont été abordés par Pruvost *et al.* en vue de préparer des composés ternaires [38]. Dans notre étude, au contraire, ces systèmes ne sont envisagés qu'avec pour seul objectif la synthèse des composés binaires SrC_6 et BaC_6. Bien sûr, ces phases peuvent être préparées par action directe de la vapeur de métal sur le graphite [17]. Toutefois, cette méthode de synthèse nécessite plusieurs semaines de réaction (4 à 6) et généralement, seuls des échantillons de faibles dimensions permettent d'obtenir des phases pures. Pour des échantillons de plus grande taille, cette méthode ne conduit qu'à une intercalation incomplète, avec un risque important de formation de carbure dû aux températures de réaction élevées.

La synthèse en milieu alliage liquide pourrait être une méthode de choix pour obtenir rapidement (environ 10 jours) des échantillons massifs permettant ainsi une étude approfondie des propriétés physiques de ces matériaux.

A. Le système graphite-lithium-strontium

Le point de fusion du strontium ($T_{f\ Sr}$ = 774°C) interdit l'immersion directe d'un échantillon de graphite dans le liquide pur. Cette expérience conduirait inévitablement à la formation d'un carbure. Les alliages Li-Sr permettent d'obtenir des températures de fusion inférieures à 450°C dès que leur pourcentage atomique en strontium devient inférieur à 75.

Plusieurs essais de synthèse en milieu alliage liquide ont été effectués dans le but d'obtenir SrC_6. L'ensemble des conditions de synthèse étudiées a été rassemblé dans le Tableau I.

Aucune de ces conditions expérimentales n'a permis d'isoler SrC_6. Avant de conclure à l'impossibilité d'obtenir ce binaire en milieu alliage liquide, plusieurs essais restent encore à accomplir avec des alliages sensiblement plus riches en Li et en employant des températures variées.

Tableau I : Conditions de synthèse employées et résultats obtenus pour le système Graphite-Li-Sr.

Composition de l'alliage réactionnel	Température de réaction	Durée de réaction	Produit final
Sr - 2 Li (67 % at. Li)	375°C	8 jours	LiC_6
Sr - 2 Li (67 % at. Li)	250°C	15 jours	LiC_6
2 Sr - 3 Li (60 % at. Li)	350°C	10 jours	LiC_6 et traces de $2^{ème}$ stade G-Li
3 Sr - 2 Li * (40 % at. Li)	350°C	45 heures	$2^{ème}$ et $3^{ème}$ stades G-Li, graphite et traces de SrC_6
3 Sr - 2 Li * (40 % at. Li)	450°C	17 heures	$2^{ème}$ stade G-Li et graphite

* voir références [38] et [39].

B. Le système graphite-lithium-baryum

Comme dans le cas du calcium, la température de fusion du baryum ne permet pas une immersion directe de graphite dans ce métal liquide (T_f = 729°C). Le tracé du liquidus du diagramme de phase Ba-Li fait apparaître des températures de fusion inférieures à 450°C lorsque la teneur en lithium devient supérieure à 30 % at. [52]. Des réactions en milieu liquide peuvent donc être envisagées pour des compositions dépassant 40 % at. Li (environ 20°C au dessus du liquidus).

Le composé de premier stade BaC_6 a ainsi pu être obtenu à l'issue de 6 jours de réaction à l'aide d'un alliage Li-Ba contenant 40 % at. Li à 400-450°C. Les réflexions *00l* (Figure 17) de l'échantillon ainsi préparé mettent en effet en évidence une distance interplanaire de 526 pm, en accord avec la structure de BaC_6 [17]. Ce diffractogramme présente de plus une réflexion correspondant à une faible quantité d'inclusions de baryum métallique (réflexion *110* du baryum).

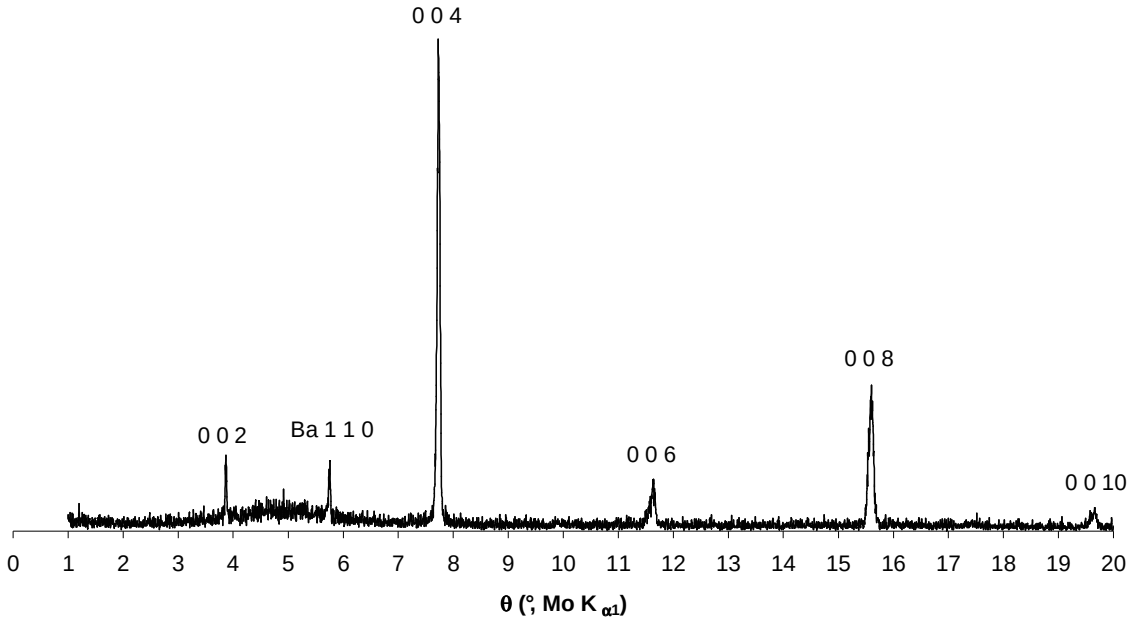


Figure 17 : Diffractogramme *00l* de BaC_6 obtenu par action directe d'un alliage Li-Ba sur du pyrographite. Le pic présent à 5,75° correspond à des inclusions de baryum métallique (réflexion *110*).

VI. Structure de CaC_6

A. Etude de l'arrangement structural le long de l'axe $\vec{c}$

La première caractérisation d'un composé d'intercalation du graphite consiste à étudier son diffractogramme *00l*. Celui-ci permet de déterminer sa distance interplanaire, et via les facteurs de structure des réflexions *00l*, d'atteindre son profil de densité électronique le long de l'axe $\vec{c}$. En comparant ce profil expérimental à celui calculé à l'aide d'un modèle d'empilement des couches insérées entre les plans de graphène, des informations essentielles sur l'arrangement structural sont obtenues. Le détail de la méthode utilisée est décrit dans l'annexe 2.

En ce qui concerne le composé CaC_6, la distance interplanaire fournie par le diffractogramme *00l* est égale à 452,4 pm, ce qui est en bon accord avec la valeur de 454 pm rapportée par Guérard *et al.* [17] (Figure 18).

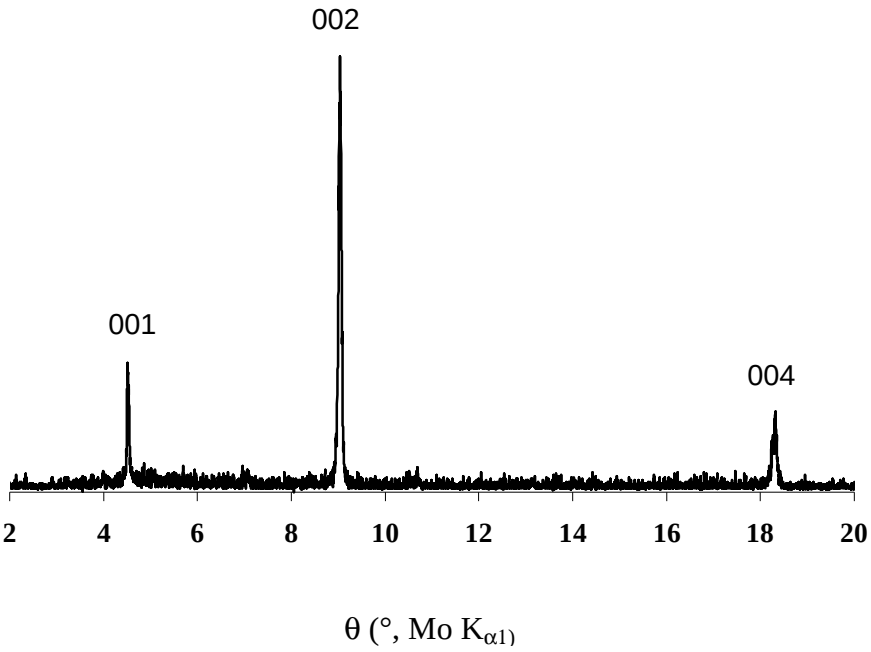


Figure 18 : Diffractogramme *00l* du composé CaC_6.
Les réflexions sont indexées par rapport à la distance interplanaire d_i.

Les intensités relatives des différentes réflexions *00l* ont été déterminées par intégration de l'aire des pics correspondants. Le Tableau II rassemble les données utilisées ensuite pour tracer les profils de densité électronique de la Figure 19.

Tableau II : Intensités et facteurs de structure expérimentaux et calculés des réflexions *00l* de CaC_6.
Les réflexions sont indexées par rapport à la distance interplanaire d_i.

Réflexion	θ (°, $MoK_{\alpha 1}$)	d_{00l} (pm)	F_{00l}^{exp}	F_{00l}^{calc}	I_{00l}^{exp}	I_{00l}^{calc}
0 0 1	4,50	452,4	36,64	37,98	27,57	29,67
0 0 2	9,02	226,2	100	100	100	100
0 0 3	13,60	150,8	0	8,00	0	0,41
0 0 4	18,27	113,1	55,81	59,46	14,05	15,95

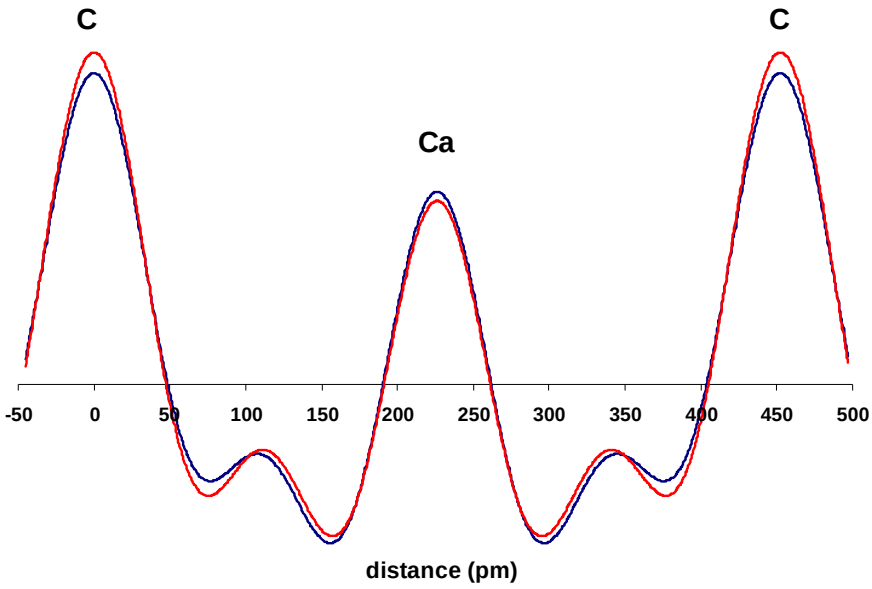


Figure 19 : Profils de densité électronique expérimental (▬) et calculé (▬) le long de l'axe $\vec{c}$ de CaC_6.

Etant donnée la faible distance interplanaire du composé CaC_6, le modèle retenu pour le représenter ne contient qu'une seule couche insérée en respectant la stœchiométrie d'un atome de calcium pour six atomes de carbone (Figure 19). Les facteurs résiduels calculés à partir des facteurs de structure et des intensités sont respectivement R_F = 6,7 % et R_I = 3 % (cf. annexe 2). Ils témoignent d'un excellent accord entre modèle et expérience. De plus, ces résultats concordent avec ceux obtenus par Berger *et al.* [48, 49] par analyse à la microsonde nucléaire, et confirment donc bien la stœchiométrie CaC_6.

B. Structure tridimensionnelle de CaC_6

La position de l'insérat entre les feuillets carbonés suggère un empilement des plans de graphène de type AAA… (plans rigoureusement superposés et non décalés comme dans le graphite vierge). Il en résulte que les atomes de calcium occupent des sites prismatiques hexagonaux formés par les atomes de carbone.

La maille plane déterminée par diffraction électronique par Pruvost *et al.* [39, 40] est hexagonale, commensurable avec celle du graphite ($a_{CaC_6} = \sqrt{3} a_{graphite}$ avec $a_{graphite} = 246$ pm en faisant abstraction de la dilatation de ce dernier paramètre, liée au transfert de charge). Pour obtenir une bonne précision sur le paramètre de maille *a*, le diffractogramme *hk0* (Figure

20) a été enregistré sur un petit échantillon noyé dans de la poudre de diamant qui sert d'étalon interne. La valeur ainsi obtenue est de 433,3 pm.

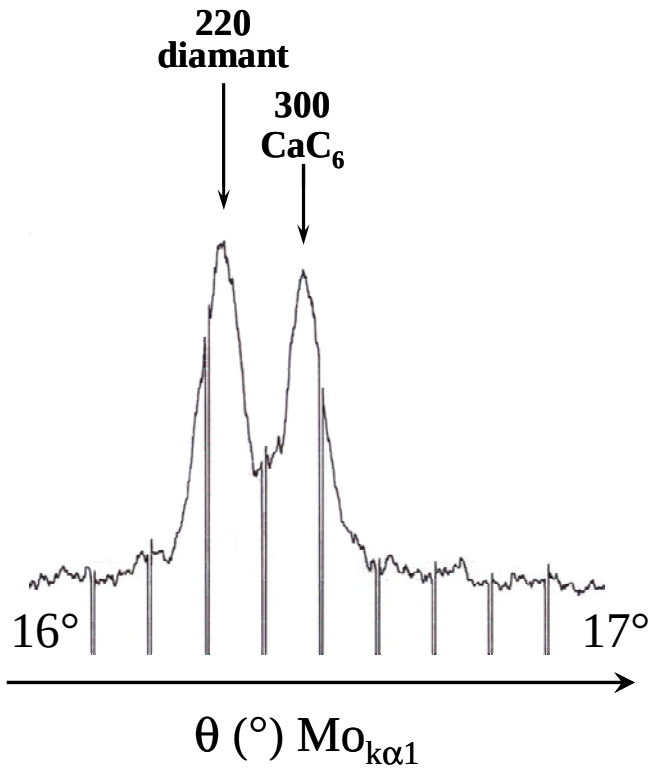


Figure 20 : Diffractogramme *hk0* de CaC_6 entre 16 et 17° mettant en évidence les réflexions 220 du diamant et 300 de CaC_6.

Du fait que CaC_6 adopte une maille dite hexale, les atomes de calcium dans un plan inséré déterminé ne peuvent occuper que trois sites distincts nommés α, β et γ (Figure 21). Les différentes combinaisons possibles conduisent alors aux trois structures suivantes (Figure 21) :

- structure hexagonale P6/mmm (empilement AαAαA…)
- structure hexagonale $P6_3/mmc$ (empilement AαAβAα…)
- structure rhomboédrique $R\bar{3}m$ (empilement AαAβAγAα…)

Le premier empilement de structure hexagonale (groupe d'espace P6/mmm) est adopté par LiC_6 [16]. Dans ce cas, les atomes de l'insérat se superposent rigoureusement, et le paramètre de maille *c* est par conséquent égal à la distance interplanaire.

La deuxième structure, hexagonale elle aussi (groupe d'espace $P6_3/mmc$), présente une alternance sur deux sites avec pour paramètre de maille $c = 2d_i$. Les composés MC_6 avec M = Sr, Ba, Eu, Sm et Yb cristallisent tous dans cette structure [17, 19, 20].

Enfin, une occupation successive des trois sites possibles conduit à la dernière structure envisageable. Celle-ci n'est plus hexagonale mais rhomboédrique, de groupe d'espace $R\bar{3}m$ avec $c = 3d_i$. Aucun composé MC_6 connu jusqu'ici ne cristallise dans cette symétrie réduite.

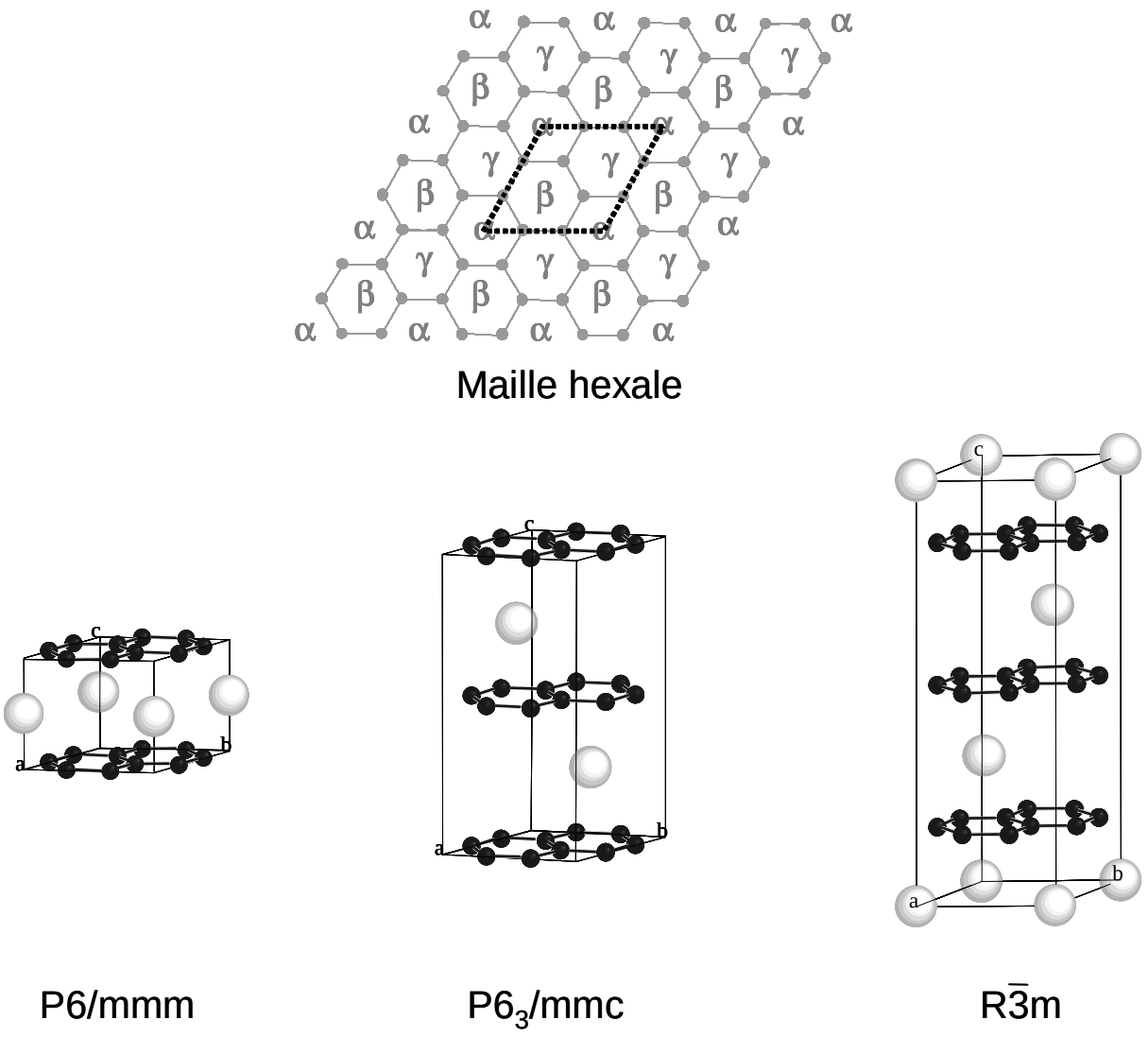


Figure 21 : Représentation de la maille plane avec les différents sites disponibles pour le calcium et les trois structures envisageables pour CaC_6.

Les informations sur la structure tridimensionnelle de ce composé ont été acquises par la méthode du « cristal tournant » (annexe 1). Les rangées [hk] du cliché de diffraction de la Figure 22 s'indexent aisément à l'aide d'une maille plane hexagonale de paramètre *a* égal à

environ 433 pm. La rangée [00] (Figure 22) présente une condition de diffraction telle qu'une tache n'apparaît que lorsque l = 3n, ce qui correspond à $c = 3d_i$. Quant à la rangée [10], l'absence des réflexions 100 et 103 conduit à la condition de diffraction - $h + k + l$ = 3n. Ceci correspond exactement au groupe d'espace rhomboédrique $R\bar{3}m$.

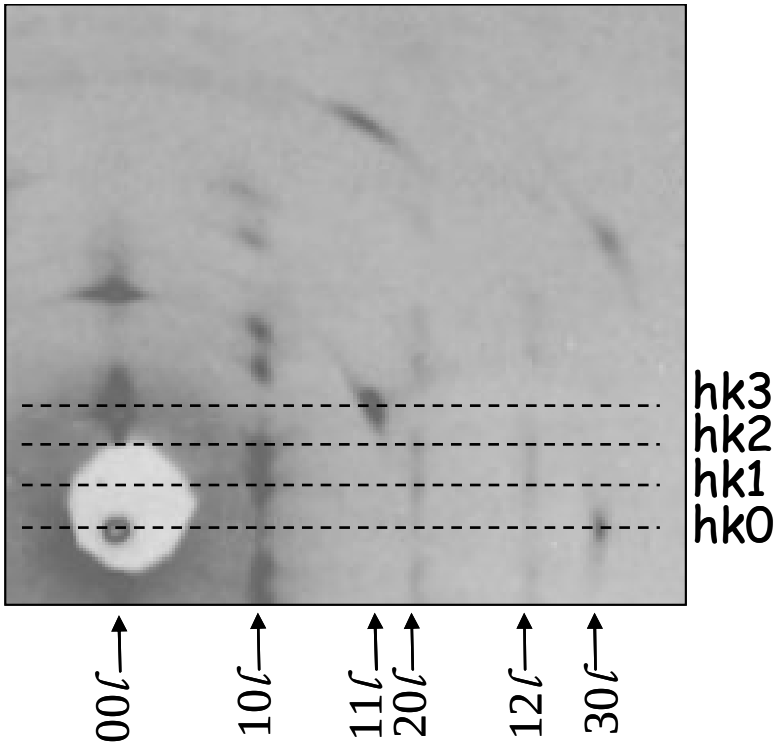


Figure 22 : Cliché de cristal tournant du composé CaC_6.

CaC_6 cristallise donc dans la structure rhomboédrique de groupe d'espace $R\bar{3}m$ avec les paramètres de maille suivants dans la représentation hexagonale (Figure 21) : a = 433,3 pm et $c = 3d_i$ = 1357,2 pm. Les positions de Wyckoff correspondantes sont les suivantes :

C	18 atomes	18g	(1/3 0 1/2)
Ca	3 atomes	3a	(0 0 0)

Les facteurs de structure et les intensités calculés des différentes réflexions sont rassemblés dans le Tableau III. Plusieurs réflexions possèdent de très faibles intensités calculées (notamment les réflexions 110 et 009). Les taches de diffraction correspondantes sont absentes du cliché de cristal tournant (Figure 22). Ces extinctions apparaissent donc comme fortuites et non liées aux conditions de diffraction du groupe d'espace.

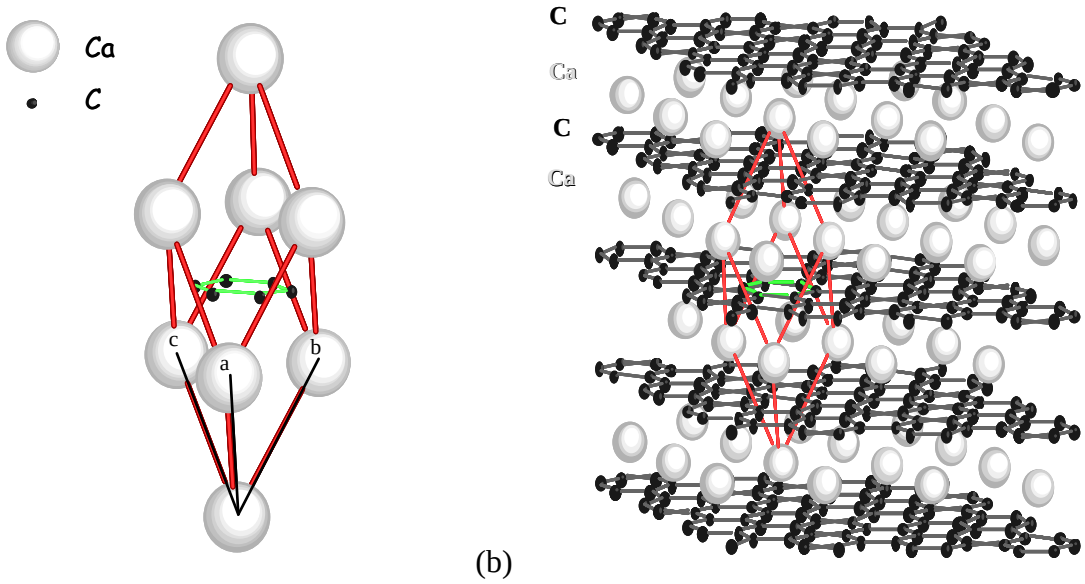
Tableau III : Facteurs de structure et intensités calculés des réflexions *hkl* de CaC_6 dans la représentation hexagonale.

hkl	θ (°, Mo $K_{\alpha 1}$)	Facteurs de structure	f_{hkl}	I_{calc}
0 0 1	1,50	0	0	0
0 0 2	3,00	0	0	0
0 0 3	4,50	$3 f_{Ca} - 18 f_C$	-38,03	29,66
1 0 0	5,42	0	0	0
1 0 1	5,63	$3 f_{Ca}$	48,22	38,02
0 0 4	6,00	0	0	0
0 1 2	6,20	$3 f_{Ca}$	46,95	32,61
1 0 3	7,05	0	0	0
0 0 5	7,51	0	0	0
1 1 0	7,68	$3 f_{Ca} - 9 f_C$	10,37	1,28
1 1 1	7,83	0	0	0
1 0 4	8,10	$3 f_{Ca}$	42,99	20,69
1 1 2	8,25	0	0	0
1 1 3	8,91	$3 f_{Ca} + 9 f_C$	71,19	51,33
0 0 6	9,02	$3 f_{Ca} + 18 f_C$	100	100
0 1 5	9,28	$3 f_{Ca}$	40,65	16,01
1 1 4	9,77	0	0	0
0 0 7	10,54	0	0	0
1 0 6	10,55	0	0	0
1 1 5	10,77	0	0	0
2 0 0	10,90	0	0	0
0 2 1	11,00	$3 f_{Ca}$	37,40	11,31
2 0 2	11,31	$3 f_{Ca}$	36,83	10,64
2 0 3	11,81	0	0	0
1 0 7	11,88	$3 f_{Ca}$	35,77	9,49
1 1 6	11,89	$3 f_{Ca} - 9 f_C$	12,69	1,19
0 0 8	12,07	0	0	0
1 2 0	12,20	0	0	0
2 1 1	12,29	$3 f_{Ca}$	35,09	8,81
2 0 4	12,47	$3 f_{Ca}$	34,77	8,51
1 2 2	12,57	$3 f_{Ca}$	34,61	8,36
1 2 3	13,03	0	0	0
1 1 7	13,09	0	0	0
0 1 8	13,26	$3 f_{Ca}$	33,43	7,33
2 0 5	13,28	$3 f_{Ca}$	33,42	7,32
0 0 9	13,60	$3 f_{Ca} - 18 f_C$	-7,98	0,41
2 1 4	13,64	$3 f_{Ca}$	32,87	6,87
2 0 6	14,22	0	0	0
1 1 8	14,37	0	0	0
1 2 5	14,39	$3 f_{Ca}$	31,72	6,02
1 0 9	14,68	0	0	0
0 0 10	15,15	0	0	0
0 2 7	15,25	$3 f_{Ca}$	30,48	5,20
1 2 6	15,26	0	0	0
1 1 9	15,69	$3 f_{Ca} + 9 f_C$	48,03	12,46
1 0 10	16,13	$3 f_{Ca}$	29,31	4,49
2 1 7	16,23	$3 f_{Ca}$	29,21	4,43
2 0 8	16,37	$3 f_{Ca}$	29,03	4,34
3 0 0	16,47	$3 f_{Ca} + 18 f_C$	63,99	20,95
3 0 1	16,54	0	0	0
0 0 11	16,70	0	0	0
3 0 2	16,76	0	0	0
1 1 10	17,07	0	0	0
3 0 3	17,11	$3 f_{Ca} - 18 f_C$	-5,93	0,17
1 2 8	17,29	0	0	0
3 1 0	17,39	0	0	0
1 3 1	17,46	$3 f_{Ca}$	27,80	3,69
2 0 9	17,56	0	0	0
3 0 4	17,59	0	0	0
0 1 11	17,61	$3 f_{Ca}$	27,59	3,58
3 1 2	17,66	$3 f_{Ca}$	27,58	3,58
3 1 3	18,00	0	0	0
3 0 5	18,19	0	0	0
0 0 12	18,27	$3 f_{Ca} + 18 f_C$	59,52	15,94
1 2 9	18,43	0	0	0
1 3 4	18,46	$3 f_{Ca}$	26,77	3,19

En vue de faciliter leurs représentations, les structures rhomboédriques sont généralement décrites à l'aide de mailles hexagonales, bien que celles-ci soient trois fois plus grandes que les mailles élémentaires. Les paramètres de la maille élémentaire de CaC_6 associés au rhomboèdre valent a = 517 pm et α = 49,55°. Et les positions atomiques sont les suivantes :

C	6 atomes	6g	(1/6 5/6 1/2)
Ca	1 atome	1a	(0 0 0)

La maille rhomboédrique de CaC_6 (Figure 23a) ne faisant pas clairement apparaître le caractère lamellaire du composé, un ensemble jointif de mailles élémentaires a été schématisé sur la Figure 23b. Dès lors, ce caractère lamellaire réapparaît d'emblée.



(a) (b)

Figure 23 : (a) Structure rhomboédrique et (b) ensemble jointif de mailles de CaC_6.

C. Transfert de charge entre l'insérat et le réseau graphitique

Les réactions d'intercalation dans le graphite sont systématiquement des réactions d'oxydo-réduction. Elles mettent par conséquent en jeu un transfert électronique entre le réseau hôte (le graphite) et l'insérat [53]. Dans le cas des métaux alcalino-terreux, l'élément inséré se comporte en donneur d'électrons et va donc céder, au moment de son intercalation, une partie de sa charge à la structure d'accueil. Ce transfert électronique engendre une dilatation des distances C-C dans les plans de graphène. Cette variation est liée, selon Pietronero et Strässler [54], au transfert de charge entre la couche insérée et les plans de graphène selon la relation suivante :

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

avec $\Delta d_{C\text{-}C}$, allongement de la distance C-C par rapport à celle du graphite vierge ($d_{C\text{-}C}$ graphite = 142 pm) et f_c, le transfert de charge ramené à un atome de carbone.

La valeur de la distance C-C, obtenue à partir de la position de la réflexion 300 de CaC_6 (110 du graphite, Figure 20), est de 144,4 pm. Celle du graphite vierge étant de 142 pm, l'allongement de la distance C-C est donc de 2,4 pm. Il s'agit là d'une dilatation très importante. En appliquant la relation de Pietronero et Strässler, on constate que le transfert de charge s'élève à 0,103 e^-/C. Il s'avère donc partiel puisqu'un transfert total des électrons de valence du calcium vers les plans de graphène conduirait à f_c = 0,333 e^-/C. Cette valeur reste néanmoins très élevée par rapport à celle observée pour LiC_6 (0,07 e^-/C).

D. Comparaison entre CaC_6 et le calcium métallique

Le calcium métallique cristallise dans une structure cubique faces centrées de paramètre a = 558,8 pm [55]. Cette structure peut être représentée à l'aide d'un rhomboèdre particulier possédant les paramètres de maille suivants : α = 60° et a = 395 pm et ne contenant qu'un seul atome de calcium. Dans CaC_6, le rhomboèdre qui constitue la maille élémentaire possède pour paramètres α = 49,55° et a = 517 pm. On retrouve donc ici la structure du calcium métallique mais avec une déformation liée à l'intercalation. En effet, le rhomboèdre présent dans le calcium métallique subit une élongation selon son axe 3 (réduction de l'angle α de 17,4 %) en même temps qu'une dilatation du paramètre de maille a (augmentation de

30,9 %). Par contre, la distance entre deux atomes de calcium insérés dans un même plan monoatomique n'augmente que de 9,7 %. En fait, le calcium métallique est « découpé » en plans monoatomiques perpendiculairement à son axe ternaire, et entre ces plans ainsi isolés, vient systématiquement s'intercaler un feuillet de graphène (Figure 24). On peut dire par conséquent, que le calcium conserve le « souvenir » de sa structure élémentaire lors de la construction du composé d'intercalation.

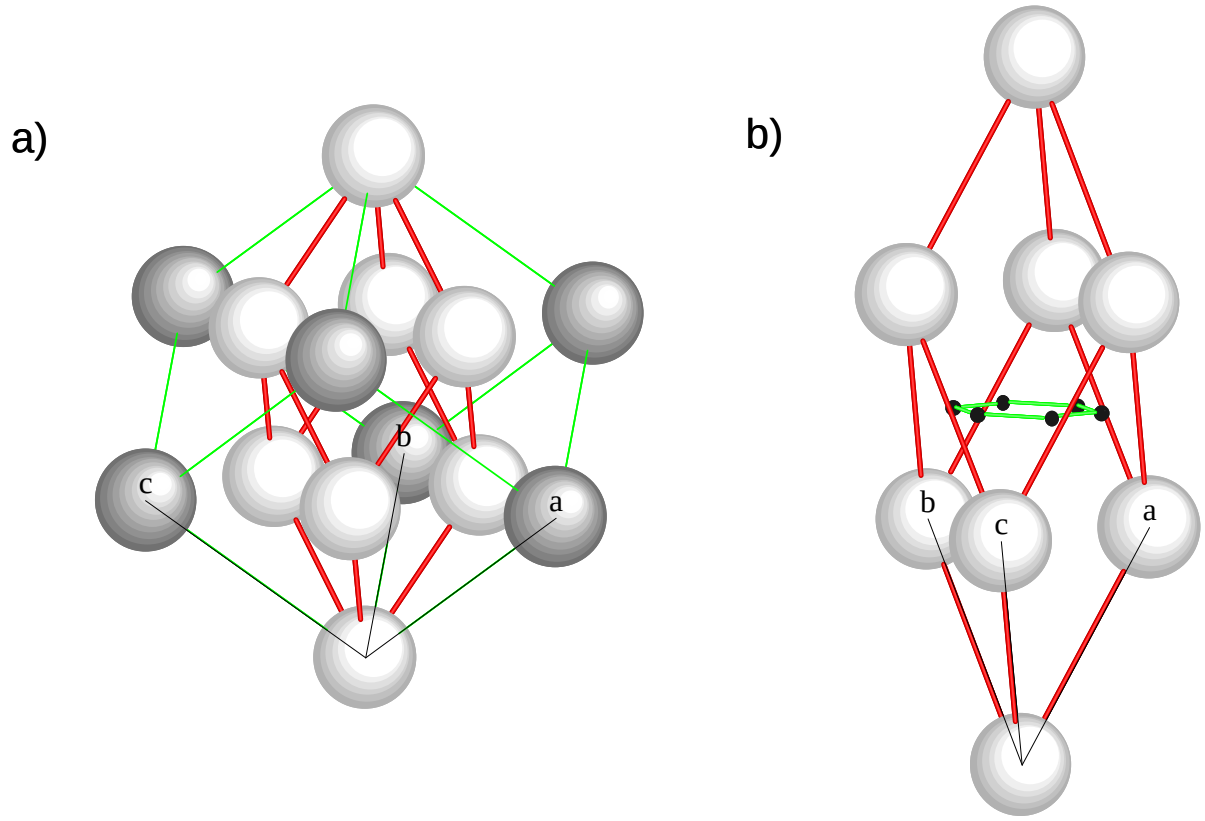


Figure 24 : Structure du calcium (a) et de CaC_6 (b).
Les rhomboèdres sont représentés en rouges.

VII. Informations complémentaires sur la structure de $Li_3Ca_2C_6$

Les premières informations concernant la structure de $Li_3Ca_2C_6$ ont été collectées par Pruvost *et al.* [39, 40]. Cette étude indique que $Li_3Ca_2C_6$ possède un feuillet inséré heptacouche, en accord avec une distance interplanaire de 970 pm. La maille plane extraite de clichés de diffraction électronique est hexagonale, commensurable avec celle du graphite ($a = 3\ a_{graphite}$), avec un paramètre a égal à 745 pm. Une telle maille permet d'indexer l'ensemble des réflexions présentes sur le diffractogramme *hk0* (indexation en **gras** sur la Figure 25).

Notons que la plupart de ces réflexions peuvent également être indexées à l'aide d'une maille hexale, c'est-à-dire avec $a = \sqrt{3}\, a_{graphite}$ = 432,3 pm (indexation en *italique* sur la Figure 25). Seule la réflexion 200 de la maille $a = 3\ a_{graphite}$ n'est pas indexée au sein de la maille hexale.

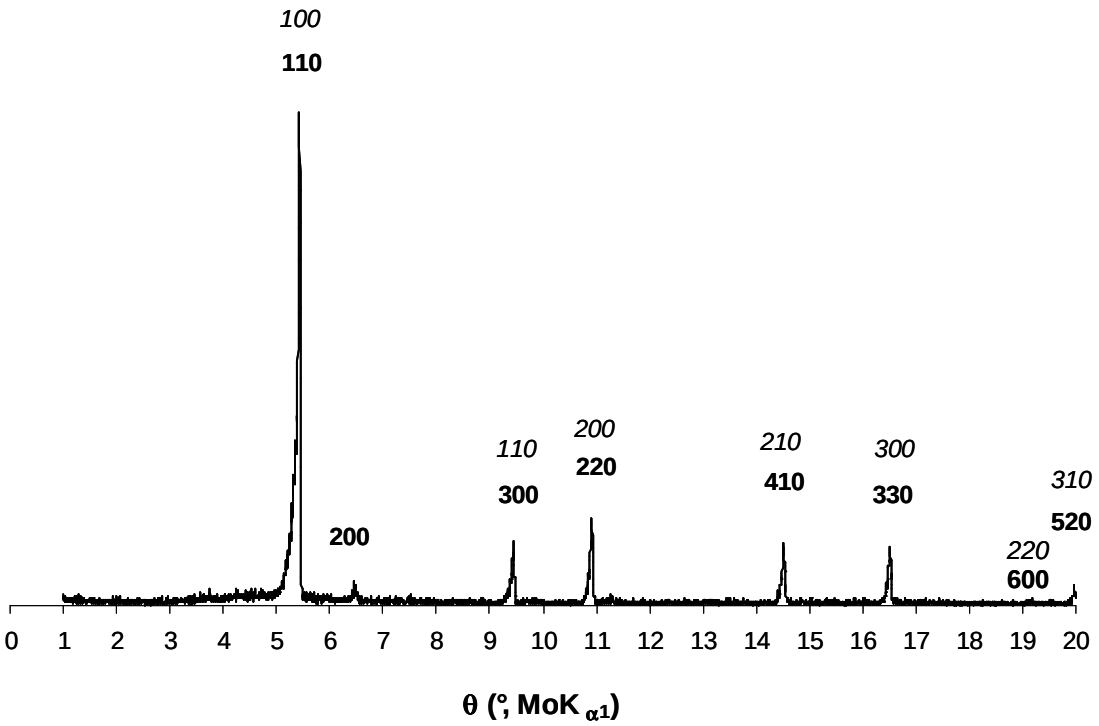


Figure 25 : Diffractogramme *hk0* de $Li_3Ca_2C_6$ indexé dans une maille hexagonale de paramètre a = 745 pm (indices hk0 en gras) ou de paramètre a = 432,3 pm (indices *hk0* en italique).

Un cliché obtenu par la méthode du « cristal tournant » (Figure 26) a été effectué pour recueillir des informations sur la structure tridimensionnelle de cette phase. L'indexation des rangées [hk] est effectuée à l'aide de la maille hexale. De cette façon, la totalité des taches de diffraction présentes sur ce cliché est indexée. Aucune réflexion *hkl* supplémentaire uniquement indexable dans la maille de paramètre a = 745 pm n'est présente sur ce cliché.

L'étude de la rangée [00] indique que $Li_3Ca_2C_6$ ne possède pas de condition d'extinction particulière pour les réflexions *00l* et de ce fait, le paramètre de maille c est alors égal à la distance interplanaire, soit 970 pm.

La réflexion **200** présente sur le diffractogramme *hk0* de la Figure 25 semble absente du cliché de cristal tournant. De la même manière, aucune réflexion **20*l*** n'est identifiable sur ce même cliché.

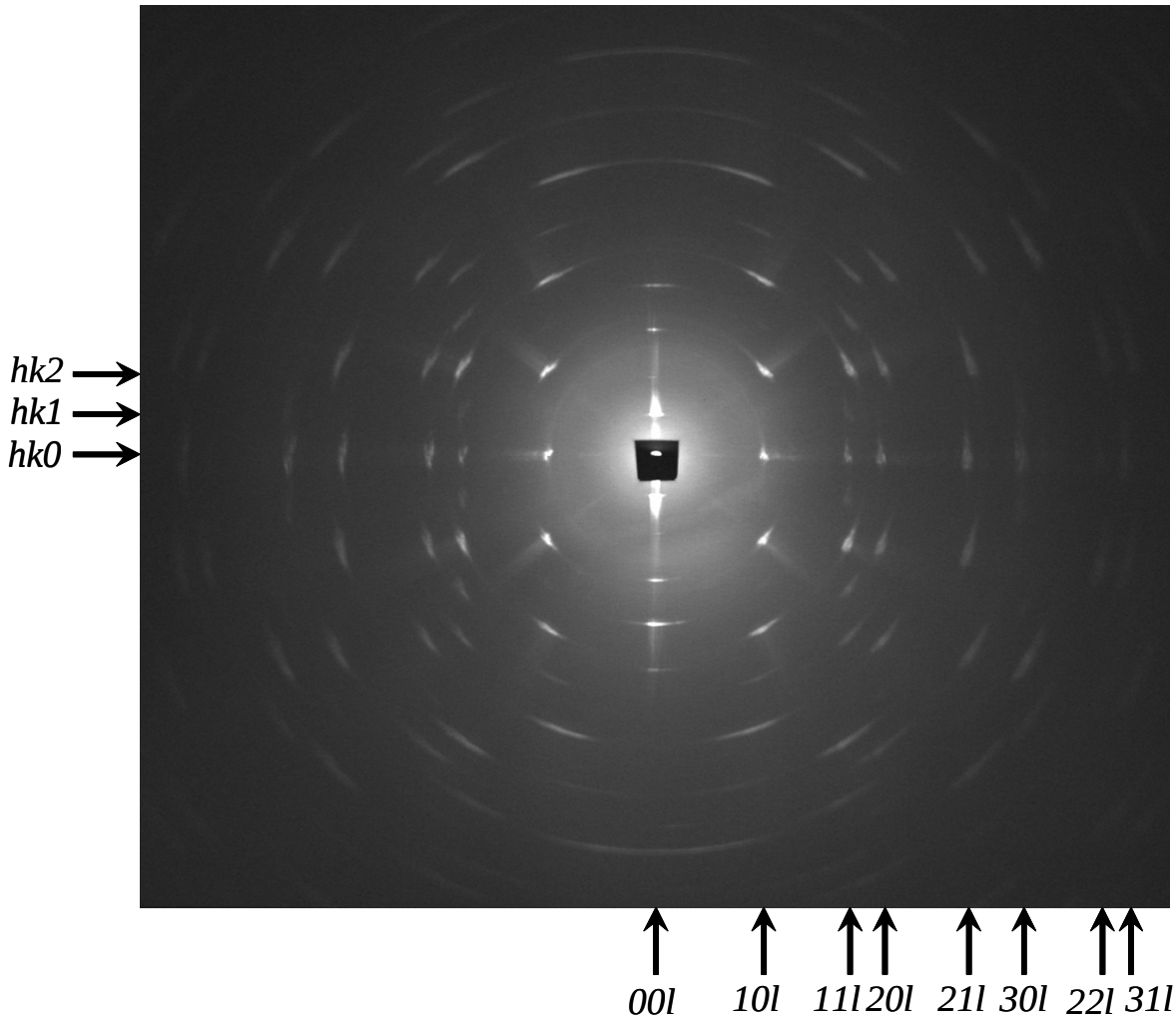


Figure 26 : Cliché de cristal tournant du composé $Li_3Ca_2C_6$.

Ainsi, en accord avec les données collectées par diffraction des rayons X, $Li_3Ca_2C_6$ cristallise dans une maille hexagonale commensurable avec celle du graphite (maille plane hexale) dont les paramètres sont a = 432,3 pm et $c = d_i$ = 970 pm. Cette maille est plus petite que celle rapportée par Pruvost *et al.* [39, 40], dont le paramètre s'élève à 745 pm. Cette différence s'explique probablement par le choix des méthodes employées pour recueillir les informations. Dans notre travail, seules des méthodes de diffraction des rayons X ont été employées, or ces techniques ne sont pas ou peu sensibles aux éléments très légers comme le lithium. On peut donc raisonnablement supposer que, par ces méthodes, seul l'ordre cristallographique des atomes de carbone et de calcium est atteint. En revanche, en utilisant la diffraction électronique, Pruvost *et al.* [39, 40] ont également atteint l'ordre cristallographique du lithium, conduisant à une maille plus grande que celle déterminée par diffraction des rayons X (Figure 27). La différence entre ces deux mailles pourrait donc s'expliquer par la présence d'une surstructure, imposée par l'ordre cristallographique des atomes de lithium.

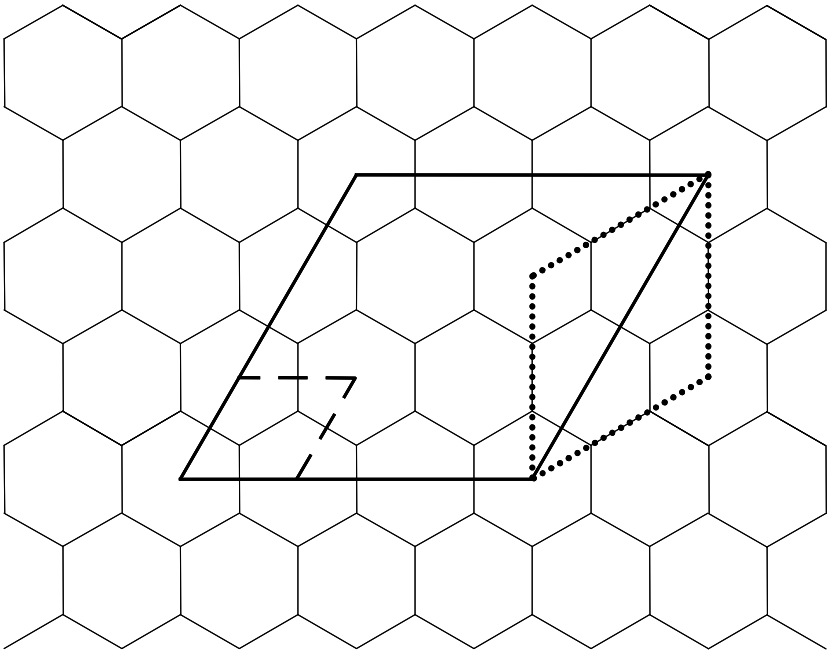


Figure 27 : Mailles planes possibles de $Li_3Ca_2C_6$.
(── maille a = 745 pm, ····· maille a = 432,3 pm et – – maille du graphite)

VIII. Conclusion

L'immersion de plaquettes de pyrographite dans certains alliages lithium-calcium convenablement choisis a permis de synthétiser deux phases ternaires graphite-lithium-calcium ainsi que le composé binaire CaC_6. L'analyse approfondie des paramètres expérimentaux qui interviennent dans ce système indique d'une part, que la diminution des températures de réaction semble favoriser la formation des phases ternaires et d'autre part, que l'enrichissement en lithium de l'alliage réactionnel conduit globalement à des phases plus riches en lithium, sauf dans le cas de l'exception majeure que constitue la synthèse de CaC_6. Il faut noter toutefois, que la composition de l'intercalat ne correspond jamais à celle de l'alliage réactionnel.

Le suivi de la formation de CaC_6 et de $Li_3Ca_2C_6$ par diffraction des rayons X a révélé que les mécanismes conduisant à ces composés comportaient deux étapes. Dans les deux cas, la première d'entre elles correspond à l'insertion du lithium seul dans le réseau graphitique jusqu'à la saturation (LiC_6 quasi-pur). Dans le cas de la synthèse de CaC_6, le calcium vient ensuite se substituer au lithium alors qu'au cours de celle de $Li_3Ca_2C_6$, le calcium construit un édifice polycouche en s'intercalant de façon simultanée et coopérative avec le lithium au sein des intervalles graphitiques.

L'emploi d'une méthode similaire avec le baryum a permis de synthétiser des échantillons massifs du composé BaC_6. En revanche, les essais effectués avec le strontium sont restés négatifs. Toutefois il faut encore réaliser d'autres tentatives avant de conclure à une impossibilité de préparer SrC_6 par cette méthode.

D'un point de vue cristallographique, CaC_6 adopte une structure rhomboédrique, en accord avec l'occupation successive des trois sites possibles générés par la maille hexale. C'est en fait le seul composé de formule MC_6 qui adopte une telle structure. En ce qui concerne $Li_3Ca_2C_6$, le cliché de cristal tournant s'indexe à l'aide d'une maille plane hexale. Cette maille plane, trois fois plus petite que celle déterminée par Pruvost *et al.* [39, 40], rend probablement compte uniquement de l'arrangement bidimensionnel des atomes de carbone et de calcium. Une étude plus complète par diffraction des électrons ou des neutrons semble donc nécessaire si l'on souhaite résoudre plus complètement la structure de cette phase.

Chapitre III :

La supraconductivité

des composés CaC_6 et $Li_3Ca_2C_6$

I. Rappel sur la supraconductivité

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

Le diagramme de phase magnétique contient alors trois phases :

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

Plusieurs théories ont vu le jour pour expliquer ce phénomène. Parmi elles, celle qu'ont élaborée les frères London en 1933 rend compte de l'exclusion du champ magnétique à l'aide d'équations de Maxwell modifiées. En 1957, la théorie de Bardeen, Cooper et Schrieffer (théorie BCS [56]) apporte la première description microscopique des interactions responsables de la supraconductivité. Les matériaux répondant à cette théorie sont qualifiés de supraconducteurs « conventionnels ».

Les théories London et BCS vont être décrites très succinctement dans la suite de ce chapitre.

A. La théorie des frères London

Ce modèle permet d'expliquer l'effet Meissner (exclusion du champ magnétique appliqué) via des équations de Maxwell modifiées appelées équations de London. Cette théorie se base sur la répartition des électrons de conduction (de densité totale N) en deux fluides : l'un normal (de densité n) et l'autre supraconducteur (de densité n_s). La densité

d'électrons superfluides est maximale à T = 0 K (n_s = N) et devient nulle à T = T_c. Le comportement du fluide supraconducteur est régi par les équations de London [57, 58] :

- $\frac{d\vec{j}}{dt} = \frac{n_s e^2}{m}\vec{E} = \frac{1}{\mu_0 \lambda_L^2}\vec{E}$, appelée équation d'accélération (ou première équation de London) dans laquelle $\vec{j}$ est la densité de courant, *e* la charge de l'électron, *m* sa masse et $\vec{E}$ le champ électrique. Cette équation remplace la relation classique $\vec{j} = \sigma\vec{E}$ (σ étant la conductivité électrique).
- $\overrightarrow{rot}\,\vec{j} = -\frac{n_s e^2}{m}\vec{B} = -\frac{1}{\mu_0 \lambda_L^2}\vec{B}$, appelé deuxième équation de London. Celle-ci permet d'obtenir $\vec{B} = 0$ dans le supraconducteur.

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

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

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

B. La théorie BCS

Cette théorie microscopique permet de décrire l'ensemble des propriétés physiques d'un supraconducteur [56]. Celle-ci est basée sur l'interaction entre les électrons et le réseau cristallin [57, 58]. Les électrons de conduction se couplent pour former des paires (appelées paires de Cooper) via l'échange de phonons (interactions avec le réseau). Le mouvement d'un électron entre les ions positifs du réseau engendre la création d'un phonon qui par la suite, va s'annihiler en attirant un deuxième électron. Pour que cette paire puisse se former, les deux électrons doivent posséder des vecteurs d'onde de mêmes normes mais de directions opposées et doivent être de spins opposés. La création et l'absorption du phonon permettant le couplage

conduisent à une modification des vecteurs d'onde des électrons et aboutissent donc à un balayage incessant entre les états pleins et les états vides.

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

C. Les supraconducteurs de type II et les réseaux de vortex

Les matériaux supraconducteurs de type II présentent trois phases magnétiques dont l'une, intermédiaire entre les états normal et supraconducteur, est dénommée phase Shubnikov. Cette dernière correspond à un état mixte, au sein duquel coexistent des vortex constitués du matériau dans son état normal et des zones où le matériau continue, au contraire, à présenter l'état supraconducteur. C'est ainsi que l'effet Meissner ne se manifeste plus que de façon partielle. Cette phase ne s'observe que si le champ magnétique appliqué au supraconducteur de type II devient supérieur au champ critique H_{c1} (champ critique inférieur, délimitant la phase Meissner), tout en ne dépassant pas le champ critique supérieur H_{c2}. Ces vortex peuvent être décrits simplement comme des cylindres constitués du matériau dans son état normal, dont les axes sont parallèles au champ appliqué [57, 58]. Ils sont tous traversés par la même valeur de champ magnétique, qui correspond à un quantum de flux magnétique Φ_0 ($\Phi_0 = \frac{h}{2e}$ avec *h*, la constante de Planck et *e*, la charge de l'électron). La création d'un vortex a pour effet d'abaisser l'enthalpie libre du système. Toutefois, le nombre de vortex crois à mesure qu'augmente le champ magnétique appliqué puisque des interactions répulsives se manifestent entre vortex. Les répulsions qu'échangent entre eux les vortex ont pour conséquence qu'ils se répartissent de façon organisée au sein du matériau. Aussi, A. A. Abrikosov a-t-il montré, l'aide des équations de Ginzburg-Landau, que le réseau le plus stable concernant la répartition spatial des vortex, c'est-à-dire celui minimisant l'énergie d'interaction entre eux, s'avèrent être hexagonale (on parle de « réseau triangulaire »).

II. La supraconductivité dans les composés d'intercalation du graphite

La première mise en évidence d'une transition supraconductrice dans les composés d'intercalation du graphite date de 1965 [59]. Les températures rapportées par Hannay *et al.* étaient de 0,550 K, 0,020-0,135 K et 0,023-0,151 K pour KC_8, RbC_8 et CsC_8 respectivement [59]. Ces résultats sont particulièrement intéressants puisque ni le graphite ni les alcalins ne sont supraconducteurs à la pression ambiante. En revanche, aucune transition n'a été observée par ces mêmes auteurs dans les composés de stade 2 au dessus de 0,011 K. Au début des années 1980, Koike *et al.* [60-62] ont signalé que les températures critiques mesurées sur 13 échantillons de KC_8 étaient comprises entre 128 et 198 mK avec une valeur moyenne de 147 mK. L'étude de la susceptibilité magnétique en fonction de l'orientation du champ appliqué a révélé un comportement très particulier de ce composé. En effet, KC_8 apparaît comme un supraconducteur de type I lorsque l'angle entre le champ appliqué et l'axe $\vec{c}$ est inférieur à 65°, tandis que pour les autres orientations, il se comporte comme un supraconducteur de type II. Par ailleurs, le rapport C/K n'a aucune influence sur T_c lorsqu'il évolue entre 8 et 14,7 [63, 64]. En revanche, lorsque ce rapport devient supérieur, aucune transition n'est plus observée au dessus de 60 mK. La cristallinité du graphite utilisé comme matériau hôte semble influencer la température critique. En effet, lorsque le précurseur est de la poudre de pyrographite, la température critique est de 80 mK alors qu'avec du HOPG (Highly Oriented PyroGraphite), celle-ci atteint 162 mK dans le meilleur des cas [64].

Kobayashi *et al.* [65] rapportent pour RbC_8 une température de transition supraconductrice de 25,2 mK. L'évolution de la susceptibilité magnétique en fonction du champ H, appliqué parallèlement ou perpendiculairement aux plans de graphène, suggère que RbC_8 est un supraconducteur de type I.

Dans les années 1980, l'origine de la supraconductivité des composés binaires était attribuée au transfert de charge entre l'intercalat et les plans de graphène. Ainsi, un accroissement de la concentration en alcalin inséré devrait-il conduire à une augmentation de la température critique [66, 67]. Ce modèle est supporté par le fait que les températures de transition sont supérieures dans les composés les plus riches en métal alcalin inséré, comme LiC_2 (T_c = 1,9 K, [68]), NaC_2 (T_c = 5 K, [69]), KC_4 (T_c = 5,5 K, [70]) ou encore CsC_4 (T_c = 6 K [71]). Ces phases riches, synthétisées sous pression, sont cependant métastables. Il est à noter que l'augmentation de la quantité d'alcalin inséré conduit non seulement à une

augmentation de T_c mais aussi à une diminution de l'anisotropie des champs critiques supérieurs [67].

Plusieurs phases ternaires se sont avérées elles aussi supraconductrices à des températures critiques de l'ordre du kelvin. Historiquement, Alexander *et al.* [72] ont observé une anomalie dans la mesure de chaleur spécifique de $KHgC_8$ à 1,93 K suggérant une transition supraconductrice. Cette mesure a été confirmée par la suite par Pendrys *et al.* [73] au moyen de mesures de susceptibilité effectuées à l'aide d'une méthode inductive. L'étude approfondie de Chaiken *et al.* [74] rapporte des transitions comprises entre 0,7 et 1,5 K pour le composé de premier stade $KHgC_4$. La présence de la phase graphite-potassium-mercure de type β (d_i = 1083 pm) conduit aux températures critiques les plus basses. Les échantillons de $KHgC_4$ de type α purs (d_i = 1024 pm) présentent quant à eux les T_c les plus hautes.

L'étude de l'ensemble des composés graphite - alcalin lourd - mercure a conduit à l'identification de plusieurs phases supraconductrices avec des températures critiques comprises entre 0,7 et 1,94 K (Tableau IV).

Tableau IV : températures critiques et rapports $H_{c2//ab}$ / $H_{c2//c}$ des phases ternaires supraconductrices graphite - alcalin lourd - mercure

Composé	T_c (K)	$H_{c2//ab}$ / $H_{c2//c}$	Références
$KHgC_4$	1,50 (α) - 0,7 (β)	11	[74-76]
$KHgC_8$	1,90-1,93	30	[72, 73]
$KHgC_{12}$	1,94	\	[77]
$RbHgC_4$	0,99	10	[75]
$RbHgC_8$	1,40 - 1,46	20-41	[73, 78]

Dans cette famille de composés, ceux qui appartiennent au deuxième stade possèdent des températures critiques sensiblement plus élevées que celles de premier stade. Iye et Tanuma [73] soulignent que les composés de stade 1 apparaissent comme les plus favorables à l'apparition de transitions supraconductrices, puisqu'ils possèdent de plus fortes densités d'états au niveau de Fermi. Par ailleurs, l'augmentation du stade conduit à une anisotropie de champ critique plus marquée.

Les composés ternaires présentant les températures critiques les plus élevées sont $KTl_{1,5}C_4$ et $KTl_{1,5}C_8$ avec des transitions respectives à 2,7 et 2,45 K [79, 80]. Dans ce cas, il

s’avère que l’augmentation de stade du composé conduit à une diminution de la température critique.

Toutes les phases ternaires supraconductrices possèdent des empilements de nature polycouche, contenant des atomes d’alcalin lourd au voisinage des feuillets de graphène et elles présentent une grande sensibilité vis-à-vis de l’air [81].

Un des moyens susceptible d’accroître la température critique d’un matériau supraconducteur consiste à lui appliquer de fortes pressions. Dans le cas des composés d’intercalation du graphite, deux comportements différents ont été observés.

En appliquant sur KC_8 une pression comprise entre 2 et 20 kbar (0,2 à 2,0 GPa), Delong *et al.* [82, 83] ont relevé une température de transition proche de 1,7 K. C’est par l’application d’une pression supérieure à 1,5 GPa qu’on observe en fait une augmentation brutale de la température critique d’un ordre de grandeur [82-84]. Par la suite, la température se stabilise vers 1,6 K, puis elle chute lorsque la pression est relâchée (Figure 28).

L’évolution de T_c en fonction de la pression suggère une transition du premier ordre d’un état supraconducteur caractérisé par une valeur de T_c de 0,13 K à un second état supraconducteur dont la température critique atteint 1,7 K. La nature de la phase haute pression n’a pas été déterminée, bien qu’une modification de la structure cristalline du composé KC_8 semble cependant l’hypothèse la plus probable. Belash *et al.* [84] rapportent une température critique de 1,5 K sous des pressions de 1,3 et 2 GPa. Pour une pression de 3 GPa, la température critique vaut 1,4 K puis diminue jusqu’à 1,13 K sous 3,7 GPa.

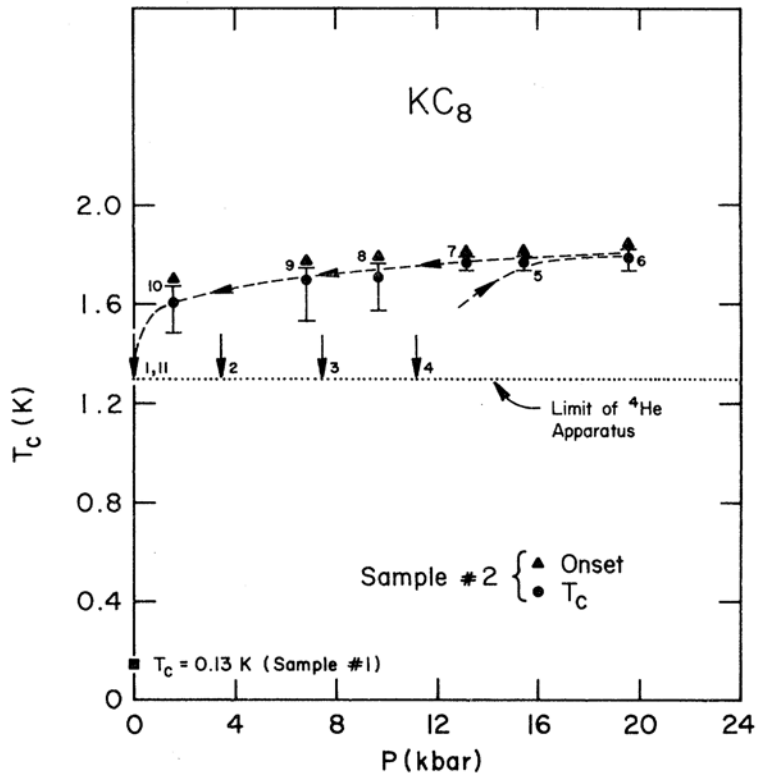


Figure 28 : Température de transition supraconductrice de KC_8 en fonction de la pression appliquée [82].

En revanche, dans le cas de $KHgC_8$, l'application d'une pression conduit à une diminution linéaire de la température critique, avec une pente dT_c/dP de -0,65 K/GPa [82, 85]. Une telle décroissance de la température critique avec l'élévation de la pression a également été observée avec des coefficients similaires dans les cas de $KTl_{1,5}C_4$ et $RbHgC_8$ [85, 86].

Malgré les faibles valeurs des températures critiques, cette famille de supraconducteurs présente un intérêt potentiellement applicatif puisqu'il est possible d'obtenir des fils via l'intercalation de fibres de carbone (fibres de $KHgC_4$ supraconductrices en dessous de 1,4 K [87]). Toutefois, les auteurs de ces expériences soulignent le fait qu'une telle synthèse requiert des fibres suffisamment bien cristallisées pour permettre l'intercalation. De plus, la sensibilité à l'air de ces phases nécessite un enrobage protecteur.

En 2005, Weller *et al.* [88] ont montré que les composés binaires YbC_6 et CaC_6 devenaient supraconducteurs à des températures de 6,5 et 11,5 K respectivement. Les courbes d'aimantation en fonction de la température obtenues pour ces deux composés sont représentées sur la Figure 29. L'absence de saturation dans le cas de CaC_6 a été attribuée à la qualité de l'échantillon. La méthode de synthèse employée par cette équipe fait intervenir

l'action directe de la vapeur de Ca (ou d'Yb) sur des plaquettes de pyrographite. Il est bien connu que cette technique ne permet pas l'intercalation du calcium jusqu'au cœur de l'échantillon [17] et ne conduit que difficilement à une insertion massive de l'ytterbium (sauf s'il s'agit de petits monocristaux de graphite [19]). Aussi, Ellerby *et al.* [89] ont estimé, par diffraction des rayons X, que les quantités de composés d'insertion obtenues étaient approximativement de 13 % et de 3 % massique pour YbC_6 et CaC_6 respectivement.

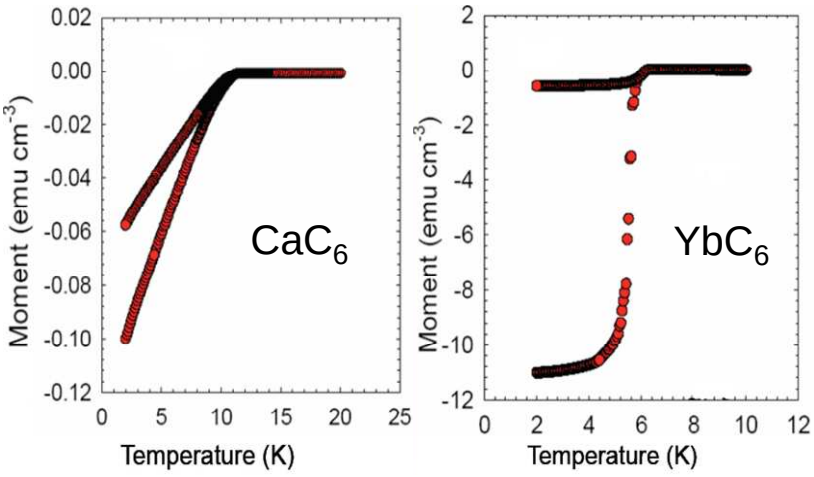


Figure 29 : Courbes d'aimantation en fonction de la température de CaC_6 et de YbC_6.
(Champ de 50 Oe appliqué parallèlement à l'axe $\vec{c}$, [88])

Ces travaux récents ont suscité un regain d'intérêt de la part de la communauté scientifique pour cette classe de matériau en raison principalement de la simplicité de la structure de ces deux composés. De plus, ils pourraient servir de matériaux modèles en vue d'une meilleure compréhension de la supraconductivité dans les nanotubes de carbone [90].

III. Mesures d'aimantation

L'ensemble des mesures d'aimantation consignées dans ce mémoires ont été réalisées au service commun de magnétisme de l'Université Henri Poincaré (Nancy I) en collaboration avec C. Bellouard, Maître de Conférences au Laboratoire de Physique des Matériaux (LPM) de l'Université Henri Poincaré ainsi qu'avec l'équipe de G. Loupias, Professeur Emérite à l'Université Pierre et Marie Curie (Paris VI).

A. Mode opératoire

L'acquisition des données a été réalisée à l'aide d'un magnétomètre à détection SQUID (MPMS5, Quantum Design) en fonction de la température (courbes ZFC et FC) d'une part, et du champ appliqué (courbes M = f(H)) d'autre part.

La grande sensibilité à l'air des composés d'intercalation du graphite contenant des alcalins et/ou des alcalino-terreux impose de les conditionner préalablement dans des ampoules de silice scellées qui possèdent une longueur approximative de 1,5 cm et un diamètre de 4 mm. Elles contiennent une faible pression d'hélium destinée à assurer un bon transfert thermique entre l'échantillon et l'enceinte du magnétomètre.

Une des particularités de ces composés préparés à partir de pyrographite réside dans le fait que tous les axes $\vec{c}$ des cristallites sont parallèles entre eux. En revanche, les axes $\vec{a}$ et $\vec{b}$ sont distribués de façon aléatoire dans un plan normal à l'axe $\vec{c}$. Cette particularité permet, en jouant sur la position de l'échantillon dans la cellule, d'étudier le comportement magnétique dans l'une ou l'autre des deux directions privilégiées de ces matériaux et d'évaluer, ainsi, l'anisotropie de leur comportement magnétique. Les notations que nous avons choisies sont les suivantes :

- $H_{//c}$ lorsque le champ appliqué est parallèle à l'axe $\vec{c}$ du graphite
- $H_{//ab}$ lorsque le champ est appliqué perpendiculairement à l'axe $\vec{c}$ du graphite.

Les mesures réalisées en fonction de la température ont été effectuées en réchauffant progressivement l'échantillon sous un faible champ magnétique. Les courbes notées ZFC (Zero Field Cooling) correspondent à un refroidissement de l'échantillon en champ nul et

celles notées FC (Field Cooling), à un refroidissement en présence d'un champ magnétique égal à celui employé au cours de la mesure.

Quant aux mesures réalisées en fonction du champ appliqué, elles ont été enregistrées en augmentant progressivement ce champ appliqué. Après chaque acquisition effectuée à une température donnée, l'échantillon a été réchauffé au dessus de sa température critique pour être ensuite refroidi sous champ nul, afin de s'affranchir des problèmes liés à l'histoire magnétique du matériau.

Pour des raisons de simplicité, le système d'unités CGS a été employé pour traiter l'ensemble des mesures magnétiques.

B. Correction de champ démagnétisant

Les échantillons se présentant sous forme de plaquettes, le champ perçu par l'échantillon pourra différer sensiblement du champ appliqué selon son orientation. Afin de pouvoir pallier à ce phénomène et en vue de pouvoir comparer les résultats obtenus dans les deux directions privilégiées du composé, la correction suivante doit être appliquée :

$$H = H_0 - 4\pi.D.M$$

où H représente le champ perçu par l'échantillon (Oe), H_0, le champ appliqué, D, le coefficient de champ démagnétisant correspondant à la géométrie de l'échantillon et M, l'aimantation mesurée ($emu.cm^{-3}$).

Dans le cas de plaquettes de faible épaisseur et avec un champ appliqué parallèlement à l'axe $\vec{c}$ du graphite, le facteur D est compris entre 0,8 et 0,9 (cas de $H_{//c}$). En revanche, lorsque le champ est appliqué dans l'autre direction ($H_{//ab}$), cette correction reste très faible et peut donc être négligée. Dans le cas d'un supraconducteur, cette correction ne peut raisonnablement être appliquée que dans la phase Meissner puisque, dans la phase Shubnikov, la susceptibilité de l'échantillon n'est évidement plus homogène et la valeur moyenne de $|\chi|$ diminue progressivement avec l'apparition des vortex.

C. Calcul de la fraction supraconductrice

L'induction magnétique B au sein d'un supraconducteur étant nulle, l'aimantation M est alors proportionnelle au champ H selon la relation suivante (en unités CGS) :

$$H = -4\pi.M$$

Une telle relation implique que la totalité de l'échantillon transite dans l'état supraconducteur et sous-entend que la susceptibilité magnétique du matériau est : $\chi = -1$. Tout écart à l'idéalité provient de la présence de zones de l'échantillon ne transitant pas dans l'état supraconducteur, ce qui se traduit par une susceptibilité magnétique apparente $|\chi| < 1$. La relation précédente se réécrit alors :

$$H = -x.\ 4\pi.M$$

Dans cette expression, x représente la fraction volumique de l'échantillon ayant transité dans l'état supraconducteur, pour laquelle $\chi = -1$. Pour évaluer cette fraction, il suffit de déterminer la pente de la zone linéaire des courbes M(H) observée aux faibles champs appliqués. En effet, la fraction supraconductrice doit être déterminée dans la phase Meissner, c'est-à-dire pour des champs appliqués inférieurs à H_{c1}.

D. Mesures d'aimantation de CaC_6

Les mesures d'aimantation de CaC_6 effectuées avec un champ de 5 Oe appliqué parallèlement aux plans de graphène ($H_{//ab}$) sont présentées sur la Figure 30. Les courbes ZFC et FC confirment sans ambiguïté que CaC_6 devient supraconducteur pour des températures inférieures à $T_c = 11{,}45 \pm 0{,}05$ K. Cette valeur de la température critique est en accord avec celle obtenue par Weller *et al.* [88]. Dans les deux cas (ZFC et FC), la transition est abrupte ($\Delta T = 0{,}5$ K) et conduit rapidement à la saturation de l'échantillon.

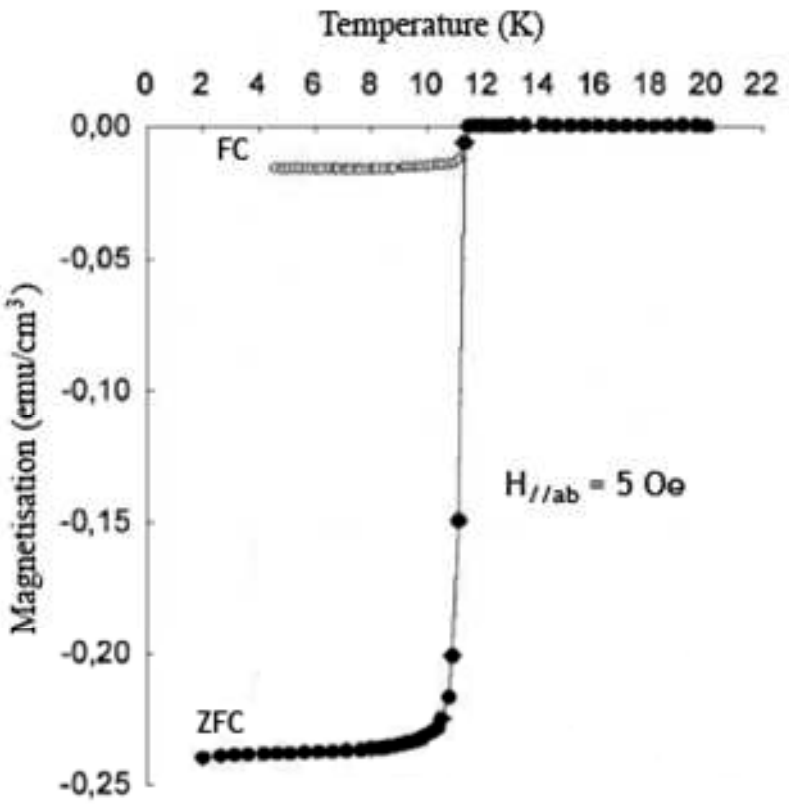


Figure 30 : Courbes (ZFC et FC) de l'aimantation de CaC_6 en fonction de la température.

L'étude de l'aimantation en fonction du champ a été effectuée en appliquant celui-ci dans l'une et l'autre des deux directions privilégiées de l'échantillon et à différentes températures, dans le but d'évaluer l'anisotropie du comportement magnétique de CaC_6 et de tracer son diagramme de phase magnétique. La fraction supraconductrice obtenue à partir des courbes M = f(H) de plusieurs échantillons est comprise entre 60 et 95 %.

Les courbes représentant l'aimantation en fonction du champ suggèrent que CaC_6 est un supraconducteur de type II. Les champs critiques peuvent alors être estimés comme étant (Figure 31) :

- le champ correspondant à la rupture de linéarité de l'aimantation aux faibles valeurs de champ appliqué pour H_{c1} (champ critique inférieur). Cette rupture de pente correspond à l'apparition du premier vortex de sorte que la susceptibilité globale de l'échantillon va ensuite progressivement décroître à mesure qu'augmentera le nombre de vortex.
- le champ correspondant au retour à une aimantation nulle pour H_{c2} (champ critique supérieur). Dans ces conditions, aucune zone de l'échantillon n'est plus supraconductrice.

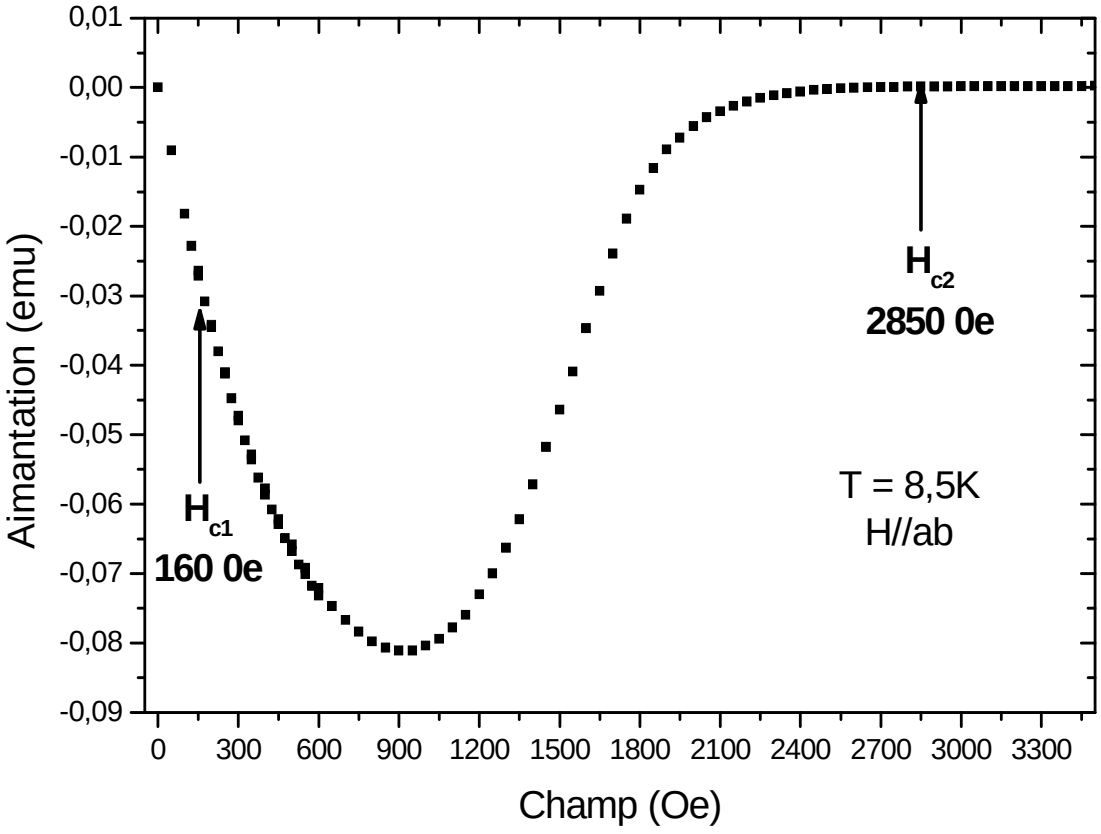


Figure 31 : Courbe d'aimantation en fonction du champ appliqué avec $H_{//ab}$ à 8,5 K.

Le diagramme de phase magnétique obtenu à partir de l'ensemble des courbes M = f(H) est représenté sur la Figure 32. Les valeurs reportées dans ce diagramme sont des estimations puisqu'il est difficile en effet d'observer avec précision une rupture de linéarité ainsi que d'enregistrer une valeur nulle. Malgré cela, le diagramme de phase magnétique ainsi obtenu confirme sans ambiguïté qu'il s'agit d'un supraconducteur de type II puisque ses deux domaines caractéristiques y apparaissent clairement (phase Meissner pour $H < H_{c1}$ et phase Shubnikov pour $H_{c1} < H < H_{c2}$). Les champs critiques supérieurs sont approximativement d'un ordre de grandeur plus élevés que les champs critiques inférieurs.

Le rapport des champs critiques supérieurs $H_{c2//ab}/H_{c2//c}$ permet d'évaluer l'anisotropie de ces composés. La valeur déterminée pour ce rapport dans le cas de CaC_6 est proche de 2, ce qui traduit une assez faible anisotropie pour un composé possédant une structure lamellaire.

Récemment, Xie *et al.* [91] ont estimé ce rapport proche de 3,5-4 à partir de mesures magnétiques et de chaleur spécifique effectuées sur un échantillon synthétisé en phase vapeur. La température critique mesurée sur cet échantillon s'élève à 11,3 K avec une largeur de

transition d'environ 1 K. En revanche, les mesures magnétiques réalisées par Kadowaki *et al.* [92, 93] conduisent à un rapport d'anisotropie de 2,6. L'échantillon employé avait été obtenu au moyen d'une réaction liquide-solide.

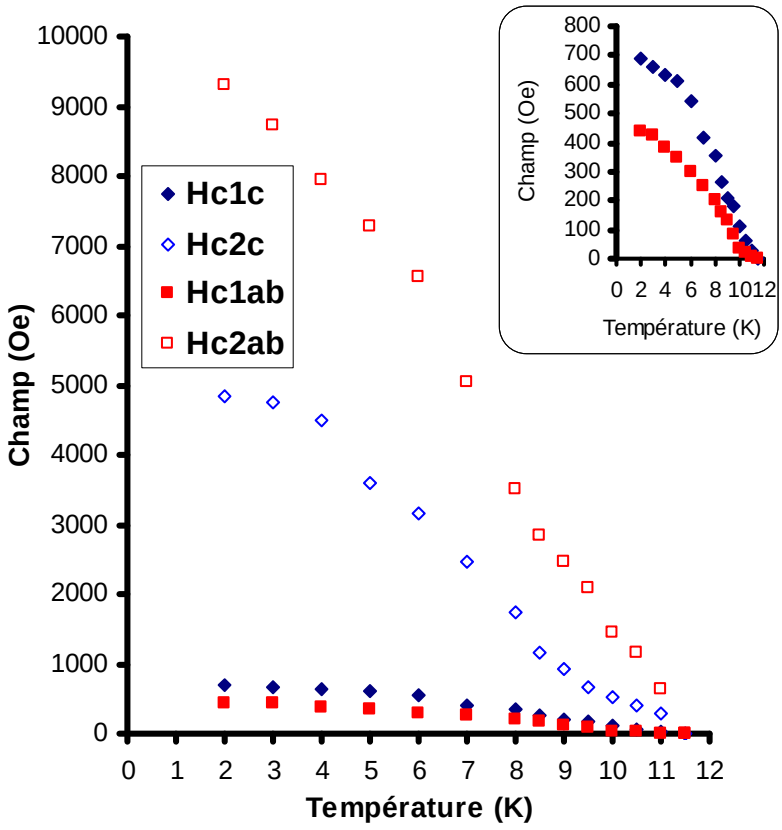


Figure 32 : Diagramme de phase magnétique de CaC_6.

E. Mesures d'aimantation de $Li_3Ca_2C_6$

L'évolution en fonction de la température de l'aimantation du composé $Li_3Ca_2C_6$ présente une transition supraconductrice à 11,15 K (Figure 33). Toutefois, la saturation de l'échantillon n'a pas été atteinte, malgré des mesures réalisées à faible champ (50 Oe).

Cette température critique étant proche de celle de CaC_6, Hinks *et al.* [94] ont émis l'hypothèse que le calcium et le lithium pourraient être insérés dans des intervalles graphitiques bien distincts, ce qui correspondrait à un échantillon biphasé contenant simultanément LiC_6 et CaC_6. Seules les zones de CaC_6 seraient supraconductrices. Cette hypothèse reste toutefois aisément réfutable en raison de l'absence totale de réflexions pouvant être attribuées aussi bien à CaC_6 qu'à LiC_6 sur le diffractogramme *00l* (Figure 34)

des échantillons étudiés et de l'importante fraction supraconductrice, calculée à partir des mesures d'aimantation en fonction du champ appliqué (≈ 60 %).

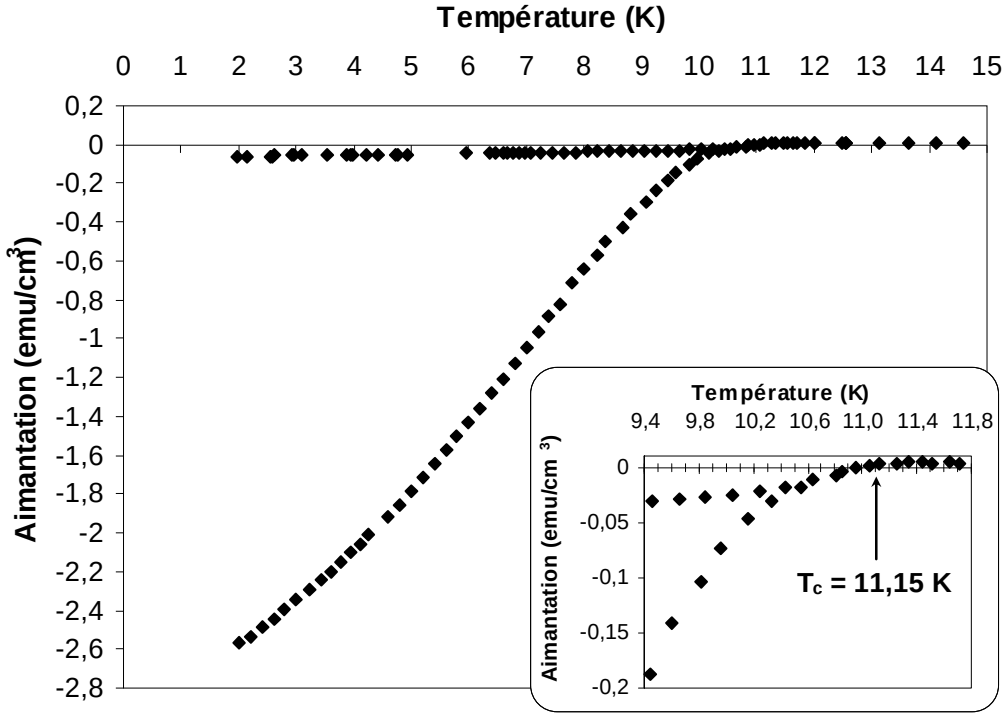


Figure 33 : Aimantation (ZFC et FC) en fonction de la température de $Li_3Ca_2C_6$ ($H_{//c}$ = 50 Oe).

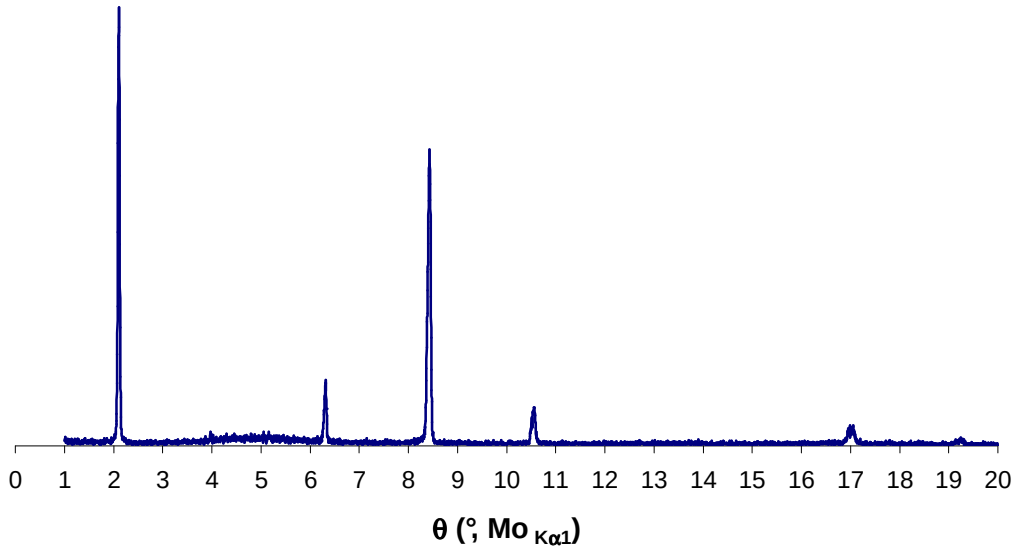


Figure 34 : Diffractogramme *00l* d'un des échantillons de $Li_3Ca_2C_6$ étudiés.

Les courbes représentant l'aimantation en fonction du champ appliqué indiquent clairement qu'il s'agit d'un supraconducteur de type II. Le diagramme de phase magnétique ainsi obtenu est présenté sur la Figure 35. Le rapport d'anisotropie $H_{c2//ab}/H_{c2//c}$ est ici proche de 1,5, valeur particulièrement faible pour un composé lamellaire. Les valeurs des champs critiques inférieurs sont très faibles, de l'ordre de quelques dizaines d'Oersted seulement. Ces faibles valeurs de champ, inférieures au champ appliqué lors des mesures d'aimantation en fonction de la température, peuvent apparaître comme une des raisons conduisant à l'absence de saturation de l'échantillon lors des mesures en température.

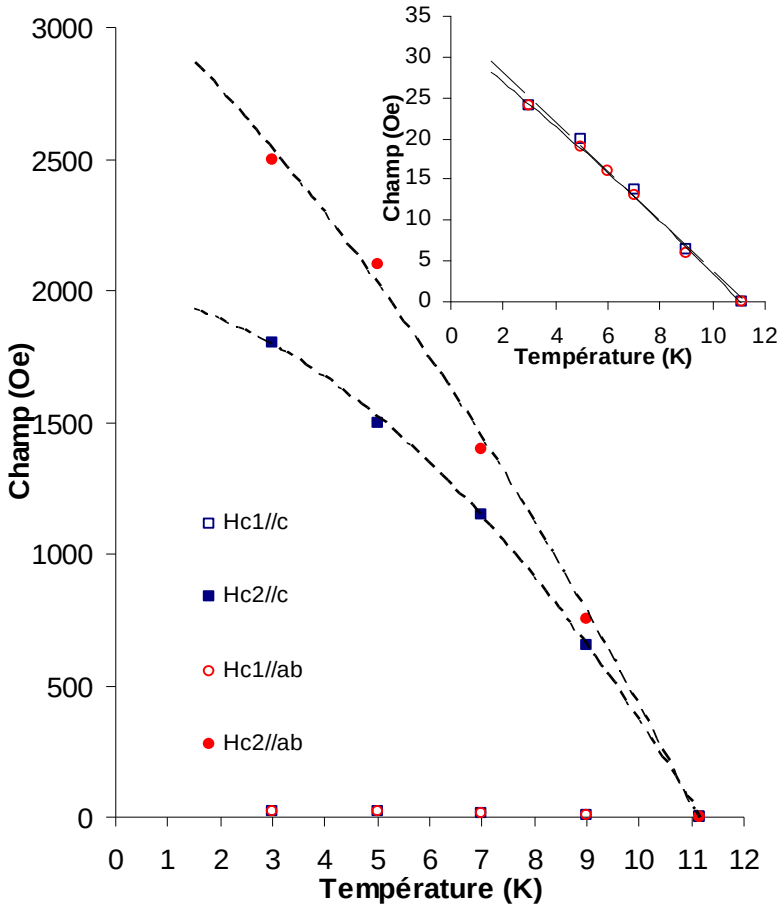


Figure 35 : Diagramme de phase magnétique de $Li_3Ca_2C_6$.

F. Cas des composés d'intercalation des autres alcalino-terreux

Des mesures d'aimantation en fonction de la température ont été effectuées sur un échantillon de BaC_6 synthétisé par action directe de la vapeur de baryum sur des paillettes de graphite naturel selon les conditions décrites par Guérard *et al.* [17]. Aucune transition supraconductrice n'y a été observée au dessus de 2 K. Très récemment, Kim *et al.* [95] n'ont relevé quant à eux, aucune transition jusqu'à 0,3 K.

En ce qui concerne SrC_6, nous n'avons pas réussi à obtenir d'échantillon malgré de nombreux essais de synthèse, réalisés soit par action directe de la vapeur [17] soit par immersion de plaquettes de pyrographite dans des alliages Li-Sr de composition choisie. En revanche, Kim *et al.* [95] indiquent que SrC_6 transite dans l'état supraconducteur pour des températures inférieures à $T_c = 1,65 \pm 0,06$ K.

Les températures critiques prédites par les calculs théoriques de Calandra et Mauri [96] s'élevaient à 0,23 et 3,02 K pour BaC_6 et SrC_6 respectivement. Dans le cas de SrC_6, il apparaît que cette valeur est surestimée, alors que pour BaC_6, des mesures à plus basse température doivent être entreprises afin de conclure sur l'éventuelle supraconductivité de ce composé.

IV. Caractérisation électrodynamique

Les mesures électrodynamiques ont été réalisées à l'Université Federico II de Naples en collaboration avec G. Lamura (CNR INFM coherentia, Naples) et A. Andreone (Université Federico II, Naples).

A. La technique d'inductance mutuelle à une seule bobine

Cette méthode donne accès à la réponse électrodynamique d'un supraconducteur à une excitation électromagnétique. Elle permet de mesurer la température critique et la variation de la longueur de pénétration magnétique en fonction de la température. La détermination de ces grandeurs s'avère être très importante pour la connaissance de la symétrie de la fonction du gap et la compréhension du mécanisme responsable de la supraconductivité de CaC_6.

Le principe de cette technique est simple : une bobine d'inductance L et de résistance R est placée face à un échantillon et est connectée en parallèle avec une capacité C (Figure 36, [97, 98]). Ce circuit RLC est branché à l'entrée d'un oscillateur qui le fait résonner à la fréquence de résonance $f_0(T)$ avec une amplitude $A(T)$ imposée par les relations :

$$f_0(T) = \frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{1}{L(T)C} - \left(\frac{R(T)}{L(T)}\right)^2}$$

$$A(T) = \beta\sqrt{\alpha - \frac{R(T)C}{L(T)}}$$

où α et β sont deux paramètres caractéristiques de l'oscillateur.

Un champ magnétique alternatif est produit par la bobine et par conséquent, des courants supraconducteurs sont induits à la surface de l'échantillon. La réaction de l'échantillon à cette excitation engendre une diminution de l'inductance de la bobine et donc, une augmentation de la fréquence de résonance du circuit $f_0(T)$.

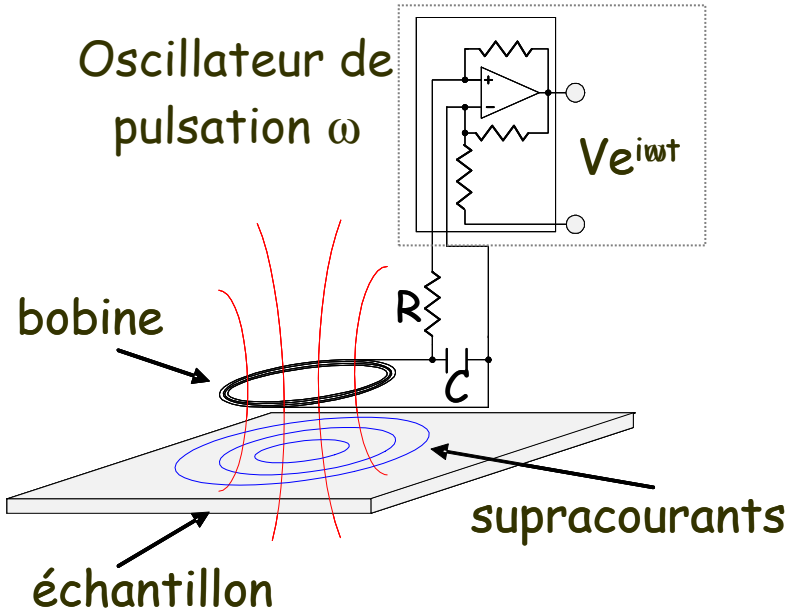


Figure 36 : Schéma de principe de la technique d'inductance mutuelle à une seule bobine [97].

La procédure permettant de remonter à la variation de la longueur de pénétration magnétique s'effectue en deux temps. Tout d'abord, l'impédance de la bobine Z_ω est déduite des mesures de fréquence de résonance et d'amplitude du signal. Ensuite, la variation de la longueur de pénétration magnétique est calculée à partir de la variation d'impédance de la bobine.

a) Calcul de l'impédance de la bobine

Les deux équations précédentes, qui fournissent $f_0(T)$ et $A(T)$, permettent de déterminer l'impédance complexe de la bobine $Z_\omega = R_\omega + i\omega L$.

b) Calcul de la longueur de pénétration magnétique

Dans ce montage, la surface est supposée infinie pour négliger les effets de bord. Cette hypothèse est parfaitement valable si les dimensions latérales de l'échantillon sont supérieures ou égales à deux fois le diamètre de la bobine [99]. La variation d'impédance complexe de la bobine peut alors être calculée exactement à l'aide des équations de Maxwell en fonction de la

conductivité complexe σ_ω de l'échantillon et des caractéristiques du montage [97, 98]. Le résultat obtenu est le suivant :

$$Z_\omega = Z_{0,\omega} - \pi\mu_0 \int_0^\infty \frac{M(\gamma)d\gamma}{1+2\gamma l \coth(\mathrm{d}/l)}$$

où $Z_{0,\omega}$ est la valeur de Z_ω en l'absence d'échantillon et γ est le nombre d'onde dans le plan. $M(\gamma)$ est une fonction dépendant uniquement de la géométrie de la bobine et de la distance entre l'échantillon et la bobine (voir [97, 98]). d est l'épaisseur de l'échantillon. l est une longueur complexe liée à la conductivité de l'échantillon σ_ω selon la relation suivante :

$$l = \sqrt{\frac{i}{\omega\mu_0\sigma_\omega}}$$

Dans le cas d'un supraconducteur, l correspond à la longueur de pénétration magnétique lorsque la température est suffisamment basse devant T_c et le champ magnétique appliqué à l'échantillon suffisamment faible (régime de London). La conductivité complexe du supraconducteur s'écrit alors :

$$\sigma(\omega) = \sigma_1(\omega) + i\sigma_2(\omega)$$

avec

$$\begin{cases} \sigma_1(\omega) \approx 0, (\omega \neq 0, \hbar\omega << \Delta) \\ \sigma_2(\omega) = \dfrac{1}{\omega\mu_0\lambda^2} \end{cases}$$

L'étude de Z_ω se limite, dans le régime de London, à la variation en fonction de la température de l'inductance de la bobine selon la relation suivante :

$$\Delta L = L_0 - L = \pi\mu_0 \int_0^\infty \frac{M(\gamma)d\gamma}{1+2\gamma\lambda \coth(\mathrm{d}/\lambda)}$$

c) Notations employées

Dans les systèmes anisotropes, la réponse électrodynamique dépend de l'orientation de l'échantillon par rapport au champ excitateur. Dans le cas des composés d'intercalation du graphite, seules deux directions sont à prendre en compte, celle de l'axe perpendiculaire au plan (axe $\vec{c}$) et les directions comprises dans le plan *ab*.

Dans ce travail, la longueur de pénétration magnétique, bien que mesurée le long de l'axe $\vec{c}$, est notée λ_{ab}. En effet, dans notre étude, le champ magnétique est appliqué le long de l'axe $\vec{c}$ (Figure 37), les boucles de courants supraconducteurs induits sont donc créées dans le plan *ab* avec une longueur de cohérence ζ_{ab}. Ces courants vont nécessairement circuler sur une fine épaisseur le long de l'axe $\vec{c}$, que nous noterons λ_{ab}.

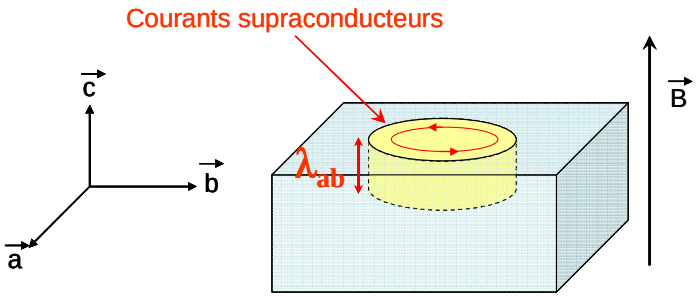


Figure 37 : Réponse selon l'axe $\vec{c}$ d'un échantillon anisotrope à une excitation électromagnétique orientée le long de l'axe $\vec{c}$.

B. Relation entre la longueur de pénétration magnétique λ et la symétrie du gap supraconducteur

Comme cela a été évoqué précédemment, la variation avec la température de la longueur de pénétration magnétique est directement liée à la symétrie du gap. Elle permet notamment de déterminer sans ambiguïté s'il s'agit d'un supraconducteur possédant un gap de type *s-wave* (symétrie sphérique avec une amplitude de gap constante, Figure 38). Cette symétrie est caractérisée par l'augmentation exponentielle avec la température de la variation de la longueur de pénétration magnétique $\Delta\lambda_{ab}$, selon un « comportement thermiquement activé » (voir Figure 39). Dans ce cas, $\Delta\lambda$ peut être modélisé pour des températures inférieures à $T_c/2$ de la façon suivante [100] :

$$\Delta\lambda_{ab} = \lambda_{ab}(T) - \lambda_{ab}(0) = \lambda_{ab}(0)\sqrt{\frac{\pi\Delta(0)}{k_B T}}e^{-\frac{\Delta(0)}{k_B T}}$$

où k_B est la constante de Boltzmann, et $\Delta(0)$, la valeur du gap à température nulle.

Par contre, le comportement en fonction de la température d'un supraconducteur possédant un gap de symétrie de type *d-wave* (Figure 38) est caractérisé par une évolution linéaire de la longueur de pénétration magnétique à basse température (Figure 39).

L’observation d’une évolution linéaire de $\Delta\lambda$ n’est cependant pas suffisante pour affirmer qu’il s’agit d’un supraconducteur de type *d-wave*, puisqu’en effet, des inhomogénéités [101] ou la présence de joints de grains [102] dans un échantillon supraconducteur de type *s-wave* peuvent également conduire à une évolution linéaire de la longueur de pénétration magnétique à basse température.

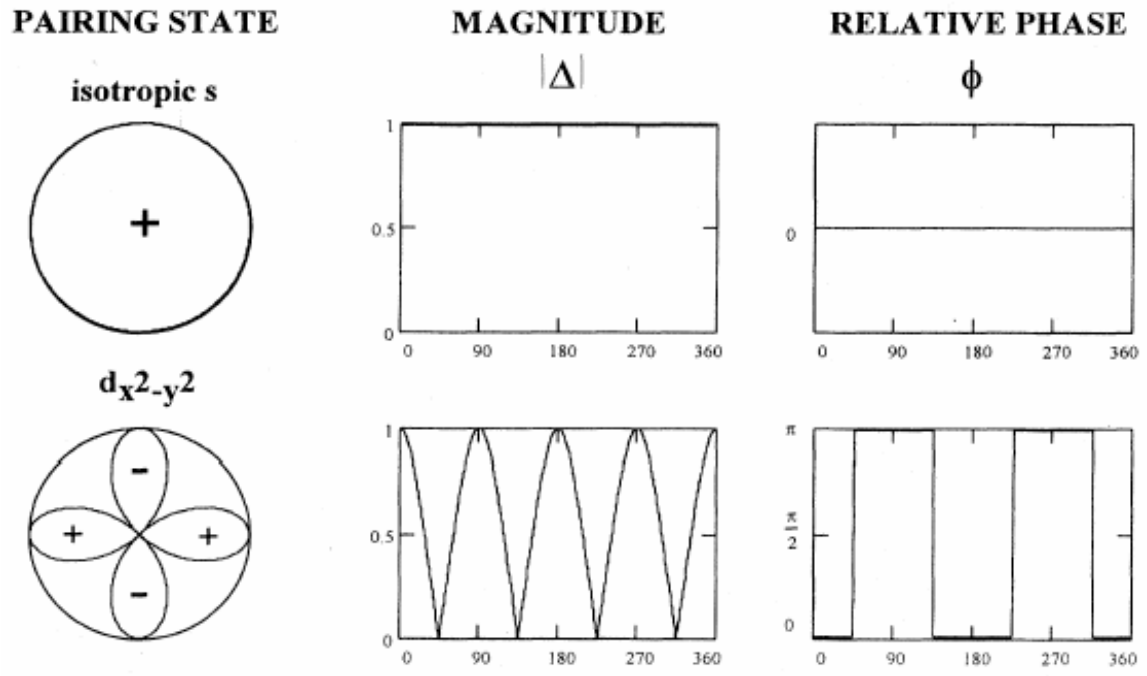


Figure 38 : Modèles de symétrie de gap [103].

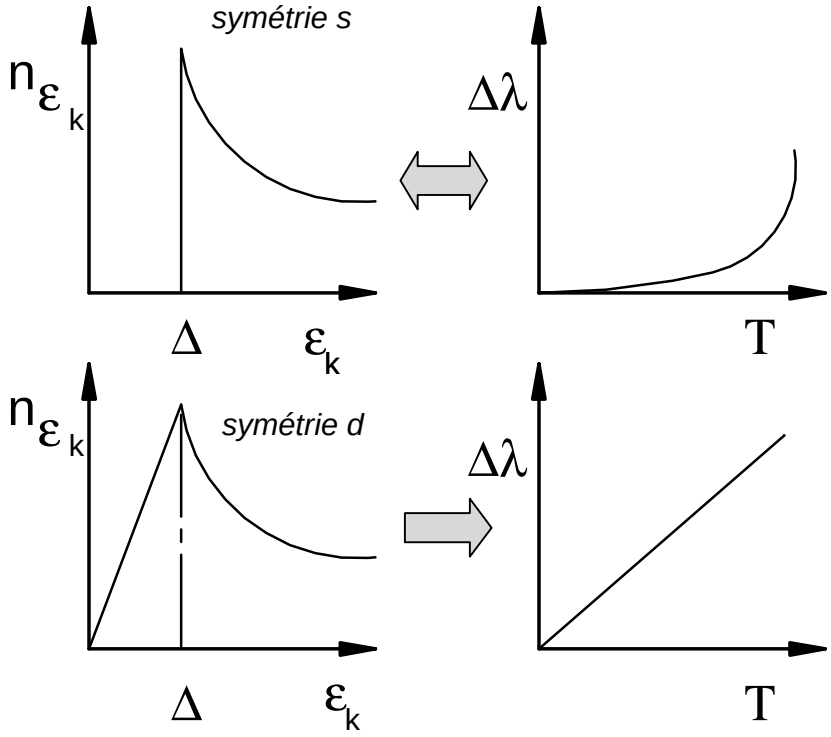


Figure 39 : Evolution de la variation de la longueur de pénétration magnétique et de la densité d'état en fonction de la symétrie du gap [97].

C. Caractérisation de CaC_6

a) Mesure de T_c

Les dimensions de l'échantillon employé pour cette caractérisation sont approximativement de 2,5 x 2,5 mm² de surface avec une épaisseur de l'ordre de 0,1 mm. Dans ces conditions, les dimensions latérales de l'échantillon sont suffisamment grandes par rapport au diamètre de la bobine employée (d = 0,8 mm) pour pouvoir légitimement négliger les effets de bord [99].

Les variations de la fréquence de résonance et de l'amplitude du signal en fonction de la température au voisinage de T_c sont représentées sur la Figure 40. Lorsqu'on atteint cette valeur de la température, la fréquence et l'amplitude du signal chutent brutalement. La température critique ainsi mesurée est de 11,46 ± 0,05 K avec une largeur de transition de 0,40 ± 0,05 K. Ces résultats concordent parfaitement avec ceux des mesures réalisées à l'aide du magnétomètre (paragraphe III.D.).

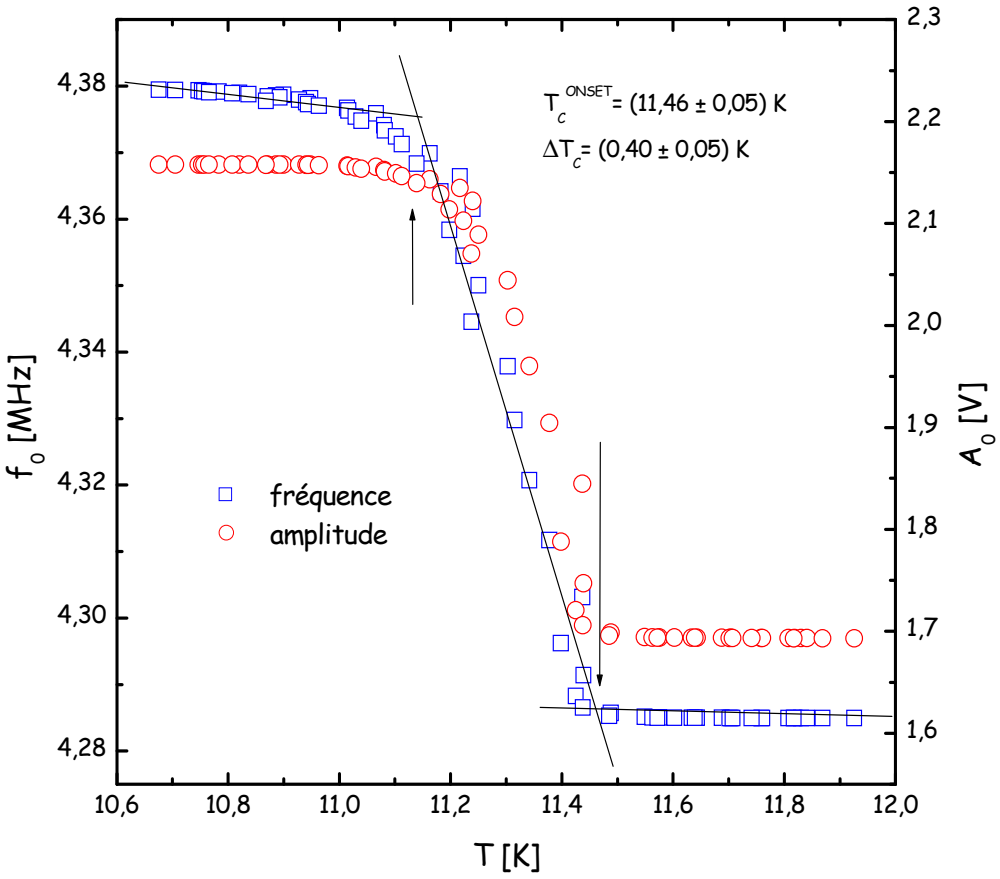


Figure 40 : Variations avec la température de la fréquence et de l'amplitude du signal au voisinage de la température critique.

b) Mesure de la variation de la longueur de pénétration magnétique $\Delta\lambda_{ab}$

L'étude approfondie de la variation de la longueur de pénétration magnétique apporte des renseignements très importants concernant l'identification du mécanisme responsable de la supraconductivité de CaC_6.

La procédure d'inversion présentée dans la partie IV.A a été appliquée aux différentes mesures réalisées sur un même échantillon avant et aussitôt après son clivage. L'évolution de $\Delta\lambda$ en fonction de la température pour ces deux mesures est présentée sur la Figure 41.

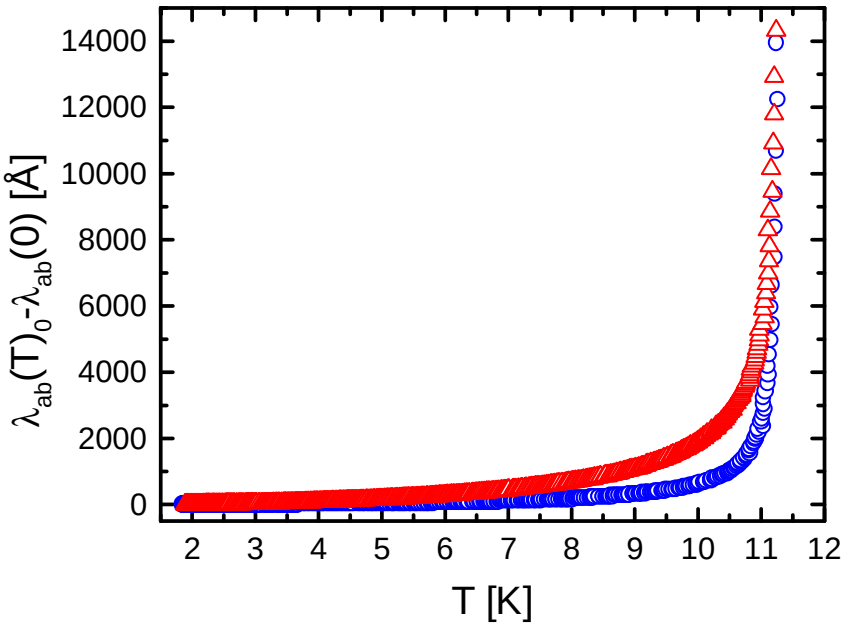


Figure 41 : Evolution en fonction de la température de la variation de la longueur de pénétration magnétique $\Delta\lambda_{ab}$ avant (Δ) et après (O) le clivage de l'échantillon.

Les deux courbes de la Figure 41 possèdent la même allure générale avec cependant, des valeurs de $\Delta\lambda_{ab}$ supérieures pour la mesure réalisée avant clivage. Cette différence est encore plus marquée à basse température (Figure 42). Toutefois, aucune variation significative de la température critique T_c ou de la largeur de transition ΔT_c de l'échantillon avant et après clivage n'a été relevée.

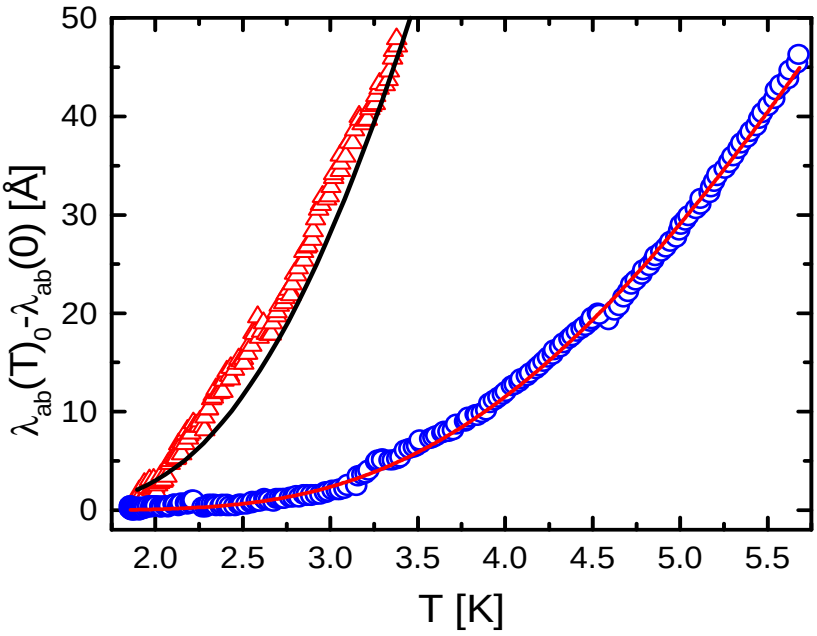


Figure 42 : Variation en fonction de la température de la longueur de pénétration magnétique $\Delta\lambda_{ab}$ pour $T < T_c/2$. (avant (Δ) et après (O) le clivage de l'échantillon)

Dans les deux cas, un ajustement numérique suivant un modèle BCS conventionnel de type « *s-wave* » a été effectué au moyen de l'équation suivante [98] :

$$\Delta\lambda_{ab} = \lambda_{ab}(T) - \lambda_{ab}(0) = \lambda_{ab}(0)\sqrt{\frac{\pi\Delta(0)}{k_B T}}e^{-\frac{\Delta(0)}{k_B T}} .$$

où $\lambda_{ab}(0)$ et $\Delta(0)$ sont respectivement la longueur de pénétration magnétique et l'amplitude du gap à température nulle.

La Figure 42 montre clairement que ces ajustements numériques permettent de décrire parfaitement les données expérimentales.

Les paramètres recueillis à partir de cette modélisation pour l'échantillon fraîchement clivé sont les suivants :

$\lambda_{ab}(0) = 72 \pm 8$ nm

$\Delta(0) = 1{,}79 \pm 0{,}08$ meV.

Ces résultats conduisent à un rapport $2\Delta(0) / k_B T_c$ de $3{,}6 \pm 0{,}2$, ce qui s'avère en très bon accord avec un modèle BCS - conventionnel à couplage faible.

Le même modèle appliqué aux données acquises avec l'échantillon n'ayant pas encore subi de clivage, conduit à une valeur de $\lambda_{ab}(0)$ pratiquement doublée et à une amplitude de $\Delta(0)$ inférieure d'environ 30%. Cette différence de comportement entre les deux mesures est probablement due à une légère dégradation de la surface de l'échantillon avant qu'elle ne soit

régénérée par un clivage. En effet, la température critique reste identique malgré la présence de cette fine couche dégradée en surface, confirmant ainsi l'homogénéité de l'échantillon. Par conséquent, la suite de cette étude portera uniquement sur les mesures effectuées juste après clivage de l'échantillon.

Plusieurs modèles théoriques ont été élaborés en vue d'expliquer la valeur élevée pour un composé d'intercalation du graphite de la température critique de CaC_6. Pour Csànyi *et al.* [104], un mécanisme électrons - phonons conventionnel ne peut expliquer de telles différences de température critique dans cette famille de composés. Ces auteurs suggèrent alors un mécanisme d'appariement non conventionnel de nature électronique. En revanche, pour Mazin [105] ainsi que pour Calandra et Mauri [106], un mécanisme d'appariement via un couplage électrons - phonons est suffisant pour décrire les propriétés de CaC_6 et YbC_6. Le couplage électrons - phonons proposé par ces auteurs [106] engendre un rapport $2\Delta(0) / k_B T_c$ de 3,69 [107], qui s'accorde bien avec les résultats obtenus à partir de l'ajustement numérique effectué sur l'échantillon fraîchement clivé.

La densité superfluide n_s étant directement liée à la longueur de pénétration magnétique ($n_S(T)/n_S(0) = [\lambda_{ab}(0)/\lambda_{ab}(T)]^2$), il est donc possible de tracer l'évolution de cette densité en fonction de la température réduite $t = T/T_c$ (Figure 43) et de la comparer à celles que fournissent différents modèles.

Le premier d'entre eux (correspondant à la courbe en pointillés bleus de la Figure 43) est le modèle à deux fluides des frères London. Dans ce cas, la densité superfluide évolue avec la température selon la relation suivante :

$$\frac{n_s(T)}{n_s(0)} = 1 - \left(\frac{T}{T_c}\right)^4$$

Le modèle correspondant à la théorie BCS dans la limite locale propre conduit à une évolution avec la température de la densité superfluide qui s'écrit (courbe rouge de la Figure 43) [108] :

$$\frac{n_s(T)}{n_s(0)} = 1 - 2\int_{\Delta}^{\infty}\left(\frac{\partial f}{\partial E}\right)\frac{EdE}{\sqrt{E^2 - \Delta^2}}$$

où *f* est la fonction de Fermi-Dirac.

Le dernier de ces modèles est le modèle BCS dans la limite locale sale (c'est-à-dire avec $\lambda(0) > \xi(0) > l_{pm}$ où l_{pm} est le libre parcours moyen). Il conduit à une dépendance thermique de la densité superfluide qui est régie par la relation suivante (courbe en trait plein noir de la Figure 43) [108] :

$$\frac{n_s(T)}{n_s(0)} = \frac{\Delta(T)}{\Delta_0} \tanh\left(\frac{\Delta(T)}{2k_B\Delta_0}\right)$$

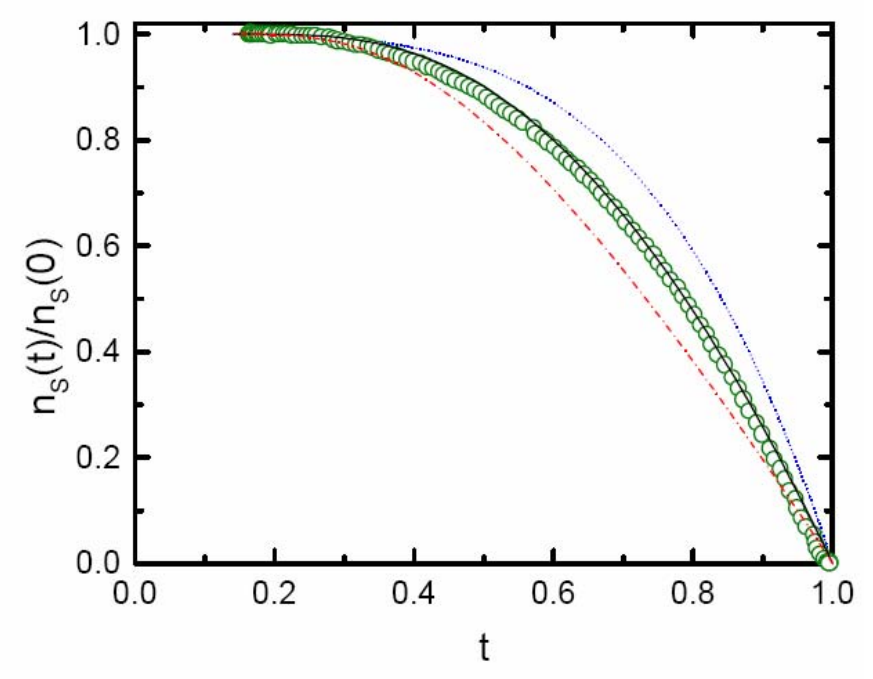


Figure 43 : Densité superfluide normalisée en fonction de la température réduite t (T/ T_c).
(..... : modèle à deux fluides, modèle BCS dans la limite propre : - - - - et dans la limite sale : ____)

On constate que la courbe expérimentale s'avère très proche de celle fournie par le modèle BCS dans la limite sale. L'échantillon étudié étant par nature polysynthétique, un tel comportement est vraisemblablement induit par la taille réduite des cristallites et la présence de défauts au sein de l'échantillon.

La Figure 44 représente la variation de λ en fonction de la température réduite T / T_c pour différents supraconducteurs :

- un monocristal de $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ (Y123) [109], dont la température critique est de 91 K,
- un monocristal de $YBa_2Cu_4O_8$ (Y124) [110], dont la température critique est de 80 K,
- une couche mince épitaxiée de NbN [102], dont la température critique est de 14 K.

Ces valeurs de $\Delta\lambda$ ont été obtenues par la même méthode et sont comparées à celles de CaC_6. Dans le cas des cuprates Y123 et Y124, les variations de la longueur de pénétration sont linéaires à basse température, en accord avec une symétrie de gap de type *d-wave*. En revanche, pour NbN, qui est un supraconducteur conventionnel possédant une symétrie de gap de type *s-wave*, $\Delta\lambda$ présente un comportement thermiquement activé. La comparaison de ces trois échantillons avec CaC_6 montre clairement que, comme NbN, ce composé s'avère être un supraconducteur conventionnel avec un gap de type *s-wave*.

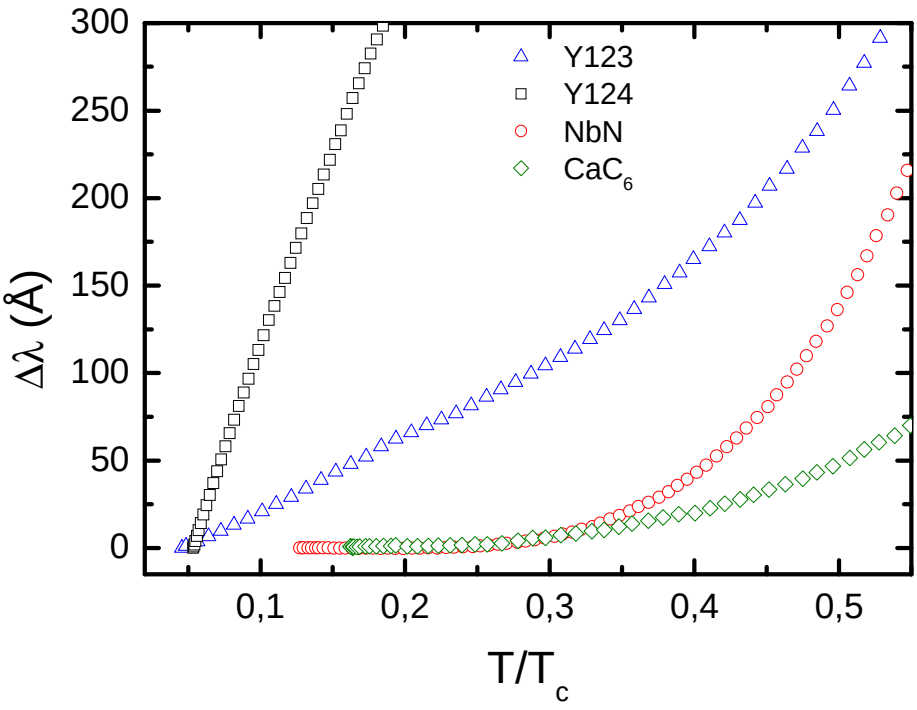


Figure 44 : Evolution de la variation de la longueur de pénétration magnétique en fonction de la température réduite T/T_c de CaC_6, de NbN, Y123 et Y124.

Des mesures de la résistance de surface en cavité micro-onde appuient, elles aussi, les conclusions déduites de l'étude de $\Delta\lambda$ [111]. En effet, la valeur du gap supraconducteur $\Delta(0)$ obtenue par ce biais est 1,7 ± 0,3 meV.

Ces conclusions ont par la suite été étayées par les résultats d'une étude de chaleur spécifique effectuée par Kim *et al.* [112] et par ceux d'une analyse par microscopie et spectroscopie tunnel à balayage (STM et STS) réalisées en collaboration avec l'équipe de D. Roditchev de l'Institut des NanoSciences de Paris (INSP) [113].

Les mesures de chaleur spécifique réalisées par Kim *et al.* [112] conduisent à un rapport $\alpha = \Delta(0) / k_B T_c = 1{,}776$ avec $\Delta(0) = 1{,}72$ meV et $T_c = 11{,}30$ K, en bon accord avec un gap de type *s-wave* BCS.

L'analyse STS/STM n'étant sensible qu'aux propriétés de la surface du matériau, l'obtention d'une surface parfaitement propre est donc strictement indispensable à la bonne conduite de l'étude. Pour cela, les échantillons sont clivés sous vide juste avant d'effectuer la mesure. Le montage de la Figure 45 destiné à ce clivage est réalisé en boîte à gants. Pour ce faire, une petite presse a été spécialement adaptée, qui permet le maintien de l'assemblage lorsqu'on chauffe à 150°C la résine époxy à l'argent afin de provoquer sa polymérisation.

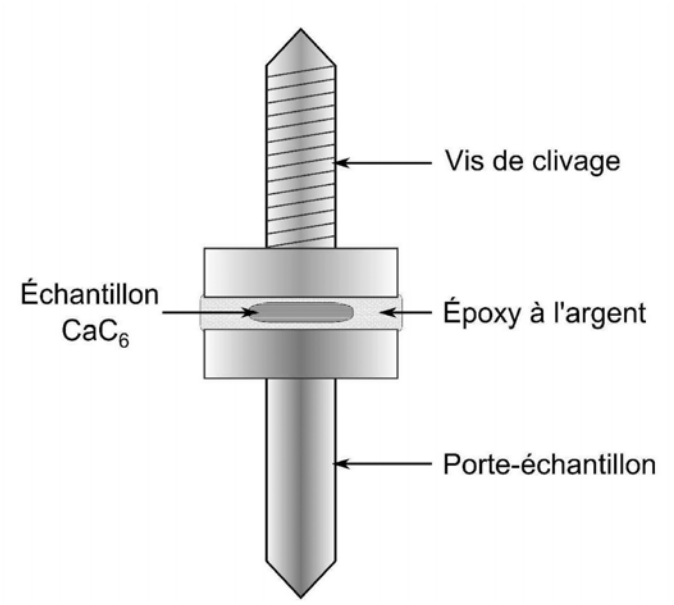


Figure 45 : Montage permettant de cliver l'échantillon dans la chambre ultra-vide avant les mesures STS/STM.

Cette résine possède ici deux fonctions. La première est bien sûr d'assurer la cohésion de l'échantillon avec le porte-échantillon et la vis de clivage. Quant à la seconde, elle consiste à protéger l'échantillon de l'air, lors du transfert dans l'enceinte du STM.

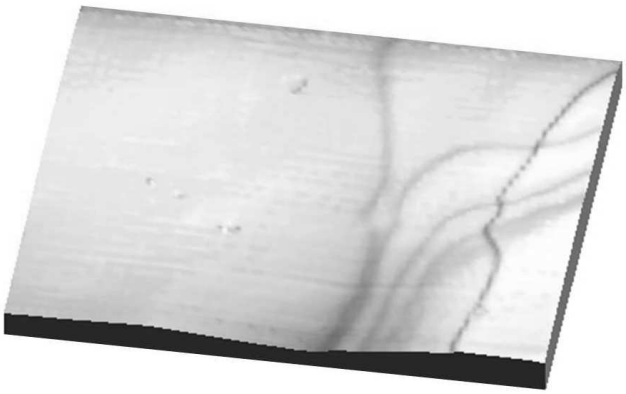


Figure 46 : Topographie de la surface de l'échantillon après clivage (champ de 180 par 150 nm avec une variation maximum de hauteur de 15 nm).

La topographie de l'échantillon après clivage est représentée sur la Figure 46. Des zones relativement planes sont présentes mais l'échantillon ne se clive pas de façon nette, en accord avec un caractère partiellement tridimensionnel.

La valeur du gap supraconducteur obtenue au cours de cette étude [113] est $\Delta(0) = 1{,}6 \pm 0{,}2$ meV. L'évolution de la conductance en fonction de la tension tunnel (Figure 47a) ainsi que la fermeture du gap supraconducteur lors de l'élévation de la température (Figure 47b) peuvent être parfaitement décrites par la théorie BCS.

a) **b)**

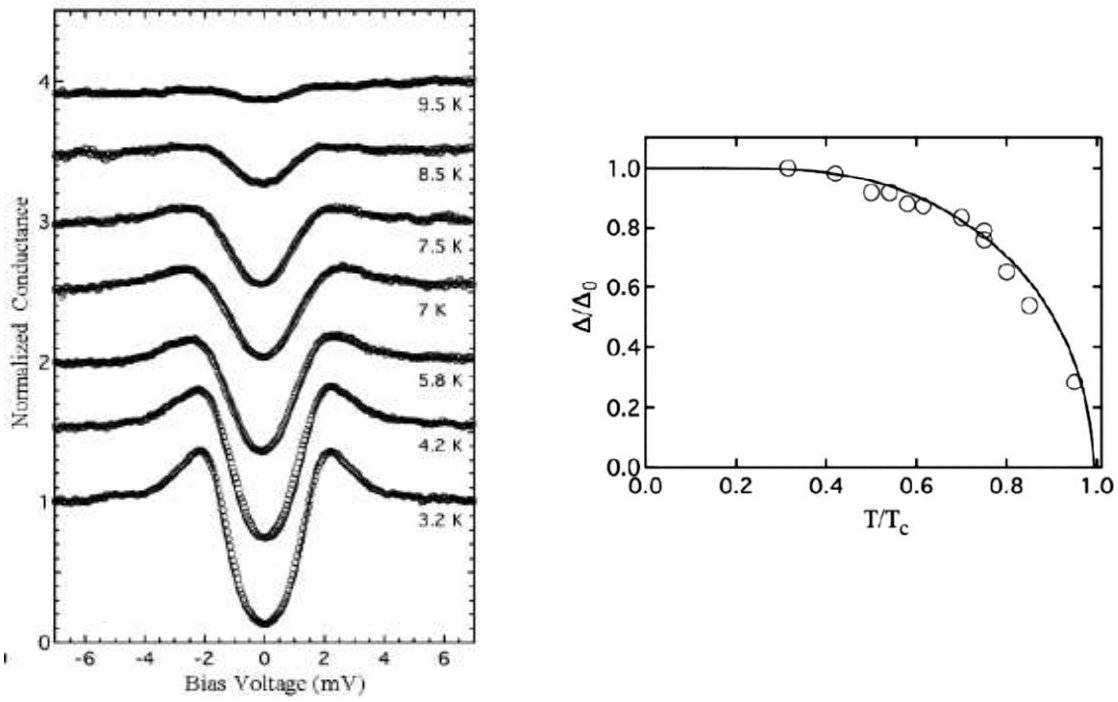


Figure 47 : a) Evolution de la conductance en fonction de la tension tunnel à différentes températures et b) Evolution du gap supraconducteur en fonction de T/T_c. [113]

Il est intéressant de noter que les diverses études expérimentales soutenant un mécanisme conventionnel pour CaC_6 sont effectuées à différentes échelles. En effet, la mesure de chaleur spécifique est indirecte mais effectuée sur un échantillon massif, alors que l'étude STM est une mesure directe qui ne fait intervenir que sa surface. La mesure de longueur de pénétration magnétique, quant à elle, permet de sonder les propriétés de l'ensemble de l'échantillon puisqu'elle mesure l'épaisseur λ_{ab} nécessaire à l'écrantage de l'excitation électromagnétique imposée.

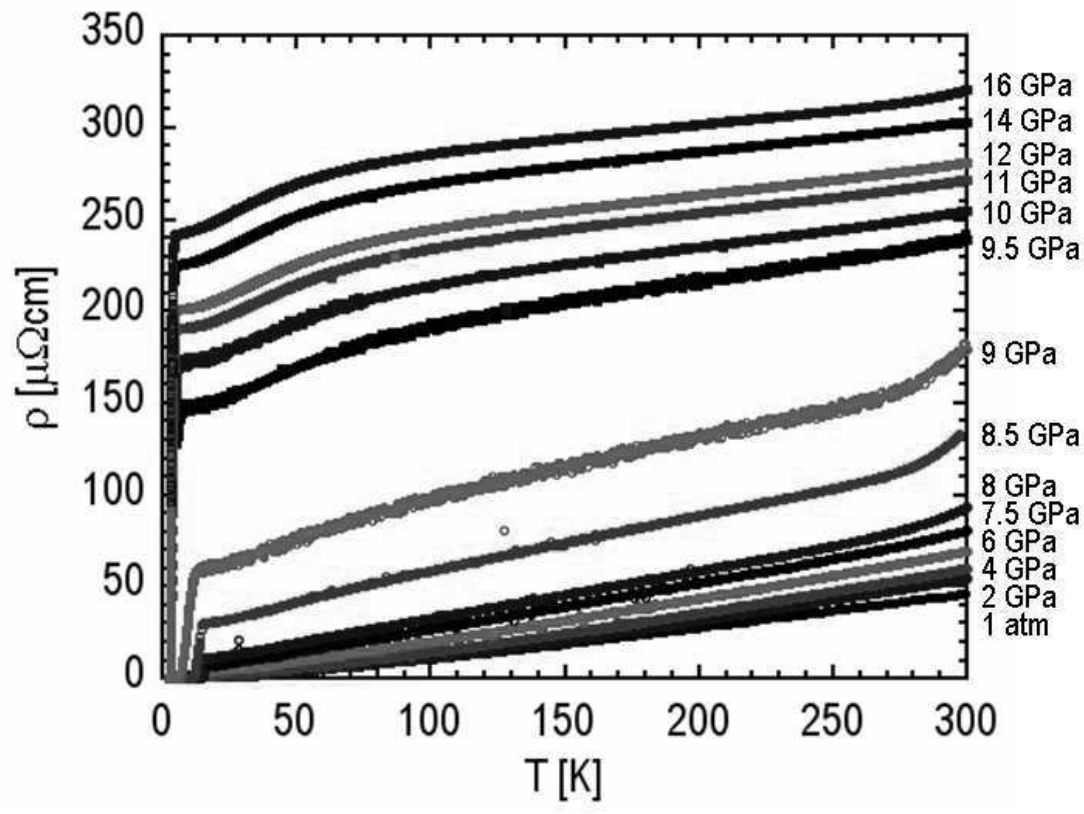
V. Influence de la pression

Des mesures de résistivité électrique sous pression ont été réalisées sur CaC_6 en collaboration avec A. Gauzzi (Professeur à l'Université Pierre et Marie Curie, Paris VI), au Correlated Electron Research Center de Tsukuba (Japon).

La résistivité de CaC_6 a été mesurée sous pression entre 2,5 et 300 K jusqu'à 16 GPa sur des échantillons en forme d'aiguille d'environ 1 mm de longueur [114]. Les mesures ont été effectuées par la méthode des quatre points à l'aide de contacts à la laque d'argent, réalisés en boîte à gants en raison de la grande sensibilité des échantillons. L'appareillage permettant cette étude sous haute pression met en jeu une presse spécialement adaptée aux mesures de résistivité, fournissant une pression quasi-hydrostatique. L'échantillon est placé dans une cellule en téflon remplie de liquide Fluorinert, qui sert de milieu transmetteur de pression.

Les courbes de résistivité en fonction de la température (Figure 48 a et b) indiquent une augmentation significative de la température critique avec la pression jusqu'à 7,5 GPa. Lorsque la pression franchit le seuil de 8 GPa, la température critique chute alors brutalement pour se stabiliser finalement autour de 5 K à des pressions supérieures à 10 GPa. A l'inverse, la résistivité mesurée au-delà de T_c augmente fortement avec la pression appliquée. Une augmentation brutale de cette grandeur est notamment observable entre 8 et 10 GPa.

a)



b)

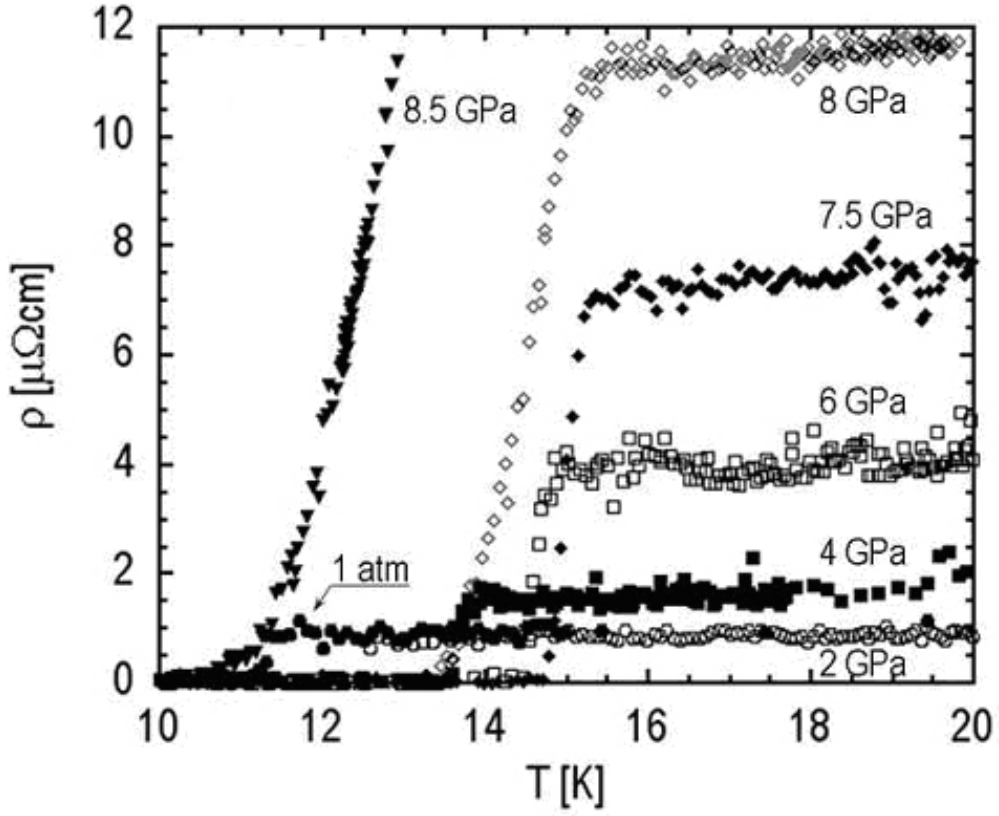


Figure 48 : Evolution de la résistivité de CaC_6 (a) entre 2,5 et 300 K pour des pressions de 0 à 16 GPa et (b) entre 10 et 20 K pour des pressions de 0 à 8,5 GPa [114].

La Figure 49 (a) représente l'évolution de la résistivité de CaC_6 à 300 K (ρ_{300K}) et celle de sa résistivité à la température critique dans l'état normal (ρ_0). Ces deux valeurs augmentent considérablement entre 8 et 10 GPa, indiquant probablement une augmentation du désordre structural au sein de l'échantillon. L'évolution de la température critique en fonction de la pression est représentée sur la Figure 49 (b). Entre la pression atmosphérique et 7 GPa, T_c augmente linéairement avec une pente dT_c/dP = 0,5 K/GPa jusqu'à atteindre un maximum de 15,1 K à 7,5 GPa. Cette variation de la température critique en fonction de la pression appliquée a également été évaluée dans un domaine de pression plus étroit (jusqu'à 1,6 GPa) au moyen de mesures magnétiques par Kim *et al*. [115] et par Smith *et al.* [116,117]. La pente dT_c/dP rapportée dans ces travaux est en bon accord avec les mesures présentées ici. La transition entre 8 et 10 GPa engendre une chute de la température critique accompagnée d'un accroissement important de la largeur de transition ΔT_c.

Les variations brutales de ρ_{300K}, ρ_0, T_c et ΔT_c entre 8-10 GPa suggèrent une transition structurale entre une phase basse pression, relativement bonne conductrice du courant, et une phase haute pression, également métallique mais nettement moins conductrice. Une étude cristallographique de CaC_6 sous pression est donc indispensable pour déterminer la nature exacte de cette transition à 8-10 GPa.

Parallèlement à ce travail, diverses expériences ont été menées concernant le comportement magnétique des composés YbC_6 [116, 117] et SrC_6 [95] sous pression. Dans le cas de YbC_6, T_c augmente linéairement avec une pente dT_c/dP = 0,37 K/GPa jusqu'à une valeur limite de 7,1 K, observée à environ 1,8 GPa. Au-delà de cette pression, et comme pour CaC_6, la température critique s'effondre, suggérant également une transition de phase. Dans le cas de SrC_6, la température critique passe de 1,65 K à 2,1 K pour une pression appliquée de 1 GPa.

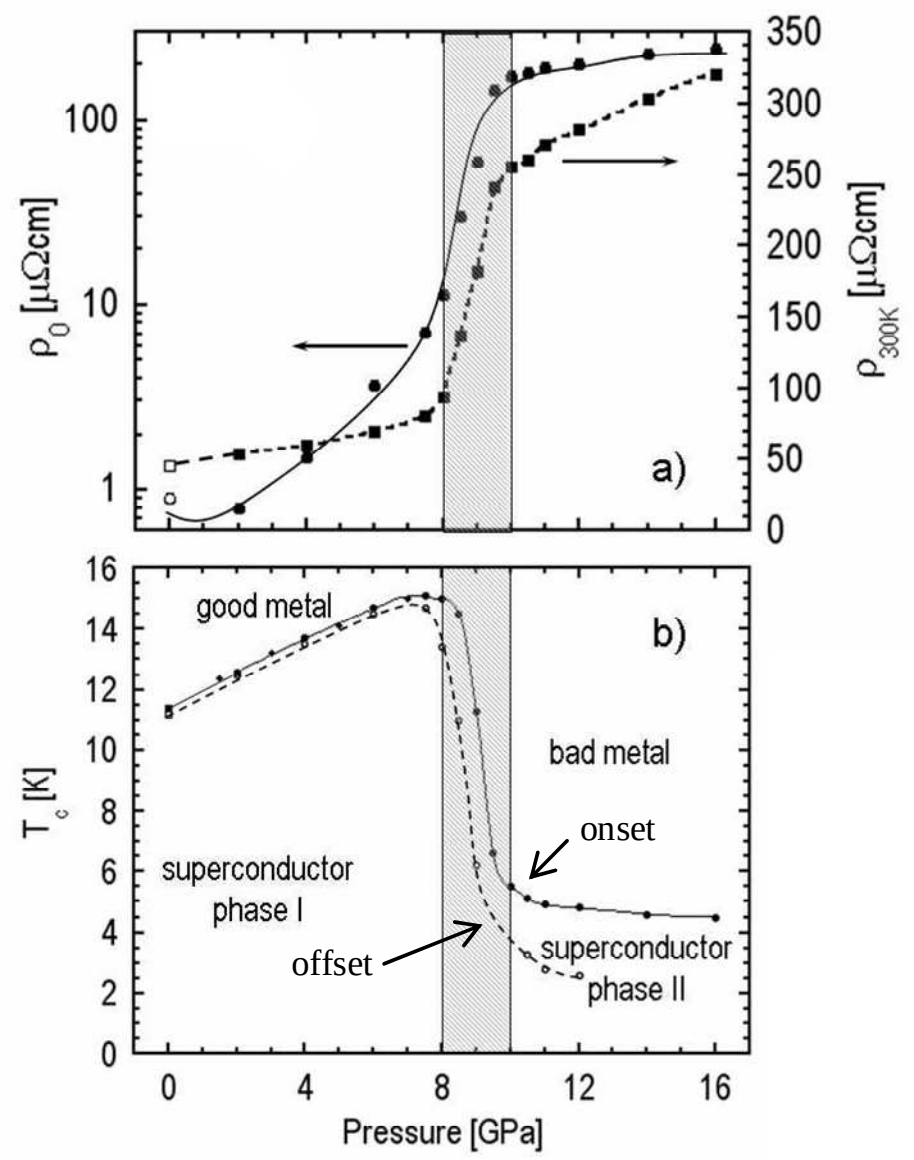


Figure 49 : (a) Evolution de la résistivité à 300 K ($\rho_{300\,K}$) et de la résistivité à la température critique dans l'état normal (ρ_0)

(b) Evolution de la température critique en fonction de la pression appliquée [114].

VI. Conclusion

CaC_6 et $Li_3Ca_2C_6$ apparaissent comme les composés supraconducteurs possédant les plus hautes températures critiques rencontrées à ce jour au sein de la famille des composés d'intercalation du graphite. On observe qu'aucun des éléments constitutifs de ces deux composés n'est supraconducteur dans des conditions normales de pression.

Les propriétés magnétiques des composés YbC_6, CaC_6 et $Li_3Ca_2C_6$ présentent un caractère tridimensionnel très marqué en dépit de leur structure nettement lamellaire. En effet, les rapports $H_{c2//ab}/H_{c2//c}$ sont approximativement de 2 pour les composés binaires et de 1,5 pour $Li_3Ca_2C_6$.

CaC_6 a été tout particulièrement étudié en raison de la simplicité de sa structure. L'ensemble des résultats décrits précédemment (voir IV.C et [111-114]) suggère, en ce qui concerne l'origine de sa supraconductivité, un couplage électron-phonon conventionnel, en accord avec plusieurs études *ab initio* [105, 106, 112].

Toutefois, il faut signaler que plusieurs éléments ne concordent pas totalement avec ce modèle [118] :

- Mesure de l'effet isotopique du calcium [94]

La température critique d'un supraconducteur est généralement sensible à la masse des éléments constituants le matériau. En effet, dans le cas d'un supraconducteur conventionnel, le mécanisme met en jeu un couplage électron-phonon et la fréquence des phonons varie avec la masse de l'isotope employé. Un coefficient d'effet isotopique est déterminé à l'aide de la relation suivante :

$$\alpha = -\frac{d\ln T_c}{d\ln M}$$

où M est la masse de l'élément dont on mesure l'effet isotopique.

Ainsi, lorsque la masse de l'isotope augmente, la température critique diminue.

Dans le cas de CaC_6, l'effet isotopique du calcium sur la température critique mesuré à l'aide de ^{40}Ca (abondance naturelle) et de ^{44}Ca [94] conduit à $\alpha = 0,53$, soit une diminution de la température critique d'environ 0,5 K. Le coefficient d'effet isotopique obtenu expérimentalement présente une valeur deux fois supérieure à celle calculée théoriquement

par Calandra et Mauri (α = 0,26, [106]). Toutefois, cette expérience mériterait d'être affinée et complétée par une mesure de l'effet isotopique réalisée sur le carbone [94, 119].

- Mesure de STM/STS de Kurter *et al.* [120]

La récente étude STM/STS réalisée par Kurter *et al.* [120] mesure un gap $\Delta(0)$ de 2,3 ± 0,1 meV conduisant à un rapport $2\Delta(0)/k_bT_c$ de 4,6. Ce rapport est très nettement supérieur à ceux obtenus par le biais de différentes méthodes, qui apparaissent beaucoup plus proches de la valeur BCS théorique de 3,52 (voir IV.C et [111-114]).

- Mesure de chaleur spécifique [112]

Les mesures de chaleur spécifique [112] conduisent à un gap de 1,72 meV avec un couplage électron-phonon λ de 0,70 et une température critique de 11,3 K. Ce couplage est inférieur à celui obtenu par les calculs *ab initio* [105, 106] (λ = 0,83).

- Influence de la pression sur la température critique

Les résultats expérimentaux ont été comparés aux prédictions théoriques réalisées par divers groupes [96, 115, 121]. Un désaccord assez important se manifeste en ce qui concerne l'influence de la pression sur la température critique. En effet, les calculs *ab initio* de Calandra et Mauri [96] conduisent à une augmentation de T_c d'environ 0,4 K entre 0 et 5 GPa alors qu'expérimentalement, cet accroissement atteint 2,5 K. En utilisant la même méthode de calcul, Kim *et al.* [115] sous-estiment de la même manière l'influence de la pression sur la température critique. Par ailleurs, la pression appliquée capable d'induire la transition structurale est surestimée, avec une valeur de 12 GPa. L'étude structurale sous pression s'avère donc véritablement indispensable pour déterminer la nature précise de la transition.

Chapitre IV :

Etude du système

graphite – lithium – europium

I. Introduction

Dans ce chapitre, nous nous intéressons à l'intercalation dans le graphite d'un élément lanthanoïde associé au lithium. Pour cela, nous avons fait le choix de l'europium, qui s'impose en fait naturellement en raison de sa forte analogie avec le calcium. En effet, ces deux éléments possèdent des rayons atomiques très voisins (r_{Eu} = 199 pm et r_{Ca} = 197 pm) ainsi que des électronégativités très proches (χ_{Eu} = 1,1 et χ_{Ca} = 1 sur l'échelle de Pauling). Leur réactivité vis-à-vis du graphite est également très semblable, puisque, comme on l'observe dans le cas du calcium, l'action directe de la vapeur d'europium n'autorise qu'une intercalation superficielle de ce métal dans le graphite. Cette méthode de synthèse ne conduit au mieux qu'à un mélange graphite-EuC_6 contenant 25 % en masse de composé binaire [19, 51]. Par ailleurs, l'europium peut facilement adopter un état divalent, ce qui renforce encore son analogie avec le calcium.

Il est clair enfin que l'insertion d'un élément magnétogène comme l'europium dans une structure lamellaire telle que le graphite peut conférer au matériau ainsi élaboré des propriétés certainement très intéressantes.

Une étude préliminaire du système graphite – lithium – europium, réalisée par Hérold *et al.* [41] indique l'existence de deux composés ternaires présentant des distances interplanaires très proches (d_{i1} = 804 pm et d_{i2} = 845 pm). Ces phases ont été obtenues en mélange, la première étant majoritaire. Toutefois, au cours de ce travail, seule la phase ternaire possédant une distance interplanaire de 803 pm a pu être obtenue quasi-pure. La seconde phase observée par Hérold *et al.* [41], dont la distance interplanaire s'élève à 845 pm, par contre, n'a jamais été rencontrée au cours de ce travail. Des conditions expérimentales sensiblement différentes pourraient expliquer l'absence de cette deuxième phase.

II. Etude des conditions de synthèse des composés observés dans le système graphite-lithium-europium

Le protocole expérimental mis en œuvre pour la préparation d'échantillons dans le système graphite – lithium – europium est analogue à celui utilisé précédemment pour l'étude du système graphite – lithium – calcium (cf. Chapitre II). Les différentes étapes de ce protocole sont présentées sur la Figure 50. Rappelons encore que ces diverses opérations doivent impérativement être réalisées sous atmosphère inerte, en raison des grandes réactivités du lithium et de l'europium vis-à-vis de l'air.

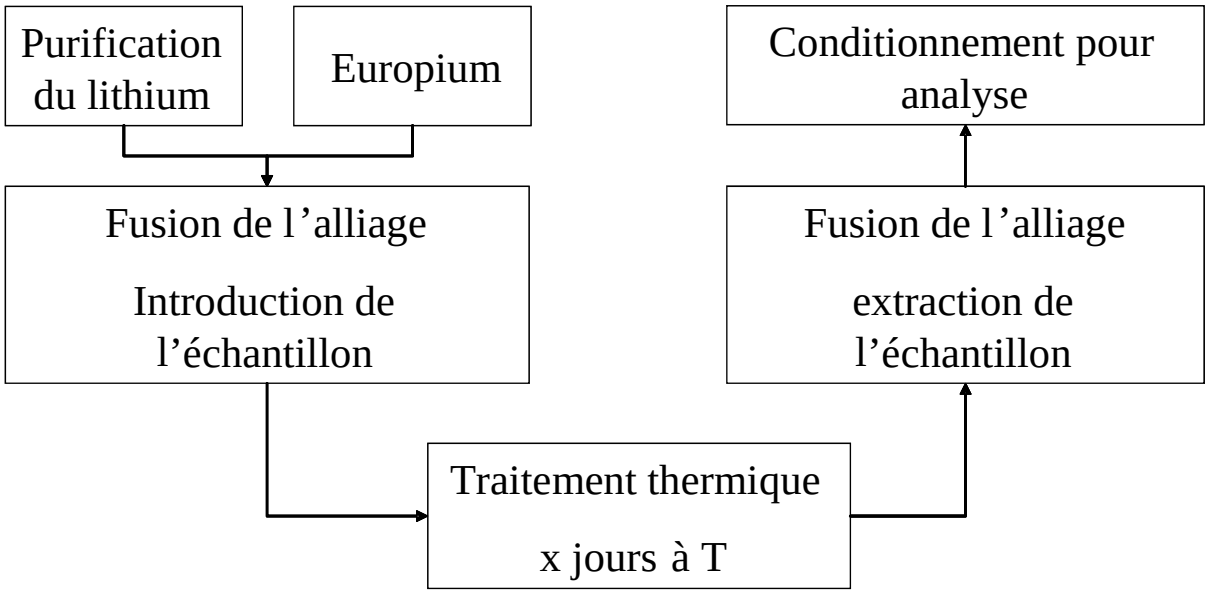


Figure 50 : Protocole de synthèse (d'après [39]).

La première difficulté que l'on rencontre au cours de l'étude du système graphite – lithium – europium réside dans le fait qu'il n'existe pas de diagramme de phases correspondant au système binaire Li-Eu. Ceci nécessite par conséquent de déterminer approximativement les températures de fusion des différents alliages réactionnels utilisés. Ces températures doivent évidemment être suffisamment basses pour autoriser une réaction directe entre l'alliage fondu et le pyrographite sans engendrer pour autant la formation de carbure. Les réactions ont, dans chaque cas, été systématiquement effectuées à une température supérieure de 20°C au minimum à celle précédemment estimée (la courbe de liquidus reste assez approximative). Cette précaution permet de s'assurer que le réactif est parfaitement liquide et homogène ainsi que de bien contrôler sa composition.

Dans ce travail, les températures réactionnelles ne dépassent jamais 420°C. Pour cela, l'alliage réactif doit contenir au minimum 55 % atomique de lithium.

Nous avons réussi à isoler, dans ce système, un composé ternaire graphite-lithium-europium quasiment à l'état pur. Il a également été possible de déterminer pour la première fois les conditions expérimentales requises pour préparer le composé binaire EuC_6 au moyen d'une réaction en milieu alliage fondu. Celle-ci permet d'obtenir des échantillons massifs quasi-purs de cette phase.

A. Conditions de synthèse de la phase ternaire

a) Influence de la composition de l'alliage réactionnel

La phase ternaire de distance interplanaire 803 pm a été observée dans un large domaine de composition d'alliage réactionnel. Elle est accompagnée de quantités plus ou moins importantes d'inclusions d'europium et de composé binaire EuC_6. On observe la présence du ternaire dans l'échantillon après une immersion de plusieurs jours du pyrographite dans des alliages liquides dont le rapport molaire Li/Eu est compris entre 1,2 et 3. Les réactions sont généralement menées à 400°C, mais dans le cas des alliages dont le rapport Li/Eu est de 1,2 ou 1,35, il est nécessaire d'élever la température à 420°C. Sur la Figure 51, sont représentés les diffractogrammes relatifs aux échantillons préparés à partir de PGCCL immergés dans des alliages dont la composition Li/Eu varie entre 1,2 et 3. Une réflexion située à 6,2°, observée systématiquement (notée *), correspond à la réflexion *110* de l'europium métallique (structure cubique centrée de paramètre a = 460,6 pm [55]). Elle indique la présence d'inclusions d'europium dans tous les échantillons.

L'utilisation d'un alliage riche en europium (Li/Eu = 1,2) impose, comme on l'a vu, une température de réaction minimale de 420°C, car la température de fusion de l'alliage a été estimée à 400°C. Le diffractogramme de l'échantillon obtenu à l'issue de 4 jours de réaction est très bruité, signe d'une médiocre cristallinité de l'échantillon. Les deux réflexions *00l* les plus intenses de la phase ternaire restent toutefois identifiables sur le diffractogramme (notées °). Un échantillon préparé à la même température (420°C), mais avec un alliage légèrement plus riche en lithium (Li/Eu = 1,35) n'est guère mieux cristallisé et présente un

diffractogramme assez bruité sur lequel on peut toutefois identifier, outre la réflexion *110* de l'europium métallique, trois réflexions *00l* appartenant au composé ternaire.

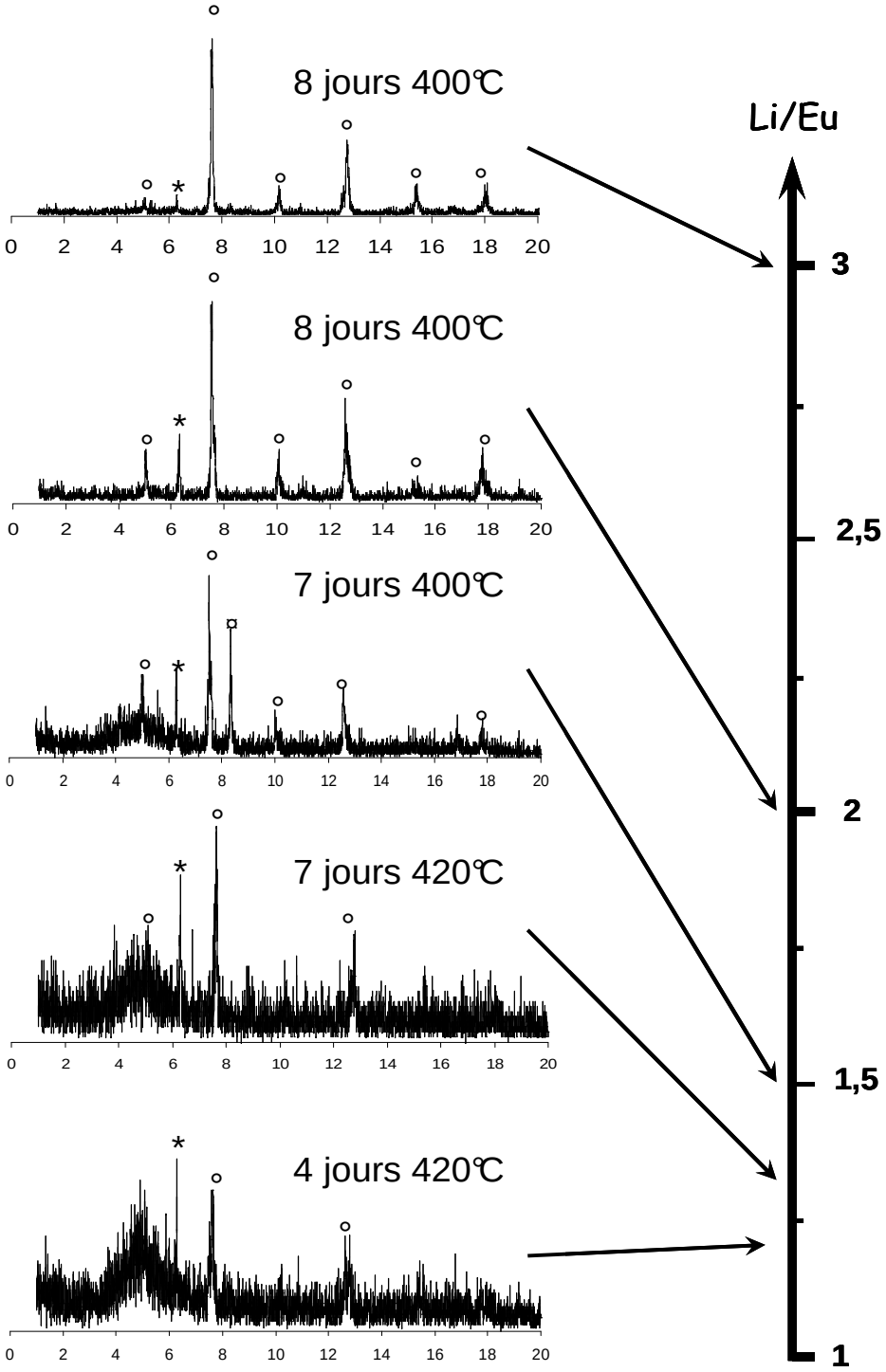


Figure 51 : Influence de la composition du liquide réactif sur le produit de la réaction.
(° composé ternaire, * inclusions d'europium métallique, ¤ EuC_6)

La réaction menée à 400°C avec un alliage réactionnel dont le rapport Li/Eu vaut 1,5 conduit à des échantillons contenant majoritairement le composé ternaire et EuC_6, ils sont cependant accompagnés d'inclusions d'europium.

L'immersion pendant 8 jours à 400°C d'une plaquette de pyrographite dans un alliage réactif contenant 2 atomes de lithium par atome d'europium conduit très majoritairement au composé ternaire. Des inclusions d'europium restent toutefois présentes. De la même façon, l'utilisation d'un alliage de composition Li/Eu = 3 mène au composé ternaire quasi-pur avec, cette fois-ci, des inclusions d'europium à l'état de traces seulement.

Enfin, lorsque l'alliage atteint 80 % atomique de lithium (Li/Eu = 4), le produit de la réaction à 400°C n'est autre désormais que le composé binaire LiC_6 (diffractogramme non représenté sur la Figure 51).

b) Influence de la température de réaction

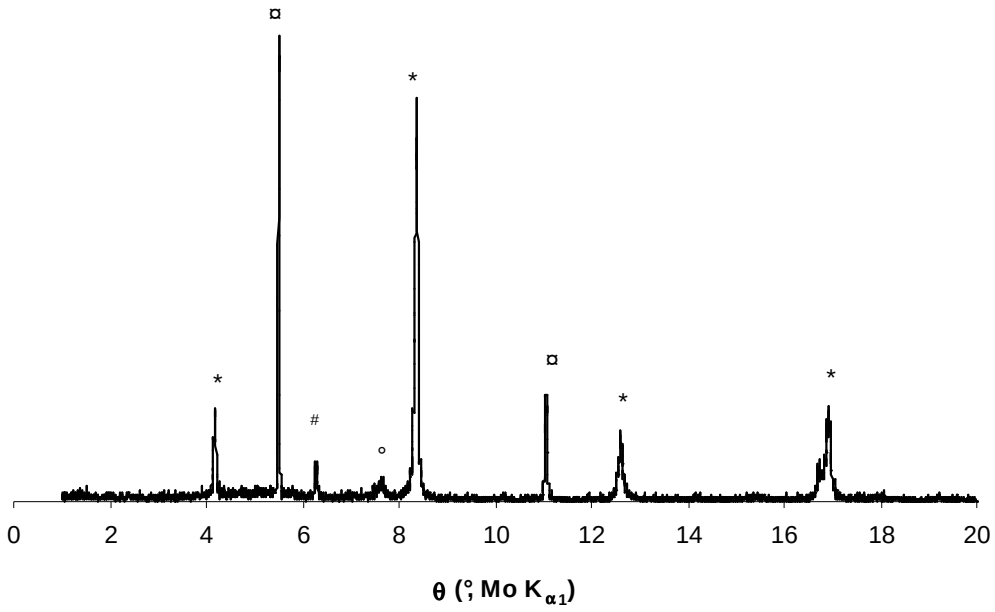
Il est bien connu que lorsque la température de réaction devient trop élevée, la formation de carbure est inévitable. Cette carburation qui est plus ou moins rapide, dépend de la température de réaction. La formation de carbure a été étudiée par Pruvost *et al.* [29] lors de l'immersion de plaquette de pyrographite dans du lithium liquide. Il a ainsi été montré qu'une réaction d'une durée de 23 heures à 550°C suffit pour préparer Li_2C_2 à l'état pur et la durée capable de conduire majoritairement à Li_2C_2 est réduite à seulement 30 minutes, lorsque la température atteint 640°C.

Dans le cas du système graphite – lithium – europium, plusieurs réactions ont été effectuées à une température de 420°C avec des réactifs liquides riches en europium (rapport Li/Eu égal à 1,2 ou 1,35). Les échantillons issus de ces réactions diffractent peu (Figure 51), en raison d'une organisation cristalline imparfaite, liée très probablement à une altération du réseau graphitique. Une nette amélioration de la cristallinité des échantillons apparaît lorsque la température de réaction devient inférieure à 420°C.

C'est ainsi que l'action à 380°C sur une plaquette de pyrographite d'un alliage dont le rapport molaire Li/Eu vaut 1,35 conduit à un mélange de phases bien cristallisées contenant à la fois EuC_6, LiC_6, le composé ternaire et des inclusions d'europium (en proportions variables). Un diffractogramme relatif à un tel échantillon est représenté sur la Figure 52 (a).

En revanche, lorsque la température de réaction est portée à 420°C, les pics de diffraction restent très peu intenses, signe d'une mauvaise organisation structurale (Figure 52 (b)). Les différentes phases présentes dans l'échantillon deviennent alors difficilement identifiables.

(a)



(b)

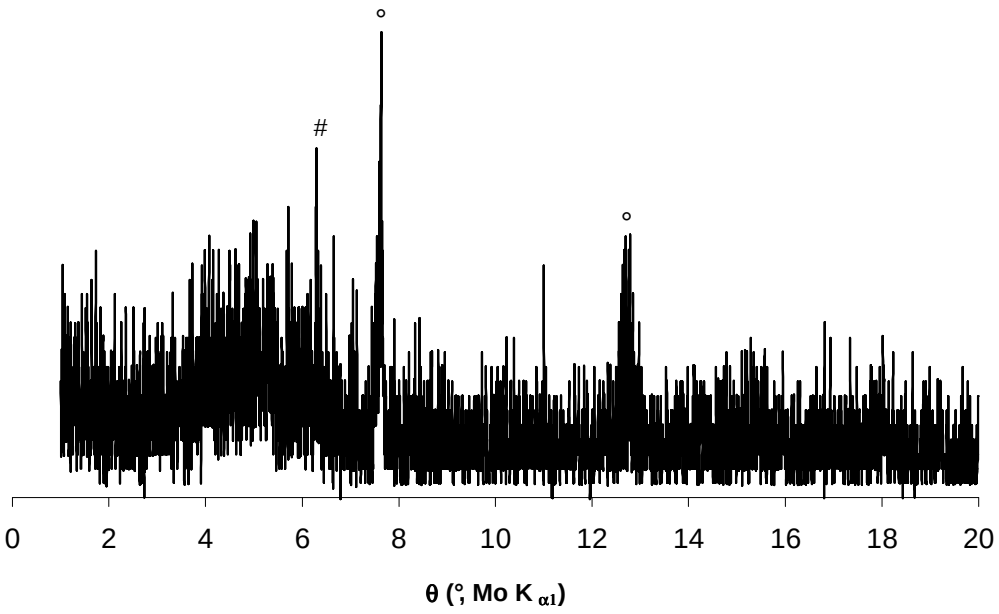


Figure 52 : Exemple de produit de la réaction sur du graphite d'un alliage Li/Eu = 1,35 (a) à 380°C et (b) à 420°C pendant 10 jours. (* EuC_6, # inclusions d'europium métallique, ¤ LiC_6 et ° phase ternaire)

Ainsi, le composé ternaire dont la distance interplanaire s'élève à 803 pm apparaît dans un large domaine de composition de l'alliage réactionnel (Li/Eu compris entre 1,2 et 3) lors de réactions chimiques menées aux environs de 400°C. Les échantillons qui contiennent très majoritairement le composé ternaire ont tous été préparés à partir d'alliages riches en lithium. C'est la raison pour laquelle nous avons choisi d'effectuer les différentes mesures de caractérisation de ce ternaire sur des échantillons tous préparés à 400°C en partant d'alliages de composition Li/Eu = 3.

B. Synthèse de EuC_6 en milieu alliage fondu

La synthèse de EuC_6 a été réalisée pour la première fois dans les années 80 par action directe de la vapeur d'europium sur le graphite. Cette méthode ne conduit toutefois qu'à des échantillons partiellement insérés (25 % massique après 20 jours de réaction, [19, 51]).

L'emploi d'alliages de lithium fondus a déjà permis de synthétiser les composés binaires CaC_6 et BaC_6 sous forme d'échantillons massifs (Voir Chapitre II). Cette méthode de synthèse a été adaptée au cas de l'europium. Elle permet ainsi de préparer des échantillons massifs de EuC_6 intercalés à cœur.

Pour ce faire, on immerge une plaquette de pyrographite dans un alliage contenant 67 % atomique de lithium (Li/Eu = 2). La réaction est menée durant une dizaine de jours à une température comprise entre 320°C et 370°C. Le diffractogramme *00l* d'un tel échantillon synthétisé à 370°C est représenté sur la Figure 53. On constate que des inclusions d'europium restent toutefois présentes en faible quantité (existence d'un pic de diffraction à 6,2° correspondant à la réflexion *110* de l'europium métallique).

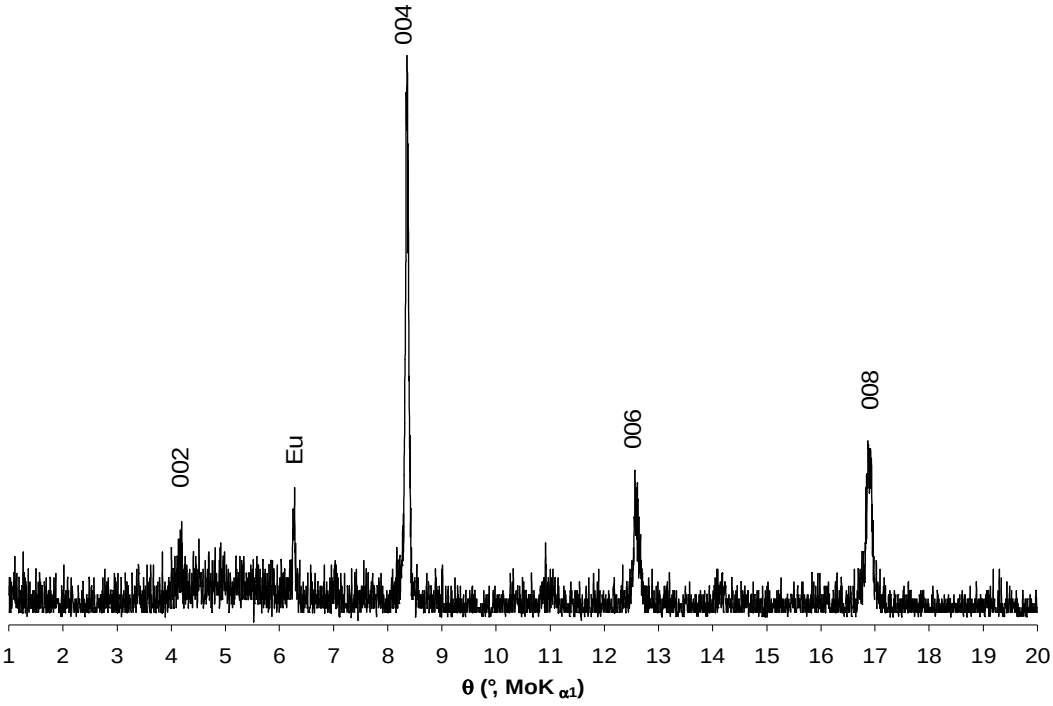


Figure 53 : Diffractogramme *00l* du composé EuC_6 synthétisé par immersion d'une plaquette de pyrographite dans un alliage Li-Eu à 370°C (Li/Eu = 2).

Une réaction menée à 300°C pendant 10 jours avec un alliage réactionnel nettement plus riche en lithium (Li/Eu = 3) conduit à un mélange de phases contenant cependant EuC_6 de façon majoritaire. Les autres phases présentes dans de tels échantillons sont des inclusions d'europium et le composé binaire LiC_6 (diffractogramme de la Figure 55). En revanche, une diminution de la quantité de lithium dans l'alliage réactionnel (Li/Eu = 1,5) conduit majoritairement à EuC_6 associé à un peu de composé ternaire (Figure 54). Des inclusions d'europium sont également présentes dans l'échantillon.

Le domaine de composition de l'alliage réactionnel permettant d'obtenir EuC_6 à l'état pur semble relativement étroit puisqu'une diminution de 7 % atomique ou une augmentation de 8 % atomique de la teneur en lithium conduit à des mélanges de phases qui contiennent soit le composé ternaire soit LiC_6 comme espèce associée à EuC_6. Des expériences complémentaires permettront d'affiner les limites de ce domaine de composition, notamment celles qui seront menées avec des alliages réactionnels de composition Li/Eu = 3, à des températures de 320 et de 370°C.

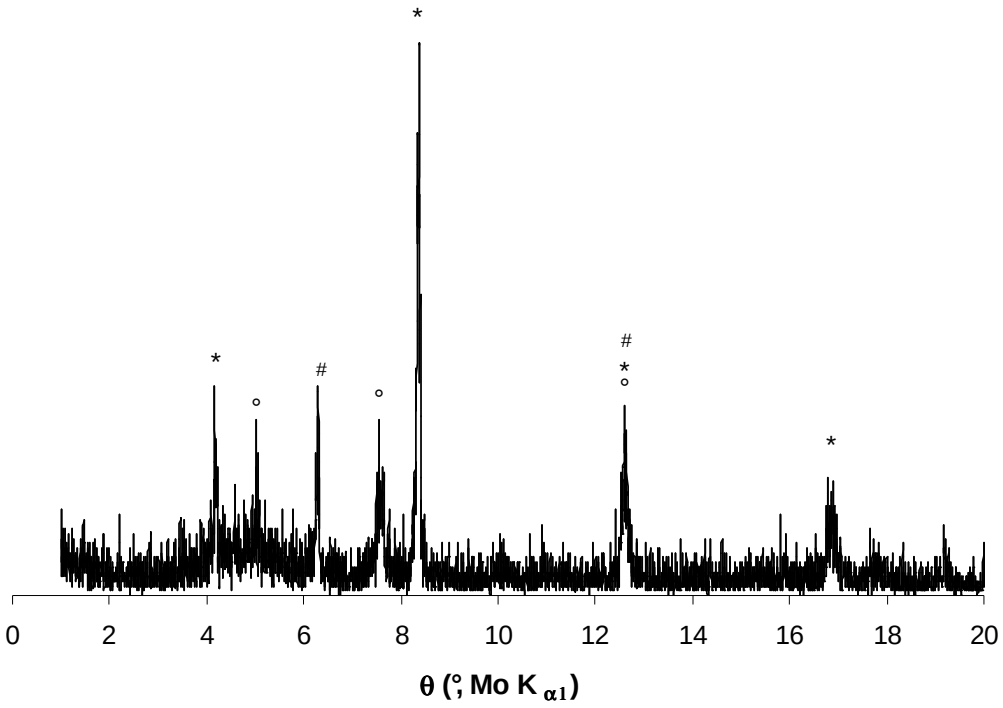


Figure 54 : Diffractogramme *00l* du mélange de phases obtenu après immersion pendant 10 jours à 370°C d'une plaquette de pyrographite dans un alliage de composition Li/Eu = 1,5.
(* EuC_6, # inclusions d'europium métallique et ° phase ternaire)

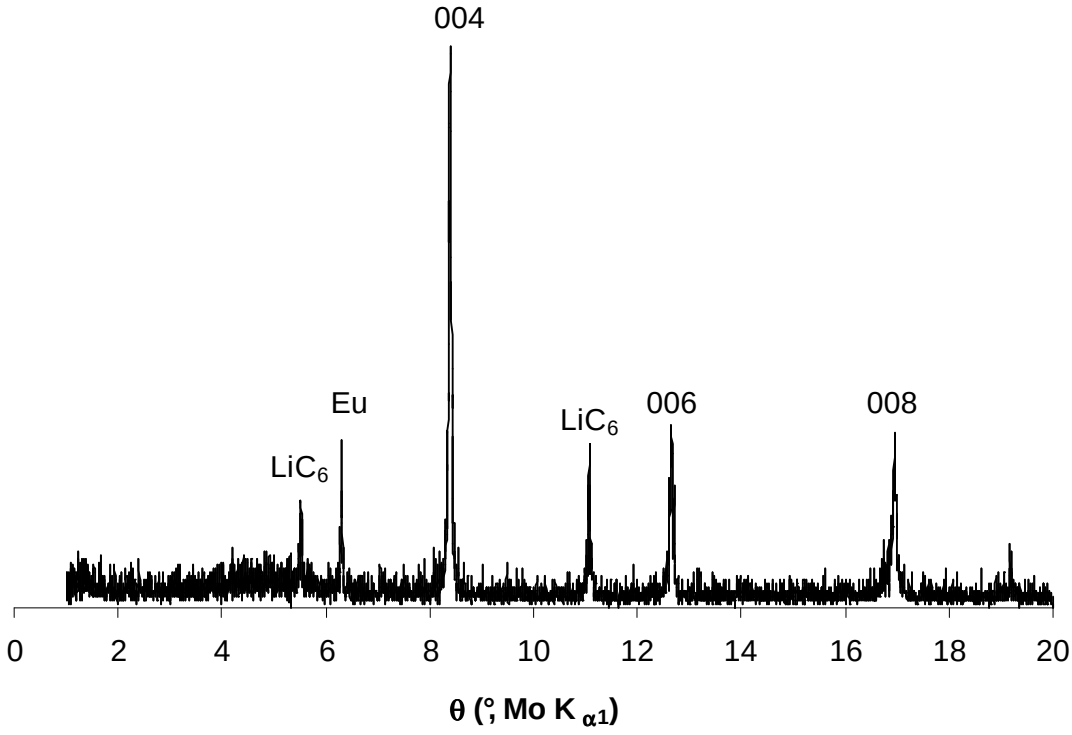


Figure 55 : Diffractogramme *00l* du produit de la réaction effectuée à 300°C pendant 10 jours avec un alliage liquide Li_3Eu.

Dans le cas d'un alliage réactionnel contenant 2 lithium par europium, une augmentation de la température jusqu'à 400°C conduit majoritairement au composé ternaire (Figure 51). Cette observation va à l'encontre de ce qui a été enregistré dans le cas du système graphite – lithium – calcium (cf. Chapitre II). En effet, dans ce dernier cas, on a vu qu'une diminution de la température de réaction favorisait la formation des composés ternaires. Or ici, c'est au contraire une augmentation de la température de réaction qui conduit à une phase ternaire majoritaire.

III. Etude structurale du composé ternaire graphite-Li-Eu

L'ensemble de l'étude du composé ternaire a été effectué sur des échantillons préparés par immersion pendant 10 jours à 400°C de plaquettes de pyrographite dans un alliage dont le rapport Li/Eu vaut 3.

A. Homogénéité de la répartition de l'europium dans le composé ternaire

Avant d'aborder l'étude approfondie du diffractogramme *00l* de ce ternaire, une analyse par microscopie électronique à balayage a été menée, afin d'observer la répartition de l'europium dans la matrice graphitique. L'homogénéité de la répartition du lithium dans l'échantillon ne peut, par contre, pas être évaluée par cette méthode, en raison de son trop faible numéro atomique.

Les images X enregistrées pour l'europium, le carbone et l'oxygène, ainsi que la topographie de l'échantillon sont représentées sur la Figure 56. La cartographie concernant les atomes d'europium indique une répartition bien homogène de cet élément dans la matrice graphitique. Les variations de contraste sont principalement dues à des irrégularités de la surface de l'échantillon.

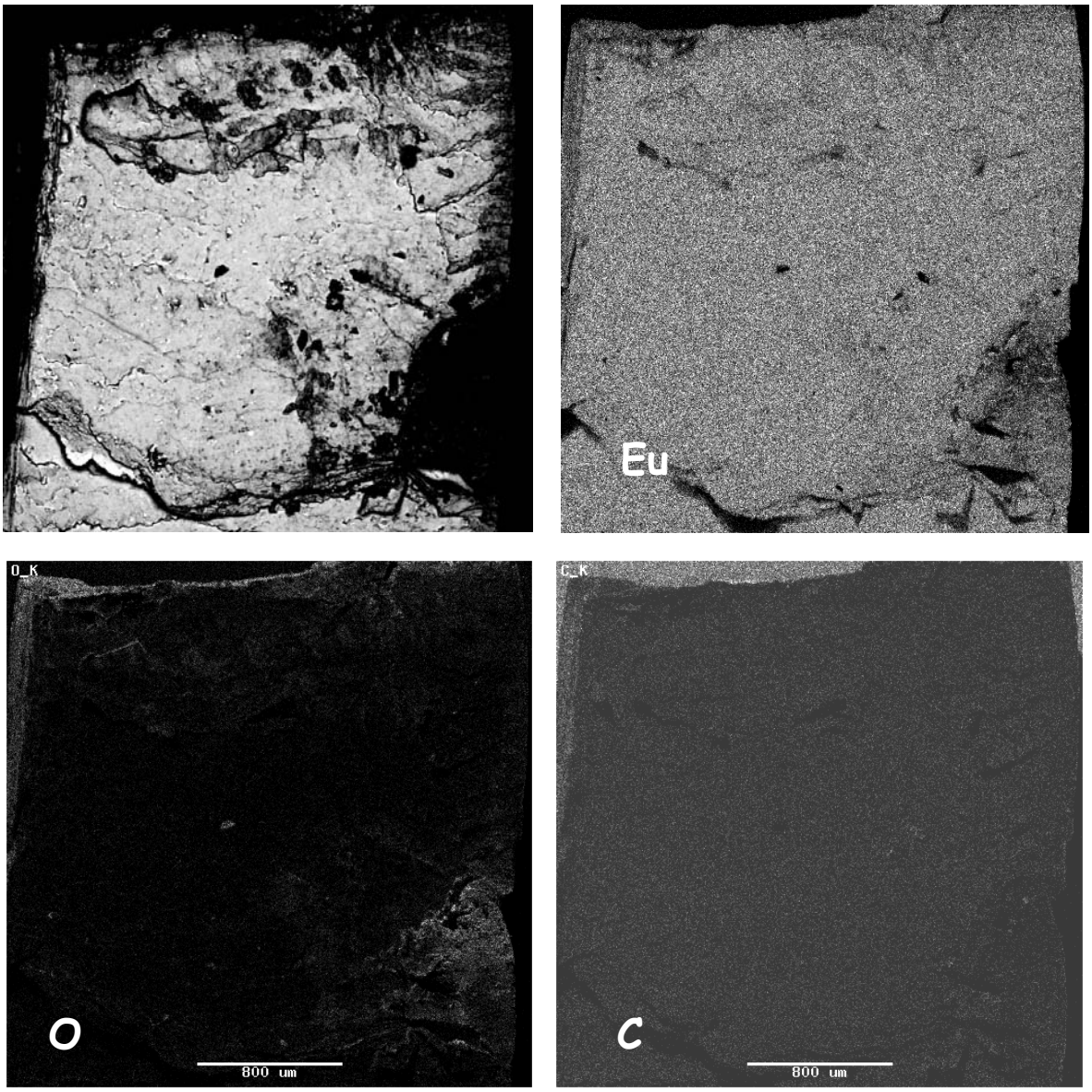


Figure 56 : Topographie de l'échantillon (électrons secondaires) et cartographie de l'europium, du carbone et de l'oxygène (analyse X).

La présence d'oxygène reste relativement faible, malgré un transfert de l'échantillon à l'air. Les analyses réalisées en spectroscopie par dispersion d'énergie (EDS, Energy Dispersive Spectrometry) indiquent que l'oxygène est présent essentiellement en surface. En effet, l'augmentation de la tension d'accélération des électrons (qui correspond à un accroissement du volume analysé) provoque une diminution significative de la quantité d'oxygène. Le rapport Eu/C n'a quant à lui pas été évalué en raison de l'importante différence de masse entre ces deux éléments et du fait aussi de la dégradation subie par la surface, lors du transfert en présence d'oxygène.

B. Etude de l'empilement atomique le long de l'axe $\vec{c}$

En premier lieu, l'étude du diffractogramme *00l* permet d'atteindre directement la distance interplanaire du composé. L'ensemble des réflexions *00l* présentes sur ce diffractogramme (Figure 57) appartient à une phase unique dont la distance interplanaire s'élève à 803 pm. Quelques inclusions d'europium et de faibles traces de EuC_6 apparaissent néanmoins, mais de façon négligeable.

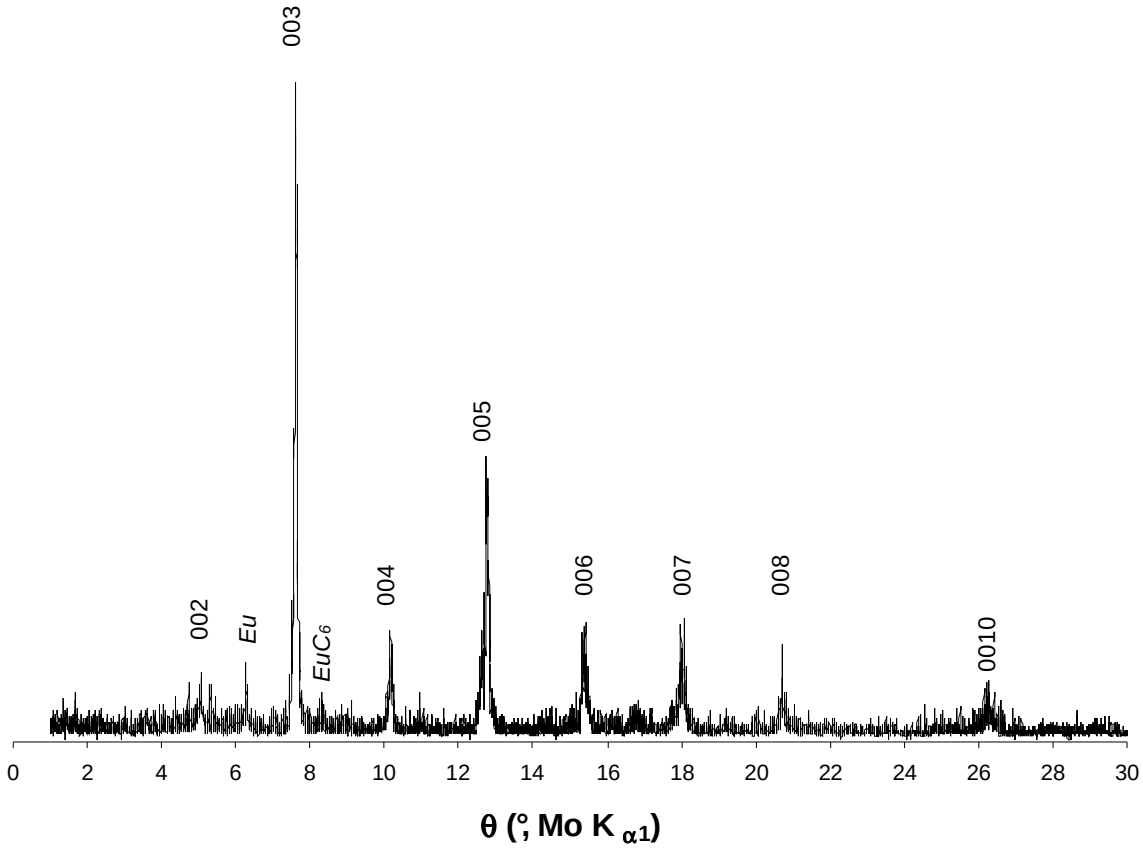


Figure 57 : Diffractogramme *00l* de la phase ternaire graphite-lithium-europium.

Un exploitation plus approfondie du diffractogramme *00l* apporte des informations sur la séquence d'empilement le long de l'axe $\vec{c}$. Pour cela, le profil de densité électronique le long de l'axe $\vec{c}$ a été tracé à l'aide des valeurs des intensités des réflexions relevées sur le diffractogramme de la Figure 57. Il est comparé à un profil théorique obtenu à partir d'un modèle d'empilement du carbone et de l'europium le long de l'axe $\vec{c}$ et établi au moyen de la méthode décrite dans l'annexe 2 (Figure 58). Les données utilisées pour tracer ces profils ont été rassemblées dans le Tableau V. Il faut noter que seul le rapport Eu/C a été pris en compte

dans cette modélisation. La présence des atomes de lithium y est en effet volontairement négligée en raison de leur très faible contribution électronique à l'ensemble de l'édifice. La formule chimique adoptée pour ce modèle s'écrit ainsi Li_xEuC_4.

Tableau V : Intensités et facteurs de structure expérimentaux et calculés des réflexions *00l* de Li_xEuC_4.

Réflexion (en fonction de I_c)	θ (°, Mo $K_{\alpha 1}$)	d_{00l} (pm)	F_{00l}^{exp}	F_{00l}^{calc}	I_{00l}^{exp}	I_{00l}^{calc}
0 0 1	2,53	803	0	-9,76	0	2,93
0 0 2	5,07	401,50	-19,47	-26,80	5,77	10,93
0 0 3	7,61	267,67	100	100	100	100
0 0 4	10,17	200,75	40,70	55,68	12,18	22,80
0 0 5	12,76	160,60	-83,89	-71,37	40,38	29,23
0 0 6	15,37	133,83	52,52	57,40	12,80	15,29
0 0 7	18,01	114,71	57,72	59,53	12,80	13,61
0 0 8	20,69	100,38	-44,48	-42,41	6,40	5,81
0 0 9	23,42	89,22	0	6,81	0	0,13
0 0 10	26,21	80,30	46,40	65,79	5,12	10,29

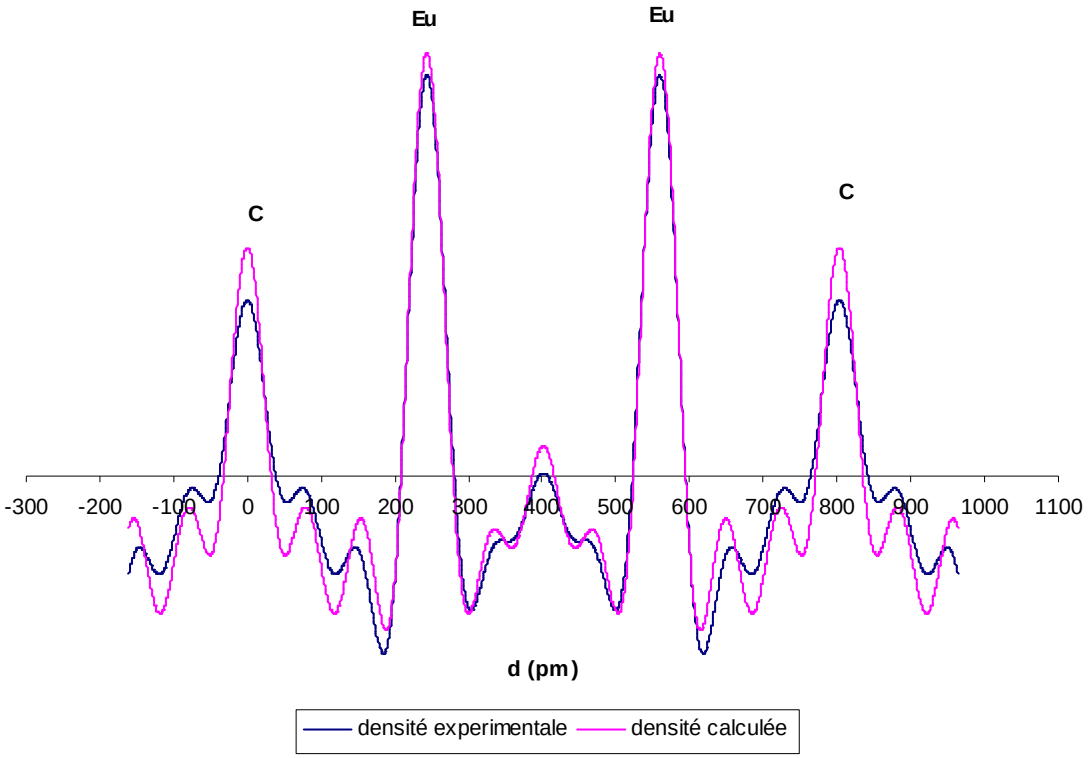


Figure 58 : Profils de densité électronique expérimental et calculé le long de l'axe $\vec{c}$ de Li_xEuC_4.

Le modèle qui s'accorde le mieux avec les données expérimentales est constitué de deux plans d'europium situés à 244 pm des plans de graphène les plus proches. Ces deux plans contiennent la grande majorité de l'europium intercalé soit 0,9 atome d'europium pour 4 atomes de carbone. La faible quantité d'europium constituant la différence pourrait se situer en fait au centre du feuillet inséré. Ce plan central contiendrait ainsi 0,15 atome d'europium pour 4 atomes de carbone, ce qui conduit à une formule chimique qui s'écrit : $Li_xEu_{1,05}C_4$. Il reste qu'une quantité peut-être importante de lithium a bien sûr été occultée dans ce modèle. Un schéma simplifié de l'empilement atomique le long de l'axe $\vec{c}$ est néanmoins représenté sur la Figure 59.

Le facteur résiduel R_F calculé à partir des facteurs de structure atteint 14 %. Il s'agit d'une valeur non négligeable qui indique que modèle et expérience ne sont pas en parfaite adéquation. Mais rappelons que le modèle ne tient pas compte des atomes de lithium, de même que ne sont pas pris en compte dans la méthode les phénomènes d'absorption et d'agitation thermique.

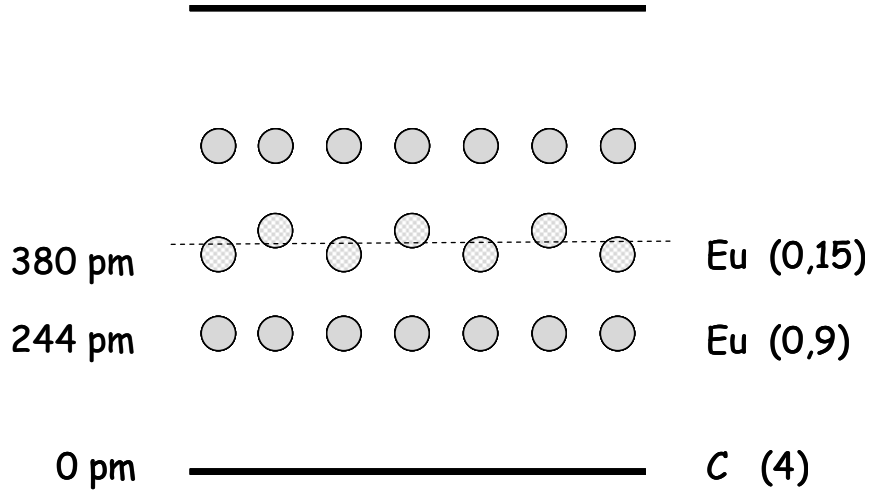


Figure 59 : Modèle d'empilement atomique le long de l'axe $\vec{c}$ de Li_xEuC_4.

La localisation des atomes de lithium ainsi que leur quantité restent donc à déterminer. Par analogie avec les phases graphite – lithium – calcium [40], on peut cependant d'ores et déjà supposer qu'un plan de lithium pourrait être installé entre le plan principal d'europium et le plan de graphène le plus proche. On pourrait également trouver du lithium dans la zone centrale de l'insérat, à la place ou associé à l'europium qu'on y a pressenti. Une étude de diffraction neutronique pourrait sans doute fournir des informations sur la situation des plans de lithium au sein du feuillet inséré. Mais, la grande section efficace d'absorption des noyaux d'europium vis-à-vis des neutrons rend toutefois cette technique délicate à mettre en œuvre.

Enfin, une analyse par microsonde nucléaire serait essentielle pour déterminer la stœchiométrie de cette phase, puisqu'en effet, cette méthode non destructive qui permet de doser simultanément le lithium, le carbone et le tiers-élément associé s'est avérée particulièrement bien adaptée à l'étude des composés d'intercalation du graphite [48, 49].

C. Etude de l'organisation tridimensionnelle par la méthode du cristal tournant

En vue d'obtenir des informations sur la structure tridimensionnelle de Li_xEuC_4, un cliché de cristal tournant a été réalisé (Figure 60). Les taches de diffraction qu'il présente sont larges et relativement mal définies. De plus, ce cliché est imparfaitement symétrique, à cause d'un léger décalage de l'échantillon.

Aucune tache de diffraction très nette n'apparaît sur la strate équatoriale, ce qui est en accord avec l'absence de réflexions observée sur les diffractogrammes *hk0*. L'examen de la rangée [00], par ailleurs, indique une condition de diffraction $l = 3n$, puisque seule une réflexion sur trois est présente en effet sur cette rangée. Ceci révèle que la périodicité de la structure fait intervenir trois intervalles graphitiques successifs, ce qui s'accorde avec un paramètre de maille *c* égal à trois fois la distance interplanaire d_i, soit 2409 pm.

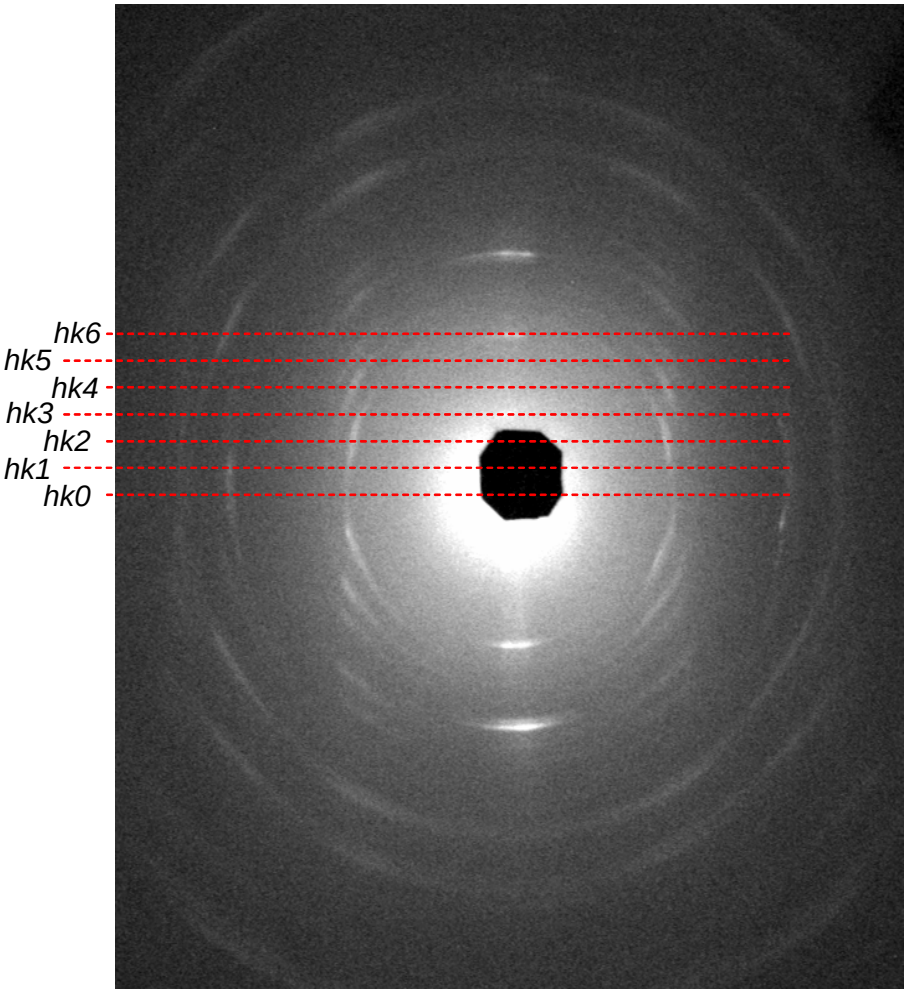


Figure 60 : Cliché de cristal tournant du composé Li_xEuC_4.

IV. Analyse par spectrométrie Mössbauer

Les mesures de spectrométrie Mössbauer de l'europium (^{151}Eu) ont été réalisées par P. Delcroix, Ingénieur de recherche CNRS à l'Ecole des Mines de Nancy.

A. Principe de la spectrométrie Mössbauer

La spectrométrie Mössbauer est une méthode spectroscopique mettant en jeu des transitions entre les états de spins nucléaires (*I*) fondamental et excité de l'isotope sondé. Les transitions sont engendrées par l'absorption ou l'émission résonnante sans recul de photons γ. Ce type de spectroscopie ne peut être mis en œuvre pratiquement que pour les solides où une fraction *f* des noyaux peut effectuer la transition nucléaire sans recul grâce aux liaisons rigides que les atomes correspondants échangent avec l'ensemble du réseau, et sans qu'il apparaisse de modification des états quantifiés de vibrations du réseau (voir par exemple [122, 123]). En d'autres termes, les noyaux appartenant à cette fraction *f* ne doivent pas s'écarter de leur position et l'énergie transmise par le photon ne doit pas être dissipée par les vibrations du réseau.

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

$$E_{émise} = E_0(1 + \frac{v}{c})$$

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

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

interactions hyperfines. Trois types de phénomène peuvent se produire : les effets de taille, ceux de forme et les interactions magnétiques hyperfines. Nous ne nous intéresserons ici qu'au premier type d'interaction, c'est-à-dire aux effets de taille, qui fournissent directement des informations sur la valence de l'élément sondé.

C'est un déplacement des raies d'absorption sur le spectre Mössbauer, appelé *déplacement isomérique* δ, qui caractérise ces effets de taille (Figure 61). La variation du volume nucléaire entre l'état excité (*n*) et l'état fondamental (*f*) en constitue l'origine.

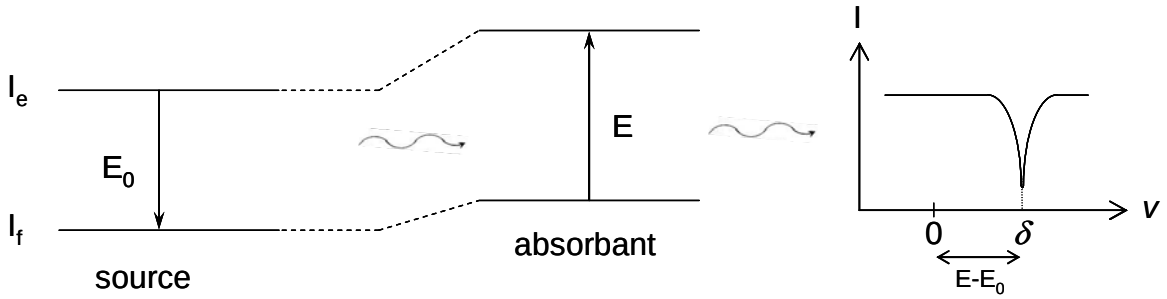


Figure 61 : Effet Mössbauer avec déplacement isomérique entre la source et l'absorbant [9, 10].

L'énergie d'interaction entre la distribution de charge nucléaire (*Ze*) de symétrie sphérique (de rayon moyen *R*) et la densité de charge électronique ($\rho_e = -e\,|\Psi(0)|^2$, densité de charge électronique à l'origine) contenue dans le volume nucléaire varie d'une quantité ΔE dont l'expression s'écrit :

$$\Delta E = \frac{Ze^2}{5\varepsilon_0}\left|\Psi(0)\right|^2\left(\frac{\Delta R}{R}\right)R^2$$

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

La densité de charge électronique au noyau varie d'un échantillon à l'autre en fonction de l'environnement de l'absorbant. Le déplacement isomérique δ rend alors compte de la différence d'environnement de la source (*s*) et de l'absorbant (*a*) :

$$\delta = \frac{Ze^2}{5\varepsilon_0}\left[\left|\Psi(0)\right|_a^2 - \left|\Psi(0)\right|_s^2\right]\left(\frac{\Delta R}{R}\right)R^2$$

Pratiquement, ce déplacement fournit directement la valence de l'atome sondé. Une table des différents déplacements correspondants aux états de valence de l'europium ainsi qu'un spectre de l'europium sont rassemblés sur la Figure 62 [123, 124]. On constate que l'on

peut ainsi aisément différencier un état de valence +3 de l'europium d'un état de valence +2. Le déplacement est exprimé en mm/s, correspondant à la vitesse de déplacement de la source par rapport à l'échantillon.

(a) (b)

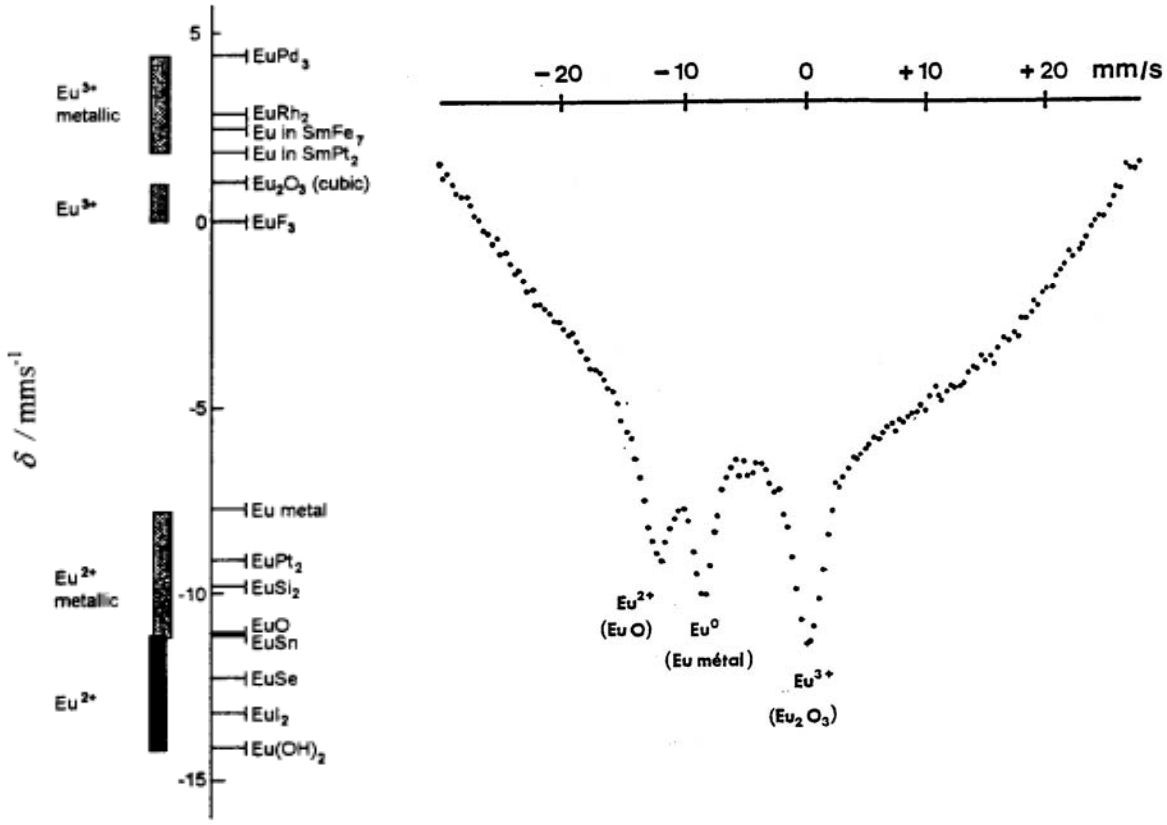


Figure 62 : (a) Déplacements isomériques de ^{151}Eu en fonction de son degré d'oxydation [123] (origine arbitraire : δ de EuF_3) et (b) spectre typique de l'europium à la température ambiante [124].

B. Conditions expérimentales

Les mesures doivent être effectuées sous atmosphère contrôlée en raison de la réactivité des échantillons vis-à-vis de l'air. Pour cela, on emploie des cellules en mylar aluminisé constituées de deux disques, soudés l'un à l'autre comme l'indique le montage représenté sur la Figure 63. Un premier disque de mylar est placé sur le socle et maintenu par une bague métallique. Celle-ci servira également à centrer le second disque, de même qu'à guider le fer à souder. Une légère aspiration est effectuée à l'aide d'une seringue afin de plaquer le premier disque sur la préforme du socle. Pour assurer l'étanchéité de la cellule, il est indispensable que la surface de scellement soit parfaitement propre et plane. Une petite

quantité de graisse Apiezon H répartie au centre de la capsule permet d'assurer la fixation des plaquettes de Li_xEuC_4, évitant ainsi que celles-ci ne glissent les unes sur les autres.

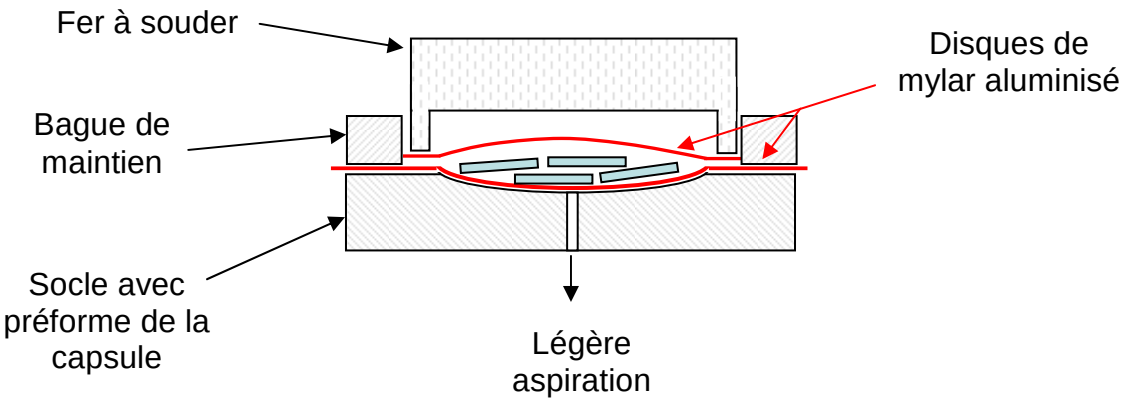


Figure 63 : Schéma du montage employé pour sceller les cellules de milar aluminisé.

La source employée (activité d'environ 400 mCi) contient l'isotope ^{151}Sm sous forme de SmF_3. La transition nucléaire a lieu entre les états $I(7/2)$ et $I(5/2)$ de ^{151}Eu nécessitant une énergie de 21,53 keV. L'ensemble des déplacements isomériques est donné par rapport à l'énergie de transition de l'europium dans son trifluorure EuF_3, choisie comme référence.

C. Spectres Mössbauer de Li_xEuC_4

L'étude du spectre Mössbauer de Li_xEuC_4 enregistré à la température ambiante apporte donc des indications sur la valence de l'europium dans ce composé ternaire. Le spectre de l'échantillon réalisé dans sa capsule de mylar est représenté sur la Figure 64; il est accompagné du spectre de référence de Eu_2O_3.

Un seul pic apparaît dont le maximum d'absorption se situe à δ = -11,4 mm/s. Ce déplacement isomérique correspond clairement à une valence +2 de l'europium (cf. Figure 62). Le profil général de ce pic d'absorption pourrait cependant indiquer la présence d'europium métallique. Deux types d'environnement cristallin différents ou même la présence d'inclusions d'europium évoquée précédemment pourraient justifier l'élargissement du pic d'absorption vers les vitesses de déplacement les plus faibles. En revanche, il est clair que l'europium présent dans ce composé n'adopte pas la valence +3 (absence de pic d'absorption aux vitesses de déplacement positives). Les capsules employées pour effectuer les mesures

Mössbauer sont donc parfaitement étanches et bien adaptées à l'étude de ces échantillons particulièrement sensibles à l'air.

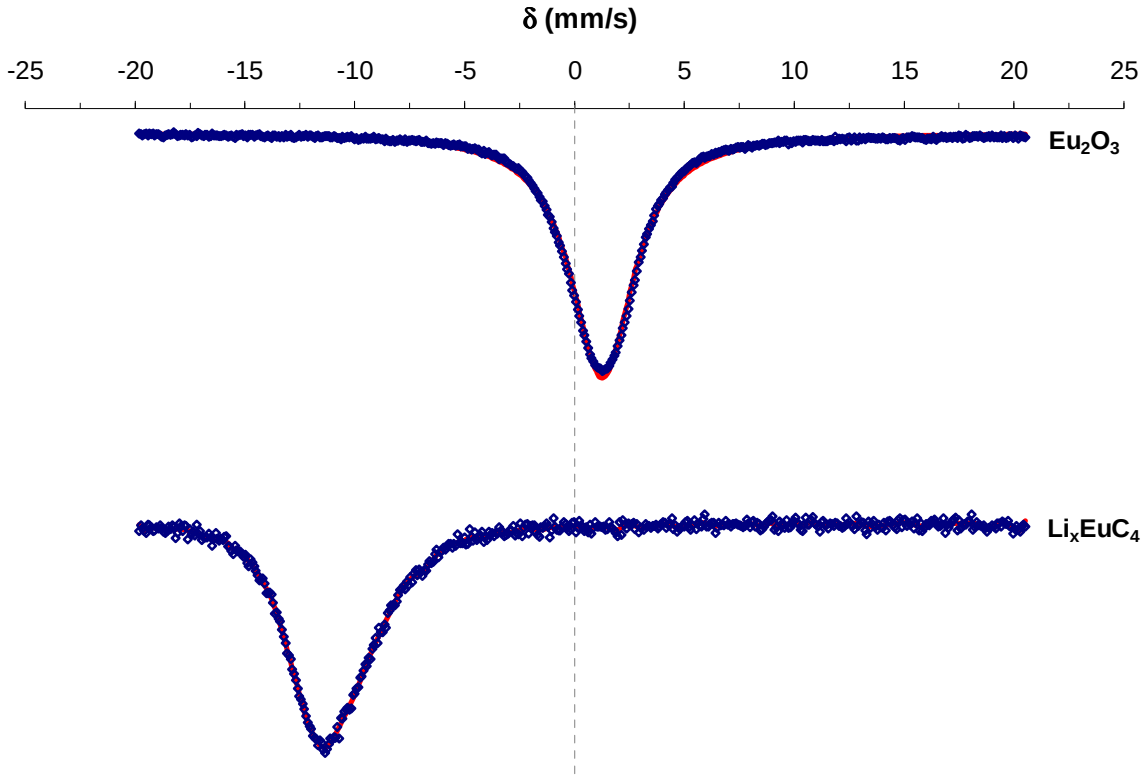


Figure 64 : Spectre de Li_xEuC_4 dans sa capsule de milar et spectre de référence de Eu_2O_3.

La capsule a par la suite été légèrement ouverte et plusieurs spectres ont ainsi été effectués après des durées croissantes d'exposition à l'air. Ces spectres se trouvent rassemblés dans la Figure 65. Très rapidement, on constate qu'un pic d'absorption à 1,02 mm/s apparaît, signe que l'europium +2 commence à s'oxyder en europium +3. Plus la durée d'exposition à l'air croît, et plus la quantité de Eu^{+3} dans l'échantillon augmente. Après 205 heures, la quantité de Eu^{+2} a très fortement diminué, pour disparaître presque totalement après 10 mois d'exposition. L'allure de la ligne de bruit de fond du coté des vitesses négatives n'exclut pas la présence, en très faible quantité, de zones non oxydées.

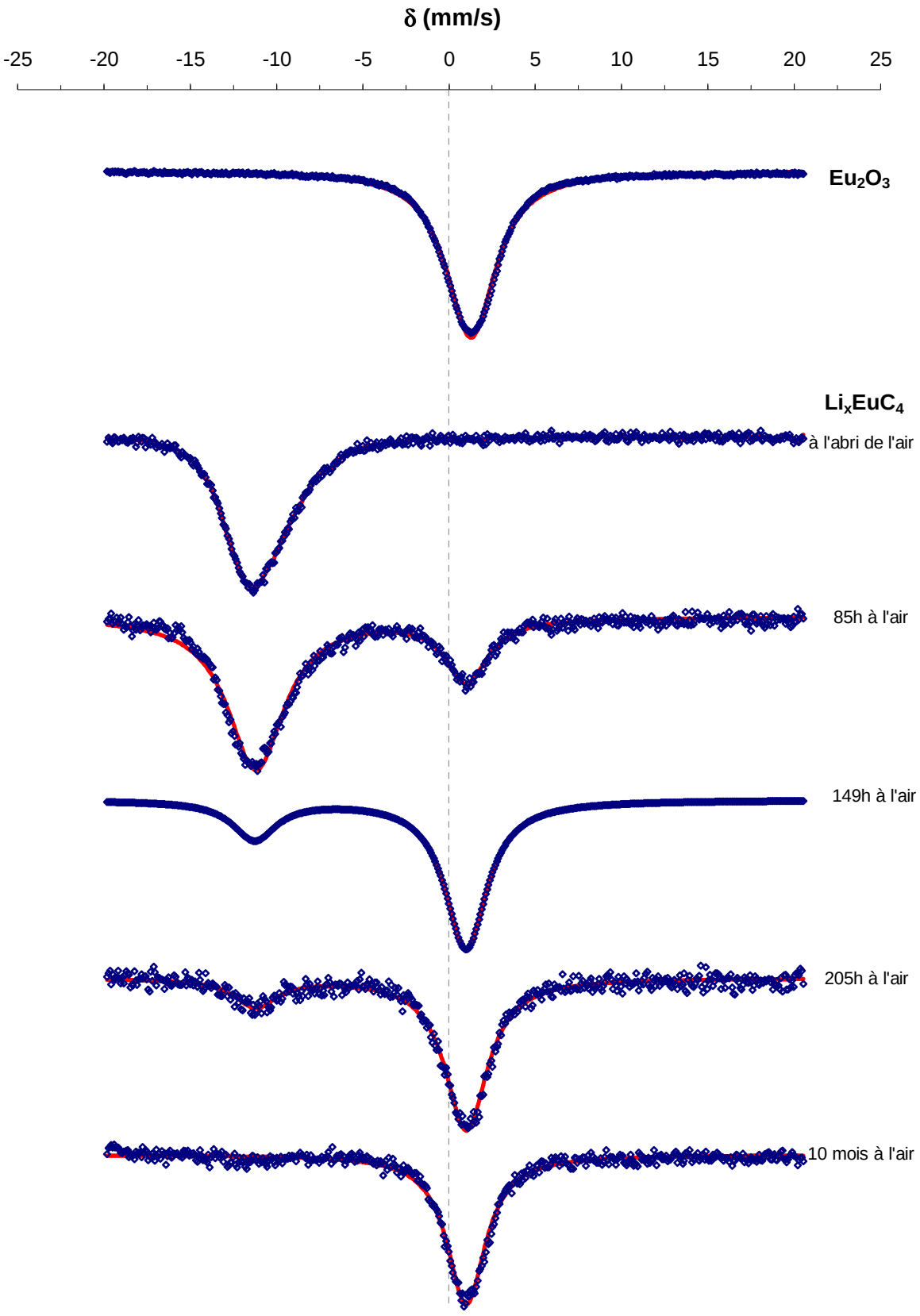


Figure 65 : Evolution du spectre Mössbauer de Li_xEuC_4 en fonction du temps d'exposition à l'air.
(le premier est le spectre de référence de Eu_2O_3)

V. Mesures magnétiques

L'étude magnétique de Li_xEuC_4 a été effectuée en collaboration avec C. Bellouard, Maître de Conférences au Laboratoire de Physique des Matériaux (LPM) de l'Université Henri Poincaré.

A. Introduction

En fonction de sa configuration électronique, l'europium sera porteur ou non d'un moment magnétique. En effet, l'europium divalent possède une configuration électronique $[Xe]\ 4f^7\ 6s^0$, conduisant aux nombres quantiques S = 7/2, L = 0 et J = 7/2 et donc, à la présence d'un moment magnétique. En revanche, l'europium trivalent adopte une configuration électronique $[Xe]\ 4f^6\ 6s^0$, avec les nombres quantiques suivants : S = 3, L = 3 et J = 0, menant cette fois ci à une absence de moment magnétique.

Le composé d'intercalation du graphite de premier stade EuC_6 a fait l'objet, dans les années 80, d'un important travail théorique et expérimental destiné à élucider son comportement magnétique.

Dans un premier temps, une transition antiferromagnétique a été établie à une température de Néel de 40 K [125, 126]. Mais, le diagramme de phase magnétique de ce composé révèle en fait l'existence de cinq phases magnétiques distinctes lorsque le champ magnétique appliqué l'est parallèlement aux plans de graphène (Figure 66, [127, 128]). La structure de EuC_6 étant hexagonale (groupe d'espace $P6_3/mmc$, [19]), les atomes d'europium dans le plan *ab* s'ordonnent périodiquement selon un réseau triangulaire (hexagonal 2D). Dès lors, les différentes phases magnétiques se différencient par le biais des trois moments magnétiques qui forment le motif de ce réseau triangulaire (rapportées sur la Figure 66). L'ensemble du comportement magnétique de ce composé a pu être décrit à l'aide d'un modèle tenant compte des interactions d'échange entre premiers et seconds voisins ainsi que des termes d'ordre supérieur (échange biquadratique et à quatre spins) [127]. Dans ce matériau, il est à noter toutefois que les interactions dominantes sont antiferromagnétiques, et qu'elles s'exercent entre plus proches voisins d'un même plan. En revanche, les interactions entre deux plans distincts, situés de part et d'autre d'un feuillet de graphène, s'avèrent, quant à elles, être ferromagnétiques [127, 128].

Nous allons, dans ce qui suit, décrire le comportement magnétique du composé ternaire Li_xEuC_4. La structure complète de cette phase n'étant pas entièrement résolue, seule une analyse qualitative sera entreprise. Elle sera toutefois accompagnée d'une comparaison avec celle du comportement magnétique de EuC_6.

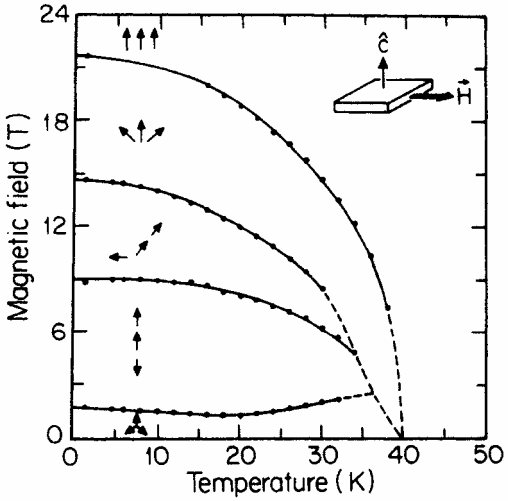


Figure 66 : Diagramme de phase magnétique de EuC_6 (d'après [127, 128]).
(le champ est appliqué perpendiculairement à l'axe $\vec{c}$)

B. Mode opératoire

Pour des raisons de commodité, l'ensemble de cette étude sera traitée en unités CGS.

De la même manière que lors de l'étude des propriétés magnétiques des composés graphite-lithium-calcium (cf. Chapitre III), les échantillons ont été conditionnés dans des ampoules de silice sous une faible pression d'hélium. La structure cristalline de Li_xEuC_4 étant lamellaire, les mesures d'aimantation en fonction du champ appliqué ou de la température ont été effectuées avec un champ appliqué parallèle à l'axe $\vec{c}$ d'une part, et, avec un champ appliqué perpendiculaire à l'axe $\vec{c}$ d'autre part.

Les mesures de susceptibilité magnétique ont été réalisées avec un champ magnétique alternatif h_{ac} de faible amplitude, éventuellement superposé à un champ magnétique continu H_0 : $H(t) = H_0 + h_{ac}\cos\omega t$

L'aimantation résultante s'écrit alors :

$$M(t) = M_0 + m\cos(\omega t - \varphi) = M_0 + m\cos\varphi\cos\omega t + m\sin\varphi\sin\omega t$$

La susceptibilité χ' correspond à la réponse de l'aimantation en phase avec le champ appliqué et s'exprime au moyen de l'expression suivante : $\chi' = \frac{m\cos\varphi}{h_{ac}}$.

χ' constitue donc une mesure de la pente moyenne de la courbe d'aimantation. En particulier, si $H_0 = 0$, χ' correspond à la susceptibilité initiale, dont le comportement en fonction de la température présente une anomalie lorsque le système subit une transition de phase.

Les corrections de champ démagnétisant (cf. Chapitre III) ont été appliquées lorsque les mesures sont effectuées avec H parallèle à l'axe $\vec{c}$. Dans ce cas, le facteur de forme D atteint approximativement 0,7 (rappelons que la relation $H = H_0 - 4\pi.D.M$ permet de déterminer le champ magnétique H perçu par l'échantillon en fonction du champ appliqué H_0 et de l'aimantation M exprimée en emu/cm^3). La susceptibilité initiale mesurée en champ statique nul doit alors être corrigée à l'aide de l'expression suivante :

$\chi' = \frac{\chi'_{mes}}{1 - 4\pi D\,\chi'_{mes}}$ où χ'_{mes} est une grandeur sans dimension (emu.cm^{-3}. Oe^{-1})

C. Mesures d'aimantation

Les courbes représentant la susceptibilité initiale en fonction de la température, mesurée dans les deux directions privilégiées sont rassemblées sur la Figure 67. Dans les deux cas, une transition magnétique apparaît à une température proche de 225 K identifiable par un maximum de susceptibilité. La valeur de cette grandeur décroît ensuite lorsque diminue la température, puis présente une rupture de pente aux environs de 120 K. Enfin, une seconde transition se manifeste à une température proche de 44 K, donc très nettement inférieure à celle de la précédente transition.

Par ailleurs, la valeur de la susceptibilité mesurée parallèlement à l'axe $\vec{c}$ s'avère largement inférieure à celle mesurée parallèlement aux plans de graphène, ce qui indique une orientation préférentielle dans le plan des moments magnétiques. En effet, au niveau du pic de susceptibilité proche de 225 K, il apparaît un facteur 10 entre les valeurs de susceptibilité mesurée dans l'une et l'autre des deux directions.

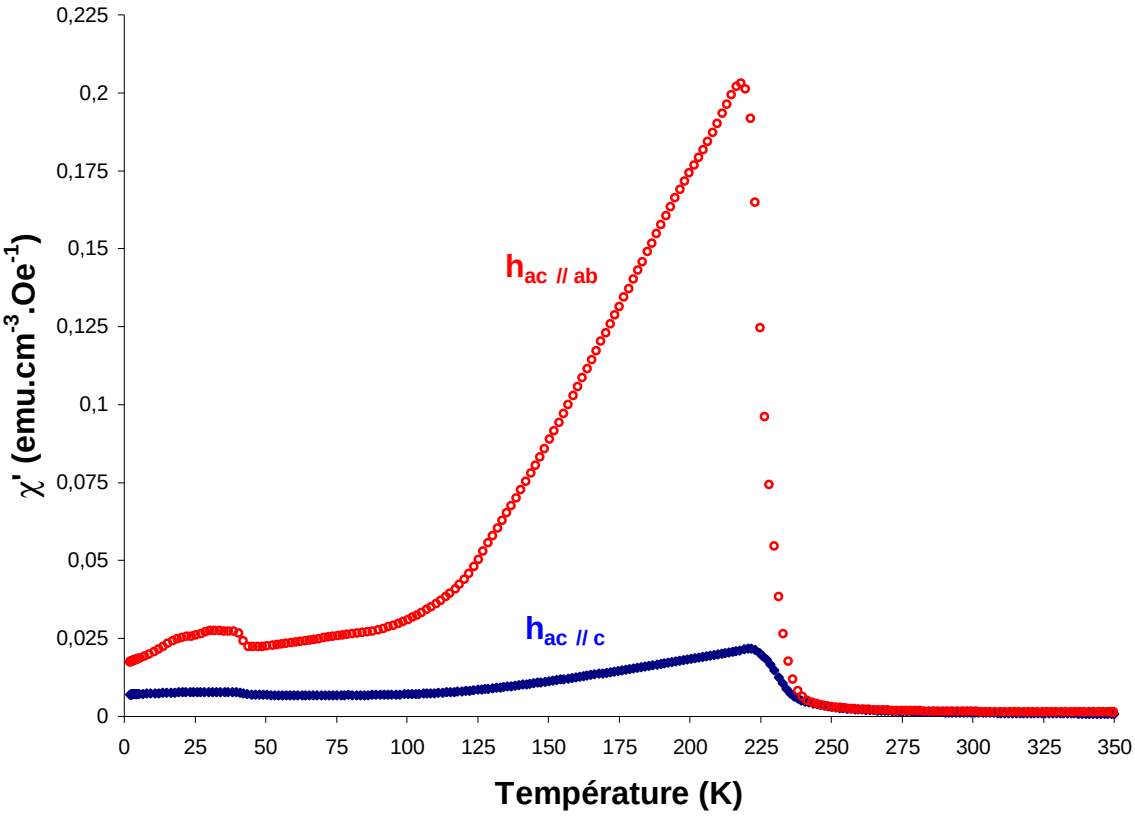


Figure 67: Susceptibilité magnétique initiale mesurée en champ statique nul avec un champ alternatif h_{ac} de fréquence 100 Hz et d'amplitude 5 Oe, appliqué parallèlement ($h_{ac\ //c}$) ou perpendiculairement ($h_{ac\ //ab}$) à l'axe $\vec{c}$. (Les valeurs correspondant à $h_{ac\ //c}$ sont corrigées du champ démagnétisant)

La Figure 68 présente l'évolution en fonction de la température de l'aimantation mesurée en appliquant des champs de diverses amplitudes (500 Oe, 10 kOe et 70 kOe), et après un refroidissement en champ nul (ZFC) ou au contraire en maintenant le champ de mesure appliqué (FC). Les anomalies déjà observées dans les courbes de susceptibilité magnétique initiale se retrouvent au niveau des mesures d'aimantation réalisées sous champ statique appliqué. Toutefois, ces variations de comportement en fonction de la température s'avèrent moins abruptes.

Nous observons ainsi une augmentation significative de la valeur de l'aimantation à des températures proches de 225 K, puis un changement de régime autour de 120 K, qui se traduit par une rupture de pente des courbes, observable dans les trois cas, et enfin, une ultime variation de l'aimantation au-dessous de 50 K, dont l'amplitude est d'autant plus marquée que le champ appliqué est plus intense.

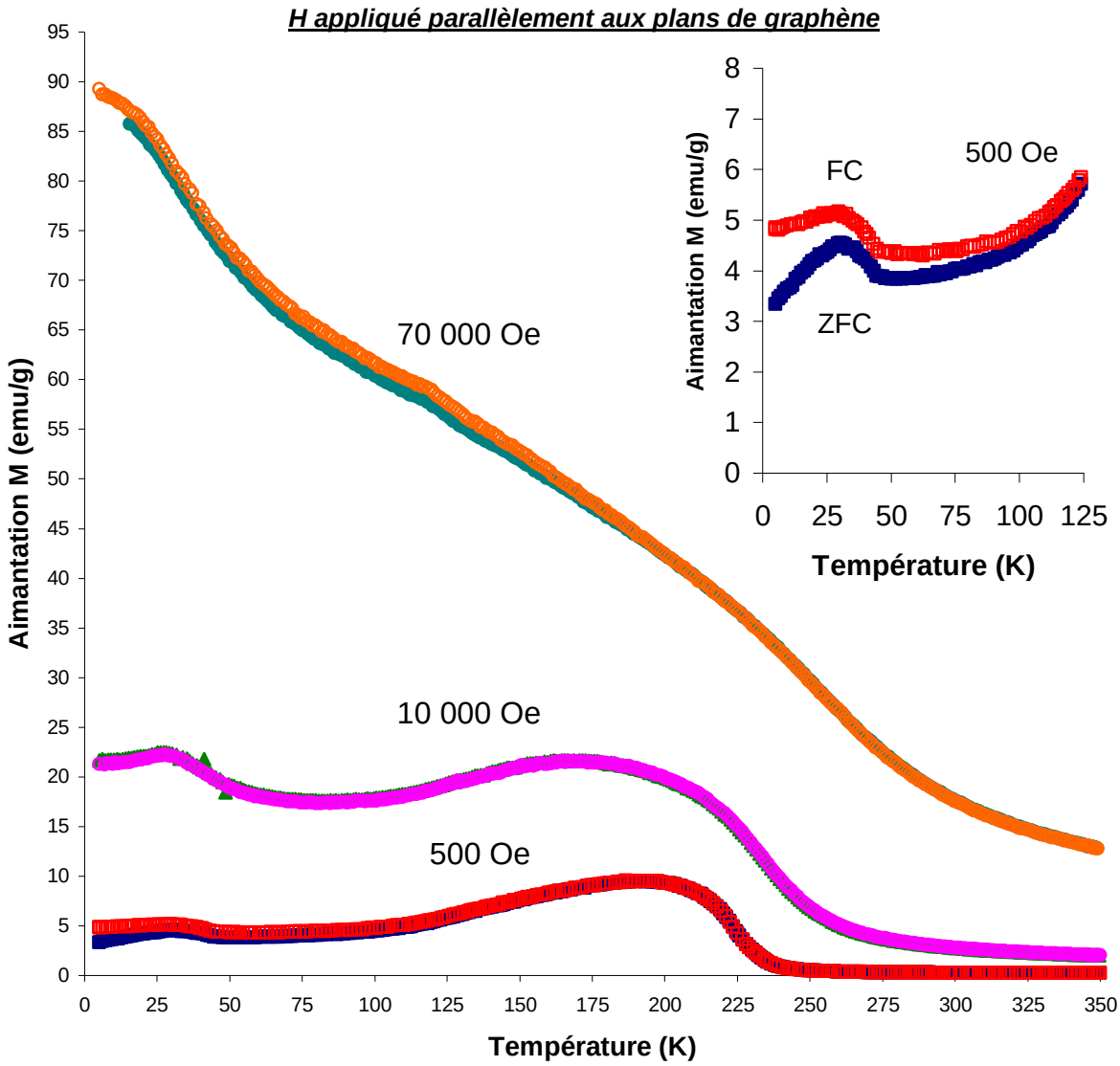


Figure 68 : Mesures d'aimantation en fonction de la température effectuées avec un champ statique de 500 Oe, 10 kOe et 70 kOe. Les courbes ZFC (Zero Field Cooled, symboles pleins) ont été acquises en augmentant la température après un refroidissement en champ nul. Les mesures FC (Field Cooled, symboles ouverts) ont été effectuées après un refroidissement sous le champ de mesure.

Enfin, pour compléter l'observation de ces mesures réalisées en fonction de la température, il faut souligner que les courbes FC et ZFC, acquises avec un champ de 500 Oe, s'écartent sensiblement l'une de l'autre lorsque la température s'abaisse au-dessous d'environ 100 K. Ce type de comportement pourrait être attribué à un phénomène de frustration d'interactions antiferromagnétiques, que l'on rencontre de façon récurrente dans les réseaux triangulaires.

a) Analyse de la phase paramagnétique

Dans le domaine paramagnétique (donc pour des températures largement supérieures à 225 K), et avec un moment magnétique *m* et un champ appliqué *H* tel que $mH \ll k_B T$, l'inverse de la susceptibilité magnétique doit varier linéairement en fonction de la température selon la loi de Curie-Weiss qui s'écrit :

$$\frac{1}{\chi} = \frac{T-\theta}{C} \qquad \text{pour } T \gg Tc$$

où *C* est la constante de Curie, et θ est la température de Curie paramagnétique.

Le coefficient directeur de la droite $\frac{1}{\chi} = f(T)$, c'est-à-dire $\frac{1}{C}$, ne doit que faiblement varier puisque *C* ne dépend que des nombres quantiques *J*, *S* et *L*, et du facteur de Landé g_J, lui-même dépendant uniquement des nombres quantiques précédents dans le cas de l'atome isolé. Toutefois, g_J peut être légèrement perturbé par les liaisons interatomiques échangées avec l'élément magnétogène [129].

L'évolution de l'aimantation en fonction du champ appliqué à 300 K est présentée sur la Figure 69 (avec H parallèle au plan). Pour le composé étudié, un moment magnétique *m* de quelques magnétons de Bohr est attendu, de sorte que la relation $mH \ll k_B T$ est vérifiée pour T = 300 K. On devrait donc observer une évolution linéaire de l'aimantation en fonction du champ appliqué H. La courbe d'aimantation présentée sur la Figure 69 adopte effectivement un comportement linéaire lorsque l'intensité du champ appliqué dépasse 2 000 Oe. En revanche, lorsque celle-ci est inférieure à 2 000 Oe, un écart à la linéarité se manifeste. Il est possible d'attribuer ce phénomène à une impureté magnétique dont l'aimantation est saturée dès lors que H dépasse une intensité de 2 000 Oe. La valeur maximale de l'aimantation de cette impureté atteint 0,2 emu/g (valeur de l'ordonnée à l'origine de la droite de régression linéaire, Figure 69), qu'il faut bien sûr confronter à celle de la phase étudiée, et qui atteint théoriquement M^{sat} = 195 emu/g ($M^{sat} = \frac{N_a}{M} g_J J \mu_B$, [129]). L'influence de cette impureté magnétique apparaît donc comme négligeable, excepté pour des intensités de champ magnétique appliqué inférieures à 2 000 Oe. Des mesures de susceptibilité alternative réalisées avec un champ statique H_0 de 5 000 Oe ont été menées entre 225 K et 350 K en vue d'aborder une analyse quantitative de la phase paramagnétique.

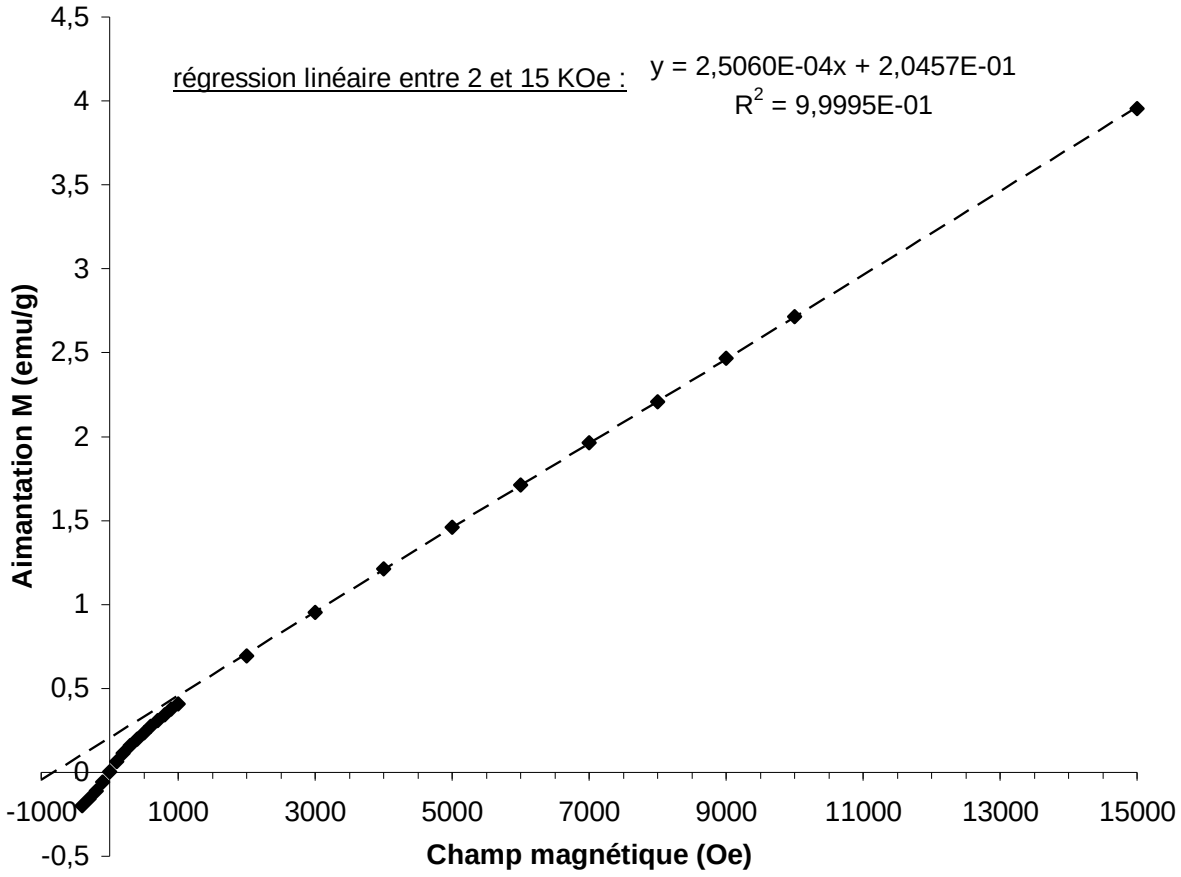


Figure 69 : Aimantation de Li_xEuC_4 en fonction du champ appliqué (H//ab) à 300 K. (régression linéaire entre 2 et 15 kOe)

Les courbes représentant, en fonction de la température, l'inverse de la susceptibilité alternative mesurée avec un tel champ statique H_0 de 5000 Oe sont rassemblées sur la Figure 70.

L'utilisation de la loi de Curie-Weiss (représentée par les droites de régression linéaire tracées sur la Figure 70) conduit à des températures de Curie relativement proches, puisqu'elles atteignent les valeurs suivantes : $\theta_{//c} \approx 175$ K et de $\theta_{//ab} \approx 187$ K. Les valeurs de $\frac{1}{C}$ correspondantes valent 27,4 et 31,5 Oe.g.emu^{-1}.K^{-1} respectivement pour H_0 appliqué parallèlement puis perpendiculairement à l'axe $\vec{c}$.

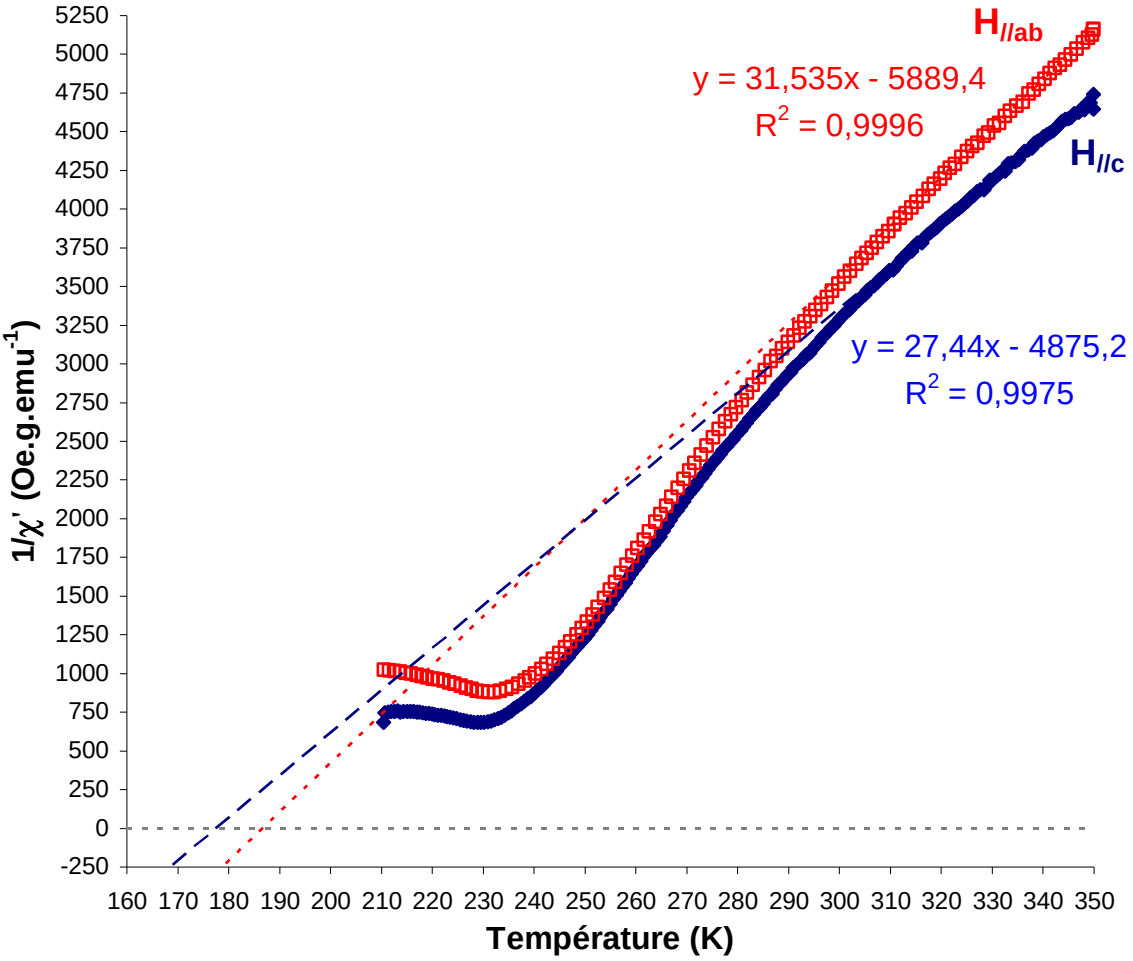


Figure 70 : Inverse de la susceptibilité magnétique alternative (f = 10 000 Hz) en fonction de la température mesurée avec un champ statique de 5 000 Oe appliqué parallèlement ($H_{//c}$) et perpendiculairement ($H_{//ab}$) à l'axe $\vec{c}$.

La phase Li_xEuC_4 possédant une structure lamellaire, on peut s'attendre à ce qu'elle présente un comportement anisotrope avec, bien sûr, des constantes de Curie sensiblement différentes selon l'orientation du champ appliqué.

A partir des mesures magnétiques, des données issues de la spectrométrie Mössbauer de l'europium et des expressions de *C* et de g_J, des hypothèses vont être développées en vue de les confronter aux informations collectées lors de l'étude structurale, afin de vérifier la cohérence globale des résultats.

Comme cela a été mentionné précédemment, *C* ne dépend que de *J*, *L*, *S* et g_J. Son expression complète est la suivante :

$$C = \frac{N\mu_{eff}^2}{3k_B} = \frac{N\ g_J^2\ J(J+1)\ \mu_B^2}{3k_B}$$

- N est un facteur d'échelle dépendant des unités choisies. Il est ici égal à $\frac{N_a}{M}$ (M est la masse molaire) puisque l'ensemble des données est rapporté à un gramme d'échantillon et qu'avec la formule chimique adoptée, il n'y a qu'une mole d'europium par mole de composé ternaire.
- k_B est la constante de Boltzmann
- μ_{eff} est le moment effectif, calculé à l'aide de la relation suivante :

$$\mu_{eff} = g_J \mu_B \sqrt{J(J+1)}$$

μ_B est le magnéton de Bohr (égal à 0,927 10^{-20} erg/gauss) et g_J est le facteur de Landé, dont l'expression dans le cas presque idéal de l'atome isolé est [129] :

$$g_J \approx 1 + \frac{J(J+1) - L(L+1) + S(S+1)}{2J(J+1)}$$

Les mesures Mössbauer (paragraphe IV) ont clairement montré que l'europium, seul élément magnétique du composé, était majoritairement présent sous forme divalente. Ceci implique qu'il adopte la configuration électronique suivante : $[Xe]4f^7\ 6s^0$, conduisant elle-même aux nombres quantiques suivants : L = 0, S = 7/2 et J = 7/2 (état $^8S_{7/2}$ en notation spectroscopique). Il est à noter que le degré d'oxydation 0 de l'europium conduit aux mêmes nombres quantiques, puisque la configuration électronique correspondante s'écrit $[Xe]4f^7\ 6s^2$.

Selon les définitions précédentes, g_J est égal à 2 et μ_{eff} atteint 7,94 μ_B.

Bien que les mesures magnétiques ne soient pas destinées à cet usage, nous allons cependant estimer la masse molaire M de Li_xEuC_4 à partir de ces mesures et comparer cette valeur à celle que fournit le modèle structural exposé précédemment. En accord avec les définitions de μ_{eff} et de C, M se calcule à l'aide de la relation suivante :

$$M = \frac{N_a \mu_{eff}^2}{3 k_B C}$$

Pour un champ H appliqué parallèlement à l'axe $\vec{c}$, $\frac{1}{C} = 27{,}4$ Oe.g.emu^{-1}.K^{-1}, ce qui conduit à une masse molaire d'environ 216 g/mol. Pour un champ appliqué dans le plan

perpendiculaire à l'axe $\vec{c}$, $\frac{1}{C} = 31{,}5$ Oe.g.emu^{-1}.K^{-1}, ce qui conduit à une masse molaire de 247 g/mol.

Le modèle structural développé précédemment conduit à une formule chimique, qui s'écrit : Li_xEuC_4. Ne tenant pas compte, dans un premier temps, des atomes de lithium, dont on ignore le nombre dans la formule (M_{Li} = 6,941 g/mol), elle se réduit alors à EuC_4, ce qui correspond à une masse molaire de 200 g/mol. Enfin, si l'on raisonne par analogie avec les phases ternaires graphite – lithium – calcium, on peut imaginer que la quantité de lithium ne devrait pas excéder 3 atomes dans la formule chimique adoptée, ce qui porterait la masse molaire du composé à une valeur maximale de 221 g/mol. Cette estimation structurale s'avère donc être en bon accord avec les valeurs déduites des mesures magnétiques.

Il est clair que la masse molaire ne doit évidemment pas varier selon la direction du champ appliqué. Par conséquent, l'origine de cette légère différence est nécessairement due à un autre terme intervenant dans l'expression de la constante de Curie. Aussi, le seul paramètre susceptible de varier est-il le facteur de Landé. En effet, l'expression rapportée précédemment correspond à celle du cas presque idéal de l'atome libre. Or, l'atome est ici placé dans un environnement cristallin anisotrope, de sorte que des perturbations peuvent apparaître et modifier évidemment ce facteur [130]. En fait, si l'on adopte comme masse molaire une valeur de 220 g/mol (hypothèse tout-à-fait plausible puisque les masses molaires expérimentales extraites des mesures magnétiques tournent autour de cette valeur à plus ou moins 10 %) nous obtenons des facteurs g sensiblement différents, notés $g_{H//c}$ et $g_{H//ab}$, selon la direction du champ appliqué. Ainsi, déterminons-nous les valeurs suivantes : $g_{H//ab}$ = 1,88 et $g_{H//c}$ = 2,02.

b) Nature de la transition magnétique observée à 225 K

Les températures $\theta_{//c} \approx 175$ K et de $\theta_{//ab} \approx 187$ K déduites de la loi de Curie-Weiss étant toutes les deux positives, nous en déduisons que la transition observée à 225 K est de nature ferromagnétique. Notons qu'une transition antiferromagnétique a par ailleurs été observée dans le composé EuC_6 à 40 K, avec une orientation préférentielle des moments en champ nul dans la direction de l'axe $\vec{c}$ [125-128].

Rappelons que, dans ce binaire EuC_6, le couplage antiferromagnétique est principalement dû aux interactions entre plus proches voisins situés dans le même plan

d'insérat, alors que le couplage entre premiers voisins inter-plans est au contraire de nature ferromagnétique. Dans Li_xEuC_4, le feuillet inséré comporte deux plans d'atomes d'europium relativement proches et situés à l'intérieur d'un même intervalle graphitique. Ils sont séparés de 315 pm (on néglige ici l'éventuelle présence d'un plan central contenant un petit nombre d'atomes d'europium, Figure 71). Les interactions entre premiers voisins deviennent donc inter-planaires mais cependant toujours au sein d'un même et unique intervalle graphitique. En conséquence, la transition qui a lieu à 225 K peut être interprétée comme le résultat d'interactions ferromagnétiques qui se développent entre ces plans d'europium particulièrement proches les uns des autres.

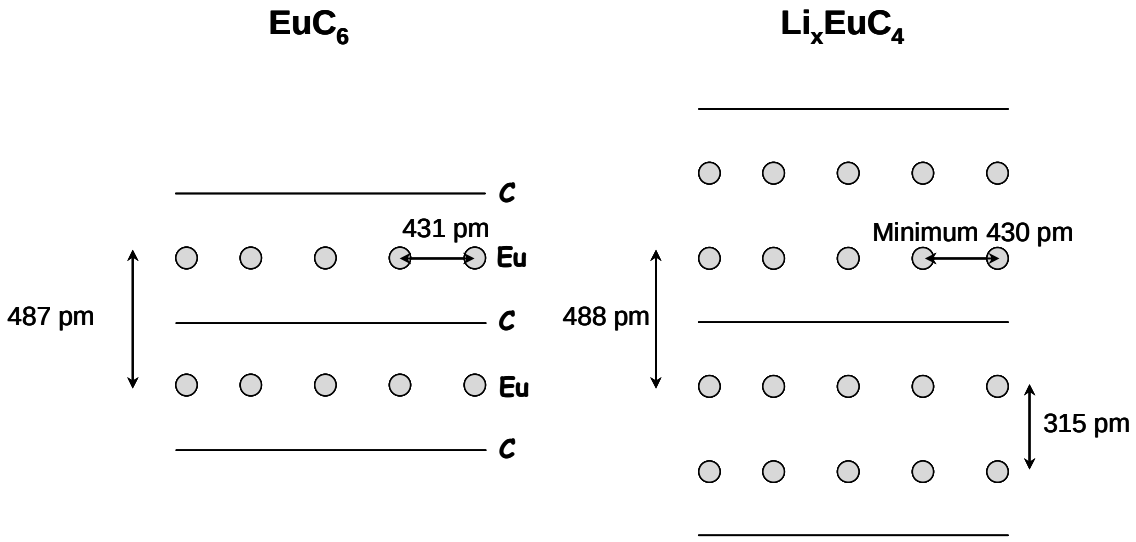


Figure 71 : Représentation schématique des structures de EuC_6 et de Li_XEuC_4. Les distances rapportées correspondent à celles séparant deux plans d'europium ou bien celles entre deux atomes d'europium proches voisins au sein d'un même plan.

En ce qui concerne la décroissance de la susceptibilité au-dessous de 225 K, elle pourrait être attribuée à des interactions antiferromagnétiques entre premiers voisins d'un même plan ou encore, entre seconds voisins de deux plans adjacents. Ces interactions s'opposant à l'alignement des moments avec le champ lors des mesures effectuées sous champ en fonction de la température (Figure 68), expliquent l'écart de comportement observé par rapport à celui que présente un matériau ferromagnétique. Ces interactions antiferromagnétiques permettent d'expliquer en particulier le fait que l'aimantation de l'échantillon n'atteint jamais la saturation, même après un refroidissement démarré à une température supérieure à Tc et sous un champ de 7 T.

Notons que la nature des interactions dominantes, ferromagnétiques inter-plans ou antiferromagnétiques au sein d'un même le plan, semble être une constante dans ces deux systèmes, binaire et ternaire. La grande différence provient du fait que, dans EuC_6, les premiers voisins appartiennent au même plan et que, par conséquent, les interactions antiferromagnétiques s'imposent comme dominantes, alors que dans Li_xEuC_4, les plus proches voisins appartiennent à des plans différents mais néanmoins situés dans le même feuillet inséré et que de ce fait, c'est le caractère ferromagnétique, qui se trouve largement renforcé (Figure 71).

c) Origine de la transition observée à environ 44 K

La transition que l'on observe à 44 K (Figure 67) apparaît à une température très proche de celle de la transition antiferromagnétique de EuC_6 qui se produit en effet à 40 K (cf. VA). Elle pourrait être attribuée de ce fait à la présence de traces de binaire dans l'échantillon du composé ternaire. Toutefois, les intensités des réflexions attribuables à EuC_6 sur le diffractogramme *00l* de l'échantillon indiquent que la proportion de cette phase est extrêmement faible (Figure 57, page 118). Par ailleurs, la forte augmentation d'aimantation observée sous champ (Figure 68), qui est corrélée à cette transition magnétique, suggère que cette dernière concerne la globalité de l'échantillon, et n'est nullement due à la présence d'une trace de EuC_6.

Cependant, la proximité des deux températures concernées suggère d'attribuer cette transition à des interactions entre atomes d'europium répartis de part et d'autre d'un plan de graphène. Les distances entre plans d'europium disposés de cette façon sont tout à fait comparables dans les deux composés. En effet, le modèle structural que nous proposons dans le paragraphe III.B conduit à une distance entre plans de graphène et d'europium adjacents de 244 pm, et donc à une distance entre deux plans d'europium encadrant un même feuillet de graphène de 488 pm. Cet écartement est extrêmement proche de la distance interplanaire du composé binaire EuC_6 (d_i = 487 pm, Figure 71 [19]). Si l'on poursuit l'analogie entre les deux composés, la transition observée à 44 K serait donc liée à des interactions ferromagnétiques. Ce phénomène coïnciderait avec la remontée de l'aimantation qui apparaît lorsque la température poursuit sa décroissance au-dessous de 50 K lors des mesures sous champ (Figure 68).

d) Evolution de l'aimantation en fonction du champ appliqué

Les mesures d'aimantation en fonction du champ appliqué rapportées sur la Figure 72 (H parallèle à l'axe $\vec{c}$) et la Figure 73 (H perpendiculaire à l'axe $\vec{c}$) réalisées à différentes températures indiquent un comportement faiblement anisotrope. En effet, les valeurs maximales relevées à une température donnée sont du même ordre de grandeur dans les deux directions privilégiées. Par exemple, sous un champ magnétique de 9 T à une température de 2 K, la valeur de l'aimantation atteint environ 115 emu/g lorsque le champ est appliqué le long de l'axe $\vec{c}$ et 92 emu/g lorsqu'il est appliqué parallèlement aux plans de graphène. Ces deux valeurs, relativement proches, correspondent approximativement à la moitié de l'aimantation maximale attendue pour cette phase (M^{sat} = 195 emu/g).

Par ailleurs, les isothermes d'aimantation tracées pour chacune des deux directions du champ présentent des comportements qualitatifs très similaires :

- On observe, lors d'une descente de la température de 300 K à 200 K, l'apparition d'une aimantation spontanée en champ faible, ce qui est en accord avec l'existence d'une transition ferromagnétique à 225 K.

- Dans les deux cas, pour des valeurs de champ appliqué inférieures à 2 000 Oe, l'échantillon s'aimante beaucoup plus facilement à 200 K que lorsque la température s'abaisse au-dessous de 100 K. Ce phénomène est la signature des interactions antiferromagnétiques entre seconds voisins évoquées précédemment.

- Lorsque le champ augmente, les courbes d'aimantation enregistrées à 200 K viennent « couper » celles qui ont été tracées à plus basses températures. Cette observation peut être directement corrélée à la diminution de l'aimantation à saturation à l'approche de la transition ferromagnétique.

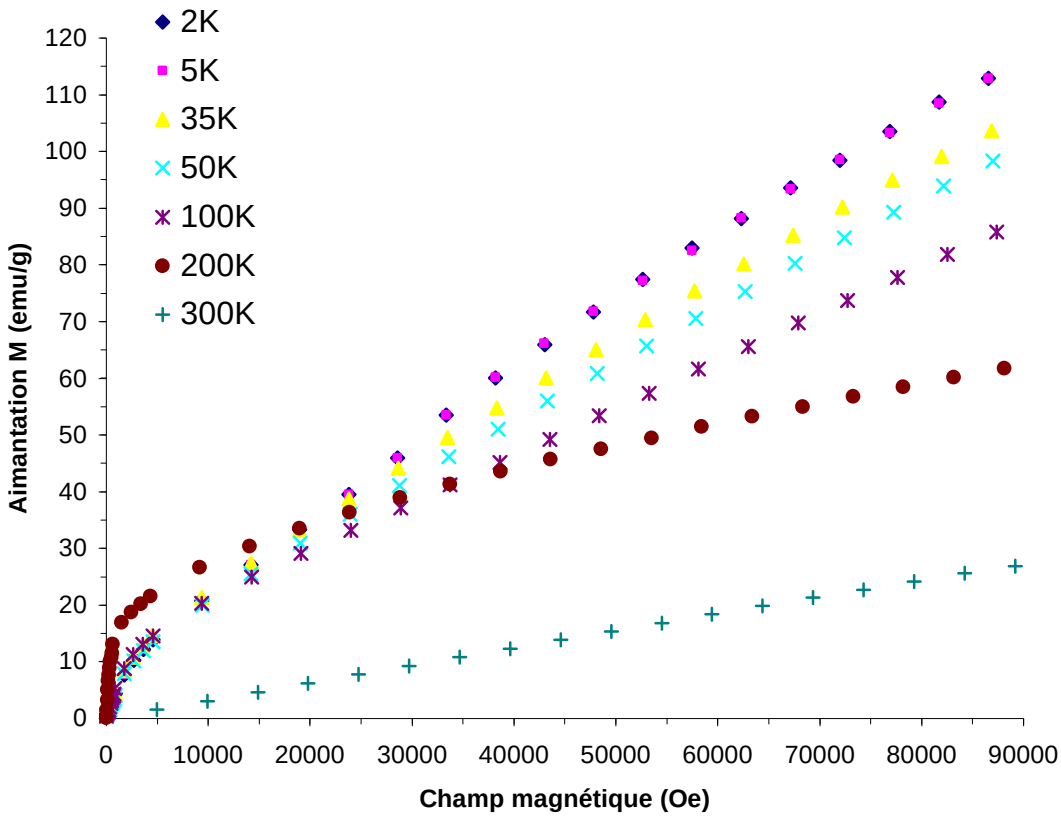


Figure 72 : Aimantation en fonction du champ appliqué (parallèle à l'axe $\vec{c}$, $H_{//c}$) à plusieurs températures.

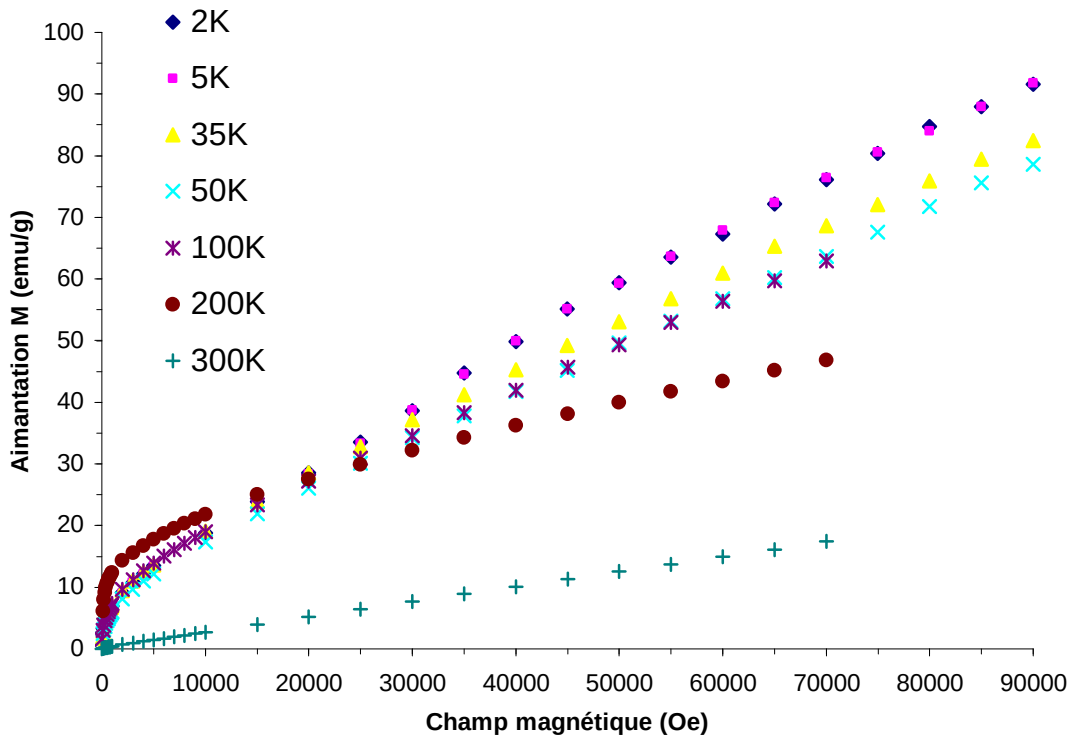


Figure 73 : Aimantation en fonction du champ appliqué (perpendiculaire à l'axe $\vec{c}$, $H_{//ab}$) à plusieurs températures.

Pour finir, soulignons également que les isothermes d'aimantation tracées pour des températures inférieures à 50 K présentent des valeurs d'aimantation particulièrement proches lorsque les champs appliqués restent inférieurs à 20 000 Oe. En revanche, ces isothermes d'aimantation s'écartent très sensiblement lorsqu'on atteint 30 000 Oe, suggérant l'existence d'une transition induite sous champ. De telles transitions ont été déjà rapportées dans le cas de EuC_6, comme l'indique son diagramme de phase magnétique, présenté Figure 66 (page 131).

VI. Conclusion

Au cours de ce travail, nous avons préparé un nouveau composé d'intercalation du graphite de premier stade contenant du lithium et de l'europium. Son étude structurale indique que le paramètre de maille *c* s'élève à 2409 pm, soit trois fois la distance interplanaire (d_i = 803 pm).

L'analyse approfondie du diffractogramme *00l* révèle que la séquence d'empilement atomique entre deux feuillets de graphène successifs fait principalement intervenir deux plans d'europium. La formule chimique issue de ce modèle s'avère proche de Li_xEuC_4 (la quantité de lithium ne pouvant être estimée à l'aide des techniques employées dans ce travail). Un plan central, contenant une faible quantité d'europium, peut également être envisagé. Par ailleurs, nous ignorons de quelle manière le lithium se répartit au sein du feuillet inséré. Le dosage simultané des trois éléments constitutifs du composé s'avère donc indispensable.

Les courbes d'aimantation et de susceptibilité magnétique en fonction de la température de Li_xEuC_4 peuvent être interprétées qualitativement à l'aide du modèle d'interactions [127, 128] qui a été développé pour le composé EuC_6. En effet, nous émettons l'hypothèse qu'il existe des interactions ferromagnétiques entre atomes de plans d'europium voisins et antiferromagnétiques entre atomes d'europium situés dans un même plan.

La première transition magnétique a lieu à une température de 225 K, qui est nettement supérieure à celle de la transition antiferromagnétique de EuC_6 (Tc_{EuC_6} = 40 K [125, 126]). Sa nature ferromagnétique laisse à penser qu'elle résulte des interactions entre plans d'europium appartenant à un même feuillet inséré. En effet, la proximité de ces plans favoriserait l'apparition d'un ordre magnétique à une température relativement élevée. Lorsque l'on poursuit le refroidissement, la diminution de la susceptibilité ainsi que de l'aimantation pourrait être attribuée à des interactions antiferromagnétiques intra-plan,

s'agissant probablement des seconds voisins. Enfin, une dernière transition se produit à 44 K, qui engendre une augmentation de la susceptibilité. Elle pourrait être corrélée à des interactions que nous supposons ferromagnétiques, par analogie avec le comportement de EuC_6, entre les plans d'europium qui encadrent un même feuillet de graphène. En effet, la distance qui sépare les deux plans d'europium en question est quasiment la même que celle que l'on observe entre deux plans successifs d'europium dans EuC_6.

Bien sûr, l'interprétation que nous proposons pour le comportement magnétique du ternaire Li_xEuC_4 repose sur une analogie avec celui du binaire EuC_6. Aussi, en l'absence de modèle structural complet, il n'est pas possible de proposer une configuration très précise des moments magnétiques présents dans ce solide. Néanmoins, les mesures effectuées mettent clairement en évidence la coexistence d'un ordre à longue distance ainsi qu'une complexité des interactions qui ne peut être envisagée qu'en considérant qu'il s'agit d'un composé bien cristallisé, comme l'a souligné l'analyse structurale réalisée dans ce travail. Si l'on souhaite compléter cette étude, il sera en fait nécessaire de déterminer de façon précise la structure cristalline complète de ce composé.

A l'aide de conditions de synthèse appropriées, nous avons réussi à préparer par ailleurs, des échantillons massifs du composé binaire EuC_6. Par analogie avec le mécanisme de formation, dans des conditions voisines, du composé CaC_6 que nous avons exposé dans le chapitre II, on peut admettre qu'ici encore le lithium joue, d'une part, le rôle de fondant, en abaissant très fortement la température de fusion de l'europium, et d'autre part, un rôle d'écarteur des feuillets de graphène, facilitant ainsi l'intercalation de l'europium dans la matrice graphitique. En définitive, l'action sur le graphite d'alliages liquides lithium – tiers-élément M apparaît comme une méthode particulièrement efficace pour synthétiser les phases binaires MC_6 correspondantes.

Conclusion générale

Ce travail s'intègre dans un vaste ensemble de recherches portant sur l'intercalation d'espèces donneur d'électrons dans le graphite, mené de longue date au Laboratoire de Chimie du Solide Minéral de l'Université Henri Poincaré.

Bien que l'intercalation du lithium dans le graphite ait été particulièrement étudiée pour ses propriétés électrochimiques et les applications qui en dérivent, peu de recherches, par contre, ont été menées sur sa co-insertion avec un tiers-élément ou sur son utilisation comme vecteur d'intercalation. Dans ce travail, ce sont ces deux aspects qui ont précisément été développés dans le but d'une part, de préparer des composés binaires par une voie de synthèse liquide – solide et d'autre part, de synthétiser de nouvelles phases ternaires.

L'emploi d'alliages fondus contenant du lithium s'est révélé particulièrement efficace pour préparer les phases binaires BaC_6, CaC_6 et EuC_6. En effet, cette méthode originale permet d'obtenir des échantillons massifs, autorisant ainsi l'étude approfondie de ces matériaux. Le mécanisme mis en jeu au cours de ces réactions comporte deux étapes. Lors de la première, le lithium s'insère seul jusqu'à saturation, et dans la seconde, le tiers-élément vient se substituer au lithium pour conduire au composé binaire correspondant.

Les différents paramètres jouant un rôle dans la synthèse des deux phases ternaires d'ores et déjà connues dans le système graphite – lithium – calcium ont été examinés en détail. Le domaine d'obtention du composé $Li_3Ca_2C_6$ à l'état pur a ainsi pu être étendu. Le mécanisme d'insertion conduisant à cette phase comporte également deux étapes. Le lithium vient tout d'abord occuper seul les intervalles graphitiques, puis l'insertion coopérative des deux éléments engendre la formation d'un insérat polycouche.

A l'aide de plusieurs méthodes de diffraction des rayons X spécialement mises au point pour l'étude des composés lamellaires, la structure de CaC_6 a été entièrement déterminée. Cette phase s'avère être la seule de type MC_6 à cristalliser dans une structure rhomboédrique. Par ailleurs, la structure cristallographique de la phase ternaire $Li_3Ca_2C_6$ a pu être complétée. Mais il apparaît toutefois qu'une analyse par diffraction des neutrons permettrait d'obtenir des informations utiles sur la position des atomes de lithium.

Deux phases obtenues au cours de l'étude du système graphite – lithium – calcium se sont révélées supraconductrices avec des températures de transition particulièrement élevées pour cette famille de composés. En effet, elles atteignent 11,15 K et 11,5 K respectivement pour $Li_3Ca_2C_6$ et CaC_6. Des mesures magnétiques réalisées avec le champ appliqué tantôt parallèlement à l'axe $\vec{c}$, tantôt dans le plan perpendiculaire, ont permis d'établir leurs diagrammes de phases magnétiques qui révèlent une faible anisotropie en dépit de la structure lamellaire de ces matériaux. L'analyse approfondie du comportement de CaC_6 dans son état supraconducteur à l'aide de techniques variées suggère un mécanisme d'appariement électron – phonon, en accord avec l'approche classique de la théorie BCS.

Par ailleurs, en raison de la forte analogie entre le calcium et l'europium, nous avons entrepris l'étude du système graphite – lithium – europium. C'est ainsi qu'une phase ternaire originale, dont la composition est proche de Li_xEuC_4, a pu être quasiment isolée. Son analyse structurale conduit à une séquence d'empilement atomique le long de l'axe $\vec{c}$ faisant intervenir principalement deux plans d'europium.

La caractérisation par spectrométrie Mössbauer de ce composé indique clairement que l'europium y adopte une valence +2. Dans cette configuration, l'europium possède un moment magnétique susceptible de conférer des propriétés magnétiques particulièrement intéressantes à cette phase. L'étude de ces propriétés a en effet révélé une transition ferromagnétique à 225 K et, en dessous de cette température, il apparaît un comportement nettement plus complexe, qui peut cependant s'expliquer qualitativement à l'aide d'interactions s'appuyant sur un modèle structural simple.

Ce travail ouvre de larges perspectives ; notamment, les résultats issus de l'étude du système contenant l'europium incitent naturellement à étendre les recherches au samarium et à l'ytterbium. En effet, ces deux métaux de terres rares sont également capables, comme l'europium, d'adopter un état divalent et possèdent des électronégativités très proches de celle de ce même métal. Il faut noter, par ailleurs, que l'ytterbium et le samarium ne s'insérent que difficilement dans le graphite par action directe de la vapeur. Par conséquent, l'emploi de la méthode liquide – solide pourrait permettre la préparation d'échantillons massifs de YbC_6 et de SmC_6. L'état supraconducteur de YbC_6, récemment découvert, pourrait ainsi être caractérisé de manière plus approfondie et comparé à celui de CaC_6. Enfin, des propriétés électriques et magnétiques originales peuvent être attendues d'éventuelles phases ternaires contenant ces éléments.

Annexes

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

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

Pour effectuer ces analyses, nous disposons au laboratoire de deux diffractomètres à anticathode de molybdène (λ = 0,70926 Å) spécialement adaptés à l'étude des composés lamellaires. Le premier montage est un diffractomètre à compteur classique (θ, 2θ). Le second est constitué d'un générateur à anode tournante associé à un dispositif permettant de réaliser des clichés par la méthode du « cristal tournant » sur ces échantillons particuliers.

A. Enregistrement des diffractogrammes *00l* et *hk0*

Ces enregistrements sont obtenus à l'aide du diffractomètre classique (θ, 2θ). Le faisceau de rayons X issu de l'anticathode de molybdène traverse un monochromateur à lame de quartz, permettant ainsi de sélectionner uniquement le rayonnement $K_{\alpha 1}$ (λ = 0,70926 Å). Pour cela, l'échantillon est placé au centre de la platine goniométrique sur un porte-échantillon à berceau. Lors de l'enregistrement, le porte-échantillon placé sur l'axe goniométrique tourne d'un angle θ pendant que le compteur tourne simultanément autour de de l'axe goniométrique d'un angle 2θ. La source quant à elle reste fixe. Lorsqu'un nœud du réseau réciproque traverse la sphère d'Ewald, la famille de plans (*hkl*) correspondante est en position de diffraction. La distance réticulaire d_{hkl} qui caractérise cette famille de plans est obtenue à l'aide de la loi de Bragg :

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

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

Pour étudier les réflexions *00l*, il suffit de placer l'échantillon de sorte que son axe $\vec{c}$ coïncide avec la bissectrice de l'angle formé par le compteur et la source (Figure 74). Ainsi, lorsqu'un nœud *00l* du réseau réciproque traverse la sphère d'Ewald, la réflexion correspondante située à l'angle θ est en position de diffraction et est donc observée. Le diffractogramme *00l* est alors enregistré en balayant l'ensemble des angles θ. Le montage est ici employé en réflexion.

Le même montage est employé pour enregistrer le diffractogramme *hk0*, moyennant une rotation de l'échantillon de 90° (Figure 75). Dans ce cas, le montage est utilisé en transmission. Comme précédemment, l'enregistrement est effectué en balayant l'ensemble des valeurs de θ. L'étude du diffractogramme *hk0* apporte des informations concernant l'organisation bidimensionnelle de l'insérat et fournit notamment, la maille plane de l'échantillon.

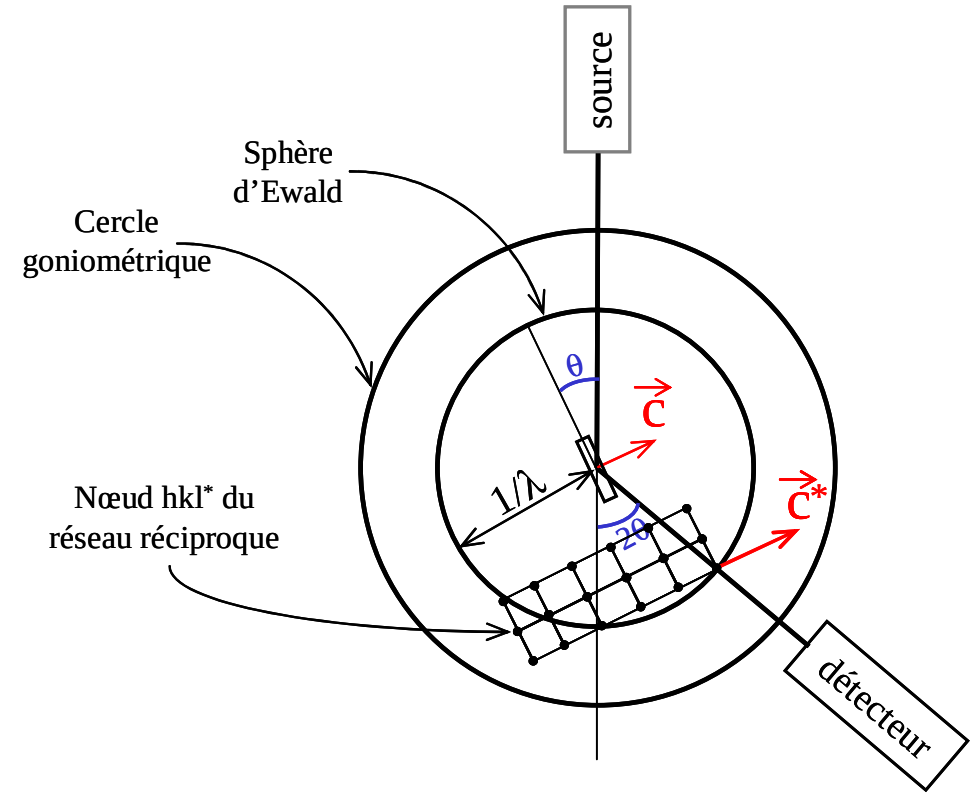


Figure 74 : Dispositif employé pour enregistrer le diffractogramme *00l*.

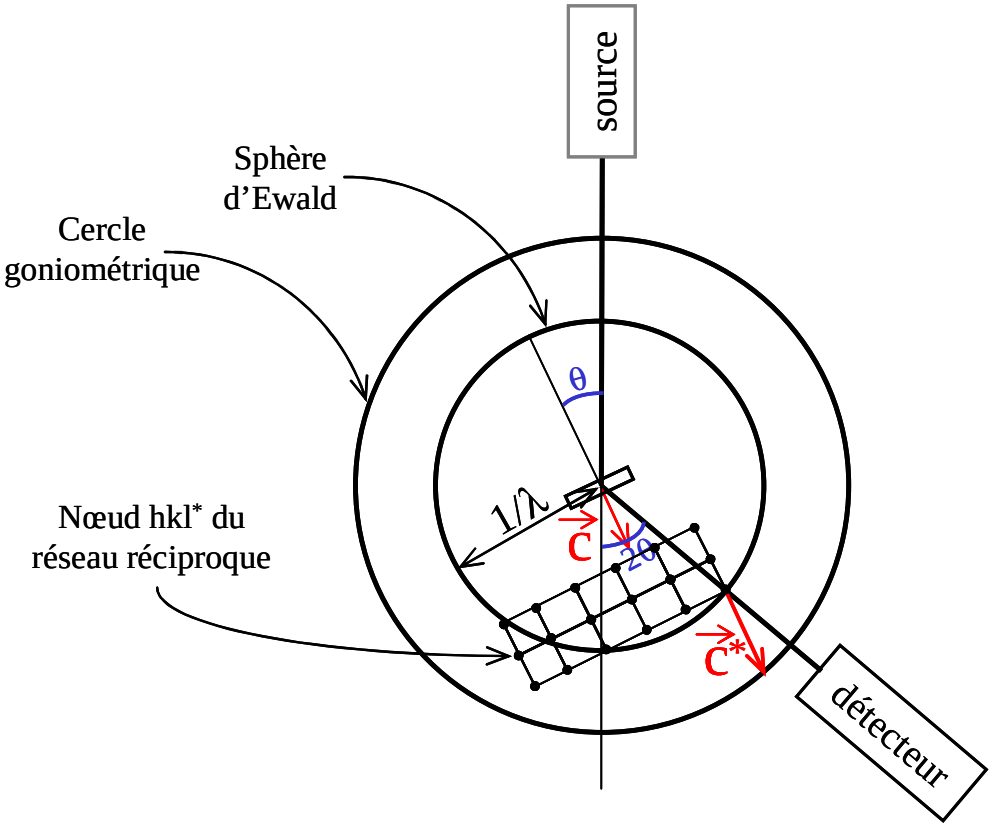


Figure 75 : Dispositif permettant d'enregistrer les réflexions *hk0*.

B. 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 76). De cette façon, en faisant tourner l'échantillon autour de cet axe, les nœuds du réseau réciproque viennent couper la sphère d'Ewald et faire apparaître les taches de diffractions correspondantes sur le film photographique placé à une distance donnée de l'échantillon. Les strates *hk0* et *hk1* sont aisément identifiables et permettent de déterminer l'ordre le long de l'axe $\vec{c}$, en rapport avec la période d'identité I_c du composé. Selon les cas, la structure cristallographique pourra ou non être totalement résolue.

Pratiquement, le dispositif disponible au laboratoire est constitué d'un générateur à anode tournante fournissant un rayonnement monochromatique de longueur d'onde $\lambda = 0{,}70926$ Å (longueur d'onde de la raie $K_{\alpha 1}$ du molybdène, isolée à l'aide d'un monochromateur à lame de quartz). L'emploi d'un tel générateur se justifie par la nécessité de traverser l'échantillon. Dans le cas d'un monocristal, une rotation autour d'un des axes cristallographiques de l'échantillon est évidement 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.

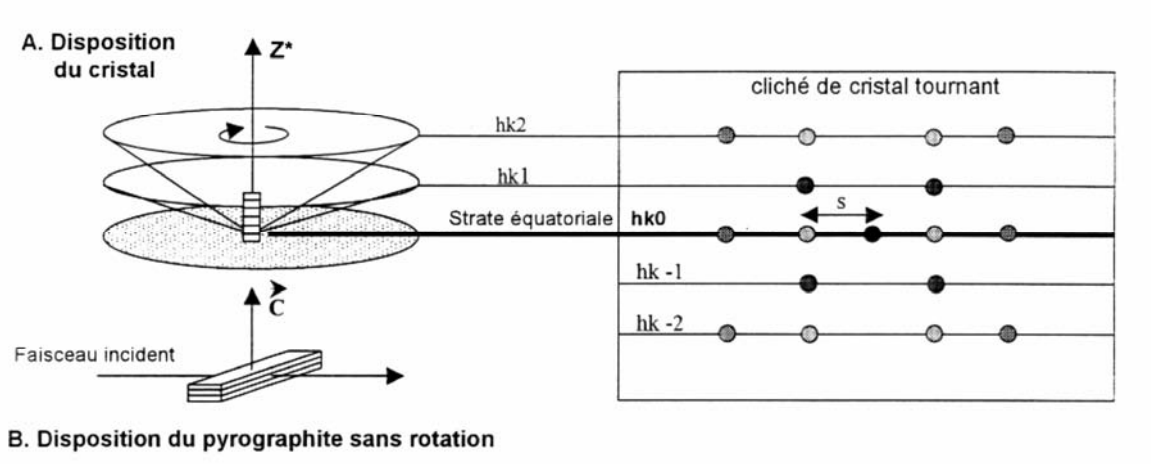


Figure 76 : a) Représentation de la méthode du cristal tournant et b) disposition de l'échantillon dans le faisceau.

Annexe 2 : Profil de densité électronique le long de l'axe $\vec{c}$

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

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

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

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

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

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

où θ est l'angle de Bragg.

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

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

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

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

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

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, c'est-à-dire les coordonnées du nœud du réseau réciproque

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

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

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

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

où z_m représente la coordonnée réduite de la couche considérée, n_m est le nombre d'atomes la constituant et f_m, le facteur de diffusion atomique des atomes correspondants.
Le facteur de diffusion atomique quant à lui, s'exprime de la façon suivante :

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Références bibliographiques

[1] C. Mauguin, Structure du graphite, Bull. Soc. Fr. Min. **49** (1926) 32-61.

[2] H. Lipson et Stokes, The structure of graphite, Proc. Roy. Soc. **181** (1943) 101-105.

[3] D. Guérard, C. Zeller et A. Hérold, Allongement de la liaison carbone-carbone dans les feuillets graphitiques lors de l'insertion de métaux, C. R. Acad. Sc. Paris, **283** (1976) 437-440.

[4] T. Yao, N. Ozawa, T. Aikawa et S. Yoshinaga, Analysis of layered structures of lithium-graphite intercalation compounds by one-dimensional Rietveld method, Sol. St. Ionics **175** (2004) 199-202.

[5] N. Daumas et A. Hérold, Sur les relations entre la notion de stade et les mécanismes réactionnels dans les composés d'insertion du graphite, C. R. Acad. Sc. **268** (1969) 373-379.

[6] K. Fredenhagen et G. Cadenbach, Die Bindung von Kalium durch Kohlenstoff, Z. Anorg. Allg. Chem., **158** (1926) 249-263.

[7] A. Schleede et M. Wellmann, Über die Struktur der Einwirkungsprodukte von Alkalimetallen auf Graphit, Z. Physikal. Chem. **18** (1932) 1-28.

[8] W. Rüdorff et E. Schulze, Über Alkaligraphitverbindungen, Z. Anorg. Allg. Chem. **277** (1954) 156-171.

[9] G. M. Wolten, Space group and atomic parameters in some graphite-alkali metal lamellar compounds, NAA-SR (1960) 4545.

[10] P. Lagrange, D. Guérard et A. Hérold, Sur la structure de KC_8, Ann. Chim. Fr. **3** (1978) 143-159.

[11] P. Lagrange, D. Guérard, M. El Makrini et A. Hérold, Examen radiocristallographique du composé d'insertion de premier stade RbC_8, C. R. Acad. Sc. Paris, **287** (1978) 179-182.

[12] D. Guérard, P. Lagrange, M. El Makrini et A. Hérold, Etude structurale du graphiture I de césium, Carbon **16** (1978) 285-290.

[13] A. Hérold, Recherches sur les composés d'insertion du graphite, Bull. Soc. Chim. Fr, **187** (1955) 999-1012.

[14] D. Guérard et A. Hérold, Intercalation of lithium into graphite and others carbons, Carbon **13** (1975) 337-345.

[15] R. C. Asher et S. A. Wilson, Lamellar compound with sodium and graphite, Nature **181** (1958) 409-410.

[16] A. Métrot, D. Guérard, D. Billaud et A. Hérold, New results about the sodium-graphite system, Synth. Met. **1** (1979/1980) 363-369.

[17] D. Guérard, M. Chaabouni, P. Lagrange, M. El Makrini et A. Hérold, Insertion de métaux alcalino-terreux dans le graphite, Carbon **18** (1980) 257-264.

[18] D. Guérard et A. Hérold, Insertion de lanthanides dans le graphite, C. R. Acad. Sc. Paris, **281** (1975) 929-931.

[19] M. El Makrini, D. Guérard, P. Lagrange et A. Hérold, Insertion de lanthanoïdes dans le graphite, Carbon **18** (1980) 203-209.

[20] R. Hagiwara, M. Ito et Y. Ito, Graphite intercalation compounds of lanthanide metals prepared in molten chlorides, Carbon **34** (1996) 1591-1593.

[21] V. A. Nalimova, D. Guérard, M. Lelaurain et O. V. Fateev, X-ray investigation of highly saturated Li-graphite intercalation compound, Carbon **33** (1995) 177-181.

[22] V. V. Avdeev, V. A. Nalimova et K. N. Semenenko, Sodium-graphite system at high pressures, Synth. Met. **38** (1990) 363-369.

[23] V. A. Nalimova, S. N. Chepurko, V. V. Avdeev et K. N. Semenenko, Intercalation in the graphite-rubidium system under high pressure, Synth. Met. **40** (1991) 267-273.

[24] V. V. Avdeev, V. A. Nalimova et K. N. Semenenko, The alkali metals in graphite matrixes – New aspects of metallic state chemistry, High Pressure Res. **6** (1990) 11-25.

[25] D. Guérard et R. Janot, Structure of the superdense LiC_3 compound prepared by ball-milling, J. Phys. Chem. Solids, **65** (2004) 147-152.

[26] R. Janot et D. Guérard, Ball-milling in liquid media: Applications to the preparation of anodic materials for lithium-ions batteries, Prog. Mat. Sci. **50** (2005) 1-92.

[27] A. Hérold, D. Billaud, D. Guérard et P. Lagrange, Action compétitive de deux métaux alcalins sur le graphite, Mat. Sci. Eng. **31** (1977) 25-28.

[28] D. Billaud et A. Hérold, Recherches sur l'insertion simultanée de deux métaux alcalins lourds dans les carbones. III. Données structurales, discussion sur la liaison dans les composés graphite-alcalin lourd, Bull. Soc. Chim. Fr., **11** (1974) 2407-2410.

[29] S. Pruvost, C. Hérold, A. Hérold et P. Lagrange, On the great difficulty of intercalating lithium with a second element into graphite, Carbon **41** (2003) 1281-1289.

[30] P. Lagrange. Overview on the chemistry of intercalation into graphite of binary metallic alloys, Chemical Physics of Intercalation II, P. Bernier et al., Plenum Press New-York, **305** (1993) 303-310.

[31] M. El Makrini, P. Lagrange, D. Guérard et A. Hérold, L'insertion dans le graphite des amalgames de potassium et de rubidium, Carbon **18** (1980) 211-216.

[32] B. Outti, Thèse, Nouvelles études sur les systèmes ternaires graphite-alcalin-mercure et graphite-alcalin-thallium (1993), Université de Nancy I, 177 pp.

[33] C. Hérold et P. Lagrange, Composés d'intercalation du graphite : des binaires aux ternaires, C. R. Chimie **6** (2003) 457-465.

[34] C. Hérold, A. Hérold et P. Lagrange, Ternary graphite intercalation compounds associating an alkali metal and an electronegative element or radical, Sol. St. Sciences, **6** (2004) 125-128.

[35] M. El Gadi, A. Hérold, C. Hérold, J.-F. Marêché et P. Lagrange, Intercalation dans le graphite du sodium associé à des ions peroxyde, J. Solid State Chem. **131** (1997) 282-289.

[36] A. Hérold, J.-F. Marêché et M. Lelaurain, Intercalation of sodium with its halides into graphite, Carbon **38** (2000) 1955-1963.

[37] C. Hérold, A. Hérold et P. Lagrange, New synthesis routes for donor-type graphite intercalation compounds, J. Phys. Chem. Solids **57** (1996) 655-662.

[38] S. Pruvost, C. Hérold, A. Hérold et P. Lagrange, Co-intercalation into graphite of lithium and sodium with an alkaline earth metal, Carbon **42** (2004) 1825-1831.

[39] S. Pruvost, Thèse, Sur l'intercalation dans le graphite des alliages lithium-calcium (2003), Université Henri Poincaré, Nancy, 202 pp.

[40] S. Pruvost, C. Hérold, A. Hérold et P. Lagrange, Structural study of novel graphite-lithium-calcium intercalation compounds, Eur. J. Inorg. Chem. (2004) 1661-1667.

[41] C. Hérold, S. Pruvost, A. Hérold et P. Lagrange, Synthesis of a novel lithium-europium graphite intercalation compound, Carbon **42** (2004) 2113-2130.

[42] T. Enoki, S. Masatsugu et E. Morinobu, Graphite Intercalation Compounds and Applications, Oxford Univ. Press (2003), 456 pp.

[43] M. S. Dresselhaus et G. Dresselhaus, Intercalation compounds of graphite, Adv. In Phys., **51** (2002) 1-186.

[44] D. Billaud et A. Hérold, Sur les composés graphite – sodium – baryum, Bull. Soc. Chim. Fr. **3-4** (1978) 131-134.

[45] R. Fong, U. Von Sacken et J. R. Dahn, Studies of the lithium intercalation into carbons using nonaqueous electrochemical cells, J. Electrochem. Soc., **137** (1990) 2009-2013.

[46] S. Basu, C. Zeller, P.J. Flanders, C.D. Fuerst, W.D. Johnson et J.E. Fisher, Synthesis and properties of lithium–graphite intercalation compounds, Mater. Sci. Eng. **38** (1979) 275-283.

[47] J.-M. Tarascon, Vers des accumulateurs plus performants : un problème de matériaux et d'interface, L'actu. Chim. **3** (2002) 130-137.

[48] P. Berger, S. Pruvost, C. Hérold et P. Lagrange, Proton enhanced scattering and nuclear reaction analysis microcharacterization of ternary graphite-lithium-calcium intercalation compounds, NIM B **219-220** (2004) 1005-1009.

[49] S. Pruvost, P. Berger, C. Hérold et P. Lagrange, Nuclear microanalysis: An efficient tool to study intercalation compounds containing lithium, Carbon **42** (2004) 2049-2056.

[50] D. Billaud, F. X. Henry et P. Willmann, Electrochemical synthesis of binary graphite-lithium intercalation compounds, Mater. Res. Bull. **28** (1993) 477-483.

[51] M. El Makrini, Thèse, Insertion dans le graphite de quelques métaux purs et alliés (1979), Université de Nancy I, France, 165 pp.

[52] A. D. Pelton, The Ba-Li (barium-lithium) system, Bull. Alloys Phases Diagram **5** (1984) 452-454.

[53] J. Conard et P. Lauginie, Lithium NMR in lithium-carbon solid state compounds, Carbon **191** (TANSO) (2000) 62-70.

[54] L. Pietronero et S. Strässler, Electron-Phonon coupling in graphite intercalation compounds, Phys. Rev. Lett. **47** (1981) 593-596.

[55] R. W. G. Wickoff, Crystal structures Vol. 1, 2nd edition, Ed. J. Wiley and Sons (1963) 580pp.

[56] J. Bardeen, L. Cooper et J. Schrieffer, Theory of superconductivity, Phys. Rev. **108** (1957) 1175-1204.

[57] H. Ibach et H. Lüth, Solid State Physic – An introduction to principles of materials science, Ed. Springer, Third edition (2001) 501pp.

[58] P. Mangin, La supraconductivité : un condensât de physique, séminaire IFR matériaux, école des mines de Nancy (2003) (Disponible à l'adresse suivante : http://www.lpm.u-nancy.fr/webperso/mangin.p/supra.html, consultée le 26/04/2007)

[59] N. B. Hannay, T. H. Geballe, B. T. Matthias, K. Andres, P. Schmidt et D. MacNair, Superconductivity in graphitic compounds, Phys. Rev. Lett. **14** (1965) 225-226.

[60] Y. Koike, S.-I. Tanuma, H. Suematsu et K. Higuchi, Superconductivity in the graphite-potassium intercalation compounds C_8K, J. Phys. Chem. Solids **41** (1980) 1111-1118.

[61] Y. Koike, H. Suematsu, K. Higuchi et S. Tanuma, Superconductivity of graphite-potassium intercalation compound C_8K, Solid State Comm. **27** (1978) 623-627.

[62] Y. Koike et S. Tanuma, Anisotropic superconductivity in the graphite potassium-amalgam intercalation compound C_8KHg, J. Phys. Soc. Jpn. **50** (1981) 1964-1969.

[63] M. Kobayashi et I. Tsujikawa, Superconducting transition in the first stage potassium graphite intercalation compounds, Phys. **105B** (1981) 439-443.

[64] M. Kobayashi et I. Tsujikawa, Potassium concentration dependence of the superconductivity in the potassium graphite intercalation compounds, J. Phys. Soc. Japan **50** (1981) 3245-3253.

[65] M. Kobayashi, T. Enoki, H. Inokuchi, M. Sano, A. Sumiyama, Y. Oda et H. Nagano, Superconductivity of the first stage rubidium graphite intercalation compound C_8Rb, J. Phys. Soc. Jpn. **54** (1985) 2359-2360.

[66] R. Al-Jishi, Model for superconductivity in graphite intercalation compounds, Phys. Rev. B **28** (1983) 112-116.

[67] R. A. Jishi et M. S. Dresselhaus, Superconductivity in graphite intercalation compounds, Phys. Rev. B **45** (1992) 12465-12469.

[68] I. T. Belash, A. D. Bronnikov, O. V. Zharikov et A.V. Pal'nichenko, Superconductivity of graphite intercalation compound with lithium C_2Li, Sol. St. Comm. **69** (1989) 921-923 .

[69] I. T. Belash, A. D. Bronnikov, O. V. Zharikov et A.V. Pal'nichenko, Effect of the metal concentration on the superconducting properties of lithium-, sodium- and potassium-containing graphite intercalation compounds, Synth. Met. **36** (1990) 283-302.

[70] V. V. Avdeev, O. V. Zharikov, V. A. Nalimova, A.V. Pal'nichenko et K. N. Semenenko, Superconductivity of the layered potassium-graphite compounds C_6K and C_4K, Pis'ma Zh. Eksp. Teor. Fiz. **43** (1986) 376-378.

[71] V. A. Nalimova, V. V. Avdeev et K. N. Semenenko, New alkali metal-graphite intercalation compounds at high pressures, Mat. Sci. Forum **91-93** (1991) 11-16.

[72] M. G. Alexander, D. P. Goshorn, D. Guérard, P. Lagrange, M. El Makrini et D. G. Onn, Synthesis and low temperature specific heat of the graphite intercalation compounds $KHgC_4$ and $KHgC_8$, Synth. Met. **2** (1980) 203-211.

[73] L. A. Pendrys, R. Wachnik, F. L. Vogel, P. Lagrange, G. Furdin, M. El Makrini et A. Hérold, Superconductivity of the graphite intercalation compounds $KHgC_8$ and $RbHgC_8$, Sol. St. Comm. **38** (1981) 677-678.

[74] A. Chaiken, M. S. Dresselhaus, T. P. Orlando, G. Dresselhaus, P. M. Tedrow, D. A. Neumann, et W. A. Kamitakahara, Anisotropic superconductivity in C_4KHg, Phys. Rev. B **41** (1990) 71-81.

[75] Y. Iye et S.-I. Tanuma, Superconductivity of graphite intercalation compounds with alkali-metal amalgams, Phys. Rev. B **25** (1982) 4583-4592.

[76] G. Roth, A. Chaiken, T. Enoki N. C. Yeh, G. Dresselhaus et P. M. Tedrow, Enhanced superconductivity in hydrogenated potassium-mercury-graphite intercalation compounds, Phys. Rev. B **32** (1985) 533-536.

[77] G. Timp, B. S. Elman, M. S. Dresselhaus, et P. Tendrow, Superconductivity and intralayer structure in potassium amalgam-GIC, MRS Soc. Symp. Proc. **20** (1983) 201-206.

[78] M. G. Alexander, D. P. Goshorn, D. Guérard, P. Lagrange, M. El Makrini et D. G. Onn, Superconductivity of the graphite intercalation compounds $KHgC_8$ and $RbHgC_8$: evidence from specific heat, Solid State Comm. **38** (1981) 103-107.

[79] R. A. Wachnik, L. A. Pendris, F. L. Vogel et P. Lagrange, Superconductivity of graphite intercalated with thallium alloys, Sol. St. Comm. **43** (1982) 5-8.

[80] L. A. Pendrys, R. A. Wachnik, F. L. Vogel et P. Lagrange, Superconducting mercury and thallium intercalation compounds, Synth. Met. **5** (1983) 277-290.

[81] P. Lagrange, Graphite-alkali metal-heavy metal ternary compounds: Synthesis, structure, and superconductivity, J. Mater. Res. **2** (1987) 839-845.

[82] L. E. Delong, V. Yeh, V. Tondiglia, P. C. Eklund, S. E. Lambert et M. B. Maple, Observation of anomalies in the pressure dependence of the superconducting transition temperature of potassium-based graphite intercalation compounds, Phys. Rev. B **26** (1982) 6315-6318.

[83] L. E. Delong et P. C. Eklund, Superconductivity at high pressures in graphite intercalation compounds, Synth. Met. **5** (1983) 291-300.

[84] I. T. Belash, O. V. Zharikov et A. V. Palnichenko, Superconductivity of GIC with Li, Na and K, Synth. Met. **34** (1989) 455-460.

[85] Y. Iye et S.-I. Tanuma, Superconductivity of the graphite intercalation compounds-stage and pressure dependence of the anisotropy, Synth. Met. **5** (1983) 257-276.

[86] R. Clarke et C. Uher, High pressure properties of graphite and its intercalation compounds, Adv. Phys. **33** (1984) 469-566.

[87] J. Tsukamoto, S. Fukuda, A. Takahashi et K. Murata, Synthesis of graphite fiber intercalated with KHg and its superconductivity, Appl. Phys. Lett. **55** (1989) 2035-2036.

[88] T. E. Weller, M. Ellerby, S. S. Saxena, R. P. Smith et N. T. Skipper, Superconductivity in the intercalated graphite compounds C_6Yb and C_6Ca, Nat. Phys. **1** (2005) 39-41.

[89] M. Ellerby, T. E. Weller, S. S. Saxena, R. P. Smith et N. T. Skipper, Superconductivity at elevated temperatures in C_6Yb and C_6Ca, Physica B **378-380** (2006) 636-639.

[90] T. M. Klapwijk, Would your graphite pencil superconduct?, Nat. Phys. **1** (2005) 17-18.

[91] R. Xie, D. Rosenmann, A. Rydh, H. Claus, G. Karapetrov, W. K. Kwok et U. Welp, Anisotropic superconducting phase diagram of C_6Ca, Physica C **439** (2006) 43-46.

[92] K. Kadowaki, T. Nabemoto et T. Yamamoto, Superconductivity in graphite intercalation compounds C_6Ca, Proceeding of the International Conference on Mesoscopic Superconductivity and Magnetism MesoSuperMag-2006, Chicago, Illinois (2006) 65.

[93] K. Kadowaki, T. Nabemoto et T. Yamamoto, Synthesis and superconducting properties of graphite compound intercalated with Ca : C_6Ca, Physica C **460-462** (2007) 152-153.

[94] D. G. Hinks, D. Rosenmann, H. Claus, M. S. Bailey et J. D. Jorgensen, Large isotope effect in CaC_6 superconductor, Phys. Rev. B **75** (2007) 014509.

[95] J. S. Kim, L. Boeri, J. R. O'Brien, F. S. Razavi et R. K. Kremer, Superconductivity in heavy alkaline-earth intercalated graphites, Phys Rev Lett **99** (2007) 027001.

[96] M. Calandra et F. Mauri, Possibility of superconductivity in graphite intercalated with alkaline earths investigated with density functional theory, Phys. Rev. B **74** (2006) 094507.

[97] G. Lamura, Thèse, Etude des excitations de basse énergie par la mesure de la longueur de pénétration magnétique dans les supraconducteurs à basse et haute température critique (2000), Université Pierre et Marie Curie, Paris, France, 190pp.

[98] A. Gauzzi, J. Le Cochec, G. Lamura, B. J. Jönsson, V. A. Gasparov, F. R. Ladan, B. Plaçais, P. A. Probst, D. Pavuna et J. Bok, Very high resolution measurement of the penetration depth of superconductors by a novel single-coil inductance technique, Rev. Sci. Instr. **71** (2000) 2147-2153.

[99] G. Lamura, J. Le Cochec, A. Gauzzi, F. Licci, D. D. Castro, A. Bianconi et J. Bok, Doping dependence of the low-energy excitations in superconducting $Bi_2Sr_2CaCu_2O_{8+\delta}$: evidence for thermal phase fluctuations, Phys. Rev. B **67** (2003) 144518.

[100] J. P. Turneaure, J. Halbritter, et H. A. Schwettman, The surface impedance of superconductors and normal conductors: the Mattis-Bardeen Theory, J. Supercond. **4** (1991) 341-355.

[101] A. M. Gabovich et A. I. Voitenko, Influence of order-parameter nonhomogeneities on low-temperature properties of superconductors, Phys. Rev. B **60** (1999) 7465-7472.

[102] G. Lamura, J.-C. Villégier, A. Gauzzi, J. Le Cochec, J.-Y. Laval, B. Plaçais, N. Hadacek et J. Bok, Granularity-induced gapless superconductivity in NbN films : evidence of thermal phase fluctuations, Phys. Rev. B **65** (2002) 104507.

[103] D. J. Van Harlingen, Phase-sensitive tests of the symmetry of the pairing state in the high temperature superconductors – evidence for $d_{x^2-y^2}$ symmetry, Rev. Mod. Phys. **67** (1995) 515-535.

[104] G. Csànyi, P. B. Littlewood, A. H. Nevidomskyy, C. J. Pickard et B. D. Simons, The role of the interlayer state in the electronic structure of the superconducting graphite intercalated compounds, Nat. Phys. **1** (2005) 42-45.

[105] I. I. Mazin, Intercalated-driven superconductivity in YbC_6 and CaC_6, Phys. Rev. Lett. **95** (2005) 227001.

[106] M. Calandra et F. Mauri, Theoretical explanation of the superconductivity in C_6Ca, Phys. Rev. Lett. **95** (2005) 237002.

[107] F. Marsiglio, J. P. Carbotte et J. Blezius, Dependence of some electromagnetic properties of superconductors on coupling strength, Phys. Rev. B **41** (1990) 6457-6465.

[108] M. Tinkham, Introduction to superconductivity, International series in pure an applied physics, McGraw-Hill Book Company, New-York (1975) 296pp.

[109] A. Erb, E. Walker et R. Flükiger, $BaZrO_3$: the solution for the crucible corrosion problem during the single crystal growth of high-T_c superconductors $REBa_2Cu_3O_{7-\delta}$; RE = Y, Pr, Physica C **245** (1995) 245-251.

[110] G. Lamura, A. Gauzzi, S. M. Kazakov, J. Karpinski et A. Andreone, High-resolution measurements of magnetic penetration depth on $YBa_2Cu_4O_8$ single crystals, J. Phys. Chem. Solids **67** (2006) 447-449.

[111] G. Cifariello, E. Di Gennaro, G. Lamura, A. Andreone, N. Emery, C. Hérold, J.-F. Marêché et P. Lagrange, Microwave losses of bulk CaC_6, Physica C **460-462** (2007) 714-715.

[112] J. S. Kim, R. K. Kremer, L. Boeri et F. S. Razavi, Specific heat of the Ca-intercalated graphite superconductor CaC_6, Phys. Rev. Lett. **96** (2006) 217002.

[113] N. Bergeal, V. Dubost, Y. Noat, W. Sacks, D. Roditchev, N. Emery, C. Hérold, J.-F. Marêché, P. Lagrange et G. Loupias, Scanning tunneling spectroscopy on the novel superconductor CaC_6, Phys. Rev. Lett. **97** (2006) 077003.

[114] A. Gauzzi, S. Takeshima, N. Takeshita, C. Terakura, H. Takagi, N. Emery, C. Hérold, P. Lagrange et G. Loupias, Enhancement of superconductivity and evidence of structural instability in intercalated graphite CaC_6 under high pressure, Phys. Rev. Lett. **98** (2007) 067002.

[115] J. S. Kim, L. Boeri, R. K. Kremer et F. S. Razavi, Effect of pressure on superconducting Ca-intercalated graphite CaC_6, Phys. Rev. B **74** (2006) 214513.

[116] R. P. Smith, T. E. Weller, A. F. Kusmartseva, N. T. Skipper, M. Ellerby et S. S. Saxena, Positive pressure dependence of the superconducting transition temperature in C_6Yb, Physica B **378-380** (2006) 992-993.

[117] R. P. Smith, A. Kusmartseva, Y. T. C. Ko, S. S. Saxena, A. Akrap, L. Forró, M. Laad, T. E. Weller, M. Ellerby et N. T. Skipper, Pressure dependence of the superconducting transition temperature in C_6Yb and C_6Ca, Phys. Rev. B **74** (2006) 024505.

[118] I. I. Mazin, L. Boeri, O. V. Dolgov, A. A. Golubov, G. B. Bachelet, M. Giantomassi et O. K. Andersen, Unresolved problems in superconductivity of CaC_6, Physica C **460-462** (2007) 116-120.

[119] M. Calandra et F. Mauri, Origin of the superconductivity of CaC_6 and of other intercalated graphites, Phys. Stat. Sol. (b) **243** (2006) 3458-3463.

[120] C. Kurter, L. Ozyuzer, D. Mazur, J. F. Zasadzinski, D. Rosenmann, H. Claus, D. G. Hinks et K. E. Gray, Evidence of Strong-Coupled Superconductivity in CaC_6 from Tunneling Spectroscopy, soumise (Cond-Mat/0612581).

[121] L. Zhang, Y. Xie, T. Cui, Y. Li, Z. He, Y. Ma et G. Zou, Pressure-induced enhancement of electron-phonon coupling in superconducting CaC_6 from first principles, Phys. Rev. B **74** (2006) 184519.

[122] C. Janot, Effet Mössbauer et applications à la physique du solide, Pure & Appl. Chem. **48** (1976) 53-64.

[123] E. Kuzmann, S. Nagy et A. Vèrtes, Critical review of analytical applications of Mössbauer spectroscopy illustrated by mineralogical and geological examples, Pure & Appl. Chem. **75** (2003) 801-858.

[124] P. Delcroix, communication privée.

[125] H. Suematsu, K. Ohmatsu et R. Yoshizaki, Magnetic properties of europium-graphite intercalation compounds C_6Eu, Sol. State Com. **38** (1981) 1103-1107.

[126] H. Suematsu, K. Ohmatsu, K. Sugiyama, T. Sakakibara, T. Motokawa et M. Date, High field magnetisation of europium-graphite intercalation compound C_6Eu, Sol. State Com. **40** (1981) 241-243.

[127] S. T. Chen, M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, H. Suematsu, H. Minemoto, K. Ohmatsu et Y. Yoshida, Magnetoresistivity and Monte Carlo studies of magnetic phase transitions in C_6Eu, Phys. Rev. B **34** (1986) 423-430.

[128] H. Suematsu, K. Ohmatsu, T. Sakakibara, M. Date et M. Susuki, Magnetic properties of EuC_6, summary report of special distinguished research project “the study of the graphite intercalation compounds”, edited by S. Tanuma and H. Kamimura (1984) 113-126.

[129] E. du Trémolet de Lacheisserie, Magnétisme : I – Fondements, Ed. Presses Universitaires de Grenoble, (1999) 495pp.

[130] D. Malterre, Théorie des groupes et symétrie : de l’atome au solide. Cours de l’Université Henri Poincaré, 287 pp. (disponible à l’adresse suivante : http://www.emma.inpl-nancy.fr/doc/symétrie04.pdf, consultée le 25/05/07)