



Synthèse des clathrates dans le système silicium-sodium sous haute pression et haute température

Zied Jouini

► To cite this version:

Zied Jouini. Synthèse des clathrates dans le système silicium-sodium sous haute pression et haute température. Physique [physics]. Sorbonne Université; Université de Carthage (Tunisie), 2018. Français. NNT : 2018SORUS190 . tel-02451610

HAL Id: tel-02451610

<https://theses.hal.science/tel-02451610>

Submitted on 23 Jan 2020

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.



Sorbonne Université



Université de Carthage

**INSTITUT DE MINERALOGIE ET DE PHYSIQUE DES MILIEUX CONDENSES
FACULTE DES SCIENCES DE BIZERTE**

THÈSE EN COTUTELLE INTERNATIONALE

présentée par :

Zied JOUINI

pour obtenir le grade de :

**DOCTEUR DE LA SORBONNE UNIVERSITÉ
ET DE L'UNIVERSITÉ DE CARTHAGE**

Discipline : Physique et Chimie des matériaux

**Synthèse des clathrates dans le système silicium-sodium
sous haute pression et haute température**

soutenue le 30 mars 2018 devant le jury composé de :

**Brahim ELOUADI
Mohammed MOUTAABBID
Malika TRABELSI-AYADI
Dalila BEN HASSEN-CHEHIMI
Yann Le GODEC
Oleksandr KURAKEVYCH
Riadh TERNANE**

**Professeur, Université La Rochelle
Professeur, Université Hassan II de Casablanca
Professeur, Université de Carthage
Professeur, Université de Carthage
Chargé de recherche-CNRS
Maître de Conférences, Sorbonne Université
Professeur, Université de Carthage**

**Rapporteur
Rapporteur
Examineur
Examineur
Directeur de thèse
Directeur de thèse
Directeur de thèse**

Dédicaces

Je dédie ce travail

À mes parents,

À la mémoire de mon père

**À ma mère dont le soutien et la confiance ont
été indéfectibles tout au long
de mes études**

.

À mes sœurs Safa, Chaima et Marwa

**Pour leur sacrifice, leur confiance et leurs encouragements
lors de ces nombreuses années d'études.**

À toute ma famille

À mes chers amis

Remerciements

Le présent travail a été réalisé à l'Institut de Minéralogie, de Physique des Matériaux et de la Cosmochimie (IMPMC) de l'Université Pierre et Marie Curie dirigé par Monsieur Guillaume FIGUET, en collaboration avec le Laboratoire d'Application de la Chimie aux Ressources et Substances Naturelles et à l'Environnement (LACReSNE-LR05ES09) de la Faculté des Sciences de Bizerte-Université de Carthage- dirigée par Madame le Professeur Dalila BEN HASSEN-CHEHIMI. Je tiens à leur exprimer toute ma gratitude pour l'accueil bienveillant qu'ils m'ont réservé.

Je remercie vivement Monsieur Mohammed MOUTAABBID, Professeur à l'Université Casablanca et Monsieur Brahim ELOUADI, Professeur à l'Université La Rochelle, d'avoir accepté d'être les rapporteurs de ce travail.

Je remercie respectueusement Madame Malika TRABELSI-AYADI, Professeur Emérite à la Faculté des Sciences de Bizerte pour m'avoir ouvert les portes de son laboratoire en 2012 et pour m'avoir encouragé à m'engager dans une thèse, pour son soutien et ses précieux conseils, pour m'avoir aidé quand j'étais dans le besoin, sa disponibilité et sa grande serviabilité m'ont aidé à avancer efficacement dans mon travail de recherche.

Je tiens également à exprimer tous mes sincères remerciements à Madame Dalila BEN HASSEN-CHEHIMI, Professeur à la Faculté des Sciences de Bizerte et actuelle directrice du Laboratoire LACReSNE pour sa gentillesse, sa noblesse, et pour toute l'aide qu'elle m'a donnée tout au long de ces années.

Monsieur Yann Le GODEC, chercheur CNRS à Sorbonne Université, est à l'origine de ce travail. Je lui dois énormément de reconnaissance. C'est lui qui a assuré la codirection de ce travail avec beaucoup d'enthousiasme et de passion et qui m'a fait partager son expérience. Je lui adresse mes plus chaleureux remerciements pour m'avoir initié dans le domaine des hautes pressions et conditions extrêmes. Tout au long de ces années j'ai grandement apprécié sa disponibilité. Je lui suis reconnaissant pour son soutien à toute épreuve et ses encouragements durant ces années de thèse et surtout pour son aide précieuse lors de la rédaction de ce manuscrit.

Je tiens à exprimer mon immense gratitude à Monsieur Oleksandr KURAKOVYCH, Maître de Conférences, pour avoir dirigé très judicieusement ce travail à Sorbonne Université. Monsieur le Professeur Riadh TERNANE, m'a encadré à la Faculté des Sciences de Bizerte ; je tiens à le remercier très sincèrement pour la confiance qu'il m'a accordée et pour son aide précieuse tout au long de ce travail. Toute leur compétence, leurs qualités humaines, m'ont été d'un soutien inestimable pour parvenir à terminer à bien ma thèse. Je ne les remercierai jamais assez pour tout ce qu'ils ont fait pour moi.

Je tiens également à exprimer tous mes sincères remerciements à Monsieur Hicham MOUTAABBID, Ingénieur d'études à Sorbonne Université, pour son aide précieuse dans la préparation et la synthèse des échantillons et pour avoir réussi à me faire partager son savoir-faire dans l'utilisation de la presse Paris-Edimbourg.

Je ne saurais oublier Messieurs Andrea GAUZZI, Professeur à Sorbonne université et Monsieur Stefan KLOTZ Directeur de recherche CNRS pour m'avoir aidé à intégrer l'équipe de recherche de l'IMPMC.

Je voudrais remercier Monsieur Kevin BENEUT pour les analyses sur les spectromètres RAMAN et Messieurs Ludovic DELBES et Benoît BAPTISTE, du service technique et instrumentation de diffraction des Rayons X.

J'ai une pensée toute particulière pour toutes mes collègues, chercheurs, stagiaires, techniciens et personnels administratifs du laboratoire et pour toutes l'équipe Design et étude de nouveaux matériaux à propriétés remarquables (DEMARE) pour l'ambiance de ce travail, de fraternité et de joie qu'ils ont su créer et toute l'équipe de Laboratoire d'Application de la Chimie aux Ressources et Substances Naturelles et à l'Environnement (LACReSNE) qui ont contribué à la réussite de ma thèse.

Table des matières

Liste des tableaux

Liste des figures

Résumé

Abstract

Introduction générale 13

Chapitre I : Analyse bibliographique 18

I.1. Historique 18

I.2. Phases HP du système Na-Si 21

I.2.1. Propriétés électroniques du silicium 22

I.2.2. Propriétés thermoélectriques des clathrates du silicium 25

I.2.3. Allotropes HP stables et métastables du silicium 29

I.2.4. Diagramme de phases binaire Na-Si 34

I.2.5. Composé NaSi (phase Zintl) 35

I.2.6. Composés Na-Si avec structures de clathrates 37

I.2.6.1. $\text{Na}_8\text{Si}_{46}$ (structure cubique type I) 37

I.2.6.2. $\text{Na}_{24\pm x}\text{Si}_{136}$ (structure cubique type II) 39

I.2.6.3. NaSi_6 (structure zéolite) 42

I.2.7. Siliciums de type clathrate 45

I.2.7.1. Si_{136} avec structure de clathrate type II 45

I.2.7.2. Si_{24} avec structure de zéolite 45

Chapitre II. Méthodes expérimentales 48

II.1. Réactifs de départ 48

II.2. Synthèse HP/HT 49

II.2.1. Presse Paris-Edimbourg 49

II.2.1.1. Principe de la presse 49

II.2.1.2. Assemblages HP/HT 52

II.2.1.3. Protocole typique de synthèse 55

II.2.2. Presse multi-enclumes 56

II.3. Diffraction des rayons X 59

II.3.1. Principe 59

II.3.2. Mesures *ex situ* 60

II.3.3. Mesures *in situ* avec rayonnement synchrotron 63

II.3.4. DRX en poudre des phases du système Na-Si 65

II.4. Spectroscopie Raman 67

II.4.1. Principe 67

II.4.2. Spectres Raman des phases Na-Si 68

II.5. Mesures électriques *in situ* 70

Chapitre III. Etudes expérimentales du système Na-Si à HP/HT

et détermination du diagramme de phases isoplétique 75

III.1. Synthèse de composés Na_xSi_y sous différentes pressions 75

III.1.1. Synthèses sous pressions < 3 GPa 75

III.1.2. Synthèses sous pressions entre 3,5 et 6,5 GPa 76

III.1.3. Synthèses sous pressions entre 7 et 9 GPa	79
III.1.4. Synthèses sous pressions supérieures à 9 GPa	81
III.2. Etudes <i>in situ</i> sur le diagramme de phases expérimental	81
III.2.1. Synthèses sondées par DRX sous rayonnement synchrotron	82
III.2.2. Synthèses sondées par les mesures électriques	82
III.2.3. Diagramme de phases combinant données <i>in situ</i> et <i>ex situ</i>	85
III.3. Synthèse de Si à partir des clathrates	87
Chapitre IV. Affinement de structure des phases du système Na-Si sous HP/HT et leurs équations d'état p-V-T	90
IV.1. DRX <i>in situ</i> sous HP/HT	90
IV.1.1. Structure de Si-I sous HP/HT	90
IV.1.2. Structure de Na ₈ Si ₄₆ sous HP/HT	92
IV.1.3. Structure et composition du clathrate II sous HP/HT	93
IV.2. Equations d'état <i>p-V-T</i>	95
IV.2.1. Principe	96
IV.2.2. Equations d'état du Si-I, sI et sII-HP.	97
Chapitre V : Etude thermodynamique du système Na-Si sous HP/HT	101
V.1. Diagramme expérimental du système Na-Si sous 4 GPa	101
V.2. Diagramme calculé du système Na-Si sous 0,1 MPa	103
V.2.1. Généralités sur les diagrammes de phases	104
V.2.1.1. Diagramme de phases	104
V.2.1.2. Loi des phases	105
V.2.1.2.1. Variance d'un système	105
V.2.1.2.2. Expression de la loi des phases	105
V.2.1.3. Représentation du diagramme de phases	106
V.2.1.4. Règles de construction des diagrammes	106
V.2.1.4.1. Points conjugués	106
V.2.1.4.2. Règle du levier	106
V.2.2. Modélisation d'un diagramme de phases	108
V.2.2.1. Expression de l'équation de lissage d'une courbe de liquidus	108
V.2.2.2. Calcul des paramètres A, B, C, ...	112
V.2.3. Modélisation du diagramme de phases du système Na-Si	114
Conclusion générale	117
Références bibliographiques	120
Annexe	130

Liste des tableaux

Tableau 1. Données structurales et physiques des variétés allotropiques de Si (à température ambiante).

Tableau 2. Données structurales et physiques de 3 phases Na_4Si_4 .

Tableau 3. Données structurales et physiques de $\text{Na}_8\text{Si}_{46}$ de structure type I.

Tableau 4. Données structurales et physiques des clathrates de structure type II.

Tableau 5. Données structurales et physiques de NaSi_6 de structure clathrate de type zéolite.

Tableau 6. Données structurales et physiques des variétés allotropiques du Si de structure clathrate.

Tableau 7. Conditions expérimentales HP/HT (ex situ) et compositions des produits obtenus dans un assemblage 10/3,5, chauffage four à graphite (porte échantillon en hBN)

Tableau 8. Conditions expérimentales du traitement des mélanges ($\text{Na}_4\text{Si}_4 + 20 \text{ Si}$) chauffés dans une feuille de Ta, dans un assemblage 7 mm/2.

Tableau 9. Affinement du diffractogramme X par la méthode de Rietveld du mélange (Na+Si) après traitement sous 4 GPa et $T = 300\text{K}$.

Tableau 10. Affinement du diffractogramme X par la méthode de Rietveld du mélange (sI+Si) après traitement à sous 4 GPa et $T = 1190\text{K}$.

Tableau 11. Affinement du diffractogramme X par la méthode de Rietveld du mélange (sII+Si) après traitement sous 4 GPa et $T = 1020\text{K}$.

Tableau 12. Paramètres des équations d'état des phases apparaissant sous 4 GPa dans le diagramme de phases Na-Si ($V_0/\text{Å}^3$, B_0/GPa , a/K^{-1} , b/K^{-2})

Tableau 13. Description du diagramme de phases Na-Si sous 4 GPa.

Tableau 14. Températures particulières observées dans le diagramme de phases Na-Si sous 4 GPa

Tableau 15. Données expérimentales du diagramme de phases Na-Si sous 0,1 MPa [Morito, 2009].

Tableau 16. Diagramme de phases Na-Si sous 0,1 MPa. Paramètres du diagramme théorique ajusté au diagramme expérimental.

Tableau 17. Equations des courbes de liquidus (par la simulation thermodynamique) du diagramme de phases Na-Si sous 0,1 MPa.

Liste des figures

Figure 1. Structures de bandes des allotropes du Si : (a) Si-I [Debye, 1916], (b) Si-II [Sorokin, 2010], (c) Si-III [Malone, 2008], (d) Si-IV [De, 2014].

Figure 2. Structures de bandes des allotropes « clathrates » du Si : (a) Si₁₃₆ (Si-34=Si II) [Tang, 2006], (b) Si₂₄ [Malone, 2009].

Figure 3. Schéma explicatif de l'effet Seebeck [Evel, 2013]

Figure 4. (a) Structure de Si-I stable entre 0 et 12 GPa [Debye, 1916], (b) Structure de Si-II métallique (type β -Sn) stable entre 11 et 14 GPa [Jamieson, 1962] à la température ambiante.

Figure 5. (a) Structure de Si III (type BC-8) stable entre 0 - 9 GPa, semi-conducteur à bande étroite [Malone, 2008], (b) Structure de Si IV (type lonsdaléite) stable à 0 GPa semi-conducteur à bande étroite [De, 2014].

Figure 6. Structures des allotropes du silicium stables à haute pression et à température ambiante de type (a) Si XI [McMahon & Nemes, 1993], (b) Si-V [Olojnyk, 1984 ; Hu, 1984] et (c) Si-VI [Hanfland, 1999].

Figure 7. Transformations structurales du silicium par compression, décompression et chauffage consécutifs. (a) Si-I [Debye, 1916], (b) Si-II [Sorokin, 2010], (d) Si-III [Malone, 2008], (c) Si-IV [De, 2014].

Figure 8. Diagramme de phases cristallines de Si existant sous $p < 100$ GPa à température ambiante [Syassen, 1997].

Figure 9. Diagramme de phases binaire Na-Si à pression ambiante [Morito, 2009].

Figure 10. Structure cristalline de NaSi contenant les polyanions tétraédriques Si₄⁴⁻ [Stefanoski, 2012].

Figure 11. (a) Diffractogramme X et structure cristalline de Na₈Si₄₆, un clathrate de structure type I [Kurakevych, 2013], (b) Cages Si₂₀ et Si₂₄ formant la structure type I [Stefanoski, 2012]

Figure 12. (a) Structure clathrate de type II (projection dans le plan [-101]) ; (b) cage E₂₀ (16 par maille élémentaire) et cage E₂₈ (8 par maille élémentaire) [Cros, 1965].

Figure 11. (A) Polyèdres de Si clathrates de types I et II

(B) (a) Structures des clathrates de type I (M₈Si₄₆) et (b) de type II (M_{4x}Si₁₃₆)

Figure 14. Diffractogramme X et structure cristalline de NaSi₆ [Kurakevych, 2013].

Figure 15. Diagramme de stabilité relative des clathrates Na-Si [Kurakevych, 2013].

Figure 16. Structures cristallines des intermédiaires de synthèse de (a) Si₁₃₆ [Cros, 1970 ; Yamanaka, 2014] et (b) Si₂₄ [De, 2014].

Photo 1. Différentes presses Paris- Edimbourg (a) à 4 colonnes V3 et V5 ; (b) à 2 colonnes VX5 [IMPMC].

Figure 17. (a) Vue en coupe de la presse Paris-Edimbourg V3, (b) Schéma électrique permettant de chauffer les échantillons sous pression.

Figure 18. (a) Schéma du montage classique de la cellule introduite dans la presse Paris-Edimbourg. Eléments constituant la cellule 1- four de graphite ; 2- disque de graphite ; 3- électrode en acier inox ; 4- disque de céramique MACOR ; 5- joint de Pyrophyllite ; 6- capsule en h-BN ; 7- échantillon ; 8- disque de molybdène ; 9- disque de h-BN ; 10- tube d'acier ; 11- thermocouple ; (b) Photo des éléments constituant la cellule.

Figure 19. Courbes d'étalonnage de la pression dans la cellule en fonction de la pression de la presse hydraulique (a) pour le joint de 10 mm de l'assemblage PE (Paris-Edimbourg) dit 10/3,5 à enclumes opposées ; (b) de l'assemblage PE 7/2 déterminées à l'aide de l'équation d'état de h-BN et de NaCl (Mesures *in situ* cyclotron).

Figure 20. (a) Vue en coupe de l'assemblage PE 7/2 avec un four en Tantale, (b) Assemblage typique 10/3,5 de la presse PE [Ce travail].

Figure 21. Profils typiques de compression/décompression et de chauffage pour les synthèses des clathrates sI et sII.

Photo 2. (a) Presse multi-enclumes à l'ESRF, ligne de lumière ID06-LVP, (b) Module DIA utilisé avec la presse multi-enclumes pour les études *in situ* à l'aide du rayonnement synchrotron.

Photo 3. Vue d'un assemblage prêt à être introduit dans la presse. Échantillon au cœur de l'octaèdre, à l'intérieur d'un four fil de thermocouple.

Figure 22. (a) Répartition des forces sur les enclumes de la presse multi-enclumes, (b) Schéma illustrant l'assemblage mis dans les enclumes secondaires de la presse multi-enclumes.

Figure 23. Représentation schématique de la géométrie de diffraction dite Bragg-Brentano.

Photo 4. (a) Diffractomètre de poudre PANALYTICAL (X'Pert Pro MPD), (b) Porte échantillon pour mesure DRX conventionnelle des expériences sous HP/HT (trou ~2 mm de diamètre), (c) Diffractomètre Rigaku (Micro Max-007) (d) tube de rayons X : rotor (R), anode (A) cibles (T) cathode (C), enceinte (O) entourée d'un milieu diélectrique froidi [IMPMC].

Photo 5. Spectromètre Raman à un simple monochromateur (HR460) [IMPMC].

Figure 24. Schéma du montage des mesures *in situ* par diffraction de rayonnement synchrotron en dispersion d'énergie en presse multi-enclumes dans la géométrie DIA (100).

Figure 25. (a) Diffractogrammes X en montée de température sous 3,5 GPa, assemblage PE (10/3,5 ; four graphite). (b) Système CAESAR, mesures en dispersion d'angle et en dispersion d'énergie (ligne de lumière PSICHE du synchrotron SOLEIL).

Figure 26. Simulations des diffractogrammes X des : (a) allotropes de Si (b) des clathrates Na-Si (c) des allotropes Si_6 et Si_{136} du Si obtenus à partir des clathrates.

Figure 27. Interaction matière rayonnement : diffusion élastique et diffusion inélastique.

Figure 28. Spectres Raman des allotropes du Si et des clathrates I et II connus [Guyot, 1998]

Figure 29. Suivi de la fusion de Si par mesures électriques ($R = f(\text{puissance})$) dans un four à graphite.

Figure 30. Suivi de la réaction Na_4Si_4 et Si sous HP/HT *in situ* par des mesures électriques

Figure 31. (a) Diagramme p-T de réactivité du Ta avec le mélange Na/Si, (b) Diagramme de phases de Si sous pressions 0-18 GPa [Kubo, 2008].

Figure 32. Evolution dans le temps de la résistance lors du chauffage linéaire de silicium à deux pressions différentes : (a) réaction Ta et Si avant fusion, (b) réaction après fusion.

Figure 33. Courbe de calibration (cellule PE 7/2 avec four en tantale) de la température de l'échantillon en fonction de la puissance électrique dissipée dans le four, établie à l'aide de la fusion du Si diamant.

Figure 34. Diffractogrammes X des échantillons obtenus à partir du mélange sI et sII (synthèse sous vide) sous HP/HT dans le NaCl comme milieu transmetteur de pression : 7 (a) synthétisé à 3 GPa et 1120K qui contient sI et Si-I ; et 9 (b) synthétisé sous 5 GPa et 1020K qui contient sII et Si-I.

Figure 35. Diffractogramme X de l'échantillon 10 traité sous 4,75 GPa et $T_{\max}=1282K$ et récupéré à l'ambiante (en noir).

Figure 36. Spectre Raman *ex situ* de l'échantillon 9 traité sous 450 bars et $T_{\max}=1204K$ et récupéré à l'ambiante.

Figure 37. Diffractogramme X de l'échantillon 5 traité sous 7 GPa et $T_{\max}=1241 K$ et récupéré à l'ambiante (en noir).

Figure 38. Diffractogramme X de l'échantillon 6 traité sous 7 GPa et $T_{\max}=1241 K$ récupéré à l'ambiante (en noir).

Figure 39. Spectres Raman des échantillons 2-5.

Figure 40. Diffractogrammes X sous rayonnement synchrotron de Na + Si (~ 15 % at. de Na) observés *in situ* par ID27 (ESRF) sous 4 GPa en montée de température.

Figure 41. Profils caractéristiques (a) Puissance-Temps et (b) Résistance-Temps de l'expérience 10 du mélange $Na_4Si_4 + Si$, sous 4 GPa et $T_{\max}=1280 K$.

Figure 42. Profils caractéristiques (a) Puissance-Temps et (b) Résistance-Temps de l'expérience 5 du mélange $Na_4Si_4 + Si$, sous 7 GPa et $T_{\max}=1250 K$.

Figure 43. Profils caractéristiques (a) Puissance-Temps et (b) Résistance-Temps de l'expérience 6 du mélange $Na_4Si_4 + Si$, sous 7 GPa, et $T_{\max}=1240 K$.

Figure 44. Diagramme de phases (section isoplétique à 15% at. Na) illustrant les transformations dans le système Na-Si sous HP/HT. Les domaines de stabilité de Na_4Si_4 , sI, sII et NaSi_6 ont été observés par diffraction X (in situ et ex situ).

Figure 45. Diagramme de phases Na-Si (section isoplétique Na :Si=1 :6 (en rouge) comparée au diagramme 15% at. Na (en noir)).

Figure 46. Diffractogrammes X sous vide primaire de l'échantillon 9, avant chauffage (en noir) et après chauffage à $T = 600^\circ\text{C}$ (en rouge).

Figure 47. Diffractogrammes X sous vide primaire du mélange d'échantillons 5 et 6, avant chauffage (noir) et après chauffage à $T = 773\text{ K}$ (en magenta).

Figure 48. Affinement par la méthode de Rietveld du diffractogramme X du mélange Na+Si traité sous 4 GPa à 300 K.

Figure 49. Affinement par la méthode de Rietveld du diffractogramme X du mélange Si+ sI traité sous 4 GPa à 1190 K.

Figure 50. Affinement par la méthode de Rietveld du diffractogramme X du mélange Si+ sII traité sous 4 GPa et à 1020 K, (a) modèle stœchiométrique avec $\text{Na}_{24}\text{Si}_{136}$; (b) modèle stœchiométrique avec $\text{Na}_{30}\text{Si}_{136}$ -HP [Yamanaka, 2014].

Figure 51. Equations d'état de Si sous HP/HT. Les isobares présentées correspondent à la pression atmosphérique [Tang, 2006] et sous 4 GPa.

Figure 52. Equations d'état de $\text{Na}_8\text{Si}_{46}$ sous HP/HT. Les isobares présentées correspondent à la pression atmosphérique [Perottoni, 2001 ; Zhang, 2015] et sous 4 GPa.

Figure 53. Equations d'état de $\text{Na}_{30}\text{Si}_{136}$ sous HP/HT. Les isobares présentées correspondent à la pression atmosphérique [Dong, 1999] et sous 4 GPa.

Figure 54. Equations d'état de $\text{Na}_4\text{Si}_{24}$ sous HP/HT. Les isobares présentées correspondent à la pression atmosphérique [Kurakevych, 2011] et sous 4 GPa.

Figure 55. Diagramme de phases du système Na-Si sous 4 GPa.

Figure 56. Règle des points alignés.

Figure 57. Organigramme des différentes étapes de traitement des données.

Figure 58. Diagramme de phases Na - Si sous 0,1 MPa.

Figure 59. Montage expérimental pour l'établissement des courbes de calibration température-pression

Résumé

Cette thèse porte sur l'étude de la synthèse et des données thermodynamiques des clathrates intermétalliques du système Na-Si, qui sont des matériaux pertinents pour les applications thermoélectriques et qui sont les précurseurs pour de nouvelles formes de Si prometteuses pour des applications photovoltaïques et photoniques. Dans ce travail la formation de clathrates Na-Si a été étudiée in situ et ex situ sous haute pression et haute température. Un nombre de nouvelles formes de silicium a été observé en chauffant des clathrates sous vide. Sous pression inférieure à 3 GPa les clathrates ne se forment pas par l'interaction des éléments. A la place, le siliciure Na_4Si_4 se forme et reste stable jusqu'à la fusion. Au-dessus de 3 GPa, Na_4Si_4 formé au début du chauffage, réagit avec l'excès de Si et donne $\text{Na}_{30}\text{Si}_{136}$ (structure II) et ensuite, si $\text{Na}_{30}\text{Si}_{136}$ réagit avec l'excès de Si pour former $\text{Na}_8\text{Si}_{46}$ (structure I) au dessous de 7 GPa et le clathrate NaSi_6 au-dessus de 7 GPa. Des expériences ont été réalisées en utilisant des cellules standard Paris-Edimbourg (enclumes opposées) jusqu'à 6 GPa et la presse multi-enclumes pour les pressions au-dessus de 6 GPa. La forte sensibilité des produits de cristallisation à la concentration en sodium a été observée. Un schéma de transformations de clathrate pour les pressions entre 0 à 10 GPa et températures entre 300 et 1500 K a été proposé. Le diagramme de phases (sous 4 GPa) qui représente les transformations observées et les domaines de stabilité a également été proposé et suggère l'existence de trois équilibres eutectiques : entre Si et structure I, entre structures I et II et entre structure II et Na_4Si_4 . Pour comprendre la thermodynamique et les interactions dans le système Na-Si, on a également effectué la modélisation du diagramme de phase à pression ambiante, ce que nous a permis de trouver les caractéristiques thermodynamiques de fusion et les équations des liquidus observés. Pour prendre en compte l'impact de la pression sur la thermodynamique, les équations d'état p-V-T de Si à structure diamant, structure I et la forme haute pression de structure II ont été utilisés

Mots-clés : clathrates de silicium, clathrates super-durs, diagramme de phase, synthèse à haute pression, thermoélectriques, silicium, système Na-Si, affinement de Rietveld, équation d'état

Abstract

The objective of this thesis is to study the synthesis and thermodynamics of intermetallic clathrates of the Na-Si system, which are the important materials for thermoelectric applications and are the promising precursors for new forms of Si for the photovoltaic and photonic applications. In this work the formation of the Na-Si clathrates has been studied in situ and ex situ at high pressure and high temperature. A number of new forms of silicon have been observed while heating the clathrates under vacuum. Under pressures below 3 GPa the clathrates do not form by the interaction of elements. Instead, the silicide Na_4Si_4 forms and remains stable up to melting. Above 3 GPa, Na_4Si_4 formed in the beginning of the heating, react with the excess of Si and gives $\text{Na}_{30}\text{Si}_{136}$ (structure II) and after that, if $\text{Na}_{30}\text{Si}_{136}$ reacts with the excess of Si, to form $\text{Na}_8\text{Si}_{46}$ (structure I) below 7 GPa and the clathrate NaSi_6 above 7 GPa. The experiments have been performed by using the standard Paris-Edinburg cell (opposite anvils) up to 6 GPa and multianvil press for pressures above 6 GPa. The strong sensibility of the crystallization product to the concentration of sodium has been observed. The diagram of transformations in clathrates for pressures between 0 and 10 GPa and temperatures between 300 and 1500 K has been proposed. The phase diagram (at 4 GPa) that represents the observed transformations and stability domains has been also proposed and suggests the existence of three eutetic equilibria: between Si and structure I, between structures I and II, and between structure II and Na_4Si_4 . To understand the thermodynamics and interactions in the system Na-Si, the modelisation of phase diagram at ambient pressure has also been performed that allowed us to establish the thermodynamic characteristics of melting and the equations of observed liquids. To take into account the impact of pressure on the thermodynamics, the p-V-T equations of state of diamond Si, structure I and high-pressure form of structure II have been used.

Keywords: silicon clathrates, superhard clathrates, phase diagram, high pressure synthesis, thermoelectrics, silicon, Na-Si system, Rietveld refinement, state equation

Introduction générale

Les clathrates (du grec *klathron* qui signifie *fermeture*, dérivé de « kleio », « je confine, j'enferme ») sont des matériaux dont la structure cristallographique peut être considérée comme un ensemble de cages nanostructurées, liées par des liaisons covalentes [Dekock, 1980] assez rigides (dans le cas du silicium Si) ou par des liaisons hydrogènes [Martin, 1999] (dans le cas de l'eau), enfermant à l'intérieur de ces cages des atomes ou molécules. Cette architecture spécifique et les interactions engendrées entre les cages hôtes et leurs atomes invités confèrent des propriétés particulières à ces matériaux. Dans le cas des clathrates de silicium, leurs caractères dur, stable et éventuellement supraconducteur constituent de riches et vastes domaines de recherches théoriques et appliquées, et expliquent le véritable engouement généré récemment autour de la synthèse de ces matériaux.

Parallèlement à ce développement, les techniques de synthèse sous haute pression et haute température (HP/HT) constituent des outils de choix pour le design de nouveaux matériaux super durs [Kurakevych, 2009, Kurakevych, 2011] et ainsi qu'à d'autres matériaux à propriétés remarquables [McMillan, 2003]. Les transformations de phase directes [Solozenko, 2009], et la nanostructuration [Solozenko, 2012] permettent de considérer les méthodes HP/HT comme prometteuses pour la conception de nouveaux matériaux [Yamanaka, 2000, Baranov, 2008], en dehors de la traditionnelle application de ces méthodes à la synthèse du diamant et du nitrure de bore cubique (c-BN). Cependant il est à signaler que ce type de synthèse conduit généralement à une diminution significative du volume de réaction, à des fortes variations sous conditions extrêmes de la chimie des matériaux [Solozenko, 2009, Oganov, 2009], de la réactivité chimique [Strobel, 2014, Kurakevych, 2014], des paramètres de cristallisation et du taux de croissance [Solozenko, 2011], de la thermodynamique chimique [Turkevich, 2014], plus généralement des

propriétés thermodynamiques [Kurakevych, 2014, Le Godec, 2014] et finalement la possibilité d'interactions directes des réactifs [Kurakevych, 2013].

La conception moderne avancée des matériaux extrêmement durs est souvent basée sur des phases à structures cristallines typiques pour les éléments de la seconde période (diamant, bore et borures) [Dekock, 1980, Martin, 1999, Kurakevych, 2011, Mc Millan, 2003]. Dans le même temps, la théorie prédit des structures B-C et C à dureté optimisée, déjà connues pour des composés du silicium (à savoir les clathrates, les zéolites). Il est même légitime d'espérer, avec des atomes intercalés dans ces structures (par exemple, des métaux alcalins ou halogènes), non seulement une grande dureté, mais aussi de coupler cette propriété mécanique à la conductivité métallique. Ces matériaux sont très recherchés pour l'industrie afin de remplacer les alliages durs actuels. Dans cette optique, les composés de silicium de type clathrate et zéolite sont archétypiques [Nolas, 1998] et peuvent servir non seulement de point de départ existant pour l'exploration de nouvelles propriétés, mais aussi pour comprendre la thermodynamique et les mécanismes de transformations dans ces phases.

Le silicium est un semi-conducteur intrinsèque qui peut être dopé p ou n avec un grand nombre d'éléments. Néanmoins, l'inconvénient du silicium provient de son gap indirect à une énergie de $E_g = 1,17$ eV. Il n'est donc pas un candidat de choix pour l'optoélectronique et plus particulièrement pour la fabrication de cellules photovoltaïques – l'oscillation du réseau cristallin (phonons) nécessaire au passage d'un électron dans la bande de conduction limitant grandement le rendement de ces cellules [Lee, 2014].

Pour conserver les avantages du silicium tout en considérant les propriétés physiques nécessaires à l'optoélectronique, les recherches se sont naturellement tournées vers la synthèse de nouvelles formes structurales du silicium.

Dans ce travail de thèse, nous nous intéressons à des matériaux semi-conducteurs de structures cristallographiques complexes, les clathrates de silicium, où la complexité est à l'origine de mécanismes microscopiques permettant de réduire la conductivité thermique intrinsèque sans altérer la

conductivité électrique. Les clathrates de silicium sont des composés à cages d'atomes de silicium capables d'encapsuler des atomes invités. Conséquence de cette complexité : les propriétés de transport électronique sont facilement ajustables en agissant sur les substitutions d'atomes des cages et/ou des atomes dans les cages. Il est ainsi possible d'obtenir des clathrates semi-conducteurs avec des gaps de l'ordre de 0,5 - 1 eV et des clathrates supraconducteurs.

Ces clathrates de silicium peuvent être obtenus par décomposition thermique de siliciures des métaux alcalins, ou dans certains cas via la synthèse directe à partir des éléments et cela essentiellement par les techniques de synthèses hautes pressions HP. Il existe différentes classes structurales de clathrates. Dans le cas du sodium ce sont : (i) **sI** avec la structure cubique simple (CS) contenant deux dodécaèdres pentagonales et six polyèdres avec 16 faces dans la maille élémentaire, (ii) **sII** avec une structure cubique à faces centrées (FCC) produite par 16 dodécaèdres pentagonales et huit polyèdres avec 16 faces dans la cellule unitaire et (iii) NaSi_6 de type zéolite qui peut être obtenu sous haute pression et haute température (HP/HT). NaSi_6 possède une structure orthorhombique de groupe d'espace Cmcm .

La structure cubique simple **sI** contient 46 atomes de Si par maille, alors que la structure **sII** cubique à faces centrées en comporte 136 atomes. Dans les deux structures cubiques, chaque atome de silicium a comme plus proche voisin quatre atomes de silicium situés à une distance légèrement supérieure à celle du silicium courant avec la structure du diamant. Les cages de silicium peuvent être occupées par des atomes de métal alcalin, pour former des clathrates M_xSi_{46} et $\text{M}_y\text{Si}_{136}$. Le nombre maximum d'atomes de métaux alcalins dans **sI** clathrate est $x = 8$ en supposant un atome M par cage. L'occupation maximale d'alcalins dans **sII** est, elle, de $y = 24$ (du moins à la température ambiante), avec 16 atomes à l'intérieur des petites cages et 8 atomes dans les grands sites.

Des études antérieures [[Mudryk, 2003](#)] sur les propriétés électriques et magnétiques de ces matériaux montrent que les clathrates $\text{M}_x\text{Si}_{136}$ sont semi-conducteurs pour $x < 10$, et métalliques pour $x > 10$. Néanmoins, bien que les

clathrates $M_{24}Si_{136}$ soient métalliques, il est difficile d'obtenir à pression ambiante des structures II stœchiométriques. Les clathrates obtenus à pression ambiante sont souvent semi-conducteurs tandis que ceux obtenus sous haute pression (où toutes les cages sont remplies) présentent des propriétés métalliques bien supérieures.

Pour résumer, le système sodium-silicium, objet de cette thèse, présente trois différents composés de clathrates : Na_8Si_{46} (structure type I ou sI), $Na_{24+x}Si_{136}$ (structure type II ou sII) et une nouvelle structure, $NaSi_6$ qui a été obtenue très récemment pour la première fois en utilisant des techniques de synthèse à haute pression HP [Kurakevych, 2013].

Dans ce mémoire, l'introduction ne porte que sur une analyse sommaire de la riche bibliographie concernant ce sujet.

Le premier chapitre porte sur une analyse bibliographique très détaillée sur les clathrates de sodium silicium. Plus précisément, dans ce chapitre sont examinées les différentes structures cristallographiques des clathrates de sodium-silicium ainsi que les propriétés électroniques du Si et thermoélectriques des clathrates du silicium. Les phases allotropiques stables et métastables du Si obtenues à HP seront particulièrement décrites.

Au chapitre 2, les concepts modernes de pression, température et dureté sont présentés ainsi que les techniques expérimentales de synthèse sous haute pression et haute température (HP/HT).

Dans les trois chapitres 3, 4, et 5 sont exposés les principaux résultats obtenus. Un mécanisme des transformations, induites par la pression et aussi par la température dans les phases de clathrates de sodium silicium, permettant d'expliquer la formation de plusieurs phases du système, sera proposé. Dans cette partie de résultats et discussion, la synthèse des phases, la relation des phases dans les systèmes binaires et les propriétés obtenues des phases et des précurseurs sont examinées.

Une conclusion générale rassemble les principaux résultats obtenus. Des perspectives viennent clore ce manuscrit.

Chapitre I : Analyse bibliographique

I.1. Historique

Les recherches sur les composés du silicium (et de son analogue léger le carbone) de type clathrates se sont développées au cours de trois principales périodes. La première correspond aux années 1965-1973, pendant laquelle les recherches ont été essentiellement menées au Laboratoire de chimie minérale de la faculté des sciences de Bordeaux en France, où les structures clathrates du silicium ont été découvertes [[Kasper, 1964](#)], et en Allemagne dans le groupe du Prof. Klemm à l'Université de Munster en particulier, où quelques études préliminaires sur ce sujet avaient préalablement été réalisées [[Stohr, 1939](#)]. Au cours de la période intermédiaire comprise entre 1973 et 1990, les recherches ont été interrompues à l'Université de Bordeaux et se sont poursuivies essentiellement en Allemagne dans le groupe du Prof. von Schnering [[Von Schnering, 2011](#)] à l'Institut Max-Planck de Stuttgart, avec une contribution limitée dans le temps de la part d'un groupe de physiciens de l'Université de Londres au Royaume Uni [[McMillan, 2002](#)]. La période récente, de 1990 à nos jours, a été la plus féconde, car elle a été très fortement impulsée par la découverte des formes fullerènes du carbone [[Kroto, 1991](#)]. La possibilité de polymériser les fullerènes [[Takahashi, 1993](#)] et d'intercaler des métaux à l'intérieur des polyèdres C₆₀ [[Schluter, 1992](#)] – de manière très similaire au cas des clathrates de Si – a abouti à la découverte de nouveaux supraconducteurs (clathrates de carbone et de silicium) qui ont attiré l'attention de nombreux laboratoires dans le monde entier sur les structures de type clathrate et qui ont suscité l'intérêt de nombreux chercheurs, chimistes, physiciens et théoriciens pour les propriétés physiques de ces matériaux et les applications potentielles de ces derniers. Compte tenu du regain d'intérêt qui se manifestait alors pour ces clathrates, les recherches dans ce domaine ont été reprises dès 1994 à l'ICMC à Bordeaux ainsi que dans des laboratoires japonais, en particulier celui du Pr. Yamanaka à l'Université de Hiroshima [[Yamanaka, 2010](#)].

Les clathrates de silicium ont été identifiées et isolées pour la première fois dans les résidus de dégradation thermique du siliciure de sodium NaSi [[Cros, 1970](#)]. Auparavant, après plusieurs tentatives de synthèse infructueuses ou ayant donné des résultats contestables par des auteurs antérieurs, c'est Hohmann [[Hohmann, 1948](#)] qui avait obtenu les premiers siliciures et germaniures alcalins de formules générales MSi et MGe (M = Na, K, Rb, Cs) par synthèse directe entre les éléments en opérant dans un réacteur en acier à joint de cuivre et sous atmosphère d'argon, à une température voisine de 700°C. Extrêmement hygroscopiques et réagissant vivement avec l'eau, la manipulation de ces composés nécessitait l'utilisation d'une boîte à gants sous atmosphère rigoureusement sèche. Thermiquement peu stables, ils se décomposaient sous vide en leurs éléments dès 500°C environ, mais en opérant à plus basse température, les spectres de rayons X des résidus obtenus dans le cas des combinaisons comportant des alcalins lourds (K, Rb, Cs) faisaient apparaître des raies de diffraction nouvelles. Ces phases correspondantes répondaient du point de vue chimique à la formulation MSi₈ et MGe₄, respectivement. Seules les combinaisons NaSi et NaGe se décomposaient sans formation de phases intermédiaires. Les travaux de Hohmann furent repris quelques années plus tard par Schäfer et Klemm [[Schäfer & Schäfer, 1961](#)], qui attribuèrent aux phases intermédiaires de symétrie cubique les formules KSi₆, RbSi₆ et CsSi₈, d'une part, et KGe₄, RbGe₄ et CsGe₄, d'autre part. Mais, pas plus que dans les travaux d'Hohmann, ces auteurs ne mirent en évidence des phases intermédiaires pauvres en sodium.

La structure cristalline de deux phases cubiques dans le silicium-sodium (structure de type I et structure de type II) ont été résolues à partir de leurs diagrammes de diffraction des rayons X. Les deux structures sont du type clathrate trouvé pour les hydrates de gaz, composés de réseaux tétraédriques qui sont des combinaisons de dodécaèdres pentagonales avec des polyèdres à 14 faces dans un cas et avec des polyèdres à 16 faces dans l'autre cas. Il existe une

correspondance stricte entre les positions de silicium et les positions d'oxygène des structures d'hydrate.

Deux phases [[Cros, 1965](#)] dans le système des silicones ont par la suite été préparées, isolées et caractérisées par une analyse chimique, une densité, et les diagrammes de diffraction des rayons X de Debye-Scherrer.

Plus récemment, plusieurs travaux académiques se sont portés sur l'étude du système Na-Si (phonon glass electron crystal) en utilisant la technologie des hautes pressions qui constitue un outil prometteur pour synthétiser et contrôler les propriétés des composés de clathrate de sodium et de silicium ($\text{Na}_8\text{Si}_{46}$, $\text{Na}_{24}\text{Si}_{136}$). Néanmoins, il faut signaler que ces composés peuvent également être obtenus sans haute pression, par des voies chimiques plus traditionnelles. Mais, des résultats expérimentaux et théoriques indiquent sans ambiguïté que les clathrates dopés au sodium sont des phases hautes pressions thermodynamiquement stables qui se forment directement à partir des éléments.

De très récents travaux [[Yamanaka 2014](#) ; [Kurakevych, 2013](#)] ont également permis la découverte d'une nouvelle composition de clathrate (phase zéolite NaSi_6) à des pressions assez élevées et ont donc permis la synthèse (car la récupération de cette phase est possible à l'ambiante) d'un nouveau composé intercalé, NaSi_6 métallique, qui cristallise dans la structure orthorhombique $\text{Eu}_4\text{Ga}_8\text{Ge}_{16}$. La cristallisation à haute pression à partir de système Na-Si fournit là-aussi des améliorations significatives des propriétés électriques, à l'instar des autres clathrates.

Ces études qui concernent la formation de clathrate de type II ($\text{Na}_{24}\text{Si}_{136}$) et d'un nouveau clathrate de type zéolite NaSi_6 permettent d'imaginer optimiser la synthèse haute pression de nouvelles formes de silicium pour les applications photovoltaïques. Ainsi, dans ces 2 cas précis, après évacuation du sodium par chauffage sous vide, il est possible d'obtenir Si_{136} et Si_{24} . Elles ont également permis la découverte d'une nouvelle composition de clathrate (phase zéolite NaSi_6) à des pressions assez élevées et ont donc permis la synthèse (car la récupération de cette phase est possible à l'ambiante) d'un nouveau composé

intercalé, NaSi_6 métallique, qui cristallise dans la structure orthorhombique $\text{Eu}_4\text{Ga}_8\text{Ge}_{16}$. La cristallisation à haute pression à partir de système Na-Si fournit là-aussi des améliorations significatives des propriétés électriques, à l'instar des autres clathrates.

Ainsi, les études de la littérature sur l'interaction chimique et les transformations de phase à haute pression dans le système Na-Si ont révélé un certain nombre de voies intéressantes pour la synthèse de nouveaux et/ou connus composés du silicium. Cela justifie une recherche théorique et expérimentale intensive pour trouver, via ces nouvelles méthodes hautes pressions, de nouvelles formes de silicium à gap direct, permettant des applications photovoltaïques optimisées pour ce matériau. De plus, la gamme de pression et de température utilisée pour la formation de ces composés convient à une synthèse gros volume et donc à une mise à l'échelle industrielle future. Et la variété des propriétés observées pour le bandgap quasi direct des allotropes à structures ouvertes Si_{24} et Si_{136} permettent d'imaginer de nombreuses applications futures à ces composés.

I.2. Phases Haute Pression du système Na-Si

Les composés du système Na-Si sont principalement employés dans l'électronique et les composants thermoélectriques. Les nouvelles phases haute pression de ce système sont donc susceptibles de diversifier les matériaux (i.e. proposer de nouvelles compositions et/ou structures cristallines et, donc, de nouvelles propriétés) pour des applications similaires ou voisines. Dans la suite, on va donc présenter l'analyse bibliographique selon ces deux applications caractéristiques, toujours d'actualité. Ensuite, on décrira plus soigneusement les allotropes du silicium et des composés connus dans le système Na-Si.

I.2.1 Propriétés électroniques du Silicium

Le silicium conventionnel a une structure de type diamant (comme le germanium et la forme diamant du carbone) [O'Mara, 1990], i.e. qu'il cristallise dans le système cubique à faces centrées, chaque atome établissant des liaisons covalentes avec quatre de ses proches voisins (coordination tétraédrique).

Le silicium possède 4 électrons de valence par atome qui remplissent donc la bande de valence (Figure 1). Par dopage, il est possible de remplacer certains atomes de silicium par d'autres atomes, qui vont alors modifier la structure des bandes de conduction ou de valence et donc varier l'énergie nécessaire pour rendre le semi-conducteur plus ou moins conducteur. Pour cela, il s'agit d'injecter dans les cristaux de silicium des atomes bien choisis pour créer des porteurs de charge soit de type électrons (dopage type N, dopage d'un atome avec 5 électrons de valence comme le phosphore) ou de type trous (dopage type P, dopage d'un atome avec 3 électrons de valence comme le bore). Le niveau de Fermi est localisé dans/proche de la bande de conduction dans le cas de type N et dans/proche de la bande de valence dans le cas de type P.

Les propriétés de semi-conducteur du silicium ont permis la création de la deuxième génération de transistors, puis des circuits intégrés (les « puces »). C'est aujourd'hui encore l'un des éléments essentiels pour l'électronique, notamment grâce à la capacité technologique actuelle permettant d'obtenir du silicium pur à plus de 99,999 %.

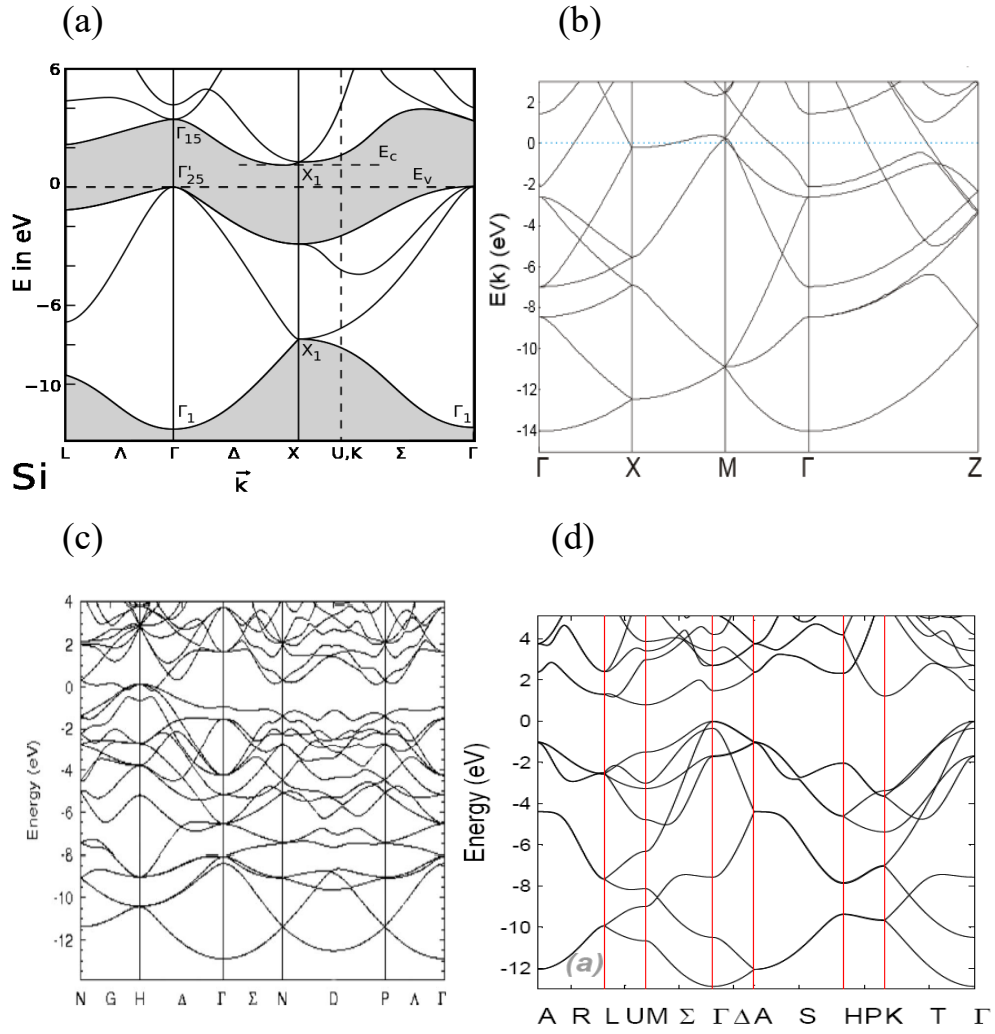


Figure 1. Structures de bandes des allotropes du Si : (a) Si-I [Debye, 1916], (b) Si-II [Sorokin, 2010], (c) Si-III [Malone, 2008], (d) Si-IV [De, 2014].

L'intérêt du Si sous des formes allotropiques différentes s'explique par un grand nombre de raisons. Le silicium est le deuxième élément le plus abondant, après l'oxygène, dans la croûte terrestre. Il est essentiel pour l'électronique d'aujourd'hui et permet de couvrir les nombreux domaines des applications électroniques de pointe. En outre, le silicium n'est plus polluant une fois sa mise en fonction réalisée et, par conséquent, serait un produit idéal pour remplacer les matériaux utilisés en photovoltaïque qui sont habituellement à base d'arsenic et de métaux lourds. Il ne les a pas remplacés jusqu'à présent parce que le silicium est un semi-conducteur à gap indirect et ne peut pas absorber directement les photons solaires sans agitation thermique du réseau cristallin (phonons). Cela le prive des applications de prochaine génération (diode lumineuse, transistor haute

performance) étant donné les pertes énergétiques par la chaleur. Cela justifie pleinement nos tentatives de créer de nouveaux matériaux de silicium avec un gap direct, pouvant donc absorber et émettre directement de la lumière. Les études récentes des variétés cristallines nouvelles et existantes du silicium qui peuvent être synthétisées par des méthodes hautes pressions hautes températures, permettent de couvrir les défis mentionnés.

Un certain nombre de principes guident à la fois la recherche expérimentale et théorique de matériaux photoniques et optoélectroniques avancés. Une fois qu'une nouvelle phase stable ou métastable est trouvée (habituellement un ensemble d'entre eux, spécialement dans le domaine des études théoriques), la valeur du gap et sa nature (transitions optiques directes, indirectes, autorisées, etc.) sont établies [[Kurakevych, 2017, HDR](#)], pour :

(i) L'efficacité maximale des cellules solaires ; en effet, on a besoin d'une valeur de bande interdite directe autour de 1,3 eV, de transitions inter bandes droites autorisées par dipôle et de valeurs préfigurées proches de gaps direct et indirect [[Archer, 1990](#)].

(ii) Le photonique infrarouge lointain nécessite des matériaux à faible gap. Au cours des dernières années, en dépit d'intenses programme de recherches dans ce sens, aucun silicium de ce type n'a été synthétisé.

(iii) à l'inverse, la photonique à basse température peut nécessiter un grand gap (à la fois direct et indirect) avec des transitions dipolaires non autorisées.

Récemment, la formation de $\text{Na}_4\text{Si}_{24}$ (NaSi_6) (et donc après transformation de Si_{24}) a été rapportée vers 8 GPa [[Kurakevych, 2013](#)]. Cette étude permet donc de stimuler la synthèse haute pression des formes avancées de silicium pour les applications photovoltaïques et les futures applications. En effet, cette découverte récente de l'allotrope de silicium Si_{24} de silicium avec un gap quasi direct (**Figure 2**) et une valeur idéale pour le photovoltaïque ($E_g = 1,3$ eV) est particulièrement prometteuse.

D'une manière similaire, la formation de sII ($\text{Na}_{24}\text{Si}_{136}$) sous des pressions entre 3 et 5 GPa permet d'optimiser la synthèse haute pression de nouvelles formes de silicium pour les applications photovoltaïques. Ainsi, après évacuation du sodium, Si_{136} possède un gap quasi direct et sa valeur est également intéressante pour les applications photovoltaïques ($E_g = 1,9 \text{ eV}$).

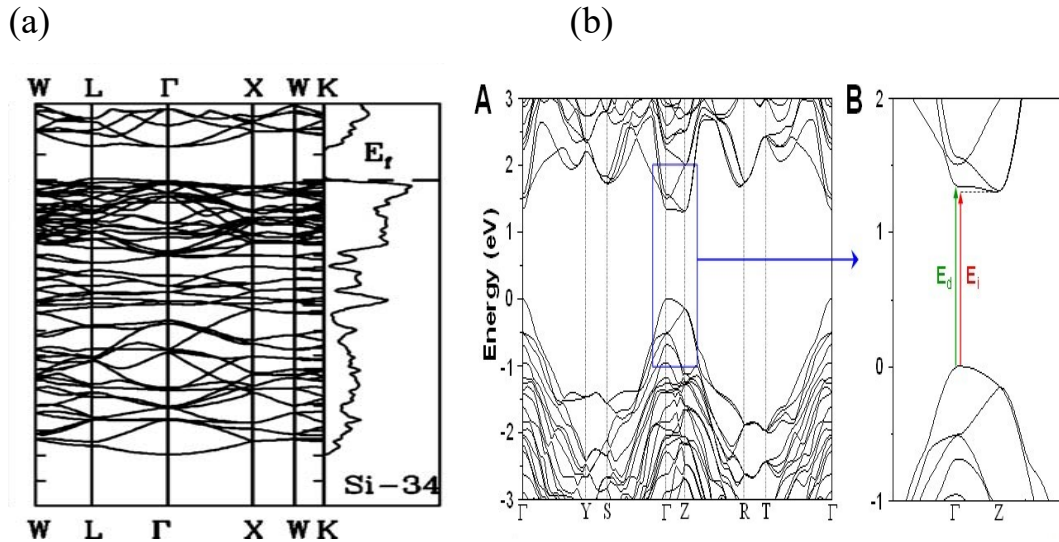


Figure 2. Structures de bandes des allotropes « clathrates » du Si :
(a) Si_{136} (Si-34=Si II) [Tang, 2006], (b) Si_{24} [Malone, 2009].

1.2.2 Propriétés thermoélectriques des clathrates du silicium

Les clathrates du silicium sont également connus pour leurs propriétés thermoélectriques qui consistent dans le couplage des phénomènes électriques et thermiques, permettant la conversion directe entre ces deux types d'énergie. Cette conversion se produit à travers deux phénomènes réversibles primaires : l'effet Seebeck et l'effet Peltier.

Pour rappel, l'effet Seebeck décrit le potentiel électrique à l'interface de deux conducteurs dans un gradient thermique. Et l'effet Peltier consiste en la libération ou l'absorption de la chaleur au niveau de la jonction de deux conducteurs suite au passage du courant électrique. Des générateurs thermoélectriques ont été développés avec succès depuis 1962 pour alimenter

sur de longues périodes les sondes de la NASA, des dispositifs de récupération des déchets de chaleur à petite échelle, la mesure de la température et de la réfrigération électronique réversible. Les clathrates des éléments du groupe 14 sont très prometteurs pour ce type d'applications étant donné leur couplage unique d'une basse conductivité thermique et d'une haute conductivité électrique. En outre, les clathrates sont non-polluants.

L'effet Seebeck, mis en évidence en 1824, décrit donc le potentiel électrique manifeste à travers l'interface de deux conducteurs dissemblables dans un gradient thermique établi. La valeur de ce rapport donne le coefficient de Seebeck. Pour un conducteur uniforme dans un gradient thermique, des porteurs de charge excités thermiquement à l'extrémité chaude diffuse à travers le gradient de concentration pour occuper les états d'énergie inférieure à l'extrémité froide, générant une différence de tension (Figure 3).

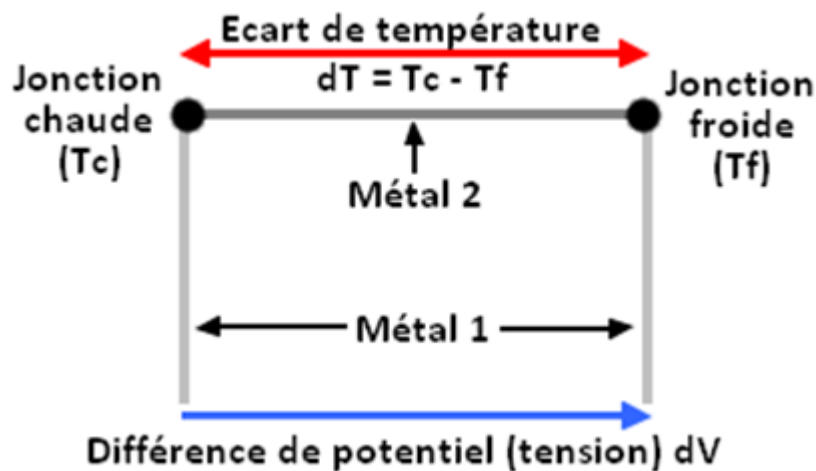


Figure 3. Schéma explicatif de l'effet Seebeck [Evel, 2013].

Ce potentiel électrique fournit l'équilibre dynamique nécessaire pour empêcher un transfert ultérieur de la charge nette, résultant dans le transport exclusif de l'énergie cinétique. Dans les semi-conducteurs de type n (/type p), le potentiel fixe dans la direction opposée (/le même sens) du gradient thermique conduit à une valeur négative (/positive) du coefficient Seebeck. L'utilité d'un

matériau pour des applications thermoélectriques est déterminée par les deux facteurs caractérisant l'efficacité et la puissance. Ceux-ci sont déterminés par les conductivités électrique et thermique, le coefficient de Seebeck et leur comportement en fonction de la température.

La capacité d'un matériau à produire efficacement la puissance thermoélectrique est liée à son facteur de mérite (ZT) donnée par la formule suivante: $ZT = \sigma S^2 T / \lambda$

qui dépend du coefficient de Seebeck S , de la conductivité thermique λ , de la conductivité électrique σ et de la température T . Afin de déterminer l'utilité d'un matériau dans ce domaine, le facteur de puissance est calculé pour une différence de température donnée :

$$\text{Facteur de puissance} = \sigma S^2$$

où S est le coefficient de Seebeck, et σ est la conductivité électrique. Les matériaux avec un facteur de puissance élevé sont plus efficaces dans des applications où l'espace est restreint.

Des nombreux travaux ont porté sur la recherche de structures cristallines ouvertes ou complexes pour obtenir des matériaux avec un découplage entre propriétés électriques et thermiques suivant le concept de Phonon Glass Electron Crystal (PGEC) édicté par Slack en 1994 [Nolas, 1998 ; Slack, 1994]. Selon ce concept, un bon matériau thermoélectrique posséderait une faible conductivité thermique comme les matériaux amorphes, une conductivité électrique élevée (σ) semblable à celle des métaux, et un fort coefficient Seebeck(S) semblable à celui typique des semi-conducteurs.

Parmi les matériaux pressentis pour avoir un comportement PGEC figurent les matériaux « cages » qui possèdent une structure cristalline particulière dans laquelle certains atomes (que l'on insert ou qui sont déjà présents dans la structure) sont au centre de polyèdres complexes (que l'on assimile à des cages) et qui sont très faiblement liés à leurs voisins. L'interaction des vibrations du réseau (phonons) avec ces atomes faiblement liés est forte ce qui permet l'obtention de faibles conductivités thermiques de réseau.

Certains clathrates des éléments du groupe 14 sont des matériaux qui présentent de telles propriétés. Ils possèdent des vides à tailles atomiques qui peuvent encapsuler de lourds ions qui subissent de grandes vibrations anharmoniques avec des phonons de dispersion efficace, tandis que leurs propriétés électriques varient avec le dopage.

Les clathrates ont la formule générale $A_xB_yE_{36-y}$ (type I) et $A_xB_yE_{136-y}$ (type II), où B et E sont les éléments des groupes III et IV, qui forme le cadre dans lequel sont "invités" les atomes A (métal alcalin ou alcalino-terreux), i.e. encapsulés dans deux différents polyèdres face à face. Les différences entre les types I et II proviennent du nombre et de la taille des vides présents dans les cellules unitaires. Les propriétés de transport dépendent des propriétés du cadre, mais le réglage est possible en changeant les atomes « invités ».

L'approche la plus directe pour synthétiser et optimiser les propriétés thermoélectriques des semi-conducteurs clathrates de type I est le dopage substitutif, où certains atomes cadres sont remplacée par des atomes dopants. En outre, les techniques de croissance de la métallurgie ont été utilisées dans la synthèse de clathrate. Les propriétés structurales et chimiques des clathrates permettent l'optimisation de leurs propriétés de transport en fonction de la stoechiométrie. Dans les clathrates avec la structure de type II, des matériaux permettent un remplissage partiel du polyèdre, ce qui offre un meilleur réglage des propriétés électriques et donc un meilleur contrôle du niveau de dopage. Des variantes partiellement remplies de clathrates peuvent être synthétisés sous forme de semi-conducteur ou même isolant. Les résultats récents de synthèse des clathrates sous haute pression [[Yamanaka, 2010](#), [Kurakevych, 2013](#)] permettent aujourd'hui de diversifier davantage les matériaux de type cage pour ce type d'applications.

I.2.3. Allotropes HP stables et métastables du silicium

Le silicium (Si) est un matériau clé pour les applications technologiques et les études fondamentales de la matière, et son diagramme de phases et les mécanismes de transition entre les différents allotropes montrant plusieurs phases métastables en compression et décompression a suscité un intérêt soutenu en recherche fondamentale [Wang, 2014, Hu, 1984]. En utilisant la haute pression, la diffraction des rayons X (DRX) et des mesures de résistivité dans une cellule à enclume de diamant (DAC), le silicium et certains de ses clathrates ont précédemment été étudiés avec beaucoup de soin [Bundy, 1970, Mignot, 1985].

Un grand nombre de structures cristallines de Si sont décrites qui sont stables entre 1 MPa et 100 GPa (et même à pressions « négatives » !) à température ambiante ; et trois autres phases sont considérées comme étant métastables sous pressions inférieures à 10 GPa [Kurakevych, 2013]. Sous conditions ambiantes, on peut récupérer seulement Si-I (structure diamant et thermodynamiquement la forme stable à l'ambiante), et deux allotropes métastable Si-III et Si-IV (Tableau 1). Les formes cristallines qui existent au-dessous de 16 GPa ont une coordination tétraédrique (idéale pour Si-I cubique « diamant » et Si-IV hexagonale « lonsdaléite », ou fortement déformée de Si-II quadratique et Si-XI orthorhombique). Au-dessus de 16 GPa, les structures cristallines stables sont produites principalement par type hexagonal classique ou empilement cubique (hp Si-V, hc Si-VII et ccp Si-X).

Il est ainsi remarquable de constater que Si subit une série de transitions de phase lors de la compression, à partir de la structure cubique diamant (Si-I) à conditions ambiantes vers le β -Sn phase métallique (Si-II) à 12 GPa, ensuite vers la structure Imma (Si-XI) à 13 GPa, puis vers une structure hexagonale primitive (Si-V) à 16 GPa.

Les transitions Si-II $\rightarrow$ Si-XI $\rightarrow$ Si-V sont réversibles lors de la décompression, tandis qu'au lieu d'une transition inverse de la phase Si-II vers Si-I, le Si-II se transforme en une phase métastable R8 (Si-XII) à environ 9 GPa,

et ensuite (ou en parallèle) dans une phase métastable cubique face centrée BC8 (Si-III) qui demeure aux conditions ambiantes quand la pression est complètement relâchée.

Si I est une forme stable à condition ambiante, c'est une structure cubique à face centrée (cfc) avec le groupe d'espace $Fd\bar{3}m$ (Figure 4). Si-I est un semi-conducteur à gap indirect de 1,19 eV et un gap direct de 3,2 eV. Le gap idéal pour les applications photovoltaïques doit être direct avec une valeur entre 1 eV et 2 eV avec une valeur proche de gap indirect. Evidemment, ceci n'est pas le cas pour ce silicium Si I, ce qui justifie la recherche de nouvelles formes cristallines de silicium.

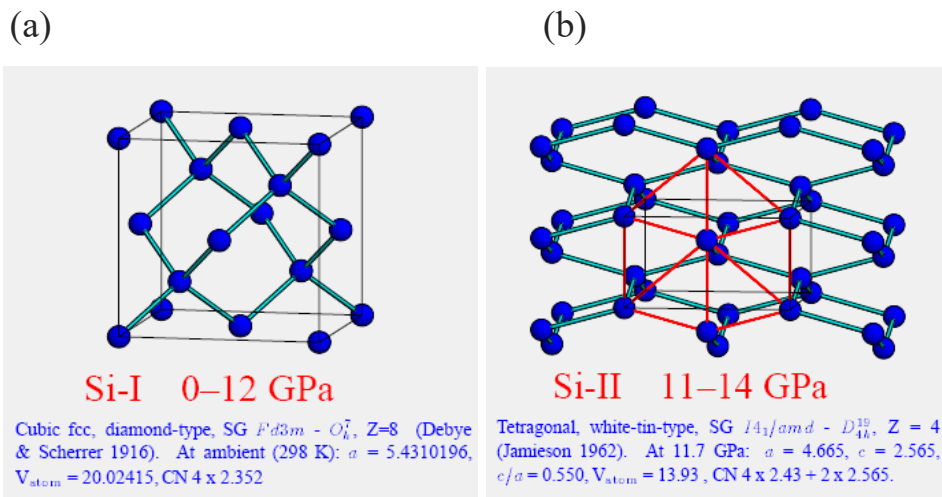


Figure 4. (a) Structure de Si-I stable entre 0 et 12 GPa [Debye, 1916], (b) Structure de Si-II métallique (type β -Sn) stable entre 11 et 14 GPa [Jamieson, 1962] à la température ambiante.

Le silicium subit une transition semi-conducteur/métal pendant la compression. Si-II se forme sous 11,7 GPa, son système cristallin est tétragonal (ou quadratique) avec le groupe d'espace $I4_1/amd$ (Figure 4). Cette phase haute pression est plus dense que Si-I. Elle montre des propriétés supraconductrices en dessous de 9 K [Mignot, 1985].

Au cours de la décompression, la forme métallique de Si-II ne retourne pas à Si-I mais se transforme vers plusieurs autres formes métastables [Mujica, 2015]. La décompression lente conduit à la phase rhomboédrique R8 (Si-XII) à

environ 10 GPa, qui se transforme ensuite en une phase cubique à face centrée BC-8 (Si-III) à environ 2 GPa [Crain, 1994 ; Ganguly, 2014].

Si-III (Figure 5), qui a longtemps été estimé être semi-métallique [Pfrommer, 1997] jusqu'à peu, est en effet un semiconducteur à bande directe étroite de 30 meV [Zhang, 2017] et est un matériau prometteur pour les émetteurs dans l'infra rouge et les autres applications dans la photonique IR.

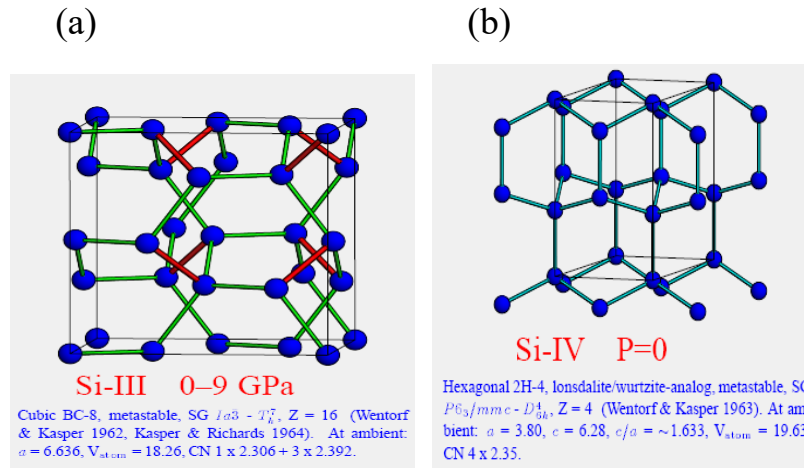


Figure 5. (a) Structure de Si III (type BC-8) stable entre 0 - 9 GPa, semi-conducteur à bande étroite [Malone, 2008], (b) Structure de Si IV (type lonsdaléite) stable sous 0 GPa semi-conducteur à bande étroite [De, 2014].

Si-III montre une conductivité électrique assez élevée à l'ambiante. Dans sa structure BC8, les tétraèdres de Si sont distordus (par rapport à la structure de la lonsdaléite), résultant en une plus grande densité comparée à la structure cubique de type diamant du Si-I, ce qui permet de considérer la phase BC8 comme une forme haute pression métastable du silicium.

Si-IV (Figure 5) est une autre phase métastable semi-conductrice à structure du diamant hexagonal qui peut être obtenue à partir de Si III par chauffage au-dessus de 470 K [Besson, 1987]. Si-IV est stable jusqu'à environ 800 K. Sa structure est celle du diamant hexagonal (lonsdaléite, $P6_3(3)/mmc$), qui peut être dérivée du diamant cubique (structure type ABC) comme un polytype hexagonal (structure type AB). Les calculs montrent qu'il devrait être un semi-conducteur, assez semblable à Si I [Debye, 1916].

La structure cristalline (Figure 6) d'autres allotropes du Si a été étudiée à des pressions supérieures à 13 GPa à l'aide de la diffraction des rayons X par rayonnement synchrotron à haute résolution, en faisceau monochromatique [Christophe, 2009]. Leur existence, pourtant, n'a pas d'impact sur les matériaux de silicium à potentiel industriel car la gamme de pression devient trop importante pour le domaine applicatif.

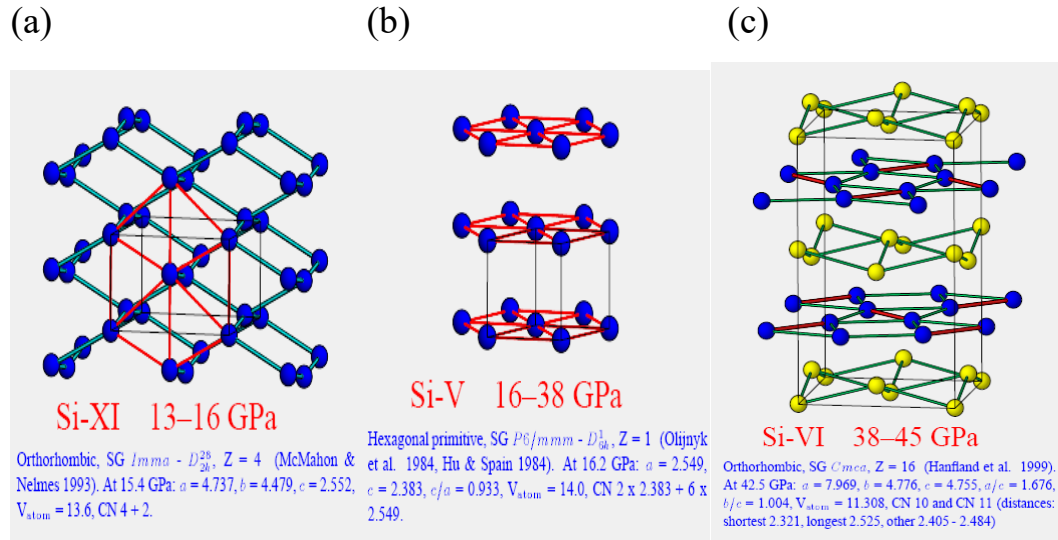


Figure 6. Structures des allotropes du silicium stables à haute pression et à température ambiante de type (a) Si XI [McMahon & Nemes, 1993], (b) Si-V [Olijnyk, 1984 ; Hu, 1984] et (c) Si-VI [Hanfland, 1999].

Les transformations de phases dans le silicium sous pressions inférieures à 12 GPa sont connues (Figure 7). Trois phases seulement peuvent être obtenues ou récupérées dans des conditions ambiantes. Pourtant, les résultats de la spectroscopie Raman indiquent que les phases Si-III et Si-XII coexistent dans les indentations produites par un nano-indenteur sur une plaquette pure de silicium cristallin, probablement en raison des contraintes de compression résiduelles locales supérieures à 1 GPa [Yvonne, 2014].

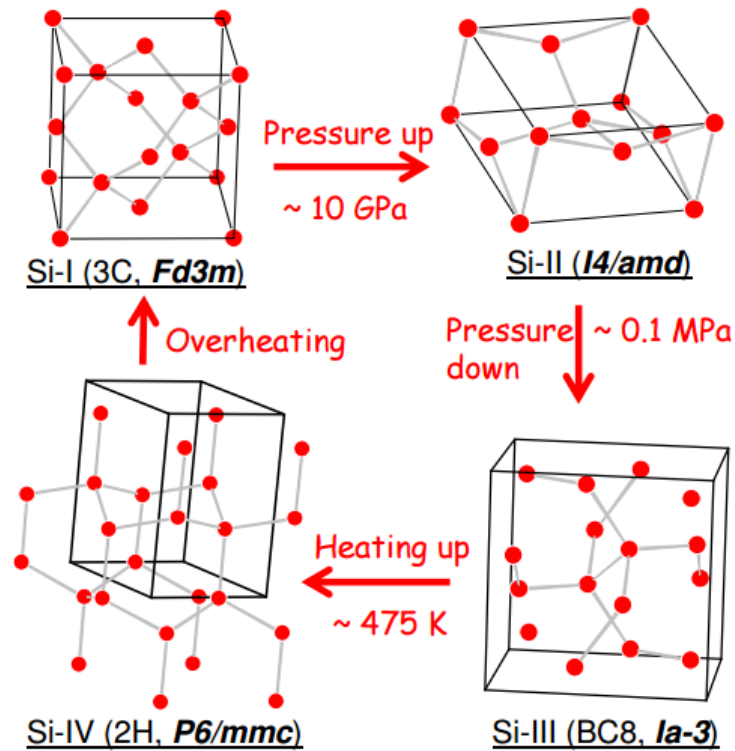


Figure 7. Transformations structurales du silicium par compression, décompression et chauffage consécutifs. (a) Si-I [Debye, 1916], (b) Si-II [Sorokin, 2010], (d) Si-III [Malone, 2008], (c) Si-IV [De, 2014].

La **Figure 8** montre la stabilité et les volumes relatifs (par rapport à Si-I) des phases du silicium en fonction de la pression (à température ambiante).

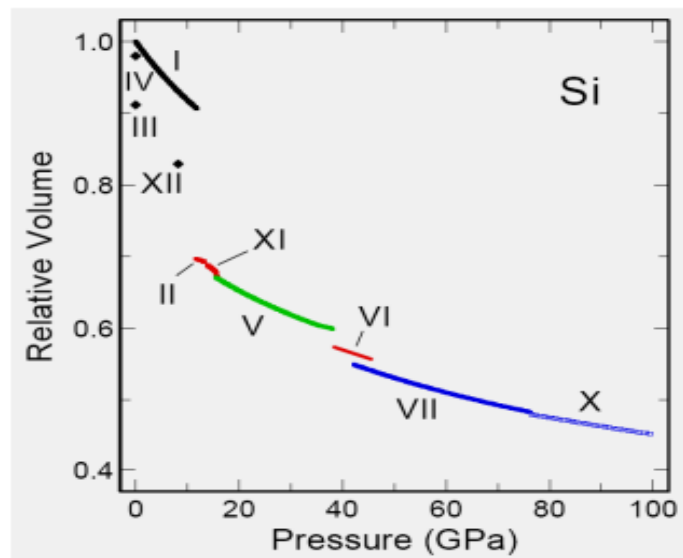


Figure 8. Diagramme de phases cristallines de Si à température ambiante, $p < 100$ GPa [Syassen, 1997].

Tableau 1. Données structurales et physiques des variétés allotropiques de Si (à température ambiante).

Données	Si-I	Si-III	Si-IV
Groupe d'espace Nombre de groupement formulaire /maille Paramètres de maille (Å) Positions de Wyckoff	Fd3m $Z = 8$ $a = 5,4309$ Si : 8a	Ia $\overline{3}$ $Z = 16$ $a = 6,6360$ Si : 16c	P6/mmc $Z = 4$ $a = 3,8370$ $c = 6,2600$ Si : 4f
Module de compressibilité (GPa) Dérivée/p du module de compressibilité	$B_0 = 97,9$ 4,16	<i>inconnu</i>	<i>inconnu</i>
Coefficients d'expansion thermique (K ⁻¹) Coefficients d'expansion thermique (K ⁻²)	$a = 8,8 \times 10^{-6}$ $b = 0,3 \times 10^{-8}$	<i>inconnu</i>	<i>inconnu</i>
Masse volumique (g/cm ³)	$\rho = 2,329$	$\rho = 2,554$	$\rho = 2,337$
Volume de maille (Å ³)	$V_0 = 160,18$	$V_0 = 292,23$	$V_0 = 97,81$
Bandgap (eV) * indirect /**direct	* 1,19 **3,2	**0,030	<i>inconnu</i>

I.2.4. Diagramme de phases binaire Na-Si

Le diagramme binaire du système Na-Si est présenté sur la **Figure 9** [Morito, 2009]. Dans ce travail, il a été également démontré la possibilité de la croissance de monocristaux de Si-I à partir des solutions liquides Na-Si. Les transformations de phase dans le système Na-Si sous haute température et pression ambiante ont également été étudiées par analyse thermique différentielle (ATD) et diffraction des rayons X (DRX) sur des échantillons préparés avec diverses compositions. Le composé unique qui participe aux équilibres dans Na-Si est NaSi (structure monoclinique, $a = 12,19$ Å, $b = 6,55$ Å, $c = 11,18$ Å, $\beta = 119,0^\circ$, groupe d'espace C2/c) qui forme l'équilibre eutectique avec le Si-I. Le composé NaSi montre une fusion congruente à 798°C.

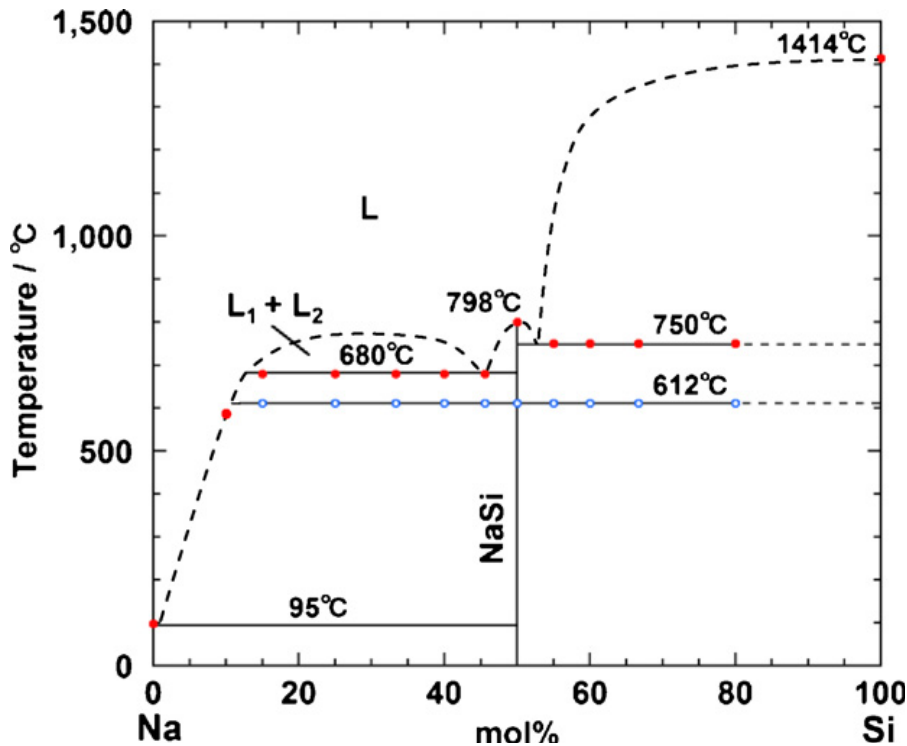


Figure 9. Diagramme de phases binaire Na-Si sous pression ambiante [Morito, 2009].

Deux transformations accompagnées par des pics endothermiques ont été observées à 680 °C ou 750 °C, qui selon la concentration correspondent aux équilibres eutectiques. À côté de ces transformations, celle accompagnée d'un pic à 612 °C correspond à une transition dans NaSi. Ainsi, le diagramme de phase de Na-Si montre clairement que le Na-Si fond au-dessus de 680 °C pour une composition riche en sodium (Na) et fond au-dessus de 750 °C pour une composition riche en silicium (Si).

Il est intéressant de remarquer que les clathrates n'ont pas été synthétisées directement dans le système NaSi ni à pression ambiante [Morito, 2009] ni même sous haute pression au-dessous de 3 GPa [Kurakevych, 2013, Yamanaka, 2014]. Seulement des méthodes chimiques [Cros, 1970; Kasper, 1965] doivent être utilisées pour synthétiser ces clathrates.

I.2.5 Composé NaSi (phase Zintl)

Pour la synthèse de clathrates intermétalliques on utilise souvent comme précurseurs les siliciures des métaux alcalins ou alcalino-terreux qui sont les

phases de Zintl (ces phases sont nommées selon le chimiste allemand Eduard Zintl qui les a découvertes et décrites en détail dans les années 1930). Ces phases contiennent des poly-anions oligomères des éléments semi-métalliques ou semi-conducteurs avec des cations fortement électropositifs.

Les phases Zintl tel que MétalSi_x (NaSi, KSi, BaSi₂, etc.) contiennent des liaisons Si-Si ce qui est très utile pour former ensuite des cages en silicium qui seront l'architecture des réseaux à 3-D de type structures de clathrates.

Il est intéressant de remarquer que certains composés avec des structures clathrates sont eux même des phases Zintl (Ba₈Al₁₆Si₃₀, K₈Al₈Si₃₈, K₈B₈Si₃₈, etc.) qui combinent toutes les propriétés typiques de ces phases comme la fragilité, un point de fusion élevé et souvent ils sont mauvais conducteurs ou semi-conducteurs.

NaSi (ou plus précisément Na₄Si₄) est thermodynamiquement stable sous conditions ambiantes par rapport aux autres composés du système Na-Si. Sa structure cristalline est produite par des poly-anions Si₄⁴⁻ et des cations Na⁺ disposés dans une maille élémentaire monoclinique avec le groupe d'espace C2/c (**Figure 10**).

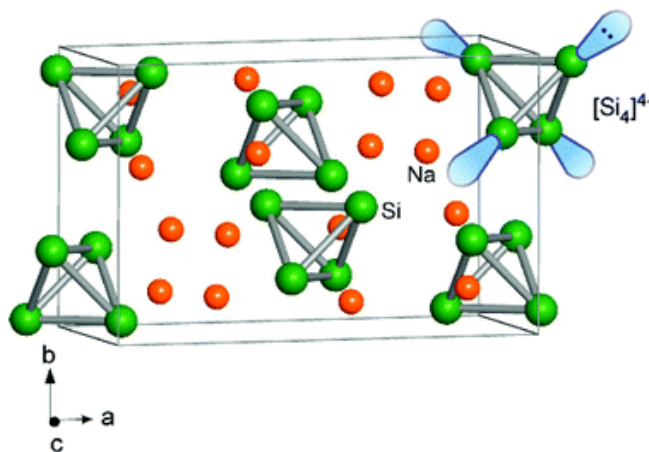


Figure 10. Structure cristalline de NaSi contenant les polyanions tétraédriques Si₄⁴⁻ [Stefanoski, 2012].

NaSi peut être synthétisé par réaction directe des éléments de haute pureté à 650 °C [Stefanoski, 2012]. La réaction a lieu à l'intérieur d'un creuset en tungstène, scellé sous azote d'ultra haute pureté à l'intérieur d'une cartouche en

acier inoxydable, qui s'insère à son tour à l'intérieur d'une ampoule scellée en quartz fondu. Le produit résultant est très réactif avec l'humidité et l'air, et toutes les manipulations doivent être effectuées dans une boîte à gants remplie d'azote ou d'argon.

Tableau 2. Données structurales et physiques de 3 phases Na_4Si_4

Données	Na_4Si_4
Groupe d'espace	C2/c
Nombre de groupement formulaire /maille	$Z = 4$
Paramètres de maille (phase 1)	$a = c = 9,6227 \text{ \AA}$, $b = 6,0823 \text{ \AA}$, $\beta = 105,76^\circ$
Positions de Wyckoff	2 Na: 8f; 2 Si: 8f
Paramètres de maille $\text{\AA}$ (phase 2) (précurseur dans ce travail)	$a = 10,1899$, $b = 6,0754$, $c = 9,9638$ $\beta = 109,38^\circ$,
Paramètres de maille $\text{\AA}$ (phase 3)	$a = 12,1536$, $b = 6,5452$, $c = 11,1323$ $\beta = 118,9^\circ$
Module de compressibilité	<i>inconnu</i>
Coefficients d'expansion thermique	<i>inconnu</i>
Masse volumique (g/cm^3) (phase2)	$\rho = 2,332$
Volume de maille ($\text{\AA}^3$) (phase 2)	$V_0 = 581,9$
Bandgap (eV)	<i>inconnu</i>

I.2.6 Composés Na-Si avec structures de clathrates

I.2.6.1 $\text{Na}_8\text{Si}_{46}$ (structure cubique type I)

La structure cristalline de clathrates de type I (sI) est représentée par la formule générale A_8E_{46} , où A sont des métaux alcalins ou des atomes alcalino-terreux, et E sont les éléments de groupe 14 : Si, Ge ou Sn. Le type I des ternaires de formule générale $\text{A}_8\text{B}_y\text{E}_{48-y}$ dans laquelle B est Zn, Cd, Al, Ga, In, As, Sb, existent également et sont souvent des phases Zintl, où les atomes plus électropositifs donnent leurs électrons de valence aux atomes « invités » plus électronégatifs.

Le clathrate sI de Si cristallise dans un groupe d'espace $\text{Pm}\bar{3}\text{n}$ et possède un paramètre de maille $a \sim 10,2 \text{ \AA}$. Une maille élémentaire (46 atomes de silicium) de ce clathrate contient 2 petites cages Si_{20} (ou 5^{12} avec 12 faces pentagonales)

et 6 cages plus grandes Si_{24} (ou $5^{12}6^2$ avec 12 faces pentagonales et 2 faces hexagonales) (**Figure 11, Tableau 3**).

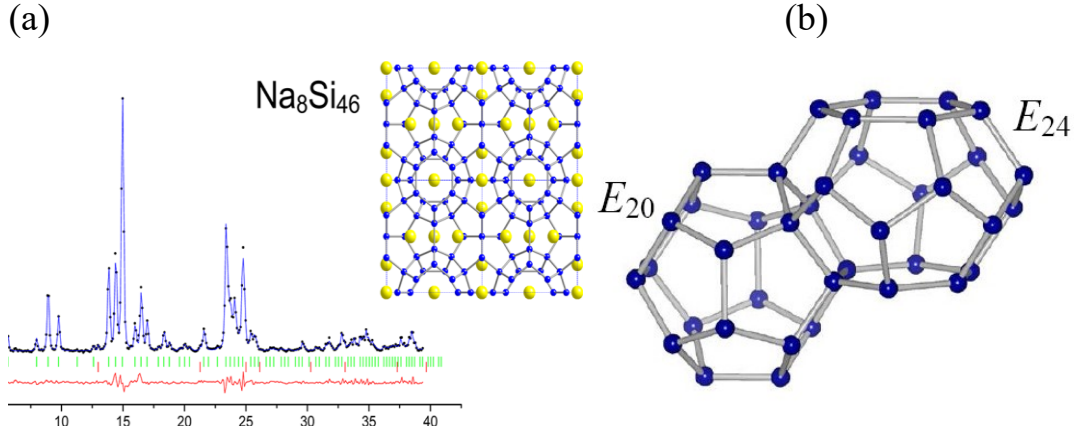


Figure 11. (a) Diffractogramme X et structure cristalline de $\text{Na}_8\text{Si}_{46}$, un clathrate de structure type I [Kurakevych, 2013], (b) Cages Si_{20} et Si_{24} formant la structure type I [Stefanoski, 2012].

Un clathrate $\text{Na}_8\text{Si}_{46}$ peut être préparé par la décomposition thermique de NaSi sous vide primaire ou secondaire à $\sim 400^\circ\text{C}$ [Kasper, 1965]. Pourtant, il est plus simple de contrôler les conditions de synthèse par la haute pression. Il a été établi que le clathrate I est thermodynamiquement stable à haute pression, entre 3 et 6 GPa [Kurakevych, 2013], ce qui facilite la croissance des monocristaux de clathrate I, par exemple à partir d'un mélange $\text{NaSi} + 4 \text{ Si}$ à 1000°C et 5 GPa pendant une heure [Yamanaka, 2014].

Tableau 3. Données structurales et physiques de $\text{Na}_8\text{Si}_{46}$ de structure type I.

Données	$\text{Na}_8\text{Si}_{46}$
Groupe d'espace	$\text{Pm}\bar{3}\text{n}$
Nombre de groupement formulaire /maille	$Z = 1$
Paramètres de maille (Å)	$a = 10,1945$
Positions de Wyckoff	3 Si: 6c, 16i, 24k; 2 Na: 2a, 6d
Module de compressibilité (GPa)	$B_0 = 90$
Coefficient d'expansion thermique (K^{-1})	$\alpha = 17 \times 10^{-6}$
Masse volumique (g/cm^3)	$\rho = 2,313$
Volume de maille ($\text{\AA}^3$)	$V_0 = 1059,5$
Bandgap (eV)	0 (Caractère métallique)

I.2.6.2 $\text{Na}_{24\pm x}\text{Si}_{136}$ (structure cubique type II)

La structure cubique II (sII) cristallise dans le groupe d'espace $\text{Fd}\bar{3}\text{m}$ et possède un paramètre de maille $a \sim 14,7 \text{ \AA}$. Une maille élémentaire contient 136 atomes de Si et est produite par 16 petites cages Si_{20} (5^{12}) et 8 larges cages Si_{28} ($5^{12}6^4$) (Figure 12, Tableau 4). Contrairement au clathrate I, le clathrate II n'est pas stoechiométrique : la composition peut varier entre le silicium pur (Si_{136} où toutes les cages sont vides), en passant par le clathrate stoechiométrique $\text{Na}_{24}\text{Si}_{136}$ (un atome de Na par cage) jusqu'à $\text{Na}_{32}\text{Si}_{136}$ qui se forme sous haute pression (jusqu'à 2 atomes Na par large cage). Cette diversité des compositions permet d'avoir une large gamme des propriétés variant entre semi-conducteurs à gap quasi-direct (recherchés pour les applications photovoltaïques) jusqu'aux propriétés métalliques/transport thermique (recherchés pour les applications thermoélectriques).

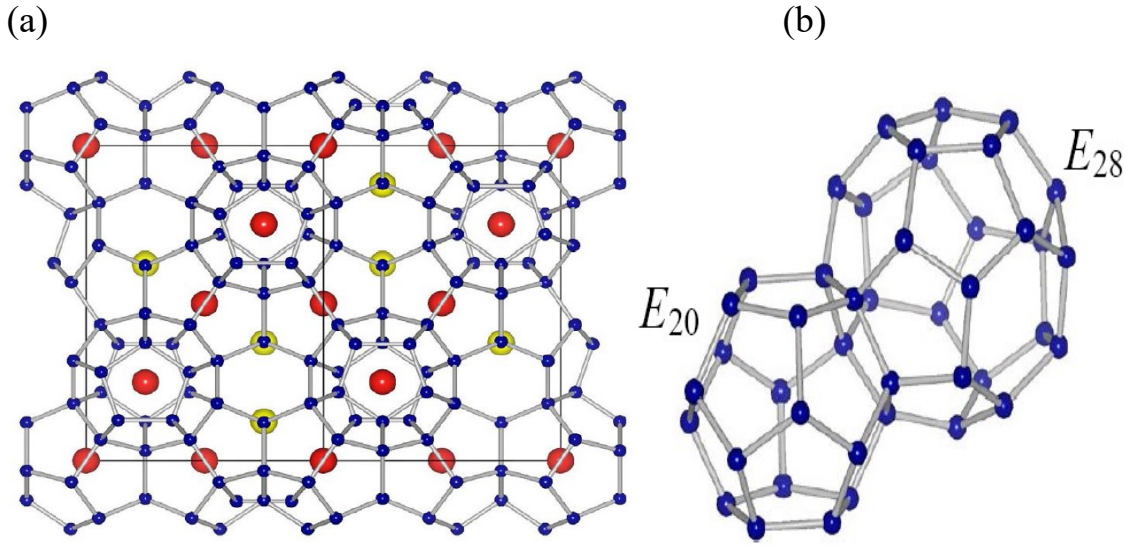


Figure 12. (a) Structure clathrate de type II (projection dans le plan $[-101]$) ; (b) cage E_{20} (16 par maille élémentaire) et cage E_{28} (8 par maille élémentaire) [Cros, 1965].

Un clathrate $\text{Na}_{24-x}\text{Si}_{136}$ ($x = 13,1$ et $21,3$) peut être préparé par la décomposition thermique de NaSi sous vide primaire ou secondaire à température supérieure à celle de formation de clathrate I, au dessus de $\sim 430^\circ\text{C}$ [Kasper, 1965].

Le premier succès dans la synthèse des monocristaux de clathrate stoechiométrique $\text{Na}_{24}\text{Si}_{136}$ a été faite par [Beekman, 2009] en utilisant la technique SPS (Spark Plasma Sintering) avec NaSi comme précurseur.

Des monocristaux de $\text{Na}_{24+x}\text{Si}_{136}$ ($x = 6$) ont également été préparés à partir des mélanges de NaSi (excès) et Si sous 5 GPa et $700\text{-}800^\circ\text{C}$ (1h) [Yamanaka, 2014], qui se sont avérés avoir un excès de sodium Na dans la structure, avec la composition HP-sII $\text{Na}_{30,5}\text{Si}_{136}$ à comparer avec les composés $\text{Na}_{24-x}\text{Si}_{136}$ ($0 \leq x \leq 24$) obtenu par la décomposition thermique de NaSi. L'étude structurale a révélé que l'excès de sodium Na augmente considérablement les paramètres de maille jusqu'à $a = 14,796(1) \text{ \AA}$, et que les grandes cages Si_{28} sont occupées par deux atomes de sodium, désordonnés au dessus de 90 K, ce qui permet de garder le groupe d'espace initiale $\text{Fd}\bar{3}\text{m}$. À des températures $< 90 \text{ K}$, la symétrie baisse

(P213 est alors le nouveau groupe d'espace) : les atomes Na dans les cages Si₂₈ deviennent alignés, et la structure à face centrée passe en structure primitive.

Tableau 4. Données structurales et physiques des clathrates de structure type II.

Données	*/** Na _{24+x} Si ₁₃₆	***Na ₂₄ Si ₁₃₆	Na _{24-x} Si ₁₃₆
Groupe d'espace Nombre de groupement formulaire /maille	* Fd $\bar{3}m$ Z = 1 (x=6,5)	Fd $\bar{3}m$ Z = 1	Fd $\bar{3}m$ Z = 1 (x=24)
Paramètres de maille (Å) Positions de Wyckoff	a = 14,73 4Na: 8a, 16d, 2x32e 3Si: 8a, 32e, 96g	a = 14,79 2Na: 16c, 32e, 3Si: 96g, 32e, 8a	a = 14,62 2Na: 16c, 32e, 3Si: 96g, 32e, 8a
Groupe d'espace Nombre de groupement formulaire /maille Paramètres de maille (Å) Positions de Wyckoff	** P213 Z = 1 a = 14,763 x=6,5 8 Na: 5x4a, 3x12b 7Si: 2x4a, 5x12b		-
Module de compressibilité (GPa)	<i>Ce travail</i>	B ₀ = 90	<i>inconnu</i>
Coefficient d'expansion thermique (K ⁻¹)	<i>Ce travail</i>	a = 17×10 ⁻⁶	a = 12×10 ⁻⁶ (pour x = 24)
Masse volumique (g/cm ³)	ρ = 2,331	ρ = 2,271	ρ = 2,03 (pour x = 24)
Volume de maille (Å ³)	V ₀ = 3228,7	V ₀ = 3195,9	V ₀ = 3124,9 (pour x = 24)
Bandgap (eV)	0 (caractère métallique)	0 (caractère métallique)	1,9 eV (pour x = 24)

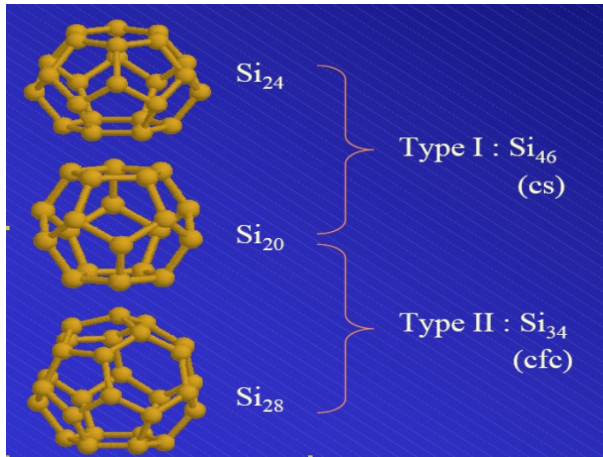
* Phase obtenue à Haute Pression (HP/HT)

** Phase obtenue à Basse température (HP/BT)

*** Phase stœchiométrique

Les clathrates de silicium sont constitués de cages partageant leurs faces
(Figure 13).

(A)



(B)

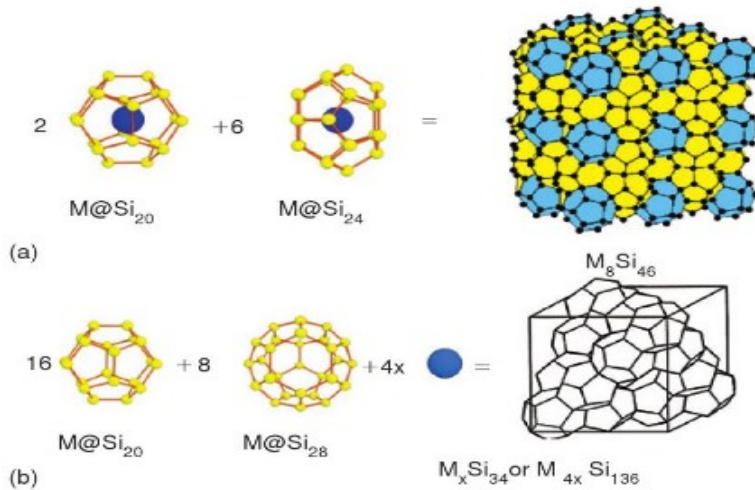


Figure 13. (A) Polyèdres de Si clathrates de types I et II
 (B) (a) Structures des clathrates de type I (M_8Si_{46}) et (b) de type II ($\text{M}_{4x}\text{Si}_{136}$)
 [San-Miguel, 2006]

I.2.6.3 NaSi_6 (structure zéolite)

Les études du système Na-Si [Kurakevych, 2013] ont montré que lorsque l'on augmente la pression à 8 GPa, un nouveau composé NaSi_6 se forme. Il a le type structural $\text{Eu}_4\text{Ga}_8\text{Ge}_{16}$ qui correspond au système orthorhombique et son groupe d'espace est Cmcm (Tableau 5). La structure est composée des atomes de Si (en hybridation sp^3), qui forment des tunnels comme dans la zéolite CAS, et les atomes de Na sont intercalés le long de l'axe a (Figure 14). La distance Na-Na est égale à $4,106 \text{ \AA}$ ce qui est la plus courte distance connue métal-métal pour cette famille structurale (par exemple, la distance Ba-Ba dans BaSi_6

isostructurale est de 4,479 Å), mais tout à fait raisonnable compte tenu du faible diamètre du sodium. Les distances Si-Si varient de 2,368 à 2,380 Å, très proches de celles du clathrate sI ($\text{Na}_8\text{Si}_{46}$) où elles varient de 2,333 à 2,413 Å.

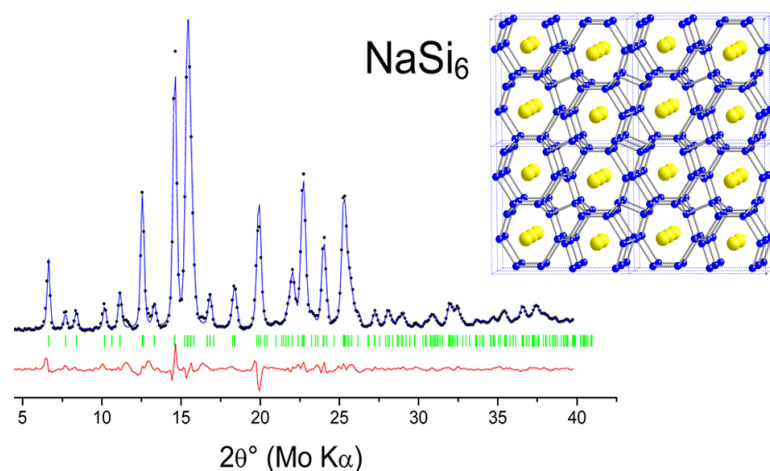


Figure 14. Diffractogramme X et structure cristalline de NaSi_6 [Kurakevych, 2013].

Les calculs DFT [Kurakevych, 2013] révèlent que Na_4Si_4 , sI, sII et NaSi_6 sont tous stables vis-à-vis de la décomposition vers les éléments sous haute pression. Les enthalpies de formation ΔH des clathrates ont été calculées (Figure 15) à partir d'un mélange Si-I et Na_4Si_4 , phases thermodynamiquement stables observées expérimentalement sous pressions ambiante et inférieures à 3 GPa [Kurakevych, 2013 ; Yamanaka, 2014]. Les résultats des calculs indiquent que sI et NaSi_6 deviennent en effet thermodynamiquement stables, respectivement, sous environ 4 et 9,5 GPa. Selon des données expérimentales HP/HT, sI et NaSi_6 cristallisent, respectivement, à partir de 2,5 et 7 GPa à 900-1100 K, montrant un très bon accord avec les domaines prédits.

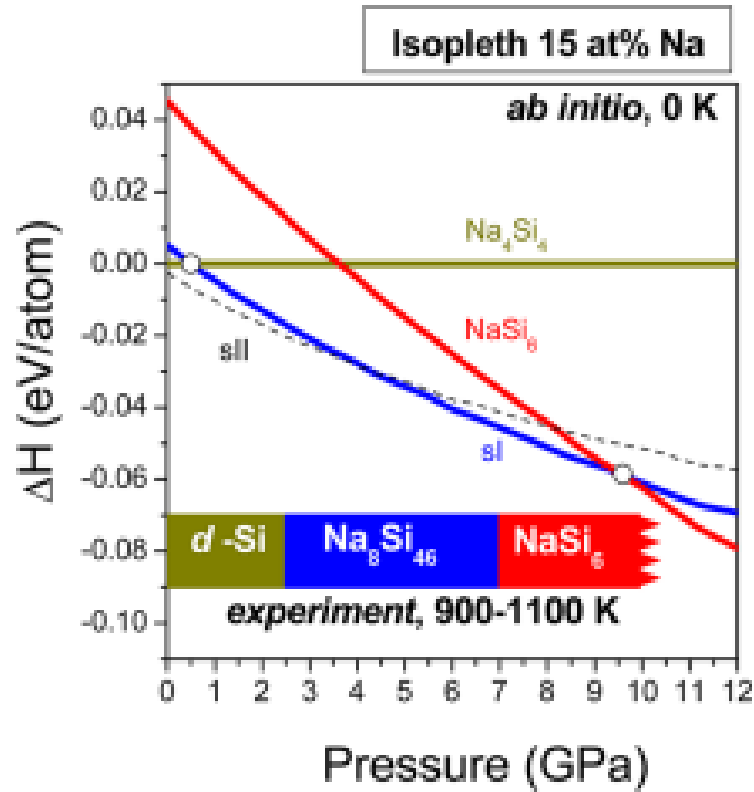


Figure 15. Diagramme de stabilité relative des clathrates Na-Si [Kurakevych, 2013].

Tableau 5. Données structurales et physiques de NaSi_6 de structure clathrate de type zéolite

Données	* NaSi_6
Groupe d'espace	Cmcm
Nombre de groupement formulaire /maille	Z= 4
Paramètres de maille (Å)	a = 4,12, b= 10,52, c= 12,22
Positions de Wyckoff	1Na: 4c; 3Si: 8f
Module de compressibilité (GPa)	<i>inconnu</i>
Coefficient d'expansion thermique (K^{-1})	<i>inconnu</i>
Masse volumique (g/cm^3)	$\rho = 2,404$
Volume de maille ($\text{\AA}^3$)	$V_0 = 529,13$
Bandgap (eV)	0 (caractère métallique)

* Phase obtenue à haute pression et à haute température (HP/HT)

I.2.7. Siliciums de type clathrate

I.2.7.1. Si₁₃₆ avec structure de clathrate type II

La synthèse de Si₁₃₆ s'effectue à partir du clathrate II sous vide (primaire ou secondaire) sous des températures au dessus de 450 °C ([Figure 16](#)) [[Cros, 1970](#); [Yamanaka, 2014](#)].

Les observations expérimentales [[Kanatidis, 2003](#)] ont montré que la largeur de bande de l'allotrope Si₁₃₆ est élargie d'environ 0,9 eV par rapport au Si-I (gap d'environ 1,1 eV), faisant de ce matériau comme un semi-conducteur à large gap ([Tableau 6](#)). Cet élargissement du gap a été attribué [[Sootsman, 2009](#)] à une légère déformation de la coordination tétraédrique idéale observée dans Si-I, ainsi qu'à la densité élevée des cycles à 5 éléments dans la structure de l'allotrope Si₁₃₆. Les investigations théoriques [[Gryko, 2000](#)] des alliages clathrate-II Si_{136-x}Ge_x, qui n'ont pas encore pu être expérimentalement synthétisés, montrent un gap direct variant selon la gamme de x de 1,2 à 2 eV, ce qui rend ces matériaux prometteurs pour des applications optoélectroniques et photovoltaïques.

I.2.7.2 Si₂₄ avec structure de zéolite

Si₂₄ a été créé en utilisant le précurseur de siliciure de sodium Na₄Si₂₄. Au début, ce composé a été formé sous pression à partir des éléments (silicium et sodium) et récupéré dans les conditions ambiantes. Après cela, le sodium a été complètement éliminé de la structure par chauffage sous vide. La température requise est assez faible, autour de 100°C ([Figure 16](#)). Contrairement au Si-I avec structure diamant, Si₂₄ a une structure poreuse de zéolite, traversée par des canaux. Si₂₄ est stable à la pression ambiante jusqu'à 450°C, même dans l'air ([Tableau 6](#)).

L'étude de la structure électronique a montré que deux lacunes, directes et indirectes, de ce silicium sont très proches (appelées «quasi-directes»), ce qui n'avait jamais été observé dans le silicium. En outre, la valeur absolue est ~ 1,35 eV, c'est-à-dire dans le domaine recherché, i.e. une valeur qui permet une

efficacité maximale des cellules solaires. L'absorption de la lumière visible de ce Si_{24} est plus importante que celle du silicium conventionnel et est comparable à celle de CuInSe_2 et CuGaSe_2 qui permettent de réaliser des cellules solaires à couche mince. Une telle efficacité pourrait permettre de réduire l'épaisseur de la couche de silicium photovoltaïque (100 μm à l'heure actuelle) d'au moins un ordre de grandeur (jusqu'à $\sim 10 \mu\text{m}$). La synthèse des précurseurs à haute pression représente donc une toute nouvelle frontière dans les nouveaux matériaux énergétiques. En utilisant l'outil unique de synthèse sous haute pression, il est ainsi possible d'accéder à de nouvelles structures avec un potentiel réel pour résoudre les défis matériels d'aujourd'hui.

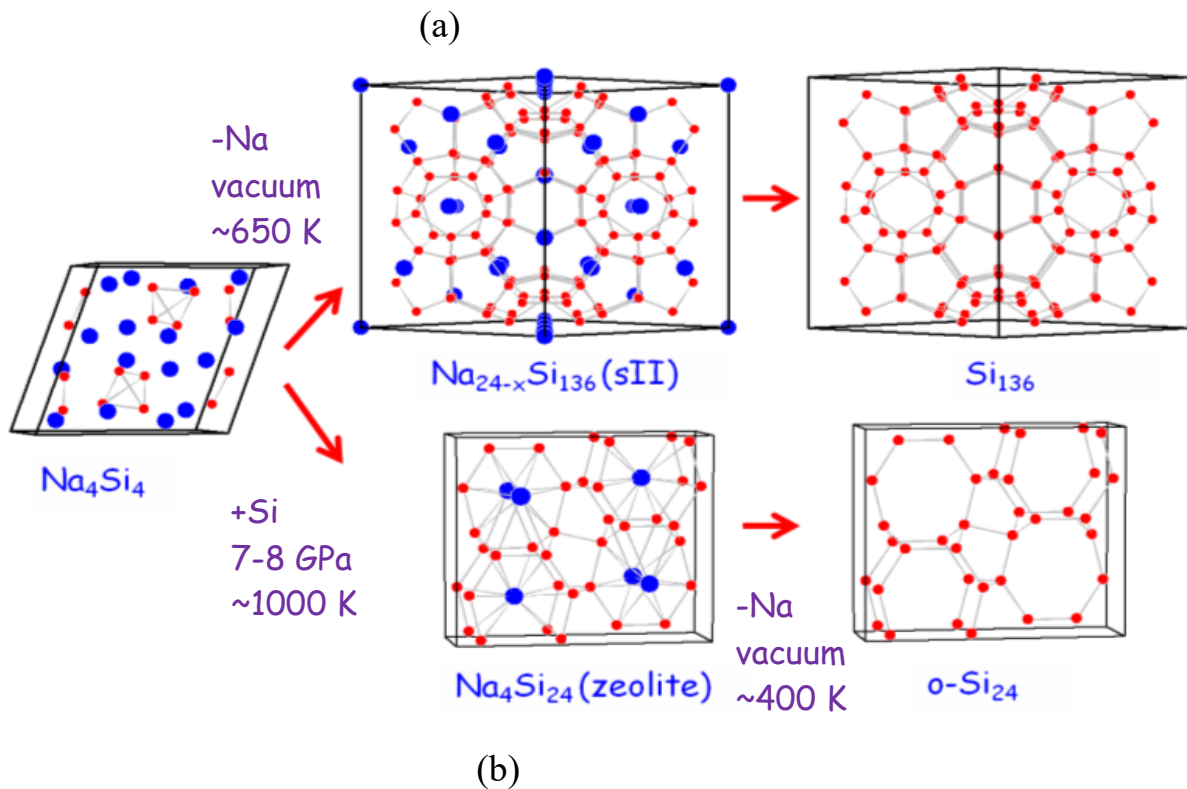


Figure 16. Structures cristallines des intermédiaires de synthèse de (a) Si_{136} [Cros, 1970 ; Yamanaka, 2014] et (b) Si_{24} [De, 2014].

Tableau 6. Données structurales et physiques des variétés allotropiques du Si de structure clathrate.

Données	*Si ₁₃₆	**Si ₂₄
Groupe d'espace	Fd $\overline{3}$ m	Cmcm
Nombre de groupement formulaire /maille	$Z = 1$	$Z = 1$
Paramètres de maille (Å)	$a = 14,62$	$a = 3,82$ $b = 10,7$ $c = 12,64$
Positions de Wyckoff	3Si : 8a, 32e, 96g	3Si : 8f
Module de compressibilité (GPa)	<i>inconnu</i>	<i>inconnu</i>
Coefficient d'expansion thermique (K ⁻¹)	$\alpha = 12 \times 10^{-6}$	<i>inconnu</i>
Masse volumique (g/cm ³)	$\rho = 2,03$	$\rho = 2,163$
Volume de maille (Å ³)	$V_0 = 3124,9$	$V_0 = 517,59$
Bandgap (eV)	1,9	1,3

Phase obtenue à partir de : *clathrate type II ; ** Na₄Si₂₄ (ou NaSi₆)

Chapitre II. Méthodes expérimentales

II.1. Réactifs de départ

Pour la synthèse, les produits commerciaux Si-I (Prolabo, 99,9% de pureté) et Na (Aldrich, 99,5% de pureté) ont été utilisés.

Na_4Si_4 a été synthétisé au laboratoire CMCP (UPMC) à l'aide d'un protocole précédemment rapporté dans la littérature [Ma, 2009] avec quelques modifications. Pour cela des poudres d'hydruure de sodium (Sigma-Aldrich, 95%) et de silicium (Sigma-Aldrich, 99%) ont été employées. Les deux poudres ont été manipulées dans une boîte à gants remplie d'argon. Une millimole de silicium et 2,5 mmol d'hydruure de sodium ont été chargés dans un broyeur à billes Retsch MM400 (cuve en acier inoxydable hermétique de 50 ml, une bille en acier de 62,3 g et un diamètre de 23 mm) et mélangés pendant 2 min à 20 Hz. Le mélange a ensuite été transféré en une atmosphère inerte dans un creuset en alumine avec un capuchon d'alumine. Le creuset a été chargé dans un tube à quartz vertical. Le tube a ensuite été chauffé à 693 K dans un four à tube vertical sous un débit d'argon continu pendant 3 jours. Après refroidissement, le produit a été traité à 333 K sous vide pendant une nuit. La poudre grise obtenue ($a = 12,1536$, $b = 6,5452$, $c = 11,1323$ Å, $\beta = 118,9^\circ$, groupe spatial $C2/c$) [Stefanoski, 2012] a été transférée et stockée sous argon.

Les clathrates (mélange de sI et sII) utilisés comme produits de départ pour les synthèses haute pression ont été obtenus par chauffage de NaSi sous vide primaire à 450°C pendant 8h à l'institut Néel (Grenoble).

Le clathrate de type sII (haute pression) a également été utilisé comme un réactif de départ. Il a été préparé sous 7,6 GPa et 1000 K dans la presse type Toroïde-20 au LSPM (Université Paris 13, Villetaneuse).

Pour certaines synthèses, nous avons utilisé NaCl commercial (Prolabo, 99,5% de pureté) comme milieu transmetteur de pression.

La préparation des expériences (chargement des assemblages haute pression) avec le silicium et les clathrates a été effectuée à l'air libre.

Les mélanges de départ $\text{Na}_4\text{Si}_4+\text{Si}$ ont, eux, été préparés et placés dans l'assemblage haute pression en boîte à gants, sous atmosphère d'argon.

II.2. Synthèses HP/HT

Il existe de nombreux moyens d'obtenir des pressions statiques, parmi les plus connus : les enceintes à gaz, les systèmes multi enclumes ou bien les cellules à enclume de diamant. Ils se différencient par le volume expérimental et le domaine (p , T) accessible (douzaine de cm^3 pour une presse à gros volume à quelques μm^3 pour une cellule à enclumes de diamant). Pour nos expériences, il nous fallait un volume suffisamment grand pour pouvoir récupérer et analyser l'échantillon, c'est pourquoi nous avons utilisé la presse Paris-Edimbourg (enclumes opposées) et un dispositif multi-enclumes ([Photo 1](#)).

II.2.1 Presse Paris-Edimbourg

II.2.1.1 Principe de la presse

Résumons le principe de la presse Paris-Edimbourg (PE) [[Morard, 2006](#)] : un régulateur de pression (Sanchez technologie) fournit une pression de fluide hydraulique (la capacité de notre presse Paris-Edimbourg V3 est de 250 tonnes) grâce à un tube flexible haute pression relié au pot de presse ; la pression hydraulique est appliquée à la base d'un piston d'une surface de 100 cm^2 (pour une V3) ([Figure 17](#)). L'innovation de cette presse par rapport aux autres modèles gros volumes est la forme du pot de presse qui a été conçue par des méthodes de calculs par éléments finis. Cette innovation a permis de minimiser la déformation aux niveaux critiques du joint d'étanchéité et de la bague de centrage. Le résultat est un meilleur guidage du piston (évitant donc un frottement excessif entre le piston et le pot) et une étanchéité parfaite qui évite les fuites du liquide hydraulique lors de contraintes très élevées.

Ainsi lorsque le fluide est injecté par la pompe automatique Sanchez dans le pot de presse, le piston pousse alors un siège en carbure de tungstène (CW) freiné en acier qui transmet la force à 2 enclumes opposées. La force appliquée

aux faces arrière des enclumes sur une surface relativement grande est donc transmise sur une surface beaucoup plus faible, ce qui engendre la multiplication de la pression (ainsi pour une pression de fluide de 100 MPa fournie par la pompe, la pression sur l'échantillon est 100 fois plus grande donc de 10 GPa approximativement).



Photo 1. Différentes presses Paris- Edimbourg (a) à 4 colonnes V3 et V5 ; (b) à 2 colonnes VX5 [IMPMC].

La partie haute pression se situe entre les enclumes. Elle est constituée d'un joint transmetteur de pression où vient se loger l'échantillon proprement dit. Ce dernier est de l'ordre du mm^3 selon les enclumes et les joints utilisés. Le système enclume/joint doit notamment permettre une pression la plus homogène possible en minimisant la contrainte uni-axiale et minimiser le fluage du joint afin de conserver tout au long de l'expérience un accès pour le faisceau de rayons X [Le Godec, 1999]. Ces enclumes sont constituées d'un noyau en carbure de tungstène (CW) fretté dans un acier durci (819 Aubert et Duval) avec une contrainte radiale de 1 GPa pour accroître leur résistance nominale à la pression. Elles ont une géométrie à fond plat afin de minimiser les volumes morts présents avant la compression. Deux enclumes de tailles différentes adaptées aux joints de 7 mm et à ceux de 10 mm ont été utilisées durant les expériences. Une rainure est réalisée sur la partie supérieure de l'enclume afin d'accueillir le thermocouple et sa gaine de protection. Avec cette configuration,

la presse Paris-Edimbourg V3 permet d'atteindre des pressions de 6 GPa pour des joints de 10 mm et de 8 GPa des joints de 7 mm.

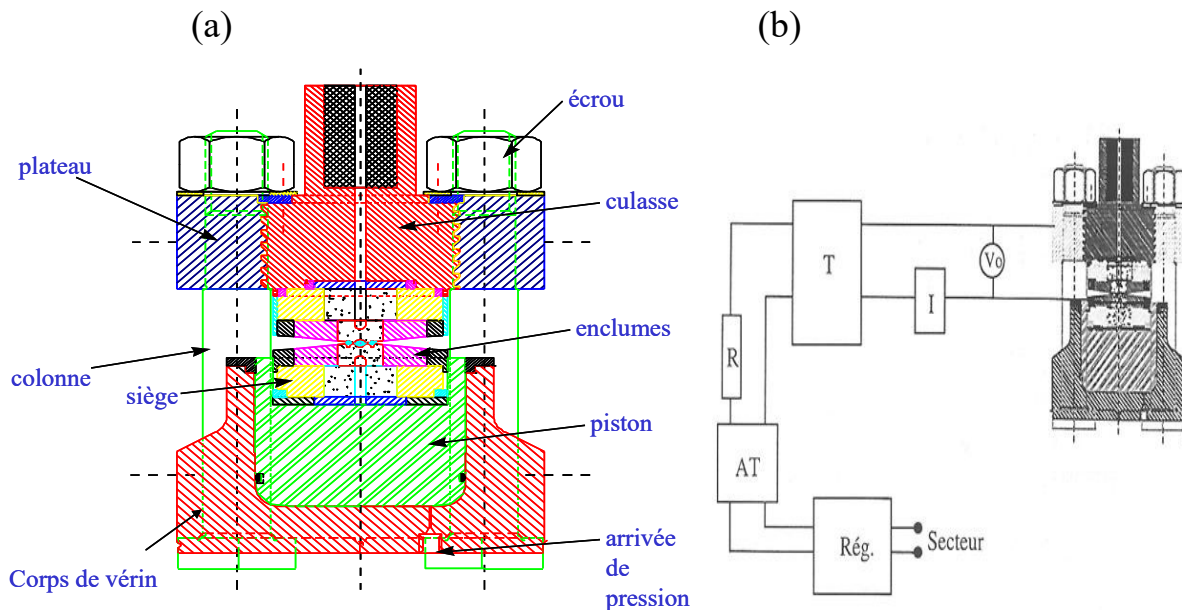


Figure 17. (a) Vue en coupe de la presse Paris-Edimbourg V3, (b) Schéma électrique permettant de chauffer les échantillons sous pression.

Il s'est avéré nécessaire de refroidir les enclumes : en effet à hautes températures celles-ci se fragilisent car la résistance à la compression du carbure de Tungstène diminue fortement avec T . De plus, le liquide hydraulique s'échauffe lui aussi augmentant la pression du fluide qui élève la pression sur l'échantillon, ce qui conduit à une dérive dans le temps de la pression. Le problème a donc été résolu par un dispositif de refroidissement « par serrage » de circulation d'eau dans une gorge frettée où l'eau en circulation est isolée des enclumes primaires par une paroi interne.

Un circuit électrique entre la presse et l'enclume inférieure permet de faire passer un courant dans le joint à travers les enclumes. Pour ce faire, l'enclume inférieure est isolée du reste de la presse à l'aide d'une feuille de papier ou de mica (isolant électrique) disposée entre le siège et l'enclume. Une amenée de courant est reliée à cette enclume et une différence de potentiel est appliquée via un générateur 0-15V entre les deux enclumes. A l'intérieur du joint, des

dispositifs de four interne (Cf. plus loin) permettent ainsi par effet Joule de chauffer l'échantillon.

II.2.1.2 Assemblages HP/HT

La construction de la cellule est assez complexe (Figure 18). Elle se compose d'un joint de téflon (ou de PEEK) (12), un joint de pyrophyllite (5), deux contacts en acier inoxydable (3), deux disques de céramiques isolantes MACOR (4), deux disques de molybdène (8), deux disques et un four en graphite (1 et 2), deux disques et un cylindre de BN (6 et 9) qui contient l'échantillon à étudier (7). Dans notre cas, nous n'avons pas utilisé de thermocouple (éléments 10 et 11 absents) dans les expériences de synthèse, cette configuration avec thermocouple ayant été employée pour les calibrations en température.

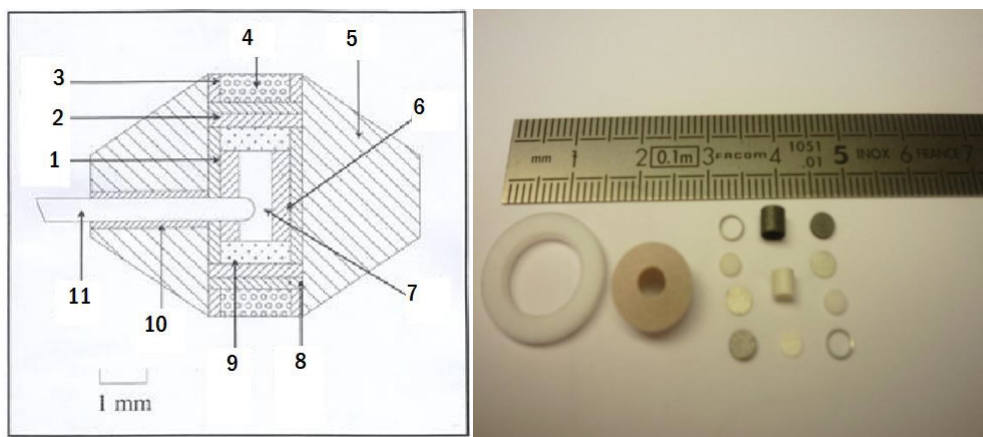


Figure 18. (a) Schéma du montage classique de la cellule introduite dans la presse Paris-Edimbourg. Eléments constituant la cellule 1- four de graphite ; 2- disque de graphite ; 3- électrode en acier inox ; 4- disque de céramique MACOR ; 5- joint de Pyrophyllite ; 6- capsule en h-BN ; 7- échantillon ; 8- disque de molybdène ; 9- disque de h-BN ; 10- tube d'acier ; 11- thermocouple ; (b) Photo des éléments constituant la cellule.

Anneau en téflon Nous avons placé un anneau en téflon autour des joints de pyrophyllite pour éviter la dispersion des éléments et les problèmes d'explosion. En effet, le téflon présente une grande élasticité ce qui permet de maintenir la pyrophyllite et d'atteindre une pression plus importante. L'anneau peut parfois être en PEEK.

Joint de pyrophyllite Les matériaux utilisés pour la réalisation des joints doivent avoir un comportement plastique sous pression et le cas échéant à haute température pour transmettre la pression dans de bonnes conditions hydrostatiques à l'échantillon ; les joints doivent être isolants électriques puisque les enclumes en carbure de tungstène (WC) conduisent le courant pour le chauffage interne. Le milieu de compression ne doit pas être réactif aux conditions de pression et de température recherchées, ni avec les enclumes en carbure de tungstène, ni avec les autres constituants de l'assemblage. Pour cela on utilise la pyrophyllite qui est un minéral assez commun. C'est un silicate d'aluminium hydraté, de feuillets de forme $\text{Al}_2(\text{Si}_4\text{O}_{10})(\text{OH})_2$, ne contenant pas de molécules d'eau supplémentaires entre les feuillets. La forme du joint (forme biconique) est optimisée pour avoir une contrainte qui s'approche le plus possible d'une pression hydrostatique.

Anneaux d'acier et disque de céramique. Les deux anneaux d'acier inoxydable sont des contacts électriques, dans lesquels vient se loger la céramique MACOR pour l'isolation thermique. Avec ce montage, les pertes de chaleur sont limitées et la haute température est confinée au niveau de l'échantillon.

Disques de molybdène. Le molybdène, est utilisé comme élément conducteur pour transmettre le courant des enclumes et des contacts en acier inoxydable vers le four en graphite.

Rondelles et four en graphite. Le four se compose d'un cylindre en graphite fermé par deux rondelles également en graphite. La montée en température dans l'échantillon est réalisée à l'aide du passage contrôlé d'un courant électrique dans ce four, par simple effet Joule.

Le creuset en BN (nitrure de bore). Le creuset d'un volume de $22,4 \text{ mm}^3$ est réalisé en nitrure de bore (hexagonal). Au niveau métrologie, pour estimer la valeur de pression, on utilise les courbes de calibration (obtenues précédemment en expériences *in situ* en source neutronique ou synchrotron à l'aide de

l'équation d'état de hBN et de NaCl ou Si) pour nos joints de 10 ou 7 mm en pyrophyllite (**Figure 19**) qui ont été confirmées dans nos expériences ultérieures.

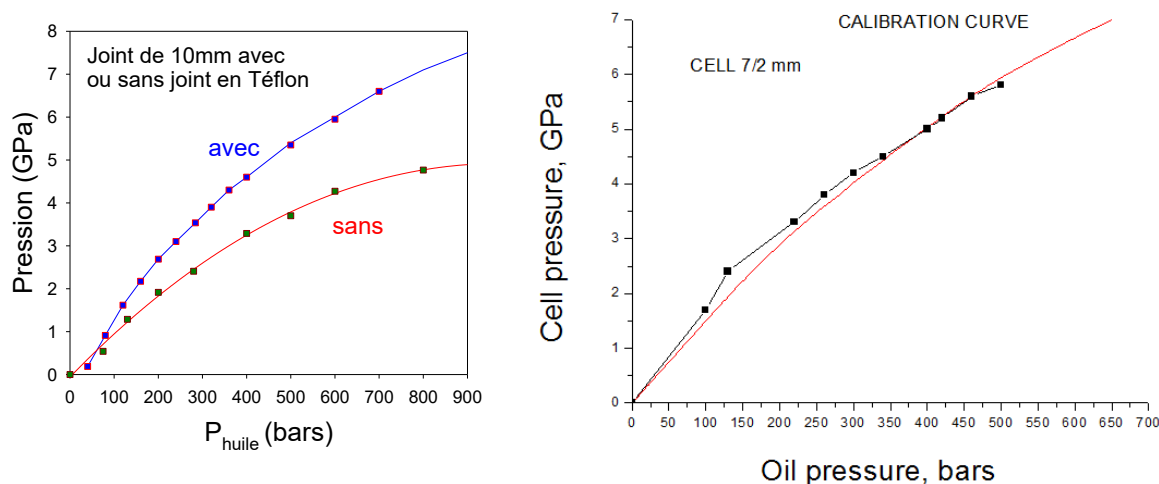


Figure 19. Courbes d'étalonnage de la pression dans la cellule en fonction de la pression de la presse hydraulique (a) pour le joint de 10 mm de l'assemblage PE (Paris-Edimbourg) dit 10/3,5 à enclumes opposées ; (b) de l'assemblage PE 7/2 déterminées à l'aide de l'équation d'état de h-BN et de NaCl (Mesures in situ cyclotron).

L'assemblage 10/3.5 permet d'aller jusqu'à 6 GPa, tandis que pour effectuer la synthèse sous pressions supérieures, l'assemblage 7/2 mm est plus approprié, mais cette géométrie réduit considérablement la taille de l'échantillon. Pour ce dernier assemblage (important pour la synthèse de NaSi_6) un four en tantale a été préféré au graphite, ce qui nous a permis d'augmenter le volume réactionnel de 100%. Pour cela on utilise une fine feuille de tantale utilisée comme four (**Figure 20**). La cellule est donc composée d'un joint en pyrophyllite cuite, d'une feuille de tantale insérée dans le joint sous la forme d'un cylindre et contenant l'échantillon entouré des pastilles de BN puis de pistons d'alumine – qui est une céramique Al_2O_3 obtenue par frittage - de chaque côté. La feuille est légèrement plus grande en longueur que le joint pour pouvoir refermer le four et assurer un meilleur contact avec les enclumes. Le

joint est entouré d'une rondelle en téflon afin que ce dernier ne s'extrude pas trop sous pression et garde plus ou moins sa forme initiale.

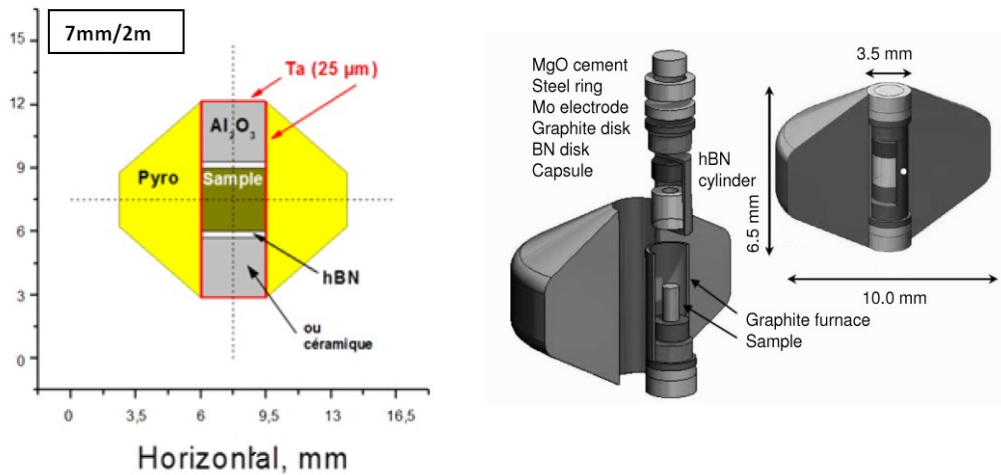


Figure 20. (a) Vue en coupe de l'assemblage PE 7/2 avec un four en Tantale, (b) Assemblage typique 10/3,5 de la presse PE [Ce travail].

II.2.1.3 Protocole typique de synthèse

Les synthèses HP *ex situ* dans la presse Paris-Édimbourg (géométrie « enclumes opposées ») ont été effectuées par le chauffage programmé ou manuel du volume réactionnel à une pression de synthèse donnée.

L'échantillon est placé dans une capsule ou directement dans le four (hBN, Ta ou graphite). La compression et la décompression sont effectuées pendant 2 et 4 h, respectivement, et un temps de chauffage (une fois la pression atteinte) total se déroule entre 10 minutes et 3 heures. Les profils typiques de schéma d'expériences en pression et température sont ainsi présentés sur la [Figure 21](#).

Le joint ayant subi une pression importante lors de la synthèse, il est impossible d'en extraire l'échantillon simplement. On casse donc le joint à la pince coupante soigneusement, puis l'on observe le contenu sous lampe binoculaire. A l'aide d'une pince et d'un scalpel et après avoir identifié l'échantillon parmi l'alumine, on décolle le four et la rondelle de graphite de l'échantillon et l'on gratte légèrement les surfaces sur lesquelles pourraient

subsister du hBN. Il est courant d'observer l'hydrolyse due à un excès de sodium à la loupe. Le sodium est enfermé dans une cage de silicium et il est donc possible de laisser l'échantillon à l'air libre.

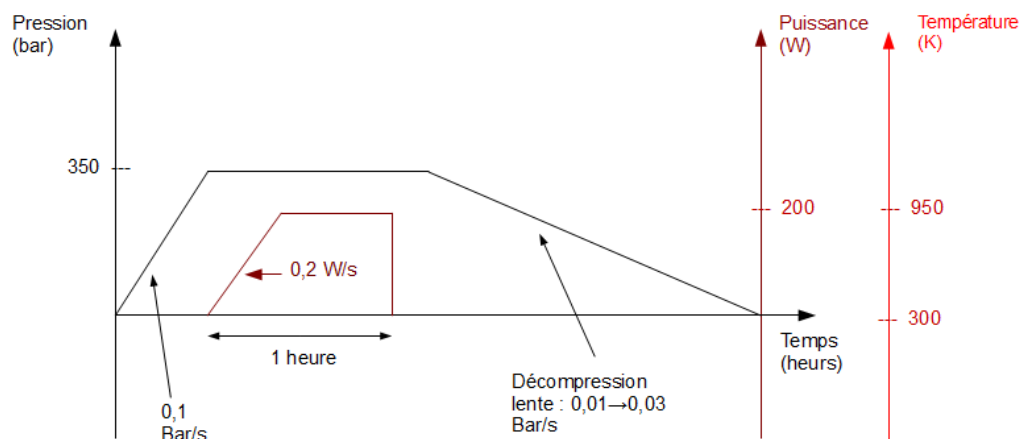


Figure 21. Profils typiques de compression/décompression et de chauffage pour les synthèses des clathrates sI et sII.

II.2.2. Presse multi-enclumes

La presse multi-enclumes (**Photo 2**) est un développement technique des 30 dernières années, qui permet la synthèse d'échantillons sous pression jusqu'à 25 GPa (ou typiquement 20 GPa et 1800°C) [Huppertz, 2004], ouvrant ainsi un vaste et riche domaine pour la synthèse de nouveaux matériaux en chimie de l'état solide.

Les expériences multi-enclumes sous haute pression et haute température sont en effet une méthode particulièrement polyvalente en chimie de l'état solide. Par rapport aux techniques à haute pression standard, la plage de pression accessible est ici nettement élargie, ouvrant donc de nouvelles possibilités de compositions et de propriétés structurales. En comparaison avec la cellule à enclume de diamant chauffée par laser, les pressions maximales réalisables dans les dispositifs multi-enclumes sont certes relativement faibles, mais les volumes d'échantillon sont nettement plus grands (quelques microns cubes pour les cellules à enclumes de diamant à quelques mm³ pour les presses multi-

enclumes). Cela rend cette technique appropriée pour la synthèse de quantités appréciables de matières métastables (dont l'exemple archétypal est le diamant), et qui peuvent être ensuite étudiées dans des conditions ambiantes avec la plupart des méthodes d'analyses. En outre, contrairement à la cellule à enclumes de diamant, la pression et la température peuvent être maintenues stables en presse multi-enclumes pendant une longue période de temps (plusieurs heures, voire plusieurs jours), ce qui est particulièrement important pour les réactions chimiques à l'état solide.

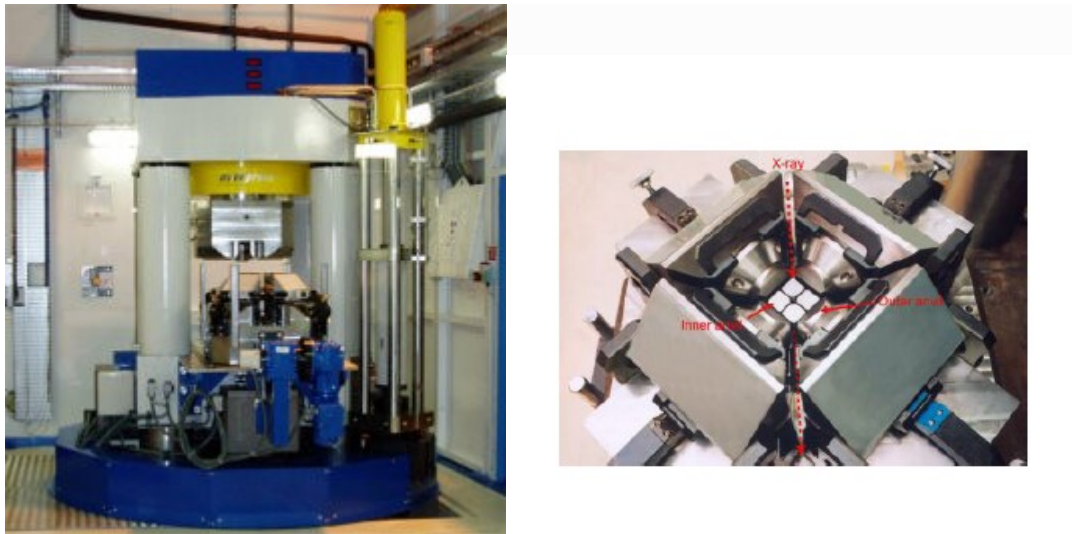


Photo 2. (a) Presse multi-enclumes à l'ESRF, ligne de lumière ID06-LVP, (b) Module DIA utilisé avec la presse multi-enclumes pour les études *in situ* à l'aide du rayonnement synchrotron.

Traditionnellement, on distingue le *module Kawai*, à deux étages, dans lequel l'assemblage - milieu de confinement, four, thermocouple et échantillon placés dans un octaèdre - est comprimé entre 8 enclumes cubiques selon l'axe 111 en carbure de Tungstène (WC), du *module DIA* [Wang, 2003], à un ou 2 étages, où l'assemblage cubique (en position 100) est comprimé entre 6 enclumes de WC, avec éventuellement huit cubes en carbure de tungstène qui transmettent la pression sur un échantillon dans un joint octaédrique (Photo 3 et Figure 22).

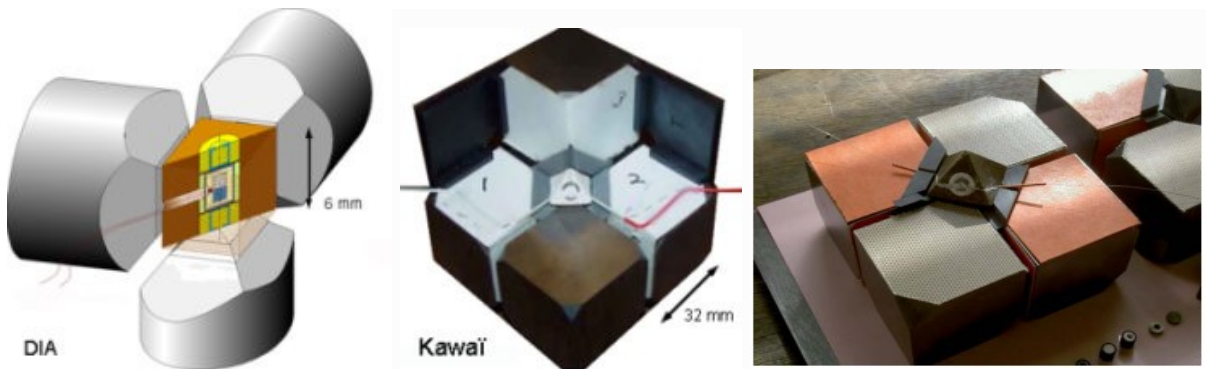


Photo 3. Vue d'un assemblage prêt à être introduit dans la presse. Échantillon au cœur de l'octaèdre, à l'intérieur d'un four fil de thermocouple.

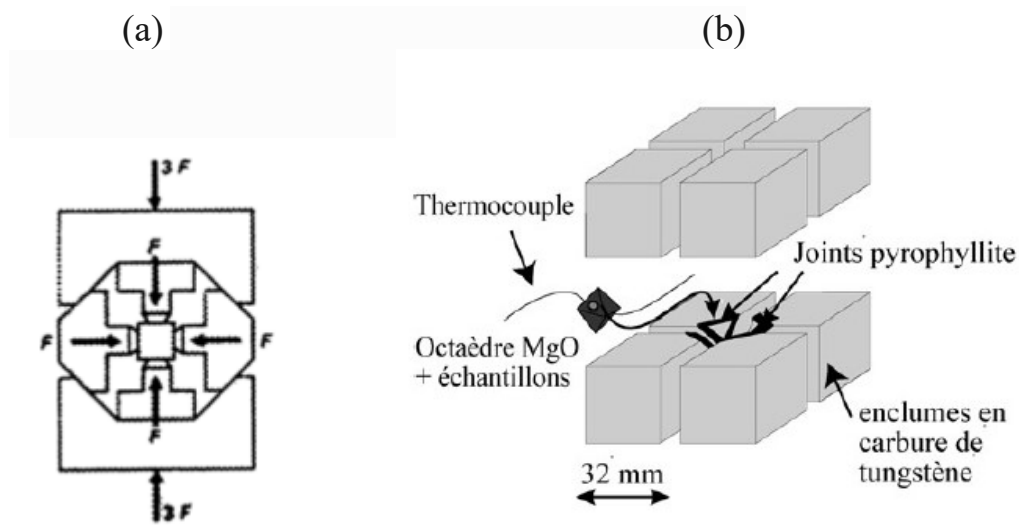


Figure 22. (a) Répartition des forces sur les enclumes de la presse multi-enclumes, (b) Schéma illustrant l'assemblage mis dans les enclumes secondaires de la presse multi-enclumes.

Dans le système DIA que nous avons utilisé à l'ESRF, six enclumes compriment simultanément les six faces d'un ensemble cubique de 8 cubes (**Photo 3 et Figure 22**) tronqués pour délimiter un espace octaédrique où vient se placer le joint et l'échantillon. La pression est générée par une presse uniaxiale d'une capacité de plusieurs centaines de tonnes. La pression est appliquée directement sur les deux enclumes placées dans l'axe de la presse et transmise mécaniquement aux quatre enclumes latérales. Plus la taille des troncatures des cubes est faible plus la pression générée est élevée. Le principal avantage vient de la possibilité géométrique de laisser entre deux enclumes opposées un plan avec une ouverture d'un angle suffisant pour laisser passer un faisceau de

rayons-X et réaliser ainsi des observations *in situ* à travers des échantillons comprimés (Chapitre II.3.3).

II.3. Diffraction des Rayons X

II.3.1 Principe

La diffraction des rayons X est un outil très performant pour déterminer la structure des phases cristallines. Dans nos expériences de laboratoire, un diffractomètre à poudre dans une géométrie Bragg-Brentano (θ - 2θ) et un détecteur à semi-conducteur (Figure 23) ont été utilisés.

Beaucoup de solides ont un caractère cristallin. L'état cristallin est caractérisé par une structure triplement périodique avec les trois vecteurs de base a_1 , a_2 , a_3 (ou a , b , c) de telle façon que tout point du cristal peut être atteint par une combinaison linéaire d'un nombre entier des vecteurs de base.

Lors d'une diffusion élastique l'énergie du photon est conservée, la fréquence reste inchangée. Dans le cas d'un cristal la condition d'interférences constructives pour obtenir la diffraction d'un faisceau de photons s'exprime simplement par la loi de Bragg : $2d_{hkl} \sin \theta = n * \lambda$

Où d_{hkl} est la distance entre plans réticulaires, θ l'angle d'incidence et λ la longueur d'onde du rayonnement utilisé.

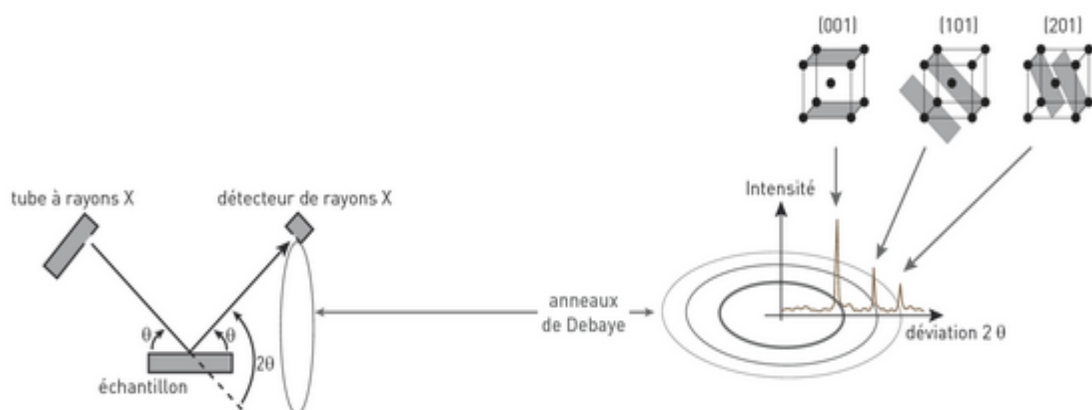


Figure 23. Représentation schématique de la géométrie de diffraction dite Bragg-Brentano.

Une première constatation est que seuls deux paramètres expérimentaux sont variables : λ (donc l'énergie E) et θ . Pour explorer l'espace des plans diffractant d_{hkl} il est donc possible de réaliser de la diffraction X en dispersion d'énergie (E variable) et de la diffraction X en dispersion angulaire (θ variable).

La diffraction en dispersion angulaire consiste à utiliser un faisceau monochromatique de longueur λ_0 . L'exploration de l'espace réciproque est alors réalisée par l'exploration des angles de diffraction. La mesure se fait par une plaque image située à une distance D de l'échantillon et dans un plan perpendiculaire au faisceau. Le spectre obtenu est un spectre de poudres, il est formé de cercles appelés anneaux de Debye-Scherrer ([Figure 23](#)).

II.3.2 Mesures *ex situ*

Au cours de cette thèse, Nous avons travaillé avec deux des cinq diffractomètres disponibles à l'IMPMC, les échantillons récupérés ont été analysés par un système de diffraction conventionnelle des rayons X. Les diffractomètres à poudre X'Pert PRO PANalytical dans la géométrie de Bragg-Brentano ont été utilisés. Les rayonnements Cu K α et Co K α ont été employés. Les goniomètres ont été alignés en utilisant du silicium de haute pureté ($a = 5,431066 \text{ \AA}$) et l'échantillon standard de LaB $_6$ ($a = 4,15695 \text{ \AA}$). Les paramètres de maille et les structures ont été dérivés par analyse à l'aide du programme Powder Cell [[Kraus, 1996](#)].

La [Photo 4a](#) montre le diffractomètre utilisé au cours de cette thèse : à gauche, l'anode avec ses tuyaux de refroidissement et le câble THT (très haute tension) et à droite, le détecteur électronique. Il est précédé par un monochromateur. De ce fait, l'axe du détecteur est décalé de la direction initiale du faisceau diffracté. L'échantillon est placé sur un disque horizontal ([Photo 4b](#)). Ce disque est fixe. Lors du balayage en θ , on fait tourner d'un même angle les supports de l'anticathode et du détecteur pour que le détecteur puisse détecter les rayons diffractés quand la condition de Bragg est satisfaite.

Le diffractomètre « XCALIBUR » Oxford Anode tournante Rigaku MM07 HF (Photo 4c) [Benito, 2015] est celui que nous avons utilisé après la synthèse en presse PE puisqu'avec un faisceau de petite taille ($<100\mu\text{m}$), il rendait possible l'analyse de petits cristaux (l'extraction de l'échantillon en cassant le joint puis en séparant les différents composés à l'intérieur du four nous empêchant parfois d'obtenir un cristal en un seul morceau).

Le rayonnement X est généré par un tube à rayon X : une forte tension électrique est appliquée entre une cathode et une anode (de l'ordre de la centaine de keV), l'interaction entre les électrons et la cible va produire des rayons X par deux phénomènes physiques :

- Les électrons vont être freinés par les atomes de la cible et engendrent un rayonnement en partie dans la gamme des RX (Bremsstrahlung)
- L'excitation des atomes de la surface de l'anode va provoquer de la fluorescence X (désexcitation par émission d'un photon X)

Afin de ne pas trop échauffer l'anode par le bombardement d'électrons (la majeure partie de l'énergie est perdue par effet Joule), on utilise un système de refroidissement couplé à l'utilisation d'anode tournante qui va permettre d'accéder à une intensité de rayonnement supérieure (Photo 4d).

L'anode du Rigaku émet un rayonnement de 17,5 keV (Molybdène) tandis que pour le diffractomètre Panalytical X'Pert Pro MPD, est une anode de cuivre, correspondant à une énergie de 8,1 keV.

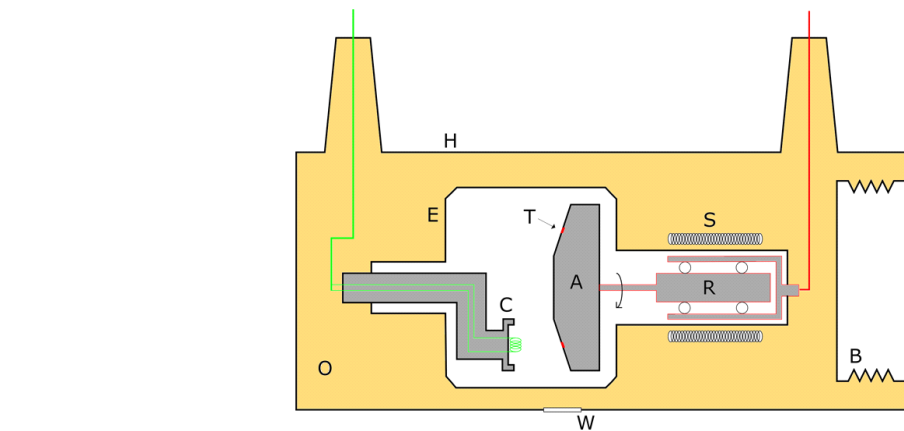
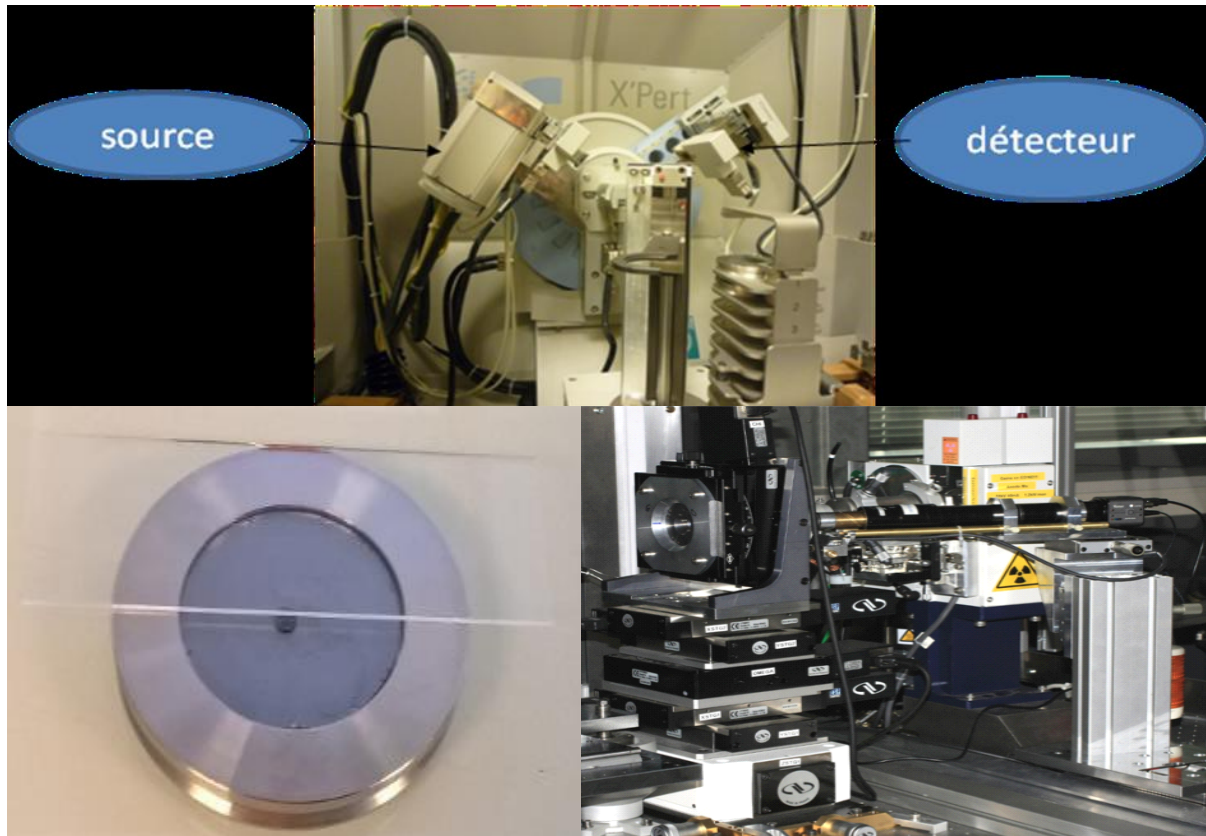


Photo 4. (a) Diffractomètre de poudre PANALYTICAL (X'Pert Pro MPD), (b) Porte échantillon pour mesure DRX conventionnelle des expériences sous HPHT (trou ~2 mm de diamètre), (c) Diffractomètre Rigaku (Micro Max-007) (d) tube de rayons X : rotor (R), anode (A) cibles (T) cathode (C), enceinte (O) entourée d'un milieu diélectrique froidi [IMPMC].

Nos échantillons récupérés ont été analysés par le spectromètre Raman (Photo 5) à température ambiante en utilisant un système avec deux sources de lumière sont 2 lasers Argon à la longueur d'onde d'excitation de λ_0 ($\lambda_0 = 514,5$

nm ou 488 nm), et un laser Ti: Sapphire (accordable). La lumière diffusée a été enregistrée avec un détecteur CCD [[Santoro, 2014](#)] refroidi par l'effet Peltier

Des mesures Raman avec excitation dans le vert ont été effectuées à l'aide d'un spectromètre micro-Raman (Jobin-Yvon Horiba HR460) avec un monochromateur simple est utilisé pour les expériences Une grande brillance et des mesures très basse fréquence en dessous de 10 cm^{-1} (mode soustractif).

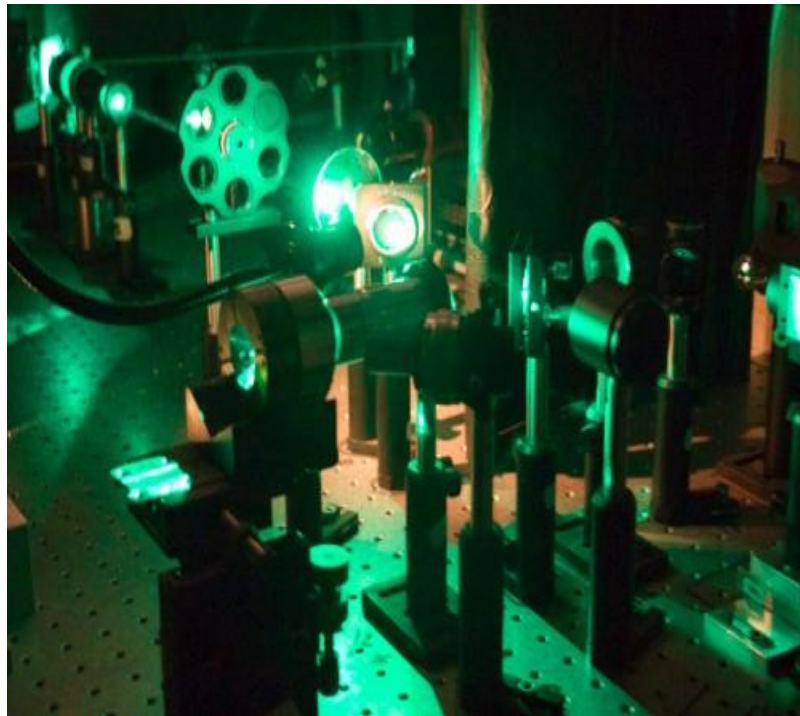


Photo 5. Spectromètre Raman à un simple monochromateur (HR460) [IMPMC].

II.3.3 Mesures *in situ* avec rayonnement synchrotron

La technique multi-enclumes sur la ligne ID06 de l'ESRF nous a permis à l'aide de la diffraction de rayonnement synchrotron de déterminer précisément les conditions p - T des transformations de phases dans le système Na-Si. Le schéma de mesures est présenté sur la [Figure 24](#).

Nos expériences *in situ* dans une presse PE ont été effectuées sur la ligne de lumière PSICHE du synchrotron SOLEIL. La **Figure 25** montre une séquence typique des diffractogrammes X [Jouini, 2016]. Dans le cas de l'échantillon de Si pur (à 3.5 GPa) on observe l'élargissement des réflexions de Si-I au cours de la compression à température ambiante (lié à l'apparition des contraintes), puis, avec l'augmentation de la température on observe que les réflexions redeviennent étroites (les contraintes diminuent) et se déplacent vers les d -spacings plus élevés (phénomène lié à la dilatation thermique). Sous une pression de 3.5 GPa le silicium fond à une puissance de ~ 350 W (apparition d'une bande large de la phase fondue, spectre du haut sur la **Figure 25**). La courbe de fusion du silicium [Kubo, 2008] à cette pression donne la température de 1450 K, ce qui est proche des estimations précédentes effectuées à l'aide d'un thermocouple, confirmant nos courbes d'étalonnage pour cette géométrie.

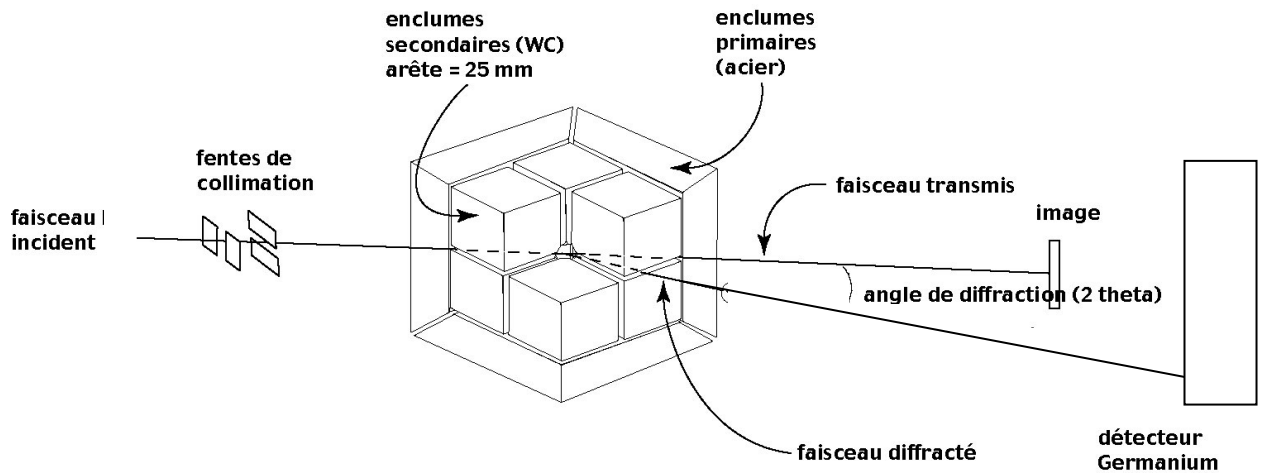


Figure 24. Schéma du montage des mesures *in situ* par diffraction de rayonnement synchrotron en dispersion d'énergie en presse multi-enclumes dans la géométrie DIA (100).

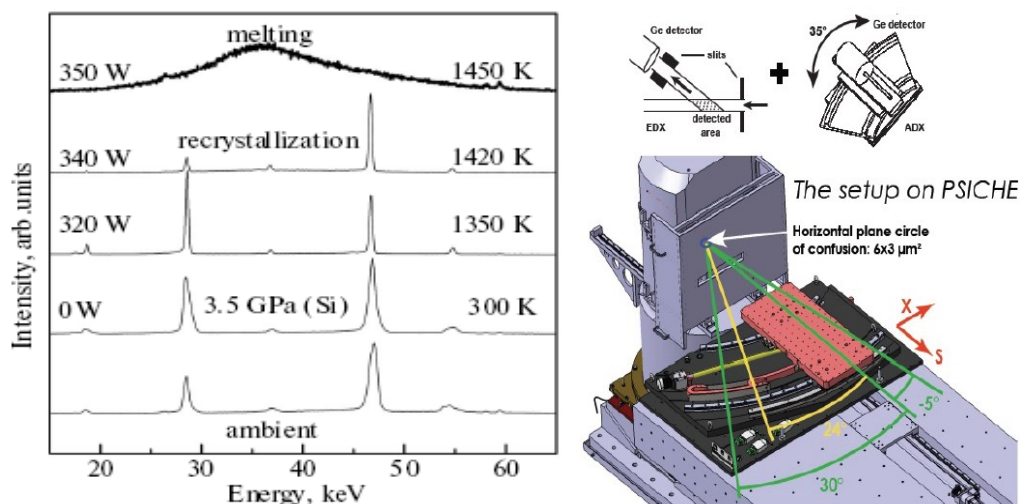
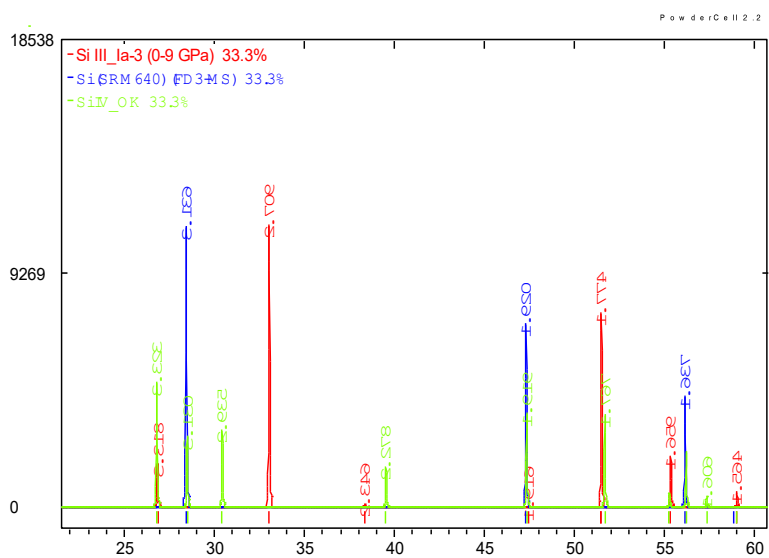


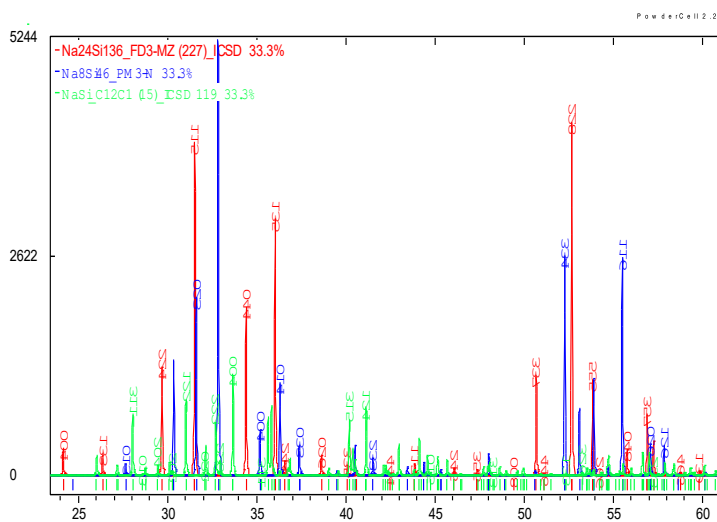
Figure 25. (a) Diffractogrammes X en montée de température à 3,5 GPa, assemblage PE (10/3,5 ; four graphite). (b) Système CAESAR, mesures en dispersion d'angle et en dispersion d'énergie (ligne de lumière PSICHE du synchrotron SOLEIL).

II.3.4 DRX sur poudre des phases du système Na-Si.

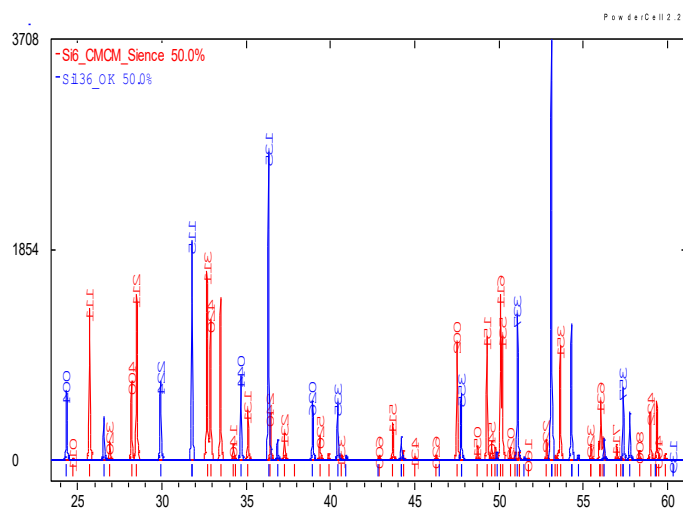
La diffraction des rayons X est une méthode de choix pour reconnaître les structures cristallines présentes dans les échantillons récupérés après la synthèse sous HP/HT dans le système Na-Si. Seules les phases de Na_4Si_4 ne peuvent pas être facilement reconnues par cette méthode. La **Figure 26** montre les spectres DRX des allotropes denses de Si (*a*), des composés connus Na-Si (*b*) et des allotropes de type clathrates (*c*).



(a)



(b)



(c)

Figure 26. Simulations des diffractogrammes X de :
 (a) Mélange d'allotropes de Si [Si-I, Si-III, Si-IV] : (b) Mélange de clathrates Na-Si [s-I, s-II, NaSi] (c) Mélange d'allotropes Si₆ et Si₁₃₆

II.4 Spectroscopie RAMAN

II.4.1 Principe

En spectroscopie Raman, l'analyse se fait par excitation du matériau. Le principe repose sur l'interaction lumière matière et résulte des vibrations moléculaires et cristallines au niveau des phonons.

L'effet Raman est basé sur la diffusion inélastique de la lumière. Ces interactions (rayonnement/matière) ne sont possibles que si le matériau est composé de molécules, par la présence de liaisons covalentes. Le spectre de diffusion d'un matériau (graphe portant l'intensité diffusée en fonction de la longueur d'onde) soumis à une radiation monochromatique est constitué de plusieurs parties (**Figure 27**) :

- une composante spectrale intense de même fréquence que l'onde incidente. C'est la diffusion Rayleigh dont l'énergie $h\nu$ ($\nu = 1/\lambda$) est égale à celle de la radiation excitatrice $h\nu_{\text{diff}} = h\nu$. Elle représente la diffusion très largement majoritaire (diffusion élastique donc sans transfert d'énergie) ;
- des composantes à des fréquences différentes de celle de la radiation incidente sont aussi présentes (diffusion inélastique donc avec transfert d'énergie). Ces composantes présentent des signaux beaucoup moins intenses et constituent la diffusion Raman. L'énergie diffusée a été modifiée par des interactions avec les niveaux vibrationnels moléculaires. Les photons diffusés peuvent avoir gagné ou perdu de l'énergie : $h\nu_{\text{diff}} = h\nu - h\nu_f$ (diffusion Raman Stokes) et $h\nu_{\text{diff}} = h\nu + h\nu_f$ (diffusion Raman anti-Stokes).

La spectroscopie Raman, basée sur des échanges d'énergie entre une radiation monochromatique et un système, donne une empreinte digitale donc caractéristique de ce matériau.

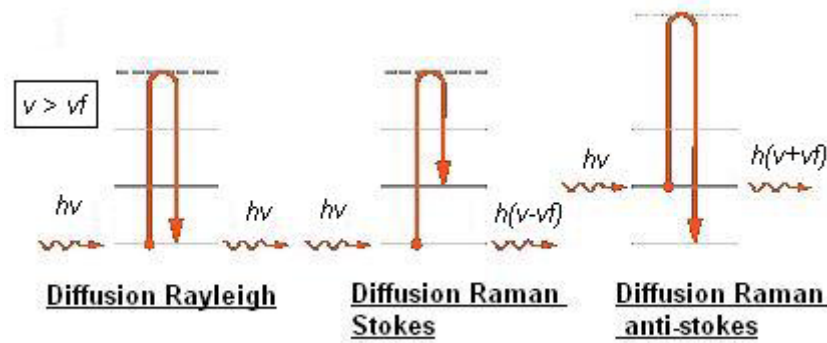


Figure 27. Interaction matière rayonnement : diffusion élastique et diffusion inélastique.

II.4.2 Spectres Raman des phases Na-Si

La spectroscopie Raman est une méthode efficace pour identifier les structures cristallines dans les échantillons obtenus sous HP/HT à partir des mélanges Na-Si. Seuls les composés clathrates de type II ne peuvent pas être identifiés par cette méthode car un nombre important de bandes actives en Raman ne peuvent pas être résolues par les spectromètres conventionnels. Nous donnons les spectres Raman (Figure 28) de certaines phases du système Na-Si.

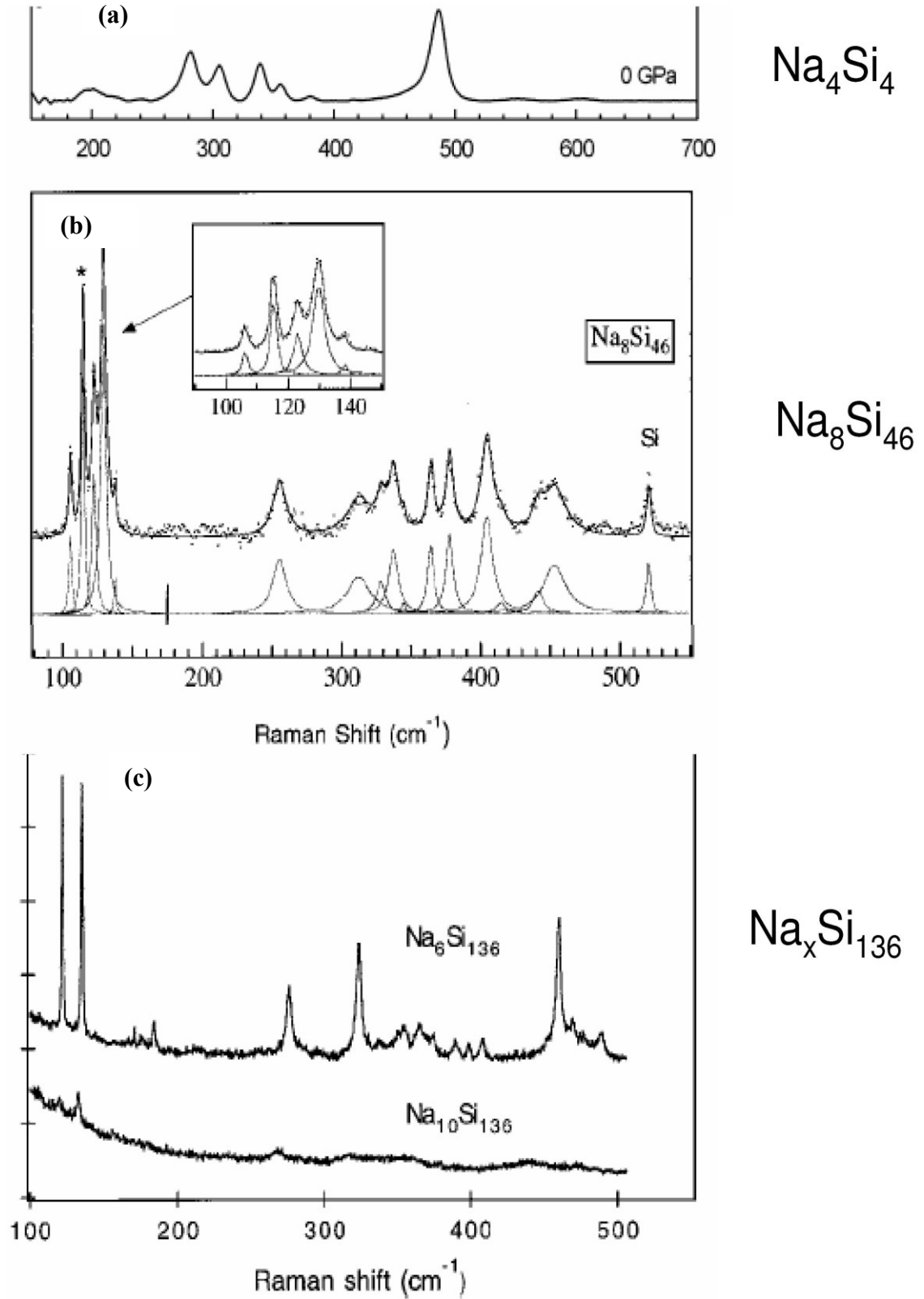


Figure 28. Spectres Raman des allotropes du Si et des clathrates I et II connus, (a) [Cabrera, 2009], (b) [Fang, 1998], (c) [Guyot, 1998].

II.5. Mesures électriques *in situ*

Les mesures de résistance électrique d'échantillon au cours de transformations nous ont permis d'observer les conditions expérimentales (puissance/température à pression donnée) des transformations de phase pour construire le diagramme de phase Na-Si, ainsi que la fusion de Si et sa réaction avec le four (dans le cas de tantale) pour construire les courbes de calibration « *Puissance-Température* » sous haute pression de nos assemblages.

La même expérience précédemment évoquée pour un échantillon de Si pur est refaite mais sans mettre le nitrure de bore dans l'assemblage. Les mesures de résistance ont montré que le silicium fond à 350 Watts (une nouvelle fois) sous 3,5 GPa (**Figure 29**). L'évolution de la résistance de l'échantillon en fonction de la puissance imposée indique la température de fusion.

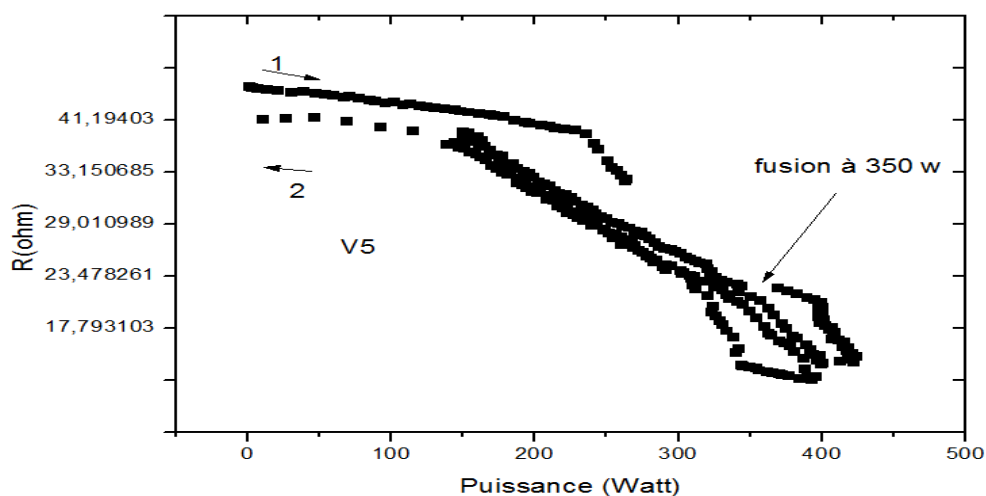


Figure 29. Suivi de la fusion de Si par mesures électriques ($R = f(\text{puissance})$) dans un four à graphite.

En effet, il est possible de mesurer *in situ* la résistance à l'intérieur du four en tantale lorsque le courant passe et que la cellule sous pression est chauffée. C'est l'un des procédés expérimentaux peu courants que nous avons pu exploiter durant cette thèse. En effet, le mélange initial étant semi-conducteur ($\text{Na}_4\text{Si}_4 + \text{Si}$) et le NaSi_6 résultant de la synthèse à haute température et haute pression

étant métallique, une baisse de la résistance indique le début de la transition de phase entre ces deux composés (**Figure 30**).

L'allure de la courbe de résistance en fonction du temps (chauffage linéaire jusqu'à 1200 s [120 W ; 0,1 W.s⁻¹] maintenu constant jusqu'à 3000 s) est caractéristique pour toutes les synthèses effectuées compte tenu du fait que la puissance $\sim$ température.

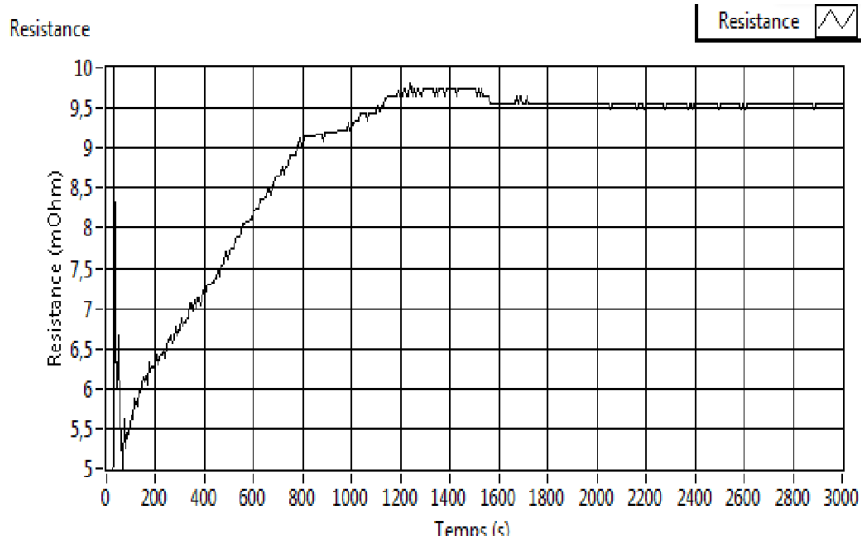


Figure 30. Suivi de la réaction entre Na₄Si₄ et Si sous HP/HT in situ par des mesures électriques

L'établissement des courbes de calibration en température grâce au Si, puis l'enrichissement du diagramme p - T de NaSi₆ avec les points expérimentaux ont été établis par cette technique (**Figure 59**).

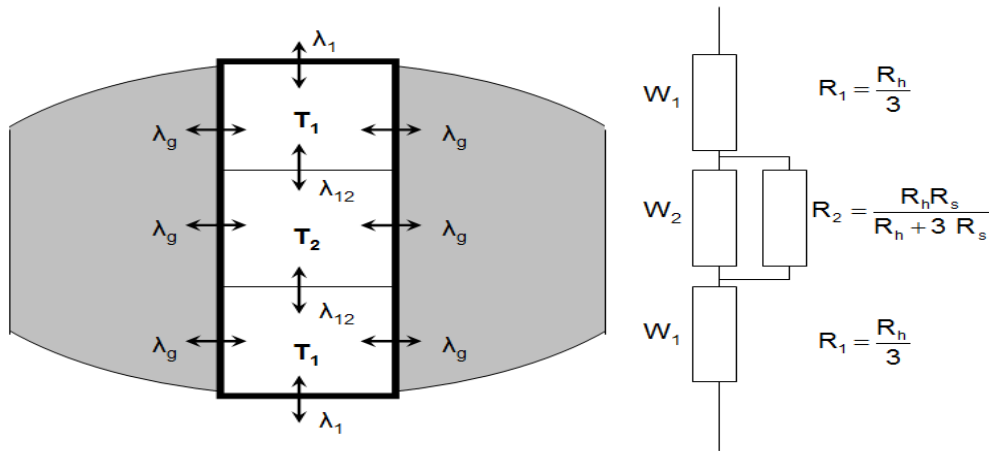


Figure 59. Montage expérimental pour l'établissement des courbes de calibration température-pression

Pour savoir à quelle température correspondait une puissance donnée, il a fallu construire préalablement une courbe de calibration. Pour ce faire, nous avons commencé par étudier la transition (fusion) du silicium diamant (phase semi-conductrice) en silicium liquide (phase métallique). À l'aide d'une courbe de calibration indiquant la pression à l'intérieur de la cellule en fonction de la pression primaire imposée sur le piston, et en s'appuyant sur le diagramme de phase du silicium donnant la température de fusion en fonction de la pression [Kubo, 2008] nous connaissons les températures de transition pour les différentes pressions imposées. On peut alors relier pour chaque pression la température de fusion et la puissance observée lors de la transition.

D'abord nous avons utilisé la courbe de calibration pour la cellule 7/2 mm, pour convertir la pression primaire d'huile (bars) à la pression à l'intérieur de la cellule (GPa).

Ensuite, la température de réaction du tantale et de fusion du silicium a été définie pour la valeur de pression donnée, à partir d'un graphe dans le domaine d'utilisation de la capsule en tantale [Kurakevych, 2013] et le diagramme de phases du silicium [Kubo, 2008] (Figure 31).

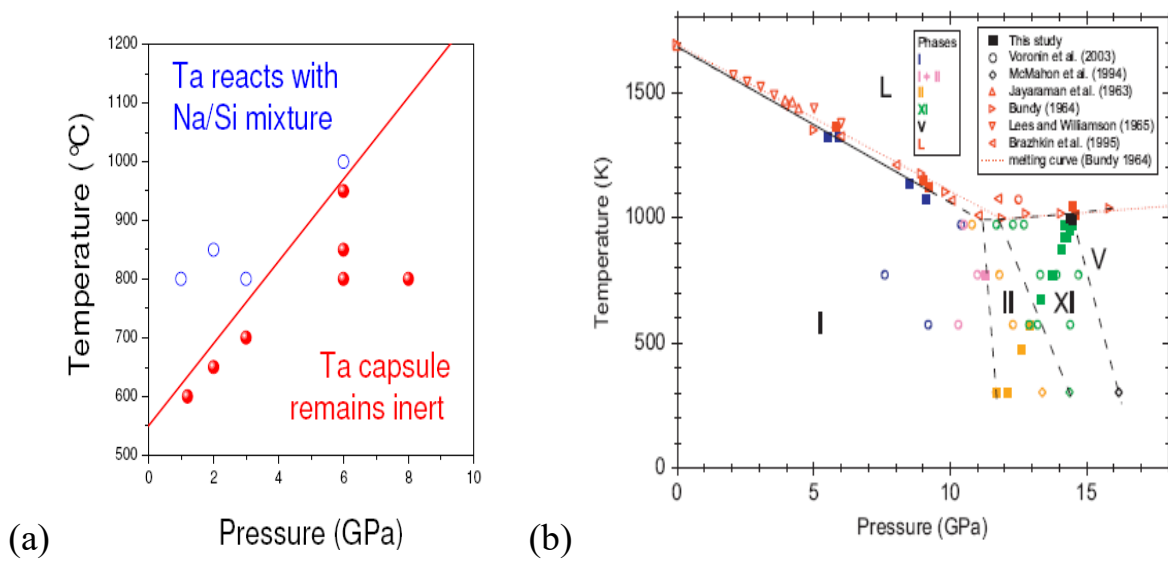


Figure 31. (a) Diagramme p-T de réactivité du Ta avec le mélange Na/ Si, (b) Diagramme de phases de Si sous pressions 0-18 GPa [Kubo, 2008].

En dessous de la courbe p-T, le Ta reste inerte vis-à-vis du mélange Na/Si. Au dessus de cette courbe, le Ta réagit avec le mélange Na/Si.

La réaction du silicium avec le tantale a été observée dans des expériences avec des échantillons (Figure 32 a; flèche 1). La transition du silicium à la phase liquide (métallique) a été observée pendant l'expérience (Figure 32 b, flèche 2).

Conformément à la liste des valeurs attendues pour la température et des valeurs expérimentales observée de la puissance, on a ainsi pu construire une courbe de calibration (Puissance injectée, Température) représentée sur la Figure 33.

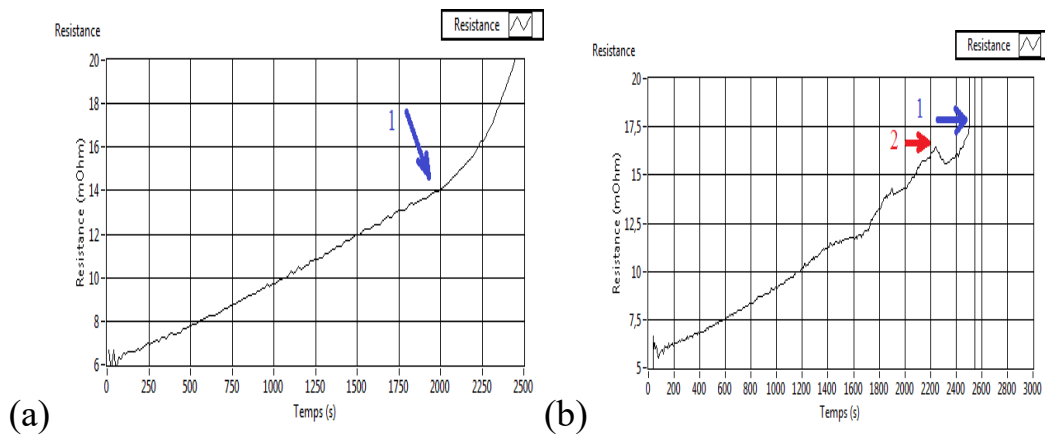


Figure 32. Evolution dans le temps de la résistance lors du chauffage linéaire de silicium à deux pressions différentes : (a) réaction Ta et Si avant fusion, (b) réaction après fusion.

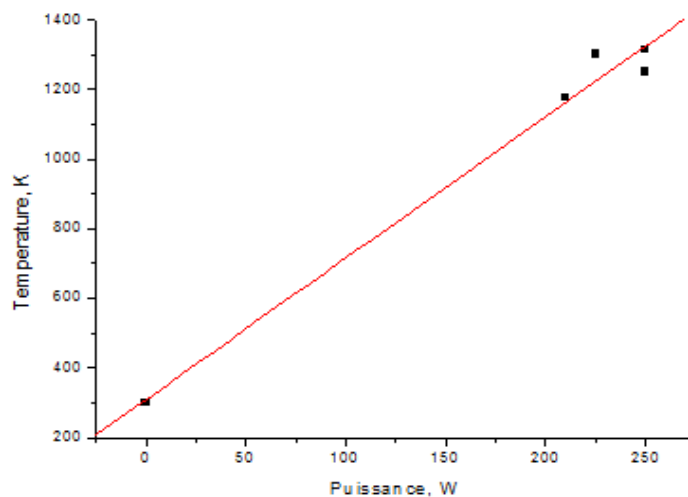


Figure 33. Courbe de calibration (cellule PE 7/2 avec four en tantale) de la température de l'échantillon en fonction de la puissance électrique dissipée dans le four, établie à l'aide de la fusion du Si diamant ($p = 5-7$ GPa).

L'intérêt de la courbe de calibration vient aussi du fait qu'à haute température le silicium réagit avec le tantale. Nous avons procédé à une nouvelle calibration afin de connaître la température limite de chauffage de cet assemblage pour une pression de 7 GPa, qui est de l'ordre de 1200°C, en conformité avec la **Figure 31 a**, température qu'il ne faut pas dépasser pour récupérer le produit de la synthèse non contaminé.

Ainsi, l'équation pour définir la température en fonction de la puissance électrique injectée est pour la géométrie 7/2 (et four en Tantale)

$$\text{Température (K)} = 310(62) + 4,05 * \text{Puissance (W)}.$$

Chapitre III. Etudes expérimentales du système Na-Si à HP/HT et détermination du diagramme de phases isoplétique

Trois composés sont presque toujours présents dans nos échantillons récupérés de nos synthèses HP/HT et lavés dans l'eau : $\text{Na}_8\text{Si}_{46}$ (clathrate I), $\text{Na}_{24}\text{Si}_{136}$ (clathrate II), et/ou NaSi_6 . Le silicium est aussi souvent présent (excès de Si qui ne réagit pas complètement lors de la synthèse). Chaque échantillon récupéré a été représenté sur le diagramme p - T .

Au cours de notre étude du diagramme de phase Na-Si des expériences à différentes valeurs de pression et de température ont été réalisées. Après les expériences les produits récupérés ont été analysés, tout d'abord via une observation visuelle avec un microscope optique pour déterminer la couleur, la taille des grains, et la présence éventuelle du NaSi (ou sodium libre) selon l'hydrolyse. Les caractérisations par diffraction X et les mesures Raman ont été menées pour identifier les clathrates synthétisés.

III.1. Synthèses de composés Na_xSi_y sous différentes pressions

III.1.1. Synthèses sous pressions < 3 GPa

Les résultats précédents de la littérature [[Kurakevych, 2013](#), [Yamanaka, 2014](#)] montrent que sous pressions en dessous de 3 GPa seul un mélange $\text{Si} + \text{Na}_4\text{Si}_4$ se forme et on constate une absence de clathrates. Cette observation a également été confirmée dans nos expériences. Il convient de signaler qu'à ces « basses » pressions, la réaction entre la capsule et le four en Ta se produit très fréquemment. C'est pour cette raison que nos études ont principalement ciblé le domaine des pressions plus élevées.

III.1.2. Synthèse sous pressions entre 3 et 6,5 GPa

Les diffractogrammes X des échantillons obtenus à partir du mélange sI et sII (synthèse sous vide) sous HP/HT dans le NaCl comme milieu transmetteur de pression : échantillons Z007 (3 GPa et 1120K, $sI+sII \rightarrow sI+Si-I$) et Z009 (5 GPa et 1020K, $sI+sII \rightarrow sII+Si-I$), ont permis de caractériser les phases existantes (Figure 34).

Le mélange est plus facile à obtenir ; sous pression, les domaines de stabilité sont plus liés aux grandeurs thermodynamiques qui sont plus contrôlables. L'objectif étant de définir quelle est l'espèce la plus stable.

Les résultats montrent l'existence des domaines de stabilité des clathrates sI et sII. En règle générale, sI est stable à des températures plus élevées par rapport à sII. Les résultats des expériences entre 3 et 6,5 GPa confirment la stabilité des clathrates I et II dans cette gamme de pression (Tableau 7).

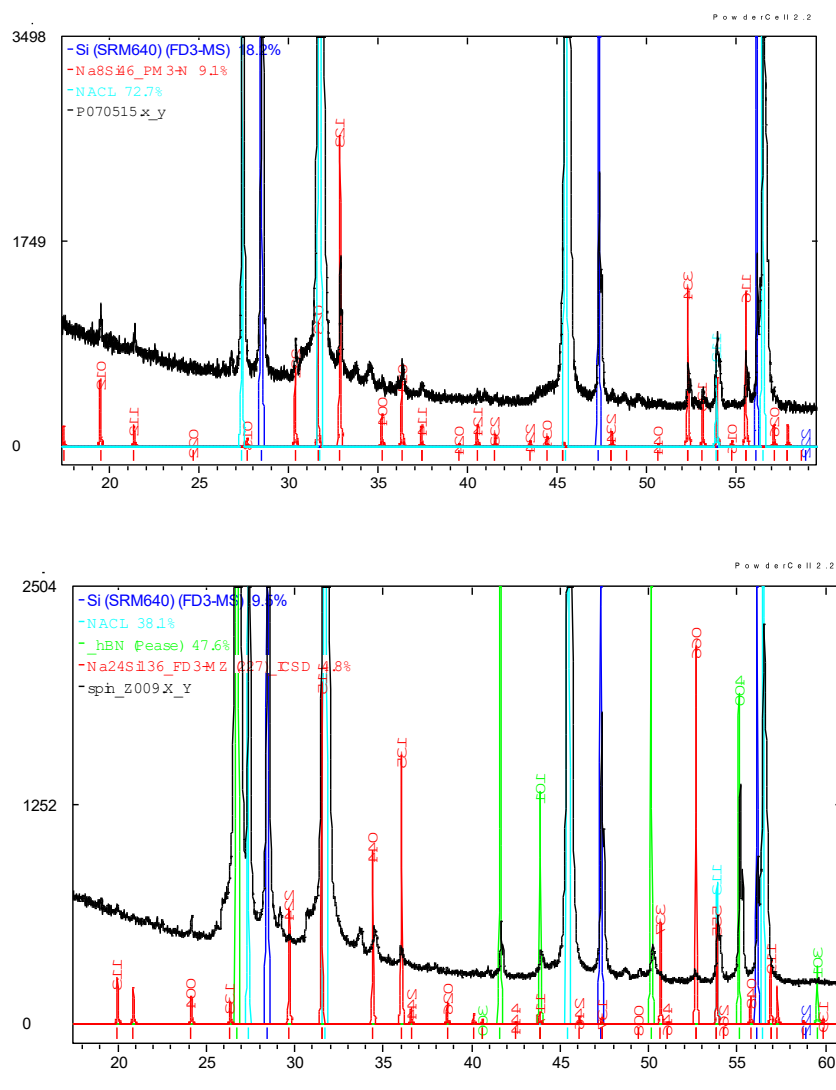


Figure 34. Diffractogrammes X des échantillons obtenus à partir du mélange sI et sII (synthèse sous vide) sous HP/HT dans le NaCl comme milieu transmetteur de pression : (a) Z007 synthétisé sous 3 GPa et 1120 K qui contient sI et Si-I ; et (b) Z009 synthétisé sous 5 GPa et 1020 K qui contient sII et Si-I.

Tableau 7. Conditions expérimentales HP/HT (ex situ) et compositions des produits obtenus dans un assemblage 10/3,5, chauffage four à graphite (porte échantillon en hBN)

Echantillon	Composition initiale	p (GPa)	T (K)	Mélange obtenu			
				Si	clathrate I	clathrate II	Na ₄ Si ₄
Z004	Si + Na (15 at%)	5	1230	+		++	
Z007	*clathrates [II + I] + NaCl	3	1120	+	++		
Z008		3	1020	+		+(?)	++
Z009		5	1020	+		++	+(?)
Z014	Si	4	1480	**			

* Phase obtenue à haute pression et à haute température (HP/HT) à partir de Na₃₀Si₁₃₆

** : Silicium fondu

À basse pression, comme lors des premières expériences où nous utilisons les cellules 10/3,5 (basse pression), le clathrate-I est obtenu. Les diffractogrammes X expérimentaux de l'échantillon KA10 (Tableau 8) sont représentés sur la Figure 35. Pour cet échantillon, la puissance maximale lors de la synthèse était de 230 W, i.e. la température correspondante était de 1280 K. Le début de réaction est repéré à 195 W (i.e. une température 1100 K).

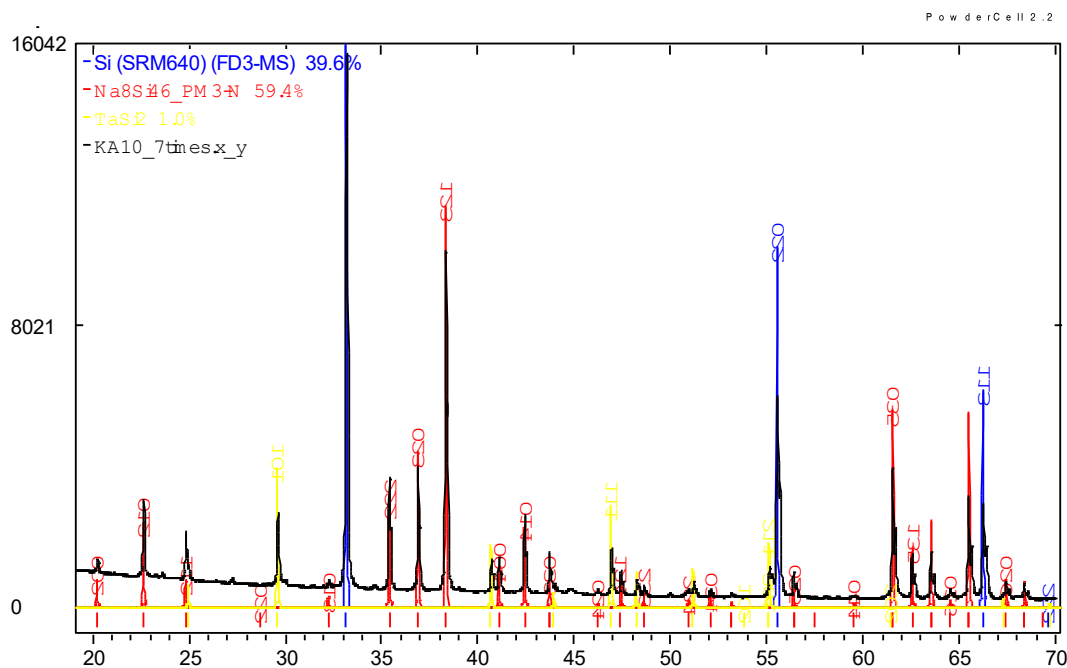


Figure 35. Diffractogramme X de l'échantillon KA10 traité sous 4,75 GPa et $T_{\text{max}}=1282$ K et récupéré à l'ambiante (en noir).

Selon le diffractogramme X (Figure 35), le clathrate-1 est obtenu. Par ailleurs, on note la présence de réactifs de départ. Ainsi, le spectre montre que, au cours de l'expérience, le silicium a réagi avec le tantale. Il y a les pics de Si, de la phase zintl Na_4Si_4 , de TaSi_2 , donc il y a eu réaction du Ta avec le Si. Pour la pression 4,75 GPa, la température de réaction est de 1158 K (Figure 31, dans le domaine p - T de l'application de notre méthode avec le four en Ta).

Ainsi, on peut conclure que, à basses températures, se forme le clathrate-II; et à hautes températures le clathrate-I; dans le cas d'excès du Na dans le système, le clathrate-II se forme dans toute une gamme de températures jusqu'à sa fusion.

Le spectre Raman de l'échantillon Z009 (Figure 36) montre un pic de Si vers 520 cm^{-1} et une bande vers 130 cm^{-1} caractéristique du clathrate de type II [Cabrera, 2009 ; Fang, 1998 ; Guyot, 1998].

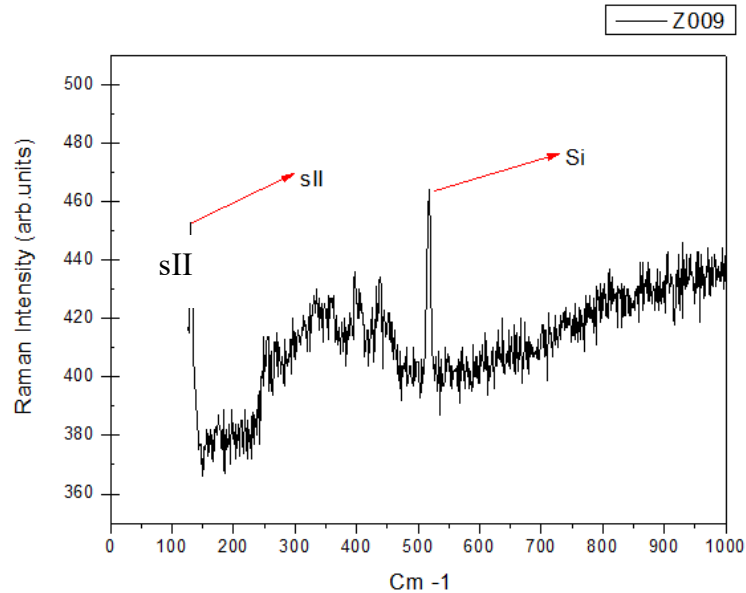


Figure 36. Spectre Raman ex situ de l'échantillon Z009 traité sous 450 bars et $T_{\text{max}}=1204$ K et récupéré à l'ambiante.

III.1.3. Synthèses sous pressions entre 7 et 9 GPa

Le mélange stœchiométrique $\text{Na}_4\text{Si}_4 + 20\text{Si}$ a été étudié sous pressions supérieures à 6,5 GPa. Les expériences sous 7 GPa (Tableau 8) et à « basses » températures (~ 1000 K) ont montré la formation de sII, $\text{Na}_{30}\text{Si}_{136}$.

Les résultats de la spectroscopie Raman confirment les données de la diffraction X. Pour l'échantillon KA05 (Figure 37 ; $p=7$ GPa, $T_{\text{max}} = 1241$ K) nous avons obtenu Si, s-II, NaSi_6 .

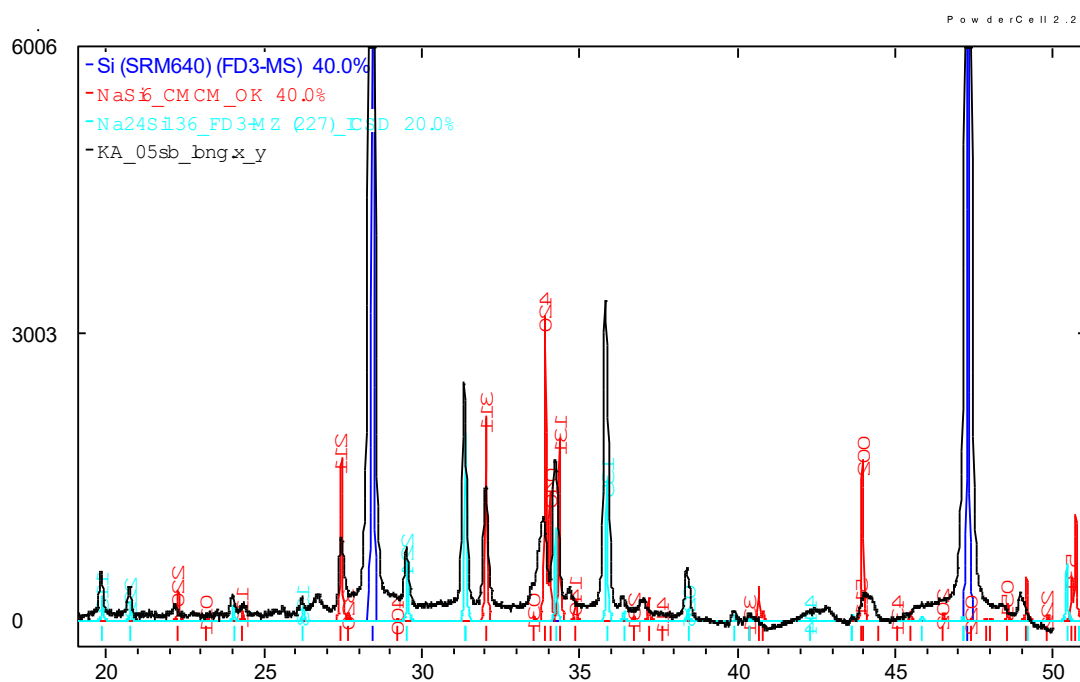


Figure 37. Diffractogramme X de l'échantillon KA05 traité sous 7 GPa et $T_{\text{max}} = 1241$ K et récupéré à l'ambiante (en noir).

Selon les diffractogrammes X de l'échantillon KA06 (Figure 38), on a synthétisé la nouvelle forme de clathrate NaSi_6 .

La durée du maintien à la puissance maximale est supérieure à celle de l'échantillon KA05. Cela signifie que les conditions hautes températures sont favorables à la formation de la structure NaSi_6 .

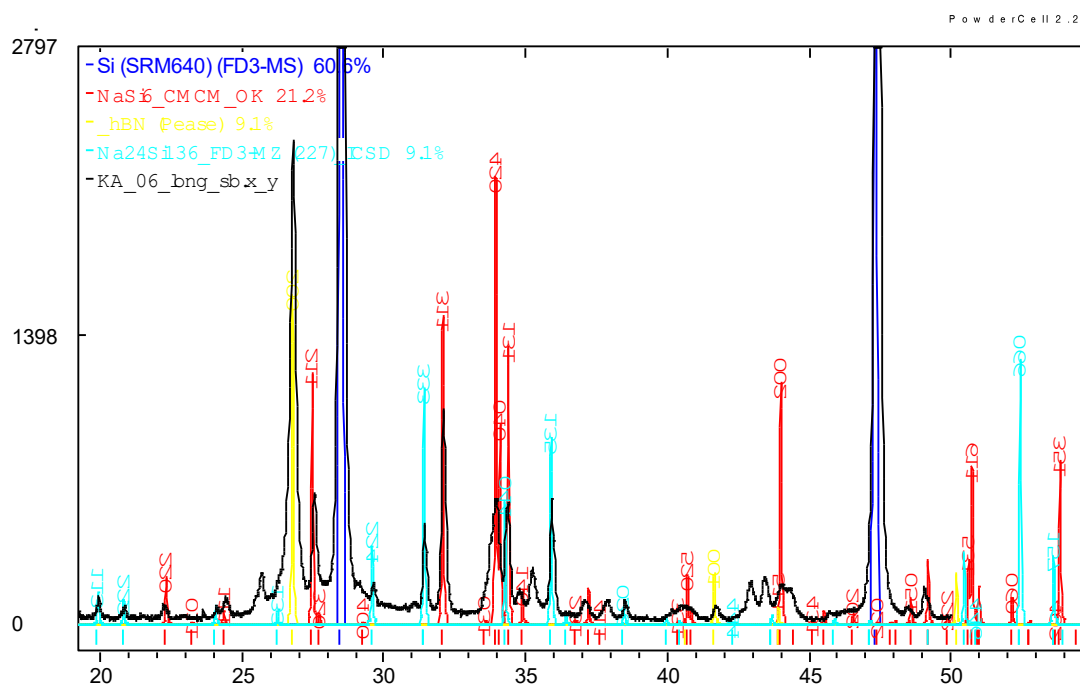


Figure 38. Diffractogramme X de l'échantillon KA06 traité sous 7 GPa et $T_{\max} = 1241$ K récupéré à l'ambiante (en noir).

Les spectres Raman de clathrate II et NaSi_6 (Figure 39) sont bien en accord avec les données des autres auteurs [Kim, 2014]. Cette méthode permet d'effectuer l'analyse locale de l'échantillon et montre par ailleurs la présence de Si-I de départ.

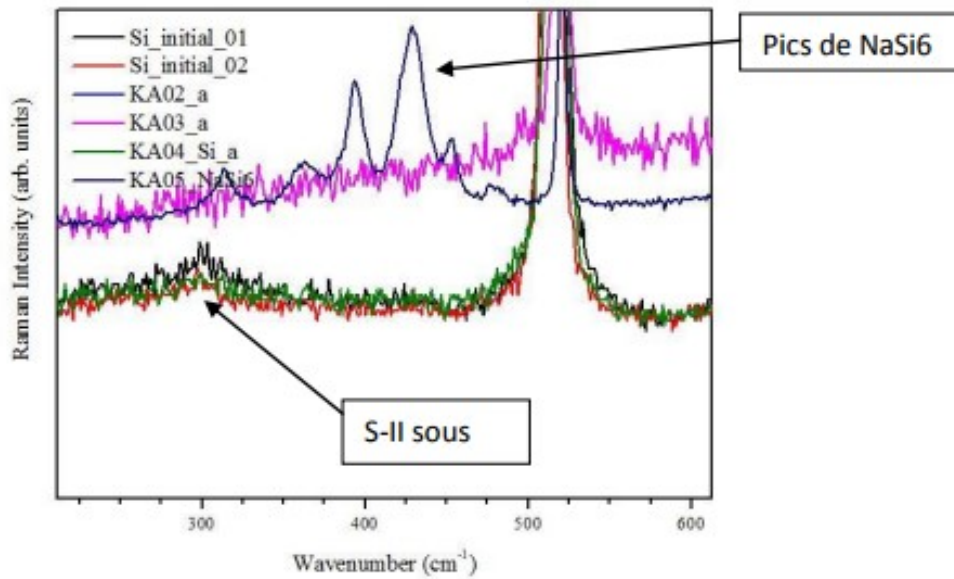


Figure 39. Spectres Raman des échantillons KA02-KA05.

III.1.4. Synthèse sous pressions supérieures à 9 GPa

Les expériences sous pressions supérieures à 9,5 GPa sur le système Na-Si [Kurakevych, 2016] montrent la formation de la phase Si-II au cours du chauffage, ce qui ensuite permet d'obtenir Si-III de haute qualité cristalline. Ces résultats montrent surtout la perspective d'utilisation des clathrates comme nouveaux précurseurs pour synthétiser d'autres formes du Silicium.

III.2. Etudes *in situ* et le diagramme de phases expérimental

L'objectif de nos études *in situ* (synchrotron et mesures électriques) a consisté à vérifier et à comprendre les résultats observés dans nos expériences *ex situ*.

III.2.1. Synthèses sondées par DRX sous rayonnement synchrotron

Les données *in situ* sur la **Figure 40** montrent les pics de Si-I et Na après la compression du mélange Na + Si (~ 15 % at. de Na) jusqu'à 4 GPa à température ambiante (~300 K) montrent les pics de Si-I et Na. Les pics de Na ensuite, avec un chauffage à 730K, disparaissent car le sodium réagit avec le silicium conduisant probablement à la formation de la phase Zintl (Na_4Si_4) désordonnée avec de larges réflexions de diffraction X. En poursuivant le chauffage, à partir de 1020 K, on observe que la clathrate de type II ($\text{Na}_{30}\text{Si}_{136}$) cristallise, puis avec l'augmentation de la température à 1190 K, la formation de clathrate de type I ($\text{Na}_8\text{Si}_{46}$) se produit.

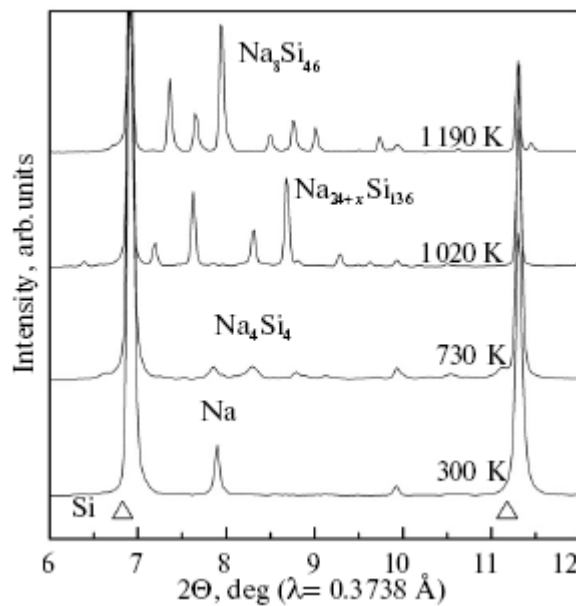


Figure 40. Diffractogrammes X sous rayonnement synchrotron de Na + Si (~ 15 % at. de Na) observés *in situ* par ID27 (ESRF) sous 4 GPa en montée de température.

III.2.2. Synthèses sondées par les mesures électriques

Les conditions des expériences effectuées à l'IMPMC pour les mesures électriques du système Na-Si dans une presse Paris-Edimbourg sont représentées dans le **Tableau 8**.

Le clathrate-I a été obtenu à des pressions de 4,5 et 5,5 GPa. Les graphes expérimentaux de l'échantillon KA10 sont représentés sur la **Figure 41**. La puissance maximale était de 230 W (la température correspondante est 1280 K). Le début de réaction était à 195 W, ce qui équivaut à une température de 1100 K.

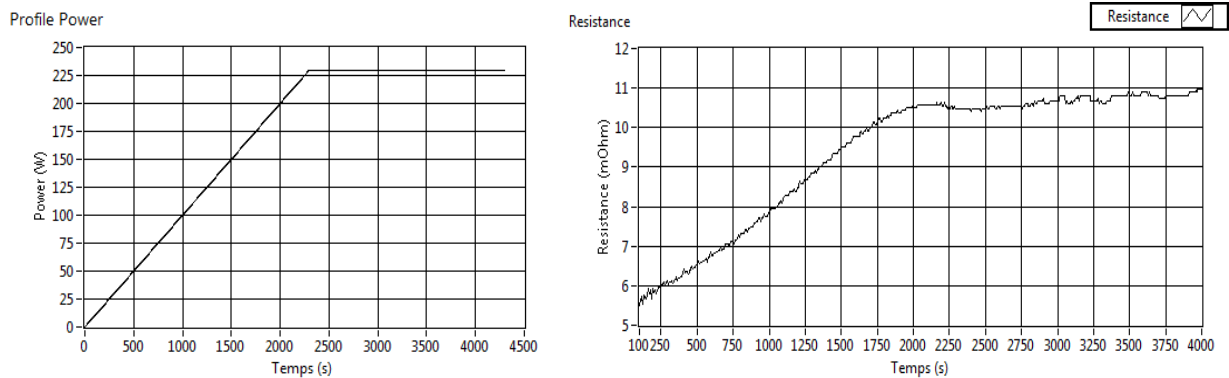


Figure 41. Profils caractéristiques (a) Puissance-Temps et (b) Résistance-Temps de l'expérience KA10 du mélange $\text{Na}_4\text{Si}_4 + \text{Si}$, sous 4 GPa et $T_{\text{max}} = 1280$ K.

Plusieurs nouveaux échantillons ont été étudiés au laboratoire, par exemple l'échantillon KA05 dont les conditions de traitement HP/HT sont les suivantes : la pression dans la cellule était de 7 GPa; la puissance 220 W. (correspondant à une température de 1201 K). Le début de réaction a lieu à 2000 s, i.e. à la puissance de 200 W, et donc à une température de 1120 K. Par conséquent, pour chaque expérience à une certaine pression il y a deux valeurs de températures : de début de la réaction et une valeur ciblée. Le profil de la puissance et le graphique de la résistance en fonction du temps correspondant sont représentés sur la **Figure 42**.

Les graphiques expérimentaux pour l'expérience 6 sont représentés sur la **Figure 43**. Pour cette expérience la puissance du début de réaction correspond à 190 watts. La puissance ciblée était de 230 watts. Selon la formule de calibration, on trouve les valeurs de températures correspondantes, 1080 K et 1240 K respectivement.

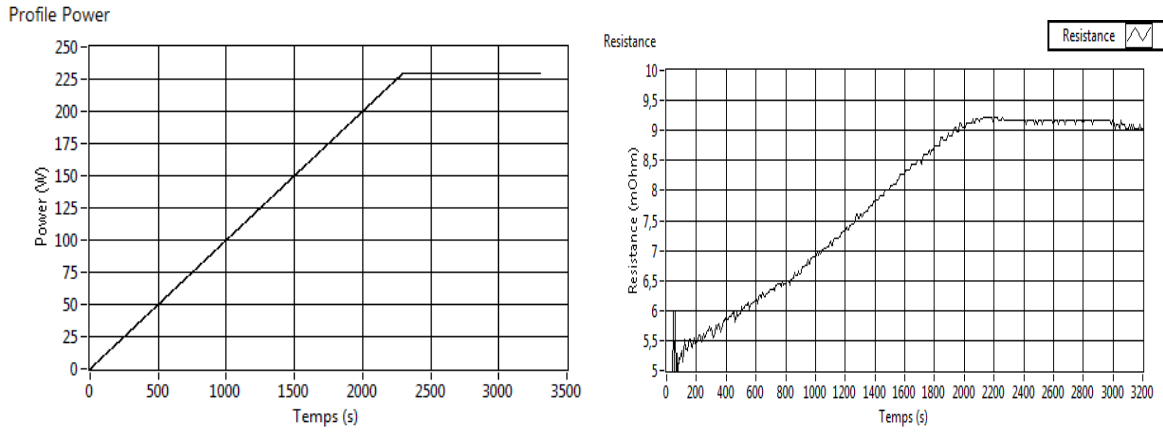


Figure 42. Profils caractéristiques (a) Puissance-Temps et (b) Résistance-Temps de l'expérience KA05 du mélange $\text{Na}_4\text{Si}_4 + \text{Si}$, sous 7 GPa et $T_{\text{max}}=1250$ K.

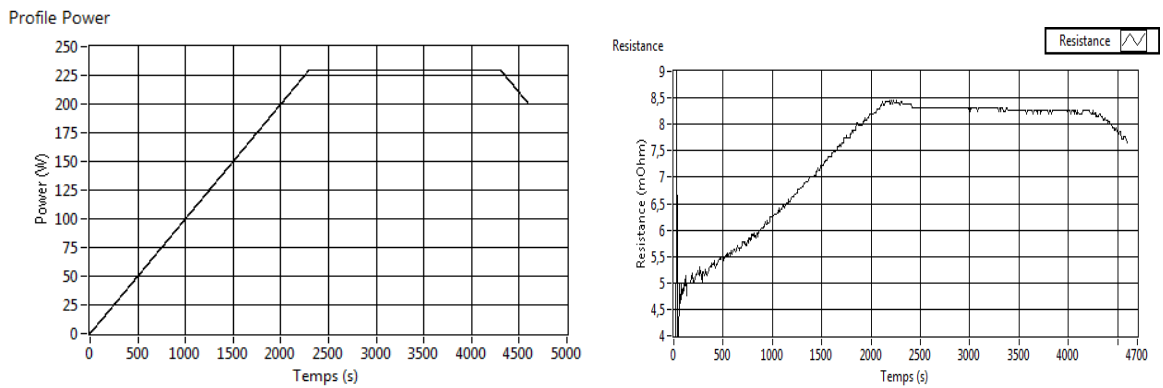


Figure 43. Profils caractéristiques (a) Puissance-Temps et (b) Résistance-Temps de l'expérience KA06 du mélange $\text{Na}_4\text{Si}_4 + \text{Si}$, sous 7 GPa, et $T_{\text{max}}=1240$ K.

Une fois tous ces résultats expérimentaux obtenus, il devient possible de déterminer la température à laquelle se produit la transition pour chaque expérience. Dans la plupart des expériences, la pression est appliquée jusqu'à 7 GPa. C'est dans cette zone de pression que commence à se former le NaSi_6 (Figures 42 et 43). Nous avons identifié les températures correspondant au début de la transition (bleus) et de fin de réaction (triangles rouges) pour les expériences les plus réussies (c'est-à-dire pour lesquelles nous avons estimé une proportion importante de NaSi_6 dans l'échantillon après la synthèse).

Tableau 8. Conditions expérimentales du traitement des mélanges ($\text{Na}_4\text{Si}_4 + 20\text{Si}$) chauffés dans une feuille de Ta, dans un assemblage 7 mm/2.

Échantillon	Composition initiale	p (GPa)	T (K)	Composé synthétisé					
				Si	Si (SRM64)	Clathrate I	Clathrate II	NaSi_6	Na_4Si_4
KA01	Si pur	5	1380	•					
KA02	$\text{Na}_4\text{Si}_4 + 20\text{Si}$	7	1201	+	+				
KA03	$\text{Na}_4\text{Si}_4 + 20\text{Si}$	7	1322,5	+	+		+	+	
KA04	Si pur	6,2	1300	•					
KA05	$\text{Na}_4\text{Si}_4 + 20\text{Si}$	7	1241,5	+	+		+	+	
KA06	$\text{Na}_4\text{Si}_4 + 20\text{Si}$	7	1241,5	+	+		+	+	
KA07	$\text{Na}_4\text{Si}_4 + 20\text{Si}$	7	1241,5	+	+		+	+	
KA08	$\text{Na}_4\text{Si}_4 + 20\text{Si}$	7	1282	+	+		+		
KA09	$\text{Na}_4\text{Si}_4 + 20\text{Si}$	5,5	1282	+		+			
KA10	$\text{Na}_4\text{Si}_4 + 20\text{Si}$	4,75	1282	+		+			+

- Silicium fondu

III.2.3. Diagramme de phases combinant données *in* et *ex situ*

Les données de la diffraction X *in situ* montre un schéma de principe de la formation et de la stabilité de clathrates Na-Si, nous permettent de construire un diagramme de phase binaire (Pression, Température). Aux basses pressions (inférieures à 2 GPa), aucune synthèse de clathrate n'est possible. Entre 3 et 6 GPa, on peut obtenir Na_4Si_4 , clathrates de type I et clathrates II avec l'augmentation de la température. Au-dessus de 7 GPa les clathrates NaSi_6 deviennent stables à des températures élevées.

Plusieurs mesures isobares ont été réalisées par différents auteurs sous des pressions comprises entre 0,1 MPa [Morito, 2009] et 8 GPa [Kurakevych, 2013]. Nous rassemblons tous les résultats sous forme d'un diagramme température - pression avec la limite des domaines des différentes espèces qui apparaissent dans les diffractogrammes de poudre (Figure 44). On observe que nos données *ex situ* et *in situ* sont cohérentes entre elles ainsi qu'avec les données publiées précédemment dans la littérature [Yamanaka, 2014, Kurakevych, 2013].

Ainsi, toutes les données peuvent être résumées dans les points expérimentaux sur le diagramme de phase Na-Si (section isoplétique avec le rapport Na:Si=1:5,67) (Figure 44).

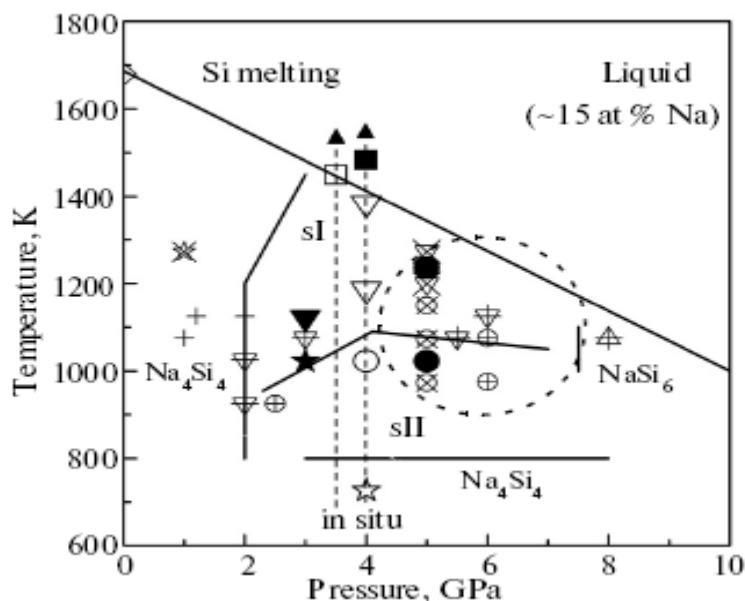


Figure 44. Diagramme de phases (section isoplétique à 15% at. Na) illustrant les transformations dans le système Na-Si sous HP/HT. Les domaines de stabilité de Na₄Si₄, sI, sII et NaSi₆ ont été observés par diffraction X (in situ et ex situ). Les grands symboles représentent les résultats de ce travail tandis que les petits symboles sont les données de la littérature (Cf. Jouini et al. 2016).

De nouveaux résultats nous ont permis de construire le diagramme de phases Na-Si (section isoplétique avec le rapport Na:Si=1:6) (Figure 45). Ce nouveau diagramme montre que les équilibres entre les phases changent beaucoup en fonction de la concentration de sodium. Pour mieux comprendre les équilibres entre les phases, les calculs thermodynamiques ($C_p(T)$, $V(p,T)$) des équilibres entre phases s'avèrent indispensables en tenant compte des valeurs expérimentales.

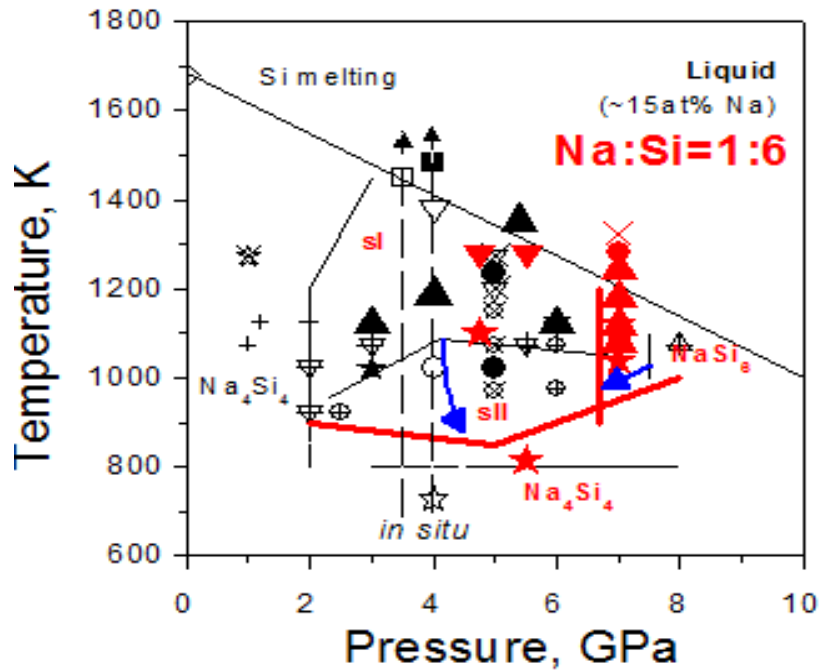


Figure 45. Diagramme de phases Na-Si (section isoplétique Na :Si=1 :6 (en rouge) comparé au diagramme 15% at. Na (en noir)). Les autres points sont identiques à ceux de la figure 44.

III.3. Synthèse de Si à partir des clathrates

Comme il a déjà été mentionné auparavant, les clathrates peuvent être utilisés pour la synthèse HP/HT d'un nouvel allotrope du silicium Si-III [Kurakevych, 2016] qui est un semi-conducteur à gap direct très faible [Ganguly, 2014]. Dans le même temps les clathrates obtenus sous HP/HT peuvent également servir de précurseurs pour les synthèses en chimie douce (par exemple, le chauffage sous vide ou sous atmosphère d'Argon). Ainsi, le chauffage de clathrate II permet d'obtenir Si_{136} [Connetable, 2011], tandis que le chauffage de NaSi_6 permet d'obtenir Si_{24} [Kim, 2014]. Le comportement des clathrates sous vide primaire a ainsi été étudié.

Les échantillons 5 et 6 de forte proportion en NaSi_6 ont été chauffés sous vide dans une cellule chauffante permettant la diffraction X *in situ* (Figure 46). Nous avons observé la formation de Si_{24} sous une température de 373 K. Une coexistence de NaSi_6 et Si_{24} a été observée. Des phases avec une composition intermédiaire de Na (comme dans le cas de clathrate II) ne se forment pas.

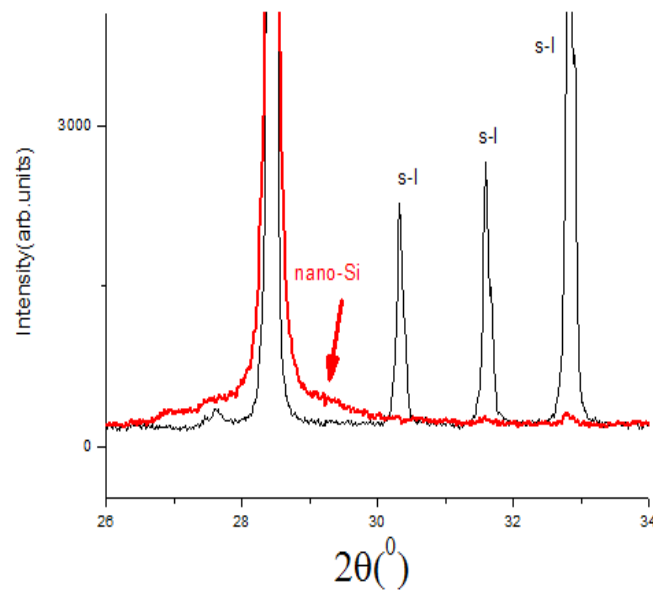


Figure 46. Diffractogrammes X sous vide primaire de l'échantillon 9, avant chauffage (en noir) et après chauffage à $T = 600^{\circ}\text{C}$ (en rouge).

Le chauffage de l'échantillon contenant le clathrate sI (échantillon 9) jusqu'à 525°C montre la décomposition en Si-I. Les résultats précédents [Cros, 2009] suggèrent que lors du chauffage le clathrate sI se transforme en clathrate sII, qui perd ensuite le sodium pour former Si_{136} . Le cliché de diffraction X après l'expérience montre que Si-I formé a des pics fortement élargis (Figure 46). Selon la formule de Scherrer, de telles largeurs de pics signifient que nous avons obtenu du silicium nano-Si.

Le chauffage de sII obtenu sous haute pression donne – comme dans le cas de phase sII obtenu à pression ambiante- Si_{136} (Figure 47).

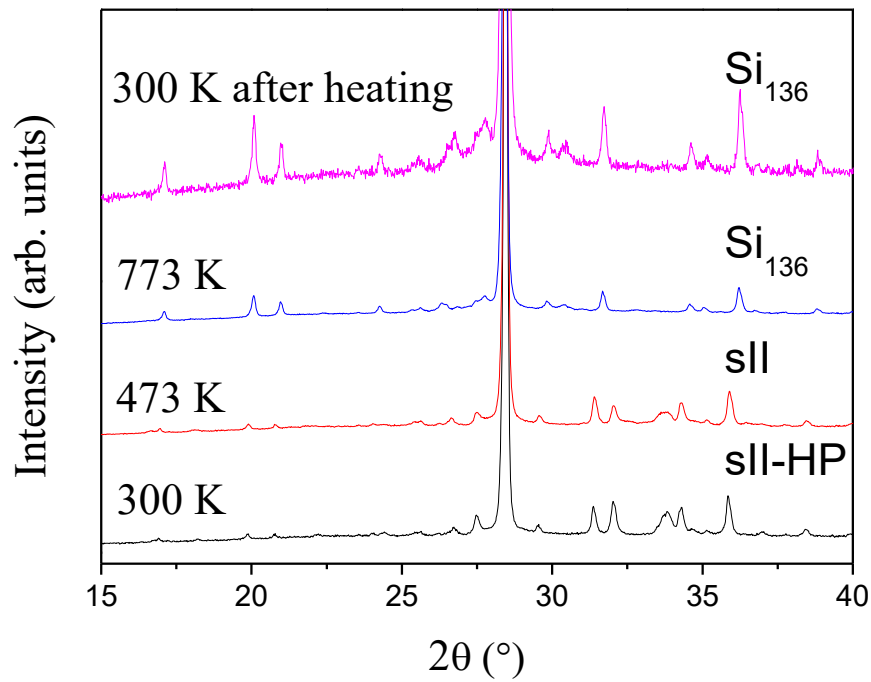


Figure 47. Diffractogrammes X sous vide primaire du mélange d'échantillons 5 et 6, avant chauffage (noir) et après chauffage à $T = 773$ K (en magenta).

Pour conclure, les clathrates obtenus peuvent servir comme précurseurs pour les différentes formes de Si :

- Si_{24} à partir de NaSi_6
- Si_{136} à partir de sII-HP
- Nano Si-I à partir de sI

Chapitre IV. Affinement de structure des phases du système

Na-Si sous HP/HT et leurs équations d'état p - V - T

Les différentes espèces des clathrates ont été observées *in situ* sous HP/HT (Figure 40). La détermination des structures stables sous HP/HT a été réalisée selon un affinement par la méthode de Rietveld [Rietveld, 1967 ; Rietveld, 1969] à partir des structures connues à l'ambiante. Le logiciel GSAS (General Structure Analysis System) a été utilisé pour affiner les paramètres de maille (qui nous seront utiles pour calculer les équations d'état), les proportions des phases et les profils des pics (Gaussien ou Lorentzien).

Dans le cadre de ce travail nous avons également établi les équations d'état à HP/HT de certaines phases qui apparaissent dans les diagrammes X. Les équations d'état p - V - T ont ainsi été construites à l'aide d'un ajustement des données expérimentales *in situ* à une forme intégrale de l'équation Anderson-Grüneisen [Anderson, 1993].

IV.1. DRX *in situ* sous HP/HT

IV.1.1 Structure de Si-I sous HP/HT

Aucune transformation de phase dans le Si-I n'a été observée sous pression au dessous de 9 GPa en température jusqu'à la température de fusion. L'équation d'état de Si à 300 K a donc été utilisée pour établir la pression dans le système, tandis que le chauffage consécutif isobarique permet de construire l'équation d'état p - V - T du Si. La figure 48 et le tableau 9 donnent les résultats de l'affinement Rietveld de Si-I avant chauffage. Sous 4 GPa et 300 K les volumes relatifs de Si et de Na sont :

$$\text{Si} : V/V_0 = (a/a_0)^3 = (5,363982/5,43088)^3 = 0,9638,$$

$$\text{Na} : V/V_0 = (a/a_0)^3 = (3,8385/4,2906)^3 = 0,716.$$

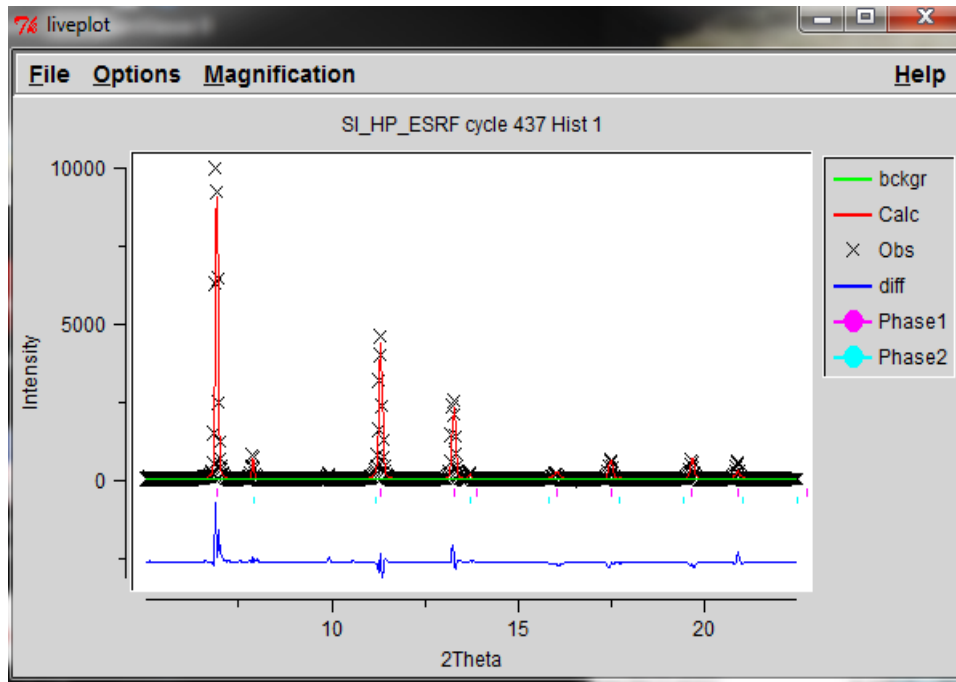


Figure 48. Affinement par la méthode de Rietveld du diffractogramme X du mélange Na+Si traité sous 4 GPa à 300 K.

Tableau 9. Affinement du diffractogramme X par la méthode de Rietveld du mélange (Na+Si) après traitement sous 4 GPa et T= 300K

	Si	
Paramètres de maille (Å)	a= 5,363982	
Groupe d'espace	Im $\bar{3}$ m	
Masse volumique (g/cm ³)	2,417	
Facteurs de reliabilité	wRp=0,2026, Rp=0,1633	
Atome	F	U_{iso} (Å²)
Si	1	0,025

wRp : Facteur de reliabilité pondéré ; **Rp** : Facteur de reliabilité minimal

F : Taux d'occupation, **U_{iso}** : Facteur d'agitation thermique

IV.1.2. Structure de $\text{Na}_8\text{Si}_{46}$ sous HP/HT

L'analyse Rietveld montre que sous HP/HT clathrate I cristallise sous la forme stoechiométrique identique à celle qui peut être formée sans haute pression. La **figure 49** et le **Tableau 10** montrent les résultats de l'affinement de Rietveld d'un échantillon sous 4 GPa et à 1190 K. Ces données permettent d'établir l'équation d'état p - V - T du clathrate I pour G(p). L'équation d'état, même à 300 K, n'avait en effet jamais été établie jusqu'à présent. Dans ces conditions de pression et de température, les volumes relatifs sont :

$$\text{Si} : V/V_0 = (a/a_0)^3 = (5,371366/5,43088)^3 = 0,96795$$

$$\text{sI} : V/V_0 = (a/a_0)^3 = (10,088913/10,2004)^3 = 0,96736$$

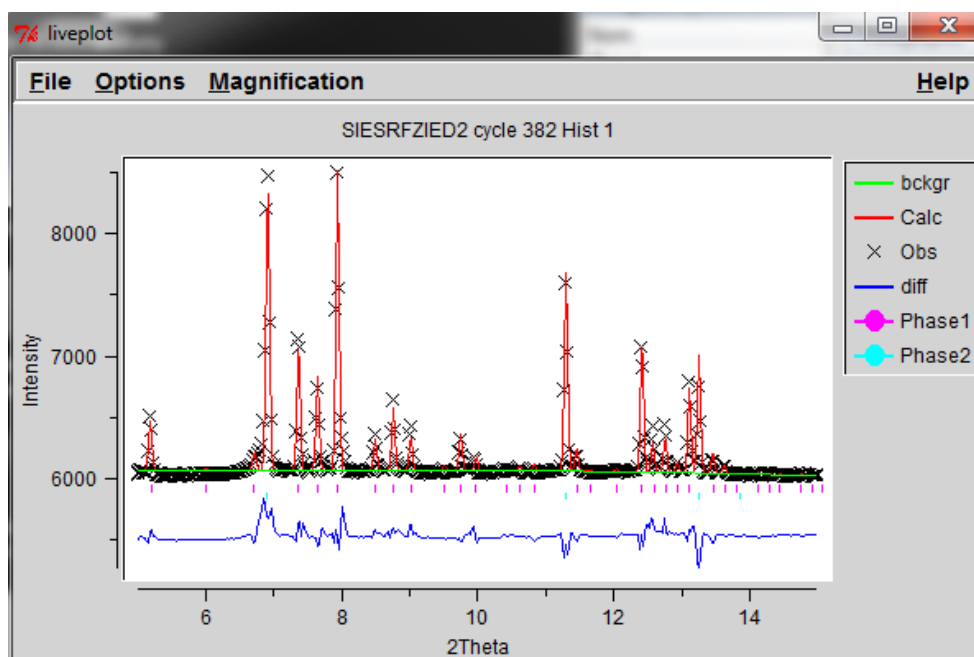


Figure 49. Affinement par la méthode de Rietveld du diffractogramme X du mélange $\text{Si} + \text{sI}$ traité sous 4 GPa à 1190 K.

Tableau 10. Affinement du diffractogramme X par la méthode de Rietveld du mélange (sI+Si) après traitement sous GPa et T= 1190K

		sI+Si	
Paramètres de maille de sI (Å)		a=10,088913	
Paramètres de maille de Si (Å)		a= 5,371366	
Groupe d'espace de sI		Pm3̄n	
Facteurs de reliabilité		wRp=0,0168, Rp=0,0129	
Atome		F	Uiso (Å²)
Si1 (6c)		1	0,02673
Si2 (16i)		1	0,06675
Si3 (24k)		1	0,09919
Na1 (2a)	in @Si20	1	0,32218
Na2 (6d)	in @Si24	1	0,13168
x, Na _x @Si20			Na totale = 8
x, Na _x @Si24			
Masse volumique (g/cm³)		2,408	

wRp : Facteur de reliabilité pondéré ; **Rp** : Facteur de reliabilité minimal

F : Taux d'occupation ; **@** : Polyèdre , **U_{iso}** : Facteur d'agitation thermique

Le facteur U_{iso} caractérise l'agitation thermique de l'atome. Plus l'édifice est rigide, plus U_{iso} est faible. Si forme le réseau rigide, U_{iso} est bien plus faible que celui de Na qui est intercalé donc relativement libre.

IV.1.3. Structure et composition de clathrate II sous HP/HT

Contrairement au clathrate I, le clathrate II Na_xSi₁₃₆ est fortement non stoechiométrique à partir de x=0 jusqu'à x=32 (stoechiométrie idéale sous haute pression quand deux atomes de sodium remplissent les cages larges). L'affinement Rietveld montre que sous HP-HT la phase haute pression avec x égale à environ 30 se forme toujours, même dans le cas d'un excès de Si (**Figure 50** et **Tableau 11**). La figure 47 montre clairement que la phase sII « haute pression », riche en sodium, est une phase stoechiométrique même dans le cas d'un excès de Si. C'est le composé Na₃₀Si₁₃₆ qui figure sur le diagramme de

phase et il n'y a pas de domaine avec une phase non stœchiométrique à x variable. Les volumes relatifs sous 4 GPa et à 1020 K sont :

$$\text{Si} ; V/V_0 = (a/a_0)^3 = (5,368566/5,43088)^3 = 0,9665,$$

$$\text{sII} ; V/V_0 = (a/a_0)^3 = (14,597788/14,796)^3 = 0,9615.$$

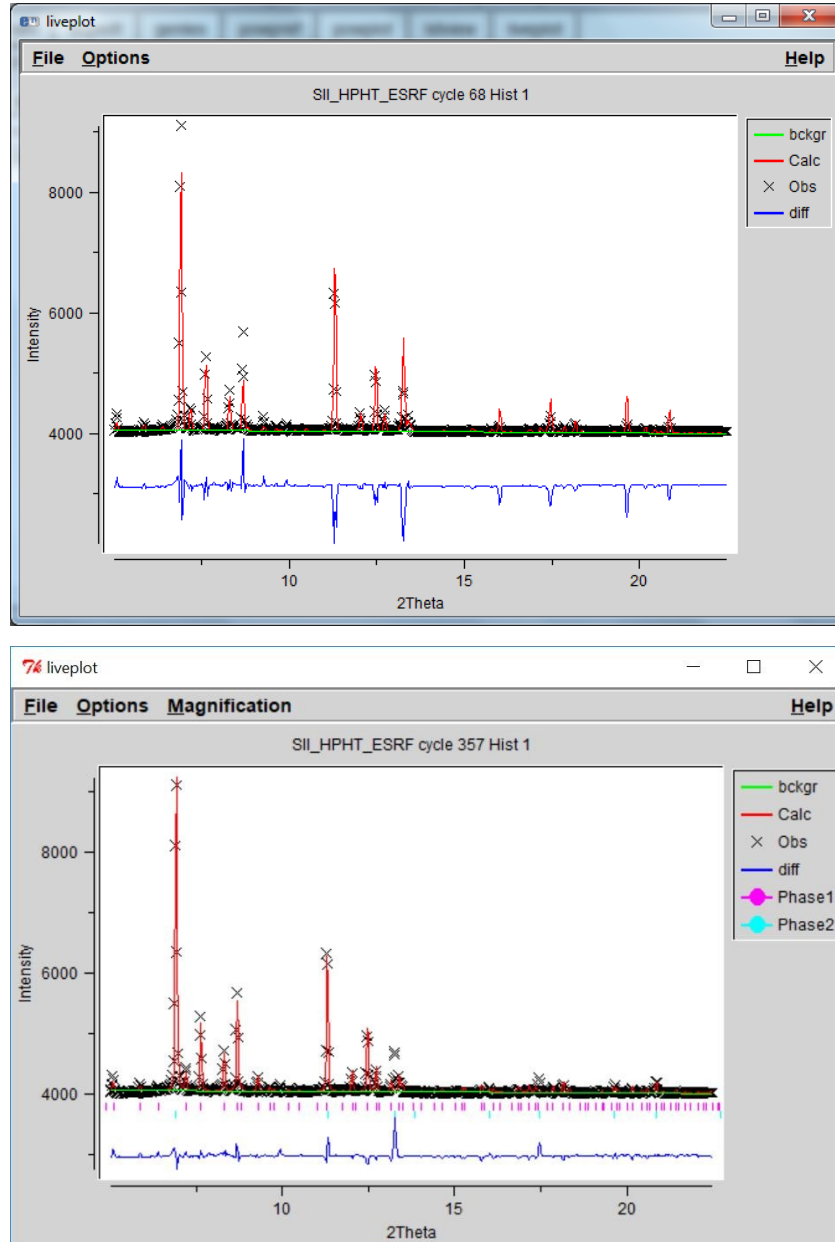


Figure 50. Affinement par la méthode de Rietveld du diffractogramme X du mélange Si+ sII traité sous 4 GPa et à 1020 K, (a) modèle stœchiométrique avec $\text{Na}_{24}\text{Si}_{136}$; (b) modèle stœchiométrique avec $\text{Na}_{30}\text{Si}_{136}\text{-HP}$ [Yamanaka, 2014].

Tableau 11. Affinement du diffractogramme X par la méthode de Rietveld du mélange (sII+Si) après traitement sous 4 GPa et T= 1020 K

Données		Na ₃₀ Si ₁₃₆ + Si	
Paramètre de maille de sII (Å)		a=4,597788	
Paramètre de maille de Si (Å)		a=3,68566	
Groupe d'espace de sII		Fd3m	
Atome		F	<i>U</i> _{iso} (Å ²)
Si1 (8b)		1	0,025
Si2 (32e)		1	0,025
Si3 (96g)		1	0,025
Na1 (16d)	in @Si ₂₀	0,32	0,47492
Na2 (8a)	in @Si ₂₈	1	0,00928
Na21 (32e)		0,169	0,02846
Na22 (32e)		0,178	- 0,06487
x, Na _x @Si ₂₀			Na totale= 30
x, Na _x @Si ₂₈			
Masse volumique (g/cm ³)		2,411	

wRp : Facteur de reliabilité pondéré ; **Rp** : Facteur de reliabilité minimal

@ : Polyèdre , **U_{iso}** : Facteur d'agitation thermique

L'atome Na1 est quasiment libre. Les atomes Na2, Na21 et Na22 correspondent aux deux atomes Na inclus dans la cage.

IV.2. Equations d'état p - V - T

L'équation d'état est une équation thermodynamique reliant les variables d'état qui décrit l'état de la matière dans un ensemble donné de conditions physiques. C'est une équation constitutive qui fournit une relation mathématique entre deux ou plusieurs fonctions d'état associées à la matière, telles que sa température T , sa pression P , son volume V ou son énergie interne. Les équations d'état sont utiles pour décrire les propriétés des fluides, des mélanges de fluides et des solides.

IV.2.1 Principe

Dans les récents travaux de Kurakevych et al. [[Kurakevych, 2011](#) ; [Kurakevych, 2014](#)] une forme intégrale de l'équation d'Anderson-Grüneisen [[Anderson, 1993](#)] a été proposée qui est particulièrement adaptée pour construire les équations d'état p - V - T dans le cas d'un faible nombre de données expérimentales sous HP-HT. L'équation de départ prend en compte la dépendance de la dilatation thermique par le changement de volume :

$$\alpha(p,T) = \alpha(0,T) \left[\frac{V(p,T)}{V(0,T)} \right]^{\delta_T} \quad (1)$$

après l'intégration (sous l'hypothèse que δ_T est constante) on obtient :

$$V(p,T) = [V(0,T)^{-\delta_T} + V(p,300)^{-\delta_T} - V(0,300)^{-\delta_T}]^{-1/\delta_T} \quad (2)$$

Où la dilatation thermique (c'est-à-dire $V(0,T)$ à 0,1 MPa) et la compression isotherme (c'est-à-dire $V(p,300)$ à 300 K) peuvent être présentées sous n'importe quelle forme analytique. Dans ce travail de doctorat, les expressions suivantes ont été utilisées :

$$V(0,T) = V(0,300) [1 + a(T - 300) + b(T - 300)^2], \quad (3)$$

$$V(p,300) = V(0,300) \times (1 + B_0' p / B_0)^{-1/B_0} . \quad (4)$$

La dernière équation est connue comme étant celle de Murnaghan [[Murnaghan, 1944](#)].

Dans le cadre de cette approche, pour décrire un équation d'état il faut un ensemble de paramètres figurant dans les équations (2-4): $V_0 \equiv V(0,300) \equiv M / \rho_0$, B_0 , B_0' , a , b et δ_T .

IV.2.2 Equations d'état du Si-I, sI et sII-HP.

Pour construire l'équation d'état de Si (**Figure 51**), nous avons utilisé les données expérimentales sur la dilatation thermique à pression ambiante jusqu'à la température de fusion de Si [Okada, 1984 ; Potulski, 1996] à $V(T)$ sous $p = 0,1$ MPa et sur la compressibilité à température ambiante [Miguel, 2010] à $V(p)$ à 300 K trouvées dans la bibliographie. Pour ajuster les valeurs expérimentales des volumes sous HP-HT on a simulé une isobare à 4 GPa à l'aide des équations (2-4).

L'ajustement des données *in situ* à une courbe théorique donne la valeur $\delta_T = 12$.

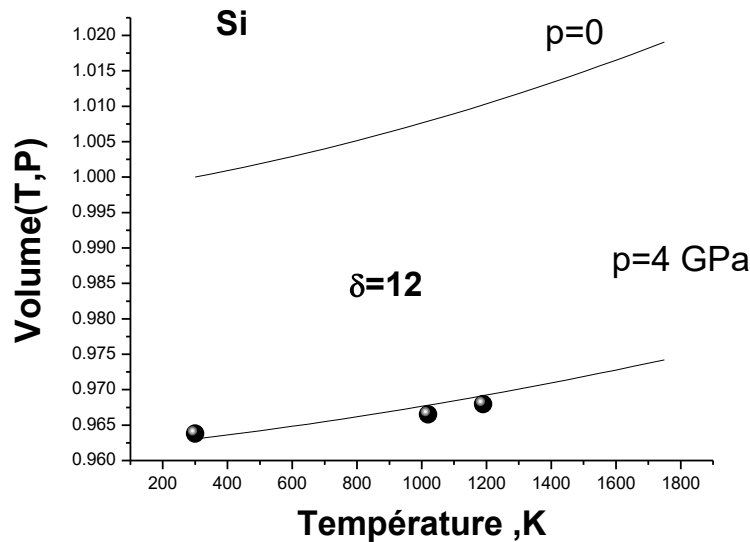


Figure 51. Equations d'état de Si sous HP-HT. Les isobares présentées correspondent sous la pression atmosphérique [Yang, 2003] et sous 4 GPa.

Pour l'équation d'état de clathrate I (**Figure 52**), on a utilisé l'extrapolation aux hautes températures des données expérimentales sur la dilatation thermique à pression ambiante (accessible seulement jusqu'à 300 K [Qiu, 2001] et sur la compressibilité à température ambiante [Miguel, 2010] trouvées dans la bibliographie. L'ajustement des données *in situ* sous 4 GPa à une courbe théorique donne la valeur $\delta_T = 12$, la même que dans le cas de Si à structure diamant.

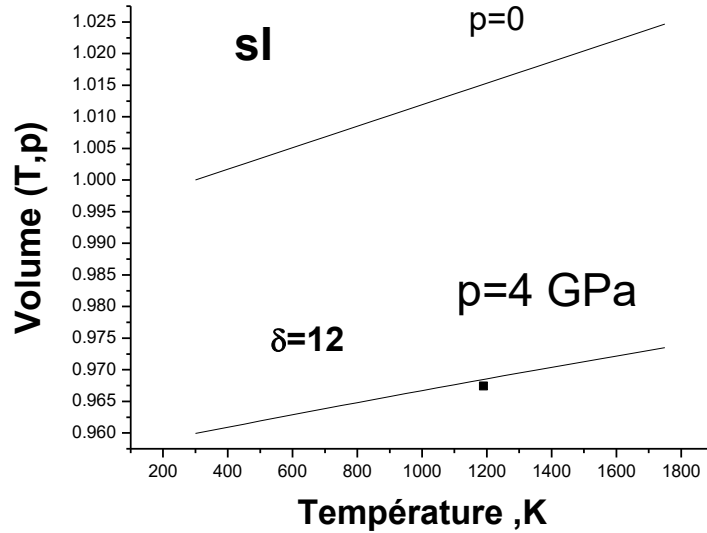


Figure 52. Equations d'état de $\text{Na}_8\text{Si}_{46}$ sous HP-HT. Les isobares présentées correspondent sous la pression atmosphérique [Qiu, 2001] et sous 4 GPa.

L'équation d'état de clathrate II-HP (Figure 53), contrairement aux deux cas précédents, ne peut pas être construite avec des données expérimentales accessibles. En effet, ni l'expansion thermique (suite à la décomposition sous températures au dessus de 400 K) ni la compressibilité ne sont connues. Ainsi pour construire l'équation d'état de sII-HP, les approximations suivantes ont été prises en compte :

- Pour estimer $V(0,T)$, les coefficients a et b ont été pris identiques au clathrate stoechiométrique $\text{Na}_{24}\text{Si}_{136}$ sous températures jusqu'à 400 K [Beekman, 2006, Tang, 2006].
- La valeur $\delta_T = 12$ a été choisie la même que dans les cas de Si et du clathrate I.

L'ajustement des données *in situ* sous 4 GPa à une courbe théorique donne la valeur de module de compressibilité $B_0 = 80$ GPa avec sa première dérivée fixée $B'_0 = 4$.

Pour construire l'équation d'état de $\text{Na}_4\text{Si}_{24}$ (Figure 54), nous avons utilisé les données expérimentales sur la dilatation thermique à pression ambiante et sur la compressibilité à température ambiante trouvées dans la bibliographie.

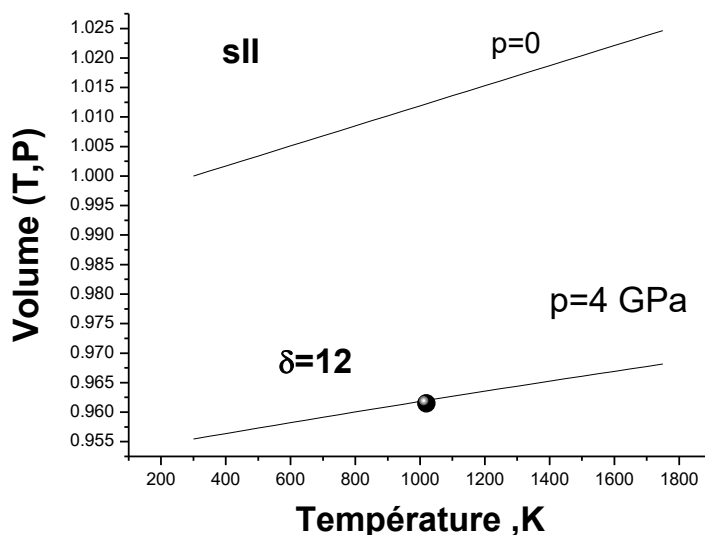


Figure 53. Equations d'état de $\text{Na}_{30}\text{Si}_{136}$ sous HP-HT. Les isobares présentées correspondent sous la pression atmosphérique [Tang, 2006] et sous 4 GPa.

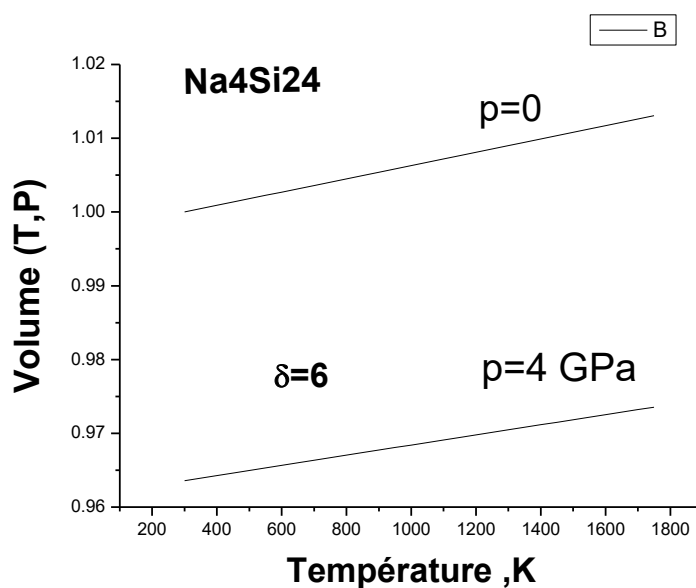


Figure 54. Equations d'état de $\text{Na}_4\text{Si}_{24}$ sous HP-HT. Les isobares présentées correspondent sous la pression atmosphérique [Kurakevych, 2017] et sous 4 GPa.

Les paramètres des équations d'état des phases apparaissant dans le diagramme de phases Na-Si sous 4 GPa sont rassemblés dans le **Tableau 12**.

Tableau 12. Paramètres des équations d'état des phases apparaissant sous 4 GPa dans le diagramme de phases Na-Si (V_0 / Å³, B_0 / GPa, a / K⁻¹, b / K⁻²)

Phases	Paramètres		Références bibliographiques
Si-I	$V_0=160,18$; $B_0 = 98$; $B'_0 = 4,24$, $a = 8,8 \times 10^{-6}$ $b = 0,3 \times 10^{-8}$	$\delta_T = 12$	[Kurakevych 2011] + ce travail
sI	$V_0=1061.33$, $B_0 = 90$, $B'_0 = 4$, $a = 17 \times 10^{-6}$, $b = 0$	$\delta_T = 12$	[Kurakevych 2011] + ce travail
*sII	$V_0=3239.164$, $B'_0 = 4$, $a = 17 \times 10^{-6}$, $b = 0$	$\delta_T = 12$ $B_0 = 80$	[Kurakevych 2011] + ce travail
NaSi	$B_0 = 23$, $B'_0 = 4$, $a = 11 \times 10^{-5}$, $b = 0$, $\delta_T = 6$		[Kurakevych 2011]
Na	$B_0 = 6.6$, $B'_0 = 3.3$, $a = 2 \times 10^{-4}$, $b = 1 \times 10^{-8}$, $\delta_T = 6$		[Kurakevych 2011]
Na ₄ Si ₂₄	$B_0 = 100$, $B'_0 = 4$, $a = 9 \times 10^{-6}$, $b = 0$, $\delta_T = 6$		[Kurakevych 2011]

* Phase obtenue à haute pression et à haute température (HP-HT)

Chapitre V : Etude thermodynamique du système Na-Si

sous HP/HT

Un diagramme d'équilibre entre phases permet de délimiter les domaines d'existence et de co-existence des phases en équilibre en fonction de la température, la pression et la composition.

V.1 Diagramme expérimental du système Na-Si sous 4 GPa

Dans les chapitres III et IV, nous avons décrit des résultats expérimentaux in situ et ex situ. Pour construire un diagramme de phase expérimental, il est important de souligner que :

- Les composés participant aux équilibres, i.e. Na_4Si_4 , $\text{Na}_8\text{Si}_{46}$ (sI) et $\text{Na}_{30}\text{Si}_{136}$ (sII-HP) sont stoechiométriques et ne forment pas des solutions solides.
- sII-HP coexiste avec Si-I sous basses températures tandis que sI devient plus stable à des températures plus élevées dans le cas d'un excès de Si.
- L'excès de Na rend sII-HP stable jusqu'à la température de fusion. Une trempe rapide d'un liquide stoechiométrique aboutit à la cristallisation de sII-HP, ce qui indique que la fusion de cette phase est congruente.
- Certaines expériences montrent la co-existence de sI et sII-HP avec l'absence de Si-I.

La **Figure 55** représente le diagramme de phase compatible avec toutes les observations expérimentales mentionnées (**Tableaux 13 et 14**).

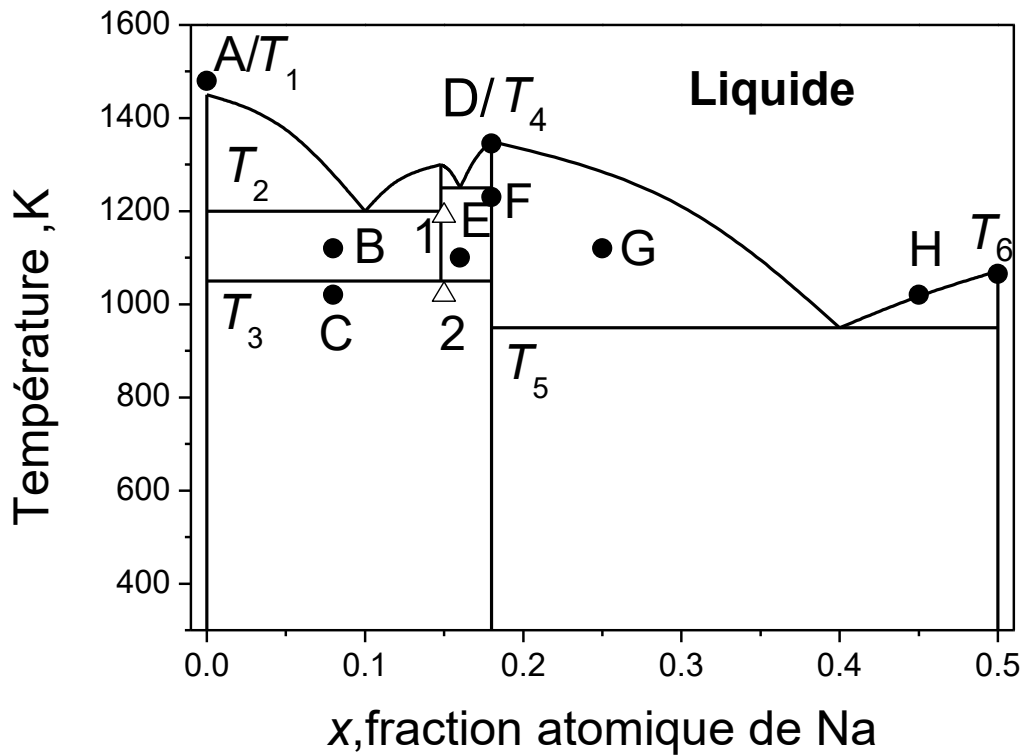


Figure 55. Diagramme de phases du système Na-Si sous 4 GPa.

Tableau 13. Description du diagramme de phases Na-Si sous 4 GPa

Points du diagramme	Phases en équilibre	P (GPa) - T (K)	Origine des données	Références bibliographiques
A : T_1	Si fondu	4-1480	SOLEIL, IMPMC	[Kubo, 2008], ce travail
B	Si+sI	3-1120	IMPMC	Ce travail
C	Si+sII	5-1020	IMPMC	Ce travail
D : T_4		6-1345	ESRF	[Kurakevych, unpublished]
E	sI+sII	5-1100	-	[Yamanaka, 2014, Kurakevych, 2013], ce travail
F	sII	5-1230	IMPMC	Ce travail
G	sII+Na ₄ Si ₄	4-1120	-	Ce travail
H	Na ₄ Si ₄ + sII	3-1020	IMPMC	[Yamanaka, 2014, Kurakevych, 2013].
T_6	NaSi fondu		-	[Morito, 2009].

Tableau 14. Températures particulières observées dans le diagramme de phases Na-Si sous 4 GPa

Points du diagramme	Phases en équilibre	T (K)	Origine des données	Références bibliographiques
T_1	$\text{Si (s)} \rightleftharpoons \text{Si (l)}$	1480	IMPMC	[Kubo, 2008], ce travail
T_2 (Te)	$\text{Si} + \text{sI} \rightleftharpoons \text{sol}$	1200	Hypothèse	
T_3 (T α)	$\text{Si} + \text{sII} \rightleftharpoons \text{Si} + \text{sI}$	1050	IMPMC	[Yamanaka, 2014, Kurakevych, 2013], ce travail
T_4	$\text{sII} \rightleftharpoons \text{sol}$	1345	ESRF	[Kurakevych, unpublished].
T_5 (Te)	$\text{Na}_4\text{Si}_4 + \text{sII} \rightleftharpoons \text{sol}$	950	Hypothèse	
T_6 (Tf)	$\text{Na}_4\text{Si}_4 (\text{s}) \rightleftharpoons \text{Na}_4\text{Si}_4 (\text{l})$	1065	T _f à 1MPa	[Morito, 2009].

Te : température du palier eutectique ;
T α : température de transition allotropique ;
T_f : température de fusion

V.2 Diagramme calculé de système Na-Si sous 0,1 MPa.

Un diagramme d'équilibres d'un système chimique d'ordre c est une représentation schématique, des domaines d'existence ou de coexistence de phases en équilibre de ce système en fonction des variables d'état intensives indépendantes.

Un chemin, à travers un diagramme, permet la simulation d'une opération requise pour la préparation, la séparation d'un composé ou sa purification à partir d'un mélange. L'établissement ou l'exploitation d'un diagramme d'équilibres est donc d'un intérêt majeur pour la conception ou l'amélioration d'un processus de synthèse, ou d'extraction.

L'étude d'un diagramme de phases repose sur des mesures expérimentales et permet d'établir l'organigramme d'un procédé de synthèse en maîtrisant les domaines d'équilibres des différentes phases présentes.

Les représentations graphiques des états d'équilibres d'un système sont de moins en moins aisées au fur et à mesure qu'augmente le nombre de constituants indépendants pouvant apparaître dans le système, soit que les domaines d'équilibres sont inaccessibles à l'expérimentation (température et/ou pression très élevées).

Les moyens de calcul actuellement disponibles permettent de calculer théoriquement un diagramme à condition de disposer :

- * d'une équation de lissage appropriée,
- * de mesures expérimentales sûres (fiables).

Dans le cadre de ce travail, l'étude à haute température et sous pression élevée du système binaire Na-Si fait apparaître l'existence de plusieurs composés Na_xSi_y pouvant se présenter sous différentes variétés allotropiques.

Afin de mieux cerner les domaines d'équilibres de ces phases, nous avons entrepris la modélisation du diagramme d'équilibres de ce système.

Nous présentons dans un premier temps, les notions de base pour l'exploitation et la modélisation d'un diagramme de phases.

Les résultats de la modélisation du diagramme d'équilibres du système Na-Si sous une pression de 0 GPa sont donnés, dans un second temps.

V.2.1. Généralités sur les diagrammes de phases

V.2.1.1. Diagramme de phases

La représentation graphique des états d'équilibre d'un système constitue le diagramme de phase, ce dernier est une visualisation graphique des états d'équilibre du système en fonction des variables d'état. Il met en évidence de façon simple les particularités du système (nombre et nature des phases en équilibre, points caractéristiques, etc.) et permet de suivre son évolution au cours d'une transformation imposée (variation de température, de pression, addition d'un réactif, etc.....).

V.2.1.2. Loi des phases

V.2.1.2.1. Variance d'un système

C'est le nombre de degrés de liberté d'un système. La variance (v) caractérise le nombre de variables intensives indépendantes qu'il est possible de modifier arbitrairement sans observer de changement dans le nombre ou la nature des phases du système.

Les systèmes sont généralement classés en fonction de leur ordre et du nombre de phases en équilibre. Les équilibres sont classés suivant leur variance.

V.2.1.2.2. Expression de la loi des phases

Lorsque le système n'échange que de l'énergie mécanique ou calorifique avec le milieu extérieur, sa variance est égale au nombre des constituants indépendants (c), augmenté de deux unités et diminué du nombre des phases (ϕ), ainsi que du nombre des conditions supplémentaires q imposé au système. Celles-ci sont liées à des états particuliers du système (azéotropisme, phénomènes critiques,...), et dans le cas général $q = 0$.

Dans ces conditions la loi des phases est traduite, sous une forme généralisée, par la relation :

$$v = c + 2 - q - \phi$$

Lorsque l'expérimentateur impose q' conditions supplémentaires en vue de simplifier l'étude du système, le nombre des variables intensives nécessaires pour définir l'état du système devient :

$$v' = v - q'$$

v' est appelée variance réduite (ou relative) du système.

Les études de diagramme sont souvent effectuées dans des conditions isothermes ou isobares ($q'=1$), isotherme-isobare ($q'=2$) ou encore avec des conditions supplémentaires relatives aux compositions.

V.2.1.3. Représentation du diagramme de phases

La loi des phases permet de déterminer le cadre de la représentation graphique. Pour un système, d'ordre c et en l'absence de tout champ extérieur, son diagramme est représenté dans un espace à $c+1$ dimensions qui correspondent à la pression, à la température et aux $c-1$ variables de composition. Les $c-1$ variables traduisent la nature et les proportions relatives des constituants du système.

Les possibilités de représentation complète du diagramme de phase dans un espace à trois dimensions restent donc limitées aux systèmes unaires et binaires. Pour des systèmes d'ordre supérieur il est nécessaire de fixer certaines des variables en utilisant des conditions expérimentales appropriées ou de faire appel à plusieurs diagrammes simultanés faisant intervenir des variables différentes.

Dans le cas d'un système binaire qui nécessite trois variables pour une représentation complète, il peut être étudié sous pression constante et le diagramme est représenté dans un espace à deux dimensions température-compositions. Le diagramme complet est alors constitué d'une famille de diagrammes isobares.

V.2.1.4. Règles de construction des diagrammes

Le diagramme de phases repose essentiellement sur les lois de conservation de la matière (règle du levier) et sur les lois thermodynamiques de l'équilibre entre phases (loi des phases, conditions d'équilibre).

V.2.1.4.1. Points conjugués

Deux points représentatifs de phases en équilibre sont appelés points conjugués. La droite joignant deux points conjugués est appelée ligne de conjugaison.

V.2.1.4.2. Règle du levier

Elle traduit quantitativement les lois de conservation de la matière.

Soit un mélange constitué par n phases φ^j , de masse m^j , de composition

massique pour chaque constituants i de base du système w_i^j et représentée par le

point M^j , ce mélange a pour masse $m = \sum_j m^j$ et pour composition massique :

$m_i w_i = \sum_j m^j w_i^j$. Il est représenté par le point P qui est le barycentre des points M_j affectés de coefficients égaux à la masse m_j . Dans le diagramme le point P est situé à l'intérieur du polyèdre convexe, enveloppe des points représentatifs des n phases.

Les relations précédentes sont encore valables lorsque la composition est exprimée en fractions ou en pourcentages molaires, à condition que le nombre de moles du système n'ait pas varié au cours du mélange, par suite de réaction chimique entre les constituants.

L'application de la règle du levier à des cas particuliers conduit à des constructions géométriques simples.

Dans le cas d'un mélange de deux phases représentées sur le diagramme par les points M_1 et M_2 , le point représentatif P du mélange obtenu est situé sur le segment joignant M_1 et M_2 (Figure 56).

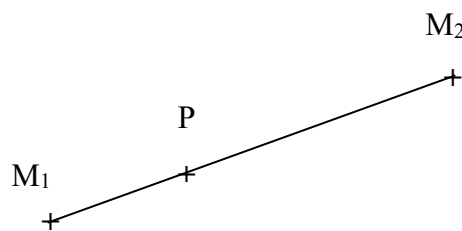


Figure 56. Règle des points alignés.

Les trois points sont liés par la relation algébrique :

$$m_1 \overline{PM_1} + m_2 \overline{PM_2} = 0$$

En projection sur un axe de coordonnées quelconque i du système cette relation s'écrit :

$$m_1/(w_i^P - w_i^{M_1}) = m_2/(w_i^{M_2} - w_i^P) = m^P/(w_i^{M_2} - w_i^{M_1})$$

V.2.2. Modélisation d'un diagramme de phases

Différents modèles de représentation des systèmes salins ont été proposés dans la littérature [Pitzer, 1973, Cohen-Adad, 1973, Cruz, 1977, Cohen-Adad, 1985, Kalai, 1986, Cohen-Adad, 1990, Counioux, 1991, Palaban, 1991, Cohen-Adad, 1995, Ben Hassen-Chehimi, 1997, Cohen-Adad, 1998, Cohen-Adad, 1991, Kbir-Ariguib, 2001].

Dans le présent travail pour modéliser le diagramme d'équilibres du système binaire Na-Si, nous avons adopté le modèle développé et appliqué avec succès pour l'évaluation critique des données de solubilité des systèmes salins dans un domaine étendu de température et de composition [Kbir-Ariguib, 2001]. Il a été appliqué à l'étude assistée par ordinateur du traitement des saumures. Il implique la représentation de chaque nappe de liquidus à partir de toutes les données de solubilité disponibles. Des données d'autre nature (température de changement de phase, enthalpie de changement de phase, ...) ont également été exploitées, soit pour confirmer la validité de l'équation de lissage utilisée, soit pour tester la validité des hypothèses de base.

V.2.2.1. Expression de l'équation de lissage d'une courbe de liquidus

Le support thermodynamique de tout calcul décrivant un équilibre entre phases est l'égalité des potentiels chimiques des constituants i présents simultanément dans les phases en équilibre.

$$d\mu_i^\alpha = d\mu_i^\beta \quad \text{ou} \quad d(\mu_i^\alpha/T) = d(\mu_i^\beta/T) \quad (1)$$

Dans le cas d'un diagramme d'un système binaire, le liquidus correspond à un équilibre entre une phase solide, en général un composé stœchiométrique et une phase liquide, la relation (1) s'écrit alors :

$$d\mu_{\text{sol}} = \sum_i v_i d\mu_i \quad \text{ou} \quad d(\mu_{\text{sol}}/T) = \sum_i v_i d(\mu_i/T) \quad (2)$$

Où μ_{sol} et μ_i sont les potentiels chimiques du solide et des constituants i présents dans la phase liquide et provenant du solide considéré.

v_i sont les coefficients stœchiométriques qui apparaissent dans la réaction

d'équilibre solide-liquide.

Dans un mélange, le potentiel chimique d'un constituant i s'exprime par la relation :

$$\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln a_i \quad (3)$$

où μ_i° est le potentiel chimique du corps pur pris dans les conditions de température et de pression du mélange et a_i est l'activité du constituant i dans le mélange. Lorsque le solide est stoechiométrique, son potentiel chimique est le potentiel chimique du corps pur pris dans les mêmes conditions de température et de pression que le mélange. Dans ces conditions l'équation (2) s'écrit :

$$d(\mu_{\text{sol}}^\circ/T) = \sum_i v_i d(\mu_i^\circ + RT \ln a_i /T) \quad (4) \quad \text{En}$$

tenant compte de la relation d'Helmholtz, l'équation (4) s'écrit :

$$\sum_i v_i d \ln a_i = \Delta H / (RT^2) dT \quad (5)$$

avec $\Delta H = (\sum_i v_i h_i^\circ) - h_{\text{sol}}^\circ$ est l'enthalpie de fusion du composé considéré.

L'intégration de la relation (5) conduit à l'équation du liquidus du solide considéré :

$$\sum_i v_i \ln(a_i/a_i^\circ) = \int_{T_o}^T \frac{\Delta H}{RT^2} dT \quad (6)$$

La limite d'intégration choisie dans la relation (6) est le point de fusion congruente du composé (y_i° , T_o) à l'état stable ou métastable. Ce point est également pris comme référence dans l'évaluation des activités et après séparation des coefficients d'activité la relation (6) devient :

$$U - U^\circ = V - V_o - \ln(\Gamma/\Gamma_o) \cdots \cdots (7)$$

Où

$$\diamond U = \sum_i v_i \ln y_i \quad \cdots \cdots \quad (8)$$

$\diamond U^\circ$ est la valeur de U pour la composition de la phase solide considérée

Dans la relation (8), y_i représente la fraction molaire du constituant i , présent dans la phase liquide.

❖ V est obtenu par intégration du terme enthalpique :

$$V - V^o = \int_{T_o}^T \frac{\Delta H}{RT^2} dT \quad (9)$$

La variation de ΔH en fonction de la température s'écrit, en tenant compte de la relation de Kirchhoff :

$$\begin{aligned} d(\Delta H) &= \Delta C_p dT = (u + vT + \dots) dT \\ \Delta H &= \Delta H^o + u(T - T_o) + v(T^2 - T_o^2)/2 + \dots \end{aligned} \quad (10)$$

où ΔH^o est l'enthalpie de changement de phase au point de référence. Par substitution de ΔH dans la relation (9) :

$$V - V^o = a/T + b \ln T + c + dT + \dots \quad (11)$$

Avec $a = -(\Delta H^o - u T_o - v T_o^2/2 + \dots)/R$

$$b = u/R \quad (12)$$

$$c = [\Delta H^o/T_o - u T_o - v T_o - u \ln(T_o) + \dots]/R$$

$$d = v/2R$$

Les quantités ΔH^o et ΔC_p^o ne sont connues et répertoriées dans les tables de constantes thermodynamiques que pour un nombre limité de composés à fusion congruente. En outre ces données correspondent le plus souvent à des domaines très particuliers du diagramme (à basses pressions).

Dans ces conditions les coefficients a, b, c, d ... doivent être considérés le plus souvent comme des paramètres ajustables.

❖ Le troisième terme de la relation (5) regroupe les coefficients d'activité f_i de tous les constituants de la phase liquide en équilibre avec la phase solide et Γ apparaît comme un coefficient d'activité global :

$$\ln(\Gamma/\Gamma_o) = \sum_i v_i \ln(f_i/f_i^o) \quad (13)$$

Il existe dans la bibliographie un très grand nombre de données relatives aux valeurs des coefficients d'activité moyens des solutions diluées d'électrolytes à 25°C, mais beaucoup moins pour des solutions concentrées, surtout lorsqu'elles contiennent plusieurs constituants. Le nombre des données à haute pression est

encore plus réduit. Dans ces conditions le terme d'activité a été développé en série et le même type de développement que pour le terme enthalpique a été utilisé :

$$\ln(\Gamma/\Gamma_0) = a'/T + b'\ln T + c' + d'T + \dots \quad (14)$$

Dans ces conditions l'équation de lissage, utilisée dans l'évaluation critique des données expérimentales ou dans l'exploitation du système binaire peut être écrite, pour chaque domaine de cristallisation d'une phase σ :

$$U = A(\sigma)/T + B(\sigma) \ln T + C(\sigma) + D(\sigma) T + \dots \quad (15)$$

Avec $A(\sigma) = a - a'$ $B(\sigma) = b - b'$ $C(\sigma) = c - c'$ $D(\sigma) = d - d'$...

Pour une courbe de liquidus d'un composé stœchiométrique dans un système binaire à pression constante, à chaque valeur de la composition est associé une valeur et une seule de la température. Dans ces conditions les coefficients de l'équation (15) peuvent être considérés comme constants et déterminés par une régression linéaire à partir des données expérimentales du liquidus considéré. Les contraintes de cohérence et les critères thermodynamiques sont traduits par des relations entre les coefficients A, B, C....

La forme mathématique de l'équation (15) montre que la relation de Gibbs-Konovalov [Ronis, 2002] est satisfaite et que le composé présente une fusion congruente stable ou métastable à une température T_0 obtenue par résolution de l'équation :

$$U_0 = A(\sigma)/T_0 + B(\sigma) \ln T_0 + C(\sigma) + D(\sigma)T_0 + \dots \quad (16)$$

L'enthalpie de fusion peut être calculée par la dérivée de U pour la valeur de $T = T_0$:

$$\begin{aligned} \Delta H^0 &= R(-A(\sigma) + B(\sigma)T_0 + D(\sigma)T_0^2 + \dots) \\ \Delta S^0 &= R(-A(\sigma) + B(\sigma)T_0 + D(\sigma)T_0^2 + \dots)/T_0 \\ \Delta C_p^0 &= R(B(\sigma) + 2 D(\sigma)T_0 + \dots) \end{aligned} \quad (17)$$

V.2.2.2. Calcul des paramètres A, B, C, ...

Outre une équation de lissage appropriée, pour qu'il ait une bonne adéquation entre le calcul et l'expérience, il est indispensable que :

- * le calcul s'appuie sur des données expérimentales sûres et cela nécessite une évaluation critique des données,
- * mais que le traitement des données et la détermination des coefficients ajustables A, B, C, ... entrant dans l'équation de lissage soient effectués de façon simultanée.

La procédure utilisée comporte plusieurs étapes résumées dans l'organigramme présenté dans la **figure 57**. Le nombre d'étapes sera fonction du nombre de données expérimentales et de leur cohérence.

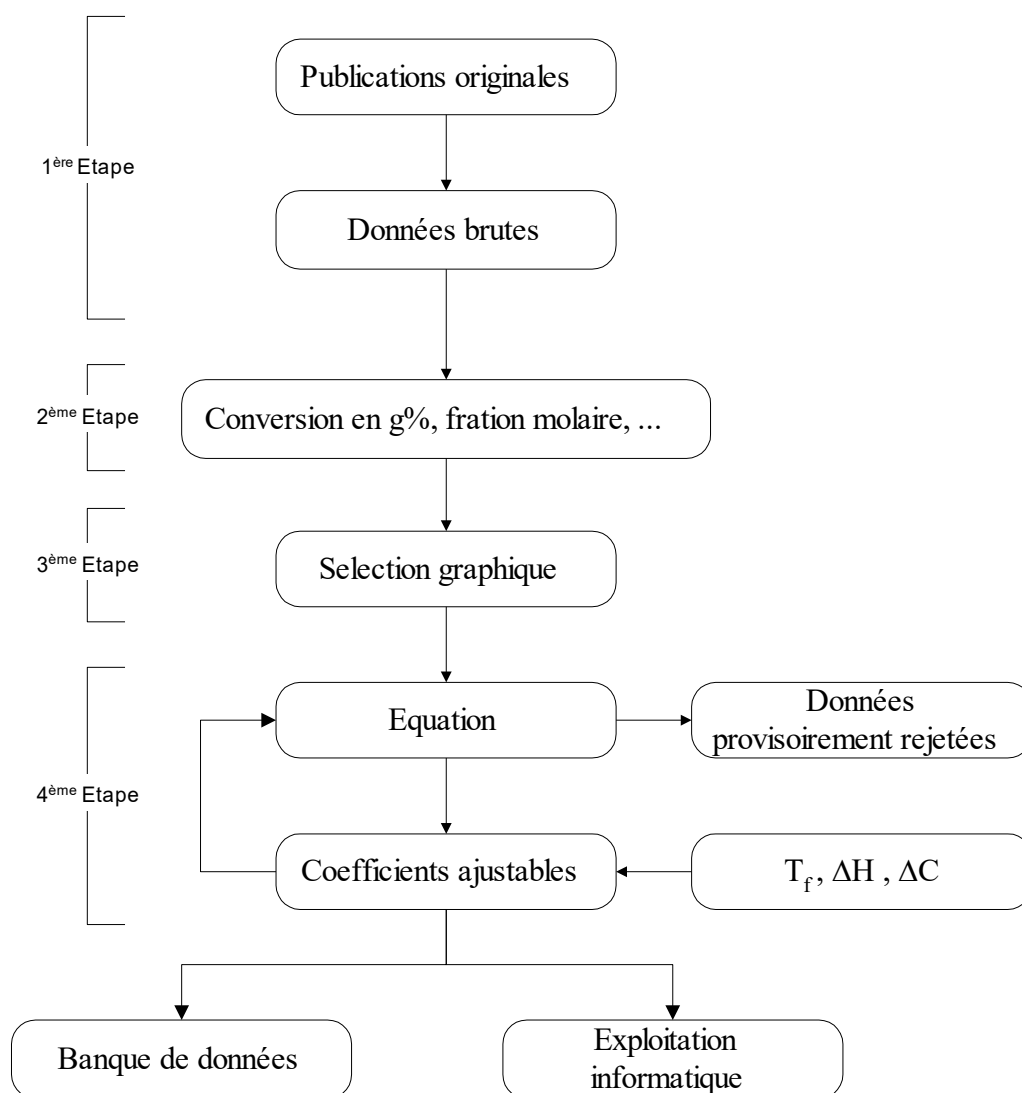


Figure 57. Organigramme des différentes étapes de traitement des données.

- **Première étape : Collecte des données**

Pour chaque composé, les données expérimentales (fraction molaire x_i , température T_i) sont regroupées dans un fichier.

- **Deuxième et troisième étape :**

Les données brutes converties dans les mêmes unités, présentent le plus souvent de grands écarts même lorsque les résultats sont présentés par les auteurs avec la même précision. L'ordre et la nature des erreurs dépendent de la pureté des réactifs et de la méthode expérimentale utilisée pour la détermination de ces valeurs. Une analyse statistique des données est très

affectée par l'existence de données aberrantes et ne peut pas être appliquée en cas d'incertitude sur la nature de la phase solide en équilibre. Une représentation graphique de la courbe de liquidus permet dans un grand nombre de cas, d'éliminer, en première analyse, les points expérimentaux apparemment douteux.

- **Quatrième étape : Analyse statistique des données**

L'analyse statistique des données va s'appuyer sur l'équation de lissage dont les paramètres seront affinés par itérations successives et après chaque itération les valeurs expérimentales collectées seront comparées aux valeurs calculées.

Le protocole d'affinement des coefficients ajustables comporte en général des régressions multiples basées sur une méthode de moindres carrés.

V.2.3. Modélisation du diagramme de phases du système Na-Si

Nous nous sommes limités à présenter le calcul et l'évaluation critique des courbes de liquidus relatives au silicium et au composé intermédiaire NaSi apparaissant dans le diagramme d'équilibres du système binaire Na-Si établi sous une pression de 0,1 MPa.

Les données expérimentales (**Tableau 15**) utilisées sont issues [Morito, 2009] et couvrent un domaine de températures allant de 800 à 1700 K. Un seul composé intermédiaire est signalé à 50% molaire en Si et il est à fusion congruente.

Un programme de calcul rédigé en langage BASIC a été utilisé pour la détermination des coefficients ajustables.

Les coefficients ajustables utilisés dans les équations de lissage ainsi que les conditions imposées sont donnés dans **le tableau 16**. Les équations des courbes de liquidus et les grandeurs thermodynamiques caractérisant la fusion de la phase solide considérée, sont rassemblées dans le **tableau 17**.

La **figure 63** rassemble les points expérimentaux et les courbes de liquidus calculées pour chacun des deux solides considérés.

Tableau 15. Données expérimentales du diagramme de phases Na-Si sous 0,1 MPa [Morito, 2009]

Composition molaire de la phase liquide x_{Si}	Température/K	Phase solide en équilibre avec la phase liquide
0,45	953	NaSi
0,48	1063	«
0,50	1071	«
0,52	1053	«
0,525	1023	Si
0,55	1273	«
0,6	1553	«
0,7	1618	«
0,8	1648	«
1	1687	«

Tableau 16. Diagramme de phases Na-Si sous 0,1 MPa.
Paramètres de diagramme théorique ajusté au diagramme expérimental.

Phase solide	Coefficients ajustables	Conditions introduites	Domaine de température /K
Si	A = -11333,77 K B = -23,66442 C = 162,1006 D = 0,012058 K ⁻¹	• T_{fusion} non imposée • écarts $\Delta x/x_{\text{calc.}} < 0,01$ • dans la phase liquide pas d'association entre Si et Si : $\langle \text{Si} \rangle \neq (\text{Si})$	1023-1687
NaSi	A = 2906,984 K B = -22,48937 C = 2,8346	• T_{fusion} imposée • écarts $\Delta x/x_{\text{calc.}} < 0,01$ • dans la phase liquide pas d'association entre Si et Na $\langle \text{NaSi} \rangle \neq (\text{Si}) + (\text{Na})$	953-1071

Tableau 17. Equations des courbes de liquidus (par la simulation thermodynamique) du diagramme de phases Na-Si sous 0,1 MPa.

Phase solide	Equations	Grandeurs thermodynamiques
Si	$\ln(x) = A/T + B \ln(T) + C + D/T$	$\Delta H^\circ = 55,90 \text{ kJ.mol}^{-1}$ $\Delta S^\circ = 32,07 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$ $\Delta C_p^\circ = 152,77 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$
NaSi	$\ln(2^2 x(1-x)) = A/T + B \ln(T) + C$	$\Delta H^\circ = 1,05 \text{ kJ.mol}^{-1}$ $\Delta S^\circ = 0,98 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$ $\Delta C_p^\circ = 23,57 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$

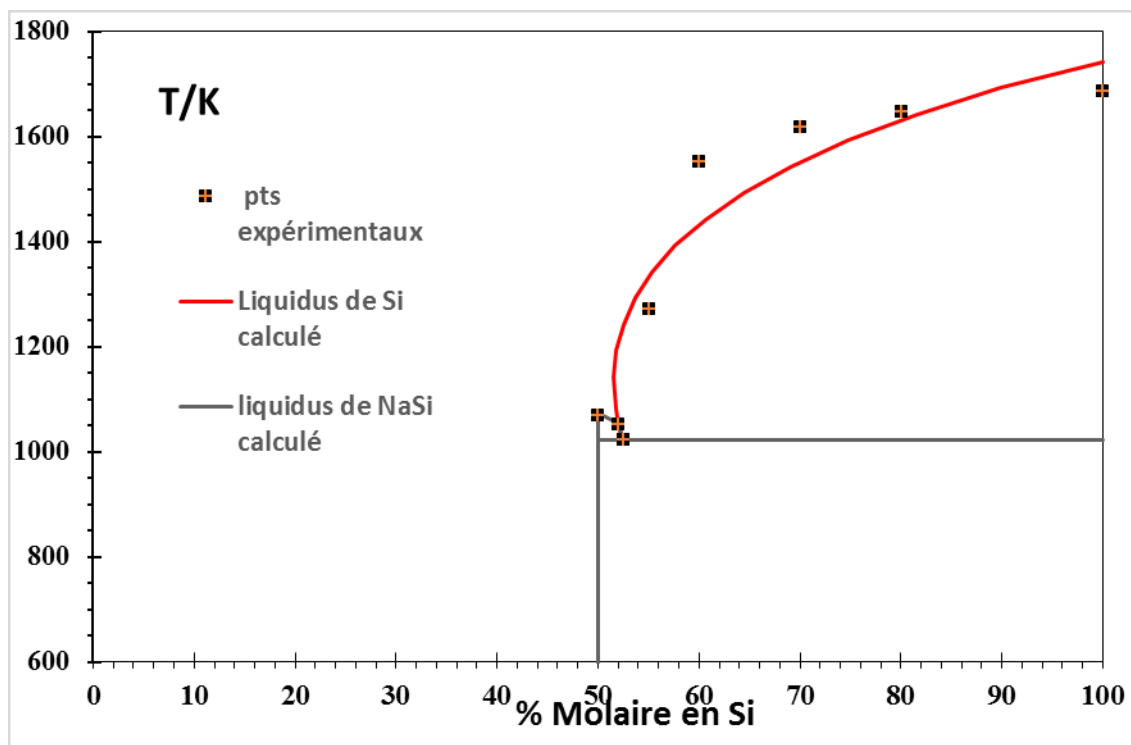


Figure 58. Diagramme de phases Na-Si sous 0,1 MPa.

Vu le nombre réduit des valeurs expérimentales et le domaine restreint relatif à la phase NaSi, la courbe du liquidus de cette phase, est donnée à titre indicatif.

D'autre part, les données expérimentales relatives au domaine riche en Na ; laisse supposer l'existence d'une zone de démixtion (non miscibilité à l'état liquide) entre Na et NaSi. La modélisation de cette portion du liquidus n'a pas pu aboutir.

Conclusion générale

Les travaux de cette présente thèse s'inscrivent dans une recherche de nouvelles voies de synthèse des clathrates de silicium par les techniques de hautes pressions et températures.

Dans ce travail, des progrès ont été réalisés tant sur les processus expérimentaux que sur la connaissance théorique des propriétés thermodynamiques des structures clathrates de silicium. Les synthèses ont été effectuées à l'aide de la presse ultra compacte « Paris-Edimbourg » et d'un dispositif original permettant d'atteindre un volume réactionnel jusqu'à 5 mm³ sous pressions jusqu'à 6 GPa. Ce volume a permis d'effectuer des mesures macroscopiques sur les produits obtenus et récupérés. Cela nous a permis d'étudier et analyser les clathrates de type I et clathrate de type II.

- La caractérisation détaillée du volume réactionnel a également été effectuée à l'aide de mesures *in situ* (diffraction X en rayonnement synchrotron à SOLEIL et à l'ESRF), ce qui a permis de construire le diagramme de transition entre les différentes structures de clathrates Na-Si. Les résultats scientifiques ont permis une publication dans la revue Journal of Superhard Materials [Jouini, 2016]. Ces travaux ont permis une meilleure connaissance des propriétés thermiques du silicium : Détermination du point de fusion, ainsi que les transitions de phase des clathrates sous HP/HT. Dans cette optique, il a été établi que sII est plus stable que sI à basse température. La transition entre les deux structures a lieu en dessous de la température de fusion du silicium. Ce résultat est confirmé aussi bien par les études *in situ* qu'*ex situ*.
- La synthèse de clathrates n'est pas spontanée à des pressions inférieures à 2 GPa.
- Sous des pressions comprises entre 3 et 7 GPa, sont obtenus respectivement, après l'augmentation de la température, Na₄Si₄, le clathrate II et le clathrate I.

L'une des techniques peu courantes utilisée durant cette thèse est la mesure *in situ* de la résistance du matériau pendant le chauffage à haute pression. Cette technique nous a permis d'observer précisément la transition semi-conducteur-métal et donc de savoir pour une pression donnée à quelle température se formait le NaSi_6 . Le volume de la réaction a été également multiplié par quatre en substituant le tantale au graphite. Il est toujours intéressant dans le domaine des hautes pressions d'optimiser au mieux le volume consacré à l'échantillon afin de former une plus grande quantité de la structure cristalline souhaitée. À l'aide d'un panel de techniques expérimentales, nous avons pu identifier et caractériser le clathrate NaSi_6 , dont nous avons par ailleurs observé la formation *in situ*. De plus, certains résultats de synthèse ont conduit à modifier le diagramme de phase de NaSi_6 .

- Sous des pressions supérieures à 7 GPa, nous avons obtenu la nouvelle phase du clathrate NaSi_6 HT.

Nous avons étudié le comportement des clathrates sous vide primaire. Les échantillons ont été chauffés sous vide dans une cellule chauffante permettant l'enregistrement des diffractogrammes X *in situ* ce qui a permis de suivre l'extraction de l'atome de sodium de la structure clathrate.

Tous les clathrates obtenus ont pu servir comme précurseurs pour les différentes formes de Si :

- Si_{24} à partir de NaSi_6
- Si_{136} à partir de sII-HP
- Si-I Nano à partir de sI

Les équations d'état sous HP/HT p - V - T ont permis d'ajuster des données *in situ* à une courbe théorique et d'obtenir des valeurs $\delta_T=12$ et d'ajuster la valeur du module de compressibilité à $B=80$ GPa pour sII.

Nous avons réussi à construire le diagramme de phases sous 4 GPa puis nous avons essayé de construire le diagramme de phases sous 0,1 MPa avec la modélisation du diagramme d'équilibre du système binaire Na-Si grâce à

plusieurs équations surtout l'équation de la relation Gibbs-Konovalov pour ajuster les coefficients.

Les perspectives à moyen terme de ce travail seraient de savoir s'il est envisageable ou non d'utiliser cette nouvelle phase du silicium pour construire des cellules photovoltaïques de manière industrielle.

Références bibliographiques

- Anderson., O. L., H. Oda., et al. (1993). "A thermodynamic theory of the Grüneisen ratio at extreme conditions: MgO as an example." Physics and Chemistry of Minerals **19**(6): 369–380.
- Anderson., O. L. and Isaak D. G. (1993). "The dependence of the Anderson-Grüneisen parameter δT upon compression at extreme conditions." Journal of Physics and Chemistry of Solids **54**(2): 221-227.
- Archer, M. D. and J. R. Bolton (1990). "Requirements for ideal performance of photochemical and photovoltaic solar energy converters." J. Phys. Chem. A **94**(21): 8028-8036.
- Baranov, A. N., P. S. Sokolov, et al. (2008). "Synthesis of rock-salt MeO-ZnO solid solutions (Me = Ni²⁺, Co²⁺, Fe²⁺, Mn²⁺) at high pressure and high temperature." High Press. Res. **28**(4): 515-519.
- Beekman, M., M. Baitinger, et al. (2009). "Preparation and Crystal Growth of Na₂₄Si₁₃₆." J. Am. Chem. Soc., **131** (**28**): 9642–9643.
- Beekman, M. and G. S. Nolas (2006). "Synthesis and thermal conductivity of type II silicon clathrates." Physica B **383**: 111-114.
- Ben Hassen-Chehimi D. Thèse de doctorat d'état (1997), Faculté de Science à Bizerte.
- Benito, Q., B. Baptiste, et al. (2015). "Pressure Control of Cuprophilic Interactions in a Luminescent Mechanochromic Copper Cluster." Inorg. Chem., **54**(20): 9821–9825.
- Besson, J. M., Mokhtari E. H., et al. (1987). "Electrical properties of semimetallic silicon III and semiconductive silicon IV at ambient pressure." Phys. Rev. Lett. **59**(4): 473-476.
- Bundy, F. P. and Kasper, J. S. (1970). "Electrical behavior of sodium-silicon clathrates at very high pressures." High Temp. High Press. **2**: 429-436.
- Canham L.T (1990). "Silicon quantum wire array fabrication by electrochemical and chemical dissolution of wafers." Applied Physics Letters **57**(10): 1046.
- Christophe, A. and J. Erwann (2009). Diffraction des rayons X Techniques et études des structures cristallines, Laboratoire de chimie ENS Lyon; END.

- Cohen-Adad R., Aaugier M.-Th., et al. (1973). "Etude thermodynamique isobare des équilibres liquide ~ solide des systèmes- MOH--H~O (M = Na, Rb, Cs)." Rev. Chim. Mindr. (10): 631.
- Cohen-Adad R. (1985). "The choice of fitting equations in critical evaluation of solubility data in binary mixtures MCl-H₂O." Appl. Chem. **57**(2): 255-262.
- Cohen-Adad R., Saugier-Cohen-Adad M.-Th., et al. (1990). Pure Appl. Chem **62**(1): 1-7.
- Cohen-Adad R. and Lorimer J.W. (1991). "Alkali Metal and Ammonium Chloride in Water and Heavy Water." IUPAC Solubility Data Series(47): 67.
- Cohen-Adad R., Lorimer J. W., et al. (1995). "A Consistent Approach to Tabulation of Evaluated Solubility Data: Application to the Binary Systems RbCl-H₂O and UO₂(NO₃)₂-H₂O." 675–696.
- Cohen-Adad R., Cohen-Adad M-Th, et al. (1998). "Model for the Critical Evaluation of Solubility Data in Salt Systems." Springer Verlag: 95-108.
- Connetable., D. (2011). "Effect of pentagons in sp³ systems on electronic, elastic, and vibrational properties: Case of chiral structures." Physical Review B **81** (1): 035206 (1) -035206 (5).
- Counioux J. and Tenu R. (1991). J. Chim. Phys.: 814-821.
- Crain, J., G. Ackland, et al. (1994). "Reversible pressure-induced structural transitions between metastable phases of silicon." Phys Rev B: 13043-13046.
- Cros, C., M. Pouchard, et al. (1965). C. R. Acad. Sc. Paris **260**: 4764.
- Cros, C., M. Pouchard, et al. (1970). "Sur une nouvelle famille de clathrates minéraux isotypes des hydrates de gaz et de liquides. Interprétation des résultats obtenus." Journal of Solid State Chemistry **2**(4): 570-581.
- Cros., C. and M. Pouchard. (2009). "Sur les phases de type clathrate du silicium et des éléments apparentés (C, Ge, Sn) : Une approche historique." C. R. Chimie **12** : 1014-1056.
- Cruz J-L. (1977). Revue de l'Institut Français du Pétrole **32**(3): 393.

- De P. (2014). "Electronic structure and optical properties of Si, Ge and diamond in the lonsdaleite phase." J Phys Condens Matter. (26(4):045801).
- Debye, P. and P. Scherrer (1916). Physik. Z. (14): 277-283.
- Dekock L. and Gray H. (1980). Chemical structure and bonding. Benjamin/Cummings Pub. Co., 1980 - 491 pages
- Dong, J., O. F. Sankey, et al. (1999). "Theoretical study of the vibrational modes and their pressure dependence in the pure clathrate-II silicon framework." Phys. Rev. B **60**(2): 950-958.
- Duclos, S. J., Yogesh .K. Vohra, et al. (1987). "hcp to fcc transition in silicon at 78 GPa and studies to 100 GPa." Phys. Rev. Lett. **58**(8): 775-777.
- Fwcett, E. (1988). "Spin-density-wave antiferromagnetism in chromium." Rev. Mod. Phys. (60): 209-283.
- Ganguly, S., N. Kazem, et al. (2014). "Colloidal Synthesis of an Exotic Phase of Silicon: The BC8 Structure." J. Amer. Chem. Soc. **136**(4): 1296-1299.
- Ganguly.S., K. .N., et al. (2014). "Colloidal synthesis of an exotic phase of silicon: the BC8 structure." J Am Chem Soc. **136**(4): 1296-9.
- Gryko, J., P. F. McMillan, et al. (2000). "Low-density framework form of crystalline silicon with a wide optical band gap." Physical Review B **62**(12).
- Hohmann, E. (1948). "Silicide und Germanide der Alkalimetalle." Zeitschrift für Anorganische Chemie **257**(1-3): 113-126.
- Hu, J. Z., L. D. Merkle, et al. (1986). "Crystal data for high-pressure phases of silicon." Phys. Rev. B **34**(7): 4679-4684.
- Hu, J. Z. and I. L. Spain (1984). "Phases of silicon at high pressure." Solid State Comm. **51**(5): 263-266.
- Huppertz, H. (2004). "Multianvil high-pressure / high-temperature synthesis in solid state chemistry." Zeitschrift für Kristallographie **219**(6): 330-338.
- Ikeda, K. and J. K. A. Gschneidner (1980). "Effect of High Magnetic Fields on the Electronic Specific Heat in the Strongly Pauli-Paramagnetic Compound LuCo₂." Phys. Rev. Lett. (45): 1341.

- Jouini, Z., O. O. Kurakevych, et al. (2016). "Phase boundary between Na-Si clathrates of structures I and II at high pressures and high temperatures." J. Superhard Mater. **38**(1): 66-70.
- Kalaï N. (1986). Thèse de doctorat, Faculté de Science à Bizerte.
- Kanatzidis, M. G., S. D. Manhanti, et al. (2003). "Chemistry, physics, and materials science of thermoelectric materials: beyond bismuth telluride." Originally published by Kluwer I Plenum Publishers, New York, pages 107-120.
- Kasper, J. S., Hagenmul.P, et al. (1965). "Clathrate Structure of Silicon and NaxSi₁₃₆ (X=11)." Science **150**(3704): 1713-1714.
- Kbir-Ariguib, N., et al. (2001). "Treatment of Tunisian salt lakes using solubility phase diagrams." Pure Appl. Chem. (73): 761–770.
- Kim, D. Y., et al. (2014). "Synthesis of an open-framework allotrope of silicon." Nat. Mater. **14**(2): 169-73.
- Kraus, W. and G. Nolze (1996). "POWDER CELL-A Program for the Representation and Manipulation of Crystal Structure and Calculation of the Resulting X-Ray Powder Pattern." J. Appl. Cryst. **301-303**(29).
- Kroto, H. W., A. W. Allaf, et al. (1991). "C₆₀ - Buckminsterfullerene." Chemical Reviews **91**(6): 1213-1235.
- Kubo, A., Y. Wang, et al. (2008). "Melting curve of silicon to 15 GPa determined by two-dimensional angle-dispersive diffraction using a Kawai-type apparatus with X-ray transparent sintered diamond anvils." J. Phys. Chem. Solids **69**(9): 2255-2260.
- Kurakevych, O. O. (2009). "Superhard phases of simple substances and binary compounds of the B-C-N-O system: from diamond to the latest results (a Review) " J. Superhard Mater. **31**(3): 139-157.
- Kurakevych, O. O. and V. L. Solozhenko (2011). "High-pressure route to superhard boron-rich solids." High Press. Res. **31**(1): 48-52.
- Kurakevych., O. O. and V. L. Solozhenko. (2011). "Experimental study and critical review of structural, thermodynamic and mechanical properties of superhard refractory boron suboxide B₆O." Journal of Superhard Materials **33**(6): 421–428.

- Kurakevych, O. O., T. A. Strobel, et al. (2013). "Synthesis of Mg_2C : a magnesium methanide." Angew. Chem. Int. Ed. **52**(34): 8930-8933.
- Kurakevych, O. O., T. A. Strobel, et al. (2013). "Na-Si Clathrates Are High-Pressure Phases: A Melt-Based Route to Control Stoichiometry and Properties." Cryst. Grow. Des. **13**(1): 303-307.
- Kurakevych, O. O., Y. Le Godec, et al. (2014). "High-Pressure and High-Temperature Stability of Antifluorite Mg_2C by in Situ X-ray Diffraction and ab Initio Calculations." J. Phys. Chem. C **118**(15): 8128-8133.
- Kurakevych, O. O. and V. L. Solozhenko (2014). "Thermoelastic equation of state of boron suboxide B_6O up to 6 GPa and 2700 K: Simplified Anderson-Grüneisen model and thermodynamic consistency." J. Superhard Mater. **36**(4): 270-278.
- Kurakevych V., O. O. and V.L. Solozhenko. (2014). "Thermoelastic equation of state of boron suboxide B_6O up to 6 GPa and 2700 K: Simplified Anderson-Grüneisen model and thermodynamic consistency." Journal of Superhard Materials **36**(4): 270–278.
- Kurakevych, O. O., Y. Le Godec, et al. (2016). "Synthesis of Bulk BC_8 Silicon Allotrope by Direct Transformation and Reduced-Pressure Chemical Pathways." Inorg. Chem., **55** (17): pp 8943–8950.
- Kurakevych, O. O., Y. Le Godec and V.L. Solozhenko (2017). "Integrated form of the Anderson-Grüneisen equation of state for p - V - T data fit: Application to the compounds of boron, carbon, silicon and some metals." J. Phys.: Conf. Ser. **950** : 042023.
- Le Godec, Y. (1999). Etude du Nitrure de Bore Sous Hautes Pression et Température. Thèse de doctorat de l'université DENIS DIDEROT.
- Le Godec, Y., M. Mezouar, et al. (2014). "Equation of state of single-crystal cubic boron phosphide." J. Superhard Mater. **36**(1): 61-64.
- Lee, I.-H., J. Lee, et al. (2014). "Computational search for direct band gap silicon crystals." Phys. Rev. B **90**(11): 115209.
- Ma, X., F. Xu, et al. (2009). "A versatile low temperature synthetic route to Zintl phase precursors: Na_4Si_4 , Na_4Ge_4 and K_4Ge_4 as examples." Dalton Trans. (46): 10250-10255.

- Malone, B. D., J. D. Sau, et al. (2008). "Ab initio survey of the electronic structure of tetrahedrally bonded phases of silicon." Phys. Rev. B **78**(3): 035210.
- Martin, T. W. and Z. S. Derewenda (1999). "The name is bond - H bond " Nature Structural Biology **6**(5): 403 - 406.
- McMillan, P. F. (2003). "Chemistry of materials under extreme high pressure-high-temperature conditions." Chem. Comm.(8): 919-923.
- Mignot, J. M., G. Chouteau, et al. (1985). "High pressure superconductivity of silicon." Physica B+C **135** : 235-238.
- Miguel, A. S., P. Mélinon, et al. (2010). "A New Class of Low Compressibility Materials: Clathrates of Silicon and Related Materials." High Pressure Research **22**, **2002**(3-4): 539-544
- Morard, G., F. Guillaume, et al. (2006). Les systèmes Fe-FeS et Fe-S-Si à haute pression et haute température : implications pour les noyaux des corps planétaires. Institut de Physique du Globe (Paris).
- Morito, H., T. Yamada, et al. (2009). "Na–Si binary phase diagram and solution growth of silicon crystals." Journal of Alloys and Compounds **480**: 723–726.
- Mudryk, Y., P. Rogl, et al. (2003). "Crystal chemistry and thermoelectric properties of clathrates with rare-earth substitution." Physica B-Condensed Matter **328**(1-2): 44-48.
- Mujica, A., C. J. Pickard, et al. (2015). "Low-energy tetrahedral polymorphs of carbon, silicon, and germanium." Phys. Rev. B **91**(21): 214104.
- Murnaghan., F. D. (1944). "The Compressibility of Media under Extreme Pressures." Proc Natl Acad Sci U S A. **15**(30(9)): 244–247.
- Nolas, G. S., G. A. Slack, et al. (1998). The next generation of thermoelectric materials. Xvii International Conference on Thermoelectrics, Proceedings Ict 98: 294-297.
- Oganov, A. R., J. Chen, et al. (2009). "Ionic high-pressure form of elemental boron." Nature **457**(7231): 863-867.
- O'Mara, W. C., R. B. Herring, et al. (1990). Handbook of semiconductor silicon technology. Park Ridge, N.J, Noyes Publications.

- Palaban R.T. and Pitzer K.S. (1991). Activity Coefficients Solution in Electrolyte, 2nd edition, CRC Press, Boca Raton . Stanford.
- Perottoni, C. A. and J. A. H. d. Jornada (2001). "The carbon analogues of type-I silicon clathrates." J. Phys.: Condens. Matter **13**: 5981–5998.
- Pfrommer, B. G., M. Cote, et al. (1997). "Ab initio study of silicon in the R8 phase." Phys. Rev. B **56**(11): 6662-6668.
- Pitzer K.S. (1973). "Thermodynamics of electrolytes. I. Theoretical basis and general equations." J. Phys. Chem **77**(2): 268–277.
- Potulski, E., R. A. Nicolaus, et al. (1996). "Thermal expansion coefficient and compressibility of single crystal silicon." **2**: 472-473.
- Rietveld H. M. (1967). "Line profiles of neutron powder-diffraction peaks for structure refinement." Acta Cryst. (22): 151-152.
- Rietveld H. M. (1969). "A profile refinement method for nuclear and magnetic structures." Journal of Applied Crystallography (2): 65-71.
- Ronis D. (2002). Minimum and Maximum Boiling Azeotropes: The Gibbs-Konovalov Theorem. Chemistry CHEM 213W.
- Santoro, G., S. Yu, et al. (2014). "Silver substrates for surface enhanced Raman scattering: Correlation between nanostructure and Raman scattering enhancement." Applied Physics Letters **104** (24).
- Schäfer, R. and W. Klemm (1961). "Das Verhalten der Alkalimetalle zu Halbmetallen. IX. Weitere Beiträge zur Kenntnis der Silicide und Germanide der Alkalimetalle." Zeitschrift für anorganische und Allgemeine Chemie **312**(3-4): 214-220.
- Schluter, M., M. Lannoo, et al. (1992). "Electron-Phonon Coupling and Superconductivity in Alkali-Intercalated C60 Solid." Physical Review Letters **68**(4): 526-529.
- Shalamberidze, S. O., G. I. Kalandadze, et al. (2000). "Production of [alpha]-Rhombohedral Boron by Amorphous Boron Crystallization." Journal of Solid State Chemistry **154**: 199-203.

- Singh, Y. R., Nirmala, et al. (2005). "Competition between Superconductivity and Charge Density Wave Ordering in the $\text{Lu}_5\text{Ir}_4(\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x)_{10}$ Alloy System." Phys. Rev. B **72**: 045106.
- Slack, G. A. (1994). New Materials and Performance Limits for Thermoelectric Cooling.
- Solozhenko, V. L. And O. O. Kurakevych (2009). "Chemical interaction in the B-BN system at high pressures and temperatures. Synthesis of novel boron subnitrides." J. Solid State Chem. **182**(6): 1359-1364.
- Solozhenko, V. L., O. O. Kurakevych, et al. (2009). "Ultimate metastable solubility of boron in diamond: Synthesis of superhard diamond-like BC_5 ." Phys. Rev. Lett. **102**(6): 015506.
- Solozhenko, V. L., O. O. Kurakevych, et al. (2012). "Creation of Nanostructures by Extreme Conditions: High-Pressure Synthesis of Ultrahard Nanocrystalline Cubic Boron Nitride." Adv. Mater. **24**(12): 1540-1544.
- Solozhenko, V. L., O. O. Kurakevych, et al. (2011). "Kinetics of the Wurtzite-to-Rock-Salt Phase Transformation in ZnO at High Pressure." J. Phys. Chem. A **115**(17): 4354-4358.
- Sootsman, J., D. Chung, et al. (2009). "New and old concepts in thermoelectric materials." Angew Chem Int Ed Engl. **48**(46): 8616-39.
- Sorokin et al (2010). JETP Lett., (92,): 352–355.
- Stefanoski, S. (2012). Synthesis and Physical Properties of Group 14 Intermetallic Clathrates. PhD thesis, University of South Florida, 156 pages.
- Stohr, H. and W. Klemm (1939). "On two-component systems with germanium I Germanium/aluminium, germanium/tin and germanium/silicon." Zeitschrift Fur Anorganische Und Allgemeine Chemie **241**(4): 305-323.
- Strobel, T. A., O. O. Kurakevych, et al. (2014). "Synthesis of β - Mg_2C_3 : A Monoclinic High-Pressure Polymorph of Magnesium Sesquicarbide." Inorg. Chem. **53**(13): 7020-7027.
- Takahashi, N., H. Dock, et al. (1993). "Plasma-Polymerized C₆₀/C₇₀ Mixture Films - Electric-Conductivity and Structure." Journal of Applied Physics **74**(9): 5790-5798.

- Tang, X., J. Dong, et al. (2006). "Thermal properties of Si₁₃₆: Theoretical and experimental study of the type-II clathrate polymorph of Si." Physical Review B **74**, (014109): 1-10.
- Turkevich, V. Z. and V. L. Solozhenko (2014). "Thermodynamic calculation of the B-C system at pressures to 24 GPa." J. Superhard Mater. **36**(5): 358-360.
- Vasil'ev, A. N., M. M. M., et al. (2005). "Spin gap in low-dimensional magnets (Review)." Low Temperature Physics **31**(3): 203.
- Von Schnering, H. G., J. Llanos, et al. (2011). "Refinement of the crystal structure of K₈Ge₄₄, an intermetallic clathrate I." Zeitschrift Fur Kristallographie-New Crystal Structures **226**(1): 9-10.
- Wang, J., Z. Liu, et al. (2014). "Measurement method of compressibility and thermal expansion coefficients for density standard liquid at 2329 kg/m³ based on hydrostatic suspension principle." Chinese Journal of Mechanical Engineering **27**(4): 779–784.
- Wang, Q., B. Xu, et al. (2014). "Direct Band Gap Silicon Allotropes." J. Amer. Chem. Soc. **136**(28): 9826-9829.
- Wang, Y., W. B. Durham, et al. (2003). "The deformation-DIA: A new apparatus for high temperature triaxial deformation to pressures up to 15 GPa." Review of Scientific Instruments **74**(6): 3002-3011.
- Weinstein, B. A. and G. J. Piermarini (1975). Phys. Rev. B **12**: 1172–1186.
- Yamanaka, S., E. Enishi, et al. (2000). "High-pressure synthesis of a new silicon clathrate superconductor, Ba₈Si₄₆." Inorg. Chem. **39**(1): 56-58.
- Yamanaka, S., M. Komatsu, et al. (2014). "High-Pressure Synthesis and Structural Characterization of the Type II Clathrate Compound Na_{30.5}Si₁₃₆ Encapsulating Two Sodium Atoms in the Same Silicon Polyhedral Cages." J. Amer. Chem. Soc. **136**(21): 7717-7725.
- Yang C. C., Li C. C., et al. (2003). "Effect of pressure on melting temperature of silicon determined by Clapeyron equation." Journal of Physics: Condensed Matter **372**(1–2): 156-159.
- Yvonne, B. G., A. M. Chris, et al. (2014). "In situ observation of the spatial distribution of crystalline phases during pressure-induced transformations

of indented silicon thin films." Journal of Materials Research **30**(3): 390-406.

Zeng, Z., Q. Zeng, et al. (2014). "Phase transitions in metastable phases of silicon." American Institute of Physics **115**: 103514.

Zhang, H., H. Liu, et al. (2017). "BC8 Silicon (Si-III) is a Narrow-Gap Semiconductor." Physical Review Letters **118**(14): 146601.

Zhang, W., C. Qing-Yun, et al. (2015). "Structural, elastic, and electronic properties of sodium atoms encapsulated type-I silicon–clathrate compound under high pressure." Chinese Physics B **24**(10): 107101-1/107101-8.

ANNEXE

ISSN 1063-4576, Journal of Superhard Materials, 2016, Vol. 38, No. 1, pp. 1–5. © Allerton Press, Inc., 2016.

LETTERS TO THE EDITOR

Phase Boundary between Na–Si Clathrates of Structures I and II at High Pressures and High Temperatures¹

Z. Jouini^{a, b}, O. O. Kurakevych^{a, *}, H. Moutaabbid^a, Y. Le Godec^a, M. Mezouar^c, and N. Guignot^d

^aIMPMC, UPMC Sorbonne Universités, CNRS, MNHN, IRD, Paris, France

^bLACReSNE, Faculté des Sciences de Bizerte, Zarzouna, Tunisia

^cEuropean Synchrotron Radiation Facility, Grenoble, France

^dSynchrotron SOLEIL, Gif-sur-Yvette, France

*e-mail: oleksandr.kurakevych@impmc.jussieu.fr

Received December 14, 2015

Abstract—Understanding of the covalent clathrate formation is a crucial point for the design of new superhard materials with intrinsic coupling of superhardness and metallic conductivity. It has been found that silicon clathrates have the archetype structures, which can serve an existent model compounds for superhard clathrate frameworks Si–B, Si–C, B–C and C with intercalated atoms (e.g., alkali metals or even halogens) that can assure the metallic properties. Here we report our in situ and ex situ studies of high-pressure formation and stability of clathrates Na₈Si₄₆ (structure I) and Na_{24+x}Si₁₃₆ (structure II). Experiments have been performed using standard Paris–Edinburgh cells (opposite anvils) up to 6 GPa and 1500 K. We have established that chemical interactions in the Na–Si system and transition between two structures of clathrates occur at temperatures below silicon melting. The strong sensitivity of crystallization products to the sodium concentration has been observed. A tentative diagram of clathrate transformations has been proposed. At least up to ~6 GPa, Na_{24+x}Si₁₃₆ (structure II) is stable at lower temperatures as compared to Na₈Si₄₆ (structure I).

DOI: 10.3103/S106345761601010X

Keywords: silicon clathrates, superhard clathrates, phase diagram, high-pressure synthesis.

The techniques of high pressure and high temperature (HPHT) appear to be the tools of choice for the synthesis of novel superhard [1, 2] and other useful materials [3] with optimized properties. Although such synthesis usually leads to the significant decrease of the reaction volume, (1) the strong changes of crystal chemistry [4, 5], chemical reactivity [6–8], crystallization, and growth rate [9], chemical thermodynamics [10–13] and thermophysical properties [14, 15]; and (2) the possibility of direct interactions of components [7], direct phase transformations [16], and nanostructuring [17] allow the consideration of this method as promising for future materials science [18–21], outside traditional limit of diamond and boron nitride materials.

The modern design of advanced superhard materials is often based on the phases with crystal structures typical for elements of the second period (diamond, boron, and borides) [1, 2, 4, 5, 16, 17]. At the same time, the theory predicts the superhard frameworks B–C and C that have crystal structures more typical for larger analogues, for example, for silicon compounds (e.g. clathrates, zeolites). With intercalated atoms (e.g., alkali metals or halogenes) one can expect not only high hardness intrinsic in covalent nets of rigid bonds, but also metallic conductivity. These materials are highly desired for industry in order to replace the sintered powders of superhard (diamond, cBN) and conductive (Co) materials. Silicon compounds with clathrate [22, 23] and zeolite [23, 24] structure are archetypical and can serve as an existent point of departure.

Silicon clathrates with structures often isotypical to gas hydrates of types I (A₈Si₄₆) and II (A₂₄Si₁₃₆) [22] have the most rigid covalent framework as compared to other clathrates (with frameworks produced by other elements of group 14, silicon oxide or water), since carbon clathrates are not known at present time. So they are the hardest known clathrates with highest elastic moduli. In particular, the hardness, just like the bulk modulus and other elastic constants, is close to that of conventional diamond silicon Si-I, even in the case of empty-cage Si₁₃₆. The rigidity of silicon framework is defined by Si–Si bondings, and both intercalated metals and voids do not influence it much. The known silicon clathrates are thermoelectric and superconducting materials [19]. The compounds of alkali and alkaline earth metals can be obtained by thermal decomposition of Zintl type silicides (e.g., Na₄Si₄, Ba₂Si₄). However, the stoichiometric bulks of the best properties can be

¹ The text was submitted by the authors in English.

obtained only at the p - T domain(s) of the thermodynamic stability of clathrates, i.e., at HPHT conditions [23], where such clathrates can be formed directly from the elements. However, the HPHT phase transformations in clathrate-forming systems have not been studied so far, although the study of Na-Si system under pressure attracts much attention due to the recent discovery of a high-pressure NaSi₆ clathrate [23] that allowed obtaining the orthorhombic allotrope of silicon with promising for optoelectronics quasidirect bandgap, Si₂₄ [24]. Also, in order to design B- and C- bearing clathrates, understanding of mutual stability of the Na-Si compounds remains a challenging problem that has been partially solved in the present letter.

Here we experimentally studied the phase boundary between sodium clathrate materials (Na₈Si₄₆, type I and Na_{24+x}Si₁₃₆, a high-pressure form of type II with x up to 6.5) and their formation from Na+Si mixture and decomposition. The high-pressure syntheses and transformations of silicon clathrates up to 6 GPa and 1500 K were carried out using the standard Paris–Edinburgh cells (opposite-anvil geometry), previously well characterized during other *in situ* p - T studies [6, 25]. The initial Na+Si mixture (commercial products, handled in Ar atmosphere) or clathrate II (HP synthesis, handled in air) were placed into cylindrical capsules from hexagonal boron nitride (volume $\sim 3\text{mm}^3$) and sealed with a BN cap. The capsules were placed within the graphite cylinders (furnaces) assuring the electro-resistive heating. Pyrophyllite or boron–epoxy gaskets were employed as a pressure transmitting medium. Additional Teflon rings were placed around the gaskets to avoid the lost of cell pressure due to the material leakage (especially in the case of pyrophyllite). Typical experiments were performed between 3 and 6 GPa at temperatures from 900 to 1500 K (heating time from 0.5 to 3 h) using standard 10/3.5 assembly (Fig. 1a). Pressure calibration for a boron–epoxy gasket (pressure medium) has originally been performed *in situ* using 300 K equation of state (EOS) of hBN. It was confirmed in our experiments by EOS of Si and Na and can be presented as $p_{\text{cell}}(\text{GPa}) = 0.0125 \times p_{\text{oil}}(\text{bars}) - 8.85 \times 10^{-6} \times [p_{\text{oil}}(\text{bars})]^2$ (typical pressure reproducibility ± 0.5 GPa). In the case of pyrophyllite gasket the cell pressure–oil pressure curve was the same within reproducibility (according to the EOS of Si). Temperature calibration (T -power curve) has been obtained using a number of *in house* experiments with K-type thermocouple (hBN sample). *In situ* observations of Si melting at the known pressure (Fig. 1b) allowed us to refine the calibration to $T(\text{K}) = 300 + 3.25 \times \text{power}(\text{W})$ (typical temperature reproducibility ± 50 K). Similar values of power (± 5 W) required for Si melting were observed in the case of both boron–epoxy and pyrophyllite gaskets.

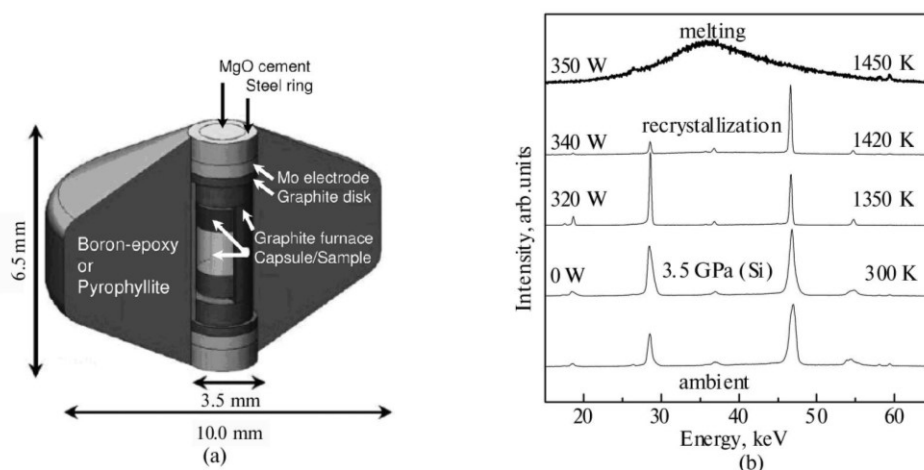


Fig. 1. (a) Drawing, materials and dimensions of standard 10/3.5 assembly of the high-pressure cell for opposite-anvil Paris–Edinburgh press. (b) *In situ* data (beamline PSICHE, synchrotron SOLEIL) on the power of Si melting at 3.5 GPa in boron–epoxy gasket (Si gauge [26]). 350 W corresponds to ~ 1450 K according to the melting curve of Si [27].

Our *in situ* experiments at PSICHÉ beamline of synchrotron SOLEIL have shown that silicon melts at power of ~ 350 W at 3.5 GPa (Fig. 1b), well in agreements with expected 1450 K according to thermocouple calibration curve and melting curve of silicon [27]. All transformations between clathrates (and reactions of Na or Na₄Si₄ with Si) typically occur below silicon melting curve.

In situ data on the synthesis (ESRF, ID 27) is presented in Fig. 2a. At 4 GPa the mixture of Na+Si has been heated. First Na reacts with Si leading, probably, to disordered Na₄Si₄ with broad XRD reflections. At high temperatures the clathrate II crystallizes, while further temperature increase leads to the clathrate I formation. This sequence of transformations is well in agreement with *ex situ* experiments described in [28]. We should

note that the duration of our experiments was of ~ 0.5 – 3 h, while in [28] the corresponding powders were obtained within 20 min, and single crystals during ~ 1 h. This fact is indicative of the temperature (and not time) impact on the relative stabilities of structures I and II: type II is stable at lower temperature, while type I at higher temperatures, at least at pressures of ~ 4 – 5 GPa.

The transformation diagram based on the in situ (Fig. 2a) and ex situ (table) experiments is presented in Fig. 2b. In general, our data is well in agreement with previous results of the synthesis of polycrystalline samples in Ta capsules by Kurakevych et al. [23], and of single crystal growth in boron nitride capsules by Yamanaka et al. [28]. The different time scales of experiments allow speaking about the closeness, at least in part, of this diagram to the isopleth section (~ 15 at % Na) of the p - T - x phase diagram of the Na–Si system. However, strong non-stoichiometry of type II clathrate (in fact, the large cages, a characteristic feature of clathrate II, can host two atoms of sodium under pressure) seems to render the situation more complicated. The dashed circle in Fig. 2b indicates the most questioned p - T region at present time, where the competition of crystallizing phases is remarkable and very sensitive to the sodium concentration. At higher pressures, NaSi₆ clathrate becomes stable, at least at high temperatures and sodium concentrations close to the compound stoichiometry [23]. Below ~ 2 GPa, no clathrates can be formed in the system, instead, Zintl compound Na₄Si₄ seems to be the only stable compound [23] that can be also recovered [28].

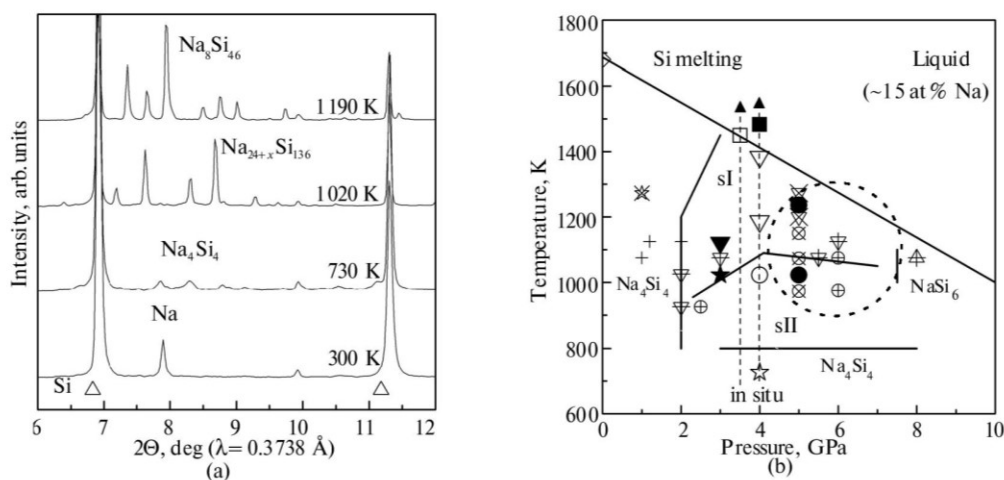


Fig. 2. (a) In situ XRD data on phase/chemical transformations in the Na+Si mixture (~ 15 at % of Na) during heating at 4 GPa obtained at ID27 (ESRF). (b) The clathrate transformation diagram in the Na–Si system. Most of the experimental points correspond to 15–20 at % of Na. Symbols represent compounds recovered or observed in situ (Na₄Si₄ is ★, ☆, sI-Na₈Si₄₈ is ▼, ▽, sII-Na_{24+x}Si₁₃₆ is ●, ○, NaSi₆ is ▲, △, and melt is ■, □). Solid symbols indicate the results of our recovery experiments, open symbols indicate our in situ data. For comparison, the ex situ data from other works are also shown: symbols crossed with + for data from Kurakevych et al. [23], and with × from Yamanaka et al. [28]. Solid lines are given to guide the eyes.

Finally, a tentative diagram of the formation and stability of Na–Si clathrates has been proposed. At low pressures (below 2 GPa), no clathrate synthesis is possible. Between 3 and 6 GPa one can obtain Na₄Si₄, clathrate II and clathrate I with the temperature increase. Above 7 GPa the clathrates NaSi₆ become stable at high temperatures. The obtained results allow us to suggest that most probable candidates for boron- and carbon-bearing clathrates are doped type I compounds (e.g., Na₈C_ySi_{46-y} or Na₈B_xSi_{46-x} with x up to 8 corresponding to Zintl phase with highest hardness), since the stability temperature of clathrate I is the highest among other structural types and close to the onset of B and C atom's mobility in possible precursors that may be used as sources of boron and carbon (boron silicides, SiC, etc.).

The in situ experiments on high-pressure synthesis and phase transformation probing were performed on the ID27 beamline at the European Synchrotron Radiation Facility (ESRF), Grenoble, France. We acknowledge SOLEIL for provision of synchrotron radiation facilities and we would like to thank J.-P. Itié for his assistance in using the PSICHÉ beamline. We also thank B. Baptiste (IMPMC) for the assistance in the sample characterization by the powder X-ray diffraction and to V.A. Mukhanov for the synthesis of starting high-pressure clathrate II in a toroid apparatus at LSPM-CNRS. The PhD work of Z. Jouini was financially supported by the Ministry of Higher Education and Scientific Research of Tunisia.

Experimental details and phase composition of recovered samples (ex situ data)

No.	Composition	Pressure	Temperature	Recovered phases			
				Si	clathrate I	clathrate II	Na ₄ Si ₄
Z004	Si + Na (15 at %)	5 GPa	1230 K	+		++	
Z007	HP clathrate II	3 GPa	1120 K	+	++		
Z008	(+NaCl)	3 GPa	1020 K	+		+(?)	++
Z009		5 GPa	1020 K	+		++	+(?)
Z014	Si	4 GPa	1480 K	melt			

REFERENCES

1. Kurakevych, O.O., Superhard phases of simple substances and binary compounds of the B–C–N–O system: from diamond to the latest results (a Review), *J. Superhard Mater.*, 2009, vol. 31, no. 3, pp. 139–157.
2. Kurakevych, O.O. and Solozhenko, V.L., High-pressure route to superhard boron-rich solids, *High Press. Res.*, 2011, vol. 31, no. 1, pp. 48–52.
3. McMillan, P.F. Chemistry of materials under extreme high pressure-high temperature conditions, *Chem. Comm.*, 2003, vol. 2003, no. 8, pp. 919–923.
4. Solozhenko, V.L. and Kurakevych, O.O., Chemical interaction in the B–BN system at high pressures and temperatures. Synthesis of novel boron subnitrides, *J. Solid State Chem.*, 2009, vol. 182, no. 6, pp. 1359–1364.
5. Oganov, A.R., Chen, J., Gatti, C., Ma, Y., Ma, Y., Glass, C.W., Liu, Z., Yu, T., Kurakevych, O.O., and Solozhenko, V.L., Ionic high-pressure form of elemental boron, *Nature*, 2009, vol. 457, no. 7231, pp. 863–867.
6. Strobel, T.A., Kurakevych, O.O., Kim, D.Y., Le Godec, Y., Crichton, W., Guignard, J., Guignot, N., Cody, G.D., and Oganov, A.R., Synthesis of β -Mg₂C₃: A monoclinic high-pressure polymorph of magnesium sesquicarbide, *Inorg. Chem.*, 2014, vol. 53, no. 13, pp. 7020–7027.
7. Kurakevych, O.O., Strobel, T.A., Kim, D.Y., and Cody, G.D., Synthesis of Mg₂C: a magnesium methanide, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2013, vol. 52, no. 34, pp. 8930–8933.
8. Kurakevych, O.O., Le Godec, Y., Strobel, T.A., Kim, D.Y., Crichton, W.A., and Guignard, J., High-pressure and high-temperature stability of antiferroite mg₂c by in situ X-ray diffraction and ab initio calculations, *J. Phys. Chem. C*, 2014, vol. 118, no. 15, pp. 8128–8133.
9. Solozhenko, V.L., Kurakevych, O.O., Sokolov, P.S., and Baranov, A.N., Kinetics of the wurtzite-to-rock-salt phase transformation in ZnO at high pressure, *J. Phys. Chem. A*, 2011, vol. 115, no. 17, pp. 4354–4358.
10. Turkevich, V.Z., Stratiichuk, D.A., Tonkoshkura, M.A., and Bezhenar, N.P., Thermodynamic calculation of the Al–B system at pressures to 8 GPa, *J. Superhard Mater.*, 2014, vol. 36, no. 6, pp. 437–439.
11. Turkevich, V.Z. and Solozhenko, V.L., Thermodynamic calculation of the B–C system at pressures to 24 GPa, *Ibid.*, 2014, vol. 36, no. 5, pp. 358–360.
12. Solozhenko, V.L., Kurakevych, O.O., Turkevich, V.Z., and Turkevich, D.V., Phase diagram of the B–BN System at 5 GPa, *J. Phys. Chem. B*, 2010, vol. 114, no. 17, pp. 5819–5822.
13. Solozhenko, V.L. and Kurakevych, O.O., Equilibrium p–T phase diagram of boron: experimental study and thermodynamic analysis, *Sci. Rep.*, 2013, vol. 3, art. 2351.
14. Kurakevych, O.O. and Solozhenko, V.L., Thermoelastic equation of state of boron suboxide B₆O up to 6 GPa and 2700 K: Simplified Anderson–Grüneisen model and thermodynamic consistency, *J. Superhard Mater.*, 2014, vol. 36, no. 4, pp. 270–278.
15. Le Godec, Y., Mezouar, M., Kurakevych, O.O., Munsch, P., Nwagwu, U., Edgar, J.H., and Solozhenko, V.L., Equation of state of single-crystal cubic boron phosphide, *Ibid.*, 2014, vol. 36, no. 1, pp. 61–64.
16. Solozhenko, V.L., Kurakevych, O.O., Andrault, D., Le Godec, Y., and Mezouar, M., Ultimate metastable solubility of boron in diamond: Synthesis of superhard diamond-like BC₅, *Phys. Rev. Lett.*, 2009, vol. 102, no. 6, art. 015506.
17. Solozhenko, V.L., Kurakevych, O.O., and Le Godec, Y., Creation of nanostructures by extreme conditions: high-pressure synthesis of ultrahard nanocrystalline cubic boron nitride, *Adv. Mater.*, 2012, vol. 24, no. 12, pp. 1540–1544.
18. Yamanaka, S., Silicon clathrates and carbon analogs: high pressure synthesis, structure, and superconductivity, *Dalton Trans.*, 2010, vol. 39, no. 8, pp. 1901–1915.
19. Yamanaka, S., Enishi, E., Fukuoka, H., and Yasukawa, M., High-pressure synthesis of a new silicon clathrate superconductor, Ba₈Si₄₆, *Inorg. Chem.*, 2000, vol. 39, no. 1, pp. 56–58.
20. Baranov, A.N., Kurakevych, O.O., Tafeenko, V.A., Sokolov, P.S., Panin, G.N., and Solozhenko, V.L., High pressure synthesis and luminescent properties of cubic ZnO/MgO nanocomposites, *J. Appl. Phys.*, 2010, vol. 107, no. 7, art. 073519.

21. Baranov, A.N., Sokolov, P.S., Kurakevych, O.O., Tafeenko, V.A., Trots, D., and Solozhenko, V.L., Synthesis of rock-salt MeO-ZnO solid solutions (Me = Ni²⁺, Co²⁺, Fe²⁺, Mn²⁺) at high pressure and high temperature, *High Press. Res.*, 2008, vol. 28, no. 4, pp. 515–519.
22. Kasper, J.S., Hagenmul.P, Pouchard, M., and Cros, C., Clathrate structure of silicon and Na_xSi₁₃₆ (X=11), *Science*, 1965, vol. 150, no. 3704, pp. 1713–1714.
23. Kurakevych, O.O., Strobel, T.A., Kim, D.Y., Muramatsu, T., and Struzhkin, V.V., Na–Si clathrates are high-pressure phases: A melt-based route to control stoichiometry and properties, *Cryst. Grow. Des.*, 2013, vol.13, no. 1, pp. 303–307.
24. Kim, D.Y., Stefanoski, S., Kurakevych, O.O., and Strobel, T.A., Synthesis of an open- framework allotrope of silicon, *Nat. Mater.*, 2015, vol. 14, no. 2, pp. 169–173.
25. Solozhenko, V.L., Kurakevych, O.O., Le Godec, Y., and Brazhkin, V.V., Thermodynamically Consistent *p-T* Phase Diagram of Boron Oxide B₂O₃ by in situ probing and thermodynamic analysis, *J. Phys. Chem. C*, 2015, vol. 119, no. 35, pp. 20600–20605.
26. Hu, J.Z. and Spain, I.L., Phases of silicon at high pressure, *Solid State Comm.*, 1984, vol. 51, no. 5, pp. 263–266.
27. Kubo, A., Wang, Y., Runge, C.E., Uchida, T., Kiefer, B., Nishiyama, N., and Duffy, T.S., Melting curve of silicon to 15 GPa determined by two-dimensional angle-dispersive diffraction using a Kawai-type apparatus with X-ray transparent sintered diamond anvils, *J. Phys. Chem. Solids*, 2008, vol. 69, no. 9, pp. 2255–2260.
28. Yamanaka, S., Komatsu, M., Tanaka, M., Sawa, H., and Inumaru, K., High-pressure synthesis and structural characterization of the type II clathrate compound Na_{30.5}Si₁₃₆ encapsulating two sodium atoms in the same silicon polyhedral cages, *J. Amer. Chem. Soc.*, 2014, vol. 136, no. 21, pp. 7717–7725.