



HAL
open science

Matériaux carbonés sp^2/sp^3 intercalés sous pression : le cas du graphite et des clathrates.

N. Rey

► **To cite this version:**

N. Rey. Matériaux carbonés sp^2/sp^3 intercalés sous pression : le cas du graphite et des clathrates.. Matière Condensée [cond-mat]. Université Claude Bernard - Lyon I, 2007. Français. NNT: . tel-00192121v3

HAL Id: tel-00192121

<https://theses.hal.science/tel-00192121v3>

Submitted on 4 Dec 2007

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

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

THÈSE
présentée
devant l'UNIVERSITÉ CLAUDE BERNARD
pour l'obtention
du DIPLÔME DE DOCTORAT

(arrêté du 7 août 2006)

présentée et soutenue publiquement le 29 Octobre 2007

par

M. Nicolas Rey

Matériaux carbonés sp^2/sp^3 intercalés sous pression :
le cas du graphite et des clathrates.

Directeur de thèse :
Alfonso SAN MIGUEL

Jury :	M. Laurent DUCLAUX	Rapporteur
	M. Julien HAINES	Rapporteur
	M. Jean Louis BANTIGNIES	Examineur
	M. Andréa GAUZZI	Examineur
	M. Alfonso MUÑOZ	Examineur
	M. Pierre TOULEMONDE	Examineur
	M. Alfonso SAN MIGUEL	Directeur de thèse

Remerciements

Ce travail a été réalisé au Laboratoire de Physique de la Matière Condensée et Nanostructures (LPMCN) de l'Université Claude Bernard Lyon 1. Je remercie son ancien directeur Monsieur Alain Perez de m'avoir accueilli au sein du laboratoire pour préparer cette thèse.

Je tiens à remercier vivement Andréa Gauzzi de l'Institut de Minéralogie et de Physique des Milieux Condensés (Université Pierre et Marie Curie, Paris), d'avoir accepté de présider le jury de soutenance de cette thèse.

Laurent Duclaux du Laboratoire de Chimie Moléculaire et environnement (Polytech Savoie) et Julien Haines du Laboratoire de Physico-chimie de la Matière Condensée (Montpellier) m'ont fait l'honneur d'examiner cette thèse. Je les remercie de l'intérêt qu'ils ont porté à ce travail, leur approbation constitue une garantie inestimable.

J'exprime mes sincères remerciements à Jean-Louis Bantignies (Laboratoire des Colloïdes, Verres et Nanomatériaux, Montpellier) et à Alfonso Muñoz (Universidad La Laguna, Tenerife), qui ont accepté de participer au jury de soutenance de cette thèse.

Je voudrais remercier tous les membres de l'équipe "Nanomatériaux sous conditions extrêmes" du LPMCN dirigée par Alfonso San Miguel pour m'avoir permis de réaliser ce travail dans une ambiance chaleureuse. Je remercie Alfonso San Miguel et Pierre Toulemonde d'avoir co-encadré cette thèse. Je mesure ma chance d'avoir pu profiter de leurs compétences et de leur enthousiasme communicatif au cours de ces trois années. Je voudrais également témoigner toute ma profonde reconnaissance à Denis Machon et Vittoria Pischedda qui ont participé de façon déterminante à l'encadrement de cette thèse et qui m'ont fait l'honneur de partager leurs connaissances. Je remercie également profondément Sylvie Le Floch et Hervé Feret de m'avoir apporté leurs compétences et sans qui ce travail n'aurait pu être mené à bien. Je n'oublie pas de remercier Roberta Poloni, Christophe Caillier et Alexandre Merlen qui m'ont fait part de leur expérience des études sous pression.

Le travail de cette thèse résulte de différentes collaborations ayant permis l'élaboration des échantillons, les développements techniques, les expériences en *Grands Instruments* et la mise en place des calculs *ab initio*. Je remercie Laurent Duclaux qui a eu la gentillesse de m'avoir initié à l'élaboration des composés alcalins d'intercalation du graphite lors des séjours à Orléans. Sa connaissance pointue de ces systèmes fut d'un enseignement inestimable.

Je remercie très chaleureusement l'équipe *théorie* de l'université de La Laguna : Placida Rodríguez-Hernández, Silvana Radescu, Andrés Mujica et Alfonso Muñoz d'avoir partagé leurs profondes connaissances des calculs *ab initio* et de la physique des solides avec moi. Je leur témoigne toute ma sympathie et toute ma gratitude pour m'avoir si chaleureusement accueilli au sein de leur équipe.

Je suis profondément reconnaissant à Guillaume Morard, Sylvain Petitgirard, Jean-Claude Chervin, Bernard Couzinet et Jean-Paul Itié pour leur contribution aux développements techniques réalisés au cours de cette thèse.

Je remercie également Yann Le Godec pour l'intérêt qu'il a manifesté à l'égard de ce projet, de son investissement et de son infime patience¹.

Merci encore à Gilles Montagnac et Hervé Cardon du Laboratoire des Sciences de la Terre (ENS-Lyon) de nous avoir accueilli lors des expériences de spectroscopie Raman.

Je n'oublie pas de remercier Jean Colombani, Lucienne Jardin, Laurent Joly et Lilian Martinez de m'avoir fait part de leur expérience d'enseignement à l'IUT B de Villeurbanne.

Enfin je souhaite maintenant exprimer mes remerciements à tous ceux qui m'ont permis de passer trois années enrichissantes : la *savoie connection*, la *Pcoast*, les potes de PG Patrick, Mélanie, Ruben, Rudy, Céline, Anne-So, José-Pascual, Briesta, Ethel et Irene.

Je remercie du fond du coeur toute ma famille pour m'avoir soutenu pendant cette période.

¹Notre expérience prévue à ISIS en fin d'année 2006 a finalement été reportée en début d'année 2008...

Table des matières

Introduction	1
1 Matériaux 2D/3D à base de carbone et intercalation	3
1.1 Motivations	4
1.1.1 Contexte scientifique	5
1.1.2 Les clathrates de carbone : des matériaux à fort potentiel	5
1.1.3 Stabilité du clathrate de carbone	9
1.1.4 Clathrates de carbone : une voie de synthèse?	11
1.2 Allotropismes/polymorphismes du carbone	12
1.2.1 Introduction	12
1.2.2 La structure graphite	12
1.2.3 La structure diamant	13
1.2.4 La transition graphite-diamant	16
1.2.5 Autres phases 2D/3D à base de carbone observées	17
1.2.6 Un matériau type cage : la structure clathrate	19
1.2.7 Autres phases 3D de type sp^3 hypothétiques	20
1.3 Intercalation des phases sp^2 et sp^3 à base de carbone	23
1.3.1 Intercalation endohédrique de nano-cages	23
1.3.2 Composés d'intercalation du graphite avec des alcalins	24
1.3.3 Propriétés structurales et supraconductivité	25
1.3.4 Graphite intercalé sous pression	29
1.3.5 Phases super-denses	33
2 Techniques expérimentales	37
2.1 Dispositifs générateurs de pression utilisés	38
2.1.1 La cellule à enclumes de diamant	38
2.1.2 La presse Paris-Edimbourg	39
2.1.3 Mesure de la pression	41
2.2 Caractérisations <i>in situ</i> sous pression	42
2.2.1 Le rayonnement synchrotron	43
2.2.2 Diffraction de rayons X en dispersion angulaire	44
2.2.3 Spectroscopie d'absorption de rayons X	47
2.2.4 Diffraction de neutrons en dispersion angulaire	51
2.2.5 Spectroscopie vibrationnelle	52
2.3 Développements en cellule Paris-Edimbourg	54
2.3.1 Travail en conditions anaérobies	54
2.3.2 Amélioration des cellules Paris-Edimbourg	57

2.3.3	Rendement des joints	59
2.4	Diffraction radiale en CED : premiers tests	61
2.4.1	Intérêt	61
2.4.2	Les joints transparents	62
2.4.3	La cellule panoramique	65
2.4.4	Résultats	65
3	Composés CsC₈ et RbC₈ sous pression	69
3.1	CsC ₈ à pression ambiante	70
3.1.1	La structure à température ambiante	70
3.1.2	Effet de la température : transition ordre-désordre	73
3.1.3	Caractérisation à température ambiante	74
3.1.4	Spectroscopie Raman à température ambiante	76
3.2	CsC ₈ sous pression	78
3.2.1	Rappel des faits jusqu'à ~2 GPa	78
3.2.2	Diffraction : rayons X vs neutrons	78
3.2.3	Une sonde locale : la spectroscopie Raman	86
3.2.4	Une autre sonde locale : l'EXAFS	90
3.2.5	Discussion	95
3.3	RbC ₈ sous pression	97
3.3.1	Introduction	97
3.3.2	Diffraction de rayons X	99
3.3.3	EXAFS au seuil K du Rb	100
3.3.4	Discussion	105
3.4	Conclusions	105
4	Étude <i>ab initio</i> de clathrates de carbone de type I sous pression.	109
4.1	Expériences numériques grâce aux calculs <i>ab initio</i>	110
4.1.1	Principe des calculs <i>ab initio</i>	110
4.1.2	La DFT	112
4.1.3	Equations de Kohn-Sham	113
4.1.4	Fonctionnelle d'échange et corrélation	114
4.2	Techniques de calcul avec les ondes planes	115
4.2.1	Application au solide cristallin	115
4.2.2	Pseudo-Potentiels : méthode PAW	118
4.2.3	Méthode directe : calcul des modes de phonons	118
4.2.4	Détails des calculs	120
4.3	Résultats	121
4.3.1	Structure de Li ₈ C ₄₆	121
4.3.2	Propriétés structurales et thermodynamiques	122
4.3.3	Propriétés électroniques sous pression : C ₄₆ et Li ₈ C ₄₆	128
4.3.4	Propriétés dynamiques de Li ₈ C ₄₆ sous pression	129
4.3.5	Conclusion	131
	Conclusion et Perspectives	133
	Annexes	136

A Synthèse et caractérisation des graphites intercalés	137
A.1 Synthèse des graphites intercalés Rb et Cs	137
A.2 Le cas du lithium	138
B Spectroscopie Raman de LiC_6, LiC_{12} et CsC_{36} sous pression	141
B.1 LiC_6 et LiC_{12}	141
B.2 CsC_{36}	143
B.3 Commentaires	144
C Diffraction HP-HT en CED	147
C.1 CsC_8	147
C.2 LiC_6	148
C.3 Commentaires	150

Introduction

Le carbone est l'élément le plus versatile sur Terre. En tant que système monoatomique, il a la caractéristique de posséder dans des conditions ambiantes plusieurs polymorphes bien connus que sont le graphite, le diamant, les fullerènes et plus récemment les nanotubes. A pression et température ambiantes, la phase la plus stable est le graphite. Le diamant est une phase métastable qui peut être obtenue à partir de conditions de hautes pressions et de hautes températures appliquées au graphite. La particularité du carbone réside dans le caractère d'hybridation de ses liaisons électroniques : de type sp^2 dans le graphite et de type sp^3 dans le diamant par exemple. Les propriétés mécaniques extraordinairement élevées du diamant (dureté, module d'incompressibilité, module d'Young, résistance à la traction notamment) proviennent de ses liaisons covalentes sp^3 courtes et très cohésives. En raison des liaisons de type van der Waals entre les feuillets, le graphite est un matériau très compressible et généralement utilisé comme lubrifiant en mécanique.

La transformation graphite \rightarrow diamant sous haute pression et haute température est un moyen bien connu permettant la conversion des liaisons de type sp^2 vers des liaisons de type sp^3 . Que se passe-t-il si on applique les mêmes conditions thermodynamiques à du graphite dont l'espace inter-feuillets est occupé par une espèce chimique invitée (graphite intercalé) ? Nous nous sommes attachés à répondre à cette question dans le cas de graphite intercalé avec des alcalins (Li, Rb et Cs). La présence d'atomes alcalins pourrait frustrer le mécanisme de conversion graphite \rightarrow diamant et aboutir à la synthèse d'un matériau de type cage avec l'alcalin emprisonné à l'intérieur des cages. Pour l'instant cette structure de type sp^3 appelée clathrate est hypothétique. Néanmoins des calculs *ab initio* ont mis en évidence les fortes potentialités de ce matériau (propriétés mécaniques proches de celles du diamant et possible supraconducteur à haute température).

Nous nous sommes intéressés à la compréhension du comportement de ces graphites intercalés sous pression (0-32 GPa) qui reste méconnu au delà de 1 GPa (seulement des informations jusqu'à environ 1 GPa ont été reportées avant ce travail) ainsi qu'à leur étude comme précurseur dans des expériences de synthèse à haute pression et à haute température. Face à la difficulté de synthétiser le clathrate de carbone, nous avons étudié

sa stabilité et ses propriétés thermodynamiques, structurales et dynamiques afin de déterminer une voie de synthèse.

Le premier chapitre présente plus en détail les motivations de cette thèse et a pour but de présenter les deux systèmes étudiés : le graphite intercalé (de type sp^2) et les clathrates de carbone (de type sp^3). Les dernières parties sont consacrées aux travaux réalisés sur les graphites intercalés à faible pression (~ 1 GPa).

Le chapitre deux décrit les différentes techniques expérimentales utilisées au cours de ce travail ainsi que les développements apportés (optimisation des cellules Paris-Edimbourg et diffraction radiale en cellule à enclumes de diamant). En effet, l'étude de nos échantillons est rendue difficile en raison de leur haute réactivité à l'air. Pour cette raison, ils doivent être manipulés sous atmosphère inerte en boîte à gants et il a donc été nécessaire de développer des dispositifs permettant de travailler dans des conditions inertes avec nos instruments générateurs de pression.

Dans le chapitre trois, l'étude sous pression des composés RbC_8 (0-16.5 GPa) et CsC_8 (0-32 GPa) est présentée. Les résultats obtenus sont discutés dans le cadre d'une approche multiple combinant la diffraction (rayons X et neutrons) et la spectroscopie (d'absorption X et Raman). Plusieurs transitions *structurales* et *électroniques* ont été observées. Nous proposons deux mailles possibles à 2.0 GPa ($C222$) et 4.8 GPa ($Fddd$) pour CsC_8 . Nous discutons également de la compressibilité et de l'effet du transfert de charge sous pression dans RbC_8 et CsC_8 .

Dans le chapitre quatre, nous présentons les résultats obtenus sur les clathrates de carbone C_{46} et Li_8C_{46} par des simulations *ab initio*. Ces calculs montrent que l'énergie de cohésion de Li_8C_{46} est très élevée par rapport à la phase diamant, environ trois fois celle du C_{60} . La pression de transition *diamant* $\rightarrow Li_8C_{46}$ est également très élevée en terme de valeur absolue. Du point de vue de la synthèse, nous discutons la présence d'une barrière énergétique dans le mécanisme réactionnel étudié dans ce chapitre.

L'annexe A décrit le mode de synthèse utilisé pour intercaler le graphite avec des alcalins et la caractérisation de ces composés. L'annexe B rassemble les études de spectroscopie Raman réalisées sur les composés LiC_6 , LiC_{12} et CsC_{36} . L'annexe C présente les expériences de synthèse réalisées en cellule à enclumes de diamant à partir de CsC_8 (19.7 GPa/1800 K) et de LiC_6 (16.4 GPa/1500 K) qui ont abouties à l'observation d'une phase de type diamant cubique dans les deux cas.

Chapitre 1

Matériaux 2D/3D à base de carbone et intercalation

Sommaire

1.1 Motivations	4
1.1.1 Contexte scientifique	5
1.1.2 Les clathrates de carbone : des matériaux à fort potentiel	5
1.1.3 Stabilité du clathrate de carbone	9
1.1.4 Clathrates de carbone : une voie de synthèse?	11
1.2 Allotropismes/polymorphismes du carbone	12
1.2.1 Introduction	12
1.2.2 La structure graphite	12
1.2.3 La structure diamant	13
1.2.4 La transition graphite-diamant	16
1.2.5 Autres phases 2D/3D à base de carbone observées	17
1.2.6 Un matériau type cage : la structure clathrate	19
1.2.7 Autres phases 3D de type sp^3 hypothétiques	20
1.3 Intercalation des phases sp^2 et sp^3 à base de carbone	23
1.3.1 Intercalation endohédrique de nano-cages	23
1.3.2 Composés d'intercalation du graphite avec des alcalins	24
1.3.3 Propriétés structurales et supraconductivité	25
1.3.4 Graphite intercalé sous pression	29
1.3.5 Phases super-denses	33

Ce premier chapitre a pour but d'introduire les motivations de cette thèse puis de présenter les deux familles de matériaux à base de carbone sur lesquelles repose ce travail et enfin leur relation. Ces deux familles de matériaux considérées sont le graphite intercalé avec des alcalins que nous allons étudier dans des conditions de haute pression (système 2D) et un nano-matériau hypothétique, le clathrate de carbone de type I (système 3D) que nous étudierons grâce à des calculs *ab initio*. La possibilité d'une synthèse à hautes pressions et hautes températures d'un matériau tel que le clathrate de carbone à partir

d'un précurseur comme le graphite intercalé constitue le lien qui a motivé cette thèse. La première partie de ce chapitre présente plus en détail les motivations de cette thèse et son évolution suite aux résultats obtenus. La deuxième section présente un aperçu de certaines structures à base de carbone de type sp^2 et sp^3 existantes ou hypothétiques. Enfin dans la dernière partie, nous présentons l'effet de l'intercalation dans le graphite et dans les hypothétiques clathrates de carbone principalement, ainsi que l'effet de la pression sur les systèmes de graphite intercalé avec des alcalins.

1.1 Motivations

La motivation initiale de cette thèse a été la synthèse d'un nouveau matériau de type cage à base de carbone (le clathrate Li_8C_{46}) à fort potentiel technologique. En effet, des calculs ont prédit pour ce matériau des propriétés mécaniques et électroniques extraordinaires.

Une synthèse à haute pression et haute température (HP-HT) de ce nano-matériau a été envisagée à partir d'un précurseur comme le graphite intercalé (GICs pour *Graphite Intercalation Compounds*). La présence des alcalins pourraient frustrer la conversion graphite/diamant sous pression et permettre d'obtenir une nouvelle forme 3D du carbone.

Pour mener à bien l'étude de ces systèmes, rendue complexe à cause de la haute sensibilité à l'air des échantillons, des développements techniques ont été apportés au début de cette thèse. Une motivation supplémentaire de ce travail est le manque d'études sur les GICs alcalins au delà de 1 GPa. La découverte de la supraconductivité dans CaC_6 [1] coïncidant à la fin de la première année de cette thèse a donné un élan supplémentaire à nos études. Face aux difficultés rencontrées pour synthétiser le clathrate de carbone dopé lithium, nous nous sommes concentrés plus particulièrement sur l'étude des graphites intercalés Rb et Cs sous pression en utilisant les alcalins comme sonde locale pour la spectroscopie EXAFS et la diffraction. Parallèlement, une collaboration avec A. Muñoz et P. Rodríguez-Hernández (Université de La Laguna, Espagne) a été initiée afin d'effectuer des calculs *ab initio* sur ces clathrates de carbone pour étudier plus en détail leur stabilité ainsi que leurs éventuelles propriétés et essayer d'obtenir des indications concernant la voie de synthèse appropriée.

Au final, ce travail de thèse présente les résultats obtenus pour des matériaux de type sp^2 (le graphite intercalé) et sp^3 (les clathrates de carbone de type I) à base de carbone sous conditions de pression dans le cadre d'une approche multiple combinant les méthodes expérimentales (spectroscopies EXAFS et Raman, diffraction : rayons X et neutrons) et des expériences numériques (calculs *ab initio*).

1.1.1 Contexte scientifique

La nature purement covalente de ses courtes liaisons est à l'origine des propriétés mécaniques uniques du diamant. Son module d'incompressibilité et son module d'Young sont les plus élevés jamais rencontrés. L'autre aspect remarquable est le fait que le diamant se détache singulièrement des autres matériaux durs comme les céramiques (WC et autres carbures), la famille des nitrures de bore dont c-BN, B₄C ainsi que les ternaires B-C-N ou encore Si₃N₄ en terme d'ordre de grandeur de la dureté [2]. Ce fossé est amené à être comblé par l'émergence des matériaux dits *ultra*-durs. Les enjeux technologiques pour obtenir des matériaux aux caractéristiques mécaniques extraordinaires conduit à la recherche de nouvelles phases au moins aussi dures que le diamant comme le nitrure de carbone C₃N₄ [3]. Dans le prolongement de ce type de réflexions, des nouvelles phase tétraédriques de type *sp*³ du carbone ont été envisagées. Une de ces structures hypothétiques correspondrait à l'analogie de carbone des clathrates de silicium, un matériau résultant de l'assemblage de petites nano-cages partageant leurs faces entre 20 et 28 atomes. L'intérêt des clathrates de silicium découverts dans les années 60 à Bordeaux [4, 5] a ressurgi lorsque la supraconductivité a été découverte au milieu des années 90 dans ces systèmes covalents [6]. L'extrapolation des propriétés supraconductrices et mécaniques des clathrates de silicium à leurs analogues de carbone conduit à des valeurs exceptionnellement élevées, valeurs confirmées par des calculs théoriques motivant ainsi les efforts de recherche sur ce nano-matériau [7] bien que n'ayant pas pu être synthétisé jusqu'à maintenant. Dès les années 90, les potentialités des clathrates de carbone en terme de supraconducteurs à haute T_c ou de matériau à module d'incompressibilité élevé, *i.e* 85% celui du diamant, ont été prédites [8–12].

1.1.2 Les clathrates de carbone : des matériaux à fort potentiel

Ces matériaux types cages offrent une richesse du point de vue de la physique fondamentale. En effet, la découverte de la supraconductivité dans les clathrates de silicium a contribué à la résurgence d'intérêt pour cette classe de matériau. D'autre part, les clathrates du groupe 14 présentent une structure fortement cohésive qui se traduit par une faible compressibilité. Les valeurs du module d'incompressibilité sont faiblement inférieurs à la phase diamant mais leur résistance à la rupture est supérieure à celle du diamant. A cet égard, la pression est un outil puissant pour explorer la supraconductivité, la stabilité et les propriétés mécaniques de ces cages [13]. Basés sur l'extrapolation des propriétés des clathrates de silicium, les calculs pour leurs analogues de carbone confirment des valeurs exceptionnellement élevées de leur module d'incompressibilité ou de leur température critique T_c de supraconductivité. Ces propriétés prometteuses justifient de ce fait la quête des

clathrates de carbone. Il a aussi été montré théoriquement que le clathrate Li_8C_{46} est un système métallique et qu'il pourrait être utilisé dans des dispositifs émetteurs d'électrons grâce à sa faible fonction de travail [14].

Supraconductivité

L'observation de la supraconductivité dans plusieurs formes du carbone est sans doute une des découvertes les plus remarquables de ces dernières années dans ce domaine. La présence de supraconductivité avait déjà été reportée par Hannay *et al* [15] dans les composés d'intercalation du graphite (système de type sp^2) avant de découvrir une valeur élevée de la température critique dans un autre système de graphite intercalé CaC_6 en 2005 [1, 16] ainsi que dans les C_{60} intercalés avec des alcalins ou des alcalino-terreux [17]. La structure diamant très dense rend difficile le dopage mais un diamant fortement dopé au Bore a été synthétisé sous conditions HP-HT (10 GPa, 2500-2800 K) avec une $T_c \approx 4$ K [18]. Les calculs *ab initio* [19–21] ont montré que la métallisation de ce système est produite par l'injection de trous dans les bandes de valence intrinsèques du diamant rappelant ainsi le caractère supraconducteur du composé lamellaire MgB_2 [22]. Dès 1995, Saito et Oshiyama [9] suggèrent la supraconductivité à T_c élevée dans les clathrates de carbone dû à l'extrême rigidité de leur réseau covalent. D'autre part, la densité d'états électronique élevée proche du niveau de Fermi ainsi qu'un fort couplage électron-phonon sont caractéristiques des cages de carbone, ingrédients nécessaires à la supraconductivité. Des températures critiques T_c très supérieures à celle du C_{60} ont été calculées pour différentes tailles de cages : $\text{C}_{36}, \text{C}_{28}$ [23–25]. En plus de l'effet de courbure observé dans les cages C_{20} et C_{28} , Devos et Lannoo [26] ont montré que le nombre d'atomes impliqués dans les états π est inversement proportionnel au couplage électron-phonon. De ces différentes études se dégage le fait que la réduction de la taille des cages conduit à l'augmentation du couplage électron-phonon (figure 1.1). Cependant, l'extrapolation aux clathrates qui résulte de l'assemblage de plusieurs cages est sujet à caution. Dans des travaux récents (2003), deux groupes (G. Benedek *et al*, Université de Milan et X. Blase et D. Connétable, Université de Lyon, LPMCN) ont montré que les clathrates de carbone pourraient représenter une autre forme tétraédrique favorable à un caractère métallique par dopage du lithium. Benedek *et al* se sont intéressés aux propriétés électroniques [27] et au couplage électron-phonon de clathrate hexagonal C_{40} dopé n par du lithium [28]. Ils trouvent une interaction électron-phonon et des fréquences de phonons caractéristiques assez élevées mais la densité d'états au niveau de Fermi pour LiC_{40} et Li_2C_{40} assez faible conduit à des valeurs modérées pour le couplage électron-phonon λ (0.38-0.46 respectivement). Parallèlement à ces travaux, Connétable *et al* [11, 29] montrent que des températures élevées de T_c peuvent être atteintes dans le clathrate de carbone de type I vide C_{46} et trouvent une

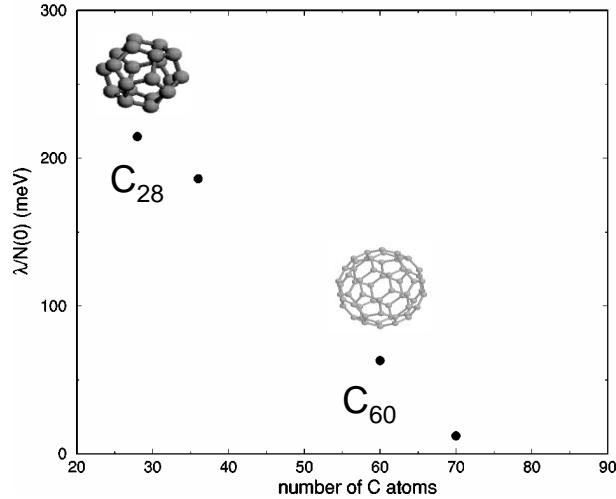


FIG. 1.1 – Potentiel d'interaction électron-phonon en fonction du nombre d'atomes de la cage. La constante de couplage électron-phonon s'écrit $\lambda = N(0)V_{ep}$ où $N(0)$ représente la densité d'états au niveau de Fermi en états/eV, V_{ep} le potentiel d'interaction et λ est sans dimension.

valeur $\lambda \approx 1.4$. Suivant les suggestions de travaux précédents [30] montrant qu'un dopage de type p avec l'iode conduit à un caractère supraconducteur du clathrate de silicium de type I, Zipoli *et al* [31] ont considéré le dopage interstitiel de fluor dans les cages C₃₄ [32], C₄₀ et C₄₆. Seul le clathrate FC₃₄, qui correspond à l'insertion d'un atome de fluor par maille élémentaire au centre de la plus grosse cage (C₂₈), s'avère favorable pour devenir supraconducteur à haute température ($T_c \sim 77$ K).

Propriétés mécaniques

Dans le cas des clathrates de silicium de type I, il a été montré par le biais de calculs *ab initio* que leur module d'incompressibilité peut être augmenté pour atteindre des valeurs équivalentes à celles de la phase diamant de Si notamment pour I₈Si₄₆ [30]. Cependant, leurs analogues de carbone révéleraient des propriétés encore plus étonnantes. Le potentiel des propriétés mécaniques des clathrates de carbone avait déjà été pointé par Nesper *et al* dès 1993 [8]. Par ailleurs, Benedek *et al* [33] ont suggéré que l'analogue carbone de type I au clathrate de silicium Na₂Ba₆Si₄₆ pourrait manifester un module d'incompressibilité supérieur de 15% à celui du diamant¹. Les valeurs du module d'incompressibilité calculées pour les structures hypothétiques C₄₆ se révèlent être plus faibles de 15% environ par rapport à la phase diamant mais indiquant une faible compressibilité.

¹Perottoni et Da Jordana ont cependant trouvé un module d'incompressibilité de 54% de la valeur du diamant qu'ils expliquent par l'augmentation du volume accompagnée de la destruction des liaisons causés par l'insertion du baryum et du sodium dans (Na₂Ba₆)C₄₆ [34].

Les valeurs des modules d'incompressibilités calculées de différents types de clathrates de carbone sont résumées dans le tableau 1.1.

	B_0/HV (GPa)				Expérience
	Zipoli [31]	Perottoni [34]	Blase [12]	Bernasconi [27]	
C_{46}	361	409-425/73	398/83.3		
FC_{34}	349				
FC_{46}	346				
Na_8C_{46}		358-378			
LiC_{40}				358	
Li_7C_{40}				356	
C-2		454-467/95	465/92.7		442 [35]/93.6 [36]

TAB. 1.1 – *Propriétés mécaniques calculées par des méthodes ab initio pour différents clathrates de carbone. B_0 représente le module d'incompressibilité en GPa et HV la dureté Vickers en GPa. Les valeurs théoriques dans le cas du diamant (C-2) sont comparées avec les valeurs expérimentales à titre de référence.*

La dureté est une propriété qui permet directement d'estimer le potentiel des propriétés mécaniques d'un matériau. A partir de l'expression semi-empirique de Clerc pour les matériaux AB type diamant, Perottoni et Da Jordana ont évalué la dureté de C_{46} à 73 GPa (de l'ordre de 80 GPa pour le diamant) [34]. La validité de leur modèle peut être discuté à cause des écarts trouvés avec les valeurs expérimentales de la dureté et du module de cisaillement pour le diamant. Blase *et al* (2004) ont proposé une définition alternative basée sur des considérations de nature topologique ("dureté cristallographique") et de stabilité de phase ("dureté des liaisons chimiques") [12]. Leur étude *ab initio* de la réponse élastique et plastique du clathrate C_{46} montre que bien que possédant un module d'incompressibilité inférieur à celui du diamant (395 GPa contre 465 GPa), cette phase clathrate est plus résistante en compression et en cisaillement que le diamant car elle n'offre pas de plans aussi facilement clivables que les plans (111) du diamant et qu'elle ne montre aucune instabilité sous contrainte par rapport au graphite, contrairement au diamant. Ainsi une augmentation d'au moins de 25% de la résistance maximale à la traction de C_{46} par rapport à la résistance idéale en traction du diamant dans la direction [111] et une augmentation d'un peu plus de 5% de la résistance au cisaillement par rapport aux plan de clivage (111) du diamant ont été mises en évidence. Ceci s'explique par la nature plus isotrope des cages par rapport au diamant conduisant à une valeur moyennée de la résistance plus élevée que celle associée à la plus faible direction [111] du diamant. Néanmoins les deux études [12, 34] montrent que la valeur des constantes élastiques et de dureté du C_{46} sont plus faibles que celles du diamant.

	E_{totale} (eV/atome)	V/V_0^{dia}
Si ₂	0.000	1.00
Si ₄₆	0.069	1.14
C ₂	0.000	1.00
C ₄₆	0.144	1.17

TAB. 1.2 – *Energie de cohésion et rapport du volume atomique (par rapport au diamant C₂) pour les phases diamant et clathrate de type I de Si et C, d’après [37].*

1.1.3 Stabilité du clathrate de carbone

Le carbone est des éléments les plus abondants sur Terre en tant que système monoatomique et il a la caractéristique de posséder dans des conditions ambiantes plusieurs polymorphes bien connus que sont le graphite, le diamant, les fullerènes ou encore les nanotubes. A température et pression ambiantes la phase stable du carbone est le graphite, forme la plus répandue. A contrario le diamant est une phase métastable qui peut être obtenue à partir de conditions de hautes pressions et de hautes températures (HP-HT) appliquées au graphite.

D’autres structures métastables ont été envisagées comme les clathrates. La figure 1.2 représente l’énergie totale en fonction du volume obtenue par calculs *ab initio* de la phase diamant et de deux phases de type clathrate de silicium Si₃₄ et Si₄₆. L’énergie de cohésion des deux structures clathrates Si₃₄ et Si₄₆ se situent seulement à environ 0.1 eV/atome de celle du diamant. Pour comparaison, la figure 1.3 montre le diagramme de phase Energie totale-Volume de différentes structures de types zéolites et de la structure diamant dans le cas du carbone [8]. L’énergie de cohésion calculée pour la structure MEP (melanophlogite), qui correspond à la topologie de la structure C₄₆ analogue à Si₄₆, est de l’ordre de 0.09 eV/atome. Les deux phases clathrates (de type I) Si₄₆ et C₄₆ ont une énergie de cohésion très proche de la structure diamant (~ 0.1 eV/atome) (tableau 1.2) et sont de densité plus faibles contrairement aux phases hautes pressions. En effet, la structure clathrate de Si ou C correspond à une phase légèrement expansée de la structure diamant. Le volume moyen par atome est augmenté de $\sim 18\%$ par rapport à la phase diamant du carbone. Il est donc considérablement plus faible que les formes expansées comme le graphite (153%) et les fullerènes solides (205%) (tableau 1.2).

Du point de vue de la cohésion, le clathrate vide C₄₆ aurait une énergie de liaison relative à la phase diamant moitié moindre [8, 34, 37–40] que celle du C₆₀ (430 meV/atom) [41] ce qui laisse présager la possibilité de le synthétiser. En 2000, Kosyakov et Shestakov [42] soutiennent par le biais de considérations topologiques, la possibilité d’obtenir de nouvelles structures de coordination sp^3 tels les clathrates de carbone, analogues aux clathrates d’hydrates ou de silicium. L’intercalation de petits ions (lithium et béryllium)

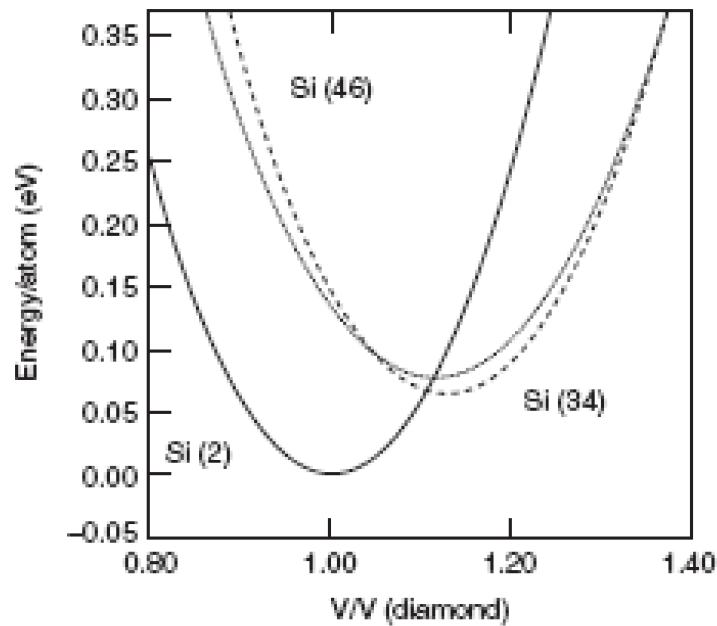


FIG. 1.2 – Diagramme de phase (Energie totale-Volume) calculé pour les structures Si_2 (diamant), Si_{34} et Si_{46} [37]. L'énergie de référence est celle de la phase diamant et le volume est normalisé au volume du diamant.

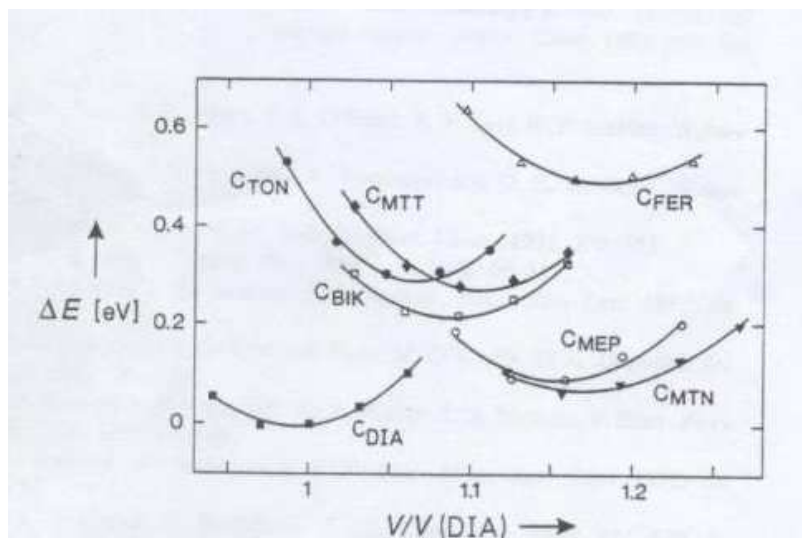


FIG. 1.3 – Diagramme de phase (E-V) calculé de différentes structures à base de carbone de type sp^3 [8]. Ces structures sont décrites dans le cadre des différentes topologies de zéolites. La structure MEP (melanophlogite) correspond à la structure clathrate de type I. L'énergie de référence est celle de la phase diamant et le volume est normalisé au volume du diamant.

dans les interstices de ces clathrates de diamant serait possible et permettrait d'aboutir à un ensemble de propriétés remarquables. Ker *et al* [40] montrent également que les atomes invités Li et Be sont des candidats pour stabiliser les nano-cages de carbone. Perottoni et Da Jornada ont évalué les pressions de transition de C_{46} et de Na_8C_{46} par rapport au diamant dans la limite athermale. Elles correspondent respectivement à environ -37 GPa et -77 GPa [34]. En terme de valeur absolue, ces pressions sont beaucoup plus importantes que dans le cas des clathrates de silicium ou de germanium et reflètent le caractère unique et très fort de liaison covalente du carbone². Ces pressions de transitions négatives traduisent l'expansion du volume des cages. Une autre structure faiblement dense se comporte de façon analogue : les zéolites, qui subissent une expansion irréversible de volume par l'ajout forcé de molécules d'eau dans le réseau. La construction d'un diagramme de phase P-T incluant à la fois des pressions positives et négatives pourrait permettre une meilleure compréhension de la relation entre les phases stables et méta-stables des matériaux mais aussi aboutir à des chemins thermodynamiques permettant la synthèse de nouveaux matériaux [2].

1.1.4 Clathrates de carbone : une voie de synthèse ?

De manière générale l'application des conditions extrêmes de pression et de température constitue une voie prometteuse pour synthétiser de nouveaux matériaux et nano-matériaux [7, 45–50]. Certains clathrates de silicium ne peuvent être synthétisés que par voie HP-HT. Cependant, à ce jour, la synthèse des clathrates de carbone analogue au type I reste inaccessible. Yamanaka *et al* ont essayé d'obtenir des clathrates de carbone par transformation de C_{60} à HP-HT mais sans succès [51].

Dès lors toutes les voies de synthèses restent ouvertes. San Miguel *et al* ont suggéré, par analogie avec la transition graphite-diamant à HP-HT, que la transformation de graphite intercalé avec du lithium sous conditions HP-HT pourrait conduire à la synthèse de clathrates de carbone "endohédrique" avec le lithium pour espèce invitée [10]. Ceci met en avant le rôle important des atomes alcalins qui fonctionneraient comme des "agents dirigeants" en frustrant la synthèse de la phase diamant. Hirai *et al* ont étudié le composé d'intercalation LiC_6 jusqu'à 40 GPa et ont observé la formation d'un diamant hexagonal "endohédriquement" dopé avec les atomes de lithium [52] mais n'ont pas observé une structure type-cage de plus grand paramètre de maille. La pression seule n'est pas suffisante pour parvenir à synthétiser un tel matériau et il s'avère nécessaire de considérer l'autre paramètre thermodynamique qu'est la température.

Pour l'heure, on peut seulement noter la découverte d'une structure de carbone cu-

²Les valeurs pour Si_{46} , Si_{136} et Ge_{46} , respectivement -6 GPa ; -4 GPa et -2.4 GPa [34, 43, 44] également négatives sont caractéristiques des clathrates.

brique transparente à grand paramètre de maille ($\sim 14 \text{ \AA}$) dans un échantillon provenant d'une roche impactée par un météorite [53]. Les conditions extrêmes P-T lors d'impacts de météorites pourraient être responsables de la formation de ce matériau qu'aucun calcul théorique n'avait prédit. De plus, ce matériau, qui n'a jamais été synthétisé par des pressions statiques, s'avère être plus dur au polissage que la *lonsdaléite*³ (également présente dans la roche impactée) et se place ainsi dans la catégorie des matériaux ultra-durs. Néanmoins la synthèse des nanocages C₂₀ [54] par ablation laser (à température ambiante et sous vide) et des nanocages C₃₆ par une méthode de décharge d'arc [55] est une indication que la synthèse des nanocages C₄₆ pourrait être obtenue.

1.2 Allotropismes/polymorphismes du carbone

1.2.1 Introduction

Cette partie présente différentes phases 2D ou 3D du carbone existantes ou hypothétiques. Les structures graphite, diamant ainsi que clathrate sont spécialement détaillées. Les réactions de polymérisation du C₆₀ sont également discutées. La transition graphite-diamant à HP-HT, qui est le mécanisme de référence permettant la transformation des liaisons sp^2 vers des liaisons de type sp^3 , fait l'objet d'un paragraphe. Alors que le graphite est particulièrement utilisé comme produit lubrifiant puisque ses plans sont faiblement maintenus par les forces de van der Waals, le diamant est utilisé comme abrasif à cause de ses extraordinaires propriétés mécaniques (dureté, module d'Young, module d'incompressibilité parmi les plus élevées que l'on puisse trouver) qui lui viennent de sa liaison sp^3 covalente très forte.

De telles propriétés si différentes issues de la même espèce chimique mais agencée dans différentes structures ouvrent la voie à la prospection de nouvelles phases.

1.2.2 La structure graphite

Beaucoup d'applications technologiques sont basées sur ce matériau à la fois très simple et très abondant, pour autant il en demeure pas moins une source de richesse pour la physique fondamentale. En particulier, sa structure sous-jacente élémentaire, le graphène [56], constitue un riche sujet d'étude des propriétés électroniques des systèmes de basse dimensionnalité [57] dont la supraconductivité [58]. Le graphène est l'archétype du matériau bidimensionnel constitué d'une monocouche d'atomes de carbone formant un réseau nid d'abeille compact d'hybridation sp^2 . A partir de cette brique élémentaire, on peut l'enrou-

³La *lonsdaléite* est l'autre désignation du diamant hexagonal que l'on retrouve souvent dans les cratères de météorites.

ler pour former des nanotubes (1D), l'emballer pour former des fullerènes (0D) ou encore l'empiler pour obtenir la structure graphite (3D).

La structure normale du graphite 2H est hexagonale ($a=b=2.46 \text{ \AA}$, $c=6.71 \text{ \AA}$) (Fig. 1.4(a)) mais comme tous les composés lamellaires des polytypes sont possibles. Le graphite rhomboédrique (3C) ($a=b=2.46 \text{ \AA}$, $c=10.04 \text{ \AA}$) est faiblement métastable (Fig. 1.4(b)). Le graphite naturel contient toujours une faible proportion de forme rhomboédrique. Pour définir les séquences d'empilement possible, on définit le vecteur translation Δ . Les plans sont maintenus espacés de $c/2=3.35 \text{ \AA}$ par des liaisons de type van der Waals. Si les plans sont parfaitement superposés les uns sur les autres, c'est à dire si $\Delta=\mathbf{0}$, alors la structure formée serait décrite par l'empilement AAA et correspondrait donc au graphite 1H. La séquence $\Delta+\Delta+\Delta$ conduit à l'empilement ABC du graphite rhomboédrique. Quant au graphite hexagonal d'empilement AB, il est décrit par la séquence $\Delta-\Delta$. La présence de fautes d'empilement provoque des structures désordonnées créant des graphites turbostratiques dont l'ordre le long de l'axe c est détruit.

Graphite HOPG

Le graphite HOPG (*Highly Oriented Pyrolytic Graphite*) est caractérisé par un ensemble de cristallites ayant avec une direction commune bien définie suivant l'axe c mais dont les vecteurs planaires sont orientés aléatoirement dans le plan des couches formant ainsi une poudre bidimensionnelle. La distribution de la mosaïcité suivant l'axe c peut atteindre 0.2° . Ce matériau est obtenu après un traitement hautes températures/hautes pressions.

1.2.3 La structure diamant

Le diamant possède deux polytypes⁴, l'un étant la structure traditionnelle cubique et l'autre étant le diamant hexagonal ou encore appelé lonsdaléite⁵. La figure 1.5 représente ces deux polytypes.

Le diamant cubique (3C) est décrit par la superposition de trois plans de carbone ABC. Les atomes adoptent une conformation bateau [60]. C'est l'équivalent de la structure zincblende si tous les atomes sont identiques. Le diamant hexagonal (2H) est caractérisé par un empilement AB adoptant une conformation éclipsée, structure analogue à la structure wurtzite.

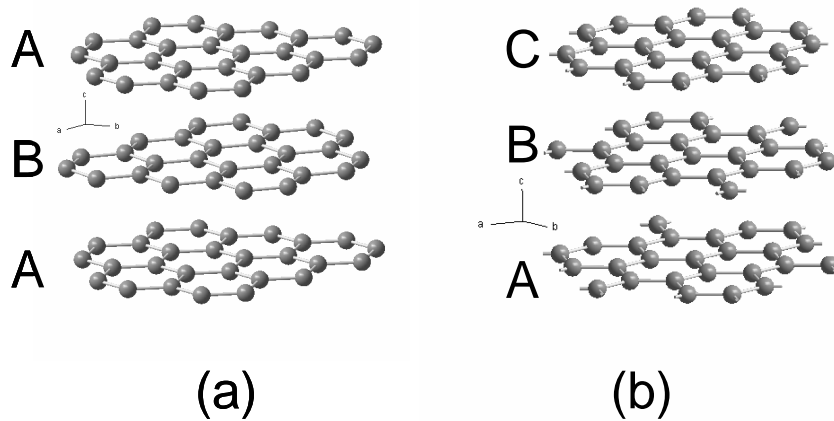


FIG. 1.4 – Polytypes du graphite. Le graphite hexagonal (2H) est constitué d'un empilement de plans AB (a). Le graphite rhomboédrique (3C) est formé de plans ABC (b). La distance C-C intraplanaire vaut 1.42 \AA dans les deux structures.

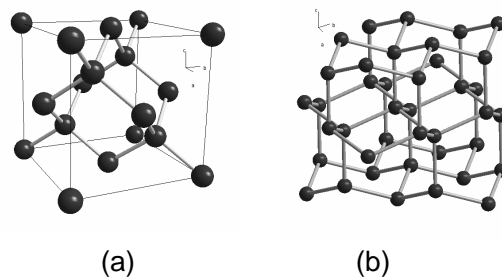


FIG. 1.5 – Polytypisme du diamant ($Z=4$). Diamant cubique (à gauche) et diamant hexagonal (à droite). Les deux structures présentent la même densité (3.51 g/cm^3) ainsi qu'un module d'incompressibilité identique ($\sim 440 \text{ GPa}$). La liaison C-C vaut 1.54 \AA .

Synthèse HP-HT du diamant

La base du diagramme P-T a été établie par Bundy [61] (figure 1.6) comme la transition graphite-diamant, la position du point triple graphite-diamant-liquide ou la courbe de

⁴On rencontre également une autre variété appelée diamant-n [59].

⁵Nom donné en l'honneur de la cristallographe Karen Lonsdale. A l'état naturel le diamant hexagonal est principalement issu de cratère de météorites, le plus connu étant celui de Canyon Diablo.

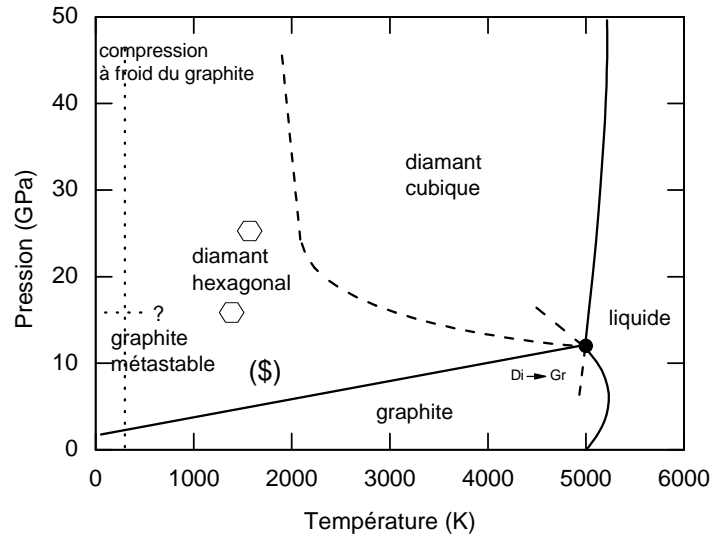


FIG. 1.6 – Diagramme de phase P - T du carbone établi par Bundy. Le symbole \$ représente les conditions de synthèse commerciale du diamant [61].

fusion du graphite. La synthèse directe du diamant par voie HP-HT⁶ a été reportée par Bundy *et al* (1953) en utilisant une presse type Belt (10 GPa-1600 K) [63].

La synthèse du diamant à HP-HT peut être réalisée soit directement à partir des structures sp^2 de carbone (graphite, fullerènes et nanotubes) dans des conditions P - T élevées, soit à l'aide de catalyseurs pour abaisser les conditions thermodynamiques, que constitue la voie industrielle.

D'abord considérons brièvement la synthèse HP-HT "directe", c'est à dire sans catalyseur. Irifune *et al* [65] ont synthétisé du diamant (cubique, hexagonal) dans les conditions 12-15 GPa et 1800-2500 °C. Pour des conditions proches de 20 GPa et 2500 °C environ, l'échantillon récupéré est transparent alors que les autres échantillons sont opaques. La dureté des échantillons transparent est environ 40 % plus grande que celle des diamants opaques. Ces résultats sont confirmés par Sumyia *et al* [64] qui observent la formation du diamant cubique et hexagonal à partir de 15 GPa et 1500 °C (figure 1.7). Il faut atteindre des températures voisines de 2100 °C pour observer uniquement la phase cubique. En 1998, Yusa *et al* étaient déjà parvenus à synthétiser, en cellule à enclumes de diamant (CED), du diamant cubique présentant des défauts à partir de graphite au delà de 11 GPa [66] et en chauffant par un laser CO₂. La température a été estimée aux environs de 3000 K. La phase obtenue est transparente et trempable.

⁶Ne sont référencés que les travaux faisant appel aux techniques de pression statiques. La synthèse du diamant peut également être obtenue par pression dynamique, en utilisant des ondes de choc. Enfin, un mécanisme de synthèse du diamant dans des conditions P - T ambiantes a été proposé via la recombinaison d'états excités [62].

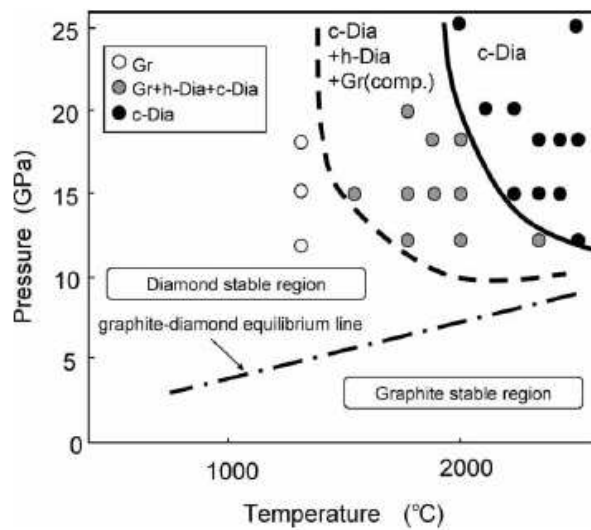


FIG. 1.7 – Synthèse HP-HT directe du diamant (cubique ou hexagonal) à partir de graphite obtenue par Sumiya *et al* [64].

Enfin, le graphite n'est pas exclusivement réservé à la synthèse du diamant. Toujours en dehors des méthodes de déposition en phase vapeur, il est possible de synthétiser des diamants nanocristallins à partir de formes non graphitiques comme les fullerènes, les nanotubes ou encore à partir de charbon actif ou de carbone vitreux [64, 67, 68].

En 2004, Utsumi *et al* [69] ont utilisé un mélange graphite + nickel comme précurseur. Grâce à la diffraction *in situ* en presse multi-enclumes, la formation du diamant est observée à 6 GPa-1400 °C. Solozhenko *et al* en 2002 [70], observent la cinétique de la cristallisation du diamant dans le système Fe-Ni-C et sa formation à 6 GPa-1700 K. Le mélange graphite + nickel permet d'obtenir la germination de la structure diamant aux endroits plus riches en nickel, celui-ci agissant comme un flux. L'utilisation des métaux de transition comme catalyseur permet de réduire la barrière d'activation du diamant aboutissant à sa conversion dans des gammes P-T plus basses [45, 71] et donc permettant une exploitation industrielle.

1.2.4 La transition graphite-diamant

On retrouve souvent dans la littérature que le graphite rhomboédrique se transforme en diamant hexagonal et que le graphite hexagonal se transforme en diamant cubique. Un mécanisme de gaufrage est proposé pour passer d'un graphite de type 1H (qui n'existe pas dans la nature) vers un diamant de type 2H ou d'un graphite rhomboédrique (3R) vers le diamant cubique [72]. D'autre part, le graphite 2H se transforme en graphite 3R sous pression. La transition martensitique se fait en 2 étapes : $2H \rightarrow 3R \rightarrow 3C$. A 14 GPa à

partir de graphite hexagonal, Yagi *et al* ont observé la formation de diamant hexagonal. Cette transformation a également été expliquée par un mécanisme de transition martensitique [73, 74]. En portant du graphite dans des gammes de pression de 15-18 GPa et de températures de 2300-2700 ° C, Sumiya *et al* [75], observent 2 zones distinctes de formation de la structure diamant. Une structure diamant polycristalline homogène obtenue par diffusion et une structure diamant lamellaire issue d'une transition martensitique en deux temps.

Scandolo *et al* [76], en utilisant une approche de dynamique moléculaire pour simuler la transition graphite-diamant (hexagonal/cubique), ont montré qu'un chemin de cette transformation sans contraintes de symétries pourrait avoir lieu par l'intermédiaire d'une phase orthorhombique. Tateyama *et al* ont étudié l'énergie d'activation et les états de transition de la transformation graphite-diamant et trouvent que la formation de diamant cubique est toujours favorisée par rapport au diamant hexagonal. Egalement au moyen d'un calcul de dynamique moléculaire, Zipoli *et al* ont reproduit la transition graphite-diamant en fixant la pression et la température à 15 GPa et 300 ° C respectivement [77]. A la fin de la relaxation, une phase de diamant cubique et une phase de diamant hexagonal sont formées.

Cependant une autre approche existe pour décrire la transition graphite-diamant. Au lieu d'interpréter la transition graphite-diamant en termes de réarrangement accompagné d'une mise en ordre des plans graphitiques, Katzke *et al* proposent de décrire ce mécanisme structural par un procédé de brisure de symétries impliquant la destruction des liaisons de la structure initiale [78]. Les modifications structurales rencontrées dans les polymorphes du carbone peuvent être expliquées par un mécanisme mettant en jeu une transition reconstructive de type displacive. Ces mécanismes sont possibles par l'intermédiaire d'une sous-structure commune de symétrie monoclinique ou orthorhombique. La description du paramètre d'ordre de la transition doit alors rendre compte de la contribution de la transition du graphite hexagonal HG vers la structure rhomboédrique RG ainsi que celle de la structure diamant cubique CD et hexagonale HD à partir du graphite hexagonal et rhomboédrique respectivement. Ce paramètre d'ordre permet d'associer les transitions $HG \rightarrow (HD, CD, RG)$. A partir du graphite hexagonal (ou rhomboédrique), leur modèle permet de décrire tous les allotropes du carbone contrairement aux mécanismes de mise en ordre et de compression qui ne permettent pas d'expliquer la formation de diamant hexagonal.

1.2.5 Autres phases 2D/3D à base de carbone observées

Lors de la compression à température ambiante du graphite une transition apparaît vers 15 GPa [73, 79, 80] qui a été attribuée à la formation de diamant hexagonal. En

2001, W.L. Mao *et al* ont reporté des traces d'indentation sur un des diamants utilisé pour compresser le graphite avec la présence d'hélium comme milieu transmetteur de pression [81]. Grâce à la spectroscopie Raman X, ils ont pu déterminer une conversion sp^2/sp^3 d'environ 50% mise en évidence par le profil des liaisons π et σ vers 17 GPa. La diffraction de rayons X n'a pu aboutir à la détermination de cette phase qui, toutefois, ne peut être du diamant hexagonal compte-tenu de la présence de liaisons sp^2 . De plus cette transition est réversible lorsque la pression est relâchée. Des calculs *ab initio* [82] ont montré que des structures hybrides sp^2/sp^3 intermédiaires entre la structure graphite et la structure diamant pourraient expliquer la phase intermédiaire observée par Mao W.L. *et al*. Ces structures correspondent à une structure nid d'abeille obtenue par gaufrage d'une structure orthorhombique du graphite, elle-même obtenue par glissement des plans de la structure hexagonale du graphite initial. De similaires indentations sur un des diamants de la CED ont été observées lors d'une compression à froid (température ambiante) jusqu'à 100 GPa sur des nanotubes de carbone [83]. Une nouvelle phase a été formée dès 75 GPa ($B_0=447$ GPa). La structure identifiée posséderait une structure hexagonale mais les résultats couplés de la microscopie électronique en transmission ainsi que de la spectroscopie Raman permettent d'exclure la phase du diamant hexagonal. De plus, cette phase est maintenue lors de la décompression ce qui exclut la phase intermédiaire observée par W.L. Mao.

En combinant des calculs de dynamique moléculaire et d'analyse d'éléments finis, Zhang *et al* (2005), ont rendu compte de l'indentation des diamants de la CED lors de la compression à froid de nanographite [84]. Dès 17 GPa, un comportement plus dur en fonction de la contrainte de compression nominale pouvant excéder celle du diamant au niveau de l'interface graphite-tablette des diamants est observé. Au niveau de la zone de contact, les contraintes peuvent atteindre jusqu'à 150 GPa et être responsable de l'apparition d'une fissure en forme d'anneau de profondeur $0.2 \mu\text{m}$.

Cependant, bien qu'il existe une transition commençant à 15 GPa lors de la compression à froid, aucune de phase d'un matériau *ultra*-dur à base de carbone n'a été observée jusqu'à 65 GPa [85].

Dubrovinskaia *et al* sont parvenu à synthétiser en laboratoire une nouvelle forme allotropique du carbone, "les nanorods", à partir de C_{60} à $P=20$ GPa et $T=2200^\circ\text{C}$ en presse multi-enclumes [86]. Cette phase de *ultra*-faible compressibilité ($B_0=491$ GPa contre 442 GPa pour le diamant) est obtenue avec un taux de refroidissement faible (10 K/min). Elle est constituée de "bâtonnets" agrégés (la longueur des cristaux pouvant atteindre $1 \mu\text{m}$ et de largeur 20nm).

La figure 1.8 représente le diagramme de réaction P-T du C_{60} avec les régions de stabilité des phases polymérisées 1D, 2D et 3D. Yamanaka *et al* sont parvenu à synthétiser

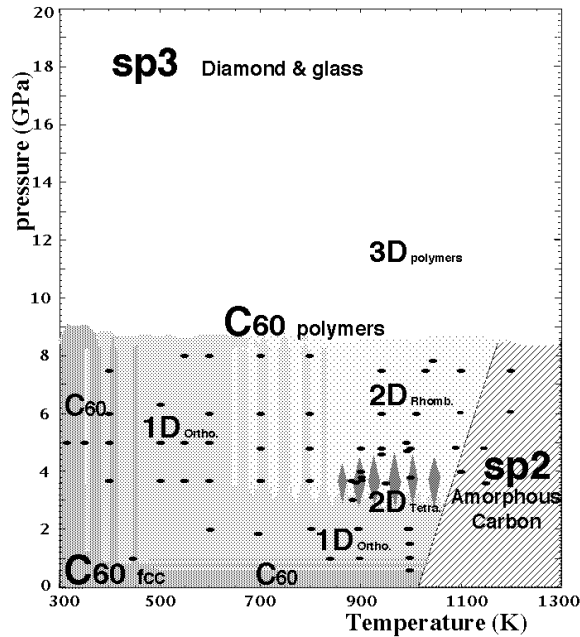


FIG. 1.8 – Diagramme de réaction pression-température du C_{60} , d'après [87].

en presse multi-enclumes de type Kawai un monocristal C_{60} polymérisé 3D à partir de C_{60} polymérisé 2D à 15 GPa et 600°C [88]. Ce C_{60} 3D est formé via une cyclo-addition [3+3] (dans les polymères 2D, les C_{60} sont reliés entre eux par une cyclo-addition [2+2]). Ce nouveau polymère pourrait avoir un caractère métallique (les polymères 2D ne sont pas conducteurs). Enfin, Luo *et al* en 2005 [89] sont parvenus à synthétiser une phase type-cage par choc Laser à partir d'un mélange initial cuivre/graphite (3 :16 en masse). Cette conversion intervient à environ 14 GPa-1000K. La structure se présenterait comme une phase de type cage 3D, un état intermédiaire entre la polymérisation du C_{60} et le "bridging" des plans de graphite.

1.2.6 Un matériau type cage : la structure clathrate

Définition

Un clathrate définit un composé chimique constitué par un complexe d'inclusion formé d'une ou plusieurs molécules hôtes qui emprisonnent une autre molécule. Le chloroforme, CHCl_3 a une fonction anesthésiante en formant des clathrates avec l'eau présente dans le tissu cérébral. Ce composé de type-cage est ainsi un système hôte-invité par excellence où la taille des cages conditionnent la nature de l'espèce invitée. Par exemple, les clathrates hydrates forment des cages de molécules d'eau dans lesquelles est piégé un gaz (O_2 , H_2 , N_2 , CO_2 , CH_4 , H_2S , Ar, Kr ou Xe). On retrouve des dépôts naturels de clathrates de méthane dans les fonds marins et dans les sols des toundras sibérienne et canadienne. La

libération de méthane des cages a été étudiée comme possible cause dans les changements passés ou futurs du climat. En étudiant la décomposition d'une phase Zintl de siliciure de sodium NaSi, Cros *et al* trouvèrent en 1965 une phase cubique de sodium et de silicium isostructurale aux clathrates d'hydrates [4,5]. En 2000, Yamanaka ont réussi à synthétiser par voie HP-HT le clathrate de silicium Ba₈Si₄₆ supraconducteur ($T_c \sim 8$ K) à partir d'un précurseur de la famille des phases Zintl, BaSi₂, et de silicium [90] ouvrant ainsi la voie aux synthèses de clathrates sous conditions extrêmes.

Nomenclature

Il existe essentiellement trois types de structure clathrate. Dans le cadre de cette thèse, nous nous sommes intéressés à l'analogue de type I. La maille cristalline du type I est composée de 46 atomes (ou molécules) et est formée à partir de deux types de cages, une grande et une petite. La petite cage X₂₀ est un dodécaèdre pentagonal (5¹²) et la grande cage X₂₄ est un tétrakaïdécaèdre (5¹²6²) constitué de 12 faces pentagonales et de 2 faces hexagonales. La structure de type I est constituée de l'arrangement de ces deux polyèdres qui partagent leurs faces. La structure du clathrate de silicium de type I est cubique ($Pm\bar{3}n$, $Z=1$) (figure 1.9). De manière générale, ces nano-cages sont basées sur des liaisons tétraédriques sp^3 de la structure hôte à très forte cohésion tandis que les espèces invités sont plus faiblement liées au réseau covalent des nano-cages. La formule stoechiométrique correspondant pour les clathrates de type I est M₈X₄₆ où X=Si, Ge, Sn ou C? (groupe 14) et M un élément de la colonne I (alcalins) ou II (alcalino-terreux). Comme nous l'avons déjà dit, les clathrates de carbone de type I, II ou III demeurent *hypothétiques*.

1.2.7 Autres phases 3D de type sp^3 hypothétiques

Nano-cages C_n (n=6, 16 et 20)

D'autres nano-cages contenant moins d'atomes que la structure clathrate de type I ont également été envisagées. Benedek *et al* [91] ont considéré à partir de la coalescence de la nano-cage C₃₆, le clathrate tétracoordonné de structure hexagonale hex-C₁₆. La structure relaxée à l'équilibre présente un module d'incompressibilité de 319 GPa et une différence d'énergie par rapport à la phase diamant de 547 meV/atome faisant de hex-C₁₆ une structure beaucoup moins stable que C₄₆.

Suite à la découverte par Goresy *et al* [53] de la nouvelle phase cubique à grand paramètre de maille ultra-dure et transparente issue d'un impact de cratère, de nouvelles structures hypothétiques à base de carbone ont été suggérées par Ribeiro *et al* [92]. Plus précisément, deux structures cubiques ont été envisagées : une structure C₆-cfc et une

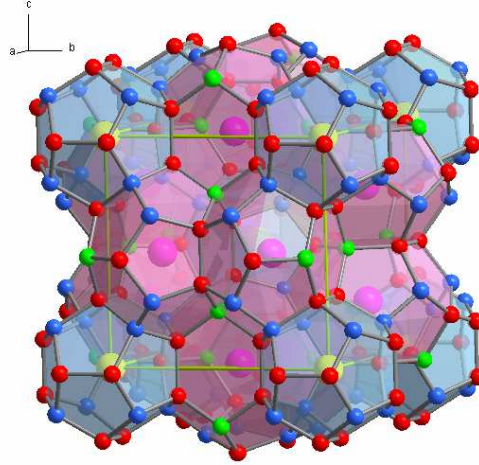


FIG. 1.9 – Clathrate de type I Ba_8Si_{46} ($a=10.328 \text{ \AA}$) [90]. Les atomes de baryum en position $2a$ (notation de Wyckoff) sont au centre des cages Si_{20} (cages en bleu). Les atomes de Ba en position $6d$ sont situés au centre des grandes cages Si_{24} (cages en rose). Chaque atome de Ba est entouré par des atomes de silicium en position $6c$, $16i$ et $24k$ correspondant aux couleurs vert, bleu et rouge respectivement.

structure cubique simple C_{20} -cs contenant respectivement 12 et 20 atomes par maille. Les deux structures cubiques C_6 -cfc et C_{20} -cs sont métastables par rapport au graphite et au diamant, leur enthalpie étant toujours supérieure aux enthalpies du graphite et du diamant. Leur énergie de cohésion est de 460 et 690 meV/atome respectivement par rapport au diamant. Ainsi, Ribeiro *et al* montrent qu'il serait difficile de synthétiser de façon directe sous pression ces deux structures, suggérant même une très grande barrière d'énergie pour une transition à partir du graphite ou du diamant. Néanmoins, ces structures cubiques présenteraient un module d'incompressibilité assez élevé : 352 GPa pour C_6 -cfc et 349 GPa pour C_{20} -cs. Un dopage de C_6 -cfc, qui est semi-conducteur, avec du bore pourrait également présenter des propriétés de supraconductivité proches de celles du diamant dopé au bore.

Plusieurs structures hypothétiques ont été proposées comme polymorphes du carbone. La structure super-cubane BC-8 (appelée encore Si-III) a été proposée par analogie à celle observée pour Si (γ -Si) et Ge. Cette structure BC-8 de coordinence 4 (système adamantin), est présentée sur la figure 1.10. La phase BC-8 se révèle être plus stable que la phase diamant à partir d'environ 1 TPa [93–96], domaine de pression très difficile à atteindre pour l'expérience. Le module d'incompressibilité calculé par Fahy et Louie est de 411 GPa (contre 444 GPa pour le diamant). Il faut noter que d'autres structures candidates ont été proposées toujours par analogie avec les phases du silicium sous pression mais aucune d'elles ne s'est révélée être plus stable que les structures BC-8 ou cubique

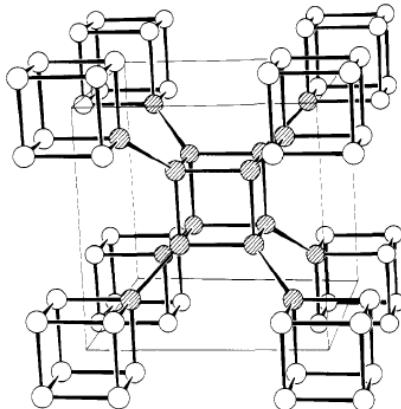


FIG. 1.10 – L’allotrope BC-8 ($Z=4$, $a=4.436 \text{ \AA}$). D’après Johnston et Hoffmann, 1989 [98]. Cette structure est caractérisée par deux types de liaisons avec des angles légèrement déformés par rapport à celui de la structure tétraédrique classique du diamant. Cette phase métastable a une enthalpie à pression nulle par rapport au diamant égale à 640 meV/atome [93]. (le diamant cubique à pression nulle est plus stable que le diamant hexagonal de 30 meV/atome).

simple⁷.

A partir d’un modèle continu, Fayos [99] a proposé d’explorer la transition graphite-diamant. Ce modèle est divisé en plusieurs étapes : modélisation des contractions de la structure graphite accompagnée de changement d’hybridation sp^2 - sp^3 , formation de liaisons entre les atomes ainsi rapprochés et voire destruction de certaines liaisons. Les nouvelles structures obtenues sont relaxées par une approche de mécanique moléculaire. Fayos regroupe ainsi un ensemble de structures 3D hypothétiques intervenant lors de la transition graphite-diamant sous la forme d’un arbre généalogique. Bien qu’il ne s’agisse que de spéculations, les transitions intermédiaires peuvent apporter de nouveaux éléments quant aux phases observées expérimentalement par Mao W.L. *et al* [81]. En effet, parmi les structures calculées, on retrouve un graphite bi-couche formée de liaisons sp^2 - sp^3 dans le rapport 1 :1 et également une phase diamant avec ce même rapport de liaisons. Bon nombre de ces structures hypothétiques dont la structure BC-8, présentent de nombreux sites interstitiels permettant d’accueillir des espèces invitées.

Le tableau 1.3 présente les valeurs du module d’incompressibilité pour différentes phases de carbone pouvant être synthétisées à HP-HT ainsi que des structures hypothétiques dont le module d’incompressibilité est proche du diamant.

⁷La phase cubique simple proposée également comme candidate serait stable à partir de 2.8 TPa [97].

	B_0 (GPa)		Référence
diamant cubique	441	Expérience	McSkimin et Andreatch [35]
diamant hexagonal	441	Exp.	Yagi et al [73]
<i>nanorods</i>	491	Exp.	Dubrovinskaïa et al [86]
phase <i>intermédiaire</i>	446	Exp.	Wang et al [83]
BC-8	411	calcul	Fahy et Louie [93]
C_{46}	398	calcul	Blase [19]

TAB. 1.3 – Module d'incompressibilité B_0 de différentes structures tétra-coordonnées du carbone (existantes ou hypothétiques).

1.3 Intercalation des phases sp^2 et sp^3 à base de carbone

Cette partie traite de l'intercalation dans les systèmes à base de carbone de type sp^2 (graphite) ou sp^3 (nano-cages) qui ont été présentées précédemment. De manière générale, nous allons présenter ici l'effet de l'intercalation sur ces structures carbonées (2D) et (3D). L'intercalation de nano-cages de carbone sera présentée plus succinctement que la description des GICs alcalins, compte-tenu de leur place centrale dans cette thèse. Les propriétés structurales ainsi que la supraconductivité sont abordées ainsi que le résumé des principaux travaux réalisés sur ces composés sous pression.

1.3.1 Intercalation endohédrique de nano-cages

Le cas des clathrates de carbone

Nous avons déjà vu au début de chapitre que l'espace disponible à l'intérieur des cages C_{20} et C_{24} formant le clathrate de carbone de type I C_{46} est suffisant pour pouvoir accueillir des espèces invitées de petite taille comme le lithium et le béryllium [40]. L'intercalation du sodium a été également envisagée mais le clathrate formé Na_8C_{46} se révèle être plus stable que le diamant pour une pression de transition de -77 GPa [34], rendant ainsi sa synthèse très difficile. De manière générale, le dopage de type n ou de type p des clathrates de carbone semi-conducteurs (C_{40} -hex, C_{34} -cfc et C_{46} -cs) a été étudié afin de modifier leurs propriétés électroniques, notamment d'exalter la supraconductivité. Les atomes de bore [27] et les halogènes fluor et iode [31] ont été envisagés dans le cadre du dopage de type p . Contrairement au diamant, le dopage au bore par substitution dans le clathrate de C_{40} ne produit pas de métallisation. En effet, il s'avère que seule l'insertion du fluor et du lithium pourrait conduire à de nouvelles formes tétraédriques du carbone probablement pour devenir supraconductrices à haute température ($T_c \sim 70-90$ K) [11, 28, 31].

Le cas des fullerites C_{28}

En faisant l'analogie entre les cages C_{28} présentant chacune quatre électrons non appariés et les liaisons hybridées de type sp^3 du carbone, Enyashin *et al* [100] ont proposé deux structures hypothétiques semblables au diamant cubique et au diamant hexagonal (lonsdaléite) où les atomes de carbone sont substitués par les nano-cages C_{28} : la structure hyper-diamant et la structure hyper-lonsdaléite. Bien que ces structures soient formées de liaisons de type sp^3 , leur module d'incompressibilité est inférieur d'au moins un ordre de grandeur à celui du diamant. Leurs calculs montrent que l'intercalation endohédrique de Zn ne modifie pas les deux structures tandis que le Ti a des conséquences différentes sur la stabilité des deux structures. Dans les deux cas, l'intercalation conduit à la métallisation des deux structures. L'intercalation exohédrique avec du K conduit au caractère ionique des fullerites avec une conductivité métallique.

1.3.2 Composés d'intercalation du graphite avec des alcalins

Intercalation

L'intercalation est l'insertion réversible d'une espèce étrangère, "l'intercalat", dans un réseau hôte solide. Au cours de cette réaction, les propriétés structurales caractéristiques de la structure hôte sont conservées (feuillets pour le graphite ou sphères pour le C_{60} par exemple). Dans le cas du graphite l'intercalation conduit au gonflement des feuillets. L'espèce intercalée peut également former une polycouche [101]. Les conditions géométriques et stériques limitent la taille de l'espèce invitée.

Le graphite : une structure idéale pour l'intercalation

Tout d'abord le graphite est une structure 2D simple puisque constituée d'un seul type d'atomes. Les "lacunes" de van der Waals entre les plans de graphite sont propices à l'invasion de l'espace inter-planaire par de nombreuses espèces chimiques. Dans le cas du graphite intercalé (figure 1.11), l'hybridation sp^2 est conservée avec une légère augmentation ou diminution des distances C-C intra-planaires avec l'intercalation d'éléments donneurs ou accepteurs respectivement [102], aboutissant à un composé lamellaire ionique. Son caractère amphothère⁸, lui confère à la fois un caractère accepteur et donneur d'électrons. Cette réaction s'accompagne par un transfert de charge. Dans le cadre de cette thèse, nous nous sommes intéressés aux graphites intercalés donnant lieu à des composés binaires avec les atomes alcalins Cs, Rb et Li.

⁸Cette propriété découle du caractère semi-métallique du graphite. Celui-ci est traité comme un semi-conducteur de gap presque nul.

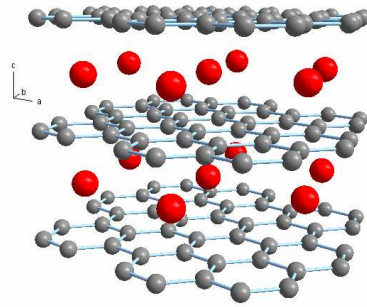


FIG. 1.11 – Exemple de graphite intercalé avec des alcalins : le composé LiC_6 .

1.3.3 Propriétés structurales et supraconductivité

La caractéristique cruciale de ces matériaux réside dans leur structure hautement anisotrope conduisant à une structure de dimensionnalité réduite. Les GICs possèdent un haut degré d'ordre structural. On peut identifier trois principales caractéristiques modulées associées avec la topologie lamellaire de ces composés : les stades, l'empilement entre les couches et le réseau bidimensionnel d'intercalats.

Le phénomène de stade

C'est sans doute la propriété la plus surprenante des GICs car elle est caractérisée par un ordre à longue distance suivant l'axe c de la structure graphitique accommodées par les intercalats. La définition d'un stade se réfère à l'arrangement périodique des couches d'intercalats entre les plans de graphène. Les intercalats occupent les galeries graphitiques de façon périodique suivant l'axe c , donnant ainsi une séquence régulière d'empilement le long de cet axe. Lorsque toutes les galeries sont occupées, on parle alors de stade un. De manière générale, un stade n est défini par n nombre de plans de graphènes séparant les deux plus proches couches d'intercalats. La distance séparant deux couches d'intercalats, appelée période d'identité, reliée à l'index s du stade, est définie de la façon suivante : $I_c = d_s + 3.35 \times (s - 1)$. La distance sandwich d_s représente la distance séparant deux plans de graphène bordant la couche insérée (figure 1.12). Les formules chimiques des différents stades ont été déterminées par Rüdorff et Schulze en 1954 [103] et par Hérold en 1955 [104].

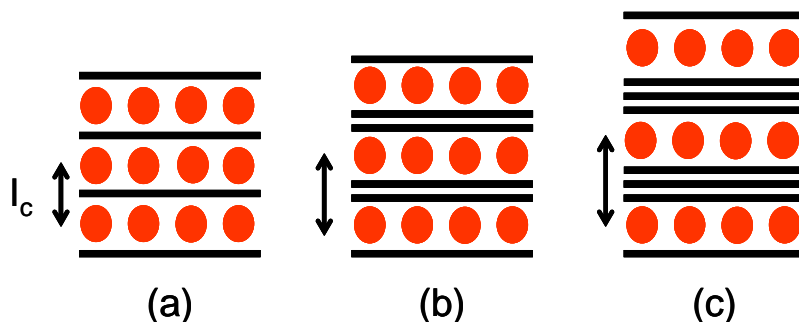


FIG. 1.12 – Trois premiers stades des graphites intercalés : stade 1 (a), stade 2 (b) et stade 3 (c). I_c est la période d'identité suivant l'axe \vec{c} correspondant à la distance séparant deux couches d'intercalats successives.

Modèle des couches plissées : modèle de Daumas et Hérold

On considère qu'un stade s contient de l'intercalat dans tous les intervalles, mais que seulement $1/s$ de la surface est occupée, avec des plissements de feuillet entre domaines. Localement, la séquence est la même que dans le modèle classique. Au cours du passage du stade s au stade $s + 1$, une partie de l'intercalat est expulsé de tous les intervalles [105]. Ces derniers sont donc tous équivalents, seule la surface occupée par l'intercalat change. A l'échelle d'un grain, il est plus réaliste de rendre compte de la présence de fronts inclinés entre domaines.

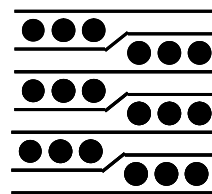


FIG. 1.13 – Modèle des couches plissées de Daumas et Hérold pour un graphite intercalé de stade 2.

Décoration (Arrangement des alcalins)

L'intercalation conduit à un arrangement particulier des atomes invités par rapport au réseau graphitique. La décoration des plans de graphite dépend de la nature des interactions dans le système hôte-invité. Dans les composés alcalins de stade 1, la couche d'intercalats définit une structure bidimensionnelle parfaitement ordonnée (commensurable) par rapport au plan de graphène. Les atomes alcalins sont situés au centre des hexagones de carbone et définissent les superstructures 2D $(2 \times 2)R0^\circ$ ou $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ (figure 1.14). Les stades $n > 1$ donnent lieu généralement à des structures incommensurables. Souvent, l'intercalat peut former un *liquide* 2D à température ambiante qui se solidifie à basse température [106].

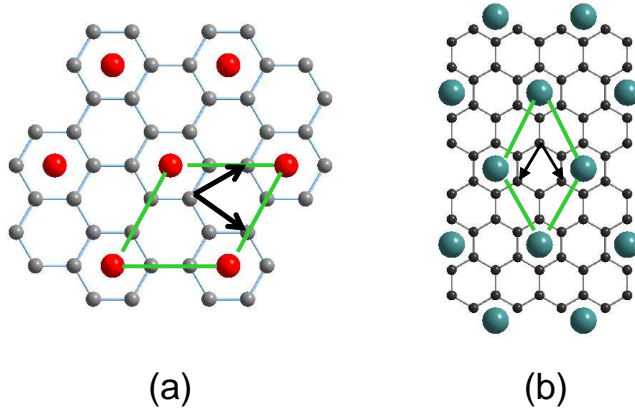


FIG. 1.14 – Les deux types de décorations commensurables au réseau du graphite rencontrées dans les stades 1 de graphite intercalé avec des alcalins : un super-réseau bidimensionnel $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ (a) et un super-réseau $(2 \times 2)R0^\circ$ (b). L'angle $R\theta^\circ$ définit l'orientation du super-réseau par rapport à la maille du graphite. Les flèches noires représentent les vecteurs de la maille élémentaire du graphite.

Corrélations entre intercalats

Il existe quatre positions possibles notées α, β, γ et δ pour pouvoir empiler les couches d'intercalats (figure 1.15). Dans le cas de RbC_8 et de KC_8 la séquence est $\alpha\beta\gamma\delta$ tandis que CsC_8 est constitué d'un empilement $\alpha\beta\gamma$. Le tableau 1.4 montre le type d'empilements, la nature du super-réseau ainsi que la distance I_c pour quelques graphites intercalés de stade 1. On peut remarquer que l'empilement des feuillets de graphite est AAA et non ABA comme dans le graphite hexagonal des composés alcalins dans les stades 1.

composé	séquence	$I_c(\text{Å})$	super-réseau	groupe d'espace
LiC_6	$A\alpha A\alpha \dots$	3.706	$\sqrt{3} \times \sqrt{3}$	$P6/mmm$
KC_8	$A\alpha A\beta A\gamma A\delta$	5.35	2×2	$Fddd$
CaC_6	$A\alpha A\beta A\gamma$	4.524	$\sqrt{3} \times \sqrt{3}$	$R\bar{3}m$
RbC_8	$A\alpha A\beta A\gamma A\delta$	5.618	2×2	$Fddd$
CsC_8	$A\alpha A\beta A\gamma$	5.92	2×2	$P6_22$

TAB. 1.4 – Caractéristiques structurales de certains graphites intercalés avec des donneurs.

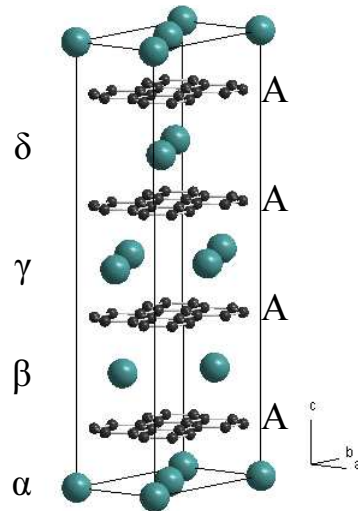


FIG. 1.15 – Empilement de type $\alpha\beta\gamma\delta$ des couches d'intercalats dans le graphite intercalé RbC_8 . Les plans de graphite sont empilés suivant la séquence AA, $\Delta=0$.

Supraconductivité

La réussite de l'intercalation complète du calcium dans le graphite conduisant au composé CaC_6 a relancé l'intérêt pour ces structures [107]. En effet la découverte d'une température critique (T_c) élevée⁹ pour CaC_6 (11.5 K) ainsi que pour YbC_6 (6.5 K) [1,16] a incité de nombreuses études expérimentales et théoriques. La nature de la supraconductivité dans ces deux composés qui pourrait servir de modèle pour d'autres composés est l'objet de controverses. Csányi *et al* proposent un mécanisme d'excitons de paires [108]. A l'opposé Mazin propose un mécanisme électron-phonon soutenu par les vibrations des atomes de Ca [109]. Calandra et Mauri [110] proposent également un mécanisme électron-phonon mais celui-ci fait intervenir à la fois les vibrations des atomes de Ca et de C. Les mesures expérimentales de chaleur spécifique et du gap supraconducteur isotrope [111–113] sont en accord avec un scénario BCS conventionnel par médiation d'un couplage électron-phonon. Néanmoins, les valeurs de l'effet isotopique mesurées pour Ca [114] sont en désaccord avec les calculs théoriques [110]. L'état actuel des travaux sur la supraconductivité dans CaC_6 est reporté par Mazin¹⁰ [117].

⁹Les graphites intercalés ont pour la plupart une T_c inférieure à 1 K.

¹⁰Très récemment, Sanna *et al* ont pu reproduire de façon satisfaisante les données expérimentales dans un modèle de supraconductivité anisotrope pour CaC_6 [115] et par ailleurs, Cubitt *et al* ont montré le caractère anisotrope de la longueur de cohérence dans ce composé [116].

1.3.4 Effet de la pression sur les graphites intercalés avec des alcalins

Les interactions hôtes-invités peuvent être modifiées en fonction de la pression et de la température entraînant ainsi des transitions de phases structurales pouvant aboutir à un changement de stade, un changement des séquences d'empilement ou un changement de l'ordre dans la couche intercalée. Nous proposons ici de relater les phénomènes qui nous paraissent être les plus importants. L'ensemble des travaux sous pression jusqu'en 1984 a été passé en revue par Clarke et Uher [118].

Redéfinition du concept de stade

Afin d'éclaircir ce concept nous pouvons reformuler la définition du stade en tenant compte de la densité d'atomes invités par rapport à une couche de graphite donnée. La séquence d'empilement des couches d'intercalats et d'hôtes peut être définie par un stade n/m , où n et m représentent le nombre de couches hôtes et invités respectivement par unité de répétition. A un stade n/m donné et une densité surfacique d'atomes par rapport à une couche de graphite $1/s$, un graphite intercalé peut être décrit par la stoechiométrie $A_m C_{s \times n}$ où A est un atome alcalin. La plupart des différents stades rencontrés prennent des valeurs entières et par conséquent $m = 1$. Par exemple, le stade 1 des graphites intercalés avec des alcalins lourds ($A=K, Rb$ et Cs) peut alors s'écrire $AC_{8 \times 1}$. Leurs stades supérieurs ($n > 1$) usuellement rencontrés s'écrivent de la manière suivante $AC_{12 \times n}$.

Transition de stades induites sous pression

Les premières expériences de graphite intercalé sous pression ont été reportées par Clarke *et al* [119] dans leur étude de diffraction de rayons X en CED sur le composé KC_{24} (stade 2) en 1980. Dès 0.25 GPa, de nouveaux pics apparaissent et deviennent de plus en plus intenses au détriment de la phase originale (stade 2). A 0.65 GPa, les raies (001) peuvent être indexées comme un stade 3 pur. La transition présente une hystérésis mais est complètement réversible indiquant que la stoechiométrie initiale est préservée. Les atomes de potassium ne sont pas expulsés en dehors de la matrice hôte mais redistribués pour former un stade 3. Les auteurs concluent que l'observation d'une structure inhomogène comme celle décrite dans le modèle de domaines de Daumas et Herold est une conséquence de ce type de transitions. Ce mécanisme implique la présence de dislocations et de glissements des plans de graphite. La transition est décrite par $KC_{12 \times 2} \rightarrow KC_{8 \times 3}$ où la concentration d'alcalins est conservée et requiert une densification locale. Les couches d'alcalins désordonnées (à pression et température ambiante) deviennent ordonnées formant un super-réseau $(2 \times 2)R0^\circ$ sous pression mis en évidence par les réflexions (hk0)

sur l'échantillon monocristallin. La nature de la transition dépend aussi du type de graphite. La coexistence des 2 phases subsiste jusqu'à 1.2 GPa pour le monocristal alors que dans le graphite HOPG cette pression est nettement plus basse (0.65 GPa). Clarke *et al* attribuent cette différence par un taux de dislocations plus élevé dans le graphite HOPG que dans le graphite monocristallin favorisant le glissement des plans de graphite lors de la transition sous pression. Une preuve supplémentaire quant au rôle supposé des dislocations avec l'observation de raies (10l) très larges dans la région de coexistence stade 2/stade 3, indiquant une densité élevée de fautes d'empilement des plans de graphite. Le stade 3 présente un profil plus fin suggérant un empilement ordonné.

Ce travail a été étendu par Wada (1981) pour des stades plus dilués à partir de rubidium et de césium [120]. Son étude systématique des composés de stade 2,3 et 4 pour Rb et Cs montre que les transitions de stade induites sous pression ne sont pas uniquement dévolues à KC_{24} . Dans le composé RbC_{48} ($s = 4$), une séquence de transitions (de 0.5 GPa à 0.75 GPa environ) abruptes aboutissant à la densification d'un super-réseau d'un stade 6 a été observée suivant la réaction : $\text{RbC}_{12 \times 4} \rightarrow \text{RbC}_{8 \times 6}$.

En 1985, Wada *et al* [121] apportent une caractérisation plus détaillée de la structure planaire dans CsC_{24} . A pression et température ambiantes, la couche d'atomes de Cs forme une phase de type *liquide* 2D. Ils mettent en évidence l'existence d'une phase solide 2D orientée d'atomes de Cs sur une surface de monocristal de graphite à partir d'environ 0.8 GPa.

Le graphite intercalé Lithium de stade 2 subit également une transition accompagnée d'un changement de stade et d'une modification de la densité dans le plan sous pression similaires à celles observées pour KC_8 , KC_{24} et RbC_{48} . Le même type de transition est observé à pression nulle et à basse température. Les observations expérimentales couplées à un modèle de champ moyen permettent de décrire les domaines de phases (P,T) de $\text{LiC}_{9 \times 2}$ [122], le stade-2 dilué¹¹. A 0.3 GPa et à température ambiante un mélange stade 2/stade 3 est observé analogue à celui observé dans KC_{24} . Ces phases coexistantes auraient les stoechiométries de $\text{LiC}_{6 \times 2}$ et $\text{LiC}_{6 \times 3}$ respectivement et présumant ainsi d'une structure $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ plutôt que 2×2 .

Stade fractionnaire

Jusqu'à présent, nous avons uniquement discuté de stades entiers ($m = 1$). Les stades fractionnaires ($m > 1$) avec deux couches d'intercalats ou plus par unité de répétition ont été prédits par Safran [123] mais dans une gamme de température/potentiel chimique très faible. Des anomalies de résistivité induites sous pression avaient été observées

¹¹Il existe un autre stade 2 dense noté $\text{LiC}_{6 \times 2}$ qui est ordonné tridimensionnellement avec le super-réseau $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ que le stade 1 LiC_6 .

pour KC_8 à 1.5 GPa [124]. Dans le but d'élucider l'origine de cette anomalie Fuerst *et al* [125] ont entrepris une expérience de diffraction de neutrons sous pression de KC_8 à partir de graphite HOPG (1983). Dans la région 1.5-1.9 GPa les auteurs ont identifié une nouvelle phase qu'ils ont pu indexer par un stade 3/2. La séquence correspondante est $CKCCK CKCCK \dots$. Le stade 3/2 est ensuite remplacé par un stade 2 dès 1.9 GPa. Les deux transitions sont réversibles et peuvent être décrites de la manière suivante : $6KC_{8 \times 1} \rightarrow 4KC_{6 \times 1} + K_2C_{8 \times 3} \rightarrow 4KC_{6 \times 1} + 2KC_{6 \times 2}$. Où $KC_{6 \times 1}$ est un stade 1 super-dense avec un super-réseau $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$, $K_2C_{8 \times 3}$ (s=8) est le stade 3/2 et $KC_{6 \times 2}$ (s=6) est le stade 2 super-dense. L'existence d'un super-réseau $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ a ensuite été confirmé par Bloch *et al* [126] à partir de films photographiques de rayons X en CED (1985) sur un monocristal de KC_8 . Ils observent le super-réseau (2×2) de la phase ambiante jusqu'à 2.9 GPa et qui disparaît complètement au-delà. La superstructure $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$ apparaît dès 1.0 GPa. Ils relèvent également une fréquence très grande d'occurrence des fautes d'empilements.

Autres stades 1 sous pression

Hormis l'observation d'un stade fractionnaire 3/2 pour KC_8 aucune transition n'a été révélée pour les composés RbC_8 , CsC_8 ainsi que pour LiC_6 . RbC_8 et CsC_8 ont été étudiés par Wada [120] en 1981 jusqu'à 1.1 GPa environ. L'ensemble des compressibilités de ses systèmes est regroupé dans le tableau 1.5. Plus récemment, Zhou et Fischer [127] (1996) ont mesuré la compressibilité de l'axe *c* de LiC_6 jusqu'à des pressions de 2.3 GPa et montrent un potentiel inter-couche beaucoup plus anharmonique que celui du graphite. Ils montrent en outre que le paramètre de Grüneisen pour les composés de stade 1 alcalins varie linéairement avec l'inverse de la densité surfacique montrant ainsi que les couches les plus légères ressentent les effets thermiques. En 2003 [128], des calculs *ab initio* ont pu établir la compression anisotrope de LiC_6 en accord avec les résultats expérimentaux de Zhou et Fischer notamment dans le régime à basse pression. Le tableau 1.5 regroupe les valeurs de la compressibilité de différents graphites intercalés obtenues expérimentalement et par calcul *ab initio*. La découverte de la supraconductivité dans CaC_6 avec une température critique T_c élevée a incité à regarder l'effet de la pression sur ce composé. L'augmentation de la T_c sous pression pour YbC_6 et CaC_6 a été observée dans une gamme de pression modérée 0-1.6 GPa [131]. Gauzzi *et al* [132] ont réalisé des mesures de résistivité sur CaC_6 jusqu'à 16 GPa. Ils confirment l'observation de l'augmentation de la T_c de 11.5 K jusqu'à 15.1 K (la plus grande valeur de T_c pour un GICs) jusqu'à 7.5 GPa. La diminution de la T_c à environ 8 GPa indique une transition structurale du premier ordre vers une nouvelle phase. L'instabilité structurale à 7-10 GPa est décrite par une anomalie de phonons et conduit à une nouvelle phase avec une T_c plus faible et

	B_c (GPa)	B_a (GPa)	B_0 (GPa)	Techniques expérimentales
graphite	36.1 ^a			DRX
	35.7	1250	33.8	DRX $P \leq 14$ GPa [80]
	37.0	1580	35.8	DRX $P \leq 20$ GPa [79]
			30.30	LDA PAW [129]
			38.98	LDA US [129]
	40.6	1206	40.8	LDA,EOS [128]
	37.0	874	35.7	GGA,cons. élast. [128]
LiC_6	60.6–86.2 ^a			
	70±1 [127]			diff. neutrons
	70±1 [130]			diff. neutrons
	74.38	1190.15	66.75	LDA,EOS [128]
	60.56	875	56.51	GGA,cons. élast. [128]
KC_8	46±2 ^a			DRX
	47.8 ^a			INS ^b
RbC_8	40±2 [120]			DRX
	44.6 ^a			INS
CsC_8	63±2 [120]			DRX
	57.5 ^a			INS

^aValeurs recueillies dans l'article de revue de Clarke et Uher (1984) [118].

^bInelastic Neutron Scattering

TAB. 1.5 – *Compressibilité des graphites intercalés alcalins de stade 1 et du graphite.*

de mauvaises propriétés métalliques [133]. Le même type de phénomène est observé pour YbC_6 avec une augmentation de la T_c à environ 7 K vers 2 GPa. Dans ce composé, une transition structurale est également observée correspondant aussi à une nouvelle phase supraconductrice de T_c plus basse. La dépendance linéaire et positive de la T_c en fonction de la pression des deux composés laisse suggérer un mécanisme commun aux deux. Cette anomalie de phonon (les fréquences deviennent imaginaires dans les calculs) se traduit par un amollissement de mode au point X de la zone de Brillouin quand les couches sont plus proches. Elle est caractérisée par un plus grand couplage électron-phonon en ce point entre 7-10 GPa [133,134]. Les fréquences correspondant au modes du Ca deviennent négatives. Calandra et Mauri proposent le composé MgC_6 comme bon candidat pour la supraconductivité cependant le composé se révèle énergétiquement instable. Cependant il faut remarquer que outre le désaccord entre les deux calculs théoriques proposées par Calandra et Mauri [133] et Kim [134] en utilisant le même code de calcul¹², les ordres de grandeur de la dépendance de la T_c en fonction de la pression ne s'accordent pas aux valeurs expérimentales. La variation douce de la T_c en fonction de la pression exclue une transition abrupte. Les modèles proposés précédemment ne prennent pas en compte

¹²PWSCF, <http://www.pwscf.org>, code développé par Baroni *et al* [135].

la possibilité d'une transition de phase sous pression comme les transitions de stades. Dernièrement Csányi *et al* [136] ont conduit une recherche extensive de structures à faible enthalpie de CaC_6 sous pression, notamment en prenant en compte le gaufrage de plans de graphite. Une structure de type $Pmma$ ou $Cmmm$ serait plus stable à 18 GPa. La structure $Pmma$ est composée de polygones à 5,6 et 7 segments tandis que la structure $Cmmm$ est composée de polygones à 5 et 8 segments. Les structures bouclées sont moins favorables que la structure initiale où les plans ne sont pas gaufrés jusqu'à 18 GPa.

1.3.5 Phases super-denses

L'application de la pression sur les métaux alcalins permet de réduire le volume des atomes mais également accentue le caractère p ou d des orbitales électroniques par rapport aux états s . Les états p ou d étant plus directionnels que les états s , ils favorisent la formation d'une liaison covalente renforcée. Cette idée est développée par Nalimova, elle implique que l'observation de *clusters* de Li ou de chaîne d'atomes de Cs est la conséquence de ces liaisons covalentes [137]. Sous pression une redistribution de la participation des orbitales s , p et d s'opère. Ces composés ont été étudiés au milieu des années 90 principalement par des chercheurs russes. Les méthodes de synthèses HP-HT ont été appliquées pour la préparation de GICs alcalins super-dense. Il en résulte des densités d'alcalins supérieures aux valeurs maximales obtenues par les méthodes de synthèse traditionnelles. Les composés LiC_2 , MC_4 avec $\text{M}=\text{Rb}, \text{Cs}$ et K et $\text{NaC}_{2.7}$ ont pu être synthétisés par ces techniques. Le composé LiC_2 est le seul composé où tous les sites possibles sont occupés sur un plan de graphite aboutissant à la structure la plus dense qui soit. La majeure partie de ces composés se décomposent ou sont métastables comme CsC_4 dans des conditions ambiantes. Les graphites intercalés à base de Li, Na et Cs deviennent supraconducteurs dans leurs formes super-denses (Tableau 1.6). La T_c de CsC_4 (5 K) est la plus élevée de tous les composés super-denses. Par comparaison la T_c dans KC_8 est de 0.15 K [15]. Le changement brutal de propriétés électroniques dans le cas des alcalins lourds est dû à la participation des électrons d dans la création de nouvelles liaisons. Lorsque la pression est relâchée, LiC_2 se décompose en phases moins denses Li_7C_{24} ou Li_9C_{24} [137]. A pression ambiante après la décompression totale de LiC_2 , la structure commensurable hexagonale $(2\sqrt{3} \times 2\sqrt{3})R30^\circ$ avec $a=18.63 \text{ \AA}$ et $c=11.1 \text{ \AA}$ ($3I_c$) est observée. Elle est formée de *clusters* Li_7 . Bindra *et al* [130] ont montré que LiC_6 et LiC_2 possèdent des similitudes surprenantes : la compressibilité de l'axe c , la période d'identité et la dispersion des phonons longitudinaux acoustiques sont identiques. Ceci a pour importante conséquence que le transfert de charge est identique dans les deux composés, *i.e* un transfert de charge incomplet par les atomes de Li vers les atomes de C. Une étude XPS menée par Morkovich [138] confirme la valeur identique des distances C-C pour les deux graphites

Composé	Conditions	Stabilité	T_c (K)
LiC ₂	>0.8 GPa, 300 ° C 4.0-8.0 GPa, 280 ° C	se décompose lentement en \sim LiC _{3.4}	2.1
CsC ₄	0.2 GPa, 20 ° C	métastable	\sim 6
RbC _{4.5}	2.0-2.5 GPa, 20 ° C	se décompose en RbC _{6.5} en-dessous de 0.2 GPa	1.6
KC ₄	2.0-4.0 GPa, 20 ° C >0.5 GPa, 150 ° C 0.6-1.0 GPa, 160-170 ° C	se décompose rapidement en KC ₈ en dessous de 0.15 GPa	\sim 5

TAB. 1.6 – Conditions de synthèse HP-HT des graphites densifiés avec les alcalins : Li, Rb, Cs et K d'après la référence [140]. La dernière colonne indique la valeur de la température critique de supraconductivité.

intercalés. Ceci va dans la direction qui consisterait à l'image d'une charge supplémentaire de valence des atomes de Li localisée dans la couche de Li de LiC₂. Par ailleurs, il existe un transfert électronique partiel des charges de valence $2s$ vers les orbitales $2p$ du Li induit sous pression. Ces charges localisées permettent de stabiliser les *cluster* Li₇ dans Li₇C₂₄ avec un recouvrement des orbitales $2p$ très directionnelles conduisant à une distance Li-Li de 2.46 Å plus courte de 0.6 Å que dans le cas du lithium métallique. Une étude de spectroscopie Auger sur CsC₄ [139] révèle un transfert de charge moins efficace et va également dans le sens de la création de liaisons covalentes entre les intercalats par le biais de la contribution des orbitales d du Cs. La structure de CsC₄ est orthorhombique avec $a=4.945$ Å, $b=8.565$ Å et $c=23.48$ Å = 4 I_c . Une autre méthode de synthèse a été explorée en utilisant des oxydes dans des conditions normales de pression [101]. Les composés de type MC₄¹³ (M=K, Rb ou Cs) obtenus sont formés de bi-couches alors que les composés MC₄ obtenus par synthèse HP-HT sont mono-couches. L'étude du composé KC₄ bi-couches sous pression suggérerait une transition irréversible vers le composé KC₄ mono-couche. Le tableau 1.6 présente les différentes conditions de synthèse HP-HT pour les composés super-denses à base de lithium, césium, rubidium et potassium.

Cette partie a permis de présenter les motivations de ce travail de thèse ainsi que les deux types de familles étudiées : les composés d'intercalation du graphite avec des alcalins (Cs, Rb et Li) et les hypothétiques clathrates de carbone.

D'une part, les travaux très récents menés sur CaC₆ montrent clairement une instabilité structurale sous pression et d'autre part le manque d'informations au-dessus de 1 GPa

¹³En réalité la stoechiométrie n'est pas exacte car ces composés comportent des traces d'oxygène.

GICs	Transitions structurales et <i>électroniques</i>				
KC ₈	0 GPa réseau 2×2 <i>Fddd</i>	1.5–1.9 GPa stade 3/2 + stade 1 [125]	2 GPa stade 2 + stade 1 [125]	2.9 GPa réseau $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ [126]	P>3 GPa Transition structurale ?
		1.5 GPa : anomalie à la résistivité [124]			
		1–2.9 GPa réseau 2×2 + réseau $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ [126]			
RbC ₈	0–1 GPa [120] réseau 2×2 <i>Fddd</i>	P>1 GPa Transition structurale? 2 GPa : anomalie à la résistivité [124]			
CsC ₈	0–1 GPa [120] réseau 2×2 <i>P6₂22</i>	P>1 GPa Transition structurale? 2 GPa : anomalie à la résistivité [124]			
LiC ₆	0–2.3 GPa [127] réseau $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ <i>P6/mmm</i>	P>2.3 GPa Transition structurale?			
CaC ₆	0 GPa réseau $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ <i>R$\bar{3}$m</i>	7–10 GPa : Instabilité structurale [132,134] Augmentation de la T_c jusqu'à 7.5 GPa Diminution de la T_c de 8 à 16 GPa			

TAB. 1.7 – Résumé des différentes transitions observées sur les graphites intercalés avec *Li, K, Rb, Cs* et *Ca* de stade 1.

pour les GICs alcalins (comme RbC₈ et CsC₈) nous ont encouragé à étudier cette classe de composés (tableau 1.7). Ainsi la pression est un formidable outil pour modifier les propriétés électroniques des graphites intercalés avec l'augmentation de la T_c pour CaC₆ ou pour sonder la nature du transfert de charge avec la formation d'hybridation *s-d* dans le cas des alcalins conduisant ainsi à la formation de nouvelles liaisons. Notamment la formation de ces liaisons pourraient donner de nouveaux nanomatériaux : les clathrates de carbone. La présence des alcalins pouvant frustrer la conversion du graphite en diamant.

Les propriétés exceptionnelles (mécaniques et supraconductivité) de ces matériaux *hypothétiques* justifient leur quête en vue d'applications technologiques prometteuses. Plus de 40 ans après la première synthèse des clathrates de silicium par Cros *et al*, la synthèse de leurs analogues de carbone reste un *challenge*. La découverte d'un clathrate de carbone pourrait aboutir à une nouvelle considération des phases sp^3 du carbone dont pour l'heure seules les structures diamants sont observées. Cependant, la valeur importante et de surcroît négative de la pression de transition avec la phase diamant représente un sérieux obstacle pour synthétiser un tel composé. Une meilleure connaissance de la barrière énergétique diamant-clathrate est nécessaire pour pour déterminer un éventuel chemin

thermodynamique favorable à la synthèse des nano-cages de carbone. Ceci justifie notre choix d'étudier par la suite la stabilité du clathrate Li_8C_{46} de type I .

Enfin, nous faisons remarquer l'importance des calculs pour examiner des systèmes inaccessibles *provisoirement* par l'expérience mais aussi l'intérêt de leur combinaison avec l'expérience pour aboutir à une meilleure compréhension des phénomènes mis en jeu lors des transitions de phase.

Chapitre 2

Techniques expérimentales

Sommaire

2.1	Dispositifs générateurs de pression utilisés	38
2.1.1	La cellule à enclumes de diamant	38
2.1.2	La presse Paris-Edimbourg	39
2.1.3	Mesure de la pression	41
2.2	Caractérisations <i>in situ</i> sous pression	42
2.2.1	Le rayonnement synchrotron	43
2.2.2	Diffraction de rayons X en dispersion angulaire	44
2.2.3	Spectroscopie d'absorption de rayons X	47
2.2.4	Diffraction de neutrons en dispersion angulaire	51
2.2.5	Spectroscopie vibrationnelle	52
2.3	Développements en cellule Paris-Edimbourg	54
2.3.1	Travail en conditions anaérobies	54
2.3.2	Amélioration des cellules Paris-Edimbourg	57
2.3.3	Rendement des joints	59
2.4	Diffraction radiale en CED : premiers tests	61
2.4.1	Intérêt	61
2.4.2	Les joints transparents	62
2.4.3	La cellule panoramique	65
2.4.4	Résultats	65

Dans ce chapitre, nous présentons les dispositifs expérimentaux sous conditions extrêmes que nous avons utilisées au cours de cette thèse. Dans la première partie nous décrivons les outils de hautes pressions que nous avons utilisés. La seconde partie décrit l'ensemble des moyens d'investigation mis en oeuvre (diffraction, spectroscopie d'absorption et spectroscopie Raman). La troisième partie est consacrée aux développements réalisés pendant cette thèse : expériences sous conditions anaérobies et amélioration des cellules Paris-Edimbourg. Enfin, la dernière partie traite d'une technique encore en développement et qui est amenée à devenir importante à l'avenir : la diffraction radiale en cellule à enclumes de diamant.

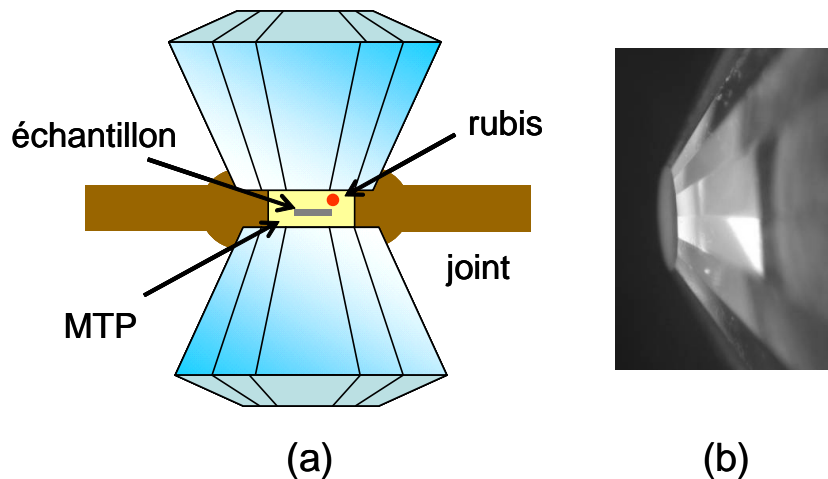


FIG. 2.1 – Illustration d'une cellule à enclumes de diamants. L'échantillon est placé à l'intérieur d'un joint percé (chambre de compression). Afin d'obtenir des conditions quasi-hydrostatiques un milieu transmetteur de pression est utilisé (MTP). Un rubis est également placé afin d'avoir une calibration de la pression.

2.1 Dispositifs générateurs de pression utilisés

De manière générale, tous les dispositifs générateurs de pression sont constitués de deux composants principaux : les enclumes et le joint. L'échantillon est confiné dans le joint qui est comprimé entre deux enclumes. Dans ces dispositifs à enclumes opposées, la force appliquée aux faces arrières des enclumes, sur une surface relativement grande est transmise au volume expérimental entre les enclumes, sur une surface beaucoup plus faible ce qui engendre la démultiplication de pression recherchée. Au cours de cette thèse, nous avons utilisé la cellule à enclumes de diamant et la presse Paris-Edimbourg, dispositifs que l'on peut combiner avec le rayonnement synchrotron.

2.1.1 La cellule à enclumes de diamant

La cellule enclumes de diamant (CED) [141] est le générateur de pression ultime des dispositifs à enclumes opposés car il permet d'atteindre les pressions (statiques) les plus élevées du point de vue expérimental (au delà de 100 GPa). La CED est dite cellule de petit volume en raison du faible volume expérimental pressurisé (de l'ordre de 10^{-3} mm³) (figure 2.1). L'avantage de ce système est sa légèreté et son faible encombrement qui permettent de le manipuler facilement par l'expérimentateur et donc de l'adapter à différentes configurations expérimentales (diffraction, spectroscopies Raman, infra-rouge et Brillouin et spectroscopie X). Le principe de fonctionnement d'une CED est simple : une force uniaxiale est appliquée sur les deux enclumes, entre lesquelles est placé l'échantillon. L'échantillon est ainsi fortement comprimé entre les enclumes. Le rapport de surface

entre la face arrière (la table) et la face avant des diamants (la culasse) où est situé l'échantillon détermine la gamme de pression accessible. L'ordre de grandeur de la culasse varie typiquement entre 200-600 μm (pour des enclumes à pente simple) et le rapport entre la surface de la table et de la culasse peut atteindre un facteur 10 000. L'un des diamants est fixe et l'autre est placé sur un piston coulissant parfaitement guidé. Les CED utilisées au cours de cette thèse sont des cellules à membranes de type Chervin [142] ou Le Toullec [143]. La membrane métallique est vissée du côté du diamant mobile, et en se déformant lorsqu'elle est rempli d'Hélium sous pression, pousse le piston vers le diamant opposé. Le diamant est un matériau extraordinairement dur mais est également une excellente fenêtre optique pour des rayons X d'énergie supérieure à 10 keV et dans la gamme du proche ultra-violet à l'infra-rouge. D'autre part, il est possible d'étudier des matériaux dans des conditions P-T en couplant la CED à un dispositif de chauffage laser. Afin de confiner l'échantillon entre les enclumes on utilise un joint métallique qui permet également de maintenir les contraintes radiales. Le joint, habituellement un matériau comme l'acier ou le rhénium d'épaisseur 200 μm est indenté entre les enclumes à 30-50 μm afin de le durcir. Un trou de diamètre bien inférieur (au moins de moitié) à la culasse des diamants percé à l'aide d'une micro-perceuse à électro-érosion sert de chambre de compression. Afin de maintenir des conditions quasi-hydrostatiques à l'intérieur de la chambre de compression dans laquelle est placée l'échantillon, un milieu transmetteur de pression (MTP) est utilisé.

Choix du Milieu Transmetteur de Pression

Le choix du MTP (solide ou liquide) s'effectue en fonction de la gamme de pression désirée, de la possibilité de chauffer l'échantillon et surtout dans notre cas en fonction de son **inertie chimique** par rapport à l'échantillon. Il ne doit pas s'intercaler dans l'échantillon ni le dégrader par oxydation. Pour cette raison, nous avons choisi l'huile minérale lourde ou NaCl dégazé à chaud comme MTP pour les graphites intercalés avec des alcalins. L'huile présente l'avantage également de protéger l'échantillon efficacement afin d'éviter son oxydation.

En plus des difficultés liées aux expériences en CED (déformation prématurée du joint), tous les chargements doivent être effectués en boîte à gants (figure 2.2).

2.1.2 La presse Paris-Edimbourg

La presse Paris-Edimbourg, ou plus exactement la cellule Paris-Edimbourg, est la plus petite des presses dites à gros volume et la seule presse gros volume optimisée pour les mesures *in situ* en faisceau monochromatique. Les caractéristiques de ces presses sont leur maniabilité (50 kg pour la V4, pour une poussée de 250 tonnes), leur large ouverture

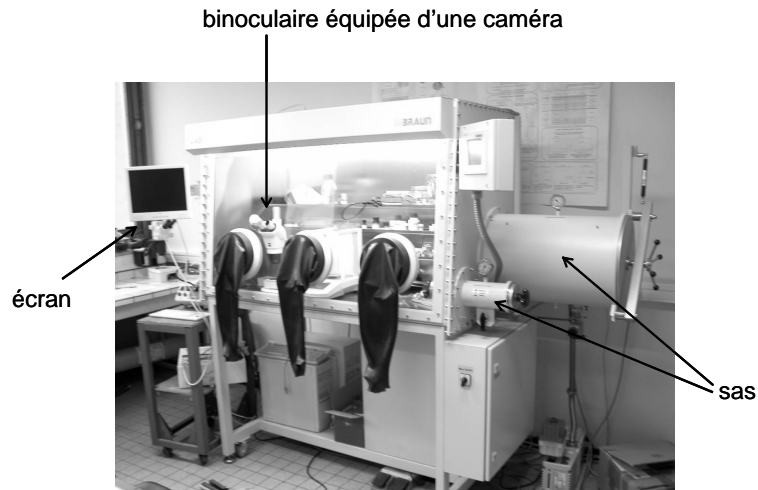


FIG. 2.2 – Boîte à gants MBRAUN installée au laboratoire. Un flux d'argon circule à l'intérieur en permanence. Deux anti-chambres permettent de transférer des objets. Une binoculaire a été placée à l'intérieur et équipée d'une caméra.

angulaire ainsi que leur relatif faible encombrement. Ces avantages permettent une grande flexibilité du système expérimental comme le fait d'utiliser un cryostat pour les mesures à basses températures ou des fentes de Sollers en diffraction de rayons X pour sélectionner le signal diffracté (comme sur la ligne ID27). Cette presse a été créée conjointement au début des années 90 par J.M. Besson, G.Hamel et G.Weil [144] et originalement conçue pour les expériences de diffraction de neutrons puis adaptée aux expériences de diffraction de rayons X [145, 146]. La disponibilité des sources synchrotrons de troisième génération avec des faisceaux X durs intenses permet de minimiser les effets de l'environnement de l'échantillon. De plus, il est possible d'utiliser d'autres techniques complémentaires comme la spectroscopie d'absorption de rayons X. Il existe plus d'une centaine de ces presses que l'on retrouve dans la plupart des synchrotrons et sources de neutrons du monde.

Principe

Une pression hydraulique fait monter un piston qui lui-même pousse un système d'enclumes opposées de type Bridgman en appui sur la culasse (figure 2.3). La force uniaxiale transmise aux enclumes permet de pressuriser le joint placé entre les enclumes et contenant l'échantillon. Le noyau des enclumes est un matériau très dur (céramique WC, diamant fritté ou c-BN fritté) supporté par une frette en acier.

Les joints

Le joint doit transmettre la pression à l'échantillon sans trop s'extruder tout en étant ni trop dur, donc cassant, ni trop mou pour conserver l'ouverture angulaire entre les

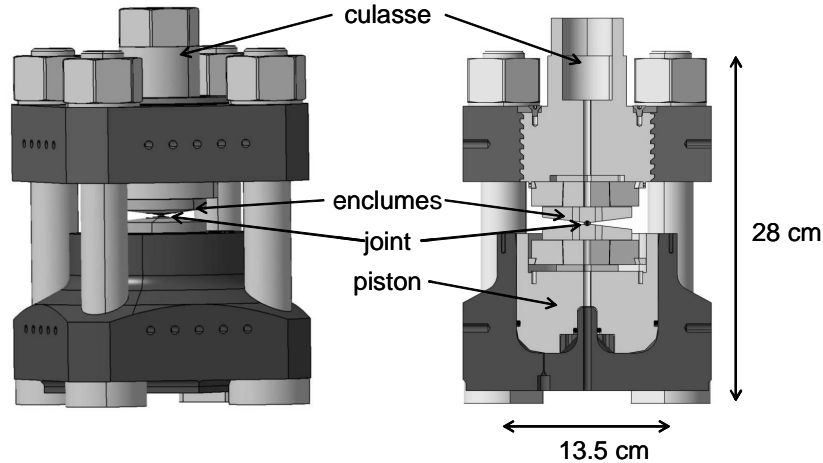


FIG. 2.3 – Illustration d’une presse V_4 gros volume Paris-Edimbourg. Sur la vue en coupe, on peut distinguer l’accès vertical pour le faisceau de neutrons (avec une ouverture dans la culasse).

enclumes et doit être faiblement absorbant par rapport au faisceau incident (neutrons ou photons).

Les joints composites utilisés en diffraction de rayons X ainsi qu’en EXAFS sont en bore époxy de forme bi-conique [146] et donc couplés avec des enclumes dont le profil est quasi-conique. Le bore époxy est un composite isolant thermiquement et donc particulièrement intéressant pour les expériences en température. Ce matériau possède un comportement plastique permettant de limiter le fluage. Le bore époxy est obtenu par un procédé de frittage à chaud et ensuite percé au diamètre désiré. Il existe plusieurs diamètres pour ces joints : 10/3.5, 7/2, 5/1.5 mm (extérieur/intérieur). Nous avons utilisé le montage 5/1.5 mm au cours de cette thèse. La figure 2.4 montre le schéma d’assemblage d’un joint bore époxy. En diffraction de neutrons, il existe deux configurations : soit le faisceau de neutrons arrive par la culasse et le signal diffracté est récupéré à 90° et le joint utilisé est en pyrophyllite (dans le cas des expériences en température) ou soit le faisceau est envoyé dans le plan azimutal des enclumes et passe entièrement à travers le joint qui est en TiZr, matériau transparent pour les neutrons. Nous avons utilisé le deuxième type de montages avec des enclumes en c-BN toroïdales pour un volume expérimental de 69 mm^3 .

2.1.3 Mesure de la pression

En CED, la mesure de la pression la plus répandue est la mesure de fluorescence du rubis ($\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{Cr}^{3+}$) en utilisant comme source d’excitation un laser dans le domaine du visible. Des fragments de rubis ($5\text{-}10 \mu\text{m}$) sont placés dans la chambre de compression en compagnie de l’échantillon et du MTP. L’échelle de pression est déterminée par

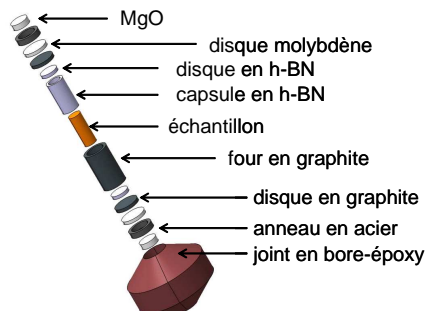


FIG. 2.4 – Vue éclatée de l'assemblage d'un joint en bore époxy pour une expérience HP-HT. L'échantillon peut être placé dans une capsule métallique afin d'éviter la diffusion de certains de ces éléments dans le creuset en h-BN. Le cylindre en graphite sert de four résistif. Ce montage est limité à 10 GPa.

une relation empirique avec le déplacement des deux raies de fluorescence par rapport à leur position à pression ambiante [147]. La résolution du doublet est directement liée aux conditions hydrostatiques dans la chambre de compression. Il est également possible d'utiliser l'équation d'état du milieu transmetteur pour NaCl, LiF, MgO par exemple ou de placer un fin ruban métallique (Au, Re ou W) le cas échéant.

En cellule Paris-Edimbourg, on peut se servir des éléments de l'assemblage du joint (creuset en h-BN ou MgO) comme marqueur de pression mais aussi rajouter un bouchon en NaCl/MgO au-dessus de l'échantillon ou encore insérer un fil métallique (comme calibrant en température) sur une des parois du montage afin de ne pas masquer le signal de l'échantillon.

2.2 Caractérisations *in situ* sous pression

Grâce aux systèmes présentés dans la première partie, les diagrammes de phases des matériaux peuvent être explorés. Mais comment étudier les modifications mises en jeu ? Ceci dépend du volume échantillon accessible et de la nature des presses. Il y a deux voies pour cela. L'une consiste à porter le matériau aux conditions P-T désirées, ensuite de le décompresser en abaissant la température (soit par une trempe soit une rampe) et d'analyser l'échantillon récupéré par des techniques *ex situ*. La voie *ex situ* nécessite un volume échantillon conséquent pour pouvoir analyser le matériau après avoir subi un traitement à hautes pressions et hautes températures pouvant aboutir à une réduction importante du volume initial. Il n'est pas toujours possible de récupérer suffisamment d'échantillon d'une cellule gros volume comme la presse Paris-Edimbourg. L'autre voie consiste à étudier l'échantillon de façon *in situ* et a l'avantage de pouvoir suivre les effets de cinétique en même temps que les paramètres thermodynamiques du matériau. Les

cellules Paris-Edimbourg et les CED présentent chacune des *fenêtres* d'accès pour sonder le matériau sous conditions extrêmes de pressions et de températures. *Nous tenons à rappeler que compte-tenu de la haute sensibilité à l'air et à l'eau de nos échantillons contenant des alcalins, les chargements des cellules de pression ont toujours été effectués à l'intérieur d'une boîte à gants sous atmosphère contrôlée (O_2 , $H_2O < 1$ ppm).* Nous avons exclusivement utilisés des méthodes *in situ*.

2.2.1 Le rayonnement synchrotron

Les progrès apportés par les sources synchrotrons ont eu un impact conséquent en science des hautes pressions [148]. Quelque soit le générateur de pression utilisé, la chambre de pression n'est pas directement accessible par le rayonnement X et celui-ci doit traverser un certain nombre d'éléments (les diamants de la CED ou les pièces du montage en cellule Paris-Edimbourg par exemple) avant de rencontrer l'échantillon. Bien que ces presses possèdent des fenêtres d'accès par l'utilisation de matériaux faiblement absorbants comme les enclumes en diamant fritté ou en nitrure de bore cubique ou de joints en bore époxy l'environnement expérimental est toujours absorbant, c'est pourquoi il est préférable d'utiliser une source synchrotron possédant une grande brillance et un faisceau de rayons X très énergétiques.

Le rayonnement synchrotron

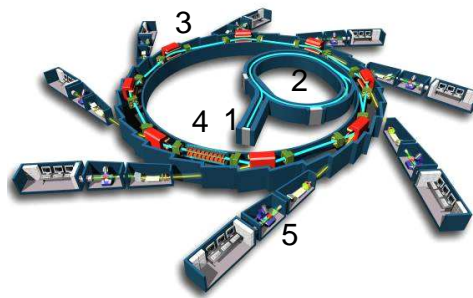


FIG. 2.5 – Illustration d'un synchrotron (d'après <http://www.synchrotron-soleil.fr>). Un faisceau d'électrons émis par un canon à électrons (1) est accéléré dans un accélérateur linéaire (LINAC) puis dirigé vers un deuxième anneau d'accélération (2) (le Booster) qui permet d'atteindre l'énergie de fonctionnement du synchrotron (6.03 GeV pour l'ESRF et 2.4 GeV pour SLS). Les électrons sont ensuite injectés dans l'anneau de stockage. Le rayonnement synchrotron produit dans les aimants de courbure (3) ou les éléments d'insertion (4) est dirigé vers les stations expérimentales (5) au niveau des lignes de lumière. Les lignes de lumière sont constituées d'une cabine optique, d'une cabine expérimentale et d'une cabine de travail.

Le rayonnement synchrotron est un rayonnement électromagnétique émis par des particules chargées circulant à des vitesses relativistes sur une trajectoire non uniforme (circulaire). Dans le cas d'un synchrotron, les particules accélérées sont des électrons et une très large partie du spectre électro-magnétique (de l'infra-rouge lointain aux rayons X) est balayée. Ce rayonnement est caractérisé par un faisceau d'une brillance (petite taille et intensité) très élevée permettant notamment d'exploiter des techniques comme l'EXAFS en spectroscopie d'absorption X. La façon la plus simple de créer un rayonnement synchrotron est d'envoyer les électrons à travers un aimant de courbure. Ainsi un synchrotron n'est pas parfaitement circulaire mais est constitué de plusieurs segments reliés entre eux par un élément de courbure. Afin d'obtenir un rayonnement encore plus intense, les synchrotrons de troisième génération contiennent des éléments d'insertion (aimants) entre les aimants de courbure. Les caractéristiques des synchrotrons de troisième génération (dont l'ESRF) sont reportées dans les références [149, 150]. Les éléments d'insertion génèrent un flux de rayons X de grande brillance. Les éléments d'insertion sont constitués d'une alternance d'aimants permanents positifs et négatifs de type *wiggler* ou *ondulateur* (seule la fréquence d'oscillation du champ magnétique est différente). Chaque fois que les électrons sont déviés, un rayonnement de freinage (Bremsstrahlung) polychromatique est émis (rayonnement synchrotron). Un faisceau monochromatique est obtenu en faisant passer le faisceau X à travers un monochromateur (monocristal taillé ou un double cristal) en Si ou Ge. Sur la ligne ID27 de l'ESRF, le monochromateur est un monocristal taillé Si (111). Ces monochromateurs sont orientés de telle façon que le faisceau incident subisse deux réflexions de Bragg et définissent ainsi la longueur d'onde du faisceau monochromatique sortant. Celui-ci est parallèle au faisceau incident. Il est ensuite collimaté à l'aide de fentes et de miroirs.

2.2.2 Diffraction de rayons X en dispersion angulaire

Principe

La diffraction de rayons X constitue une des techniques analytiques standard de caractérisation des structures couramment employée dans les laboratoires. Cependant la diffraction *in situ* sous pression impose quelques restrictions. Celles-ci tiennent du faible volume échantillon présent dans les cellules de pression ainsi que de l'environnement très absorbant des cellules de pression : transmission et diffusion Compton des diamants lors d'une expérience en CED ou pièces de l'assemblage du joint pour les cellules Paris-Edimbourg. Ainsi les expériences de diffractions de rayons X doivent être réalisées dans une gamme d'énergie élevée (15-50 keV) et donc seules les sources Mo ($\lambda=0.7093 \text{ \AA}$, $E=17.5 \text{ keV}$) de laboratoires sont compatibles. Cependant la faible brillance de ces sources de laboratoire

impose des temps de comptage de plusieurs dizaines d'heures pour avoir un bon rapport signal sur bruit. De ce fait, les sources synchrotrons et plus spécialement celles de troisième génération sont des outils privilégiés car ces grands instruments génèrent un flux de rayons X très élevé et très brillant. Un temps typique d'acquisition pour un diffractogramme est de l'ordre de quelques dizaines de secondes. L'autre avantage des sources synchrotrons est de pouvoir utiliser aussi bien un faisceau polychromatique (*blanc*) que monochromatique.

Un faisceau de rayons X d'incidence θ par rapport aux plans cristallins d'un solide monocristallin ou polycristallin est en condition de diffraction si la loi de Bragg

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

est vérifiée. Dans cette relation, λ est la longueur d'onde du faisceau de rayons X, d_{hkl} représente la distance inter-réticulaire entre deux plans d'indices de Miller h,k,l, et n un entier. L'angle de diffraction formé entre le faisceau incident et le faisceau diffracté est égal à 2θ . Une réflexion de Bragg n'est donc possible que si $\lambda < 2d$, or d est typiquement de l'ordre de quelques Angströms ce qui correspond à la longueur d'onde des rayons X. Il existe deux méthodes pour satisfaire la relation de Bragg :

- Faire varier λ : c'est la diffraction en dispersion d'énergie. dans ce cas on dispose d'un faisceau *blanc* et le signal diffusé est collecté à θ fixe.
- Faire varier θ : c'est la diffraction en dispersion angulaire. λ est fixe et les faisceaux diffractés sont détectés dans une grand plage angulaire.

Dans le cadre de cette thèse toutes les expériences de diffraction on été menées en dispersion angulaire. Dans le cas d'un monocristal cela se traduit par l'observation d'un spot correspondant à un maximum de l'intensité diffractée pour des valeurs discrètes de θ ou de d_{hkl} . Les échantillons que nous avons étudiés sont des poudres (assimilables à une orientation aléatoire de cristallites) et dans ce cas la figure de diffraction résultante consiste à la formation d'anneaux de diffraction. La figure 2.6 illustre la configuration de diffraction en CED employée.

L'analyse complète du diagramme de diffraction (intensité et position des raies) par la méthode d'affinement de Rietveld (citation) permet d'obtenir des données structurales comme les paramètres de maille, le volume de maille mais aussi apporter des informations sur les positions atomiques (positions de Wyckoff), le facteur d'agitation thermique (facteur de Debye-Waller) et l'occupation des sites cristallographiques. Cependant, l'analyse des diagrammes de diffraction obtenus sous pression est éloigné de ce cas de figure idéal et par conséquent on ne peut accéder que rarement à l'ensemble des paramètres énoncés précédemment. En général, si la qualité des données le permet, on procède à un affinement de Le Bail pour extraire l'information. Dans ce modèle seuls les paramètres de

mailles peuvent être obtenus. L'intensité des pics n'est pas calculée à partir positions de Wyckoff mais est ajustée dans la procédure d'affinement et toutes les positions de raies générées par le groupe d'espace du système sont prises en comptes alors que dans un affinement de Rietveld l'intensité des raies est déterminée par les positions de Wyckoff et les facteurs d'occupation des sites atomiques. Le profil des raies est ajusté à l'aide de fonctions pseudo-Voigt (combinaison linéaire d'une fonction gaussienne et d'une fonction lorentzienne).

Remarques importantes :

- Dans les deux modèles d'affinement, il est nécessaire de connaître la symétrie du système, c'est à dire son groupe d'espace. Ceci est d'autant plus délicat lors d'une transition de phase qui implique généralement un changement de symétrie du système.
- La section efficace de diffusion des rayons X est entre autre proportionnelle au numéro atomique Z de l'élément mis en en jeu lors l'interaction rayonnement-matière. La diffraction des éléments lourds comme le Cs ($Z=55$) et le Rb ($Z=37$) est d'autant plus efficace que dans le cas des éléments légers comme Li ($Z=3$) et C ($Z=6$).

Diffraction de rayons X en cellule à enclumes de diamant

La diffraction de rayons X (DRX) à été réalisée sur la ligne ID27 sous la responsabilité de M. Mezouar et W. Crichton de l'ESRF (*European Synchrotron Radiation Facility* à Grenoble en CED. Cette ligne bénéficie d'un flux de photons très important car produite par un élément d'insertion et est parfaitement adaptée aux études sous hautes pressions et hautes températures [151]. Nous avons utilisé des CED de type Le Toullec fournies par le "*sample environment*" de l'ESRF. Compte-tenu de la haute sensibilité des matériaux étudiés, le choix du milieu transmetteur de pression (MTP) est crucial. Celui-ci doit être inerte par rapport à l'échantillon et dans la mesure du possible de doit pas masquer le signal de l'échantillon. Ces deux critères ont été suivis au détriment des conditions quasi hydrostatiques dans le choix du MTP. Nous avons ainsi choisi l'huile minérale lourde que nous avons préalablement dégazé dont la limite d'hydrostaticité est de 1 GPa environ [152]. La mesure de la pression est effectuée par la détection de la fluorescence de petits rubis placés à l'intérieur de la chambre de compression. Le faisceau incident passe dans la CED placée en configuration axiale, le faisceau X passant à travers les diamants et donc parallèle à l'axe de compression. Le signal diffracté correspond à des anneaux de diffraction est enregistré sur une plaque image (ou un détecteur CCD) (figure 2.6). La distance échantillon-détecteur et les angles de distorsions sont corrigés par l'enregistrement d'un calibrant (silicium) au préalable. Les images bi-dimensionnelles enregistrées sur le détecteur sont ensuite intégrées par le programme FIT2D qui permet d'obtenir un dia-

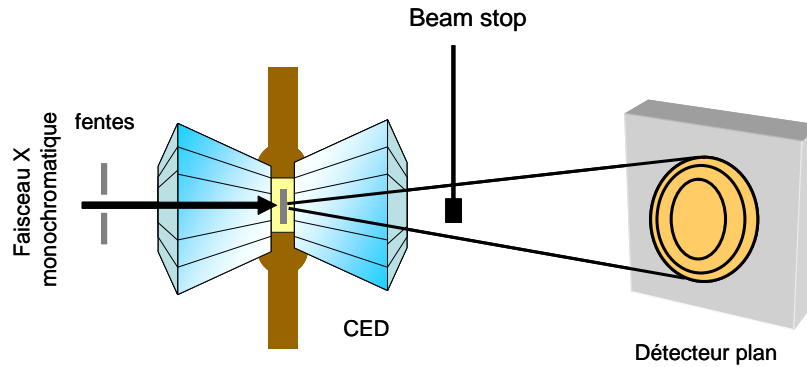


FIG. 2.6 – *Dispositif expérimental employé sur la ligne de lumière ID27.*

gramme d'intensité en fonction de l'angle de diffraction [153]. La petite taille du faisceau (de l'ordre de 5-10 μm) permet de choisir le volume échantillon à sonder et d'éviter de faire diffracter les bords du joint. Le choix de la longueur d'onde est limité par l'ouverture angulaire de la CED et doit permettre d'optimiser le signal de diffraction.

2.2.3 Spectroscopie d'absorption de rayons X

La spectroscopie d'absorption de rayons X (SAX) est une technique qui s'est développée depuis les années 70 avec l'avènement des sources synchrotrons. Cette sonde locale et sélective permet d'avoir accès aux informations électroniques, structurales et même magnétiques. D'autre part, cette spectroscopie sensible à l'ordre local permet d'étudier des matériaux cristallins ou non cristallins (amorphes, liquides). Ces caractéristiques font de la SAX un outil très puissant et complémentaire de la DRX pour les études sous pressions (et températures). Du point de vue expérimental, nous avons utilisé des lignes d'EXAFS (*Extended X-ray Absorption Fine Structure*) classique en transmission. Il est également possible de travailler en fluorescence.

Un spectre d'absorption de rayons X est décomposé principalement trois régions :

- Le seuil qui présente un saut dans le spectre d'absorption.
- La région XANES (*X-ray Absorption Near Edge Structure*) qui s'étend du seuil à environ 50 eV après le seuil. Cette zone contient des informations sur l'énergie du niveau de Fermi, la valence, la densité d'états de l'atome absorbeur, le transfert de charge (théorique) ainsi que des informations structurales. Son interprétation est obtenue le plus souvent à partir de *simulations*.
- La région EXAFS, située après le XANES et qui s'étend sur environ 1000 eV, contient des informations détaillées de l'environnement structural de l'atome absorbeur : distances des liaisons, coordination, pseudo-distribution radiale, géométrie

des liaisons entre autres. Son analyse quantitative est rendue possible avec l'ajustement du signal mesuré.

En transmission, l'épaisseur de l'échantillon doit être optimisée (e_{opt} afin d'avoir un bon rapport signal/bruit. Le contrôle de cette épaisseur de quelques microns au mm s'avère délicat dans les expériences sous pression. En CED, l'épaisseur est seulement contrôlée par l'épaisseur du joint. En cellule Paris-Edimbourg, l'assemblage doit être adapté tout en conservant la symétrie du joint qui contient l'échantillon.

Les mesures EXAFS ont été réalisées à l'ESRF (*European Synchrotron Radiation Facility*, Grenoble) sur la ligne BM29 et à SLS (*Swiss Light Source*, Villigen, Suisse) sur la ligne Lucia.

Formalisme

La SAX rend compte de l'absorption des rayons X en fonction de leur énergie $E = \hbar\omega$. Plus précisément une expérience de SAX consiste à mesurer le coefficient d'absorption $\mu(E) = -d\ln I/dx$ (loi de Beer-Lambert) à partir de la décroissance de l'intensité I des rayons X en fonction de l'épaisseur x d'échantillon traversée. Les trois principales caractéristiques de la fonction d'absorption sont :

- Décroissance de μ à mesure que E croît suivant la loi $\mu \approx \frac{\rho Z^4}{M_A E^3}$ avec ρ la densité, Z le numéro atomique et M_A la masse atomique de l'atome absorbant.
- Sauts discrets d'absorption correspondants aux seuils (dépendent de la configuration des électrons de coeur).
- Oscillations après le seuil : c'est le signal EXAFS. Dans le cas des gaz, μ est monotone.

Phénoménologiquement, le signal EXAFS est défini par $\chi(E) = \frac{\mu(E) - \mu_0(E)}{\mu_0}$ où $\mu_0(E)$ est l'absorption de l'atome isolé. Les transitions impliquées dans le processus d'absorption des rayons X se font des états profonds de coeur vers un continuum d'états au dessus du niveau de Fermi. La probabilité de ces transitions est décrite règle d'or de Fermi. Pour que ces transitions soient possibles, il faut que l'état final soit inoccupé et qu'elles soient permises par les règles de sélection de l'opérateur dipolaire électrique. Les seuils K, L₁, L₂, L₃ correspondent aux transitions d'un niveau électronique de coeur 1s, 2s, 2p, ... vers un état vide situé juste au-dessus du niveau de Fermi. L'énergie du seuil E_0 est une signature unique des espèces atomiques (sélectivité chimique). A basse énergie ($E < E_0$), la transition d'un électron du niveau de coeur n'est pas possible, le coefficient d'absorption décroît de façon monotone. Lorsque $E > E_0$, un photo-électron est éjecté du coeur vers un continuum avec une énergie cinétique E_c et un vecteur d'onde $k = 2m^2/\hbar\sqrt{E - E_0}$ associés. Le photo-électron éjecté peut donc être diffusé par les atomes voisins de l'atome absorbeur. Les interférences (constructives ou destructives) entre les fonctions d'onde sortante rétro-

diffusées sont à l'origine des oscillations EXAFS. Plusieurs chemins de diffusion participent à ces interférences : les chemins de diffusion simple (1 seule diffusion) et les chemins de diffusion multiple (plusieurs diffusions impliquant 1 ou plusieurs diffusions impliquant 1 ou plusieurs atomes). Lorsque E_c est faible : le libre parcours moyen λ_{lpm} du photo-électron est important ($5 < \lambda_{lpm} < 30 \text{ \AA}$) et les chemins de diffusion multiple sont favorisés (XANES). Lorsque E_c est importante : λ_{lpm} devient faible et les chemins de diffusion simple sont privilégiés (EXAFS).

Du point de vue théorique, le signal EXAFS $\chi(k)$ peut être décrit par une approche de type diffusion simple ou de diffusion multiple. Dans le cadre du formalisme semi-classique et dans le cas de la diffusion simple, le signal EXAFS s'écrit de la manière suivante (pour les seuils K) :

$$\chi(k) = \sum_j \chi_j(k) = \sum_j S_0^2 N_j f_j(k) \frac{e^{-2R_j/\lambda(k)}}{kR_j^2} e^{-2k^2\sigma_j^2} \sin(2kR_j + \phi_j(k))$$

Où j porte sur le nombre de chemins de DS possibles, S_0^2 (≤ 1) décrit les interactions multi-électroniques, N_j le nombre d'atomes voisins situés à la distance R_j de l'atome absorbeur (égal au nombre de coordinence dans ce cas), $f_j(k)$ amplitude de rétro-diffusion, $\lambda(k)$ le libre parcours moyen du photo-électron, σ_j^2 décrit l'agitation thermique ou le désordre (statique ou dynamique) est appelé pseudo facteur de Debye-Waller et $\phi_j(k)$ est le déphasage subi par le photo-électron (comprend la contribution du déphasage créée par l'interaction coulombienne pour l'atome absorbeur et rétro-diffusé). Cette équation permet d'obtenir des informations sur les paramètres structuraux : R_j , N_j et σ_j^2 . A cause du terme en $\lambda(k)$ et de la dépendance en R^{-2} , l'EXAFS est une sonde locale. L'amplitude du signal sera d'autant plus faible que les couches de coordination seront éloignées et spatialement incohérentes.

Analyse des données

Nous décrivons ici la méthode utilisée dans cette thèse. D'autres sont évidemment possibles à l'aide de formalismes et codes de calcul ou ajustements différents. L'extraction des paramètres structuraux est possible grâce à la détermination de l'amplitude de rétro-diffusion $f(k)$ et du déphasage $\phi(k)$ à l'aide du code *ab initio* FEFF 8.0. Ce code développé par J. Rehr, B. Ravel et A. Ankudinov notamment [154] utilise une fonction d'échange de type Heidin-Ludqvist. Les potentiels utilisés sont des potentiels de Muffin-tin. Au préalable, il faut extraire le signal EXAFS expérimental en ajustant la courbe avec une fonction type *spline* (cubique) avec le programme AUTOBK [155]. Le signal est ensuite ajusté avec le programme FEFFIT [156] qui permet de travailler avec différents chemins. Pour chaque chemin, les paramètres structuraux sont ajustés.

Les fonctions $f(k)$ et $\phi(k)$ sont calculées à partir d'un modèle structural : il est donc nécessaire d'avoir une bonne description de la structure initiale. Il est commode de pondérer le signal $\chi(k)$ par des puissances de k pour faire d'avantage ressortir la contribution EXAFS à grand k . L'analyse de Fourier du terme $k^n \chi(k)$ permet de filtrer les contributions des couches de coordination. Les ajustements peuvent être effectués dans l'espace réel ou l'espace des k en passant par une transformée de Fourier inverse.

Les recommandations ainsi que les différents programmes permettant le traitement de l'EXAFS sont discutés sur le site <http://www.exafs.org>.

Nous avons eu accès à deux types de lignes de lumière pour mener nos expériences d'EXAFS en mode classique : sur la ligne BM29 (aimant de courbure) de l'ESRF et la ligne Lucia de SLS. Les expériences de SAX dépendent des seuils étudiés (K ou L principalement) mais en général sous pression, seuls les seuils des éléments lourds sont atteignables.

Expérience d'EXAFS sous pression sur la ligne BM29 à l'ESRF

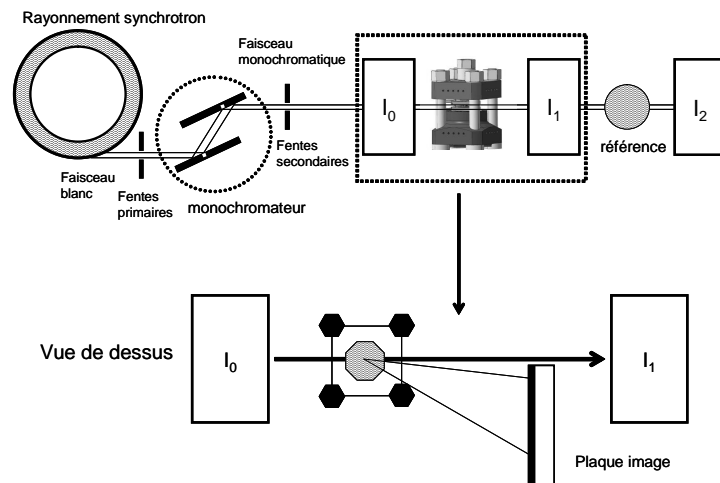


FIG. 2.7 – *Dispositif expérimental utilisé sur la ligne de lumière BM29.*

La ligne BM29 permet de coupler l'analyse EXAFS à la diffraction *in situ* de rayons X [157] (figure 2.7). Nous avons travaillé au seuil K du Rb (35 KeV) en presse Paris-Edimbourg. La gamme d'énergie du faisceau X est balayée en faisant tourner le double cristal de Si. Les chambres de ionisation permettent de calculer le nombre de photons incidents I_0 et transmis I_1 . Le signal observé est simplement : $\mu(E)x = \ln I_0/I_1$. L'épaisseur x de l'échantillon est optimisée afin d'obtenir un saut (normalisé) d'absorption de l'ordre de 1-1.3. Pour obtenir l'épaisseur optimale e_{opt} (tableau 2.1), nous avons dilué RbC_8 avec de la poudre de h-BN (inerte pour l'échantillon) faisant également office de calibrant de pression.

Matériau	Densité (g/cm ³)	e_{opt} au seuil K (μm)	e_{opt} au seuil L ₃ (μm)
RbC ₈	2.5	100 (15.2 keV)	
RbC ₂₄	2.15	240 (15.2 keV)	
RbC ₃₆	1.99	320 (15.2 keV)	
CsC ₈	3.0	260 (35.9 keV)	10 (5 keV)
CsC ₂₄	2.33	600 (35.9 keV)	25 (5 keV)
CsC ₃₆	2.3	820 (35.9 keV)	30 (5 keV)

TAB. 2.1 – Valeurs de l'épaisseur optimale d'absorption calculée avec le logiciel XOP [158] pour des graphites intercalés Rb et Cs de stade 1 à 3. L'énergie entre parenthèses correspond au seuil de l'alcalin.

Expérience d'EXAFS sous pression sur la ligne Lucia à SLS

Cette expérience d'EXAFS a été réalisée en CED. La caractéristique de la ligne Lucia [159] est sa taille de faisceau adaptée pour les rayons X *tendres* (0.8-8 keV). Les détecteurs sont des photo-diodes. Afin de gagner en terme de transmission du signal, nous avons utilisé la CED de J.-P. Itié avec des enclumes à double diamant dont l'un est percé [160].

2.2.4 Diffraction de neutrons en dispersion angulaire

Principe

Le principe est identique à celui énoncé dans le cas de la DRX, la relation de Bragg étant toujours vérifiée dans le cas des neutrons. La différence majeure réside dans le fait que les neutrons ne sont pas sensibles au nombre d'électrons mais aux longueurs de cohérence des noyaux et qu'ils sont sensibles aux éléments légers. Cependant la diffraction de neutrons nécessite des gros volumes échantillons contrairement aux expériences de DRX en synchrotron ou un volume de quelques mm³ est nécessaire. Ceci a pour conséquence de limiter les conditions maximales de pression.

Diffraction de neutrons sous pression

La diffraction sur poudre de neutrons (DPN) a été réalisée sur la ligne HRPT de la source à spallation SING (Paul Scherrer Institut, Villigen, Suisse) en presse VX5 avec l'aide de T. Straessle et de D. Sheptyakov. La presse VX5 (30 Kg) développée par G. Hamel et S. Klotz [161] résulte de la modification de la presse Paris-Edimbourg traditionnelle pour obtenir une ouverture panoramique angulaire agrandie (140° dans le plan équatorial et 60° dans le plan vertical) par la présence de seulement deux colonnes de soutien contre 4 pour la PE classique. Nous avons utilisé le dispositif expérimental décrit

par S. Klotz et T. Straessle [162]. Le faisceau incident de neutrons passe dans le plan équatorial des enclumes en c-BN à travers un joint en TiZr transparent aux neutrons. Les données sont enregistrées simultanément sur un multi-détecteur équipé d'un collimateur radial permettant de conserver uniquement le signal provenant de l'échantillon. Le volume échantillon correspond à 69 mm^3 et la pression maximale atteinte est de l'ordre de 9 GPa. La calibration de la pression est effectuée avec l'équation d'état de NaCl que nous avons mélangé avec l'échantillon. Afin d'éviter la contamination de l'échantillon, la presse a été introduite en boîte à gants pour le chargement.

2.2.5 Spectroscopie vibrationnelle

La spectroscopie optique (Raman) et infra-rouge (IR) permettent d'étudier les vibrations des atomes dans un cristal. Ces vibrations correspondent à l'oscillation des atomes autour de leur position d'équilibre. A chaque vibration est associée un phonon de fréquence spécifique. Un cristal comportant n atomes dans la maille primitive possède $3n$ modes de vibration dont 3 branches acoustiques et $3n - 3$ branches optiques. Les $3n-3$ modes de vibration optiques peuvent interagir avec un faisceau de lumière incident et correspondent aux modes actifs IR et Raman (dégénérés ou non) ou à des modes *silencieux*. Les phonons sont actifs en Raman s'il y a un changement de polarisabilité et obéissent à des règles de sélection tenant compte de la symétrie des liaisons. D'autre part, la longueur d'onde des photons incidents $\lambda = 2\pi/k$ est très grande par rapport aux dimensions caractéristiques du cristal a : $\lambda \gg a$. Le vecteur d'onde k est donc très petit ($k \approx 10^5 \text{ cm}^{-1}$) en comparaison de la dimension de la zone de Brillouin ($q = \pi/a \approx 10^8 \text{ cm}^{-1}$). Ceci a pour conséquence que seules des informations sur les phonons au voisinage de $\mathbf{q} \approx 0$ (c'est à dire en centre de zone) sont accessibles (du moins au premier ordre) par la spectroscopie optique.

Diffusion Raman

Lorsque l'on envoie un faisceau de photons (\mathbf{k}, ω) de la lumière visible (avec une source laser de grande intensité) sur un cristal, la lumière incidente peut être diffusée (\mathbf{k}', ω') élastiquement (diffusion *Rayleigh*) ou inélastiquement (diffusion *Raman*). La diffusion Raman met ainsi en jeu l'interaction d'un photon de la lumière visible avec un phonon (\mathbf{q}, ν) du cristal. Cette interaction est associée à un transfert d'énergie correspondant aux transitions (10^2 cm^{-1} - 10^4 cm^{-1}) entre les niveaux vibrationnels du cristal. Compte-tenu de

la conservation de l'énergie et du vecteur d'onde :

$$\vec{k} = \vec{k}' \pm \vec{q} \quad (2.1)$$

$$\omega = \omega' \pm \nu \quad (2.2)$$

Ce processus met en jeu soit la création d'un phonon (diffusion Stokes) ou l'annihilation d'un phonon (diffusion Anti-Stokes). La diffusion Stokes ou Anti-Stokes correspond à un évènement sur 10^6 alors que la diffusion Rayleigh correspond à un évènement sur 10^3 ce qui justifie le fait d'utiliser un laser comme source d'excitation en plus du fait que le faisceau laser est monochromatique.

La fréquence et l'intensité de la diffusion Raman dépendent de la longueur d'onde d'excitation. Cependant, la fréquence (par rapport à la fréquence Rayleigh) Raman d'une vibration spécifique est indépendante de la longueur d'onde d'excitation. Le signal Raman

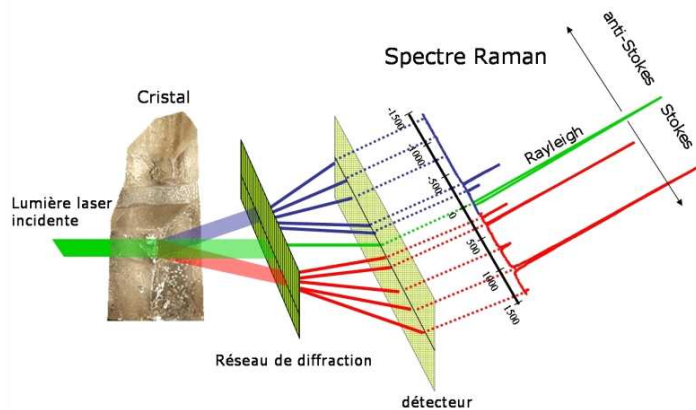


FIG. 2.8 – Spectre Raman d'un cristal avec l'observation des composantes Stokes et anti-Stokes ainsi que de la raie Rayleigh. D'après P. Gillet.

détecté à l'aide d'un spectromètre consiste en une série de pics décalés par rapport à la fréquence Rayleigh correspondant aux fréquences de vibrations actives en Raman comme le montre la figure 2.8.

La spectroscopie Raman est très complémentaire de la diffraction de rayons X lors d'expériences sous pression. Cette spectroscopie locale est très sensible à l'environnement autour des atomes ainsi qu'à la nature des liaisons chimiques mises en jeu. Des transitions très fines peuvent être observées par la présence de nouveaux modes ou la disparition de modes correspondant à un changement de symétrie ou encore dans le changement

d'intensité relative des raies. Néanmoins, dans le cas de matériaux métalliques comme ceux que nous avons étudiés, la lumière est fortement réfléchiée par les échantillons et par conséquent le signal Raman est plus difficile à détecter, qui plus est sous pression.

Réalisation d'une expérience de spectroscopie Raman sous pression

La figure 2.9 représente le dispositif expérimental employé. Des radiations de 514.5 nm et 632.8 nm issues de sources laser (argon et hélium-néon respectivement) sont disponibles. Le faisceau laser est focalisé sur l'échantillon placé à l'intérieur de la CED avec un objectif Mitutoyo $\times 50$ avec un diamètre de l'ordre de $\sim 2\mu\text{m}$. Le spectromètre Raman utilisé est un LabRam®HR800 de fabrication Jobin-Yvon en géométrie de rétro-diffusion. Le montage comporte également un filtre *Notch* ainsi qu'un détecteur CCD refroidi à l'air par effet Pelletier. Les spectres Raman sont obtenus en diffusion Stokes. La CED utilisée est une cellule type Chervin à membrane (Sidoine) montée avec des diamants IIA de faible fluorescence (figure 2.10).

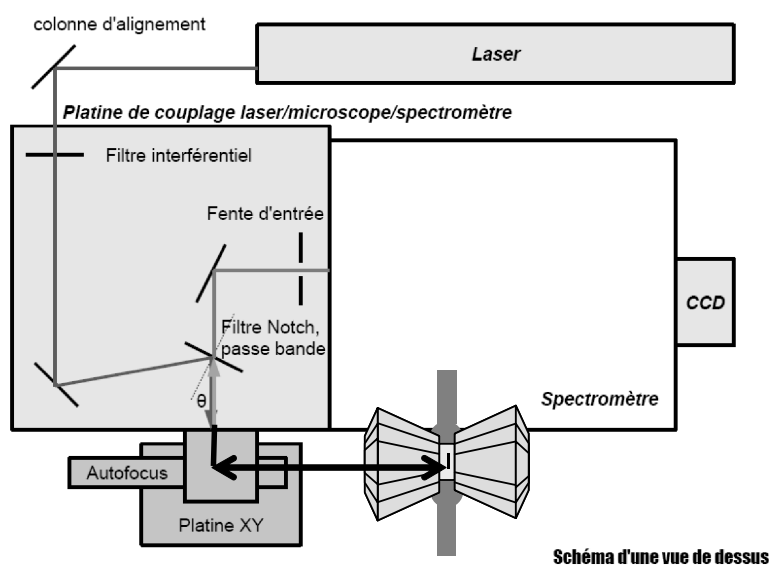


FIG. 2.9 – Dispositif de spectroscopie Raman installé au Laboratoire de Sciences de la Terre (LST, ENS-Lyon) monté par G. Montagnac et H. Cardon.

2.3 Développements en cellule Paris-Edimbourg

2.3.1 Travail en conditions anaérobies

L'extrême réactivité des matériaux étudiés au cours de cette thèse impose de travailler en boîte à gants sous atmosphère inerte (Argon) et contrôlée (O_2 , $\text{H}_2\text{O} < 1$ ppm).

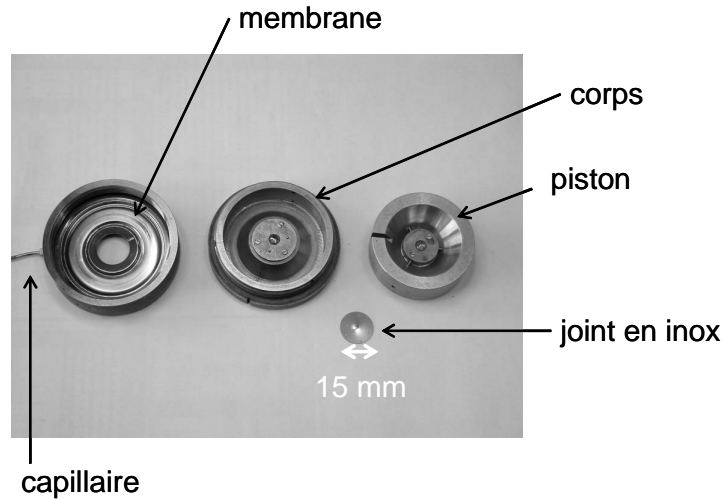


FIG. 2.10 – CED à membrane de type Chervin montée avec des diamants de culasse $325\ \mu\text{m}$.

La CED de par son faible encombrement peut être facilement introduite à l'intérieur de la boîte à gants par le petit sas. La seule difficulté est le chargement en lui-même mais l'on dispose d'un accès optique (caméra associée à une binoculaire placée à l'intérieur de la boîte à gants). La presse Paris-Edimbourg (V4B) est plus volumineuse et peut donc être difficilement rentrée à l'intérieur, ce que nous avons néanmoins fait dans le cas d'une des expériences (diffraction de neutrons). La solution consiste en un dispositif portable, "le clamp" qui permet de pressuriser le joint entre les deux enclumes à l'intérieur de la boîte à gants. Au préalable, le joint a été chargé également dans la boîte à gants. Une fois le *clamp* mis en place, le montage est rendu étanche et peut être transféré de la boîte à gants vers la presse. Un tel système a déjà été développé à l'IMPMC mais il s'agit d'un *clamp* dépourvu de système de refroidissement au niveau des enclumes et donc dédié aux expériences sous pression à température ambiante. L'objectif au début de cette thèse nécessitait l'application des hautes pressions et hautes températures. Dans cette optique, un *clamp* muni d'un système de refroidissement a été conçu au LPMCN par H. Feret. Ce dispositif est représenté sur la figure 2.11. Chaque enclume est emmanchée dans un refroidisseur en alliage Cu-Be. Le choix du matériau a été établi en fonction des critères suivants : bonne résistance mécanique (déformations faibles) et conductivité thermique. Ce *clamp* inclut un circuit de refroidissement au contact thermique des enclumes afin d'éviter leur échauffement. La connexion entre le *clamp* et le circuit d'eau de refroidissement est assurée par des raccords rapides. Chaque refroidisseur est connecté à un câble d'alimentation électrique. Le chauffage de l'échantillon est obtenu lorsque le courant circulant à travers les enclumes et les amenées de courant (anneau en acier et disque en molybdène du joint) est dissipé sous forme de chaleur lorsque celui-ci traverse le four en

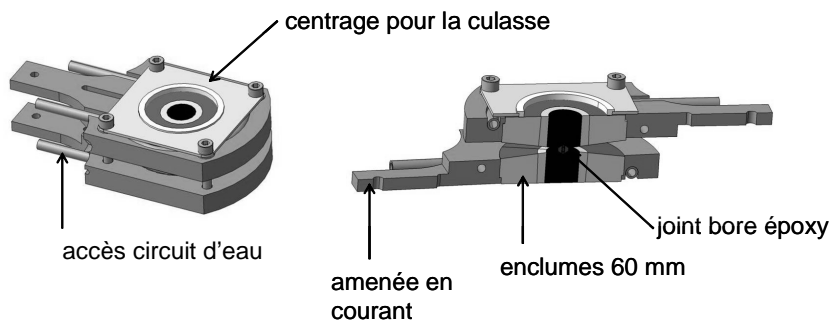


FIG. 2.11 – Refroidisseur pour cellule Paris-Edimbourg en Cu-Be permettant de pré-comprimer le joint en bore époxy à l'intérieur de la boîte à gants.

graphite (élément résistif). Les deux enclumes sont isolées électriquement de la presse par des morceaux de carton pour éviter tout court-circuit. Pour augmenter l'étanchéité du *clamp*, un joint toroïdal de diamètre légèrement inférieur aux enclumes et d'épaisseur suffisante pour obtenir un contact est placé entre les enclumes lors de l'assemblage en boîte à gants. Le *clamp* est ensuite pressurisé à l'intérieur de la boîte à gants à l'aide d'un

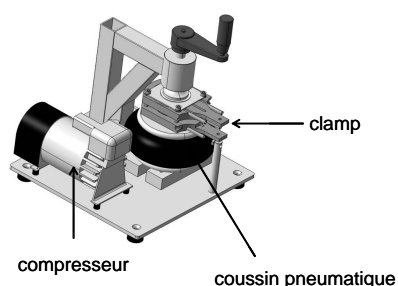


FIG. 2.12 – Compresseur pneumatique (jusqu'à 6 bars dans la boîte à gants) permettant de rendre étanche le *clamp*.

compresseur pneumatique (figure 2.12) conçu par H. Feret afin de déformer légèrement le joint en bore époxy et de rendre ainsi le montage étanche. De plus, grâce au joint externe l'assemblage est confiné dans une atmosphère d'argon et permet de limiter les risques de contamination de l'échantillon. Le *clamp* est ensuite maintenu sous pression à l'aide de vis de serrage et peut être transporté à l'extérieur de la boîte à gants vers la presse (figure 2.13). Après compression du *clamp* dans la presse, le joint externe toroïdal peut être retiré à l'aide d'un fer à souder. Cette opération est en particulier nécessaire dans les expériences avec le rayonnement synchrotron.

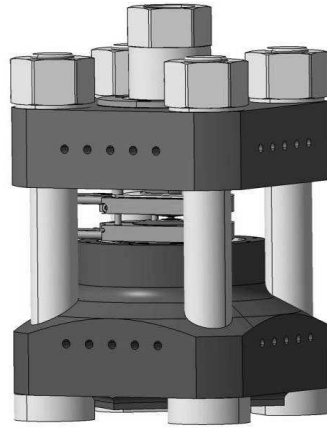


FIG. 2.13 – Presse paris-Edimbourg munie du système de clamp avec refroidissement.

2.3.2 Amélioration des cellules Paris-Edimbourg

Les développements présentés dans cette partie ont été initiés dans le cadre d'un projet "très hautes pressions en cellules à gros volumes" soutenu par la Mission Ressource et Compétences Technologiques et du Réseau Technologique des Hautes Pressions du CNRS. Ces développements résultent d'une collaboration entre l'ESRF (lignes ID27 et BM29) et l'équipe "matériaux sous conditions extrêmes" du LPMCN. L'aboutissement de ces développements (*in situ* et *ex situ*) et la contribution des différents acteurs concernés a fait l'objet d'un article dans la revue High Pressure Research [163]. La presse PE est un outil de choix pour les études sous pressions et sous températures. Dans les expériences de rayons X, le joint est un matériau composite en bore époxy. La pression maximale atteinte est conditionnée par les propriétés du joint en bore époxy ainsi que des enclumes.

Les enclumes en diamant fritté (DF)

L'utilisation des noyaux en WC est limitée à 11 GPa pour les joints de 5 mm de diamètre et à 7 GPa pour les joints de 7 mm de diamètre. Les enclumes en DF possèdent le même profil conique mais sont constituées d'un noyau en DF avec du cobalt comme liant. Grâce aux propriétés mécaniques du diamant (très forte incompressibilité), une gamme plus grande de pression est atteinte. La figure 2.14 représente les enclumes WC et DF avec la presse PE V4. De plus le diamant est transparent aux rayons X durs ($E > 20$ keV) par rapport au WC et permet ainsi d'avoir une exposition plus importante de l'échantillon au faisceau de rayons X incident et donc un angle solide de diffraction plus important. Cependant, en raison de la faible conductivité électrique du diamant et de sa bonne conductibilité thermique, les performances de chauffage sont affaiblies en comparaison des enclumes en WC nécessitant la recherche d'un nouveau système de chauffage évitant

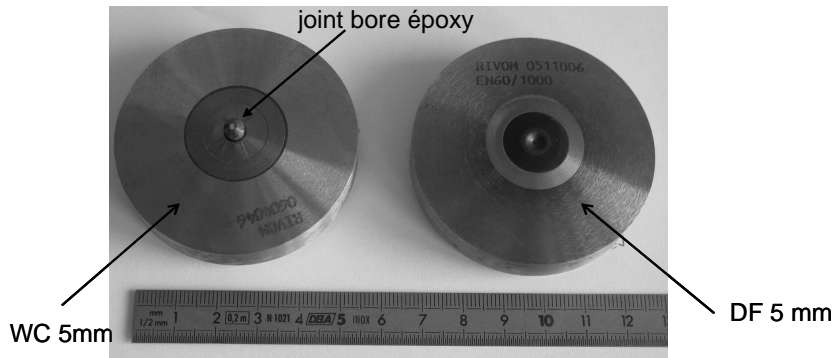


FIG. 2.14 – Enclumes conoïdales pour des joints de 5 mm de diamètre de la presse Paris-Edimbourg (diamètre externe de 60 mm). L'enclume de gauche est en WC : le noyau en WC supporté par une frette en acier.

de faire passer le courant par les noyaux en DF.

Performances des enclumes

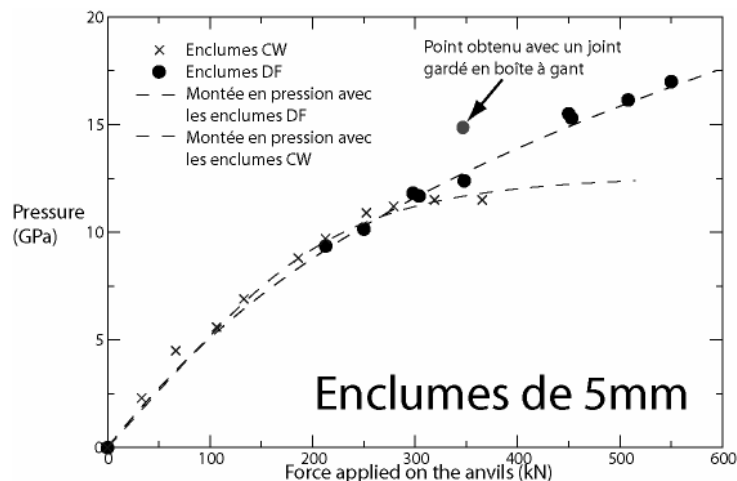


FIG. 2.15 – Comparaison du rendement pression/force appliquée entre les enclumes WC et DF de 5 mm.

La figure 2.15 représente le rendement pression à l'intérieur de la cellule en fonction de la force appliquée pour les nouvelles enclumes DF 5mm. La pression maximale atteinte dans le cas des DF est de 17 GPa (augmentation de 54% de la pression maximale avec les enclumes WC). Le plateau de saturation est lui aussi déplacé de façon importante de 250 kN (WC) à 550 kN (DF). Les enclumes en DF 7 mm permettent également d'accroître le domaine de pression accessible, 7 GPa contre 5 GPa pour les enclumes WC 7 mm (figure 2.16). De plus, ce résultat est d'autant plus important que le volume échantillon est supérieur améliorant ainsi les conditions de diffraction X mais également la possibilité

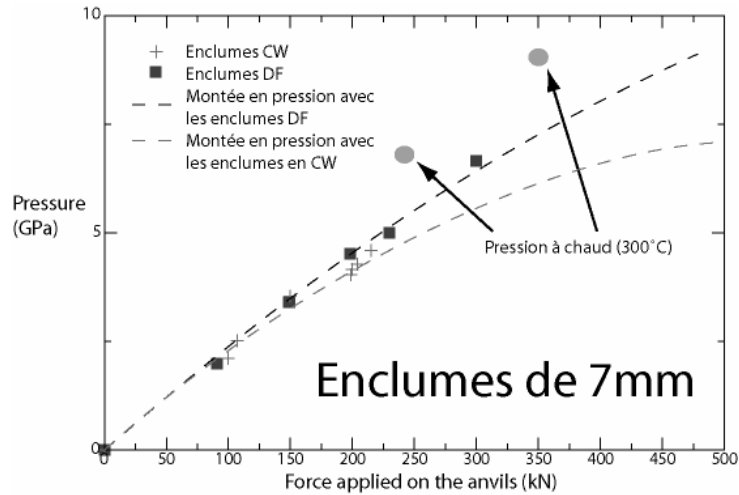


FIG. 2.16 – Comparaison du rendement pression/force appliquée entre les enclumes WC et DF de 7 mm.

de récupérer l'échantillon pour des analyses *ex situ* après le cycle de pression-température. Pour des forces inférieures à 300 kN, le comportement des deux enclumes est sensiblement identique.

2.3.3 Rendement des joints

Des expériences récentes menées sur ID27 avec les DF 7 mm indiquent que lorsque la pression est appliquée à chaud (chauffage à 300 °C), la pression maximale est de 9 GPa pour une force appliquée de seulement 350 kN [164]. D'autre part, il s'avère que les joints bore époxy conservés en boîte à gants permettent d'atteindre 15 GPa à 350 kN contre 12.5 GPa conservés à l'air (figure 2.15) avec les DF 5 mm. Il semblerait que les joints bore époxy se dégradent à cause de l'absorption d'eau de la résine époxy qui provoque des dommages microscopiques [165, 166]. Ainsi il est préférable d'utiliser les joints bore époxy immédiatement après leur usinage ou de les stocker à l'abri de l'humidité (dessiccateur, boîte à gants).

Extension de la fenêtre accessible sous pression

La fenêtre d'accès des rayons X à l'échantillon entre les enclumes est limitée en raison de l'extrusion du joint en bore époxy. Les noyaux en WC sont complètement opaques aux rayons X et constituent une limite certaine. La partie haute des noyaux en DF est pratiquement transparente pour des énergies supérieures à 20 keV. Les noyaux en DF permettent de travailler avec une fenêtre X quasi constante quelque soit la pression. L'augmentation du volume échantillon accessible a un net impact sur la précision des mesures et per-

met d'obtenir une meilleure statistique à temps de comptage équivalent. Ainsi comme le

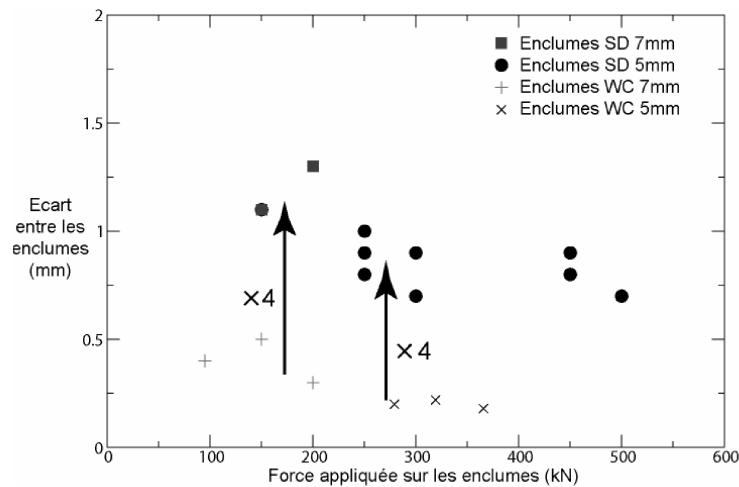


FIG. 2.17 – Fenêtre verticale accessible sous pression avec un faisceau X monochromatique pour des enclumes de 5 mm et 7 mm.

montre la figure 2.17 la partie accessible est augmentée d'un facteur quatre environ comparé aux enclumes WC. Avec les DF 5 mm, la fenêtre X est de $\sim 800 \mu\text{m}$ pour une force appliquée de 500 kN correspondant à une pression de 15 GPa. Une application concrète de cette amélioration est la possibilité de placer une pastille d'un mélange de MgO et de NaCl au-dessus de l'échantillon qui resteront parfaitement accessibles au faisceau X dans toute l'expérience, permettant d'utiliser la méthode du croisement d'isochore pour mesurer la pression et la température [167].

Chauffage à hautes pressions

Le chauffage à haute pressions comporte deux difficultés majeures :

- Le noyau en DF malgré la présence de Co est assez résistif et conduit facilement la chaleur contrairement aux céramiques en WC.
- Les éléments du montage graphite et h-BN transitent vers 10 GPa environ lorsqu'ils sont chauffés vers les structures diamant et c-BN respectivement, provoquant ainsi une forte réduction du volume et déstabilisant le montage.

G. Morard a principalement contribué à l'élaboration de nouveaux montage en cellule PE afin de surmonter ces difficultés [164]. Les principales innovations apportées sont les suivantes : utilisation d'un creuset en MgO ainsi que d'un four en rhénium surmonté de part et d'autre par des plaquettes de chromite de lanthane LaCrO_3 et de languettes de cuivre pour amener le courant directement du refroidisseur en Cu vers le joint, sans passer par les enclumes.

2.4 Diffraction radiale en CED : premiers tests

2.4.1 Intérêt

La plupart des configurations expérimentales en CED relevant de mesures avec des rayons X sont disposées de façon axiale, c'est à dire l'axe de compression parallèle au faisceau incident. Cependant certaines informations relatives à l'élasticité et la plasticité des matériaux sous pression nécessite la combinaison d'un environnement non-hydrostatique [168] (sans MTP dans la chambre de pression) ainsi qu'une géométrie radiale où le faisceau incident de rayons X passe à travers le joint de façon perpendiculaire à l'axe de compression. Dans cette géométrie radiale, les milieux traversés sont le joint et l'échantillon alors qu'en configuration axiale, le faisceau traverse les diamants de la cellule ainsi que l'échantillon. La géométrie radiale peut être particulièrement adaptée dans le cas de la manifestation d'orientation préférentielle sous compression uni-axiale [169]. C'est cette dernière application qui nous a motivé au cours de cette thèse pour étudier des matériaux à fort caractère anisotropique comme les graphites intercalés. En effet, en CED, la contrainte maximale est développée selon l'axe de compression et est susceptible de générer des conditions d'orientations préférentielles sur le composé lamellaire de type graphite. Les premières expériences de diffraction radiale ont été menées par Kinsland et Bassett en 1976 [170] en utilisant une source Mo $K\alpha$ jusqu'à 30 GPa avec un échantillon de MgO ou NaCl placé directement entre les enclumes (sans joint). Les caractéristiques de la diffraction radiale ainsi que les différents montages sont présentés par Singh [171]. Ce type de configuration peut également être adaptée à la spectroscopie Raman X, spectroscopie de basse énergie.

Cependant ces expériences de CED en géométrie radiale apportent de nouvelles restrictions :

- Définir un joint qui soit transparent aux faisceau X, les joints en aciers ou rhénium traditionnellement employés doivent être abandonnés.
- Le signal de diffraction du joint ne doit pas recouvrir celui de l'échantillon.
- La cellule de pression doit posséder un angle d'ouverture dans les plans vertical et équatorial des enclumes suffisant pour pouvoir détecter le signal de diffraction.
- L'alignement de la cellule est plus complexe que pour un montage axial.

La figure 2.18 présente le montage en géométrie radiale en dispersion angulaire que nous avons employé sur la ligne ID27 de l'ESRF. Le faisceau de rayons X passe à travers le joint constitué d'un anneau en kapton et d'un disque en bore époxy. Le diffractogramme est ensuite détecté sur un détecteur 2D de type ccd ou plaque-image.

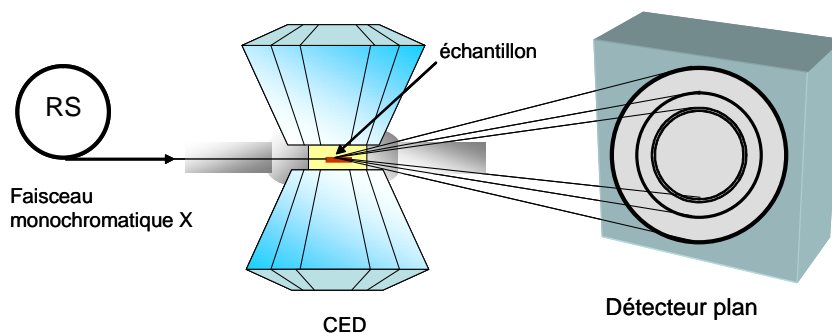


FIG. 2.18 – Dispositif expérimental de diffraction de rayons X en géométrie radiale.

2.4.2 Les joints transparents

Il est nécessaire d'utiliser des matériaux faiblement absorbants et possédant de bonnes propriétés mécaniques pour réaliser des joints permettant de monter en pression. De plus, il faut considérer la réactivité de l'échantillon avec ces matériaux et cela limite leur choix. Les montages les plus courants sont des joints en bore amorphe [172, 173], en béryllium [147] ou mixtes (bore époxy/kapton [174]). D'autres matériaux comme le B_4C est envisageable car transparent (B et C légers) et possède de bonnes propriétés mécaniques. Compte-tenu de la toxicité du béryllium lors du perçage des joints et de leur coût le choix des joints s'orientent vers les composites. Nous avons choisi de travailler avec des joints en béryllium et des joints en bore époxy. En début d'année 2007, suite à une table ronde lors du forum haute pressions de Monthieux en octobre 2006, le réseau des hautes pressions, par l'intermédiaire de S. Merkel, a mis en place un site internet (<http://merkel.zoneo.net/Joints/>) permettant de rassembler les données nécessaires à la conception de joints transparents.

Joints confinés bore époxy/kapton

Nous avons suivi le protocole expérimental mis en place par S.Merkel [174] pour élaborer les joints bore époxy/kapton. Des disques de bore époxy (mélange 3 :1 en masse) d'environ 5 mm sont polis à l'épaisseur désirée (entre 30 et 50 μm). Des disques de diamètre 450 μm environ ont été découpés et percés à environ 100 μm à l'aide d'un laser YAG à l'ESRF. Le disque de bore époxy est ensuite inséré dans un anneau de soutien en kapton d'épaisseur 125 μm avec un trou au centre correspondant au diamètre externe du disque en bore époxy (figure 2.19). Le rôle du kapton est de maintenir le disque de bore époxy au centre des enclumes, de faciliter son alignement par rapport aux enclumes mais également de prévenir la défaillance mécanique du bore époxy. Contrairement aux joints métalliques, ces joints composites ne sont pas indentés et il n'y a donc pas de marque par-

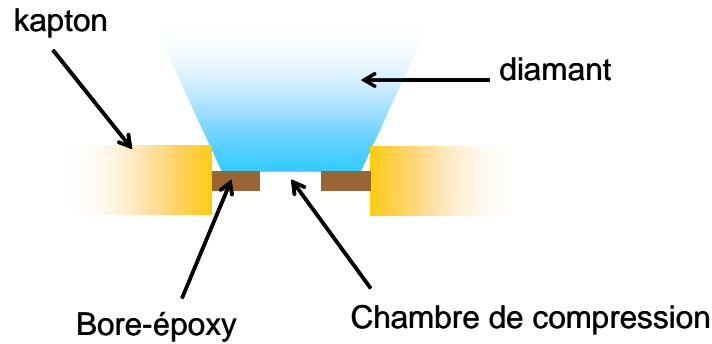


FIG. 2.19 – Illustration d'un joint mixte bore époxy/kapton.

ticulière pour les orienter et les placer entre les enclumes. Ce type de joint a été employé jusqu'à des pressions de 60 GPa par S. Merkel. Le chauffage externe n'est pas possible (le kapton fond vers 400°C) mais il est possible de chauffer l'échantillon avec un laser. Le bore utilisé est amorphe et seul le kapton contribue au signal de fond de diffraction jusqu'à des distances de l'ordre de 3 \AA). L'élaboration des joints transparents a été effectuée de façon commune avec S. Petitgirard afin d'adapter la méthode de S. Merkel et a pu aboutir grâce à la mise en place d'un laser YAG de découpe à l'ESRF.

Joint confinés en Be/Cu-Be

Des disques en Be (optilas) de diamètre 2.5 mm et d'épaisseur $250\text{ }\mu\text{m}$ sont insérés dans un disque de Cu-Be prédécoupé d'environ 120° pour pouvoir les manipuler et les centrer sur les diamants de la cellule. L'ouverture dans le disque en Cu-Be est réalisée afin de réduire au maximum la matière autour du disque en Be pour permettre la diffraction radiale. Les joints mixtes sont ensuite percés à un diamètre de 2 mm sur une épaisseur de $30\text{ }\mu\text{m}$ de chaque côté (figure 2.20). Ces deux trous doivent être parfaitement alignés

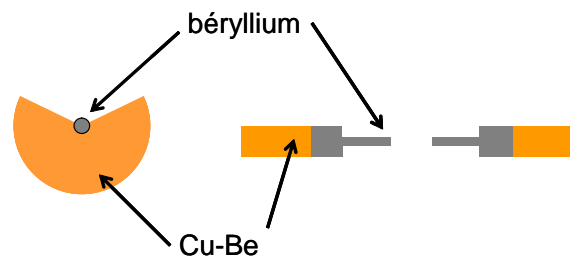


FIG. 2.20 – Illustration d'un joint mixte béryllium avec un insert en Cu-Be.

sans quoi le joint risque de s'ouvrir ou même se casser en raison du cisaillement provoqué par les diamants 2.21(b). La dernière étape consiste à percer le disque en Be au diamètre

désiré 2.21(a). Les opérations de perçage du Be doivent être réalisées sous une hotte aspirante (toxicité des particules de béryllium). La réalisation de ces joints a été effectuée à l'IMPIC avec l'aide de J.C. Chervin et B. Couzinet.

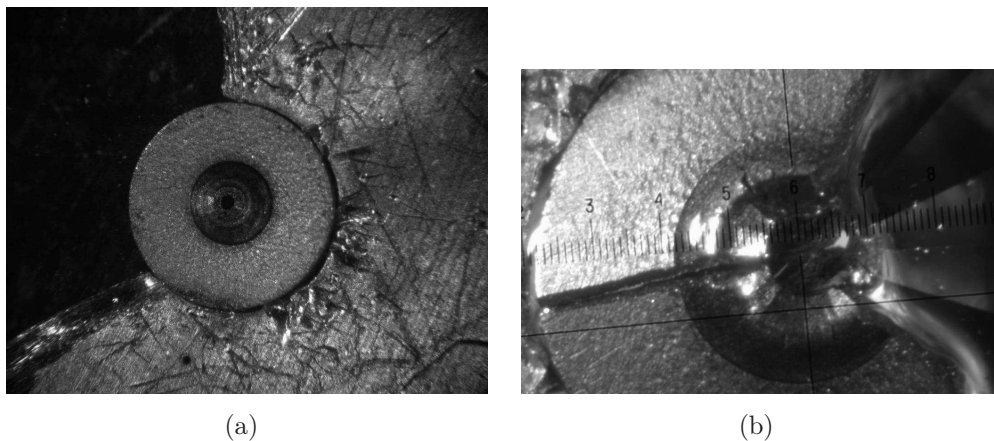


FIG. 2.21 – A gauche, disque de béryllium de 2 mm de diamètre inséré dans un support en Cu-Be. A droite exemple de joint mixte Be/Cu-Be monté sur un diamant qui s'est cassé lors d'un test de compression. Un morceau de béryllium a été éjecté. Les ouvertures de la cellule ont été protégées avec un film. On distingue une fissure radiale traversant le joint. La propagation des fissures est critique dans le béryllium et peut s'expliquer par le procédé de frittage pour la mise en oeuvre des disques à partir de poudre de Be.

La tenue en pression de ces joints a été testée jusqu'à 12 GPa environ avec de l'huile comme MTP (figure 2.22). Pour minimiser l'absorption ou la diffraction du disque en Cu-Be, il est possible de le retirer lorsque la cellule est sous pression.

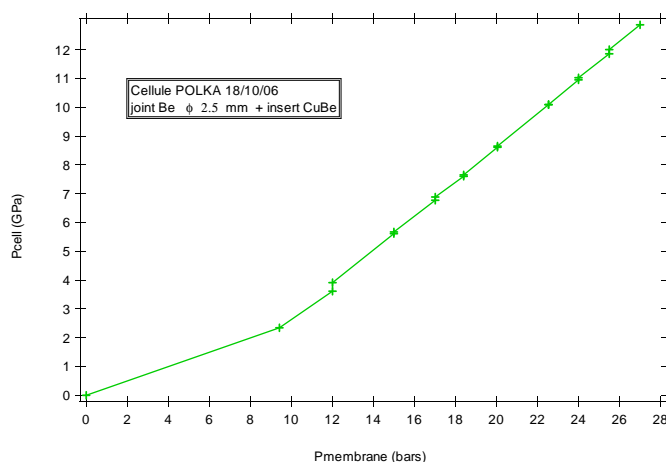


FIG. 2.22 – Rendement des joints en Be supportés par un disque tronqué en Cu-Be.

2.4.3 La cellule panoramique

Un prototype basé sur la modification d'une cellule à membrane a été mis au point par H. Feret (LPMCN) et par J.C. Chervin (IMPMP). L'originalité de cette nouvelle cellule réside dans son ouverture panoramique de 105° (plan équatorial) \times 68° (plan vertical) ainsi que d'un long piston permettant d'être guidé efficacement dans le corps de la cellule. Des diamants de tablette $400\ \mu\text{m}$ ont été montés dessus (figures 2.23).

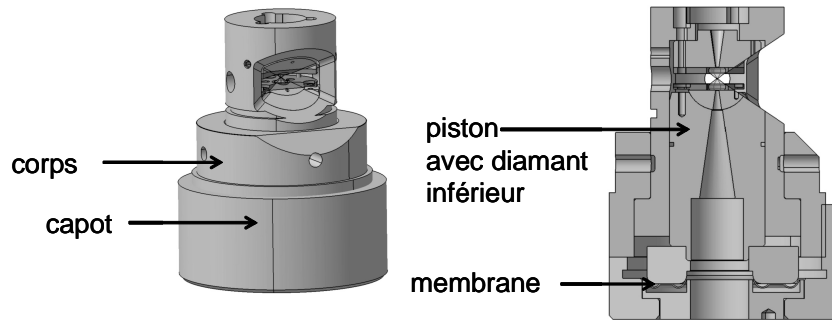


FIG. 2.23 – Dessins de la cellule à membrane modifiée par J.C. Chervin et H. Feret à large ouverture panoramique. A droite, coupe suivant l'axe.

En plus de l'ouverture panoramique, la cellule dispose de trois accès dans la plan équatorial disposés à 90° et de deux accès coniques dans l'axe des diamants permettant à la fois de travailler en diffraction radiale mais aussi en fluorescence X à 90° où le faisceau incident entre à travers un diamant et est récupéré par l'ouverture radiale. Les caractéristiques principales d'une cellule enclume diamants pour la diffraction radiale sont développées dans la référence [175].

2.4.4 Résultats

Avec les joints mixtes Be/Cu-Be

La figure 2.24 présente des spectres EXAFS de Rb_6C_{60} sous pression au seuil K du rubidium ($15.2\ \text{keV}$) en détection de fluorescence X obtenus avec l'utilisation d'un joint mixte béryllium/Cu-Be dans la cellule panoramique. Le faisceau incident est envoyé à travers l'ouverture conique du piston et le signal de fluorescence X est détecté à 90° . Un spectre EXAFS obtenu en fluorescence est comparé avec un spectre obtenu en *transmission* (à travers les deux diamants). Le mode *fluorescence* permet d'atteindre une gamme d'énergie plus étendue après le saut en absorption correspondant environ à une augmentation de $2\ \text{\AA}^{-1}$ dans l'espace des \mathbf{k} . En fluorescence dans le mode radial, le faisceau X passe par un seul diamant alors qu'en transmission, les deux diamants sont traversés. On peut donc plus facilement éviter les pics de diffraction de l'enclume. Cette extension

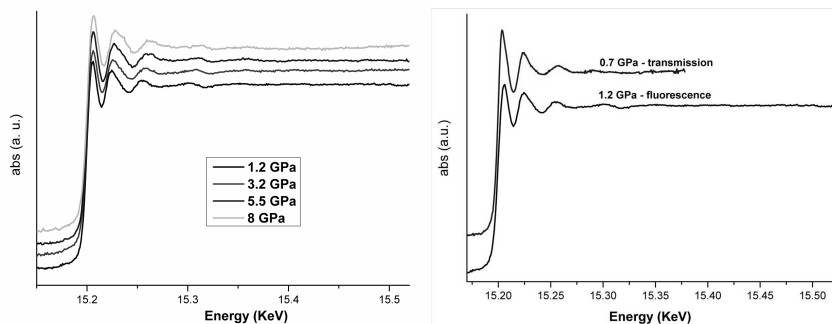


FIG. 2.24 – A gauche : Spectres EXAFS de Rb_6C_{60} au seuil K du Rb sous pression en mode fluorescence avec un joint en béryllium avec de l’huile comme MPT. A droite : Comparaison entre le mode fluorescence (un seul diamant traversé et le faisceau sortant passe à travers le joint) et le mode transmission (le faisceau X traverse les deux diamants). Ces mesures ont été effectuées sur la ligne ID24 de l’ESRF en dispersion d’énergie par R. Poloni et G. Aquilanti.

appréciable du domaine en \mathbf{k} permet ainsi d’obtenir une information plus complète sur la structure locale à bas \mathbf{r} .

Avec les joints mixtes bore époxy/kapton

Nous avons choisi de travailler avec le matériau CsC_8 en configuration radiale, l’échantillon le plus absorbant aux rayons X que nous disposions afin de gagner en terme de contraste de l’intensité diffractée par rapport à l’environnement et donc de mieux le localiser parmi les autres éléments légers (bore, diamant) présents dans l’environnement expérimental. Le MTP choisi est l’halogénure d’alcalin LiF plutôt que $NaCl$ car moins absorbant. A température ambiante, il est supposé inerte pour l’échantillon et moins absorbant que $NaCl$. L’échantillon a été placé entre deux fines couches de LiF et ainsi protégé du bore-époxy. La figure 2.25 montre la comparaison entre deux diffractogrammes de CsC_8 pris en mode axial et en mode radial dans la cellule, proches de la pression ambiante, sur la ligne ID27. Les pics correspondants à l’échantillon sont difficilement observables dans la configuration radiale à alors qu’ils sont parfaitement visible dans la configuration axiale. L’intensité des pics du LiF ne permet pas d’obtenir un bon signal de l’échantillon. La figure 2.26 montre l’évolution sous pression de la chambre de compression.

Les principales difficultés rencontrées au cours de ces expériences sont :

- présence d’une bosse de diffusion aux petits angles due au kapton
- orientation de la cellule impossible (tourner la cellule de quelques degrés permettrait de réduire le signal du kapton)
- pas de contrôle optique direct du joint (pour contrôler sa tenue mécanique)

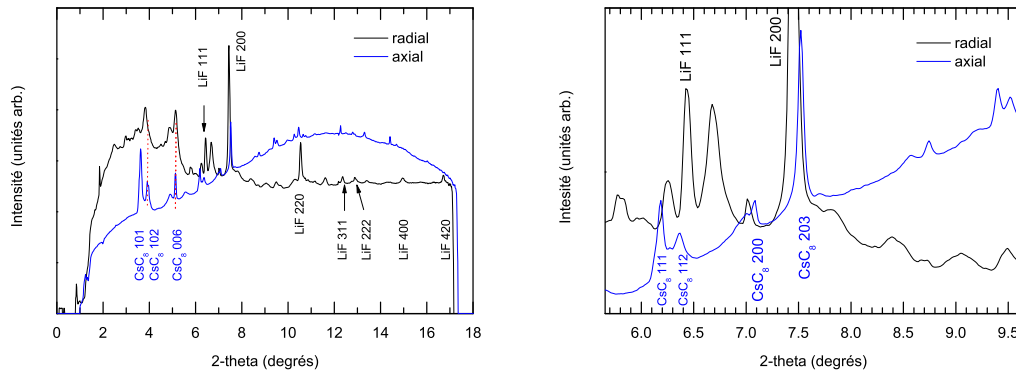


FIG. 2.25 – Comparaison du signal de diffraction en configuration axiale et radiale à pression quasi nulle dans la CED.

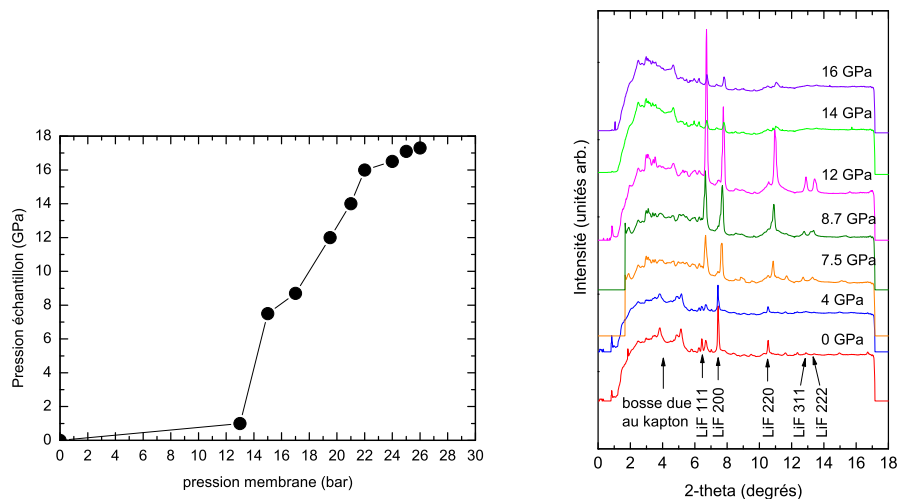


FIG. 2.26 – Résultats obtenus avec les joints bore époxy sous pression jusqu'à 16 GPa.

- alignement délicat du faisceau X sur l'échantillon (le contraste est faible entre les matériaux présents et il est donc difficile de se repérer)

Le point positif concerne la tenue des joints au moins jusqu'à 16 GPa. L'augmentation significative de l'intensité des pics de LiF est due à la réduction de l'épaisseur du joint et surtout due à la mauvaise hydrostaticité de LiF dans notre expérience. En effet, le module d'incompressibilité de LiF est supérieur à celui de CsC_8 .

Ces premiers essais en diffraction radiale de CsC_8 indiquent qu'il est préférable de tra-

vaiquer sans MTP et de ne conserver que l'échantillon et un morceau de calibrant comme c'est le cas des études rhéologiques en conditions non-hydrostatiques. Il est préférable de travailler avec des échantillons possédant une grande intensité diffractée si possible. Pour les matériaux sensibles, le choix s'orienterait alors vers les joints en Be. Ces joints peuvent être chargés avec un MTP liquide comme l'huile, ce qui n'est pas le cas des joints bore époxy. En revanche il faut s'assurer que les pics de diffraction du Be ne masquent pas ceux de l'échantillon. Enfin, il est important d'avoir une cellule de faible encombrement permettant de modifier l'orientation d'une dizaine de degré sans apporter de grosses modifications au montage expérimental de la ligne ce qui n'est pas le cas de la cellule panoramique que nous avons utilisé. Tourner la cellule permettrait de limiter la diffraction de l'anneau en kapton.

En raison des difficultés expérimentales rencontrées, n'avons pas pu exploiter la diffraction radiale pour étudier les GICs sous pression. Seules les études en diffraction axiale seront discutées dans le chapitre suivant.

Chapitre 3

Composés CsC_8 et RbC_8 sous pression

Sommaire

3.1	CsC_8 à pression ambiante	70
3.1.1	La structure à température ambiante	70
3.1.2	Effet de la température : transition ordre-désordre	73
3.1.3	Caractérisation à température ambiante	74
3.1.4	Spectroscopie Raman à température ambiante	76
3.2	CsC_8 sous pression	78
3.2.1	Rappel des faits jusqu'à ~ 2 GPa	78
3.2.2	Diffraction : rayons X vs neutrons	78
3.2.3	Une sonde locale : la spectroscopie Raman	86
3.2.4	Une autre sonde locale : l'EXAFS	90
3.2.5	Discussion	95
3.3	RbC_8 sous pression	97
3.3.1	Introduction	97
3.3.2	Diffraction de rayons X	99
3.3.3	EXAFS au seuil K du Rb	100
3.3.4	Discussion	105
3.4	Conclusions	105

Les graphites intercalés peuvent être présentés comme des systèmes hôtes-invités très simples à deux dimensions dans lesquels de nombreuses et différentes espèces chimiques peuvent être intercalées. Ces matériaux lamellaires modèles ont été intensivement étudiés à pression ambiante ou pour des pressions inférieures à 2 GPa.

La pression est un paramètre thermodynamique bien adapté à l'étude et à la compréhension des propriétés électroniques et structurales de ces systèmes hôte-invité de basse dimension. Les effets de la pression peuvent donner lieu à des transitions structurales (changement de stade, modification du super-réseau des alcalins par exemple) ou à une augmentation de l'interaction hôte-invité. Par ailleurs, sous conditions de hautes pressions et de hautes températures les graphites intercalés avec des alcalins pourraient constituer

des précurseurs pour l'élaboration de nouveaux matériaux à base de carbone intercalés comme les clathrates de carbone [7]. L'intervention de l'alcalin pourrait favoriser la formation de cette nouvelle phase de type sp^3 [10]. Il est également connu que dans le cas des fullerènes, la présence des alcalins favorise la formation des liaisons sp^3 (Références contenues dans la référence [7]).

Nous présentons ici l'étude sous pression de deux graphites intercalés : CsC₈ et RbC₈. Le choix d'étudier ces deux matériaux a été motivé par le fait que les alcalins lourds Cs (Z=55) et Rb (Z=37) constituent des sondes appropriées pour les rayons X. De plus, aucune information au-delà de 1 GPa sur les éventuelles modifications structurales induites sous pression n'a été reportée dans la littérature pour ces deux matériaux.

3.1 CsC₈ à pression ambiante

3.1.1 La structure à température ambiante

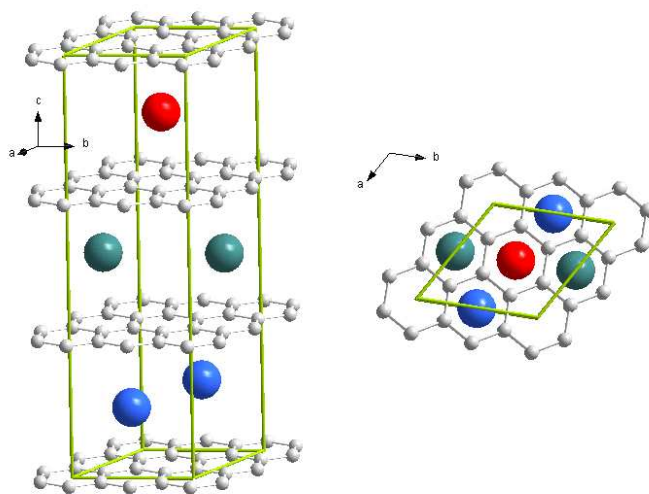


FIG. 3.1 – Structure de CsC₈. Représentation de la maille primitive comprenant 3 couches de Cs. L'empilement de la structure est $A\alpha A\beta A\gamma$. Les atomes de Cs en bleu correspondent à la position α , les atomes de Cs en vert sont en position β et les atomes de Cs en rouge sont en position γ .

Le composé CsC₈ a été synthétisé au laboratoire avec l'aide de S. Lefloch en suivant le protocole de synthèse original de L. Duclaux (Annexe A). C'est un graphite intercalé de type MC₈ avec M un alcalin correspondant au stade 1 (Figure 3.1) :

- Les atomes de Cs sont régulièrement intercalés entre les plans du graphite, suivant la distance de répétition $I_c=5.94$ Å.

- Le réseau des atomes de Cs est disposé de façon commensurable par rapport au réseau hexagonal des atomes de carbone, chaque atome de Cs étant positionné au centre des hexagones de carbone. Les atomes de Cs forment un réseau bidimensionnel appelé super-réseau $(2 \times 2)R0^\circ$, correspondant à deux fois le réseau hexagonal du graphite et orienté de 0° par rapport à celui-ci.

La Figure 3.1 représente la structure CsC₈. La corrélation entre les couches de Cs est décrite par un empilement de type $\alpha\beta\gamma$ à pression et températures ambiantes définissant ainsi le paramètre c pour lequel $c=3I_c$.

Propriétés électroniques : transfert de charge

L'intercalation d'atomes alcalins entre les plans du graphite agit comme une perturbation du caractère électronique du graphite. Le transfert de charge de l'atome intercalé vers les atomes de carbone conduit à l'occupation partielle de la bande anti-liante π^* du graphite : on passe ainsi d'un caractère semi-métallique à un caractère métallique (figure 3.2).

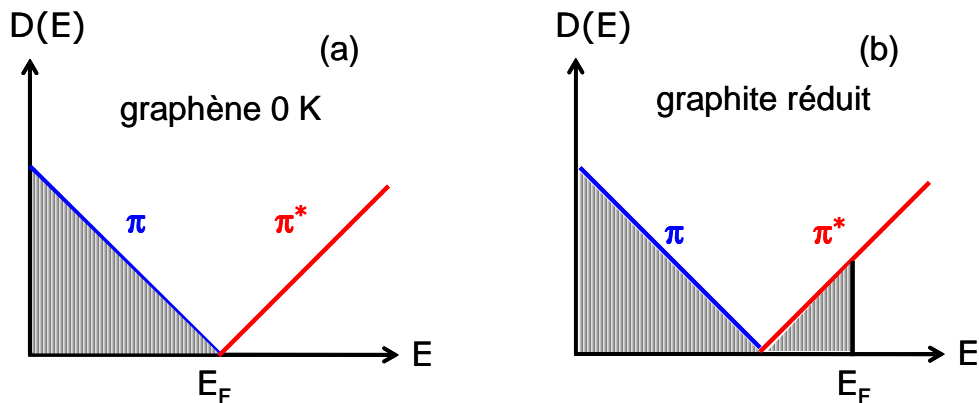


FIG. 3.2 – Structure de bande schématisée du graphène à 0 K (a) et du graphite réduit (b) (composé intercalé avec un donneur). La densité d'état $D(E)$ est tracée en fonction de l'énergie. La bande de valence est formée par les orbitales π liantes et la bande de conduction est formée par les orbitales π^* . Dans le graphène, le niveau de Fermi E_f est situé au point de contact de la bande de valence et de la bande de conduction. Lorsque le graphite est réduit (lorsqu'on lui donne un électron), la bande de conduction se remplit : c'est un métal synthétique.

Pietronero et Strässler [102] (1981) ont montré que le transfert de charge s'accompagne d'une contraction ou d'une élongation de la distance C-C dans le cas des composés intercalés avec des accepteurs ou des donneurs respectivement 3.3. Les variations de la force de la liaison C-C conduisent ainsi à l'augmentation/la diminution de la fréquence des modes de phonons du graphite en centre de zone. Chan *et al* [176] (1987) ont étudié

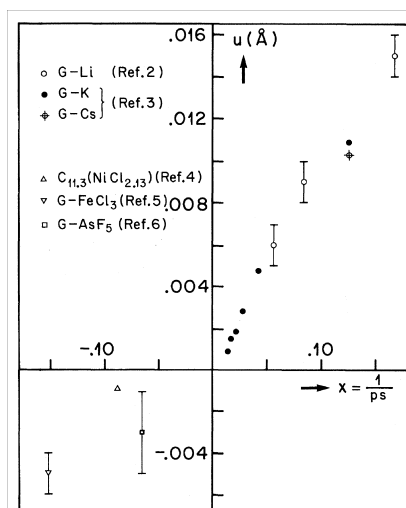


FIG. 3.3 – Variation de la distance C-C pour différents composés d'intercalation (CM_x) en fonction du rapport x entre le nombre d'atomes intercalés par rapport au nombre d'atomes de C. Les distances positives (élévation) correspondent aux composés alcalins (donneurs) tandis que les distances négatives correspondent aux composés accepteurs.

l'effet du transfert de charge et la variation de la constante du réseau intra-planaire sur les fréquences Raman sur la base de calculs *ab initio* (figure 3.4).

La définition du transfert de charge n'est pas sans ambiguïté [177, 178] et il est donc difficile de parvenir à évaluer la quantité de charge transférée des atomes intercalés vers les atomes de carbone entre les différentes techniques (expérimentales et théoriques). Néanmoins, d'après les calculs *ab initio* de Sun *et al* [178], il apparaît que dans les graphites intercalés avec des alcalins : (i) le transfert de charge n'est pas total¹, (ii) la tendance du transfert de charge est d'augmenter avec la diminution de l'énergie d'ionisation du métal alcalin et (iii) le transfert de charge décroît avec l'augmentation de la distance C-C intra-planaire. Une contribution *géométrique* et une contribution *physique* participent ainsi au transfert de charge total. Les atomes Li, K, Rb et Cs sont partiellement ionisés. Le graphite intercalé LiC_6 ($\sim 0.5e/\text{atome}$) possède le plus petit transfert de charge alors que la série des alcalins lourds (K, Rb et Cs) le transfert de charge ($\sim 0.7e/\text{atome}$) est plus important mais décroît sensiblement à mesure que la taille de l'alcalin augmente. Une étude de XANES a montré un transfert de charge de $0.85e/\text{atome}$ dans KC_8 [180]. Un transfert de charge de $0.7e/\text{atome}$ a également été mis en évidence par spectroscopie Auger dans CsC_8 [181]. Benedek *et al* [182] ont calculé un transfert de charge égal à $0.85e/\text{atome}$ dans RbC_8 .

¹Expérimentalement, il a été montré que dans le cas du lithium, l'atome est complètement ionisé [179].

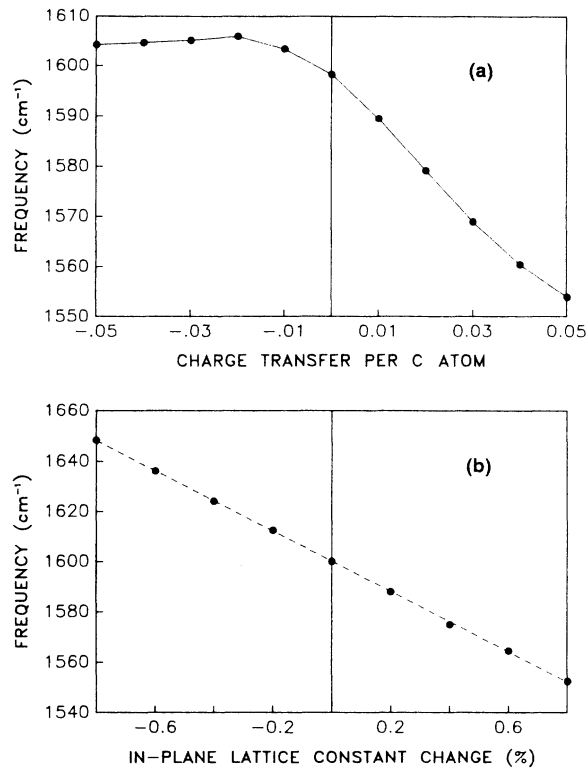


FIG. 3.4 – *Calculs ab initio des fréquences de modes de phonons E_{2g} en fonction du transfert de charge (a) et de la variation de la distance C-C dans le plan (b). D'après Chan et al [176]*

3.1.2 Effet de la température : transition ordre-désordre

A température ambiante, les graphites intercalés de stade 1 purs dont CsC₈ sont parfaitement ordonnés tridimensionnellement : empilement régulier suivant l'axe **c** et super-réseau 2D des Cs commensurable avec le réseau des atomes de C. Clarke *et al* [183] ont montré les premiers qu'une transition ordre-désordre a lieu à $T \sim 600$ K dans CsC₈ correspondant à la fusion du sous-réseau d'alcalins. La structure du réseau d'atomes de Cs est alors de type *liquide* avec une distance moyenne Cs-Cs incommensurable avec le réseau de carbone dans les composés contenant du Cs en excès. Un mélange de stades 1-2 est observé dans les composés contenant du Cs sans excès (la saturation n'est pas atteinte) et expliqué par le modèle de Daumas et Hérold [105] montrant ainsi l'importance de la vapeur de Cs dans l'environnement. Caswell décrit cette transition ordre-désordre en deux étapes : une transition de la structure ordonnée (300 K) des Cs $\alpha\beta\gamma$ vers une structure également ordonnée décrite par un empilement de type $\alpha\beta$ prend place en premier, puis une transition ordre-désordre de la structure $\alpha\beta$ vers une structure de type *liquide* intervient [184]. Caswell reporte également l'observation d'une structure ordonnée de CsC₈ d'empilement $\alpha\beta\gamma\delta$ à 300 K après avoir été portée à 570 K pendant 5 heures et refroidie

jusqu'à 300 K. Cette nouvelle structure $\alpha\beta\gamma\delta$ se décompose vers la structure initiale $\alpha\beta\gamma$ en l'espace de quelques jours.

Mobilité des atomes de Cs

En 1977, Campbell *et al.*, ont caractérisé un facteur de Debye-Waller largement anisotropique du composé CsC₈ par spectroscopie Mössbauer sur le noyau ¹³³Cs [185]. Les ions Cs⁺ sont fortement contraints le long de l'axe **c** mais assez libres dans le plan. En effet, le déplacement moyen des ions Cs⁺ $\langle z^2 \rangle$ est considérablement plus faible que celui du carbone, $18.9 \times 10^{-4} \text{ \AA}^2$ contre $37.6 \times 10^{-4} \text{ \AA}^2$. En revanche, le déplacement moyen $\langle x^2 \rangle$ pour le Cs est beaucoup plus grand que celui des atomes de carbone, $35.8 \times 10^{-4} \text{ \AA}^2$ contre $12.4 \times 10^{-4} \text{ \AA}^2$. En 1985, Kamitakahara et Zabel ont souligné le caractère anharmonique responsable de l'élargissement des pics observés dans la densité d'états de phonon dans le plan pour les composés de stade 1 et plus particulièrement prononcé dans le cas de CsC₈ [186].

3.1.3 Caractérisation à température ambiante

Les échantillons de CsC₈ sous forme de poudre ont été obtenus par la méthode décrite dans l'annexe A. Leur couleur cuivrée typique est la conséquence directe du caractère métallique provoqué par l'intercalation des atomes alcalins dans le graphite. C'est la couleur caractéristique de l'intercalation d'alcalins lourds. Lorsque l'échantillon se dégrade, il devient de couleur grise similaire à celle du graphite. La diffraction de rayons X à longueur d'onde du molybdène ($\lambda=0.7093 \text{ \AA}$) a permis de confirmer son stade (Annexe A, Figure A.1(a)). L'élargissement observé des raies (10ℓ) indique la présence de fautes d'empilement des plans du graphite, caractéristique des composés lamellaires [187]. La figure 3.5 représente le diagramme de diffraction de neutrons de CsC₈ dans des conditions ambiantes (symbole) ajusté par un affinement de Rietveld (trait continu). Le résidu de l'affinement est en trait pointillé. Les petits traits verticaux indiquent la position des réflexions (hkl). L'ajustement de Rietveld a été effectué à l'aide du programme FULLPROF [188]. Notre modèle structural inclut les effets d'élargissement dus à la taille de grains du matériau. Nous avons trouvé un affinement de meilleure qualité lorsque les atomes de Cs sont placés en position de Wyckoff $3d$ ($\chi^2=2.73$) plutôt qu'en position $3b$ ($\chi^2=3.74$) comme l'ont suggéré Guérard *et al* [189]. Ce modèle d'affinement tient également compte de l'élargissement due à la taille des grains. De plus, la position $3b$ impliquerait un empilement de type $\alpha\alpha\alpha$ des atomes de Cs alors que la position $3d$ permet de tenir compte de l'empilement $\alpha\beta\gamma$. Les paramètres structuraux obtenus à partir de notre modèle structural sont reporté dans le tableau 3.1.

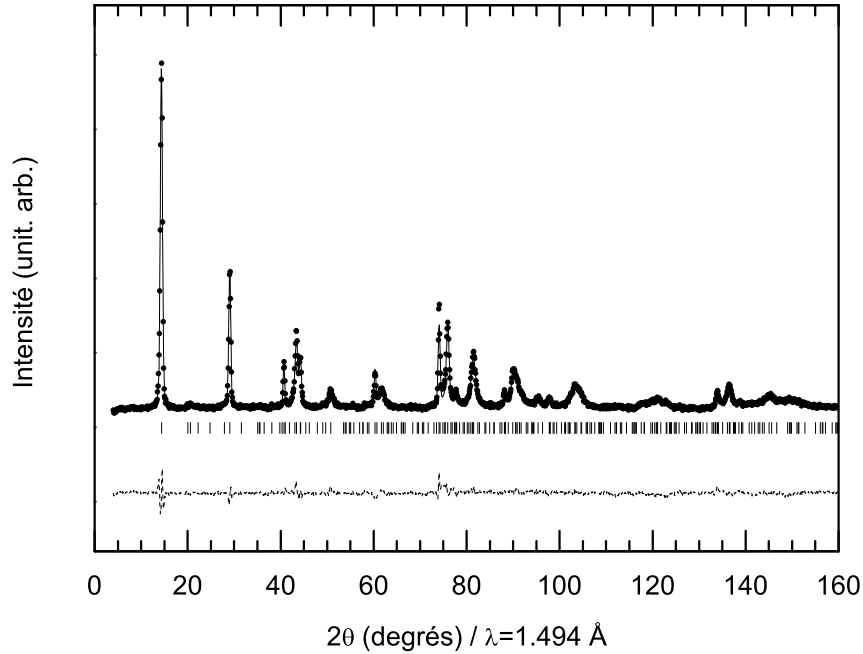


FIG. 3.5 – *Diffractogramme de neutrons du composé CsC₈ synthétisé pour cette thèse à pression et température ambiantes ajusté par un affinement de Rietveld.*

Groupe d'espace, No	$P6_222$, 180
Paramètres du réseau (Å)	$a= 4.960$, $c=17.847$
Période d'identité (Å)	$I_c=c/3=5.949$
Atomes	Positions de Wyckoff
C	$12k$ (1/6, 1/3, 1/3)
C	$6i$ (5/6, 2/3, 0)
C	$6i$ (2/3, 1/3, 0)
Cs	$3d$ (1/2, 0, 1/2)

TAB. 3.1 – *Paramètres structuraux de la structure hexagonale de CsC₈ dans des conditions ambiantes. Le paramètre de maille c vaut trois fois la valeur de I_c , correspondant à l'empilement $A\alpha A\beta A\gamma$. Tous les atomes sont décrits par des positions spéciales.*

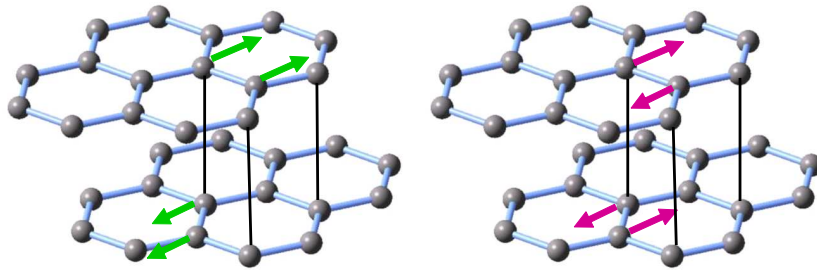


FIG. 3.6 – Modes Raman E_{2g} actifs du graphite. Le mode de gauche est observé à 42 cm^{-1} et le mode de droite est observé à 1582 cm^{-1} .

3.1.4 Spectroscopie Raman à température ambiante

Caractéristiques des graphites intercalés

Dans le cas des composés d'intercalation, la haute symétrie de la structure hexagonale est utilisée comme approximation de la symétrie du réseau plus grand dans l'espace direct des graphites intercalés et la perturbation de la couche d'intercalat est considérée comme une perturbation de l'empilement périodique des plans de graphite. L'approximation de la symétrie des graphites intercalés donne naissance à un phénomène de repliement de zone (de Brillouin) qui se traduit par l'activation de modes Raman qui sont situés en dehors de zone dans le graphite. Au final de nouveaux modes actifs sont attendus pour les graphites intercalés et les modes du graphite (figure 3.6) servent de référence. La figure 3.8 montre les spectres Raman des graphites intercalés de stade 1 avec des alcalins lourds : RbC₈, KC₈ et CsC₈. Les deux caractéristiques communes et propres aux graphites intercalés de stade 1 avec des alcalins lourds sont : (i) la présence d'une composante très large et asymétrique située autour de 1500 cm^{-1} et (ii) une composante plus fine et de plus faible intensité située au voisinage de 570 cm^{-1} . Ces deux caractéristiques disparaissent dans les composés de stade $s > 1$ (figure 3.9). Un doublet apparaît dans les stades $s > 2$. La composante de plus basse fréquence est associée aux modes de vibrations des atomes de carbone des plans intérieurs² du graphite tandis que la composante à plus haute fréquence est identifiée à un mode de type graphite E_{2g} présent dans le plan de graphite lié à la couche d'intercalats (figure 3.7). Dans les composés de stade 1 et 2, il n'existe pas de plans de graphite intérieurs. Enfin, le caractère métallique de l'échantillon explique le faible rapport signal sur bruit dans les mesures.

²Les plans intérieurs correspondent aux plans de graphite qui sont entourés par d'autres plans de graphite. Ces plans sont ainsi écrantés de la couche d'intercalats et le mode Raman associé à ce type de plans est très proche de celui du graphite.

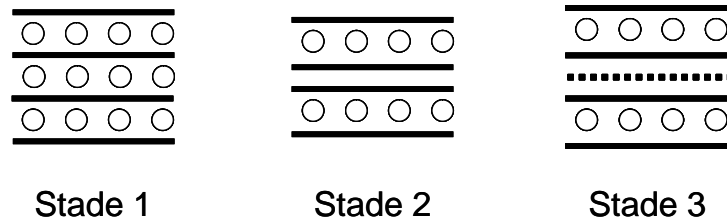


FIG. 3.7 – Représentation schématique des plans de graphite liés à la couche d’interclat (trait plein) et des plans de graphite intérieurs (trait pointillé). Les plans de graphites intérieurs n’existent que pour des composés de stade $s > 2$. Dans les stades 1 et 2, on peut toujours trouver un plan graphitique bordé par une couche d’intercalats.

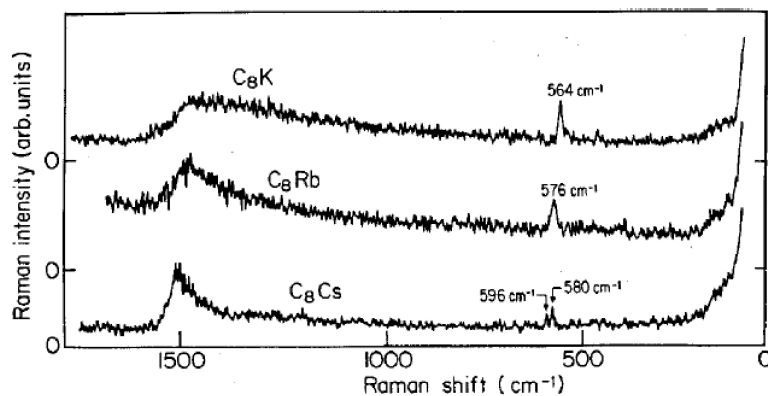


FIG. 3.8 – Spectres Raman des graphites intercalés de stade 1 avec des alcalins lourds (*K*, *Rb* et *Cs*) d’après la référence [190].

Nos mesures

Les spectres Raman ont été collectés avec un spectromètre LabRam[®] HR800 équipé d’un détecteur CCD en géométrie de rétro-diffusion à partir de la longueur d’onde excitatrice 632.8 nm. La puissance du faisceau incident (de l’ordre de quelques milliwatts) est contrôlée afin d’éviter un échauffement thermique local qui conduirait à la dé-intercalation du composé [191, 192]. Le caractère métallique est d’autant plus important que la stoechiométrie des composés d’intercalation avec des alcalins est basse, typiquement pour les stades 1 où il y a le plus d’atomes alcalins par atome de carbone, et rend très difficile la détection de la réponse Raman de ces composés.

La figure 3.10 montre le spectre Raman à l’ambiante de CsC₈. Les caractéristiques à haute fréquence et à fréquence intermédiaire du signal Raman des composés de stade 1 sont bien observés et en accord avec les études précédentes [191, 192]. La bande asymétrique et très large est interprétée comme une résonance Breit-Wigner-Fano. Cette composante BWF provient de l’interférence d’un *continuum* électronique avec les vibrations dans le plan des atomes de carbone en centre de zone Γ du graphite [193]. L’origine de la

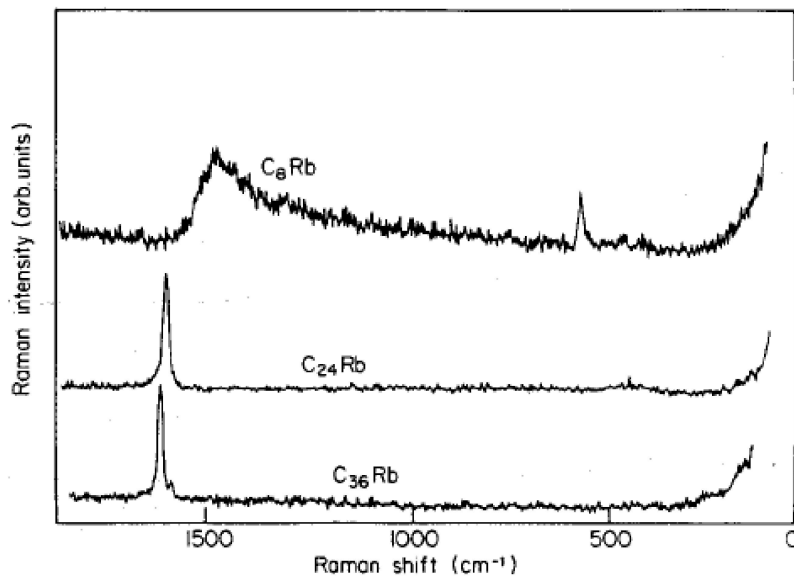


FIG. 3.9 – Spectres Raman correspondant aux stades 1, 2 et 3 du graphite intercalé avec du Rb à 77 K d'après la référence [191].

structure fine, un doublet, observée aux environs de 570 cm^{-1} n'est pas très claire. Cette caractéristique spéciale a été attribuée à un repliement des modes M_{1g} en Γ dans le cas des super-réseaux (2×2) correspondant à la formule MC_8 [191] mais a également été attribuée à un effet du désordre [194]. D'ailleurs Caswell et Solin observent un triplet plutôt qu'un doublet [194].

3.2 CsC₈ sous pression

3.2.1 Rappel des faits jusqu'à $\sim 2 \text{ GPa}$

Le composé CsC₈ a été étudié par Wada [120] (1981) jusqu'à $\sim 1 \text{ GPa}$ en diffraction de rayons X et il n'a pas observé de transition sur cette gamme de pression [120]. Il semblerait que Fuerst *et al* (1981) aient observé une anomalie à la résistivité suivant l'axe c vers 2 GPa [124]. C'est en somme les seules informations disponibles dans la littérature sur ce composé.

3.2.2 Diffraction : rayons X vs neutrons

Procédure expérimentale

Nous avons étudié le composé CsC₈ par diffraction (Rayons X et Neutrons) *in situ* en fonction de la pression. La diffraction de rayons X en dispersion angulaire a été réalisée

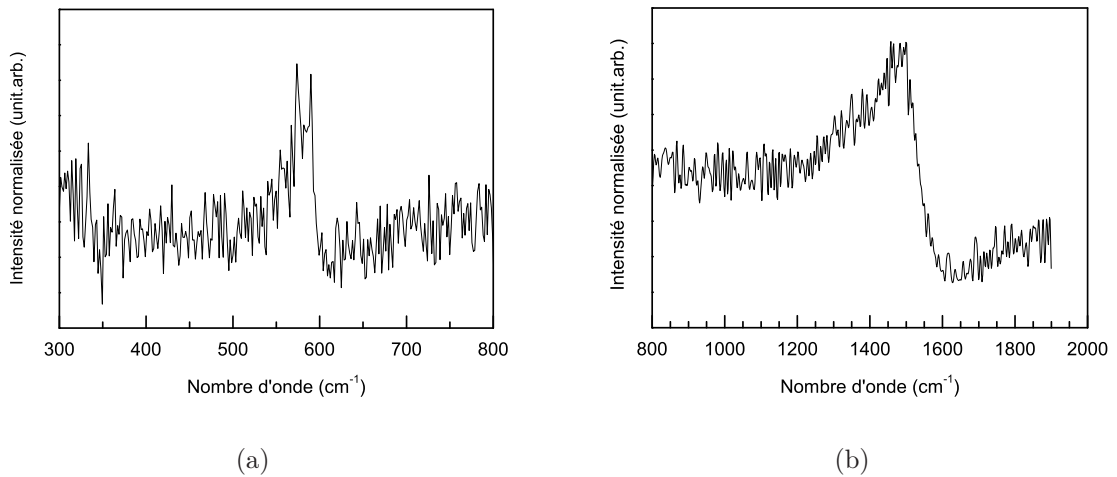


FIG. 3.10 – Spectres Raman à basses fréquences (a) et hautes fréquences (b) du composé CsC₈ utilisé dans cette thèse dans des conditions ambiantes de pression et de température.

sur la ligne ID27 à l'ESRF à la longueur d'onde 0.26472 Å en CED en configuration axiale. Nous avons utilisé un joint en acier et de l'huile minérale lourde dégazée comme milieu transmetteur de pression. L'échelle de pression a été déterminée par la technique de la luminescence du rubis. Les chargements ont été effectués sous atmosphère contrôlée d'argon en boîte à gants. La diffraction *in situ* de neutrons en dispersion angulaire à la longueur d'onde 1.494 Å sous pression a été réalisée sur la ligne HRPT de la source à spallation suisse SINQ avec une presse VX5 en configuration radiale. Pour assurer l'étanchéité du chargement, la presse a été chargée en boîte à gants. Du chlorure de sodium déshydraté a été utilisé comme calibrant de pression interne.

Diffraction de rayons X

Nous avons étudié CsC₈ par diffraction de rayons X jusqu'à 14 GPa. L'étude en température sous pression des composés LiC₆ et CsC₈ est présentée dans l'annexe C. Une séquence de diffractogrammes choisis est montrée sur la figure 3.11. Aucune trace d'oxyde n'a été trouvée et le diffractogramme à 0.2 GPa correspond parfaitement à la structure ambiante hexagonale. La distribution de taille des grains très inhomogène, les effets d'orientation préférentielle et la présence de fautes d'empilements dans les plans du graphite rend impossible un affinement de Rietveld et très complexe un affinement de type de Le Bail. L'intensité très faible des raies (003) et (009) comparés à la raie (006) ne permet pas de détecter précisément leur position. Ainsi seule la raie (006) permet d'obtenir une information directe sur la compressibilité de l'axe *c*. La caractéristique la plus frappante de cette figure est l'observation de transitions graduelles lorsque la pression

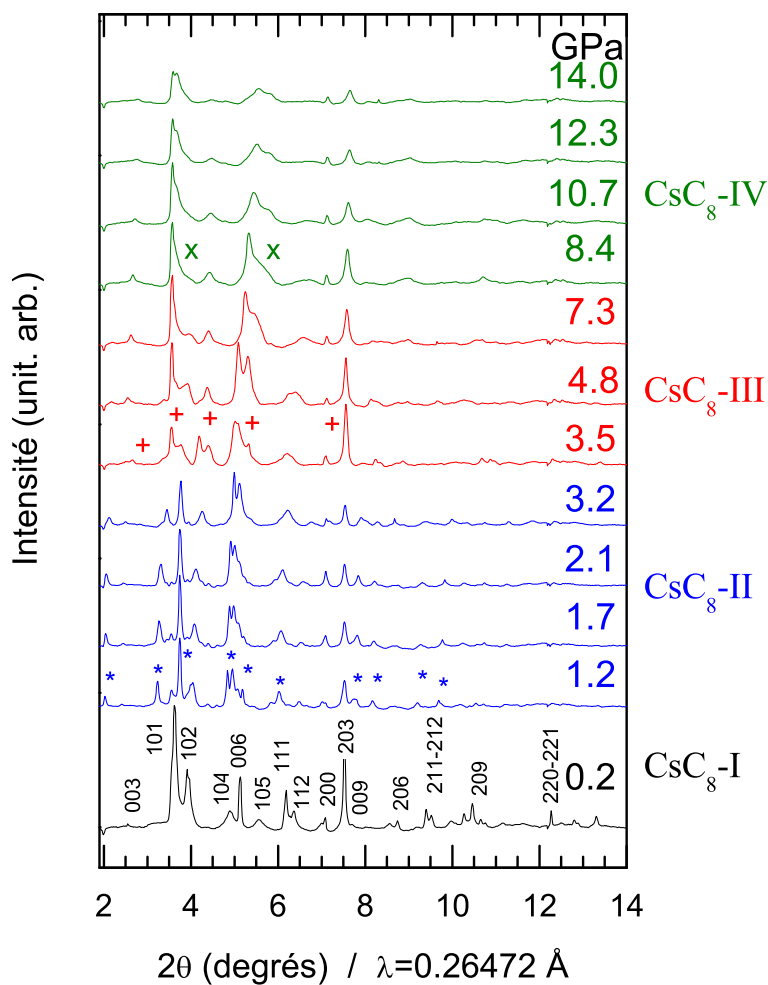


FIG. 3.11 – Clichés de diffraction sélectionnés du composé CsC₈ dans l'intervalle 0.2-14 GPa. L'intensité a été normalisée au même temps de comptage. Le diffractogramme correspondant au premier point en pression est indexé dans la structure hexagonale ambiante décrite dans le tableau 3.1 (CsC₈-I). Les symboles *, + et × indiquent l'apparition de nouveaux pics de diffraction correspondant aux "phases" CsC₈-II, CsC₈-III et CsC₈-IV respectivement (voir Tab. 3.3).

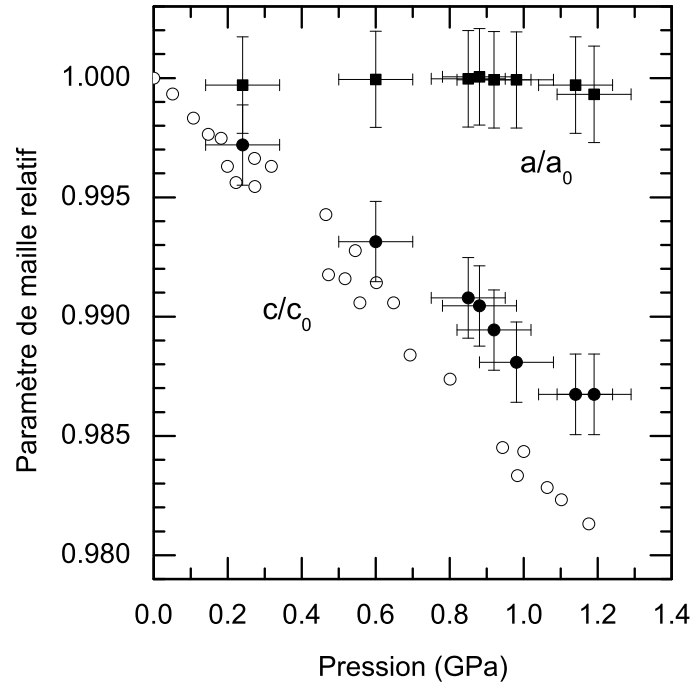


FIG. 3.12 – Compressibilité des paramètres de maille a et c du réseau hexagonal de CsC₈ (symboles pleins) comparés avec les mesures (deux jeux de données) reportées par Wada [120] (symboles ouverts).

augmente ainsi que de la diminution de l'intensité de l'ensemble des raies. A partir de 1.2 GPa, nous observons la coexistence de la phase hexagonale avec une nouvelle phase. Cette nouvelle phase est exaltée à 2 GPa. A 3.5 GPa, de nouvelles modifications dans le diffractogramme mettent en évidence une nouvelle transformation. Une nouvelle phase est encore mise en évidence à 4.3 GPa. Enfin, on peut remarquer que le nombre de raies de la dernière phase haute pression est beaucoup plus faible que celui des phases précédentes ce qui pourrait correspondre à un réseau de plus haute symétrie ou à une maille plus petite. De 7.3 GPa à 14 GPa, les raies de diffraction deviennent de plus en plus larges et ont un profil très asymétrique.

Regardons maintenant la compressibilité de la phase initiale hexagonale à basse pression ($P < 1.2$ GPa). La figure 3.12 montre l'évolution des paramètres a et c du réseau hexagonal en fonction de la pression. Nous avons mesuré une compressibilité suivant l'axe c plus faible que celle mesurée par Wada [120]. Cette différence doit être, dans un premier temps, modérée par les incertitudes puis par le fait que Wada a utilisé un monocristal comme source de graphite. Nous avons déduit une compressibilité linéaire $\kappa_c = \frac{1}{c_0} \left(\frac{\partial c}{\partial P} \right)_{P_0}$

TAB. 3.2 – Paramètres structuraux des phases candidates pour les transitions observées à 2-3 GPa et 4.8 GPa dans CsC₈.

	2 GPa	4.8 GPa
Groupe d'espace, No	<i>C222</i> , 21	<i>Fddd</i> , 70
Paramètres de maille (Å)	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	
a	5.24	4.39
b	6.02	9.20
c	6.75	22.87

de $1.079 \times 10^{-2} \text{ GPa}^{-1}$ correspondant à un module d'incompressibilité linéaire B_c de 92.7 GPa (voir tableau 3.4). Le paramètre de maille a est rigide dans cet intervalle de pression, tout comme dans le cas du graphite. Nous avons estimé un module d'incompressibilité volumique B_v égal à 88 GPa environ.

Nous avons procédé à plusieurs tentatives afin de déterminer la structure cristalline des phase hautes pressions apparaissant à ~ 1.2 GPa et ~ 4.8 GPa. La présence d'une raie de diffraction à très bas angle $\sim 2^\circ$ correspondant à une distance inter-réticulaire de 7.35 Å nous a incité à rechercher un réseau possédant un grande maille. Nous proposons ainsi le groupe d'espace *C222* comme possible candidat à la première phase haute pression. Ce choix résulte d'une procédure de recherche de groupe d'espace à l'aide des logiciels *Crysfire Suite* [195] et *Checkcell* [196]. Parmi les groupes d'espace trouvés, *C222* est celui qui reproduit le mieux le diffractogramme. Le réseau orthorhombique correspondant est décrit en terme de *super-maille* avec des paramètres de maille obtenus par un affinement de Le Bail (Figure 3.13). La deuxième phase haute pression, observée notamment à 4.8 GPa, semble très proche des mailles orthorhombiques définies dans les composés RbC₈ [197] et CsC₄ [198], une phase super-dense obtenue par synthèse sous-pression à 0.2 GPa et 20° . Nous avons choisi d'utiliser le même groupe d'espace *Fddd* ainsi que les positions de Wyckoff de RbC₈ (aucun groupe d'espace n'est défini pour CsC₄) pour notre modèle structural. Ce choix impose le passage d'un empilement des couches d'alcalins $\alpha\beta\gamma$ vers un empilement $\alpha\beta\gamma\delta$ avec la période d'identité correspondante $I_c = c/4 = 5.72$ Å. Les paramètres de mailles envisageables pour les deux phases hautes pressions à 2.0 GPa et à 4.8 GPa sont résumés dans le tableau 3.2. La figure 3.13 montre l'affinement de Le Bail ainsi que le résidu de l'ajustement obtenu avec le programme GSAS pour les deux phase haute pression. L'affinement des deux diffractogrammes n'est pas complètement satisfaisant. L'affinement à 4.8 GPa ne permet pas de reproduire l'élargissement des raies vers 7° et la position de la raie située vers 2° n'est pas assez bien reproduite dans l'affinement à 2.0 GPa. Pour l'instant ces affinements correspondent aux meilleurs modèles structuraux et des mesures complémentaires permettront d'affiner ces modèles.

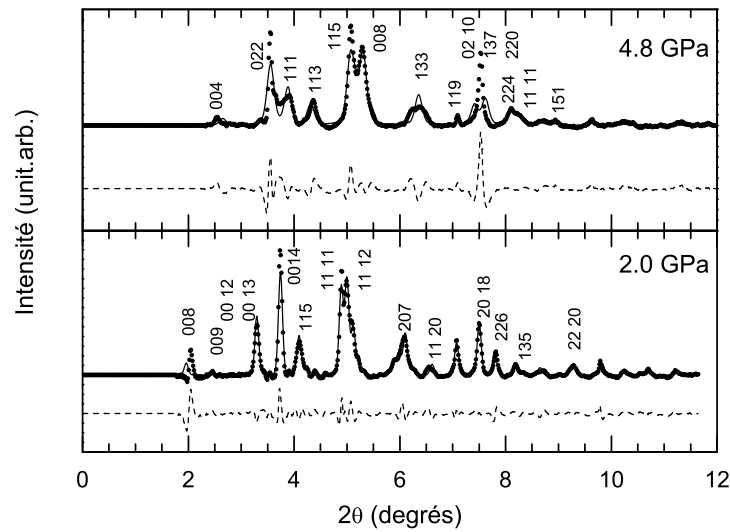


FIG. 3.13 – Affinements de Le Bail des phases haute pression de CsC₈ à 2 GPa (haut) et 4.8 GPa (bas) correspondant aux modèles structuraux de CsC₈-II et -III respectivement, présentés dans le tableau 3.2.

Diffraction de neutrons

Contrairement au cas des rayons X, où la diffraction est dominée par la section efficace de diffusion des atomes de Cs, la diffraction de neutrons est susceptible de fournir un meilleur contraste du réseau d'atomes de carbone en raison d'un meilleur équilibre entre les sections efficaces de diffusion du C et du Cs. En raison de la grande quantité d'échantillon nécessaire (~ 170 mg) et donc du dispositif de pression employé (la presse VX5), la pression maximale a été limitée à 8.9 GPa. Nous avons répété trois chargements différents :

1. CsC₈ et NaCl
2. CsC₈ mélangé à de l'huile
3. CsC₈ seul

et appliqué le même cycle de pression jusqu'à la pression maximale pour chaque chargement. Dans les trois expériences, la réversibilité a été obtenue. La figure 3.14 montre des diffractogrammes choisis de CsC₈ à l'ambiante, sous pression et après décompression. Aucune transition n'a pu être clairement mise en évidence entre 1.9 et 8.9 GPa. Néanmoins, dans le cas de la diffraction de neutrons l'affinement de Rietveld des diffractogrammes a été rendu possible en parti grâce à la grande longueur d'onde de travail utilisée (1.494 Å contre 0.26472 Å en DRX). La compressibilité des plans graphitiques de CsC₈ est comparée avec la compressibilité du graphite dans la figure 3.15. Les couches de Cs intercalées ne modifient pas la compressibilité de l'axe *a* du graphite alors que la compressibilité est

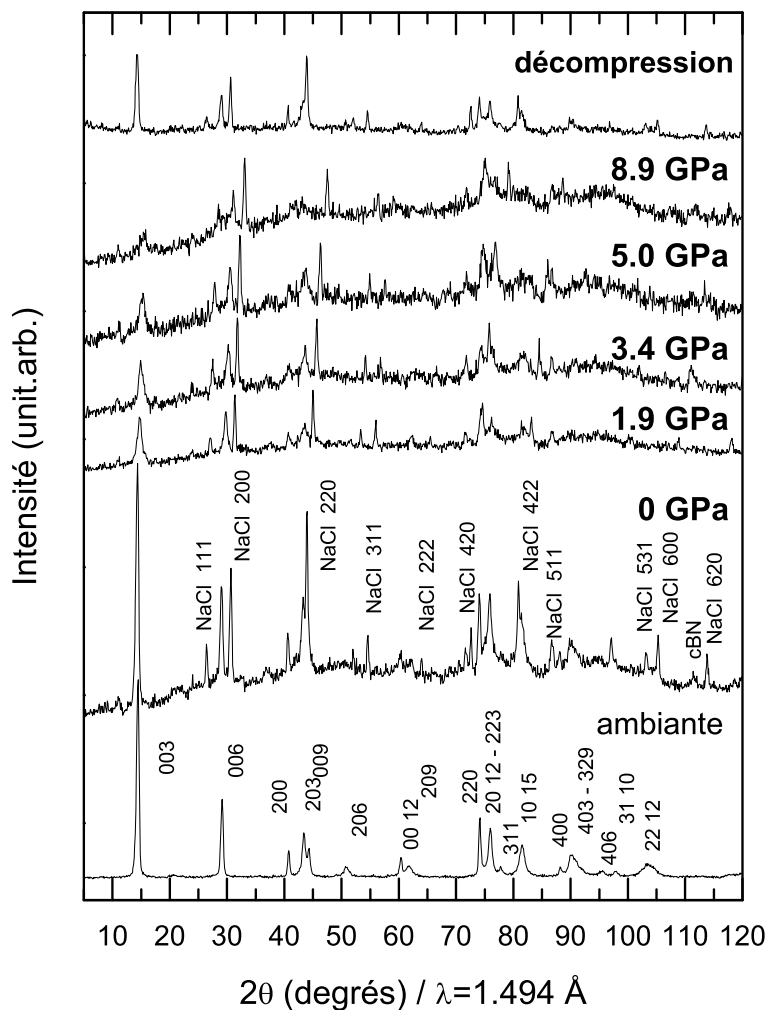


FIG. 3.14 – Clichés de diffraction de neutrons de CsC_8 en fonction de la pression. Le diffractogramme noté *ambiante* a été mesuré dans un porte-échantillon en Vanadium. Le dernier cliché de diffraction nommé *décompression* a été obtenu après le cycle de pression à pression ambiante dans la presse. La raie *c-BN* provient de la diffraction des enclumes de la presse.

rendue plus *dure* par rapport au graphite compte-tenu que l'interaction ionique des Cs domine l'interaction de van der Waals entre les plans. Ainsi, lorsqu'une pression uni-axiale est appliquée, seule la compressibilité suivant l'axe *c* des plans de graphite est observée. Nous avons également observé la réversibilité après le cycle de pression à 8.9 GPa.

Pour résumé, les atomes de Cs intercalés ne sont pas expulsés lors de la compression puisqu'on observe une compressibilité de l'axe *c* supérieure à celle du graphite et que la réversibilité est obtenue (Figure 3.14).

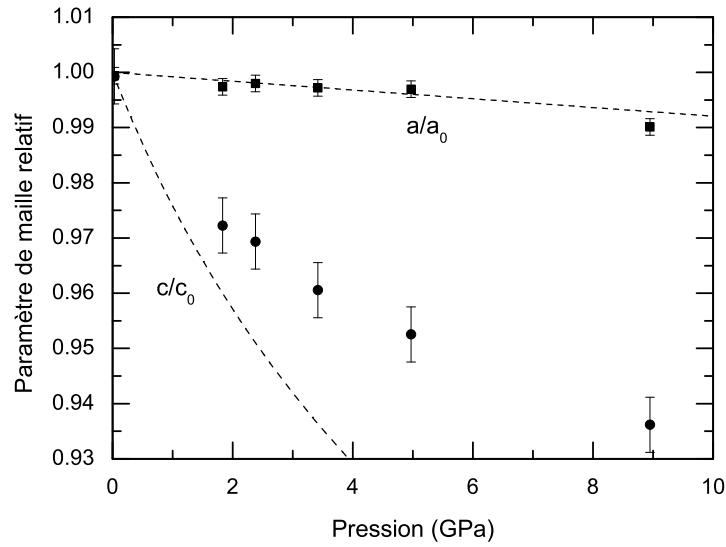


FIG. 3.15 – Evolution des paramètres de maille c et a de CsC₈ sous pression (symboles pleins) comparés avec la compressibilité des axes a et c du graphite (courbes en pointillé) d’après Hanfland et al [80].

Rayons X vs neutrons

Contrairement aux expériences de DRX, nous n’avons trouvé aucune transformation majeure avec la diffraction de neutrons dans la gamme de pression 1.2-8.0 GPa. Nous avons comparé les diffractogrammes obtenus par diffraction de rayons X et diffraction de neutrons à 3 GPa sur la figure 3.16 en fonction de $Q = 2\pi/d$. On remarque également l’apparition de trois raies très faibles d_1 , d_2 et d_3 (observées à 3.0 GPa sur la Figure 3.16) dès que l’échantillon est pressurisé et qui disparaissent lorsque la pression est complètement relâchée. L’origine de ces raies demeure en suspens. Plusieurs possibilités existent. En tout cas, elles ne peuvent pas être attribuées à une raie (00ℓ) d’un stade 2 car n’étant pas un multiple entier de la période d’identité du stade 2 CsC₂₄ $I_c=12.65$ Å. Les raies à $d_1=3.61$ Å et à $d_2=3.89$ Å pourraient coïncider avec les réflexions $(024-114, d=3.615$ Å) et $(023-113, d=3.876$ Å) observées dans le cliché de diffraction de CsC₄ [198]. D’autre part, il semblerait difficile que ces raies résultent de l’intercalation d’une double couche d’atomes de Cs où la période d’identité devrait être de 9.60 Å [101]. Néanmoins, nous ne pouvons pas exclure que d_2 et d_3 appartiennent à la même famille de plans hkl puisque que le rapport d_3/d_2 vaut presque 2.

Les grandes distances inter-réticulaires observées dans les diffractogrammes de rayons X et de neutrons pourraient être attribués un stade non commun comme un stade fractionnaire. Nous ne disposons pas d’assez d’informations pour identifier la nature de cet

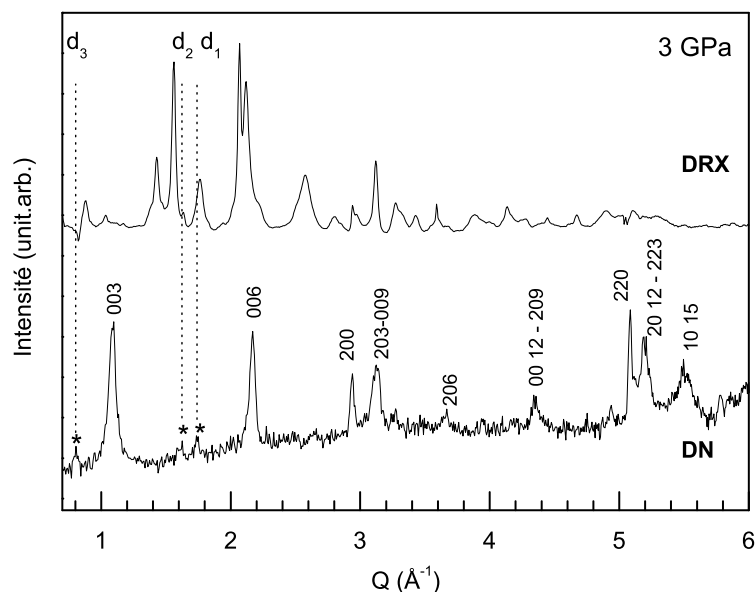


FIG. 3.16 – Comparaison entre un diffractogramme de rayons X (haut) et un diffractogramme de neutrons (bas) de CsC₈ à 3 GPa. Les étoiles indiquent la position de trois petites raies de très faible intensité situées à $d_1=3.61 \text{ \AA}$, $d_2=3.89 \text{ \AA}$ et $d_3=7.77 \text{ \AA}$ dans le cliché de diffraction de neutrons.

éventuel stade.

Finalement, la combinaison de la diffraction de rayons X et de neutrons s'est montrée très intéressante et complémentaire pour étudier le comportement sous pression de CsC₈. La diffraction de rayons X est essentiellement sensible aux atomes de Cs alors que la diffraction de neutrons est dominée par les atomes de C. Au moins deux transitions assez nettes ont été mises en évidence à 2.0 GPa et 4.8 GPa. Des transitions graduelles sont observés dans les clichés de DRX impliquant certainement des ré-organisations successives de la couche de Cs. Du point de vue des neutrons, aucun signe majeur de transition n'a été observé et on peut apprécier un durcissement de la compressibilité suivant l'axe c par rapport au graphite. Ces observations pourraient également être associées à la présence d'une phase plus dense comme c'est le cas pour CsC₄.

3.2.3 Une sonde locale : la spectroscopie Raman

L'étude par spectroscopie Raman des composés LiC₆, LiC₁₂ et CsC₃₆ est présentée dans l'annexe B. La figure 3.17 montre l'évolution de la composante de fréquence intermédiaire de CsC₈ de 0 à 3.2 GPa. Le spectre Raman à pression nulle dans la CED est en accord avec le spectre reporté dans la figure 3.10.(a) à l'exception de l'apparition d'un troisième

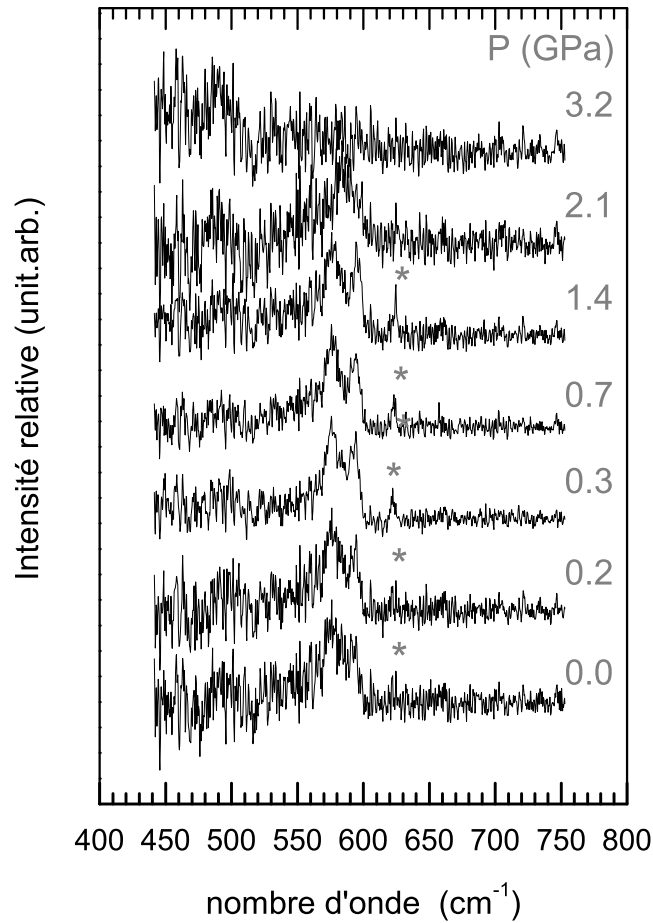


FIG. 3.17 – Spectres Raman à basse fréquence de CsC₈ en fonction de la pression. Le premier spectre est pris dans la cellule. L'étoile indique la présence du triplet observé par Caswell et Solin [194]. Le signal Raman de l'huile renforce le signal de fond (par exemple vers 500 cm⁻¹). Après 2.1 GPa, aucun signal Raman n'est observé.

petit pic assez fin dans le même voisinage. Le rapport signal sur bruit devient de meilleure qualité à mesure que la pression augmente et le triplet est mieux résolu à 1.4 GPa. Ce triplet disparaît ensuite progressivement à partir de 1.4 GPa et n'est plus détecté au-delà de 3.2 GPa. Pendant l'étude en compression, plusieurs modifications du signal Raman à haute fréquence ont été observées à basse et haute pressions. Des spectres Raman à haute fréquence de CsC₈ choisis dans la gamme de pression 0-32 GPa sont représentés sur la figure 3.18. Le profil très large et asymétrique est typique de la composante BWF observée. On peut constater un léger élargissement dû à la pression de la composante BWF par rapport à celle observée dans la figure 3.10.(b).

Lorsque l'échantillon commence à être comprimé, la disparition complète du triplet

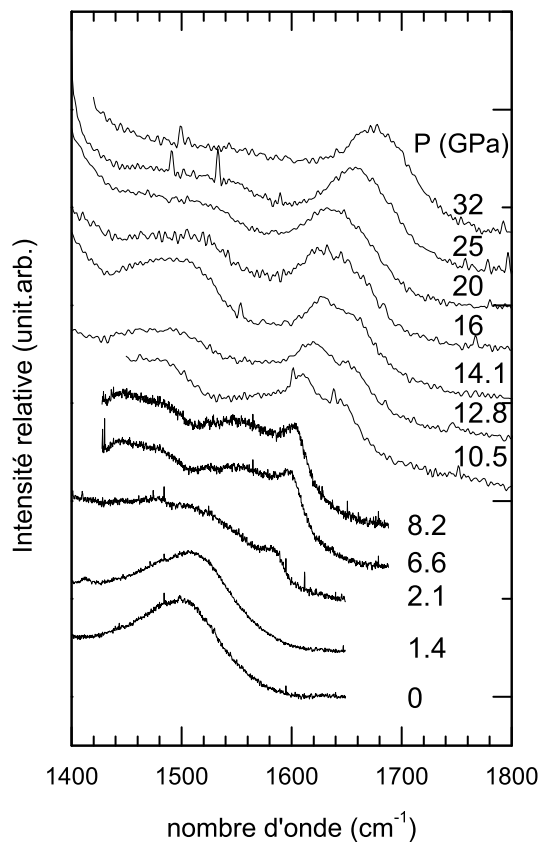


FIG. 3.18 – Evolution sous pression de la composante Fano (BWF) de CsC₈ en fonction de la pression. Les spectres Raman entre 0.0 et 8.2 GPa ont été enregistrés avec un réseau de 1800 traits/mm alors qu'un réseau de 600 traits/mm a été utilisé de 10.5 à 32.0 GPa. Le signal Raman de l'huile renforce le signal de fond.

situé à basse fréquence est accompagné d'un important déplacement de la résonance Fano de $\sim 1500 \text{ cm}^{-1}$ à $\sim 1590 \text{ cm}^{-1}$ (Figure 3.19) dans le même intervalle de pression (1.4-2.1 GPa). On peut remarquer que l'asymétrie de la composante Fano est alors beaucoup plus prononcée et la discontinuité du pic semble être plus marquée vers 1590 cm^{-1} . A 10.5 GPa, un deuxième pic apparaît à une fréquence légèrement plus grande formant ainsi un doublet dans la région des hautes fréquences. A partir de 16 GPa, il est extrêmement difficile de dissocier ces deux pics en raison de leur élargissement et seulement un pic a été considéré dans l'ajustement jusqu'à 32 GPa.

L'origine de la composante additionnelle dans la région 10.5-16.0 GPa n'est pas claire et pourrait provenir du signal Raman d'un composé intercalé de Cs plus dilué. Les fréquences Raman sont déplacées vers les hautes fréquences par rapport au graphite (1582 cm^{-1} dans le cas des composés intercalés avec des alcalins. Le stade 2, CsC₂₄, présente un pic à 1598

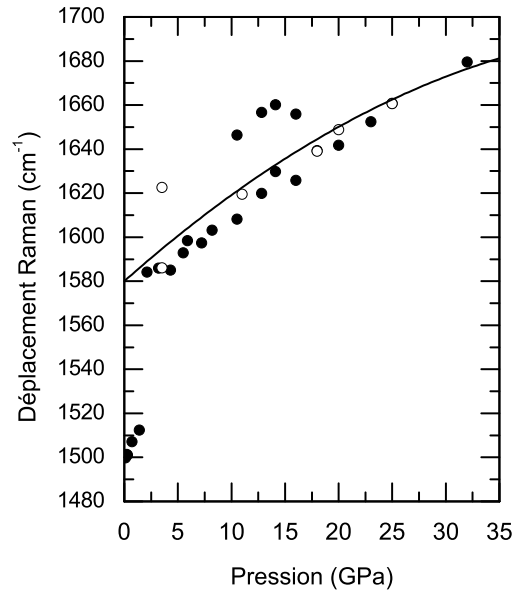


FIG. 3.19 – Position de la composante Fano de CsC₈ en fonction de la pression. La position est obtenue par ajustement d'une lorentzienne. Les cercles pleins indiquent la compression et les cercles vides indiquent la décompression. La ligne pleine représente l'expression de la dépendance polynomiale d'ordre 2 du mode E_{2g} du graphite en fonction de la pression (d'après la référence [199]) et valide jusqu'à 30 GPa.

cm⁻¹ et le stade 3 CsC₃₆ présente un doublet (1579–1604 cm⁻¹). Néanmoins, les stades $s > 1$ ne présentent pas de composante Fano marquée par un profil fortement asymétrique et une discontinuité prononcée.

Nous avons également reporté sur la figure 3.19 la dépendance du mode E_{2g} du graphite avec la pression à titre de comparaison. On peut remarquer qu'à partir de 2.1 GPa, la fréquence Fano de CsC₈ évolue de façon similaire à celle du graphite.

D'autre part, le spectre Raman initial est retrouvé lorsque la pression est complètement relâchée après avoir effectué un cycle de pression jusqu'à 8.2 GPa (Figure 3.20). Ce caractère réversible est confirmé par l'étude en diffraction de neutrons. Ainsi les atomes de Cs ne sont pas expulsés en dehors du graphite, ce qui conduirait à une dé-intercalation partielle du composé. Lorsque la pression est relâchée après un cycle à 32 GPa, la descente en pression présente une hystérésis (Figure 3.18). Le doublet haute fréquence est observé à environ 3.5 GPa. Bien que nous n'ayons pu mesurer la décompression complète de l'échantillon, il semblerait que la transition soit réversible jusqu'à 3.5 GPa.

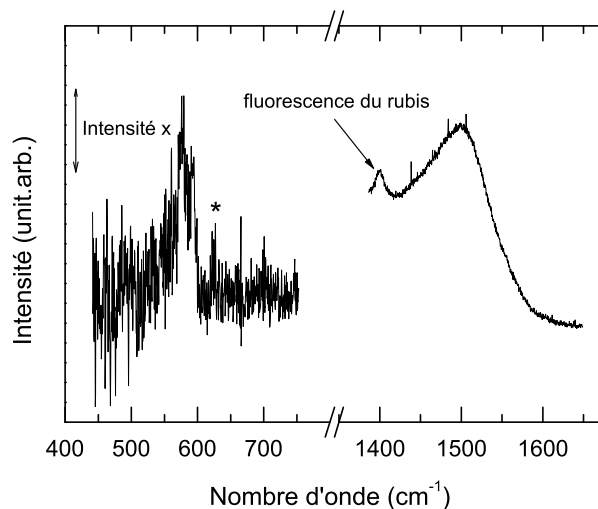


FIG. 3.20 – Spectre Raman à basse et haute fréquence de CsC₈ enregistré après un cycle de pression à 8.2 GPa. L'étoile indique la présence du triplet. L'intensité du signal Raman de la composante a été multipliée pour mieux la faire ressortir.

3.2.4 Une autre sonde locale : la spectroscopie d'absorption X

Nous avons réalisé une expérience d'absorption de rayons X aux seuils L₁ et L_{2,3} du Cs sous pression en CED sur la ligne Lucia de SLS. Comme la spectroscopie d'absorption X est une sonde des états électroniques libres de l'atome absorbant, tout changement des niveaux électroniques du Cs, en particulier les orbitales *d* peut être détecté. Les seuils K et L₁ sont de même symétrie et permettent de sonder les transitions des états *s* → *p* alors que le seuil L₃ permet de sonder les transitions *p* → *d*. L'étude des états finaux *p* et *d* peuvent nous donner des informations sur l'éventuelle hybridation ou le transfert de charge entre l'espèce hôte et l'espèce invité sous pression. De plus des informations qualitatives de l'environnement local des atomes de Cs peuvent être obtenues par l'analyse des oscillations EXAFS.

Spectres d'absorption X aux seuils L₁ et L₃ du Cs

L'évolution des spectres d'absorption normalisés aux seuils L du Cs en fonction de la pression jusqu'à 14.6 GPa est montrée sur la figure 3.21. En raison du signal sur bruit assez faible et de la correspondance entre le seuil L₂ et le seuil L₃, l'absorption au seuil L₂ n'est pas montrée. Pour les deux seuils L₁ et L₃, nous pouvons observer des évolutions progressives du XANES en fonction de la pression. Aucun signe de transition ne peut être déduit de l'observation directe du XANES.

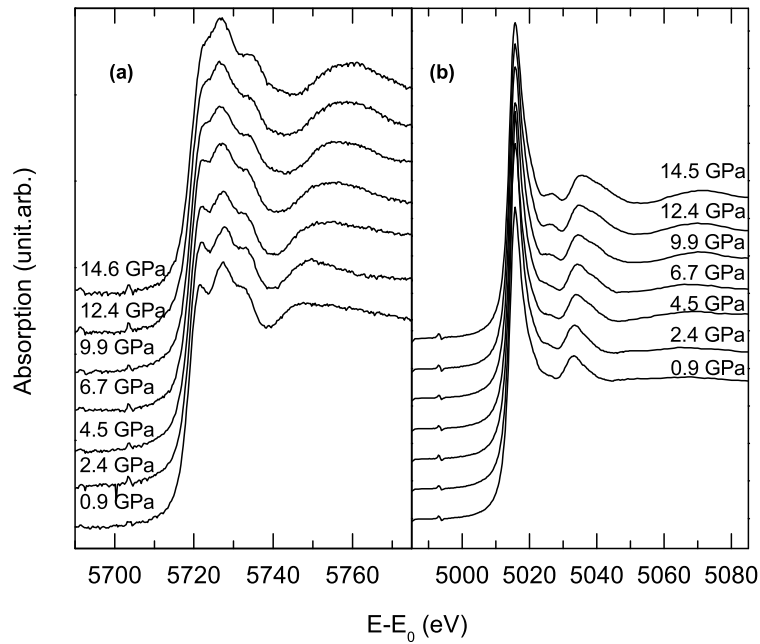


FIG. 3.21 – Evolution des spectres d'absorption au seuil L_1 du Cs (a) et au seuil L_3 du Cs (b) dans l'intervalle 0.9-14.6 GPa.

Etude des seuils

Nous avons également suivi l'évolution de la position des seuils d'absorption (point d'inflexion) en fonction de la pression. Les barres d'erreur sont assez importantes pour observer une évolution significative entre les différents points en pression. Néanmoins, la précision des mesures permet d'étudier la dépendance en pression de la position relative des seuils. Nous avons tracé sur la figure 3.22, la différence d'énergie $E_0(L_1) - E_0(L_3)$ en fonction de la pression. On peut remarquer un saut très net d'environ 1 eV entre 7 et 10 GPa. Ce changement brutal peut être relié à un transfert de charge entre les atomes de Cs et les atomes du graphite. Cependant, aucune information ne permet d'établir le poids de la participation des états p et d mis en jeu.

Analyse EXAFS

Les oscillations EXAFS au seuil L_3 du Cs ont été extraites à l'aide du programme AUTOBK. Les oscillations EXAFS $\chi(k)k^2$ exprimées en fonction vecteur d'onde du photoélectron k sont montrées sur la figure 3.23. On se rend compte de l'extension très limitée dans l'espace des k du signal EXAFS qui peut provenir (i) d'un désordre de nature statique ou dynamique et aussi (ii) de la faible valeur du Z des atomes diffusant au voisinage

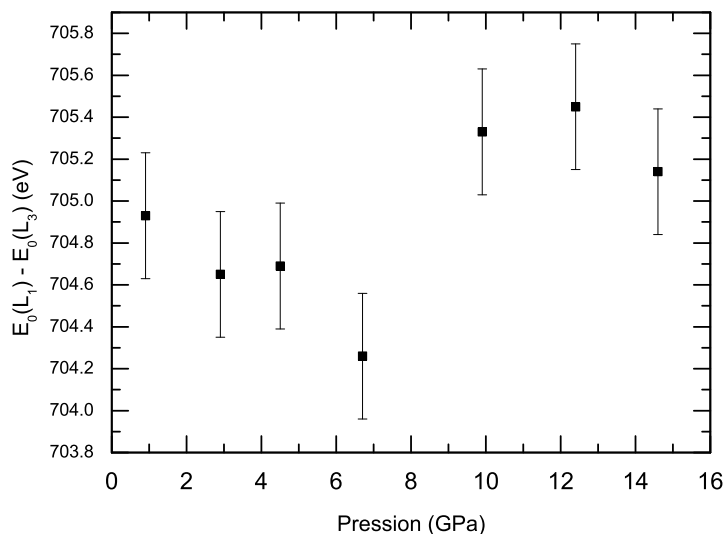


FIG. 3.22 – Différence d'énergie entre le seuil L_3 et le seuil L_1 du Cs. La position du seuil a été déterminée par la position du point d'inflexion.

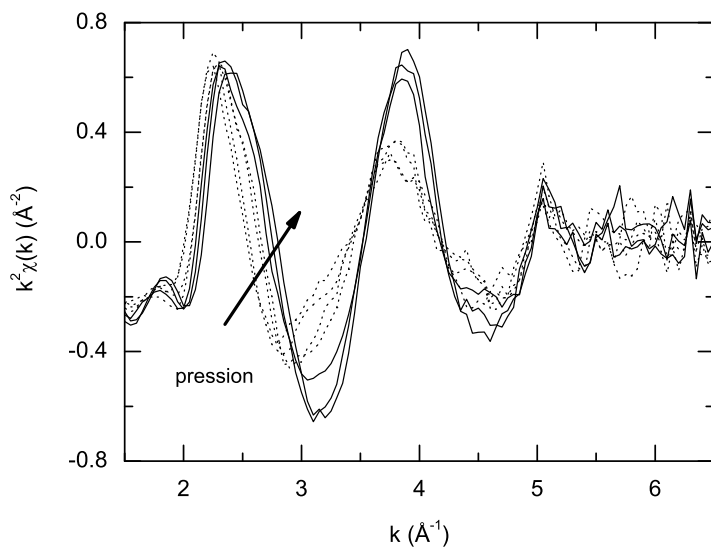


FIG. 3.23 – Signal EXAFS pondéré en k^2 au seuil L_3 du Cs en fonction de la pression. Le sens de la flèche indique la pression augmentant de 0.9 à 14.6 GPa. Les courbes en pointillés correspondent aux spectres avant la transition observée dans le seuil (Fig.3.22) et les courbes en trait plein correspondent aux spectres après cette transition.

de l'atome absorbant. Néanmoins, une remarquable modification de l'amplitude des oscillations est observée entre 2.5 et 4.5 Å⁻¹. Le changement brutal de l'amplitude des

oscillations EXAFS intervient à 8 ± 2 GPa et peut être associé aux changements précédents évoqués dans la position relative des seuils d'absorption.

En raison de la petite fenêtre en k des oscillations EXAFS et de la présence de désordre dans le matériau, nous avons restreint notre étude quantitative à la première sphère de coordination de l'atome de Cs. Cette sphère de coordination comprend les 12 atomes de carbone premiers voisins (figure 3.24). Nous avons utilisé le code *ab initio* FEFF8.0 pour générer les fonctions de diffusion (amplitude et phase des atomes absorbés et rétro-diffusés). Les oscillations EXAFS correspondant aux premières distances Cs-C ont été filtrées par transformée de Fourier [2.5,6.0] Å⁻¹ et ajustées avec les chemins de diffusion simple grâce au programme FEFFIT dans l'espace réel [1,3] Å. La distance Cs-C, le *pseudo*-facteur Debye-Waller et le cumulants d'ordre 3 associé à l'anharmonicité ou au désordre sont les seuls paramètres libres ajustés³. Nous avons utilisé l'expression des cumulants implémentée dans le programme FEFFIT. La variation des paramètres libres $r_{\text{Cs-C}}$, σ^2 et C_3 en fonction de la pression est exposée sur la figure 3.25. Les changements observés dans l'amplitude des oscillations EXAFS (figure 3.23) se traduisent par le comportement du *pseudo*-facteur σ^2 comme le montre la figure 3.25(c). Les grandes barres d'erreur résultent de la qualité assez médiocre des données affinées. De plus, la valeur de confiance de l'affinement augmente en fonction de la pression.

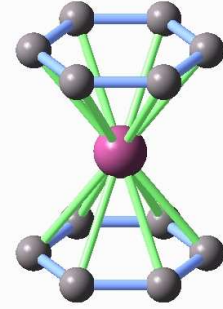


FIG. 3.24 – *Modèle structural utilisé pour l'affinement des spectres EXAFS. L'atome de Cs est centré sur les deux hexagones. L'atome central de Cs est relié à 6+6 atomes de C.*

Néanmoins, la spectroscopie d'absorption X a pu révéler une transition *électronique* très nette vers 8 GPa marquée par (i) un saut important (environ 1 eV) dans la position

³Les cumulants sont définis de la façon suivante :

$$\langle r^n \rangle_T = \frac{\int dr r^n e^{-\beta\psi(r)}}{\int dr e^{-\beta\psi(r)}}$$

où $\psi(r)$ est un potentiel de paire anharmonique de la forme :

$$\psi(r) = \frac{1}{2}ar^2 + br^3 + cr^4$$

avec $r=R_1-R_0$ est la distance entre deux atomes et $\psi(r)$ est valide dans une région proche de son minimum. Les trois premiers cumulants correspondent aux trois premiers moments et sont définis de la manière suivante

$$\begin{aligned} C_1 &= \langle r \rangle_T = \Delta R \\ C_2 &= \langle r^2 \rangle_T = \sigma^2 \\ C_3 &= \langle r^3 \rangle_T \end{aligned}$$

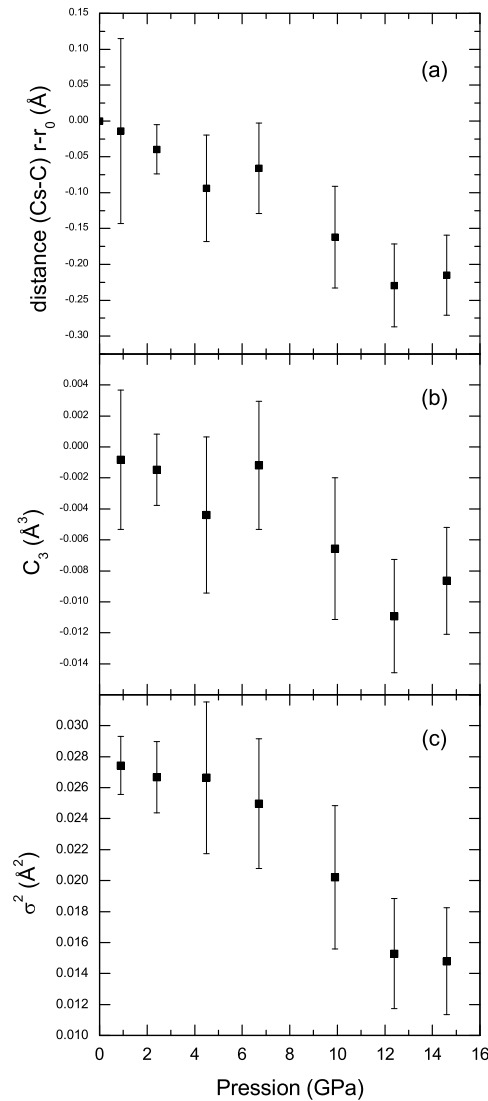


FIG. 3.25 – Variation des paramètres libres $r_{\text{Cs-C}}$ (a), C_3 (b) et σ^2 (c) en fonction de la pression. Les barres d'erreur obtenues à partir de FEFFIT traduisent la qualité médiocre des données affinées.

relative des seuils d'absorption L_1 et L_3 et par (ii) une augmentation de l'amplitude des oscillations EXAFS après cette transition qui se traduit par une diminution appréciable de σ^2 . Cette transition correspond au domaine de stabilité de la phase haute pression (structure de type $Fddd$) observée en DRX à partir de 4.8 GPa et est compatible avec les modifications observées dans les spectres Raman.

TAB. 3.3 – Résumé des principaux changements observés du composé CsC₈ en fonction de la pression regroupant les différentes techniques expérimentales employées.

Domaine de pression (GPa)	"Phase"	Structure	Observations
0–1.2	CsC ₈ -I	$P6_222$	Compressibilité linéaire
1.2–3.5	CsC ₈ -II	$C222^a$	Changement de la décoration des atomes de Cs accompagné de petits déplacements, importante modification du signal Raman
3.5–8	CsC ₈ -III	$Fddd^a$	Modification de la décoration des atomes de Cs (petits déplacements), structure intermédiaire II-III possible
8–32	CsC ₈ -IV	$Fddd^a$	Changements d'origine électronique observés en EXAFS et en Raman à la transition III-IV transition

^aStructures proposées

3.2.5 Discussion

Le tableau 3.3 regroupe les principales informations obtenues lors de l'étude du graphite intercalé CsC₈. Quatre domaines de stabilité caractérisés par des modifications de la structure cristalline (DRX) ou par des modifications de la structure électronique (Raman et absorption X). Le fait le plus frappant est l'évolution assez monotone de la structure graphitique caractérisée par diffraction de neutrons jusqu'à ~9 GPa ou de la distance Cs-C obtenue en EXAFS jusqu'à ~15 GPa. La plus grande sensibilité de la diffraction de rayons X à l'ordre du réseau d'atomes de Cs nous permet de conclure que les transitions de phase induites sous pression sont reliées à des modifications très subtiles du réseau de Cs. Ceci a pour conséquence de modifier les corrélations entre les différentes couches d'atomes invités et d'atomes hôtes. En effet, les meilleurs ajustements de Le Bail des clichés de diffraction X aboutissent à des mailles très grandes et qui ne sont pas commensurables avec le sous-réseau graphitique.

La transition I→II est particulièrement nette puisqu'elle est aussi bien définie et observée en diffraction de rayons X et en spectroscopie Raman. La transition II→III, comme cela a déjà été discuté, pourrait être accompagnée d'une transition intermédiaire. Cette transition a seulement été observée en diffraction X. De manière identique à la phase II, la phase III peut être déterminée avec une grande maille mais la qualité des ajustements de Le Bail est relativement faible (figure 3.13) et cette structure proposée est sujette à caution. La dernière transition observée III→IV, ne semble pas impliquer directement un changement de structure. cette transition est clairement observée à la fois en spectroscopie d'absorption par le saut de 1 eV entre la position des seuils L₁ et L₃ du Cs et par les mo-

TAB. 3.4 – Modules d'incompressibilité de CsC₈.

Technique	B _c (GPa)	B _v (GPa)	Domaine de pression
XRD ^a	97(8)	94(8)	0-1.1 GPa
INS ^b	58.3		ambient
XRD ^c	64(2)		0-1.1 GPa
NPD ^d	72(7)	69(7)	0-8.8 GPa

^aCe travail. Valeur calculée à partir d'un ajustement linéaire.

^bRéférence [127].

^cRéférence [120].

^dCe travail. Valeur calculée à partir de l'équation de Murnaghan [80].

difications importantes de la composante Fano observées dans les spectres Raman. Ainsi, la transition III→IV peut être attribuée à des modifications de la structure électronique. L'important saut entre les seuils L₁ et L₃ laisse penser à une évolution de l'hybridation des atomes de Cs avec les plans du graphite ou à un transfert de charge entre les structures hôtes et invités.

Tournons-nous maintenant vers la compressibilité de CsC₈. La nature incommensurable des structures II et III déterminées par rapport au sous-réseau graphitique en diffraction de rayons X ne permet pas de calculer la compressibilité de ces phases. Les valeurs que nous avons obtenues pour la phase I, caractérisée par le module d'incompressibilité linéaire suivant l'axe *c* et volumique est donné dans la première partie du tableau 3.4. Ces valeurs sont comparées avec d'autres valeurs de la littérature qui proposent des compressibilités plus grandes que la nôtre. Les trois techniques expérimentales (DRX, diffraction de neutrons et EXAFS) nous ont permis de suivre l'évolution de la distance inter-plan en fonction de la pression comme le montre la figure 3.26. Comme nous l'avons déjà discuté, les données de diffraction de neutrons indiquent une variation monotone des paramètres de maille du sous-réseau graphitique qui ne semble pas affecté par des transitions compte tenu de nos incertitudes. En considérant l'équation d'état de Murnaghan pour les données de neutrons jusqu'à 9 GPa, on trouve une valeur de 72 GPa pour le module d'incompressibilité linéaire qui est proche de la valeur obtenue par Wada [120], c'est à dire 64 GPa, mais sur un domaine de pression beaucoup plus restreint (0-1.1 GPa) que le notre (0-9 GPa).

L'analyse EXAFS a permis de suivre l'évolution de la distance Cs-C sous pression. La valeur extrapolée à pression nulle serait 2.89 Å. Cette distance est beaucoup plus courte (-0.4 Å) que celle obtenue par diffraction où l'atome de Cs est placé de façon symétrique par rapport aux hexagones du graphite (Figure 3.24). La projection de la compressibilité de la distance Cs-C sur l'axe *c* permet d'aboutir à la compressibilité inter-plans représentée dans la figure 3.26. Bien que notre analyse EXAFS soit limitée en raison de la faible extension en *k* du signal, l'introduction d'un terme de désordre C₃ permet d'obtenir une évolution cohérente avec celle déterminée par la diffraction de neutrons.

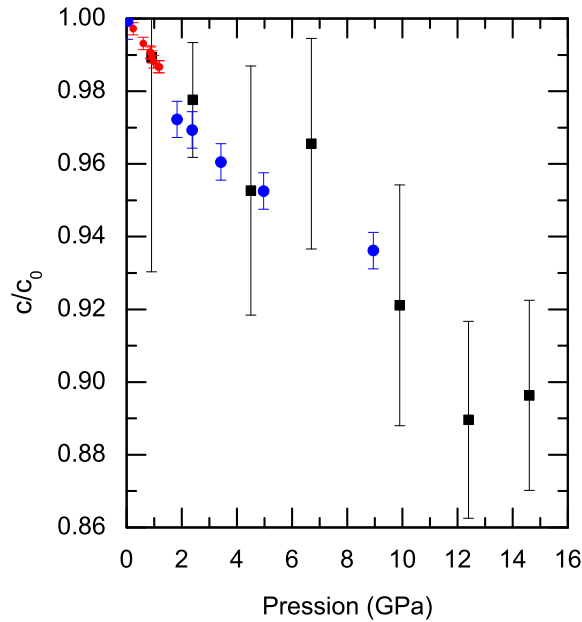


FIG. 3.26 – Evolution relative de la distance inter-plans de CsC₈ en fonction de la pression calculée à partir des données de diffraction de rayons X (cercles ouverts), de diffraction de neutrons (cercles pleins) et à partir des données EXAFS (carrés).

3.3 RbC₈ sous pression

3.3.1 Introduction

En plus du graphite intercalé CsC₈, nous avons étudié un autre composé d'intercalation du graphite avec un alcalin lourd, le composé RbC₈. Le but étant de comparer l'interaction hôte-invité dans le cas d'un alcalin de rayon ionique plus petit que le césium. La structure électronique du Rb différente de celle du Cs laisse supposer une modification du transfert de charge sous pression.

La structure

Le composé RbC₈ présente un empilement des couches d'intercalat de rubidium $\alpha\beta\gamma\delta$ comme le montre la figure 3.27. L'axe c correspond donc à quatre fois la période d'identité I_c et la maille du super-réseau hexagonal des atomes de Rb dans le plan est commensurable et vaut deux fois celle du graphite. Les paramètres structuraux de RbC₈ sont indiqués dans le tableau 3.5.

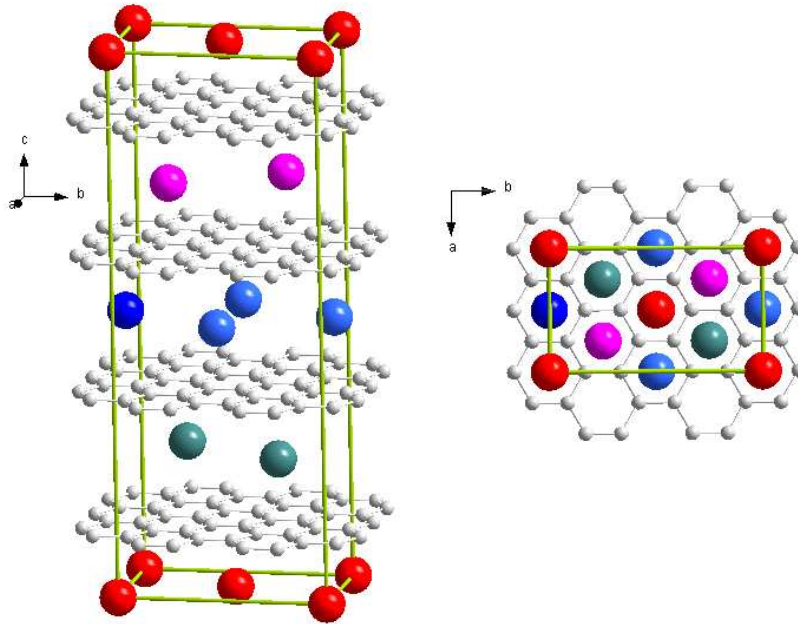


FIG. 3.27 – Maille orthorhombique de RbC₈. Les atomes Rb en rouge, vert, bleu et magenta correspondent respectivement aux positions α , β , γ et δ .

Groupe d'espace, No	$Fddd$, 70
Paramètres de maille (Å)	$a=4.912(6)$, $b=8.578(5)$, $c=22.51(3)$ ^a $a=4.926(4)$, $b=8.532(6)$, $c=22.47(1)$ ^b
Période d'identité (Å)	$I_c=c/4=5.63(3)$
Positions de Wyckoff	
C	$32h$ (1/4, 1/12, 1/8)
C	$32h$ (1/4, 1/12, 5/8)
Rb	$6i$ (0, 0, 0)

^aAffinement de Le Bail du diffractogramme enregistré à 0 GPa dans la cellule (voir Figure 3.28).

^bRéférence [197].

TAB. 3.5 – Paramètres structuraux de la structure orthorhombique de RbC₈ dans des conditions ambiantes obtenus à partir d'un affinement de Le Bail. Le paramètre de maille c correspond à $4I_c$ traduisant un empilement $A\alpha A\beta A\gamma A\delta$. Tous les atomes décrits par dans des positions spéciales.

Les faits jusqu'à ~2 GPa

Avant cette thèse, tout comme pour le composé d'intercalation CsC₈, aucune transition structurale n'a pu être directement observée dans le cas de RbC₈ [120]. Une anomalie à la résistivité suivant l'axe c aurait été détectée par Fuerst *et al* à 2 GPa [124]. Wada a également observé le signal Raman de RbC₈ sous pression [120]. Il n'a pas pu suivre la composante Fano à haute fréquence car masquée par le signal Raman du diamant de la CED. Il a cependant pu suivre la composante à basse fréquence au voisinage de 580 cm⁻¹. Aucun changement soudain du profil de cette composante n'est observé jusqu'à 1 GPa en accord avec les expériences de diffraction de rayons X. Néanmoins, le profil change graduellement avec la pression : l'intensité du fond situé en dessous de 580 cm⁻¹ diminue à mesure que la pression augmente.

3.3.2 Diffraction de rayons X

L'étude *in situ* de RbC₈ par diffraction X sous pression a été menée sur la ligne ID27 de l'ESRF en CED. Les conditions expérimentales ont été identiques à celles de l'étude du composé CsC₈ en pression. L'échantillon sous forme de poudre a été placé à l'intérieur d'un joint métallique percé avec de l'huile comme milieu transmetteur de pression. La figure 3.28 montre l'évolution des clichés de diffraction du composé de RbC₈ en fonction de la pression dans la gamme 0-16.5 GPa. Trois raies non identifiées sont présentes dès le début de la compression. Le profil très large et asymétrique des raies de l'échantillon résulte du recouvrement de raies très proches les unes des autres. Tout comme nous l'avons déjà observé pour CsC₈, le diffractogramme de RbC₈ est graduellement modifié lorsque la pression augmente. Ces modifications progressives sont accompagnées d'une diminution de l'intensité des pics de diffraction jusqu'à l'extinction complète de certains d'entre eux. Néanmoins on peut constater l'apparition assez claire d'une transition entre 0.8 et 1.2 GPa. Des nouveaux pics de diffraction apparaissent (dans la région 3.5-4.0 ° et dans la région 8.0-9.0 ° notamment) dans cette phase et aucun pic de la phase initiale, excepté celui situé vers 5.5 ° ne subsiste. Ceci pourrait provenir d'un effet du désordre important de l'échantillon ou être lié à des conditions non hydrostatiques. A 16.5 GPa, l'intensité des pics de diffraction est très faible. Le résultat des affinements de le Bail que nous avons réalisés sur la gamme de pression (0-1.2 GPa) sont présentés sur la figure 3.29. la variation de l'axe c est comparée avec les travaux de Wada [120]. On trouve une compressibilité linéaire $\kappa_c=1.255\times 10^{-2}$ GPa⁻¹ soit un module d'incompressibilité pour l'axe c , $B_c=79.7$ GPa, quasiment deux fois plus élevée que celle trouvée par Wada ($B_c\approx 40.8$ GPa) sur le même domaine de pression (0-1.2 GPa). Il faut également tenir compte de l'incertitude élevée de nos mesures.

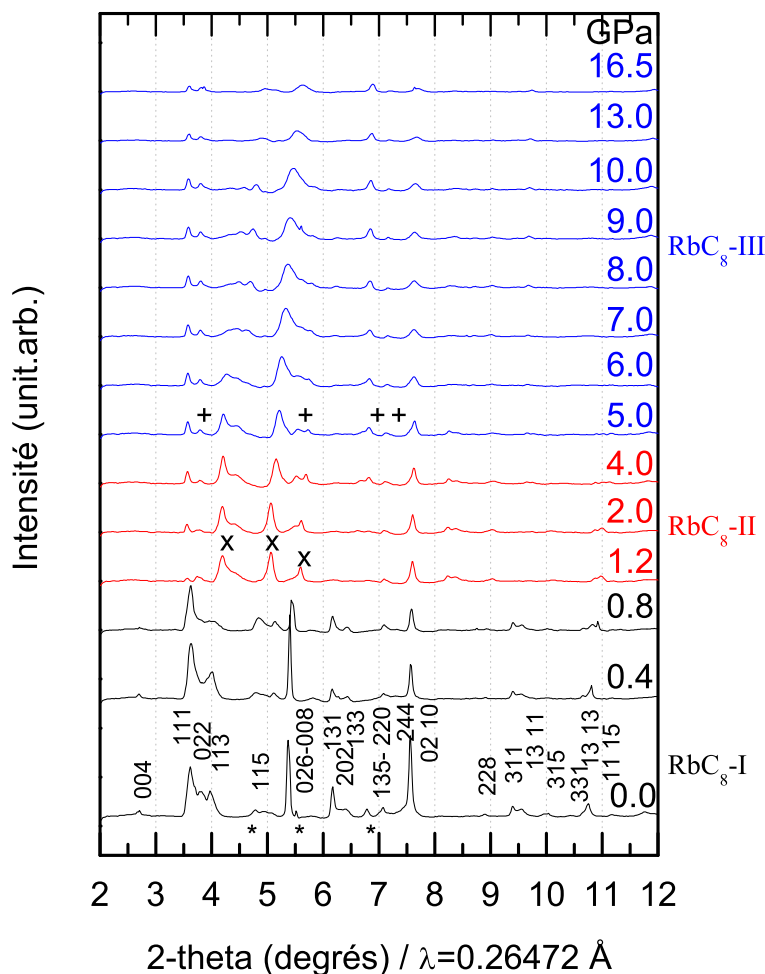


FIG. 3.28 – Clichés de diffraction sélectionnés du composé RbC₈ dans l'intervalle 0-16.5 GPa. L'intensité a été normalisée au même temps de comptage. Le diffractogramme à 0 GPa dans la cellule est indexé (seuls les pics les plus intenses) suivant les paramètres structuraux donnés dans le tableau 3.5 (RbC₈-I). Les symboles (*) indiquent des pics non identifiés. Les symboles × et + indiquent l'apparition de nouveaux pics de diffraction correspondant aux "phases" RbC₈-II et RbC₈-III respectivement (voir Tab. 3.7).

3.3.3 EXAFS au seuil K du Rb

Partie expérimentale

Les spectres d'absorption X ont été réalisés au seuil K ($E=15.2$ keV) du Rb sur la ligne BM29 de l'ESRF en presse Paris-Edimbourg. Afin d'optimiser le saut normalisé d'absorption à environ 1.1-1.3 nous avons mélangé l'échantillon avec de la poudre de h-BN. Le nitrure de bore est un matériau constitué d'élément léger et au seuil K du Rb il est faiblement absorbant. A température ambiante l'alcalin ne s'intercale pas dans le

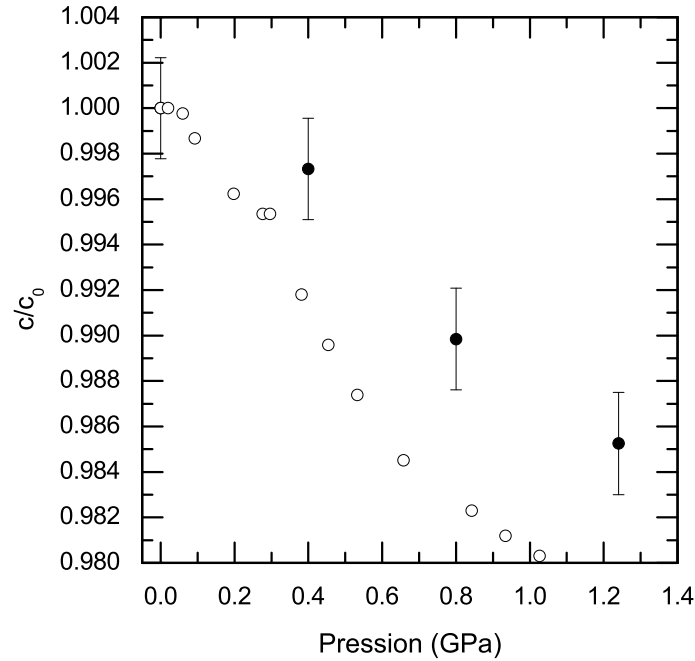


FIG. 3.29 – Evolution du paramètre de maille c en fonction de la pression pour RbC₈. Les cercles vides correspondent aux travaux de Wada et les cercles pleins à nos mesures.

h-BN qui possède également une structure analogue au graphite. Le mélange des poudres a ensuite été compacté en pastilles et celles-ci ont été placées afin de remplir le trou de 1.5 mm du joint en bore-époxy ($\phi_{ext}=5$ mm) que nous avons utilisé.

Analyse EXAFS

La figure 3.30 montre l'évolution du XANES de RbC₈ entre 1.2 et 8.6 GPa. Aucune transition marquée n'est observée.

Le transfert de charge peut être évalué qualitativement à travers la position du seuil d'absorption. Nous avons suivi la variation de la position de l'énergie du seuil K du Rb en fonction de la pression sur la figure 3.31.

La figure 3.32 montre le signal EXAFS $k^2 \chi(k)$ de RbC₈ en fonction de la pression. Le modèle structural local de l'environnement des quatre premiers voisins dans RbC₈ est représenté sur la figure 3.33. Comme Bantignies *et al* l'ont montré, les chemins de diffusion simple s'étendant jusqu'à 5 Å permet de décrire les oscillations EXAFS à basse température (10 K) de RbC₈ [200]. Nous nous sommes appuyés sur ce modèle pour réaliser l'affinement de nos données sous pression. L'évolution de la distance inter-plans en fonction de la pression est montrée sur la figure 3.34(a). La distance Rb-Rb est également indiquée

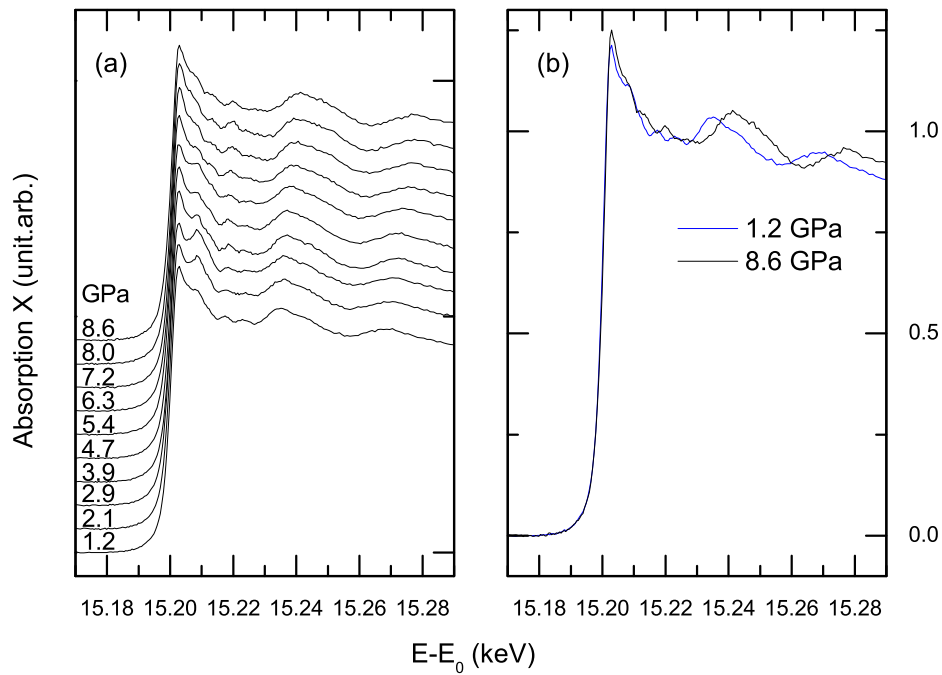


FIG. 3.30 – Spectres d'absorption X au seuil K du Rb de RbC₈ : évolution en fonction de la pression entre 1.2 et 8.6 GPa (a) et comparaison entre le premier et le dernier point en pression (b). L'absorption a été normalisée.

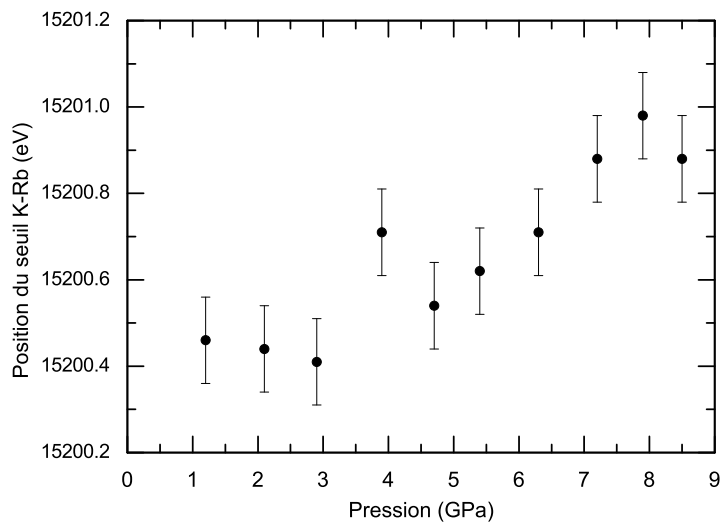


FIG. 3.31 – Variation du seuil K-Rb de RbC₈ en fonction de la pression. La position du seuil a été déterminée par le calcul du point d'inflexion à l'absorption.

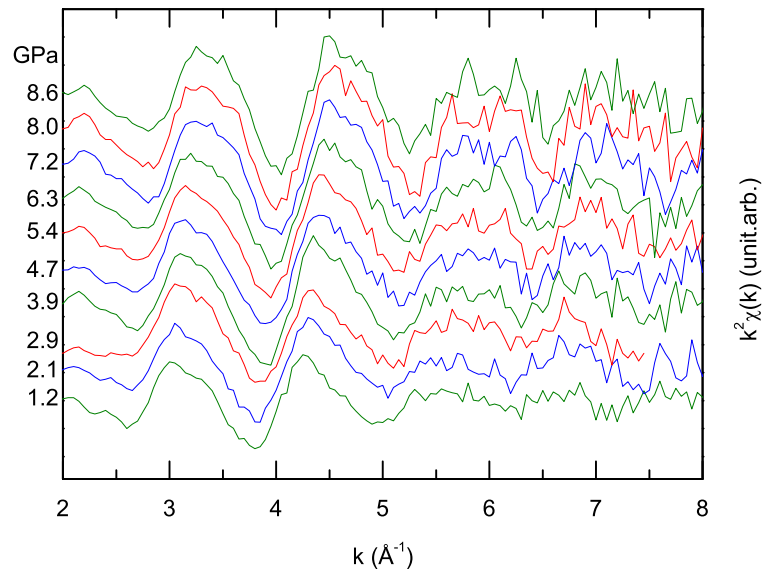


FIG. 3.32 – Evolution des oscillations EXAFS au seuil K de RbC₈ sur la gamme de pression 1.2-8.6 GPa. On remarque l'extension en k très réduite du signal EXAFS. Pour $k > 5 \text{ \AA}^{-1}$ le rapport signal/bruit est très important.

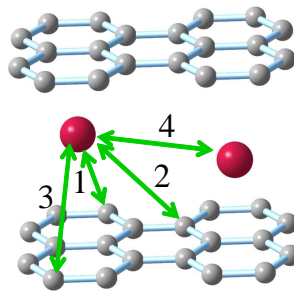


FIG. 3.33 – Quatres premières distances dans RbC₈ : Rb-C (1) avec 12 atomes, Rb-C (2) avec 12 atomes, Rb-C (3) avec 24 atomes et Rb-Rb (4) avec 6 atomes.

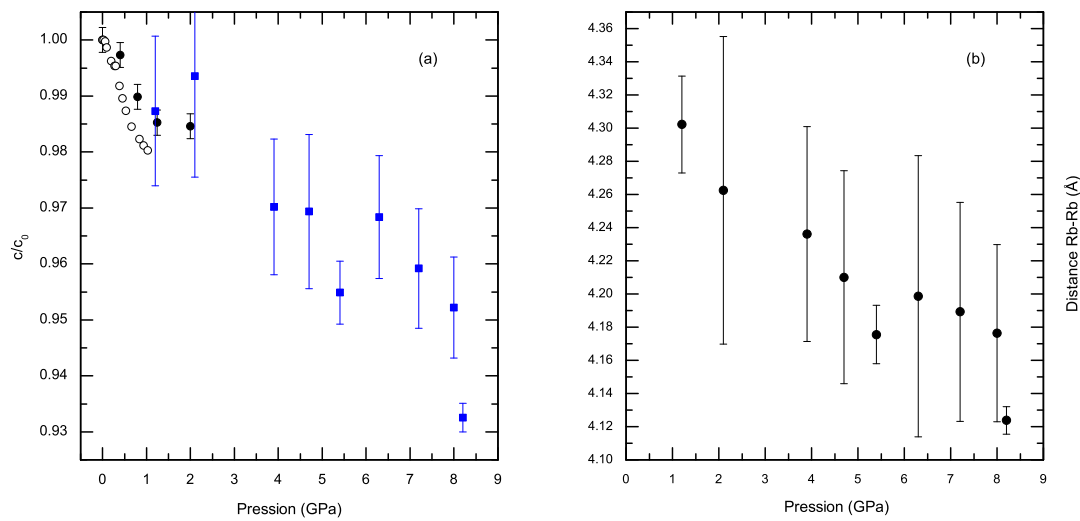


FIG. 3.34 – Distance inter-plans normalisée de RbC₈ (a) et évolution de la distance Rb-Rb (EXAFS) (b) en fonction de la pression. Sur le graphe de gauche, les cercles ouverts représentent les valeurs de Wada [120] et les symboles pleins représentent les valeurs obtenues dans cette thèse en DRX (cercles) et en EXAFS (carrés). La compressibilité inter-plans calculée à partir des données EXAFS est obtenue par projection la distance Cs-C (1ers voisins) sur l'axe c .

Sphère de coordination	Distance		nombre de voisins
1ère distance	Rb-C	3.148 Å	12
2ème distance	Rb-C	3.997 Å	12
3ème distance	Rb-C	4.695 Å	24
4ème distance	Rb-Rb	4.926 Å	6

TAB. 3.6 – Distances simulées avec FEFF8.0 des 4 premiers voisins de l'atome absorbant Rb dans le composé RbC_8 à pression nulle. Ces distances correspondent au modèle EXAFS utilisé par Bantignies et al [200].

sur la figure 3.34(b). Les barres d'erreurs assez élevées reflètent la qualité de l'affinement qui se dégrade lorsque la pression augmente.

3.3.4 Discussion

L'étude de RbC_8 sous pression en DRX et en EXAFS ne s'est pas révélée aussi fructueuse que celle de CsC_8 . Cela tient du fait que le sous-réseau d'atomes de Rb est bouleversé par la pression. Les différentes modifications de RbC_8 observées par EXAFS et DRX sont résumés dans le tableau 3.7.

Entre 0 et 0.8 GPa la phase orthorhombique (phase I) de RbC_8 à l'ambiante demeure. Une nouvelle phase (II) apparaît dans la gamme de pression 1.2-2.0 GPa sur les clichés de diffraction. Cette phase se transforme également sous l'effet de la pression à partir de 6.0 GPa (phase III).

La variation de la position du seuil K en fonction de la pression ne révèle pas de discontinuité comme celle observée dans les seuils L du Cs. La spectroscopie d'absorption au seuil K du Rb permet de sonder les états p libres accessibles. Le déplacement du seuil K de RbC_8 vers les énergies croissantes de +0.6 eV pourrait refléter la diminution du transfert de charge (Figure 3.31). La qualité de l'affinement des spectres de RbC_8 est assez faible et se traduit par de grandes barres d'erreur (Figure 3.34). Néanmoins, on peut constater que la valeur de la distance Rb-Rb vaut environ 4.3 Å dès 1 GPa. La distance Rb-C (premiers voisins C) calculée vaut 3.148 Å dans RbC_8 à pression nulle (Tableau 3.6). Cette valeur est très proche de la distance entre les alcalins dans un réseau $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$ avec $a = \sqrt{3}a_{graphite} = 4.26$ Å ($a_{graphite} = \sqrt{3}d_{c-c}$) comme c'est le cas de LiC_6 à l'ambiante ou dans KC_8 entre 1.0 GPa et 2.9 GPa [126].

3.4 Conclusions

En raison de la complexité de l'étude des graphites intercalés CsC_8 et RbC_8 sous pression et des difficultés expérimentales rencontrées (réactivité des échantillons à l'air,

TAB. 3.7 – Résumé des principaux changements observés du composé RbC₈ par DRX et EXAFS.

Domaine de pression (GPa)	"Phase"	Structure	Observations
0.0–0.8 super-réseau	RbC ₈ -I	<i>Fddd</i> (2×2), a=4.92 Å	Compressibilité linéaire
1.2–5.0 super-réseau	RbC ₈ -II	? ($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$) avec a=4.30 Å à 1 GPa?	Changement de la décoration des atomes de Rb accompagné de petits déplacements (DRX), observation d'une distance Rb-Rb égale à ~4.3 Å (EXAFS)
5.0–16.5	RbC ₈ -III	?	Effet du désordre?, Conditions non hydrostatiques?

structures particulières associées à l'intercalation), il a été difficile d'extraire des informations. Par conséquent, il est nécessaire d'être prudent concernant l'interprétation définitive de ces observations. Comme nous l'avions annoncé en introduction, la pression est un outil très sensible pour étudier ce type de composés. Nous avons ainsi mis en évidence plusieurs transitions à la fois de nature électronique et de nature structurale induites dans ces matériaux.

La combinaison de différentes techniques complémentaires (diffraction de rayons X et de neutrons, spectroscopie Raman et d'absorption X) nous a permis d'étudier sous différents points de vue le comportement sous pression de CsC₈ entre 0.0 et 32.0 GPa. Les caractéristiques particulières des transitions induites sous pression dans ce composé sont examinées grâce à la sélectivité de ces différentes techniques. Nous avons proposé deux mailles possibles à 2.0 GPa (*C222*) et 4.8 GPa (*Fddd*). Les principaux faits peuvent être résumés de la façon suivante : (i) la compressibilité est purement suivant l'axe *c* avec un durcissement par rapport au graphite, (ii) changement de la décoration de la couche de Cs, (iii) ré-organisation de l'empilement des alcalins (de $\alpha\beta\gamma$ vers $\alpha\beta\gamma\delta$ par exemple), (iv) une possible ré-hybridation entre les atomes de Cs et les plans de graphite au delà de 7.0 GPa (EXAFS) et (v) présence d'un terme de désordre pour la distance Cs-C en EXAFS pour pouvoir reproduire la compressibilité observée en diffraction de neutrons. Ces observations sont également compatibles avec la transition dans la résistivité électrique observée à 2.0 GPa [124] mais également avec la présence d'une phase plus dense qui pourrait être proche de la structure de CsC₄. On peut dès lors s'attendre à trouver la

présence d'un stade supérieur permettant de conserver la stoechiométrie globale de CsC_8 qui pourrait correspondre à la grande maille trouvée à 2.0 GPa.

La réversibilité a été réalisée dans le cas de l'étude en diffraction de neutrons (jusqu'à 8.9 GPa) et dans le cas de l'étude en spectroscopie Raman (jusqu'à 8.2 GPa). Pour des raisons techniques, il n'a pas été possible d'observer la décompression de CsC_8 en DRX ainsi qu'en EXAFS (enclumes de diamant cassées). Ainsi les atomes de Cs ne sont pas expulsés en dehors du graphite lors de la compression, ce qui conduirait à une dé-intercalation partielle du composé. La compressibilité plus dure de CsC_8 que celle du graphite l'atteste.

L'étude de RbC_8 a permis dégager des transitions associées à trois domaines de pression. De manière analogue à CsC_8 , des transitions graduelles ont été observées en DRX et en EXAFS laissant supposer de la même façon une ré-organisation de la couche de Rb. Le résultat le plus marquant concerne la valeur de la distance Rb-Rb obtenue en EXAFS à 1 GPa qui pourrait correspondre à un super-réseau ($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$). Cette observation est cohérente avec le domaine de stabilité de la phase II ainsi qu'avec l'anomalie à la résistivité électrique observée à 2.0 GPa [124]. Du point de vue des propriétés électroniques, aucune transition marquée n'a pu être mise en évidence par la spectroscopie d'absorption. Toutefois, l'évolution de la position du seuil K du Rb laisse suggérer que le transfert de charge devient moins efficace sous pression comme cela est observé dans CsC_4 [139] et LiC_2 [138].

Chapitre 4

Étude *ab initio* de clathrates de carbone de type I sous pression.

Sommaire

4.1	Expériences numériques grâce aux calculs <i>ab initio</i>	110
4.1.1	Principe des calculs <i>ab initio</i>	110
4.1.2	La DFT	112
4.1.3	Equations de Kohn-Sham	113
4.1.4	Fonctionnelle d'échange et corrélation	114
4.2	Techniques de calcul avec les ondes planes	115
4.2.1	Application au solide cristallin	115
4.2.2	Pseudo-Potentiels : méthode PAW	118
4.2.3	Méthode directe : calcul des modes de phonons	118
4.2.4	Détails des calculs	120
4.3	Résultats	121
4.3.1	Structure de Li_8C_{46}	121
4.3.2	Propriétés structurales et thermodynamiques	122
4.3.3	Propriétés électroniques sous pression : C_{46} et Li_8C_{46}	128
4.3.4	Propriétés dynamiques de Li_8C_{46} sous pression	129
4.3.5	Conclusion	131

Ce chapitre est consacré aux calculs *ab initio* que nous avons réalisés sur les clathrates de carbone de type I C_{46} et Li_8C_{46} afin d'explorer les propriétés de ces matériaux hypothétiques. Ces calculs ont pu être effectués grâce à la collaboration initiée avec Alfonso Muñoz et Placida Rodríguez-Hernández (Université de La Laguna, Tenerife, Espagne). La première partie de ce chapitre permet d'introduire la place des calculs *ab initio* ainsi que les fondements théoriques sur lesquels ils reposent. La deuxième partie traite des techniques de calcul que nous avons utilisées. Ces deux premières parties sont abordées de façon à présenter les principaux concepts. Des informations plus détaillées peuvent être retrouvées dans les articles de revue cités. Les résultats obtenus concernant les propriétés

structurales, thermodynamiques, électroniques et dynamiques des clathrates de carbone sont discutées dans la dernière partie.

4.1 Expériences numériques grâce aux calculs *ab initio*

4.1.1 Principe des calculs *ab initio*

Les simulations numériques ont acquis une place de choix en physique et notamment en science des matériaux. Il est fréquent de parler d'*expériences numériques*, à mi-chemin entre l'approche expérimentale et l'approche théorique. Les simulations numériques peuvent seconder ou même se substituer aux expériences. Deux types principales d'approche sont utilisées pour les simulations numériques : l'approche empirique et les calculs *ab initio*. Les deux ont pour but de modéliser les interactions inter-atomiques. L'approche empirique est basée sur des paramètres ajustables et de ce fait n'est pas transférable d'un système à un autre. L'autre approche consiste à décrire un système donné à partir de la description quantique des lois d'interaction entre les noyaux atomiques (les ions) et les électrons. Le potentiel d'interaction Coulombien entre les ions et les électrons est parfaitement décrit par la mécanique quantique et la connaissance de l'espèce chimique des atomes considérés permettent de décrire l'hamiltonien du système. Cette approche quantique est qualifiée d'*ab initio* car elle ne requiert pas à priori la connaissance expérimentale du système considéré et est donc transférable à n'importe quel système. Cependant la limitation majeure des approches quantiques relève de leur coût informatique. Au delà d'une centaine d'électrons le problème des systèmes à N-corps (calcul exact de toutes les fonctions d'ondes électroniques) reste difficile à surmonter. Il est donc nécessaire de faire des approximations. Ces approximations concernent les propriétés fondamentales de la mécanique quantique et ne font pas intervenir de paramètres empirique et à ce titre restent de ce fait *ab initio*. La théorie de la fonctionnelle densité (DFT pour *Density Functional Theory*) développée par P. Hohenberg, W. Kohn et L.J. Sham entre les années 1964 et 1965 donne une approche pratique nouvelle de la structure électronique à N-corps [201].

Etudier la matière sous conditions extrêmes

La force des calculs *ab initio* est de pouvoir étudier des matériaux placés dans des conditions de pression et de température difficilement accessibles à l'expérience comme l'état de la matière à l'intérieur des planètes [202]. D'autre part, la combinaison des calculs *ab initio* et des expériences ouvre des nouvelles perspectives en constituant ainsi la "troi-

sième voie" de recherche¹. Ainsi, les calculs peuvent aider à l'interprétation des données dont la qualité est altérée par les conditions expérimentales ou lorsque les techniques sont limitées à cause de l'environnement en conditions extrêmes [203–205].

Prédiction de nouvelles structures

La montée en puissance des ressources informatiques a permis de franchir un nouveau cap dans les simulations *ab initio* : la prédiction de nouveaux matériaux hypothétiques qui n'ont encore jamais été observés dans la nature et l'étude de leurs propriétés physiques en commençant par leur stabilité. Dans le champ des matériaux explorés par voie *ab initio*, beaucoup d'efforts portent sur des matériaux susceptibles de posséder des propriétés mécaniques remarquables et d'être des supraconducteurs avec une température critique de supraconductivité T_c élevée. Ainsi, Liu et Cohen en 1989, ont modélisé un composé C_3N_4 qui serait très stable et moins compressible que le diamant [206]. En incluant des molécules de C_{60} à l'intérieur d'un squelette métallo-organique, Hamel *et al* ont trouvé le moyen d'augmenter considérablement la densité d'états par rapport aux autres matériaux connus à base de C_{60} en fonction de la distance inter- C_{60} faisant de ce matériau un système idéal pour étudier la supraconductivité des matériaux à base de C_{60} [207]. Plus récemment, J.S. Tsé a prédit pour le composé SnH_4 une T_c très élevée (80 K) vers 120 GPa [208]. Ribeiro *et al* prédisent également de nouvelles formes du carbone à symétrie cubique [92]. Enfin, c'est le cas des clathrates de carbone que nous avons étudiés dans ce chapitre. Ce matériau de type sp^3 formé de nano-cages d'atomes de carbone a été envisagé, du point de vue théorique, pour la première fois par Nesper *et al* [8] et basé sur des structures zéolites de même topologie. Des propriétés exceptionnelles ont été prédites pour ces matériaux aussi bien d'un point de vue mécanique [10, 12] que électronique [11, 14, 209]. Le dopage de type p ou n de ce matériau type cage conduirait à une température critique élevée de supraconductivité² [9, 11, 27, 31]. Leurs analogues de silicium, de germanium ou d'étain ont pu être synthétisés mais la synthèse des clathrates de carbone reste inaccessible. De même, à ce jour, d'après mes connaissances, nul n'a été en mesure de synthétiser le composé C_3N_4 . En effet, bien que les calculs *ab initio* puisse prédire avec une grande fiabilité les propriétés d'un système, ils ne peuvent rarement proposer un mode opératoire de synthèse.

En revanche, grâce à la puissance croissante des ordinateurs, un nouvel axe est suivi : la recherche de nouvelles structures optimisant une propriété donnée. Des algorithmes d'optimisation de recherche de structures ont été développés notamment [99, 210, 211] et permettent de dégager de nouvelles structures mais également de proposer des candidats aux structures non résolues obtenues lors d'expériences.

¹Les deux premières voies étant les calculs théoriques et les expériences.

²Ces propriétés ont été déjà développées plus en détail dans le chapitre 1.

4.1.2 La DFT

Le problème à N-corps peut être reformulé à l'aide d'un potentiel effectif V_{ee} qui ne dépendrait que de la densité de charges totale $n(\mathbf{r})$ du système. Malheureusement les théorèmes de la DFT ne permettent pas de définir la nature de ce potentiel moyen. Il faut procéder à des approximations pour déterminer l'expression explicite de la fonctionnelle $V_{ee}[n]$.

Fondements théoriques

Le problème est traité dans le cadre de l'approximation de Born-Oppenheimer car la position des noyaux est considérée fixe et les électrons réagissent donc instantanément aux changements de positions des ions. Il faut donc résoudre l'équation de Schrödinger à N particules. L'hamiltonien du système s'écrit :

$$H_{el} = T_e + V_{ext} + V_{ee}, \quad (4.1)$$

avec les opérateurs T_e de l'énergie cinétique des électrons, V_{ee} le potentiel d'interaction électron-électron, et le potentiel d'interaction électron-noyaux appelé potentiel extérieur V_{ext} . Il faut donc résoudre l'équation aux valeurs propres :

$$H_{el}\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) = E\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) \quad (4.2)$$

avec Ψ la fonction à N électrons. Dans le cas des solides où le nombre d'électrons N est de l'ordre de 10^{23} , le problème doit être simplifié afin de pouvoir être résolu. Le point clef de la DFT est de ramener le problème à N corps avec V_{ext} , à un problème à une seule particule sans V_{ext} que l'on sait résoudre parfaitement. Le point central de cette théorie est de remplacer la fonction d'onde à N particules par la densité électronique $n(\mathbf{r})$ définie par :

$$n(\mathbf{r}) = N \sum_{\sigma_i \neq \sigma} \int d\mathbf{r}_2 \dots \int d\mathbf{r}_N \Psi^*(\mathbf{r}, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) \Psi(\mathbf{r}, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) \quad (4.3)$$

L'intégration se fait sur toutes les variables d'espace et de spin sauf une et permet de passer d'une inconnue à $3N$ variables à une inconnue à 3 variables (si on néglige le spin). Cette ré-écriture en terme de la densité est à la base des théorèmes de Hohenberg et Kohn [212] introduisant la théorie de la fonctionnelle densité :

- Pour tout système de particules indépendantes dans un potentiel extérieur V_{ext} , le potentiel V_{ext} est déterminé de façon unique (à une constante près) par la densité de particules de l'état fondamental. Ainsi l'hamiltonien H est complètement déterminé (à une constante près) et par conséquent la fonction d'onde à N électrons et toutes les

- autres propriétés du système peuvent être déterminées (dont le niveau fondamental).
- Il est possible de déterminer une fonctionnelle $E[n]$ pour l'énergie en terme de la densité $n(\mathbf{r})$. Pour chaque potentiel V_{ext} , l'énergie du niveau fondamental est exactement le minimum global de cette fonctionnelle, et la densité qui minimise cette fonctionnelle est exactement la densité de l'état fondamental $n_0(r)$.

La fonctionnelle de l'énergie encore appelée fonctionnelle de Hohenberg-Kohn s'écrit alors :

$$E[n] = T[n] + V_{ext}[n] + V_{ee}[n]. \quad (4.4)$$

4.1.3 Equations de Kohn-Sham

La densité et toutes les propriétés de l'état fondamental peuvent être déterminées à partir de la recherche du minimum de l'énergie, où l'énergie est considérée comme une fonctionnelle de la densité :

$$E[n] = F[n] + \int n(\mathbf{r})v_{ext}(\mathbf{r})d\mathbf{r} \quad (4.5)$$

avec v_{ext} le potentiel extérieur et $F[n]$ une fonction universelle indépendante du potentiel extérieur. Cependant la forme de cette dernière fonctionnelle n'est pas connue. Kohn et Sham ont proposé approche indirecte pour résoudre le problème [213]. L'idée est de remplacer le problème d'un système de particules en interaction par un système auxiliaire de particules sans interactions. La fonctionnelle $F[n]$ inconnue s'écrit alors :

$$E[n] = T_0[n] + \frac{e^2}{2} \int \frac{n(r)n(r')}{|r - r'|} dr dr' + E_{xc}[n] \quad (4.6)$$

où T_0 représente l'énergie cinétique des électrons sans interactions, le deuxième terme correspond à l'énergie électrostatique répulsive de la distribution de charge $n(\mathbf{r})$ et E_{xc} est appelée énergie d'échange-corrélation. En posant comme potentiel effectif

$$V_{KS}(\mathbf{r}) = V_{ext}(\mathbf{r}) + \int \frac{n(r')}{|r - r'|} dr' + V_{xc}(\mathbf{r}) \quad (4.7)$$

où

$$V_{xc}(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{xc}[n]}{\delta n(\mathbf{r})} \quad (4.8)$$

avec la conservation du nombre de particules

$$\int n(\mathbf{r})d\mathbf{r} = N = cte \quad (4.9)$$

et la densité

$$n(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N |\Psi_i(\mathbf{r})|^2. \quad (4.10)$$

La minimisation de l'énergie $E[n]$ conduit à la résolution de l'équation de Schrödinger à un électron ou équation de Kohn-Sham :

$$\left[-\frac{1}{2} \frac{\partial^2}{\partial \mathbf{r}^2} + V_{KS}(\mathbf{r}) \right] \psi_i = \epsilon_i \psi_i \quad (4.11)$$

L'énergie du niveau fondamental peut être exprimée en fonction des valeurs propres de l'équation de Kohn-Sham

$$E[n] = T[n] + \frac{e^2}{2} \int \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}' + \int n(\mathbf{r})v_{ext}(\mathbf{r})d\mathbf{r} + E_{xc}[n] \quad (4.12)$$

ou par

$$E[n] = \sum_i \epsilon_i - \frac{e^2}{2} \int \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}' + E_{xc}[n] - \int n(\mathbf{r})v_{xc}(\mathbf{r})d\mathbf{r} \quad (4.13)$$

L'équation de Kohn-Sham est donc résolue de façon auto-cohérente (jusqu'à atteindre la convergence).

4.1.4 Fonctionnelle d'échange et corrélation

Le terme crucial dans l'approche de Kohn et Sham est l'énergie d'échange-corrélation exprimée comme une fonctionnelle de la densité $E_{xc}[n]$ dont l'expression est inconnue. Il existe plusieurs approximations raisonnables et précises pour décrire le terme $E_{xc}[n]$ dont les deux fonctionnelles standards que nous présentons ici (LDA et GGA). D'autres fonctionnelles utilisées peuvent être retrouvées dans les références [214] et [215] notamment.

Approximation de la densité locale (LDA)

Historiquement c'est l'approximation la plus importante et certainement la plus utilisée. Cette approximation qui consiste à supposer que la densité fluctue assez lentement, proposée originellement par Kohn et Sham dans leur article en 1965 [213], est de la forme :

$$E_{xc}^{LDA}[n] = \int n(\mathbf{r})\epsilon_{xc}(n(\mathbf{r}))d\mathbf{r} \quad (4.14)$$

et $\epsilon_{xc}(n)$ est prise comme l'énergie d'échange-corrélation d'une particule dans un gaz uniforme d'électrons interagissants. Cette quantité a été précisément calculée par des

simulations Monte-Carlo [216] et paramétrée³ pour pouvoir être utilisée sous une forme analytique. Cette approximation donne quand même de bons résultats même si la densité fluctue de manière non négligeable. En effet, la LDA marche bien pour les matériaux faiblement corrélés comme les semi-conducteurs et les métaux simples. Cependant un des inconvénients majeurs bien connu est la surestimation de l'énergie de cohésion des solides qui conduit à une sous-estimation systématique des paramètres de maille, environ 5% inférieurs aux valeurs expérimentales [220].

Approximation du gradient généralisé (GGA)

La manière la plus naturelle d'améliorer la LDA est de tenir compte de l'inhomogénéité de la densité électronique en introduisant dans l'énergie d'échange et corrélation des termes dépendant du gradient de la densité. L'expansion de l'approximation GGA dénote plusieurs façons d'exprimer la combinaison entre les termes locaux et des termes dépendants du gradient. Elle introduit une fonction générale des termes locaux et des termes dépendant du gradient :

$$E_{xc}^{GGA} = \int d\mathbf{r} f(n(\mathbf{r}), \nabla n(\mathbf{r})) \quad (4.15)$$

Il existe de nombreuses expressions pour décrire la fonctionnelle GGA suivant le choix de la fonction $f(n, \nabla n)$ comme les formes de Becke (B88) [221], de Perdew et Wang (PW91) [222] et la plus populaire, la PBE de Perdew, Burke et Ernzerhof [223]. D'autres fonctionnelles pour la GGA existent. Au final la fonctionnelle GGA donne une énergie d'échange et corrélation plus faible que la LDA qui se traduit par un meilleur accord avec les valeurs expérimentales et tend généralement à une surestimation du paramètre de maille et du gap par rapport à la LDA. Cependant cette amélioration n'est pas systématique et il faut comparer les résultats obtenus avec différentes approximations et avec les valeurs expérimentales lorsqu'elles sont disponibles.

4.2 Techniques de calcul avec les ondes planes

4.2.1 Application au solide cristallin

Equation de Kohn-Sham dans un solide périodique

A priori, pour trouver la densité et l'énergie de l'état fondamental il suffit de trouver les valeurs propres et les vecteurs propres de l'équation de Kohn-Sham. Le nombre de vecteurs propres est proportionnel au nombre d'atomes du système et peut devenir très important.

³Différentes paramétrisations ont été proposées que l'on peut retrouver dans les références [217–219] ou dans les revues générales [214, 215].

En pratique, seuls les systèmes contenant un nombre fini d'atomes peuvent être étudiés. Cependant, si le système est un cristal périodique alors le potentiel de Kohn-Sham peut s'écrire

$$V_{KS}(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = V_{KS}(\mathbf{r}) \quad (4.16)$$

pour chaque vecteur \mathbf{R} du réseau de Bravais. Par ailleurs, on peut utiliser le théorème de Bloch pour exprimer la fonction d'onde

$$\psi_i(\mathbf{r}) = \psi_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} u_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \quad (4.17)$$

où \mathbf{k} est un vecteur de la première zone de Brillouin du réseau réciproque, $u_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ est une fonction avec la périodicité du réseau de Bravais

$$u_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = u_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \quad (4.18)$$

et n est la dégénérescence du nombre de bandes. Il suffit de remplacer l'équation 4.17 dans l'équation de Kohn-Sham pour résoudre le problème du cristal périodique.

Les fonctions $u_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ peuvent être développées en fonction de Fourier

$$u_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} e^{i\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}} c_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{G}) \quad (4.19)$$

où \mathbf{G} est un vecteur du réseau réciproque, c'est à dire tel que $\mathbf{G}\cdot\mathbf{r} = 2\pi m$ avec \mathbf{r} un vecteur du réseau direct et m un entier quelconque.

L'équation de Kohn-Sham peut donc se décomposer sur une base d'ondes planes de vecteurs \mathbf{G} . En pratique, le nombre d'ondes planes utilisé est déterminé par la condition :

$$|\mathbf{k} + \mathbf{G}|^2 \leq E_{cutoff} \quad (4.20)$$

Ceci est justifié par le fait que les ondes planes d'énergie cinétique plus faibles jouent un rôle plus important que celles qui ont une énergie cinétique plus grande. En jouant sur l'énergie de *cutoff* on peut augmenter la précision de l'expansion de la base. C'est un grand avantage du choix des ondes planes car cela permet de ramener l'étude la convergence de la base à la variation d'un seul paramètre.

Intégration dans la zone de Brillouin : Points spéciaux

Les équations de Kohn-Sham sont résolues pour un vecteur d'onde \mathbf{k} donné de la zone de Brillouin. Pour calculer les propriétés électroniques du système comme l'énergie totale, il est nécessaire d'intégrer sur toute la zone de Brillouin. En conséquence on a besoin de discrétiser les expressions pour pouvoir résoudre numériquement le problème. Une très

bonne approximation pour surmonter cette difficulté consiste à choisir une base réduite de points spéciaux \mathbf{k}_S auxquels sont associés respectivement un poids ω_S qui sont choisis de façon à représenter entièrement la zone de Brillouin. Ainsi, dans le cas d'une fonction $f(\mathbf{k})$ périodique ($f(\mathbf{k} + \mathbf{G}) = f(\mathbf{k})$, avec \mathbf{G} un vecteur du réseau réciproque), symétrique et dont les variations sont douces, la moyenne de cette fonction sur la zone de Brillouin peut facilement être calculée :

$$\int_{1^{\text{ère}}ZB} f(\mathbf{k}) d\mathbf{k} \approx \sum_S \omega_S f(\mathbf{k}_S). \quad (4.21)$$

Il suffit de calculer les valeurs de $f(\mathbf{k})$ pour certains points. Une méthode pratique concernant le choix des points spéciaux est la méthode de Monkhorst-Pack qui consiste à obtenir un maillage régulier de la zone de Brillouin [224]. Les points spéciaux $\mathbf{k}_S = \mathbf{k}_{prs}$ sont définis dans la base des vecteurs du réseau réciproque \mathbf{b}_i de la façon suivante

$$\mathbf{k}_{prs} = u_p \mathbf{b}_1 + u_r \mathbf{b}_2 + u_s \mathbf{b}_3 \quad (4.22)$$

avec

$$u_i = \frac{2n_i - q_i - 1}{2q_i} \quad (4.23)$$

avec $n_i = 1, 2, \dots, q_i$ et $i = p, r, s$. Ainsi la zone de Brillouin est maillée par une grille de Monkhorst-Pack de dimension $q_p \times q_r \times q_s$ en se servant de la symétrie du système.

Relaxation structurale : forces et contraintes

La DFT dans le cadre de l'approximation de Kohn et Sham permet de déterminer l'énergie d'un système dont les positions atomiques sont données. Les forces et les composantes du tenseur des contraintes s'exerçant sur les atomes se déduisent aussi de l'énergie totale en utilisant le théorème d'Hellmann-Feynman

$$F_I = -\frac{\partial E_e}{\partial \mathbf{R}_I} \quad (4.24)$$

$$\sigma_{\alpha\beta} = -\frac{1}{\Omega} \frac{\partial E_e}{\partial u_{\alpha\beta}} \quad (4.25)$$

où F_I est une composante de la force s'exerçant sur l'atome, \mathbf{R}_I une composante du vecteur position de l'atome, α et β sont des indices cartésiens, $\sigma_{\alpha\beta}$ est une composante du tenseur des contraintes, $u_{\alpha\beta}$ est une composante du tenseur des déformations et Ω le volume. Pour obtenir la structure énergétiquement la plus stable, il est nécessaire de minimiser les forces internes agissant entre les atomes du solide cristallin pour arriver à une structure où la somme des forces internes est aussi proche de zéro que possible. La minimisation

des forces et des contraintes est obtenue à travers un algorithme (dynamique moléculaire ou gradient conjugué [225]) permettant d'obtenir une nouvelle configuration atomique.

4.2.2 Pseudo-Potentiels : méthode PAW

L'équation 4.20 engendre un nombre important d'ondes planes et par conséquent se répercute sur le temps de calcul. Il est possible de surmonter cette difficulté en négligeant les électrons de coeur car ils ne participent pas aux propriétés chimiques de la matière, du moins tant que leur énergie de liaison est plus importante que celle des propriétés chimiques que l'on veut étudier. L'idée est d'introduire des pseudo-potentiels pour décrire les interactions entre les *pseudo*-ions (ions + électrons de coeur) et les électrons de valence. Nous présentons ici la méthode des ondes planes augmentées par des projecteurs (PAW pour *Projector Augmented Waves*) de Blöchl [226] implémentée dans le code VASP [227]. Cette méthode relie une fonction d'onde à tous électrons Ψ^{TE} à une *pseudo*-fonction de valence Ψ_v^{PP} par une transformation linéaire :

$$|\Psi^{TE}\rangle = |\Psi^{PP}\rangle + \sum_i \langle p_i | \Psi_v^{PP} \rangle (|\psi_i^{TE}\rangle - |\psi_i^{PP}\rangle) \quad (4.26)$$

où ψ_i sont les fonctions locales définies sur une région centrée sur les noyaux des atomes appelées *sphères augmentées* et l'indice de la somme i porte sur les nombres quantiques n, l, m et la position atomique \mathbf{R} . Le projecteur $|p_i\rangle$ obéit à la relation $\langle p_i | \psi_j^{PP} \rangle = \delta_{ij}$. Ainsi à partir de la *pseudo*-fonction de valence et en soustrayant sa description des sphères augmentées par la fonction d'onde à tous électrons des sphères augmentées, la fonction d'onde à tous électrons peut être calculée.

4.2.3 Méthode directe : calcul des modes de phonons

Les vibrations du réseau d'un solide cristallin auxquelles sont associées des phonons résultent du déplacement des ions du réseau. Le déplacement des ions se fait sur des échelles de temps plus grandes que les échelles typiques électroniques ce qui conduit à se placer dans le cadre de l'approximation de Born-Oppenheimer. Cela revient à considérer que la vitesse des ions ne dépend pas de l'énergie des électrons. Les équations du mouvement des ions sont alors déterminées par l'énergie totale $E(\mathbf{R})$ du système d'électrons avec la position des ions \mathbf{R} comme paramètre. Dans le cas où les ions sont traités classiquement, il suffit de résoudre les équations couplées classiques du mouvement pour chaque ion \mathbf{R}_I de masse M_I :

$$M_I \frac{\partial^2 \mathbf{R}_I}{\partial t^2} = \mathbf{F}_I(\mathbf{R}) = -\frac{\partial}{\partial \mathbf{R}_I} E(\mathbf{R}) \quad (4.27)$$

Les méthodes *ab initio* pour calculer les fréquences des phonons se divise en deux

classes : l'approche de la réponse linéaire et l'approche directe. Historiquement, la première méthode de calcul des phonons était basée sur les fonctions de réponse : les constantes de forces sont développées en puissance du déplacement par rapport à la position d'équilibre et peuvent notamment être dérivées en utilisant un calcul de perturbations à l'ordre deux. Cette approche repose sur l'inverse de la matrice diélectrique ϵ^{-1} décrivant la réponse de la densité des électrons de valence à une perturbation du réseau cristallin. Des développements modernes comme la théorie de perturbation de la fonctionnelle densité DFPT (pour *density-functional perturbation theory*) notamment ont permis de rendre ces expressions plus malléables dans le traitement des calculs [135].

Dans le cadre de l'approche directe, l'énergie du phonon, c'est à dire une perturbation périodique du réseau cristallin, est calculée en fonction de l'amplitude du déplacement à partir de la différence entre l'énergie du réseau déformé et l'énergie du réseau non perturbé. L'énergie totale et les forces sont calculées avec les ions gelés ("*frozen phonons*") aux positions $\{\mathbf{R}_I\}$. L'avantage de cette méthode est de pouvoir utiliser le même code de calcul moyennant la modification des positions atomiques correspondant à un déplacement donné pour chaque site non équivalent. En contre-partie, il faut utiliser une super-maille de dimension de l'ordre de $2\pi/q$ avec \mathbf{q} comme vecteur du réseau réciproque pour calculer un phonon associé à un vecteur d'onde \mathbf{q} alors que l'approche de la réponse linéaire n'utilise que la maille unitaire. La taille de la super-maille a un coût en terme de temps de calcul qui peut rapidement devenir élevé, néanmoins l'approche directe permet de calculer les phonons en centre de zone (et par conséquent avoir accès aux modes Raman et IR) ou en frontière de zone avec un temps de calcul raisonnable.

La quantité centrale dans le calcul de la fréquence des phonons est la matrice de constantes de forces $\Phi_{is\alpha,jt\beta}$ puisque les fréquences de phonons à un vecteur d'onde \mathbf{q} donné sont les valeurs propres de la matrice dynamique $\mathbf{D}(\mathbf{q})$

$$\omega^2(\mathbf{q})\mathbf{e}(\mathbf{q}) = \mathbf{D}(\mathbf{q})\mathbf{e}(\mathbf{q}) \quad (4.28)$$

avec $\mathbf{e}(\mathbf{q})$ le vecteur de polarisation,

$$\mathbf{D}_{s\alpha,t\beta}(\mathbf{q}) = \frac{1}{\sqrt{M_s M_t}} \sum_i \Phi_{is\alpha,jt\beta} \exp[i\mathbf{q} \cdot (\mathbf{R}_{jt}^0 - \mathbf{R}_{is}^0)]. \quad (4.29)$$

où \mathbf{R}_{is}^0 représente la position dans le réseau parfait de l'atome s dans une maille primitive i , α une composante cartésienne et M_s la masse de l'atome s . Si la matrice de constantes de force est totalement connue, alors la matrice dynamique $\mathbf{D}_{s\alpha,t\beta}$ et par conséquent les fréquences $\omega_{\mathbf{q}s}$ peuvent être obtenues pour tout \mathbf{q} . La méthode des petits déplacements [228, 229] permet de calculer $\Phi_{is\alpha,jt\beta}$. Dans le cadre de l'approximation harmonique, un petit déplacement $u_{jt\beta}$ par rapport à la position idéale d'un atome engendre une force

dont les composantes cartésiennes sont des fonctions linéaires du déplacement :

$$\mathbf{F}_{is\alpha} = - \sum_{jt\beta} \Phi_{is\alpha,jt\beta} u_{jt\beta} \quad (4.30)$$

où $u_{jt\beta}$ est la composante du déplacement de l'atome t dans la maille primitive j suivant la direction β . Connaissant les forces résultantes du déplacement de certains atomes, on peut remonter à la matrice de constantes de forces.

4.2.4 Détails des calculs

Les calculs de DFT dans la base des ondes planes ont été réalisés avec le code de calcul VASP. Le code VASP (Vienna Ab initio Simulation Package) a été développé par G. Kresse et J. Haffner⁴. Ce code présente l'avantage de bénéficier des pseudo-potentiels *ultra-softs* et de l'implémentation de la méthode de projection des ondes planes. Les forces et le tenseur complet des contraintes peuvent être calculés et utilisés pour relaxer les atomes dans leur état fondamental. Les calculs des différentes structures ont été effectués avec une fonctionnelle GGA de type PBE. L'approximation GGA reproduit mieux la liaison C-C et donne de meilleurs résultats que la LDA dans ce cas [230, 231].

Les tests de convergence nous ont permis de fixer l'énergie de coupure (E_{cutoff}) à 650 eV. Ces tests nous ont également permis de déterminer le maillage ainsi que le nombre de points spéciaux nécessaires. Nous avons utilisé un maillage $24 \times 24 \times 24$ pour le lithium avec un nombre de points spéciaux égal à 406 *K-points*, $4 \times 4 \times 4$ avec 10 *K-points* pour les clathrates C_{46} et Li_8C_{46} et un maillage $5 \times 5 \times 5$ comportant 10 *K-points* pour la structure diamant. Toutes ces structures ont été calculées après relaxation avec des forces inférieures à 0.005 eV/Å. Nous considérons que la structure à l'équilibre est obtenue lorsque la pression calculée par le code VASP est proche de zéro avec une incertitude de ± 0.1 GPa.

La phase globalement stable à (P,T) données est celle dont l'énergie de Gibbs $G = H - TS$ correspond à un minimum avec H l'enthalpie, T la température et S l'entropie. Les calculs *ab initio* sont effectués à $T = 0$ K, et par conséquent l'enthalpie $H = E + pV$ est la quantité qui nous intéresse avec E l'énergie interne, V le volume et p la pression

$$p = - \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_{V_0}. \quad (4.31)$$

A température nulle, la phase thermodynamiquement stable est donc celle de plus petite enthalpie.

⁴Des informations plus détaillées sur ce code peuvent être trouvées sur le site <http://www.cms.mpi.univie.ac.at/vasp>.

On peut donc évaluer l'enthalpie H en fonction de la pression p à partir de l'énergie $E(p)$ calculée par le code VASP. A partir du jeu de paramètres (E, p, V) , l'équation d'état du matériau est déterminée et les paramètres comme le volume à l'équilibre, les paramètres de maille associés, le module d'incompressibilité B_0 ainsi que sa dérivée première B'_0 peuvent être calculés à partir l'équation de Murnaghan [232] :

$$\frac{V}{V_0} = \left(1 + \frac{B'_0}{B_0}\right)^{-1/B'_0} \quad (4.32)$$

ou

$$E(V) = E_0 + \frac{B_0 V}{B'_0} + \left(\frac{(V_0/V)^{B'_0}}{B'_0 - 1} + 1\right) - \frac{B_0 V_0}{B'_0 - 1}. \quad (4.33)$$

Les phonons ont été calculés pour Li_8C_{46} ce qui correspond à $3 \times 54 = 162$ modes dont 3 acoustiques. Le calcul des fréquences des phonons nécessite de relaxer la structure pour obtenir des forces égales ou inférieures à $0.0001 \text{ eV}/\text{Å}$ à l'équilibre. Nous avons utilisé les programmes PHON [233] et PHONON [234] basés sur la méthode directe en utilisant des super-mailles $(1 \times 1 \times 1)$ et $(2 \times 2 \times 2)$ respectivement⁵. La symétrie du matériau conduit à 12 positions atomiques non équivalentes. Nous avons donc calculé les forces résultantes pour chacun des 12 déplacements atomiques.

Les calculs ont été exécutés sur les machines gérées par Alfonso Muñoz au *Departamento de Física Fundamental II* de l'Université de La Laguna (Tenerife, Espagne). Nous avons utilisé des machines équipées de différents quadri-processeurs (AMD Dual Core 2.2 GHz, AMD Dual Core Opteron 2.4 GHz et AMD Dual Core 2.8 GHz) pouvant fonctionner en parallèle.

4.3 Résultats

4.3.1 Structure de Li_8C_{46}

Nous avons utilisé la structure du clathrate de silicium de type I $\text{Ba}_8\text{Si}_{46}$ comme prototype de la structure hypothétique Li_8C_{46} . La figure 4.1 représente les deux types de nano-cages caractéristiques de la structure de Li_8C_{46} ($Pm\bar{3}n, Z = 1$). La maille du réseau cubique simple est commune à Li_8C_{46} et à C_{46} .

⁵L'implémentation de la réponse linéaire dans le code VASP est prévue en principe pour la fin de cette année.

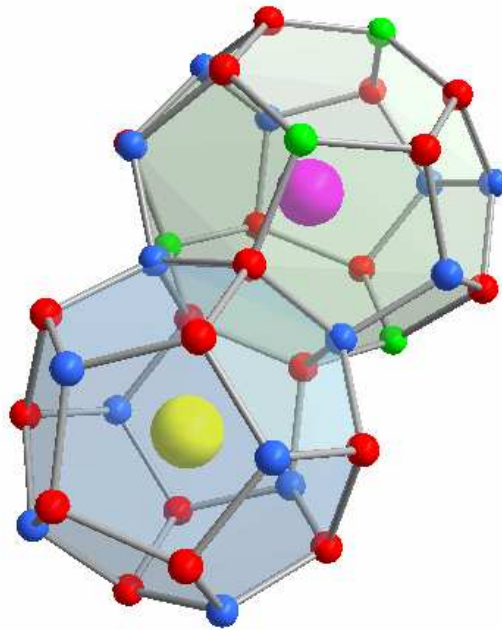


FIG. 4.1 – Représentation des cages C_{20} (bleu) et C_{24} (vert) de Li_8C_{46} , les briques élémentaires du clathrate de type I. Les deux cages possèdent une face commune. L'atome de lithium (jaune) au centre de la cage C_{20} est en position 2a et l'autre atome de lithium (magenta) au centre de la cage C_{24} est en position 6d. Les atomes de carbone sont en position 6c (vert), 16i (bleu) et 24k (rouge).

4.3.2 Propriétés structurales et thermodynamiques

Courbes énergie-volume

La figure 4.2 représente les courbes d'énergie en fonction du volume obtenues à partir des calculs *ab initio* pour la phase cubique du diamant (C_2), le clathrate de type I vide C_{46} et le clathrate Li_8C_{46} . De façon analogue aux clathrates de silicium, les clathrates de carbone sont métastables vis à vis de la structure diamant. Il est frappant d'observer sur cette figure que la courbe énergie-volume de Li_8C_{46} est située largement au-dessus des courbes du diamant et de C_{46} . Nous avons trouvé une différence d'enthalpie à pression nulle par rapport au diamant extrêmement élevée égale à 1.479 eV/atome dans le cas du clathrate de carbone soit plus de trois supérieure à celle du C_{60} . L'enthalpie à pression nulle de C_{46} vaut 92 meV/atome est beaucoup plus faible et très proche de la valeur de 90 meV/atome obtenue dans les premiers travaux en utilisant également la méthode PAW sur ces structures par Nesper *et al* [8]. Une disparité existe avec les travaux de Adams [37], Benedek [38], O'Keeffe [39] et Perottoni [34] qui trouvent des valeurs supérieures autour de 100-200 meV/atome. Cette disparité peut s'expliquer par le choix de la fonctionnelle GGA et la méthode PAW que nous avons utilisées. Néanmoins ces valeurs sont inférieures

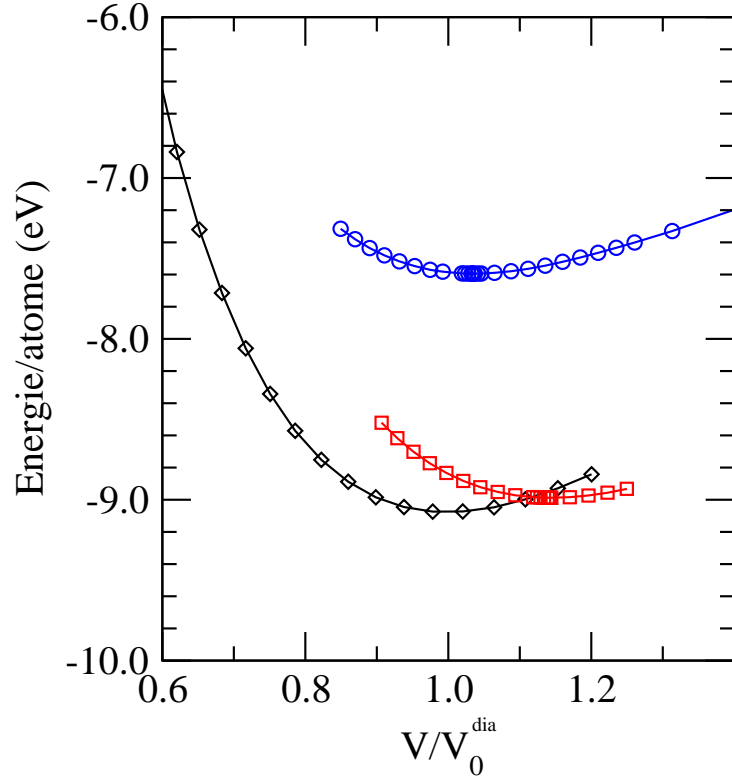


FIG. 4.2 – Courbes énergie-volume du diamant C_2 (diamants), de C_{46} (carrés) et de Li_8C_{46} (cercles). L'énergie par atome et le volume atomique normalisé au volume d'équilibre du diamant.

à l'enthalpie à pression nulle du C_{60} .

Les paramètres structuraux des trois matériaux étudiés à l'équilibre sont présentés dans le tableau 4.1. Nos valeurs calculées du paramètre de maille et du module d'incompressibilité du diamant sont en adéquation avec les valeurs expérimentales justifiant ainsi notre choix de travailler avec l'approximation GGA. Comme nous pouvons le constater sur la figure 4.2, la phase clathrate vide et la phase clathrate dopée représentent une expansion par rapport au diamant de 14.5% et de 3.5% respectivement. Dans le cas de C_{46} , l'expansion résultante est très proche de celle trouvée dans Si_{46} qui est de l'ordre de 17%. La réduction de ce facteur dans le cas de Li_8C_{46} vient naturellement du fait que toutes les cages sont remplies, réduisant ainsi le volume disponible autour de chaque atome. Notre valeur du module d'incompressibilité ($B_0=371$ GPa) est en accord avec les calculs de Zipoli *et al* [31] ($B_0=361$ GPa) qui ont également utilisé l'approximation GGA mais qui ont choisi des pseudo-potentiels conservant la norme. Les modules d'incompressibilité du clathrate vide et du clathrate dopé lithium sont respectivement inférieurs de $\sim 15\%$ et $\sim 18\%$ par rapport à celui du diamant. De même, la tendance du B_0 à diminuer légèrement lorsque l'on augmente la teneur en lithium se confirme : 371 GPa (C_{46}), 358 GPa

	a_0 (Å)	V_0 (Å ³)	v/v_0	B_0 (GPa)	B'_0	ΔH_0 (eV/atome)
C-2 (Z=4) cfc	3.576	11.43	1.00	437.26	3.22	0
C-2 (exp.)	3.567 ^a			442 ^b		
C ₄₆ (Z=1) cs	6.696	300.22	1.145	370.84	3.44	0.092
Li ₈ C ₄₆ (Z=1) cs	6.833	319.03	1.035	356.21	3.13	1.479

^aRéférence [235]

^bRéférence [35]

TAB. 4.1 – Paramètres obtenus à partir de l'ajustement des courbes de la figure 4.2 par l'équation d'état de Murnaghan. Le paramètre de maille et le module d'incompressibilité calculés pour le diamant sont comparés aux valeurs expérimentales. V_0 représente le volume de la maille. Le volume atomique v est comparé à celui du diamant v_0 . Module d'incompressibilité B_0 et sa dérivée première B'_0 . La dernière colonne représente la différence d'enthalpie à pression nulle par rapport à la phase diamant.

C ₄₆	Groupe d'espace $Pm\bar{3}n$, Z=1			
atomes	Positions de Wyckoff	Positions atomiques (x, y, z)		
C (1)	6c	0.25		0.5
C (2)	16i (x, x, x)	0.1845	0.1845	0.1845
C (3)	24k (0, y, z)	0	0.3056	0.1187
Li ₈ C ₄₆	Groupe d'espace $Pm\bar{3}n$, Z=1			
atomes	Positions de Wyckoff	Positions atomiques (x, y, z)		
C (1)	6c	0.25	0	0.5
C (2)	16i (x, x, x)	0.1854	0.1854	0.1854
C (3)	24k (0, y, z)	0	0.0345	0.1213
Li (1)	2a	0	0	0
Li (2)	6d	0.25	0.5	0

TAB. 4.2 – Paramètres cristallographiques internes de C₄₆ et Li₈C₄₆ obtenus après relaxation correspondant à leur valeur du volume à l'équilibre respectif.

(LiC₄₀) [27], 356 GPa (Li₇C₄₀) [27]- 357 GPa (Li₈C₄₆). Le tableau 4.2 présente les paramètres cristallographiques internes de Li₈C₄₆ optimisés après relaxation de la structure à l'équilibre (pression nulle).

La figure 4.3 représente la dépendance du volume des trois structures en fonction de la pression sur la gamme 0-50 GPa. Les deux clathrates de carbone ont une compressibilité proche de celle du diamant jusqu'à 7.5 GPa. Au delà de 7.5 GPa, la courbe de compressibilité des phases expansées s'éloigne progressivement de celle du diamant, le clathrate vide étant moins compressible que le clathrate contenant du lithium. Nous nous sommes également intéressé à l'évolution des distances inter-atomiques en fonction de la pression (figure 4.4). A priori, l'insertion du lithium durcit légèrement la liaison C(24k)-C(24k) alors que celle-ci "s'effondre" plus rapidement dans C₄₆ ainsi que la liaison C(24k)-C(16i).

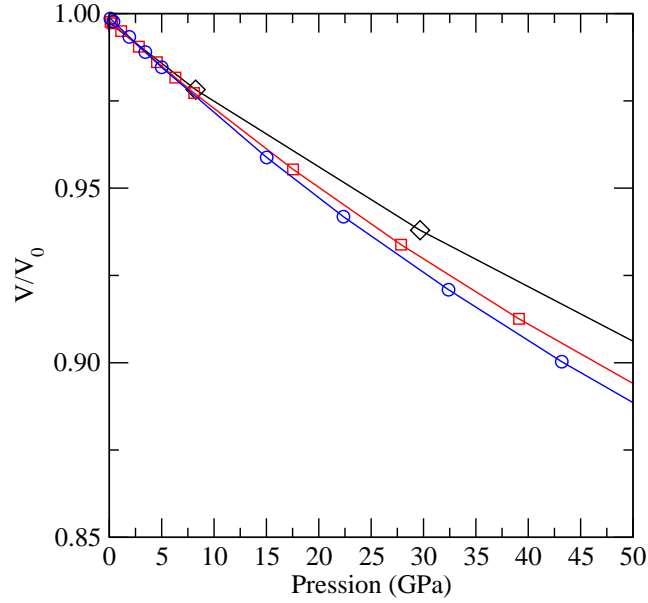


FIG. 4.3 – Variation du volume en fonction de la pression pour C_2 (symboles diamants), C_{46} (carrés) et Li_8C_{46} (cercles).

Aucun changement majeur n'est observé dans l'évolution sous pression des distances C-C et Li-C de même que dans la variation du volume sous pression dans la gamme 0-50 GPa contrairement au cas de Ba_8Si_{46} où deux transitions sont observées à 7 et 15 GPa, dont la dernière est isostructurale [10, 236].

Transitions de phase et enthalpie

La figure 4.5 montre que les structures clathrates C_{46} et Li_8C_{46} sont plus stables que la structure diamant pour des pressions négatives correspondant à -12 GPa et -180 GPa respectivement. Pour comparaison la phase Si_{46} devient plus stable que la phase diamant du silicium à ~ -6 GPa [34]. Ce domaine de stabilité thermodynamique vis à vis du diamant qui correspond au régime des pressions négatives est caractéristique des phases expansées. Cependant, en terme de valeur absolue, la pression de transition négative $C_2 \rightarrow Li_8C_{46}$ est considérablement élevée ($P_t = -180$ GPa). En considérant la présence de sodium à l'intérieur des cages, Perottoni et Da Jornada ont trouvé une pression de transition $C_2 \rightarrow Na_8C_{46}$ également très négative : $P_t = -77$ GPa [34].

Nous nous sommes également penchés sur le possible mécanisme réactionnel conduisant à la synthèse du clathrate de carbone dopé lithium :



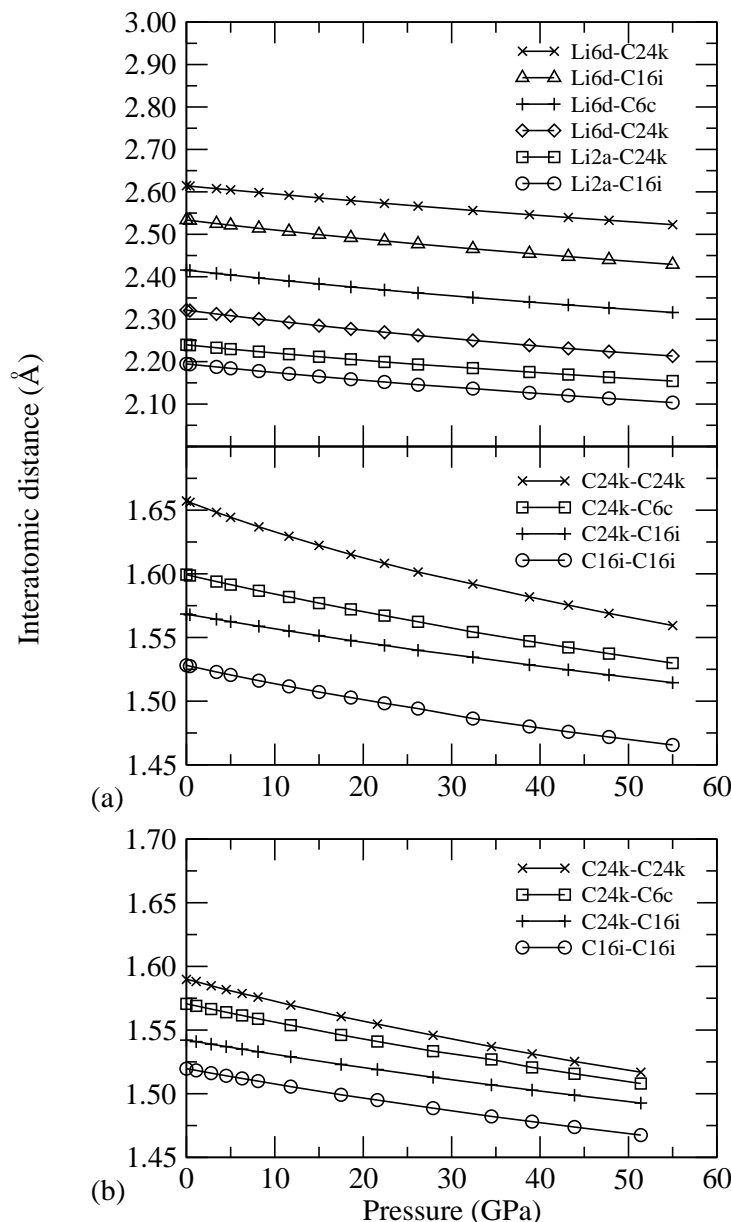


FIG. 4.4 – Evolution des distances inter-atomiques C-C et Li-C dans les cages de Li_8C_{46} (a) et des distances inter-atomiques C-C dans les cages de C_{46} en fonction de la pression (b).

et nous avons calculé l'enthalpie de réaction

$$\Delta H = H(Li_8C_{46}) - (8H(Li) + 23H(C_2)) \quad (4.35)$$

afin de vérifier s'il existe des conditions favorables à ce mécanisme en fonction de la pression. La figure 4.6 montre cette variation d'enthalpie en fonction de la pression. Nous avons choisi de prendre le diamant (C_2) dans notre diagramme de réaction plutôt que

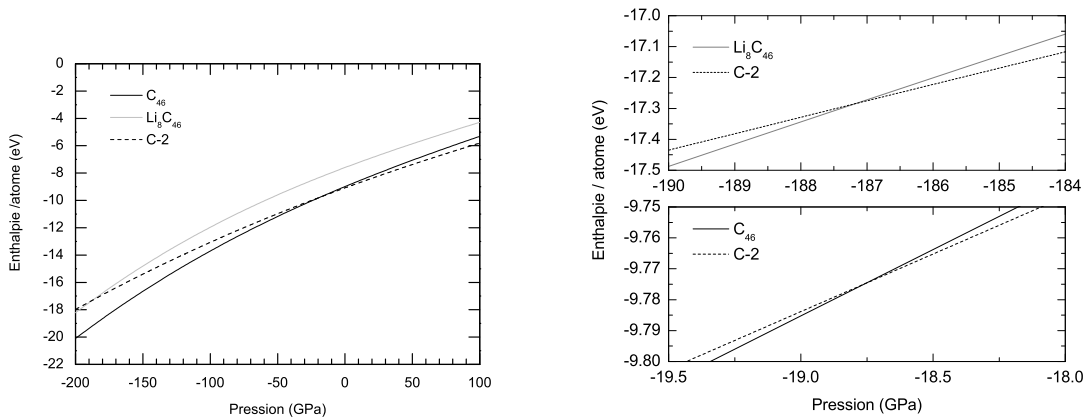


FIG. 4.5 – Graphique de gauche : Variation de l'enthalpie par atome du diamant (pointillés), de C_{46} (en noir) et de Li_8C_{46} (en gris) en fonction de la pression. Graphiques de droite (agrandissements de la figure de gauche) : Li_8C_{46} est plus stable que le diamant à partir de -187 GPa (graphique du haut) et C_{46} devient plus stable que le diamant vers -18 GPa (graphique du bas).

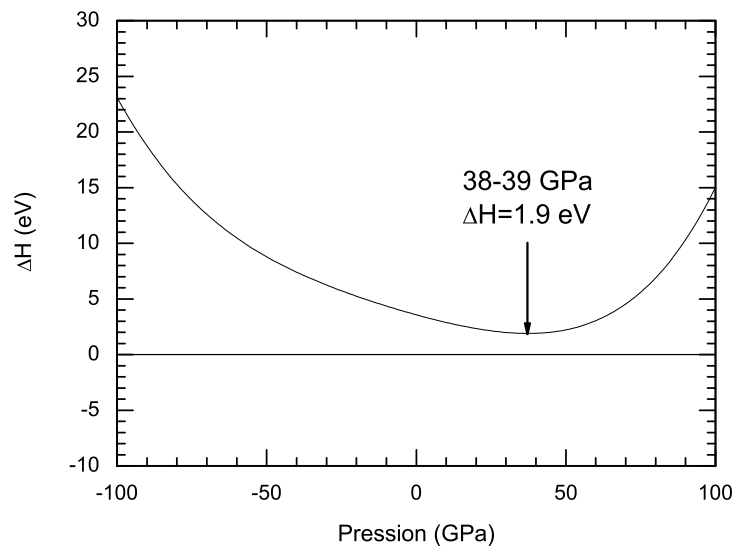


FIG. 4.6 – Diagramme de l'enthalpie de réaction (équation 4.35) en fonction de la pression. $\Delta H > 0$ sur le domaine de pression étudié. Un minimum d'énergie égal à 1.9 eV est observé vers 38-39 GPa.

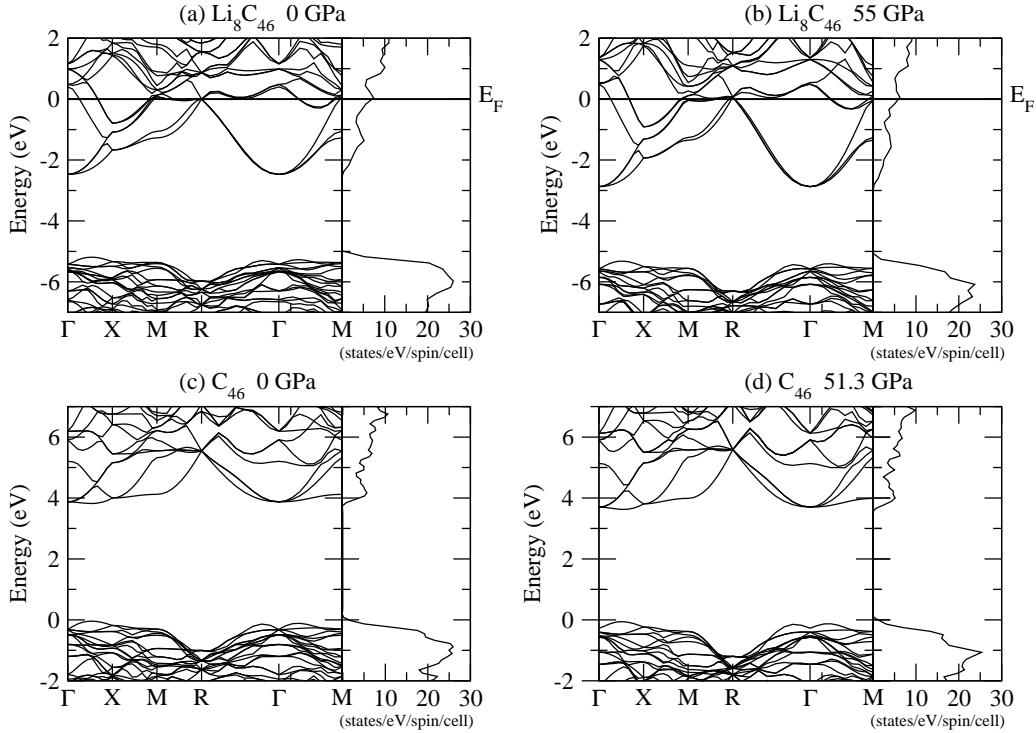


FIG. 4.7 – Structure de bande et densité d'états électroniques associée du semi-conducteur C_{46} (la référence en énergie correspond au maximum de la bande de valence) à 0 GPa (c) et 51.4 GPa (d) et du métal Li_8C_{46} (le niveau de Fermi sert de référence pour l'énergie) à 0 GPa (a) et à 55 GPa (b). Nous avons choisi le chemin $\Gamma - X - M - R - \Gamma - M$ pour décrire la zone de Brillouin cubique des deux structures. La densité d'états a été calculée en utilisant 56 points spéciaux.

le graphite. Néanmoins la différence d'énergie entre le graphite et le diamant est très proche à pression nulle, de l'ordre de 25 meV [92], et permet de servir d'incertitude dans notre calcul. D'autre part, sous pression, la phase stable est le diamant. La réaction que nous avons considérée (équation 4.34) à $T=0$ K n'est jamais favorable car la quantité ΔH est toujours positive (figure 4.6). Néanmoins on remarque que la barrière d'énergie est minimale (~ 1.9 eV) vers 38-39 GPa. Ce résultat montre que la pression n'est pas suffisante et qu'il est nécessaire de considérer au moins l'effet de la température pour franchir cette barrière d'énergie.

4.3.3 Propriétés électroniques sous pression : C_{46} et Li_8C_{46}

La figure 4.7 montre la structure de bandes et la densité d'états associée du clathrate vide et du clathrate dopé au lithium à pression nulle comparée à celle correspondante à la pression maximale calculée respectivement pour les deux clathrates. Le clathrate C_{46} est un semi-conducteur à gap indirect (3.9 eV) (figure 4.7(a)), en accord avec la référence [209].

A 51.4 GPa, la structure de bandes de C_{46} ne présente pas de modifications majeures, celui-ci est toujours semi-conducteur (figure 4.7(b)). De manière similaire aux clathrates de silicium, l'intercalation du lithium dans les cages de carbone produit un transfert de charge à l'origine de l'apparition d'un caractère métallique figure 4.7(c) [9, 28]. Le lithium est complètement ou presque ionisé et donne un de ses électrons externes à la structure hôte. La contribution du lithium dans la densité d'états est très localisée, elle forme un pic situé dans la structure électronique profonde (environ 40 eV en-dessous du niveau de Fermi). Le niveau de Fermi augmente par rapport au bas de la bande de conduction lorsque la pression augmente et aucun signe de ré-hybridation n'est observé (figure 4.7(d)) comme dans le cas de Ba_8Si_{46} [236]. On remarque également que la densité d'états présente un maximum au niveau de Fermi. Cette observation est en accord avec les travaux de Bernasconi [27] et de Spagnolatti [28] qui suggèrent que l'approximation de bandes rigides est valide pour des systèmes analogues L_xC_{40} à faible teneur en lithium. Pour des concentrations plus importantes en lithium $x > 1$, ils observent toutefois, comme dans notre cas, une déviation de ce modèle de bandes rigides.

4.3.4 Propriétés dynamiques de Li_8C_{46} sous pression

Modes de vibration en centre de zone

Nous avons identifié l'ensemble des modes Raman actifs entre 247 et 1080 cm^{-1} correspondant au clathrate Li_8C_{46} (tableau 4.3).

Evolution des modes Raman sous pression

La figure 4.8 montre l'évolution sous pression des modes Raman présentés dans le tableau 4.3. L'évolution des fréquences de ces modes sous pression a été calculée à l'aide du programme PHON. L'ensemble des fréquences présentées dans le tableau 4.3 et obtenues à partir du programme PHONON ont pu être reproduites avec le programme PHON mais nous avons remarqué une différence de fréquences pour chaque mode entre les deux calculs pouvant atteindre 14 cm^{-1} . Aucune instabilité ne peut être clairement mise en évidence sur la figure 4.8 en tenant compte de la précision du calcul. Néanmoins, on peut observer trois régimes I, II, III dans l'évolution sous pression de certains modes. Le régime I \sim (0-5 GPa) correspond à une augmentation rapide de la fréquence, le régime II \sim (10-35 GPa) correspond à un durcissement des modes et enfin le régime III (>35 GPa) correspond à une augmentation de la fréquence. Le tableau 4.4 regroupe les coefficients des fonctions polynomiales d'ordre 2 utilisées pour reproduire la dépendance en pression de quatre modes présentés sur la figure 4.8.

Représentation	Fréquence (cm ⁻¹)	Modes actifs
T _{2g}	247	R
E _g	310	R
E _g	387	R
T _{2g}	425	R
E _g	550	R
T _{2g}	649	R
E _g	654	R
A _{1g}	674	R
E _g	690	R
T _{2g}	766	R
E _g	804	R
T _{2g}	813	R
T _{2g}	864	R
A _{1g} +T _{1u}	870	R + IR
T _{2g}	921	R
E _g	944	R
T _{2g}	959	R
E _g	976	R
T _{2g}	1049	R
A _{1g}	1080	R

TAB. 4.3 – Modes actifs Raman de Li₈C₄₆ (groupe ponctuel : O_h) calculés pour la structure à l'équilibre. Le mode à 870 cm⁻¹ présente une activité Raman (R) et une activité infra-rouge (IR). Ces modes ont été calculé avec le programme PHONON [234].

$\nu(P) = a + b P + c P^2$				
a (cm ⁻¹)	263.28	322.83	686.84	1067.68
b (cm ⁻¹ /GPa)	1.69	3.18	3.68	3.87
c (cm ⁻¹ /GPa ²)	1.39×10 ⁻²	1.95×10 ⁻²	2.26×10 ⁻²	1.45×10 ⁻²

TAB. 4.4 – Coefficients de la dépendance en fonction de la pression de certains modes Raman de Li₈C₄₆. (Voir Figure 4.8)

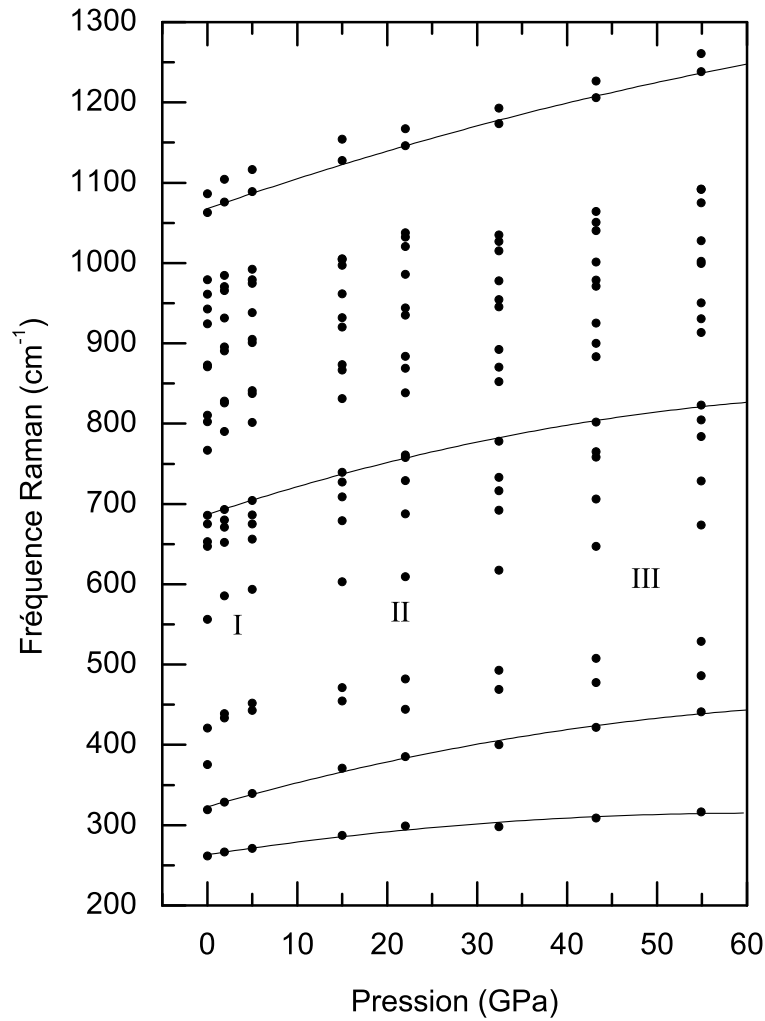


FIG. 4.8 – Evolution des modes Raman sous pression de Li_8C_{46} . Les fréquences ont été calculées avec le programme PHON [233]. Les courbes en trait plein représentent une fonction polynomiale d'ajustement (voir tableau 4.4).

4.3.5 Conclusion

Nous avons constaté que les paramètres structuraux et les modules d'incompressibilité B_0 calculés pour les structures diamant et clathrate sont en accord avec les valeurs de la littérature. Bien que l'intercalation du lithium diminue sensiblement la valeur du B_0 par rapport au clathrate vide, celle-ci atteint quand même $\sim 82\%$ de la valeur de B_0 du diamant. Aucune transition structurale clairement marquée n'a été observée dans la gamme 0-55 GPa. Du point de vue des propriétés électroniques, l'intercalation conduit à la métallisation du système avec un mécanisme de transfert de charges associé. Les états

électroniques du lithium sont situés dans la structure électronique profonde. Nous avons également constaté que la densité d'états électroniques de Li_8C_{46} présente un maximum au niveau de Fermi, ce qui confirme son intérêt du point de vue de la supraconductivité. Ainsi, la recherche d'une voie de synthèse des clathrates de carbone est justifiée au vue de la confirmation des propriétés attendues. Nous avons pu également déterminer l'ensemble des fréquences Raman attendues dans ce matériau. De manière générale, il est difficile de déduire des informations directes de l'évolution de la structure de bandes et des fréquences Raman sous pression, du moins jusqu'à ~ 50 GPa.

L'information importante de ces calculs concerne la stabilité relative de Li_8C_{46} par rapport à la structure diamant. Nous avons trouvé une enthalpie à pression nulle pour ce clathrate par rapport à celle du diamant considérablement élevée, égale à 1.479 eV/atome et supérieure à celle calculée pour Na_8C_{46} . D'autre part, Li_8C_{46} devient plus stable que la phase diamant pour une pression $P_t = -180$ GPa extrêmement négative. Nous avons également considéré l'enthalpie d'une possible réaction conduisant à la formation de Li_8C_{46} (équations 4.34 et 4.35) et montré qu'il existe une barrière d'énergie et que celle-ci est minimale (~ 1.9 eV) vers 38-39 GPa. Ce résultat justifie totalement la démarche entreprise dans cette thèse. Le paramètre pression est d'un intérêt majeur pour synthétiser les clathrates de carbone. La pression seule n'est pas suffisante et il est nécessaire de considérer un autre paramètre thermodynamique comme la température pour y parvenir.

Conclusion et Perspectives

Nous venons de présenter les différents développements expérimentaux et théoriques entrepris dans le cadre de cette thèse afin de pouvoir étudier les composés d'intercalation du graphite CsC_8 et RbC_8 ainsi que les clathrates de carbone C_{46} et Li_8C_{46} . La sensibilité à l'air et les structures particulières associées à l'intercalation d'alcalins dans le graphite ont rendu complexes les études menées sous pression et plus particulièrement l'analyse EXAFS des deux composés. Dans cette thèse, *nous reportons pour la première fois, des transitions structurales et électroniques observées dans CsC_8 et RbC_8 pour des pressions supérieures à 1-2 GPa.*

Ce travail est le fruit d'un investissement personnel conséquent via l'élaboration des échantillons et leur caractérisation *in situ* sous pression. Différentes techniques faisant appel aux "Grands Instruments" (Diffraction de rayons X et de neutrons, EXAFS) ou en laboratoire (spectroscopie Raman), ont été utilisées dans deux types dispositifs haute-pression : la cellule Paris-Edimbourg et la cellule à enclumes de diamant (CED). En complément de ces études expérimentales, nous avons également entrepris des calculs *ab initio* afin de mieux comprendre les propriétés des clathrates de carbone et de déterminer des conditions thermodynamiques favorable à leur synthèse.

Nous avons également mené d'importants efforts de développement liés aux appareillages de haute-pression que nous avons utilisés. Des systèmes permettant des études en conditions inertes nécessaires à l'étude des systèmes réactifs à l'air ont été réalisés dans le cadre des deux thèses conjointement lancées dans le groupe en 2004 (R. Poloni, ESRF et moi-même). Des développements sur les cellules Paris-Edimbourg ont été entrepris dans le cadre d'un projet soutenu par la Mission Ressource et Compétences Technologiques et par le Réseau Technologique des Hautes Pressions du CNRS. Un article a été publié dans la revue *High Pressure Research* [163] suite aux résultats scientifiques. Nous avons également essayé d'utiliser la diffraction de rayons X en géométrie radiale en cellule à enclumes de diamant, une technique encore marginale dans le domaine des hautes pressions. Une CED a été spécialement modifiée pour réaliser cette expérience. Des difficultés ont été rencontrées et certaines ont pu être résolues comme la conception des joints mais pas toutes. Pour cette raison, nous n'avons pas pu tirer le meilleur de cette technique lors

de l'étude de CsC₈. Des tests sont encore nécessaires pour l'utiliser en conditions inertes mais ces premiers essais ont permis d'augmenter notre expérience dans ce domaine et d'améliorer la conception des prochaines CED à usage radial.

Nous avons montré dans le cas de CsC₈ qu'une approche combinant plusieurs techniques complémentaires et sélectives s'est révélée essentielle à la compréhension des différentes transitions structurales et électroniques observées. Grâce à la diffraction de neutrons, nous avons pu établir, pour la première fois, la compressibilité de l'axe *c* de CsC₈ jusqu'à 8.9 GPa. Cette incompressibilité est plus élevée que celle du graphite à cause de l'intercalation des atomes de Cs. La diffraction de rayons X, qui est plus sensible aux atomes lourds de Cs, a permis de mettre en évidence plusieurs transitions structurales fines entre 0 et 14.0 GPa. Deux transitions claires ont été observées à 2.0 GPa et 4.8 GPa. Nous avons proposé les mailles possibles associées aux groupes d'espace *C222* à 2.0 GPa et *Fddd* à 4.8 GPa. Les transformations induites à ces deux pressions pourraient résulter d'un changement de la décoration des atomes de Cs par rapport au graphite ou/et d'un changement de l'empilement des atomes de Cs (de $\alpha\beta\gamma$ vers $\alpha\beta\gamma\delta$ par exemple).

La spectroscopie Raman et l'EXAFS ont permis de suivre la modification des propriétés électroniques de CsC₈ sous pression. Une augmentation très nette d'environ 90 cm⁻¹ de la fréquence de la composante Fano du spectre Raman de CsC₈ ainsi que la disparition de la caractéristique à basse fréquence dans la gamme de pression (1.4-2.1 GPa). L'observation la plus frappante dans l'étude EXAFS concerne l'augmentation de l'amplitude des oscillations après 8 GPa, transition associée au saut important de 1 eV dans la position relative des seuils d'absorption L₁ et L₃ du Cs. Cela pourrait être compatible avec une ré-hybridation des atomes de Cs avec le graphite.

La réversibilité des transitions a été observée en diffraction de neutrons (jusqu'à 8.9 GPa) et en spectroscopie Raman (jusqu'à 8.2 GPa). Pour des raisons techniques, il n'a pas été possible d'observer la décompression de CsC₈ en DRX ainsi qu'en EXAFS (enclumes de diamant cassées). On peut ainsi conclure que les atomes de Cs ne sont pas expulsés en dehors des plans graphitiques lors de la compression, ce qui ne conduit pas à une dé-intercalation partielle du composé. La compressibilité plus dure de CsC₈ par rapport au graphite l'atteste aussi.

Ces observations sont compatibles avec la transition dans la résistivité électrique observée à 2.0 GPa par le groupe de Fischer en 1981 [124] peut-être associée à la transition d'une phase plus dense (de structure analogue à CsC₄).

Dans RbC₈, de manière analogue à CsC₈, des transitions graduelles ont été observées en DRX et en EXAFS laissant supposer de la même façon une ré-organisation de la couche de Rb ou un changement de l'empilement des alcalins. La faible qualité des données ob-

tenues par les deux techniques a considérablement limité l'étude de RbC_8 . Néanmoins, le résultat le plus marquant est la valeur de la distance Rb-Rb obtenue en EXAFS à 1 GPa de 4.3 Å environ, laissant suggérer la transition vers un super-réseau ($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$) comme l'a montré le groupe de Fischer en 1985 dans le cas de cas de KC_8 entre 1.0 GPa et 2.9 GPa [126]. Cette observation est également cohérente avec le domaine de stabilité 1.2-5.0 GPa observé en DRX ainsi qu'avec l'anomalie à la résistivité électrique observée à 2.0 GPa par Fuerst *et al* [124].

L'étude en diffraction de neutrons, technique qui s'est révélée être la plus efficace pour CsC_8 , pourrait être étendue à RbC_8 ainsi que LiC_6 dans le futur pour étudier leur compressibilité entre 0 et 8 GPa. L'EXAFS est une sonde locale privilégiée pour les atomes alcalins Rb et Cs. D'autres mesures seraient nécessaires pour mieux caractériser les échantillons à l'ambiante et sous pression. Une analyse du XANES pourrait permettre l'analyse de nos données.

Les calculs *ab initio* ont permis d'étudier les propriétés structurales, électroniques et dynamiques de C_{46} et Li_8C_{46} , matériaux d'un intérêt technologique prometteur mais qui restent jusqu'à présent hypothétiques. Nous avons pu montrer que l'énergie de cohésion de Li_8C_{46} est très importante par rapport aux phases connues que sont le diamant (de l'ordre de 1.479 eV/atome) et le fullerène C_{60} . D'autre part, Li_8C_{46} devient plus stable que la phase diamant pour une pression $P_t = -180$ GPa extrêmement négative. En considérant l'enthalpie de réaction $\Delta H = H(\text{Li}_8\text{C}_{46}) - (8H(\text{Li}) + 23H(\text{diamant}))$, nous avons montré qu'il existe une barrière d'énergie et que celle-ci est minimale (~ 1.9 eV) vers 38-39 GPa. Ce résultat a permis de justifier l'intérêt d'une synthèse sous haute pression et sous haute température pour former Li_8C_{46} .

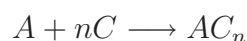
Comparé au diagramme de phase pression-température du graphite, celui des composés d'intercalation du graphite reste méconnu. Cette thèse apporte quelques résultats préliminaires d'expériences de chauffe à haute pression. Les conditions de synthèse P-T relativement basses que nous avons utilisées sur les graphites intercalés avec des alcalins (CsC_8 : 19.7 GPa/1800 K et LiC_6 : 16.4 GPa/1500 K) ont abouti, entre autre, à la formation d'une phase de type diamant cubique entre autre. Il est donc nécessaire de les étudier dans des conditions thermodynamiques plus extrêmes comme le suggèrent nos calculs *ab initio*, sans toutefois écarter d'autres voies de synthèse. On pourrait également essayer de modifier la relation hôte-invité du clathrate soit en changeant la nature chimique de l'espèce invitée (donc le type de précurseur?), soit en visant la formation d'une autre type de clathrate ayant une énergie de cohésion plus faible.

Annexe A

Synthèse et caractérisation des graphites intercalés

A.1 Synthèse des graphites intercalés Rb et Cs

La partie synthèse a été réalisée grâce à l'aide de Laurent Duclaux (Université de Savoie) et de Sylvie Le Floch (LPMCN). Certains échantillons ont été synthétisés au Centre de Recherche de la Matière Divisée (CRMD, Orléans) et les autres au sein de notre laboratoire. Nous avons choisi d'utiliser une autre méthode que la synthèse traditionnelle en phase vapeur par la méthode du tube à deux zones. Bien que donnant de bons résultats, cette méthode est complexe à installer. Nous avons opté pour une méthode d'intercalation en phase liquide [237]. La procédure d'intercalation est réalisée en boîte à gants en raison de l'extrême sensibilité des alcalins. Celle-ci consiste à mélanger l'alcalin A=Rb (99.75% Alfa Aesar) ou Cs (99.98%, Alfa Aesar) fondu avec du graphite (en poudre $20\mu\text{m}$, Aldrich) en quantité stoechiométrique



avec $n=8, 24, 36, \dots$. Cette méthode est facile à mettre en oeuvre car les points de fusion de Cs et Rb sont assez bas ($T_{fusion} = 28.7^\circ\text{C}$ et 38.9°C respectivement) et par conséquent cela ne représente pas de difficulté majeure pour atteindre la fusion de ces alcalins à l'aide d'une plaque chauffante. La réaction d'intercalation est visible puisqu'elle est accompagnée d'un changement de couleur du mélange final. Les stades 1 sont de couleur brun-rougeâtre alors que les stades supérieurs sont bleu nuit. Cette caractéristique visuelle particulière nous a servi lors des expériences sous pression pour s'assurer de la non-contamination de l'échantillon par l'air. Ces échantillons deviennent noirs lorsqu'ils sont oxydés. Une fois la réaction d'intercalation terminée, l'échantillon sous forme de poudre est placé dans une ampoule en verre hermétiquement fermée dans la boîte à gants. Cette dernière est sortie et connectée à une pompe à vide afin de placer l'échantillon sous un vide secondaire.

L'ampoule est ensuite scellée au chalumeau et placée dans un four à 270 ° C pendant 48h au moins.

Les diffractogrammes correspondant aux différents graphites intercalés que nous avons synthétisés sont présentés dans la figure A.1. Ces clichés de diffraction ont été obtenus sur des diffractomètres configurés pour la diffraction en capillaire installés au Laboratoire de Cristallographie (Grenoble) et au CRMD. En effet, le seul moyen de caractériser ces échantillons sensibles à l'air est de les placer dans des capillaires ($\phi < 1$ mm) scellés avec une résine. Les stades 2 et 3 du graphite intercalé Cs présentent une *bosse* caractéristique de la structure *liquide* de la couche d'intercalat. La première étape de la caractérisation consiste à indexer la valeur du stade de ces graphites intercalés. Pour cela, il suffit de repérer les raies d'indice 00ℓ :

$$d_{00\ell} = \frac{I_c}{\ell}$$

avec I_c la période d'identité. D'autre l'indice ℓ de la raie la plus intense observée correspond à la valeur $s + 1$ où s est la valeur du stade. Par exemple, pour le cliché de diffraction de CsC_{24} (figure A.1.(b)), la 1^{re} raie est notée (001) et correspond à $d_{001}=9.39$ Å. La deuxième raie notée (002) correspond à $d_{002}=4.64$ Å. Pour la 3^e raie (003), $d_{003}=3.11$ Å. La relation $I_c = d_{00\ell} \times \ell$ est bien vérifiée et on trouve $I_c=9.39$ Å. De plus la raie la plus intense correspond à la réflexion (003) ce qui implique qu'il s'agit d'un stade 2. Cette valeur est vérifiée par le calcul d'après la formule $I_c = 3.35(s - 1) + d_{cic}$ où d_{cic} est la distance entre deux couches de feuillets graphitiques encadrant une couche d'intercalat. Cette valeur vaut précisément la période d'identité du stade 1. Dans le cas de CsC_8 , $I_c=5.92$ Å.

A.2 Le cas du lithium

La synthèse de LiC_6 s'est révélée difficile en raison du point de fusion élevé de Li (99.9%, Aldrich) ($T_{fusion}=180.5$ ° C) d'une part, et de sa faible affinité électronique d'autre part qui rend difficile son intercalation. L'autre difficulté réside dans la nécessité d'utiliser un matériau comme l'acier inoxydable à la place du verre pour contenir l'échantillon et de le rendre aussi étanche que possible [238]. La couleur du stade 1 est doré et les stades supérieurs sont pourpres. Les expériences sous pression réalisées avec des graphites intercalés-Li ont été réalisées avec des échantillons fournis par Laurent Duclaux (LiC_6 et LiC_{12}). Nous avons également essayé d'introduire du Na afin de créer un eutectique $\text{Li}_{0.962}\text{Na}_{0.038}$ et d'abaisser la température de fusion. Toutefois cette méthode ne s'est pas révélée concluante dans notre cas. Récemment nous avons réussi à synthétiser un échantillon contenant plusieurs phases dont celle correspondant au graphite intercalé LiC_6 en ajoutant massivement du Li en excès. Après un recuit à $T=360$ ° pendant 48h. L'échantillon présente également la

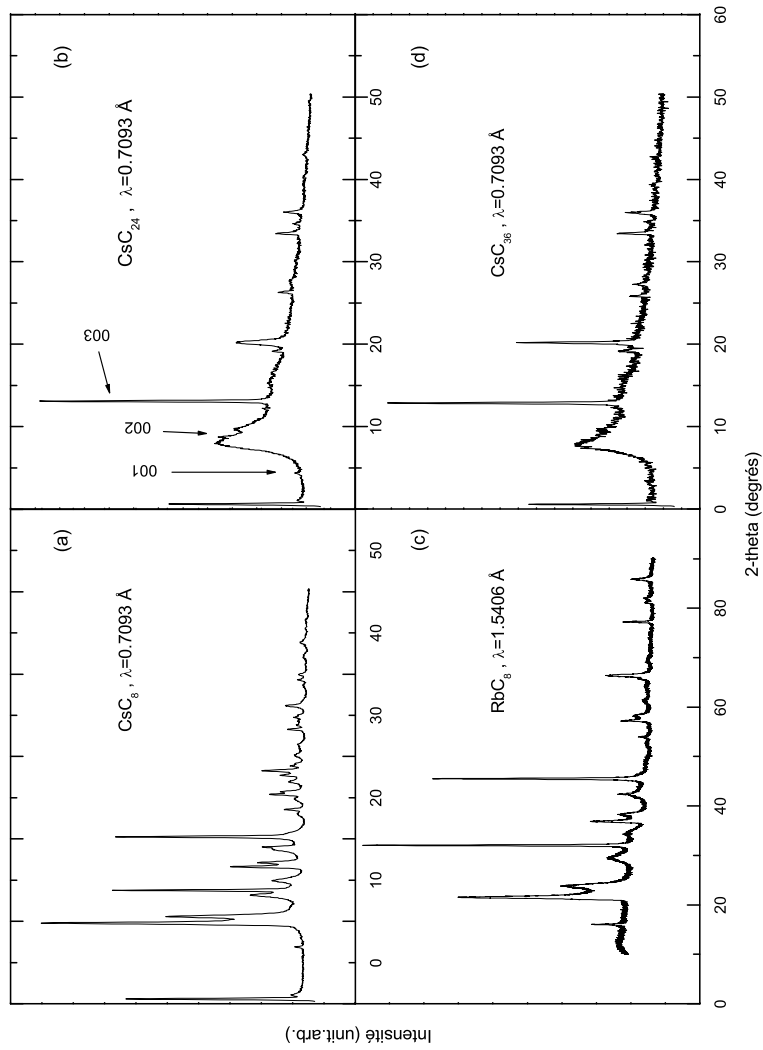


FIG. A.1 – *Diffractogrammes des stades 1 (CsC_8), 2 (CsC_{24}) et 3 (CsC_{36}) des graphites intercalés Cs et du stade 1 (RbC_8) du graphite intercalé Rb. Nous avons reporté les réflexions (001), (002) et (003) de CsC_{24} (voir texte).*

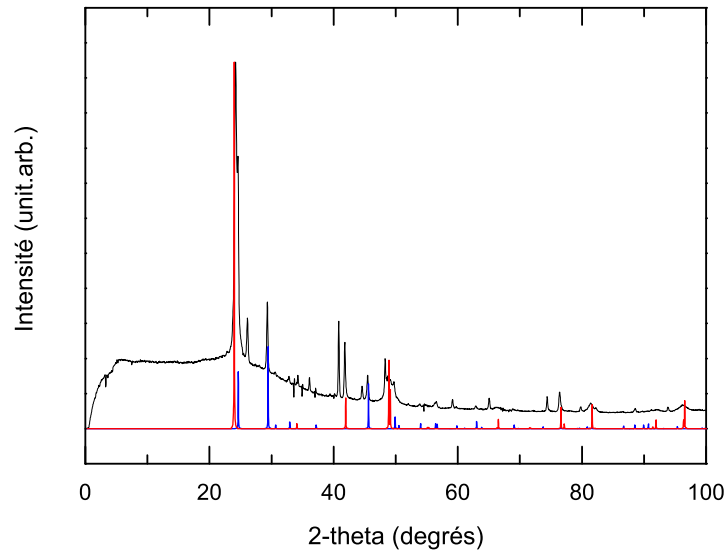


FIG. A.2 – Cliché de diffraction (en noir) du produit de synthèse obtenu après avoir mélangé du Li en excès avec du graphite. Des pics appartenant à LiC_6 sont retrouvées (simulation en rouge) ainsi que des pics de Li_2C_2 (simulation en bleu). L'origine des autres pics n'a pu être déterminée.

trace de carbure de lithium (Li_2C_2) (figure A.2). Le tableau A.1 regroupe les valeurs de la période d'identité des graphites intercalés que nous avons utilisés.

Graphite intercalé	Stade 1	Stade 2	Stade 3
Li	3.67	~ 7	–
Rb	5.52	–	–
Cs	5.92	9.39	12.79

TAB. A.1 – Valeur de la période d'identité I_c (en Å) pour les différents stades des graphites intercalés synthétisés.

Annexe B

Spectroscopie Raman de LiC_6 , LiC_{12} et CsC_{36} sous pression

Nous présentons dans cette annexe le résultat des études en spectroscopie Raman que nous avons réalisées sur les graphites intercalés de stades 1 et 2 du Li (LiC_6 et LiC_{12}) ainsi que sur le stade 3 CsC_{36} . Les caractéristiques des spectres Raman des GICs ont été examinées dans le paragraphe 3.1.4 du chapitre 3. La lecture de ce paragraphe est nécessaire pour la suite.

B.1 LiC_6 et LiC_{12}

Le spectre Raman du graphite intercalé Li de stade 1 est différent de ceux des autres composés donneurs. Contrairement aux autres graphites intercalés KC_8 , RbC_8 et CsC_8 , aucune composante Fano (BWF) n'est observée dans le spectre Raman de LiC_6 . De même, la composante asymétrique située vers 570 cm^{-1} observée dans KC_8 , RbC_8 et CsC_8 est également absente. En lieu et place, une raie fine centrée vers 1594 cm^{-1} (à température ambiante) de profil lorentzien superposée à un fond très intense est observée [239]. Cette composante est directement reliée au mode des couches graphitiques liées du stade 1 mais présente un élargissement par rapport au mode correspondant du graphite. De plus aucune évidence de l'effet du repliement de zone n'a pu être observé [240]. Doll *et al* ont suggéré que le couplage électronique dans LiC_6 est faible et que dans ce cas, la composante asymétrique BWF évolue vers un profil de raie symétrique de type lorentzien [241]. L'évolution du signal Raman de LiC_6 jusqu'à 15 GPa est montré dans la figure B.1(a). Le profil de la raie observée à 1 GPa est en accord avec le signal à pression ambiante mais est assez élargi. La raie s'affine sous pression jusqu'à 15 GPa. Aucun changement majeur n'est observé jusqu'à cette pression. A 15 GPa, nous avons ensuite chauffé l'échantillon avec un Laser CO_2 . Le signal de fond très

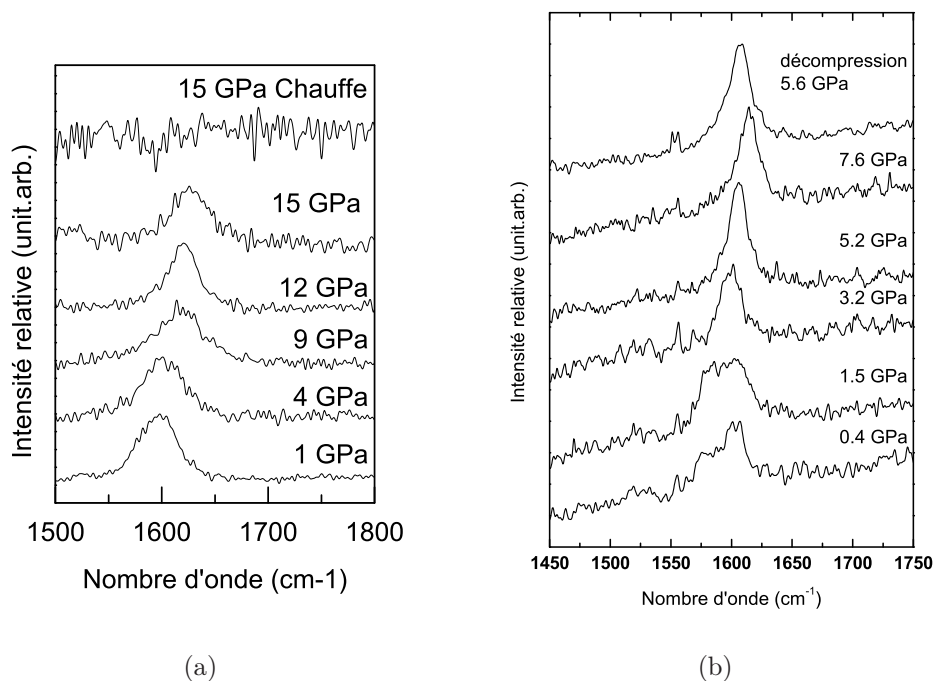


FIG. B.1 – Spectres Raman sous pression des composés LiC_6 (a) et LiC_{12} (b). Le milieu transmetteur de pression est NaCl. L'échantillon LiC_6 a subi un traitement thermique à 15 GPa : un rubis adjacent à l'échantillon a été chauffé par un Laser CO_2 .

intense observé ne présente plus de raie dans la gamme de fréquence balayée. Le chauffage a pu dé-intercaler le lithium et si celui-ci forme une couche en surface, la lumière incidente est alors réfléchi. Nous avons également étudié le stade 2 LiC_{12} sous pression.

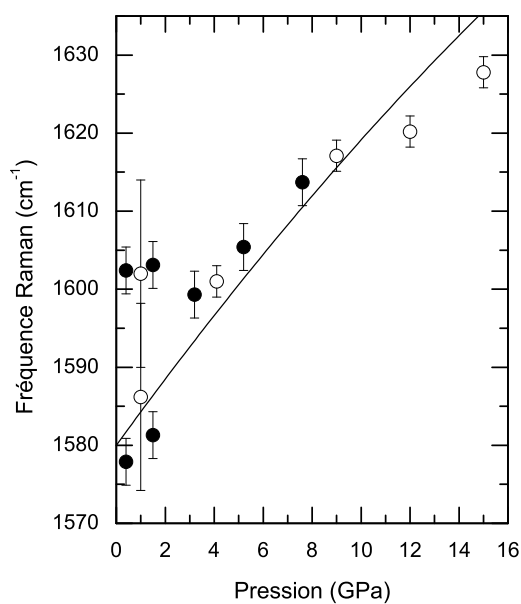


FIG. B.2 – Fréquences Raman de LiC_6 (cercles) et de LiC_{12} (cercles pleins) en fonction de la pression. La ligne continue représente l'évolution du mode E_{2g} du graphite [199].

Le signal Raman de ce composé a été reporté à pression ambiante dans la littérature et correspond à une raie située vers 1592 cm^{-1} [240, 241]. Ce mode correspond aux modes des couches graphitiques liées. La figure B.1(b) représente l'évolution sous pression de la réponse Raman de LiC_{12} . Un doublet très large est observé à 0.4 GPa. Au fur et à mesure que la pression augmente, le doublet s'efface pour laisser la place à un seul pic symétrique plus fin dès 3.2 GPa. Ce pic s'affine un peu plus à 5.2 GPa et est observé jusqu'à 7.6 GPa, pression maximale atteinte au cours de cette expérience. La figure B.2 représente l'évolution des fréquences Raman de LiC_6 et

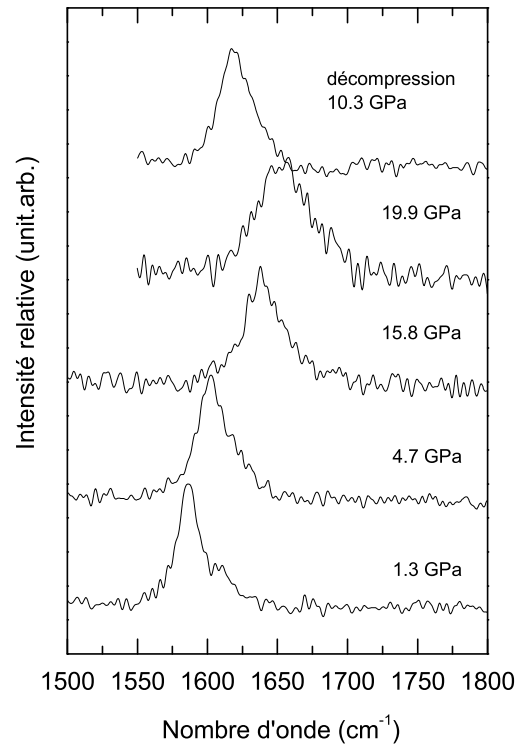


FIG. B.3 – *Signal Raman de CsC₃₆ en fonction de la pression.*

LiC₁₂ sous pression. A titre de comparaison l'évolution du mode E_{2g} du graphite est montrée. Les fréquences augmentent en fonction de la pression. On constate que le doublet observé à basse pression (vers 1 GPa) est commun aux deux composés. Les fréquences correspondantes aux deux composés sont très proches l'une de l'autre entre 4 et 10 GPa et évoluent de la manière similaire sur cette gamme de pression. A 12 GPa, le mode de LiC₆ semble se durcir puis augmente à nouveau à 15 GPa.

B.2 CsC₃₆

Les stades $s > 2$ ont la particularité de présenter un doublet dans leurs spectres Raman (voir Figure 3.9). La composante de plus basse fréquence est identifiée au mode des couches graphitiques internes [191, 192]. Cette composante est également beaucoup plus faible en intensité que la composante située à plus haute fréquence. Cette dernière correspond à la fréquence du mode des couches graphitiques liées. La figure B.3 présente l'évolution du signal Raman de CsC₃₆ en fonction de la pression. Un doublet est observé à 1.3 GPa mais les deux composantes sont assez larges et l'intensité

des deux composantes est inversée par rapport au spectre obtenu à pression ambiante.

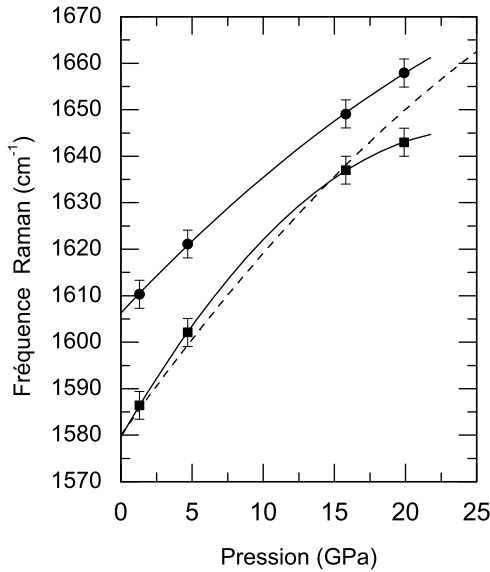


FIG. B.4 – Evolution des fréquences correspondant au mode des couches graphitiques internes (carrés) et au mode des couches liées (cercles). Les courbes en trait plein sont des repères visuels. La courbe en trait pointillé représente l'évolution du mode E_{2g} du graphite [199].

Les deux composantes s'élargissent en fonction de la pression et le doublet est moins bien résolu à 15.8 GPa et 19.9 GPa. L'évolution du doublet en fonction de la pression est reportée sur la figure B.4. La proximité du mode de plus basse fréquence avec le mode E_{2g} du graphite (courbe en trait pointillé) est cohérente car c'est le mode attribué aux couches graphitiques internes et par conséquent il doit être proche de celui de la structure hôte. Le mode correspondant aux couches graphitiques liées de fréquence plus élevée évolue progressivement en fonction de la pression tandis que l'autre mode semble se durcir à 20 GPa. On constate que la valeur des fréquences extrapolées à partir des courbes en trait plein à 0 GPa (1579-1606 cm^{-1}) est en accord avec les études précédentes (1579-1604 cm^{-1}) réalisées à pression ambiante [191, 192].

B.3 Commentaires

L'étude des composés LiC_6 et LiC_{12} sous pression semble révéler une certaine mise en ordre caractérisée par la disparition du doublet observé à basse pression et de l'affinement de la raie observée lorsque la pression augmente. Entre 4 et 10 GPa la fréquence de cette raie est très proche dans les deux composés mais il est difficile de conclure à une transition de stade. Des caractérisations structurales complémentaires sont nécessaires pour identifier la nature de cette transformation.

Nous avons pu suivre l'évolution sous pression des deux fréquences du doublet de CsC_{36} . La composante de plus basse fréquence du doublet a un comportement très proche de la fréquence du mode E_{2g} du graphite. Ce comportement est en accord avec le fait que cette fréquence est attribuée à celle des plans de graphite internes de CsC_{36} . Wada a également observé un inversement du rapport d'intensité des fréquences du doublet pour RbC_{48} (stade 4) [120] à 1 GPa. Cette transition est interprétée par Wada comme une

transition stade 3 \rightarrow stade 4 + stade 5. Ainsi, l'inversement du rapport des intensités que nous observons dans le composé CsC₃₆ pourrait être dû à une transition stade 2 \rightarrow stade 3 + stade 4.

Annexe C

Diffraction à Hautes Pressions et Hautes Températures en Cellule Enclumes à Diamant

Nous présentons dans cette annexe les expériences réalisées dans des conditions HP-HT sur la ligne ID27 de l'ESRF à partir de CsC_8 et de LiC_6 . Le milieu transmetteur de pression est NaCl et il fait également office de calibrant de pression et isolant thermique pour l'échantillon. Le chauffage *in situ* de l'échantillon est effectué par deux Lasers YAG passant par chacun des diamants permettant d'obtenir une température plus homogène. La température est estimée à partir de l'émission thermique de l'échantillon [242].

C.1 CsC_8

La figure C.1 montre les clichés de diffraction de CsC_8 en fonction de la pression et de la température. Les raies de diffraction de l'échantillon sont très faibles par comparaison aux raies de NaCl . A 19.7 GPa et ~ 1800 K, des pics correspondant aux réflexions (111), (220) et (311) du diamant cubiques ont pu être observées. La phase cubique du diamant est observée lors de la décompression à température ambiante jusqu'à 2 GPa. La figure C.2 représente l'équation d'état (V-P) obtenue lors de la décompression du diamant cubique synthétisé à 19.9 GPa et ~ 1500 K. Lors de l'affinement la valeur de B'_0 a été fixée à 4, la valeur habituellement rencontrée pour l'équation de Vinet du diamant cubique [244]. La valeur du module d'incompressibilité $B_0=418\pm 32$ GPa est inférieure à celle du diamant cubique (442 GPa).

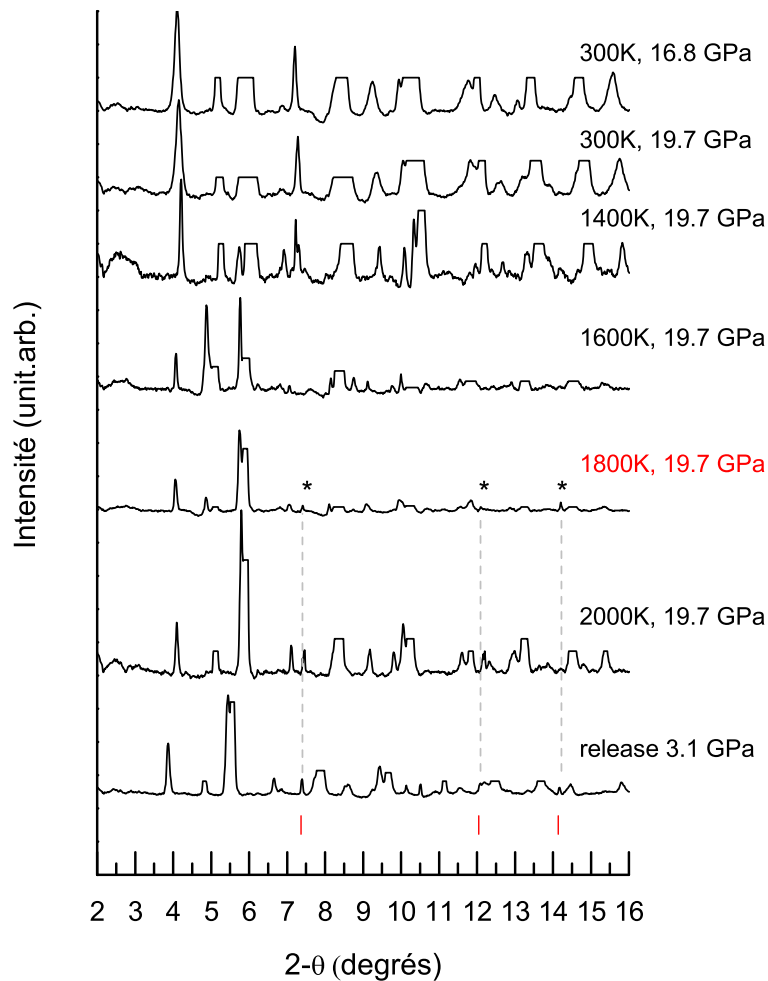


FIG. C.1 – *Diffractogrammes de CsC₈ à HP-HT. Les raies de diffraction très intenses de NaCl ont été coupées afin de mieux observer les pics de diffraction provenant de l'échantillon qui sont d'intensité beaucoup plus faible. Les étoiles (*) indiquent la présence de raies (111), (220) et (311) d'une phase de type diamant cubique à 19.7 GPa/1800 K. Ces trois pics semblent être plus intenses lors du chauffage à 2000 K et ont pu être suivis lors de la décompression.*

C.2 LiC₆

L'échantillon LiC₆ a été pressurisé dans un premier temps jusqu'à 16.4 GPa, pression maximale atteinte au cours de cette expérience car le joint commençait à s'ouvrir. L'échantillon a été chauffé puis décomprimé. L'ensemble des clichés de diffraction est masqué par les pics de diffraction de NaCl (comme pour CsC₈). Nous avons conservé les pics du NaCl afin de constater le rapport important entre l'intensités diffractées de NaCl et de l'échantillon.

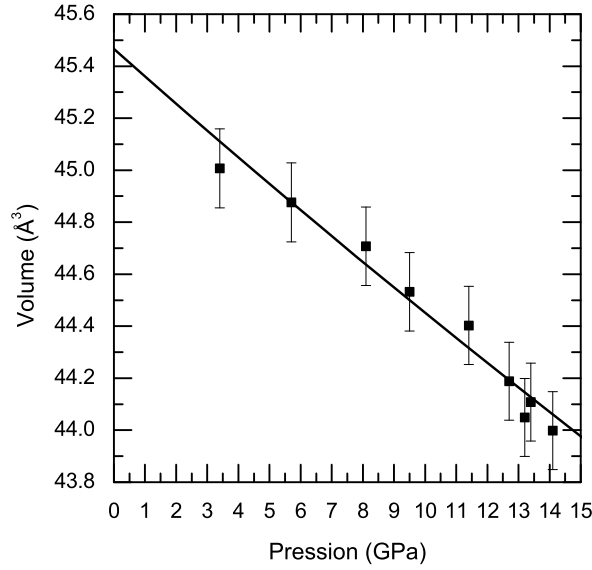


FIG. C.2 – Equation d'état (V - P) de la phase diamant cubique synthétisée à partir de CsC_8 à 19.9 GPa/1500 K. L'ajustement par l'équation d'état de Vinet [243] donne $B_0=418\pm 32$ GPa, $B'_0=3$ (fixé), $V_0=44.5$ Å³.

Une phase de diamant cubique a également été observée dans les conditions 16.4 GPa-1500 K. La figure C.4 montre l'évolution des distances inter-réticulaires correspondant aux réflexions (111), (200), (311) et (400) lors de la décompression à froid. En raison des grandes barres d'erreur correspondant à la variation du volume de la phase de type diamant cubique synthétisée à partir de LiC_6 (16.4 GPa/1500 K) (Figure C.5), nous trouvons un $B_0=570\pm 300$ GPa avec une incertitude élevée.

Précurseur	V_0 (Å ³)	B_0 (GPa)	B'_0	Conditions HP-HT
CsC_8	45.46 ± 0.08	418 ± 32	4	19.7 GPa/1800 K
LiC_6	45.1 ± 0.3	570 ± 300	4	16.4 GPa/1500 K
Diamant	45.38	442		

TAB. C.1 – Conditions thermodynamiques de synthèse haute pression/haute température d'une phase de type diamant cubique à partir de LiC_6 et de CsC_8 . Les paramètres B_0 et V_0 ont été obtenu à partir de l'équation de Vinet. La valeur B'_0 a été fixée.

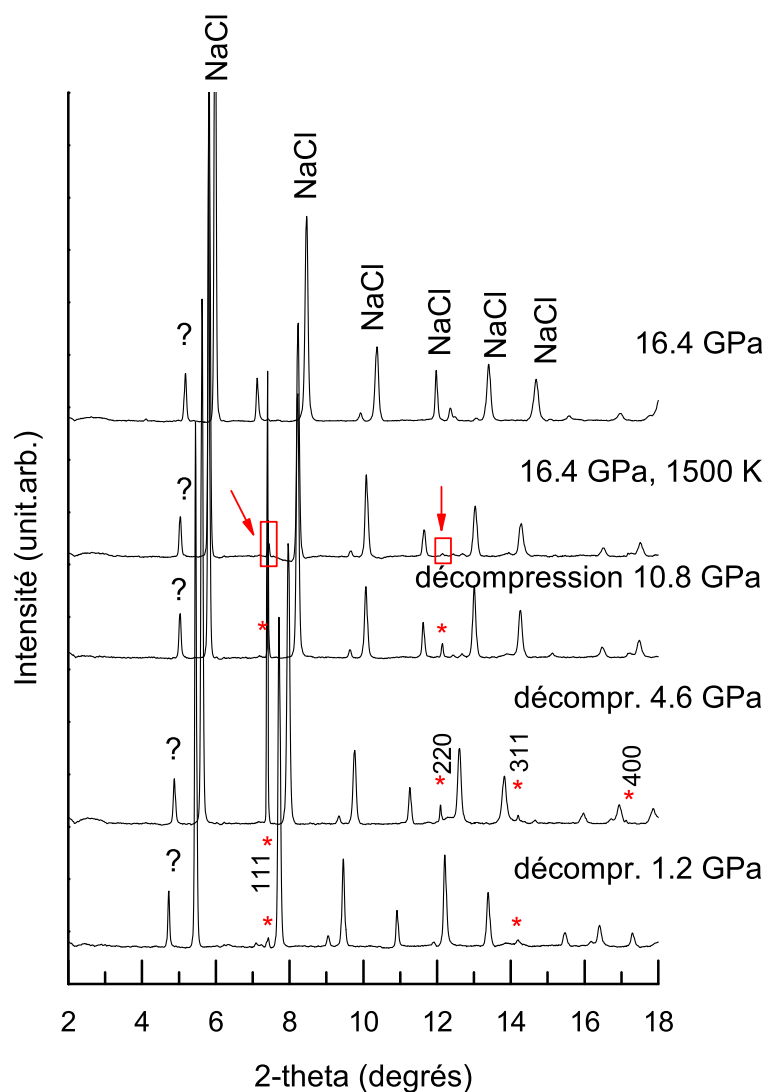


FIG. C.3 – *Diffractogrammes à HP-HT de LiC_6 . Les pics les plus intenses observés à 16.4 GPa correspondent aux raies de diffraction du NaCl. Le symbole (?) représente un pic non identifié apparu lors de la compression. A 16.4 GPa/1500 K, on peut observer la présence de deux pics faiblement intenses correspondant aux raies de diffraction (111) et (220) d'une phase de type diamant cubique (symboles *). Ces pics sont observés pendant la décompression à froid jusqu'à 1.2 GPa.*

C.3 Commentaires

Dans les deux cas, la transformation de CsC_8 (19.7 GPa - 1800 K) et de LiC_6 (16.4 GPa - 1500 K) dans des conditions thermodynamiques proches a conduit à l'observation d'une phase de type diamant cubique. Ces conditions P-T correspondent à celles permettant la conversion directe graphite \rightarrow diamant. De plus, il est connu que les alcalins peuvent jouer

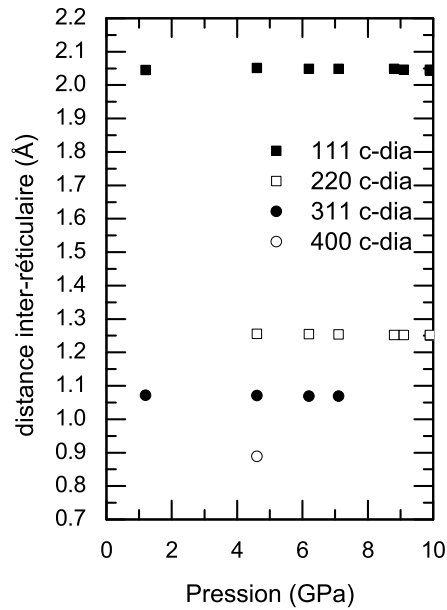


FIG. C.4 – Variation en fonction de la pression de la distance inter-réticulaire correspondant aux plans d'indices (111), (220), (311) et (400) de la phase de type diamant cubique observée dans le diffractogramme de LiC_6 à 16.4 GPa/1500 K.

le rôle de catalyseur lors de la synthèse du diamant [71].

Les conditions de synthèse HP-HT des deux structures de type adamantin ainsi que les résultats obtenus par l'équation d'état de Vinet sont rappelées dans le tableau C.1. A priori, ces deux phases ne présentent pas d'expansion par rapport à la structure diamant cubique et par conséquent il semblerait qu'aucun atome alcalin (Li ou Cs) n'ait pu y être piégé à l'intérieur.

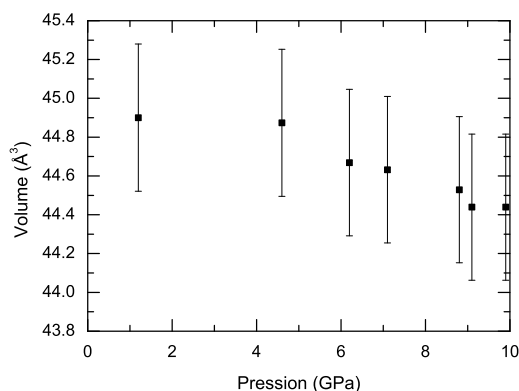


FIG. C.5 – Variation du volume de la maille de type diamant obtenu à partir de la figure C.4 en fonction de la pression.

Bibliographie

- [1] Emery N., Herold C., d'Astuto M., Garcia V., Bellin C., Mareche J.F., Lagrange P. and Loupiaz G. *Physical Review Letters*, **95**, 087003 (2005).
- [2] McMillan P.F. *Nature Materials*, **1**, 19 (2002).
- [3] Malkow T. *Materials Science and Engineering A-structural Materials Properties Microstructure and Processing*, **302** (2001).
- [4] Cros C., Pouchard M. and P H. *Comptes Rendus Hebdomadaires Des Seances De L Academie Des Sciences*, **260**, 4764 (1965).
- [5] Kasper J.S., P H., Pouchard M. and Cros C. *Science*, **150**, 1713 (1965).
- [6] Kawaji H., Horie H.o., Yamanaka S. and Ishikawa M. *Phys. Rev. Lett.*, **74**, 1427 (1995).
- [7] San-Miguel A. *Chemical Society Reviews*, **35**, 876 (2006).
- [8] Nesper R., Vogel K. and Blöchl P.E. *Angewandte Chemie-international Edition in English*, **32**, 701 (1993).
- [9] Saito S. and Oshiyama A. *Phys. Rev. B*, **51**, 2628 (1995).
- [10] San-Miguel A., Kéghélian P., Blase X., Mélinon P., Perez A., Itié J.P., Polian A., Reny E., Cros C. and Pouchard M. *Phys. Rev. Lett.*, **83**, 5290 (1999).
- [11] Connétable D., Timoshevskii V., Masenelli B., Beille J., Marcus J., Barbara B., Saitta A.M., Rignanese G.M., Mélinon P., Yamanaka S. and Blase X. *Phys. Rev. Lett.*, **91**, 247001 (2003).
- [12] Blase X., Gillet P., Miguel A.S. and Melinon P. *Physical Review Letters*, **92**, 215505 (2004).
- [13] San-Miguel A. and Toulemonde P. *High Pressure Research*, **25**, 159 (2005).
- [14] Timoshevskii V., Connetable D. and Blase X. *Applied Physics Letters*, **80**, 1385 (2002).
- [15] Hannay N.B., Geballe T.H., Matthias B.T., Andres K., Schmidt P. and MacNair D. *Phys. Rev. Lett.*, **14**, 225 (1965).
- [16] Weller T.E., Ellerby M., Saxena S.S., Smith R.P. and Skipper N.T. *Nature Physics*, **1**, 39 (2005).
- [17] Gunnarsson O. *Rev. Mod. Phys.*, **69**, 575 (1997).
- [18] Ekimov E.A., Sidorov V.A., Bauer E.D., Mel'nik N.N., Curro N.J., Thompson J.D. and Stishov S.M. *Nature*, **428**, 542 (2004).
- [19] Blase X., Adessi C. and Connetable D. *Physical Review Letters*, **93**, 237004 (2004).

- [20] Lee K.W. and Pickett W.E. *Physical Review Letters*, **93**, 237003 (2004).
- [21] Boeri L., Kortus J. and Andersen O.K. *Physical Review Letters*, **93**, 237002 (2004).
- [22] Nagamatsu J., Nakagawa N., Muranaka T., Zenitani Y. and Akimitsu J. *Nature*, **410**, 63 (2001).
- [23] Breda N., Broglia R.A., Colò G., Onida G., Provasi D. and Vigezzi E. *Phys. Rev. B*, **62**, 130 (2000).
- [24] Romero N.A., Kim J. and Martin R.M. *Physical Review B (Condensed Matter and Materials Physics)*, **70**, 140504 (2004).
- [25] Côté M., Grossman J.C., Cohen M.L. and Louie S.G. *Phys. Rev. Lett.*, **81**, 697 (1998).
- [26] Devos A. and Lannoo M. *Phys. Rev. B*, **58**, 8236 (1998).
- [27] Bernasconi M., Gaito S. and Benedek G. *Phys. Rev. B*, **61**, 12689 (2000).
- [28] Spagnolatti I., Bernasconi M. and Benedek G. *European Physical Journal B*, **34**, 63 (2003).
- [29] Connetable D. and Blase X. *Applied Surface Science*, **226**, 289 (2004).
- [30] Connétable D., Timoshevskii V., Artacho E. and Blase X. *Phys. Rev. Lett.*, **87**, 206405 (2001).
- [31] Zipoli F., Bernasconi M. and Benedek G. *Physical Review B (Condensed Matter and Materials Physics)*, **74**, 205408 (2006).
- [32] Adams G.B., Sankey O.F., Page J.B. and O’Keeffe M. *Chemical Physics*, **176**, 61 (1993).
- [33] Benedek G., Galvani E. and Sanguinetti S. *Nuovo Cimento Della Societa Italiana Di Fisica D-condensed Matter Atomic Molecular and Chemical Physics Fluids Plasmas Biophysics*, **17**, 97 (1995).
- [34] Perottoni C.A. and da Jornada J.A.H. *Journal of Physics : Condensed Matter*, **13**, 5981 (2001).
- [35] McSkimin H.J. and P. Andreatch J. *Journal of Applied Physics*, **43**, 2944 (1972).
- [36] Gao F., He J., Wu E., Liu S., Yu D., Li D., Zhang S. and Tian Y. *Phys. Rev. Lett.*, **91**, 015502 (2003).
- [37] Adams G.B., O’Keeffe M., Demkov A.A., Sankey O.F. and Huang Y.M. *Phys. Rev. B*, **49**, 8048 (1994).
- [38] Benedek G., Galvani E., Sanguinetti S. and Serra S. *Chemical Physics Letters*, **244**, 339 (1995).
- [39] O’Keeffe M., Adams G.B. and Sankey O.F. *Philosophical Magazine Letters*, **78**, 21 (1998).
- [40] Ker A., Todorov E., Rousseau R., Uehara K., Lannuzel F.X. and Tse J.S. *Chemistry-a European Journal*, **8**, 2787 (2002).
- [41] Adams G.B., Sankey O.F., Page J.B., O’Keeffe M. and Drabold D.A. *Science*, **256**, 1792 (1992).
- [42] Kosyakov V. and Shestakov V. *Chemistry for Sustainable Development*, **8**, 155 (2000).

- [43] Dong J., Sankey O.F. and Kern G. *Phys. Rev. B*, **60**, 950 (1999).
- [44] Dong J. and Sankey O.F. *Journal of Physics : Condensed Matter*, **11**, 6129 (1999).
- [45] Haines J., Leger J.M. and Bocquillon G. *Annual Review of Materials Research*, **31**, 1 (2001).
- [46] McMillan P.F. *High Pressure Research*, **23**, 7 (2003).
- [47] Brazhkin V.V. *cond-mat/0605626* (2006).
- [48] McMillan P.F. *Chemical Society Reviews*, **35**, 855 (2006).
- [49] Horvath-Bordon E., Riedel R., Zerr A., McMillan P.F., Auffermann G., Prots Y., Bronger W., Kniep R. and Kroll P. *Chemical Society Reviews*, **35**, 987 (2006).
- [50] Schettino V. and Bini R. *Chemical Society Reviews*, **36**, 869 (2007).
- [51] Yamanaka S., Kubo A., Kini N.S. and Inumaru K. *Physica B-condensed Matter*, **383**, 59 (2006).
- [52] Hirai H., Wanme K., Yagi T., Ikeda A. and Abe T. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, **65**, 933 (2004).
- [53] Goresy A.E., Dubrovinsky L.S., Gillet P., Mostefaoui S., Graup G., Drakopoulos M., Simionovici A.S., Swamy V. and Masaitis V.L. *Comptes Rendus Geoscience*, **335**, 889 (2003).
- [54] Iqbal Z., Zhang Y., Grebel H., Vijayalakshmi S., Lahamer A., Benedek G., Bernasconi M., Cariboni J., Spagnolatti I., Sharma R., Owens F.J., Kozlov M.E., Rao K.V. and Muhammed M. *European Physical Journal B*, **31**, 509 (2003).
- [55] Piskoti C., Yarger J. and Zettl A. *Nature*, **393**, 771 (1998).
- [56] Katsnelson M.I. *Materials Today*, **10**, 20 (2006).
- [57] Geim A.K. and Novoselov K.S. *Nature Materials*, **6**, 183 (2007).
- [58] Uchoa B. and Neto A.H.C. *Physical Review Letters*, **98**, 146801 (2007).
- [59] Wen B., Zhao J., Li T. and Dong C. *New Journal of Physics*, **8**, 62 (2006).
- [60] Mujica A., Rubio A., Muñoz A. and Needs R.J. *Rev. Mod. Phys.*, **75**, 863 (2003).
- [61] Bundy F.P., Bassett W.A., Weathers M.S., Hemley R.J., Mao H.K. and Goncharov A.F. *Carbon*, **34**, 141 (1996).
- [62] Nakayama H. and Katayama-Yoshida H. *Journal of Physics : Condensed Matter*, **15**, R1077 (2003).
- [63] Bundy F.P. *Journal of Chemical Physics*, **38**, 631 (1963).
- [64] Sumiya H., Yusa H., Inoue T., Ofuji H. and Irifune T. *High Pressure Research*, **26**, 63 (2006).
- [65] Irifune T., Kurio A., Sakamoto S., Inoue T., Sumiya H. and Funakoshi K. *Physics of the Earth and Planetary Interiors*, **143**, 593 (2004).
- [66] Yusa H., Takemura K., Matsui Y., Morishima H., Watanabe K., Yamawaki H. and Aoki K. *Applied Physics Letters*, **72**, 1843 (1998).
- [67] Yusa H. *Diamond and Related Materials*, **11**, 87 (2002).
- [68] Dubrovinskaia N., Dubrovinsky L., Langenhorst F., Jacobsen S. and Liebske C. *Diamond and Related Materials*, **14**, 16 (2005).

- [69] Utsumi W., Okada T., Taniguchi T., ichi Funakoshi K., Kikegawa T., Hamaya N. and Shimomura O. *Journal of Physics : Condensed Matter*, **16**, S1017 (2004).
- [70] Solozhenko V., Turkevich V., Kurakevych O., Crichton W. and Mezouar M. *Journal of Physical Chemistry B*, **106**, 6634 (2002).
- [71] Sung C.M. and Tai M.F. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, **15**, 237 (1997).
- [72] Sung J. *Journal of Materials Science*, **35**, 6041 (2000).
- [73] Yagi T., Utsumi W., Yamakata M.a., Kikegawa T. and Shimomura O. *Phys. Rev. B*, **46**, 6031 (1992).
- [74] Dmitriev V.P., Rochal S.B., Gufan Y.M. and Tolédano P. *Phys. Rev. Lett.*, **62**, 2495 (1989).
- [75] Sumiya H., Irifune T., Kurio A., Sakamoto S. and Inoue T. *Journal of Materials Science*, **39**, 445 (2004).
- [76] Scandolo S., Bernasconi M., Chiarotti G.L., Focher P. and Tosatti E. *Phys. Rev. Lett.*, **74**, 4015 (1995).
- [77] Zipoli F., Bernasconi M. and Martonak R. *European Physical Journal B*, **39**, 41 (2004).
- [78] Katzke H., Bismayer U. and Tolédano P. *Journal of Physics : Condensed Matter*, **18**, 5129 (2006).
- [79] Zhao Y.X. and Spain I.L. *Phys. Rev. B*, **40**, 993 (1989).
- [80] Hanfland M., Beister H. and Syassen K. *Phys. Rev. B*, **39**, 12598 (1989).
- [81] Mao W.L., Mao H.K., Eng P.J., Trainor T.P., Newville M., Kao C.C., Heinz D.L., Shu J.F., Meng Y. and Hemley R.J. *Science*, **302**, 425 (2003).
- [82] Ribeiro F.J., Tangney P., Louie S.G. and Cohen M.L. *Physical Review B (Condensed Matter and Materials Physics)*, **72**, 214109 (2005).
- [83] Wang Z.W., Zhao Y.S., Tait K., Liao X.Z., Schiferl D., Zha C.S., Downs R.T., Qian J., Zhu Y.T. and Shen T.D. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, **101**, 13699 (2004).
- [84] Zhang B. and Guo W. *Applied Physics Letters*, **87**, 051907 (2005).
- [85] Patterson J.R., Kudryavtsev A. and Vohra Y.K. *Applied Physics Letters*, **81**, 2073 (2002).
- [86] Dubrovinskaia N., Dubrovinsky L., Crichton W., Langenhorst F. and Richter A. *Applied Physics Letters*, **87**, 083106 (2005).
- [87] Núñez Regueiro M. M.L. and J.-L. H. *Pressure studies on fullerenes, in the physics of fullerene-based and fullerene-related materials*, volume 23. Kluwer Academic Publishers, w. andreoni edition (2000).
- [88] Yamanaka S., Kubo A., Inumaru K., Komaguchi K., Kini N.S., Inoue T. and Irifune T. *Physical Review Letters*, **96**, 076602 (2006).
- [89] Luo S.N., Tschauer O., Tierney T.E., Swift I.D.C., Chipera S.J. and Asimow P.D. *The Journal of Chemical Physics*, **123**, 024703 (2005).
- [90] Yamanaka S., Enishi E., Fukuoka H. and Yasukawa M. *Inorganic Chemistry*, **39**, 56 (2000).

- [91] Benedek G., Bernasconi M. and Gambirasio A. *Physica Status Solidi B-basic Research*, **237**, 296 (2003).
- [92] Ribeiro F.J., Tangney P., Louie S.G. and Cohen M.L. *Physical Review B (Condensed Matter and Materials Physics)*, **74**, 172101 (2006).
- [93] Fahy S. and Louie S.G. *Phys. Rev. B*, **36**, 3373 (1987).
- [94] Liu A.Y. and Cohen M.L. *Phys. Rev. B*, **45**, 4579 (1992).
- [95] Correa A.A., Bonev S.A. and Galli G. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, **103**, 1204 (2006).
- [96] Oganov A.R. and Glass C.W. *The Journal of Chemical Physics*, **124**, 244704 (2006).
- [97] Grumbach M.P. and Martin R.M. *Phys. Rev. B*, **54**, 15730 (1996).
- [98] Johnston R.L. and Hoffmann R. *Journal of the American Chemical Society*, **111**, 810 (1989).
- [99] Fayos J. *Journal of Solid State Chemistry*, **148**, 278 (1999).
- [100] Enyashin A., Gemming S., Heine T., Seifert G. and Zhechkov L. *Physical Chemistry Chemical Physics*, **8**, 3320 (2006).
- [101] Lagrange P., Herold C., Nalimova V.A., Sklovsky D.E. and Guerard D. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, **57**, 707 (1996).
- [102] Pietronero L. and Strässler S. *Phys. Rev. Lett.*, **47**, 593 (1981).
- [103] Rudorff W. and Schulze E. *Z.Anorg.Allg.Chem.B*, **277**, 156 (1954).
- [104] Herold A. *Bull. Soc. Chim. Fr.*, page 999 (1955).
- [105] Daumas N. and Hérold A. *C. R. Hebd. Séanc. Acad. Sci. Paris C*, **268**, 373 (1969).
- [106] Duclaux L., Rannou I., Delpeux S., Lelaurain M. and Beguin F. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, **57**, 733 (1996).
- [107] Emery N., Herold C. and Lagrange P. *Journal of Solid State Chemistry*, **178**, 2947 (2005).
- [108] Csanyi G., Littlewood P.B., Nevidomskyy A.H., Pickard C.J. and Simons B.D. *Nature Physics*, **1**, 42 (2005).
- [109] Mazin I.I. *Physical Review Letters*, **95**, 227001 (2005).
- [110] Calandra M. and Mauri F. *Physical Review Letters*, **95**, 237002 (2005).
- [111] Kim J.S., Kremer R.K., Boeri L. and Razavi F.S. *Physical Review Letters*, **96**, 217002 (2006).
- [112] Bergeal N., Dubost V., Noat Y., Sacks W., Roditchev D., Emery N., Herold C., Mareche J.F., Lagrange P. and Louprias G. *Physical Review Letters*, **97**, 077003 (2006).
- [113] Lamura G., Aurino M., Cifariello G., Gennaro E.D., Andreone A., Emery N., Herold C., Mareche J.F. and Lagrange P. *Physical Review Letters*, **96**, 107008 (2006).
- [114] Hinks D.G., Rosenmann D., Claus H., Bailey M.S. and Jorgensen J.D. *Physical Review B (Condensed Matter and Materials Physics)*, **75**, 014509 (2007).
- [115] Sanna A., Profeta G., Floris A., Marini A., Gross E.K.U. and Massidda S. *Physical Review B (Condensed Matter and Materials Physics)*, **75**, 020511 (2007).

- [116] Cubitt R., White J.S., Laver M., Eskildsen M.R., Dewhurst C.D., Paul D.M., Crichton A.J., Ellerby M., Howard C., Kurban Z. and Norris F. *Physical Review B (Condensed Matter and Materials Physics)*, **75**, 140516 (2007).
- [117] Mazin I.I., Boeri L., Dolgov O.V., Golubov A.A., Bachelet G.B., Giantomassi M. and Andersen O.K. *cond-mat/0606404* (2006).
- [118] Clarke R. and Uher C. *Advances in Physics*, **33**, 469 (1984).
- [119] Clarke R., Wada N. and Solin S.A. *Phys. Rev. Lett.*, **44**, 1616 (1980).
- [120] Wada N. *Phys. Rev. B*, **24**, 1065 (1981).
- [121] Wada N., Minomura S. and Pluth J. *Solid State Communications*, **55**, 393 (1985).
- [122] DiVincenzo D.P., Fuerst C.D. and Fischer J.E. *Phys. Rev. B*, **29**, 1115 (1984).
- [123] Safran S.A. *Phys. Rev. Lett.*, **44**, 937 (1980).
- [124] Fuerst C.D., Moses D. and Fischer J.E. *Phys. Rev. B*, **24**, 7471 (1981).
- [125] Fuerst C.D., Fischer J.E., Axe J.D., Hastings J.B. and Mc Whan D.B. *Phys. Rev. Lett.*, **50**, 357 (1983).
- [126] Bloch J.M., Katz H., Moses D., Cajipe V.B. and Fischer J.E. *Phys. Rev. B*, **31**, 6785 (1985).
- [127] Zhou P. and Fischer J.E. *Phys. Rev. B*, **53**, 12643 (1996).
- [128] Kganyago K.R. and Ngoepe P.E. *Phys. Rev. B*, **68**, 205111 (2003).
- [129] Ooi N., Rairkar A. and Adams J.B. *Carbon*, **44**, 231 (2006).
- [130] Bindra C., Nalimova V.A., Sklovsky D.E., Kamitakahara W.A. and Fischer J.E. *Phys. Rev. B*, **57**, 5182 (1998).
- [131] Smith R.P., Kusmartseva A., Ko Y.T.C., Saxena S.S., Akrap A., Forro L., Laad M., Weller T.E., Ellerby M. and Skipper N.T. *Physical Review B (Condensed Matter and Materials Physics)*, **74**, 024505 (2006).
- [132] Gauzzi A., Takashima S., Takeshita N., Terakura C., Takagi H., Emery N., Herold C., Lagrange P. and Loupiaz G. *Physical Review Letters*, **98**, 067002 (2007).
- [133] Calandra M. and Mauri F. *Physical Review B (Condensed Matter and Materials Physics)*, **74**, 094507 (2006).
- [134] Kim J.S., Boeri L., Kremer R.K. and Razavi F.S. *Physical Review B (Condensed Matter and Materials Physics)*, **74**, 214513 (2006).
- [135] Baroni S., de Gironcoli S., Dal Corso A. and Giannozzi P. *Rev. Mod. Phys.*, **73**, 515 (2001).
- [136] Csanyi G., Pickard C.J., Simons B.D. and Needs R.J. *Physical Review B (Condensed Matter and Materials Physics)*, **75**, 085432 (2007).
- [137] Nalimova V.A., Guerard D., Sklovsky D.E. and Cox D. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, **57**, 771 (1996).
- [138] Mordkovich V.Z. *Synthetic Metals*, **80**, 243 (1996).
- [139] Nalimova V.A., Semenenko K.N., Avdeev V.V., Gall N.R., Mikhailov S.N., Rutkov E.V. and Tontegode A.Y. *Synthetic Metals*, **46**, 79 (1992).
- [140] Nalimova V.A. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **310**, 5 (1998).

- [141] Weir C., Lippincott E., Valkenburg A.V. and Bunting E. *J. Res. Natl. Bur. Stand.*, **63A**, 55 (1959).
- [142] Chervin J.C., Canny B., Besson J.M. and Pruzan P. *Review of Scientific Instruments*, **66**, 2595 (1995).
- [143] Le Toullec R., Pinceaux J. and Loubbeyre P. *High Pressure Research*, **1**, 77 (1988).
- [144] Besson J., Hamel G., Grima P. et al. *High Pressure Research*, **8**, 625 (1992).
- [145] Grima P., Polian A., Gauthier M., Itie J.P., Mezouar M., Weill G., Besson J.M., Hausermann D. and Hanfland H. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, **56**, 525 (1995).
- [146] Mezouar M., Le Bihan T., Libotte H., Le Godec Y. and Hausermann D. *Journal of Synchrotron Radiation*, **6**, 1115 (1999).
- [147] Mao H.K., Shu J.F., Shen G.Y., Hemley R.J., Li B.S. and Singh A.K. *Nature*, **396**, 741 (1998).
- [148] Hemley R.J., Mao H.k. and Struzhkin V.V. *Journal of Synchrotron Radiation*, **12**, 135 (2005).
- [149] Kunz C. *Journal of Physics : Condensed Matter*, **13**, 7499 (2001).
- [150] Bilderback D.H., Elleaume P. and Weckert E. *Journal of Physics B : Atomic, Molecular and Optical Physics*, **38**, S773 (2005).
- [151] Mezouar M., Crichton W.A., Bauchau S., Thurel F., Witsch H., Torrecillas F., Blattmann G., Marion P., Dabin Y., Chavanne J., Hignette O., Morawe C. and Borel C. *Journal of Synchrotron Radiation*, **12**, 659 (2005).
- [152] Angel R.J., Bujak M., Zhao J., Gatta G.D. and Jacobsen S.D. *Journal of Applied Crystallography*, **40**, 26 (2007).
- [153] Hammersley A.P., Svensson S.O., Hanfland M., Fitch A.N. and Hausermann D. *High Pressure Research*, **14**, 235 (1996).
- [154] Ankudinov A.L., Ravel B., Rehr J.J. and Conradson S.D. *Phys. Rev. B*, **58**, 7565 (1998).
- [155] Newville M., Livins P., Yacoby Y., Stern E.A. and Rehr J.J. *Phys. Rev. B*, **47**, 14126 (1993).
- [156] Newville M., Ravel B., Haskel D., Rehr J.J., Stern E.A. and Yacoby Y. *Physica B*, **209**, 154 (1995).
- [157] Filipponi A., Borowski M., Bowron D.T., Ansell S., Cicco A.D., Panfilis S.D. and Itie J.P. *Review of Scientific Instruments*, **71**, 2422 (2000).
- [158] Dejus R.J. and del Rio M.S. *Review of Scientific Instruments*, **67**, 3356 (1996).
- [159] Flank A.M., Cauchon G., Lagarde P., Bac S., Janousch M., Wetter R., Dubuisson J.M., Idir M., Langlois F., Moreno T. and Vantelon D. *Nuclear Instruments & Methods in Physics Research Section B-beam Interactions With Materials and Atoms*, **246**, 269 (2006).
- [160] Itié J.P., Baudelet F., Congeduti A., Couzinet B., Farges F. and Polian A. *Journal of Physics : Condensed Matter*, **17**, S883 (2005).
- [161] Klotz S., Hamel G. and Frelat J. *High Pressure Research*, **24**, 219 (2004).

- [162] Klotz S., Strassle T., Rousse G., Hamel G. and Pomjakushin V. *Applied Physics Letters*, **86**, 031917 (2005).
- [163] Morard G., Mezouar M., Rey N., Poloni R., Le Floch S., Toulemonde P., Pascarelli S., San-Miguel A., Sanloup C. and Fiquet G. *High Pressure Research*, **27**, 223 (2007).
- [164] Morard G. *Les systemes Fe-FeS et Fe-S-Si à haute pression et haute temperature. Implications pour les noyaux des corps planétaires*. Ph.D. thesis, Institut de Physique du Globe de Paris (2006).
- [165] Kumazawa T., Oishi M. and Todoki M. *IEEE Transactions On Dielectrics and Electrical Insulation*, **1**, 133 (1994).
- [166] Menisetieri G., Delnobile M.A., Apicella A. and Nicolais L. *Revue De L Institut Francais Du Petrole*, **50**, 551 (1995).
- [167] Crichton W. and Mezouar M. *High Temperatures-High Pressures*, **34**, 235 (2002).
- [168] Singh A.K., Mao H.k., Shu J. and Hemley R.J. *Phys. Rev. Lett.*, **80**, 2157 (1998).
- [169] kwang Mao H., Badro J., Shu J., Hemley R.J. and Singh A.K. *Journal of Physics : Condensed Matter*, **18**, S963 (2006).
- [170] Kinsland G.L. and Bassett W.A. *Review of Scientific Instruments*, **47**, 130 (1976).
- [171] Singh A.K. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, **65**, 1589 (2004).
- [172] Merkel S., Wenk H.R., Shu J.F., Shen G.Y., Gillet P., Mao H.K. and Hemley R.J. *Journal of Geophysical Research-solid Earth*, **107** (2002).
- [173] Lin J.F., Shu J., kwang Mao H., Hemley R.J. and Shen G. *Review of Scientific Instruments*, **74**, 4732 (2003).
- [174] Merkel S. and Yagi T. *Review of Scientific Instruments*, **76**, 046109 (2005).
- [175] Chesnut G.N., Schiferl D., Streetman B.D. and Anderson W.W. *Journal of Physics : Condensed Matter*, **18**, S1083 (2006).
- [176] Chan C.T., Ho K.M. and Kamitakahara W.A. *Phys. Rev. B*, **36**, 3499 (1987).
- [177] Hartwigsen C., Witschel W. and Spohr E. *Phys. Rev. B*, **55**, 4953 (1997).
- [178] Sun G., Kertesz M., Kürti J.o. and Baughman R.H. *Phys. Rev. B*, **68**, 125411 (2003).
- [179] Eberhardt W., McGovern I.T., Plummer E.W. and Fisher J.E. *Phys. Rev. Lett.*, **44**, 200 (1980).
- [180] Louprias G., Rabii S., Tarbès J., Nozières S. and Tatar R.C. *Phys. Rev. B*, **41**, 5519 (1990).
- [181] Lagues M., Marchand D., Fretigny C. and Legrand A.P. *Solid State Communications*, **49**, 739 (1984).
- [182] Benedek R., Smith A.P. and Yang L.H. *Phys. Rev. B*, **49**, 7786 (1994).
- [183] Clarke R., Caswell N. and Solin S.A. *Phys. Rev. Lett.*, **42**, 61 (1979).
- [184] Caswell N. *Phys. Rev. B*, **22**, 6308 (1980).
- [185] Campbell L.E., Montet G.L. and Perlow G.J. *Phys. Rev. B*, **15**, 3318 (1977).
- [186] Kamitakahara W.A. and Zabel H. *Phys. Rev. B*, **32**, 7817 (1985).

- [187] Hastings J.B., Ellenson W.D. and Fischer J.E. *Phys. Rev. Lett.*, **42**, 1552 (1979).
- [188] Rodriguez-Carvajal J. *Physica B*, **192**, 55 (1993).
- [189] Guerard D., Lagrange P., ElMakrini M. and Herold A. *Carbon*, **16**, 285 (1978).
- [190] Dresselhaus M.S. and Dresselhaus G. *Advances in Physics*, **51**, 1 (2002).
- [191] Eklund P.C., Dresselhaus G., Dresselhaus M.S. and Fischer J.E. *Phys. Rev. B*, **16**, 3330 (1977).
- [192] Nemanich R.J., Solin S.A. and Guérard D. *Phys. Rev. B*, **16**, 2965 (1977).
- [193] Eklund P.C. and Subbaswamy K.R. *Phys. Rev. B*, **20**, 5157 (1979).
- [194] Caswell N. and Solin S.A. *Phys. Rev. B*, **20**, 2551 (1979).
- [195] Sherley R. The crysfire 2002 system for automatic powder indexing : User's manual, the lattice press, 41 guildford park avenue, guildford, surrey gu2 7nl, england. (2002).
- [196] Laugier J. and Bochu B. Checkcell : Lmgp-suite suite of programs for the interpretation of x-ray experiments, enspg/laboratoire des matériaux et du génie physique, saint martin d'hères, france, <http://www.inpg.fr/> and <http://www.ccp14.ac.uk/tutorial/lmgp/>. (2004).
- [197] Lagrange P., Guerard D., ElMakrini M. and Herold A. *Comptes Rendus Hebdomadaires Des Seances De L Academie Des Sciences Serie C*, **287**, 179 (1978).
- [198] Nalimova V.A., Guerard D., Sklovsky D.E. and Cox D. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, **57**, 771 (1996).
- [199] Schindler T.L. and Vohra Y.K. *Journal of Physics : Condensed Matter*, **7**, L637 (1995).
- [200] Bantignies J.L., Alvarez L., Aznar R., Almairac R., Sauvajol J.L., Duclaux L. and Villain F. *Physical Review B (Condensed Matter and Materials Physics)*, **71**, 195419 (2005).
- [201] Kohn W. *Rev. Mod. Phys.*, **71**, 1253 (1999).
- [202] Gillan M.J., Alfè D., Brodholt J., Voccaronadlo L. and Price G.D. *Reports on Progress in Physics*, **69**, 2365 (2006).
- [203] Errandonea D., Pellicer-Porres J., Manjón F.J., Segura A., Ferrer-Roca C., Kumar R.S., Tschauner O., López-Solano J., Rodríguez-Hernández P., Radescu S., Mujica A., Muñoz A. and Aquilanti G. *Physical Review B (Condensed Matter and Materials Physics)*, **73**, 224103 (2006).
- [204] Lopez-Solano J., Rodriguez-Hernandez P., Radescu S., Mujica A., Munoz A., Errandonea D., Manjon F.J., Pellicer-Porres J., Garro N., Segura A., Ferrer-Roca C., Kumar R.S., Tschauner O. and Aquilanti G. *Physica Status Solidi B-basic Solid State Physics*, **244**, 325 (2007).
- [205] Manjon F.J., Errandonea D., Lopez-Solano J., Rodriguez-Hernandez P., Radescu S., Mujica A., Munoz A., Garro N., Pellicer-Porres J., Segura A., Ferrer-Roca C., Kumar R.S., Tschauner O. and Aquilanti G. *Physica Status Solidi B-basic Solid State Physics*, **244**, 295 (2007).
- [206] Liu A.Y. and Cohen M.L. *Science*, **245**, 841 (1989).
- [207] Hamel S., Timoshevskii V. and Côté M. *Physical Review Letters*, **95**, 146403 (2005).

- [208] Tse J.S., Yao Y. and Tanaka K. *Physical Review Letters*, **98**, 117004 (2007).
- [209] Blase X. *Phys. Rev. B*, **67**, 035211 (2003).
- [210] Pickard C.J. and Needs R.J. *Physical Review Letters*, **97**, 045504 (2006).
- [211] Glass C.W., Oganov A.R. and Hansen N. *Computer Physics Communications*, **175**, 713 (2006).
- [212] Hohenberg P. and Kohn W. *Phys. Rev.*, **136**, B864 (1964).
- [213] Kohn W. and Sham L.J. *Phys. Rev.*, **140**, A1133 (1965).
- [214] Martin R.M. *Electronic structure, Basic theory and practical methods*. Cambridge University Press (2004).
- [215] Capelle K. *Brazilian Journal of Physics*, **36**, 1318 (2006).
- [216] Ceperley D.M. and Alder B.J. *Phys. Rev. Lett.*, **45**, 566 (1980).
- [217] Perdew J.P. and Zunger A. *Phys. Rev. B*, **23**, 5048 (1981).
- [218] Ortiz G. and Ballone P. *Phys. Rev. B*, **50**, 1391 (1994).
- [219] Goedecker S., Teter M. and Hutter J. *Phys. Rev. B*, **54**, 1703 (1996).
- [220] Jones R.O. and Gunnarsson O. *Rev. Mod. Phys.*, **61**, 689 (1989).
- [221] Becke A.D. *Phys. Rev. A*, **38**, 3098 (1988).
- [222] Wang Y. and Perdew J.P. *Phys. Rev. B*, **44**, 13298 (1991).
- [223] Perdew J.P., Burke K. and Ernzerhof M. *Phys. Rev. Lett.*, **77**, 3865 (1996).
- [224] Monkhorst H.J. and Pack J.D. *Phys. Rev. B*, **13**, 5188 (1976).
- [225] Payne M.C., Teter M.P., Allan D.C., Arias T.A. and Joannopoulos J.D. *Rev. Mod. Phys.*, **64**, 1045 (1992).
- [226] Blöchl P.E. *Phys. Rev. B*, **50**, 17953 (1994).
- [227] Kresse G. and Joubert D. *Phys. Rev. B*, **59**, 1758 (1999).
- [228] Kresse G., Furthmüller J. and Hafner J. *Europhysics Letters*, **32**, 729 (1995).
- [229] Alfè D., Price G.D. and Gillan M.J. *Phys. Rev. B*, **64**, 045123 (2001).
- [230] Lee I.H. and Martin R.M. *Phys. Rev. B*, **56**, 7197 (1997).
- [231] Janotti A., Wei S.H. and Singh D.J. *Phys. Rev. B*, **64**, 174107 (2001).
- [232] Murnaghan F. *Proc. Nat. Acad. Sci. USA*, **30**, 244 (1944).
- [233] Alfè D. Program available at <http://chianti.geol.ucl.ac.uk/~dario> (1998).
- [234] Parlinski K. Phonon software, <http://wolf.ifj.edu.pl/phonon/> (2003).
- [235] Madelung O., editor. *Group III Condensed Matter. Data in science and technology. Semiconductors : group IV and III-V compound. Landolt-Bornstein*. Springer-Verlag (1991).
- [236] Yang L., Ma Y.M., Iitaka T., Tse J.S., Stahl K., Ohishi Y., Wang Y., Zhang R.W., Liu J.F., Mao H.K. and Jiang J.Z. *Physical Review B (Condensed Matter and Materials Physics)*, **74**, 245209 (2006).
- [237] Los S., Letellier M., Azais P. and Duclaux L. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, **67**, 1182 (2006).
- [238] Guerard D. and Herold A. *Carbon*, **13**, 337 (1975).

-
- [239] Zanini M., Ching L.Y. and Fischer J.E. *Phys. Rev. B*, **18**, 2020 (1978).
- [240] Eklund P.C., Dresselhaus G., Dresselhaus M.S. and Fischer J.E. *Phys. Rev. B*, **21**, 4705 (1980).
- [241] Doll G.L., Eklund P.C. and Fischer J.E. *Phys. Rev. B*, **36**, 4940 (1987).
- [242] Benedetti L.R. and Loubeyre P. *High Pressure Research*, **24**, 423 (2004).
- [243] Vinet P., Smith J.R., Ferrante J. and Rose J.H. *Phys. Rev. B*, **35**, 1945 (1987).
- [244] Occelli F., Loubeyre P. and Letoullec R. *Nature Materials*, **2**, 151 (2003).

Résumé : L'objectif de ce travail de thèse est d'étudier l'évolution du graphite intercalé avec des atomes alcalins (Li, Rb et Cs) sous haute pression et haute température, procédé susceptible de conduire aux clathrates de carbone, matériaux formés de nano-cages de type sp^3 aux propriétés mécaniques proches du diamant et potentiellement supraconducteur à haute température. L'évolution complexe des propriétés structurales et électroniques sous pression des composés CsC_8 et RbC_8 a été mise en évidence grâce à l'utilisation de sondes locales (spectroscopies d'absorption X et Raman) et de sondes à longue distance (diffraction de rayons X et de neutrons). Des nouvelles informations jusqu'à 32 GPa et 16 GPa portant sur le transfert de charge, l'équation d'état, les transitions structurales de CsC_8 et RbC_8 respectivement sont apportées. Des calculs *ab initio* réalisés sur ces clathrates de carbone afin d'étudier leur stabilité ainsi que leurs propriétés sous pression ont permis d'obtenir des indications concernant leur synthèse.

Mots-clés : Composés alcalins d'intercalation du graphite, clathrates de carbone, hautes pressions, grands instruments, spectroscopie Raman, *ab initio*.

**Intercalated sp^2/sp^3 carbon based materials under pressure :
the case of graphite and clathrates**

Abstract : In the present work, we have studied the evolution of alkali graphite intercalation compounds (with Li, Rb and Cs) under high pressure and high temperature conditions. This approach could lead to the formation of a cage-like class of materials, the carbon clathrates. Exceptional mechanical properties and elevated superconducting temperature have been predicted in their case. The high-pressure evolution of the structural and electronic properties of CsC_8 and RbC_8 is discussed. Using both local (X-ray absorption and Raman spectroscopies) and long-range order probes (X-ray and neutron diffraction), new informations up to 32 GPa and 16 GPa on CsC_8 and RbC_8 respectively are reported concerning charge transfer, equation of state and pressure-induced transitions. *Ab initio* calculations on carbon clathrates have been also performed to study their stability, their high-pressure properties and to obtain indications concerning their synthesis.

Key-Words : Alkali graphite intercalation compounds, carbon clathrates, high-pressure, large facilities instruments, Raman spectroscopy, *ab initio* calculations.

