AVERTISSEMENT

Ce document est le fruit d'un long travail approuvé par le jury de soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la communauté universitaire élargie.

Il est soumis à la propriété intellectuelle de l'auteur. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document.

D'autre part, toute contrefaçon, plagiat, reproduction illicite encourt une poursuite pénale.

Contact : ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr

LIENS

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

S.C.D. - U.H.P. NANCY 1
BIBLIOTHÈQUE DES SCIENCES
Rue du Jardin Botanique - BP 11
54601 VILLERS-LES-NANCY Cedex

Université Henri Poincaré
Faculté des Sciences et Techniques

U.F.R. : S.T.M.P.
E.D. : EMMA
D.F.D.: Physique et Chimie de la Matière et des Matériaux

THESE

présentée pour l'obtention du titre de

Docteur de l'Université Henri POINCARE, Nancy I

En Physique et Chimie de la Matière et des Matériaux

par **Sébastien CAHEN**

CONTRIBUTION A L'ETUDE DE L'INTERCALATION DE CHLORURES DE LANTHANOÏDES DANS LE GRAPHITE PAR VOIE HETEROCOMPLEXE

Soutenance publique prévue le 09 décembre 2005

Membres du jury :

Président :	E. McRAE	Directeur de Recherche CNRS, Nancy
Rapporteurs :	P. RABU	Directeur de Recherche CNRS, Strasbourg
	A. HAMWI	Professeur, Université de Clermont Ferrand 2
Examinateurs :	C. BOULANGER	Professeur, Université de Metz
	C. BELLOUARD	Maître de Conférence, Université de Nancy 1
	R. VANGELISTI	Maître de Conférence, Université de Nancy 1

Laboratoire de Chimie du Solide Minéral, UMR CNRS 7555
Groupe Matériaux à Squelette Carboné
Faculté des Sciences – 54506 VANDOEUVRE LES NANCY

A mon père...

Remerciements

Le travail présenté dans les pages suivantes a été entièrement réalisé à l'Université Henri Poincaré Nancy 1, au sein du groupe « Matériaux à Squelette Carboné » du Laboratoire de Chimie du Solide Minéral dirigé par monsieur le Professeur Pierre STEINMETZ.

Je tiens à exprimer ma profonde gratitude à monsieur René VANGELISTI, Maître de Conférences à l'Université de Nancy, qui m'a encadré pendant ces trois ans de thèse. Ces connaissances relatives aux composés d'intercalation du graphite et à leur synthèse m'ont été d'une aide décisive au cours de ces trois années. Je le remercie également du temps passé à la lecture et à la correction de ce mémoire de thèse, ainsi que pour ces qualités humaines.

Mes remerciements s'adressent également à monsieur Edward McRAE, Directeur de Recherche CNRS et responsable du groupe « Matériaux à Squelette Carboné », qui a accepté d'être président de ce jury. Je le remercie pour l'intérêt qu'il a porté à mes travaux à chacune de nos régulières discussions.

Je suis très reconnaissant envers messieurs André HAMWI, Professeur à l'Université de Clermont-Ferrand, et Pierre RABU, Directeur de Recherche CNRS de l'attention qu'ils ont porté à ce travail en acceptant d'en être rapporteur, et les remercie pour leur apport dans leur domaine respectif.

Je suis également très honoré de compter parmi les membres du jury madame Clotilde BOULANGER, Professeur à l'Université de Metz. Je tiens à la remercier pour l'attention qu'elle a porté à mon travail en participant à ce jury de thèse.

Je suis également extrêmement reconnaissant à madame Christine BELLOUARD, Maître de Conférences à l'Université de Nancy. Sa large connaissance dans le domaine du magnétisme m'a été particulièrement bénéfique. Je la remercie vivement pour son aide dans la rédaction de ce mémoire ainsi que pour avoir accepté de participer à ce jury de thèse.

Je n'oublie pas les personnes qui ont participé activement à ce travail. Par leur disponibilité, leurs compétences et leurs conseils, je tiens à remercier particulièrement Sylvie SCHNEIDER, Jaafar GHANBAJA, Ghouti MEDJAHDI. Les nombreuses discussions que j'ai pu avoir avec les uns et les autres m'ont permis de développer mes connaissances dans le domaine de la caractérisation structurale.

Je remercie sincèrement madame Claire HEROLD, Chargée de Recherche CNRS, et monsieur Daniel GUERARD, Directeur de Recherche CNRS, pour les nombreuses discussions que nous avons pu avoir tout au long de ces trois années. Leurs remarques pertinentes m'ont permis de mieux appréhender certains aspects de la chimie d'intercalation.

Pour leurs nombreux témoignages d'amitié, leur présence à mes côtés et leur regard critique sur mes travaux depuis toutes ces années, je tiens tout particulièrement à remercier chaleureusement Nicolas DAVID et Yohann CARTIGNY, Maîtres de Conférences, qui n'ont eu de cesse de me conseiller et qui ont été bien plus importants dans l'aboutissement de ce travail qu'ils ne le pensent.

Ces trois années de thèse n'auraient pu se dérouler sans la présence amicale de Johann RAVAUX, Thomas MAZET, Jean-Marc FIORANI, Michel VILASI et Michel FRANCOIS. Je retiens d'eux leurs qualités humaines ainsi que leur compétence scientifique et pédagogique. Qu'ils trouvent ici l'expression de ma gratitude.

Je remercie également les nombreux étudiants du laboratoire avec qui j'ai partagé ces trois années. Que Axel, Olivier, Vincent, Nicolas, Lavinia, Tewfik, Ferhath, Ibra, Xavier, François, Sandra, Sylvain et Denis trouvent ici un témoignage bref mais sincère de ma reconnaissance.

Enfin, merci à Claire pour son écoute, ses conseils et son attention à mes problèmes. Sa gentillesse, sa tendresse et ses qualités d'écoute ont été pour moi un réel réconfort aussi important qu'inattendu. Elle a toujours été présente à mes côtés dans les bons comme dans les mauvais moments.

SOMMAIRE

INTRODUCTION GENERALE..... 3

CHAPITRE I : INTRODUCTION BIBLIOGRAPHIQUE

I. Les structures graphitiques..... 7

I.1. Généralités sur le graphite..... 7
I.2. Le graphite hexagonal α..... 9
I.3. Le graphite rhomboédrique β..... 10

II. Intercalation dans le graphite..... 11

II.1. Grandeurs caractéristiques des CIGs..... 12
II.2. Principales méthodes de synthèse des CIGs..... 13
II.2.1. Intercalation par voie directe..... 13
II.2.2. Intercalation par voie indirecte..... 14
II.2.3. Intercalation par voie électrochimique..... 14
II.2.4. Autres méthodes d'intercalation..... 14

III. Les composés d'intercalation du graphite à base de chlorures de métaux..... 15

III.1. Rappels..... 16
III.2. Synthèse de CIGs par la voie hétérocomplexe..... 17
III.2.1. Description des étapes réactionnelles..... 18
III.2.2. Co-intercalation de chlorures métalliques ($CoCl_2$, $CdCl_2$) et de chlorure d'aluminium..... 19
III.2.3. Intercalation d'hétéromolécules ($CuAl_2Cl_8$, $PdAl_2Cl_8$)..... 20
III.3. Les chlorures de lanthanoïdes et leurs composés d'insertion avec le graphite..... 20

III.3.1. Les trichlorures de lanthanoïdes $LnCl_3$ 20
III.3.2. Données bibliographiques concernant les CIGs-$LnCl_3$ 24

IV. Objectifs de notre étude 27

CHAPITRE II : TECHNIQUES EXPERIMENTALES

I. Méthodes de synthèse 31

I.1. Purification des réactifs 31
I.1.1. Les trichlorures de lanthanoïdes anhydres 31
I.1.2. Le chlorure d'aluminium 31
I.2. Synthèse de CIGs-$LnCl_3$ par voie hétérocomplexe 32
I.2.1. Boîte à gants à air sec 32
I.2.2. Station de chlore 32
I.2.3. Fours bithermes 33
I.2.4. Mode opératoire de la synthèse par voie hétérocomplexe 34

II. Diffraction des rayons X 35

II.1. La diffraction 00l 35
II.2. La diffraction hk0 36
II.3. Diffraction X par générateur à anode tournante 37
II.4. Analyses quantitatives des réflexions 00l et profils de densité électronique 39

III. Microscopie électronique 42

III.1. Microscopie électronique à transmission 42
III.2. Technique associée : la spectrométrie EDS 43

CHAPITRE III : LES COMPOSES D'INTERCALATION GRAPHITE – $LnCl_3$ OBTENUS PAR VOIE HETEROCOMPLEXE

I. Les CIGs-$HoCl_3$ 47

I.1. Paramètres expérimentaux 47

I.2. Période d'identité et composition chimique 49

I.2.1. Diffraction des rayons X 00l 49

I.2.2. Analyses gravimétriques et élémentaire par spectroscopie EDS 54

I.2.3. Observations MET 56

I.3. Structure bidimensionnelle 57

I.3.1. Diffraction des rayons X hk0 57

I.3.2. Diffraction des électrons 59

I.4. Diagramme unidimensionnel de densité électronique 62

II. Les CIGs-$DyCl_3$ 64

II.1. Paramètres expérimentaux 64

II.2. Période d'identité et composition chimique 65

II.2.1. Diffraction des rayons X 00l 65

II.2.2. Analyses gravimétriques et élémentaire par spectroscopie EDS 69

II.3. Structure bidimensionnelle 70

II.3.1. Diffraction des rayons X hk0 70

II.3.2. Diffraction des électrons 71

II.4. Diagramme unidimensionnel de densité électronique 73

III. Conclusions 75

CHAPITRE IV : LES COMPOSES TERNAIRES GRAPHITE – $LnCl_3 – AlCl_3$

I. Rappels bibliographiques 79

I.1. Les composés graphite-$SmCl_3$ 79

I.2. Les composés graphite-$GdCl_3$ 80

I.3. Les composés graphite-$TbCl_3$ 81

II. Synthèses par voie hétérocomplexe 82

II.1. Paramètres expérimentaux 82

II.2. Discussion 84

III. Caractérisations chimiques 86

III.1. Analyses gravimétriques et élémentaires 86

III.2. Excès de chlore 90

IV. Diffraction des rayons X 00l 93

V. Analyses quantitatives des réflexions 00l et séquences d'empilement le long de l'axe c 96

V.1 Séquences d'empilement 97

V.1.1. CIGs à base de $SmCl_3$ 97

V.1.2. CIGs à base de $GdCl_3$ ou $TbCl_3$ 98

V.2. Profils de densité électronique 98

V.3. Compositions cristallochimiques 100

VI. Mailles bidimensionnelles 101

VII. Conclusions 105

CHAPITRE V : PROPRIETES MAGNETIQUES DE QUELQUES $LnCl_3$ (Ln = Sm, Gd, Tb, Dy, Ho) ET DE LEURS CIGs

I. Introduction 111

II. Données bibliographiques 113

II.1. Caractère paramagnétique selon Van Vleck de $SmCl_3$ 114
II.2. Caractère ferromagnétique de $GdCl_3$ et $TbCl_3$ 116
II.3. Caractère antiferromagnétique de $DyCl_3$ et $HoCl_3$ 116
II.4. Cas des composés d'intercalation graphite-$LnCl_3$ 117

III. Techniques expérimentales 117

III.1. Appareillage 117
III.2. Système d'unités 118
III.3. Champ démagnétisant 118
III.4. Susceptibilités diamagnétiques 119

IV. Etude expérimentale des chlorures de lanthanoïdes 120

IV.1. Le chlorure de samarium $SmCl_3$ 120
IV.2. Le chlorure de gadolinium $GdCl_3$ 121
IV.3. Le chlorure de terbium $TbCl_3$ 124
IV.4. Les chlorures de dysprosium $DyCl_3$ et d'holmium $HoCl_3$ 125

V. Etude expérimentale des CIGs-$LnCl_3$ 127

V.1. Les composés graphite-$LnCl_3$-$AlCl_3$ (Ln = Sm, Gd, Tb) 127

V.2. Les CIGs-$DyCl_3$ 129

V.2.1. Susceptibilité en fonction de la température 129

V.2.2. Aimantation en fonction du champ 130

V.2.2.a. Correction de champ démagnétisant 130

V.2.2.b. Courbes M = f(H) de $DyCl_3$ libre et inséré 131

V.3. Les CIGs-$HoCl_3$ 132

V.3.1. Susceptibilité en fonction de la température 132

V.3.2. Aimantation en fonction du champ 133

VI. Conclusions 135

CONCLUSION GENERALE 139

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES 141

ANNEXES 155

INTRODUCTION GENERALE

Le graphite est un matériau lamellaire susceptible d'accueillir entre ses feuillets de graphène divers types d'atomes, ions ou molécules. Au Laboratoire de Chimie du Solide Minéral de l'UHP Nancy-1, l'étude des composés d'intercalation du graphite (CIGs) à base de donneurs (alcalins, alcalino-terreux, métaux des terres rares) ou d'accepteurs d'électrons (halogénures de métaux notamment) est entreprise depuis plusieurs décennies. Elle constitue toujours un thème de recherche fondamental d'actualité motivé par la diversité des mécanismes réactionnels suggérés et la variété des structures bi et tridimensionnelles observées. Par ailleurs, les nombreuses particularités liées aux propriétés physiques de ces CIGs (conducteur électrique dit « métal synthétique », chaîne ou plan magnétique, matériau supraconducteur…) sont de nature à encourager l'étude de leurs relations structure - propriétés physiques.

Dans cette optique, le présent travail vise à apporter une contribution importante dans le domaine des composés du graphite avec les trichlorures de lanthanoïdes $LnCl_3$. Ils constituent en effet l'une des dernières classes de CIGs à base de chlorures de métaux pour lesquels les propriétés structurales et physiques sont quasi inconnues. La méconnaissance des composés graphite-$LnCl_3$ est principalement due à des difficultés expérimentales de synthèse (haute température de fusion et faible tension de vapeur des chlorures de lanthanoïdes).

Afin de contourner cet écueil, l'étude des CIGs à base de chlorures de lanthanoïdes a été entreprise par le biais d'un protocole de synthèse dit « d'insertion coopérative » développé au laboratoire depuis les années 80. Cette technique de synthèse repose sur l'existence d'hétéromolécules gazeuses associant un chlorure métallique ($LnCl_3$ dans le cadre de notre étude) à un trichlorure dimérisable hautement volatil tel que le chlorure d'aluminium $AlCl_3$.

Les mécanismes survenant en phase vapeur étant multiples (dimérisation, vaporisation, complexation, dissociation), la compréhension des phénomènes ayant lieu lors de l'intercalation d'un réactif par voie hétérocomplexe reste encore un sujet à débattre. De plus, les composés d'intercalation du graphite étant des solides lamellaires, ils se prêtent parfaitement à la caractérisation de l'effet de la dimensionnalité sur certaines de leurs propriétés physiques. Par exemple, la possibilité de contrôler le caractère bidimensionnel de ces matériaux par la présence d'un nombre connu de plans de graphène entre couches insérées a motivé nos études relatives au magnétisme de basse dimensionnalité.

Pour ce travail, cinq chlorures de lanthanoïdes ont été choisis en fonction de considérations cristallographiques, thermodynamiques, thermomagnétiques et économiques. Le schéma classique pour le chimiste du solide « synthèse - caractérisation structurale - étude des propriétés physiques » a été ensuite respecté.

Le premier chapitre de ce mémoire constitue l'introduction bibliographique du sujet ayant pour objectif de détailler les caractéristiques principales de la structure hôte (graphite), les différentes voies d'intercalation connues à ce jour ainsi que les principaux résultats relatifs aux composés d'intercalation du graphite avec les chlorures de métaux (de transition et lanthanoïdes).

Le deuxième chapitre décrit le protocole de synthèse par voie hétérocomplexe utilisé dans le présent travail, ainsi que les différentes techniques expérimentales mises en œuvre lors de la caractérisation chimique et structurale des CIGs synthétisés.

Le troisième chapitre est consacré à la présentation détaillée des résultats de synthèse et de caractérisation chimique et structurale des composés binaires graphite-chlorure d'holmium et graphite-chlorure de dysprosium.

Le chapitre 4 reprend le cheminement scientifique précédent, et concerne la synthèse et la caractérisation de composés ternaires graphite – $LnCl_3$ – $AlCl_3$ (avec Ln = Sm, Gd, Tb).

Enfin, le cinquième chapitre de ce mémoire est entièrement dédié à l'étude des propriétés magnétiques des différents chlorures de lanthanoïdes libres ainsi qu'à celle de leurs composés d'insertion apparentés.

CHAPITRE I :

INTRODUCTION BIBLIOGRAPHIQUE

I. Les structures graphitiques

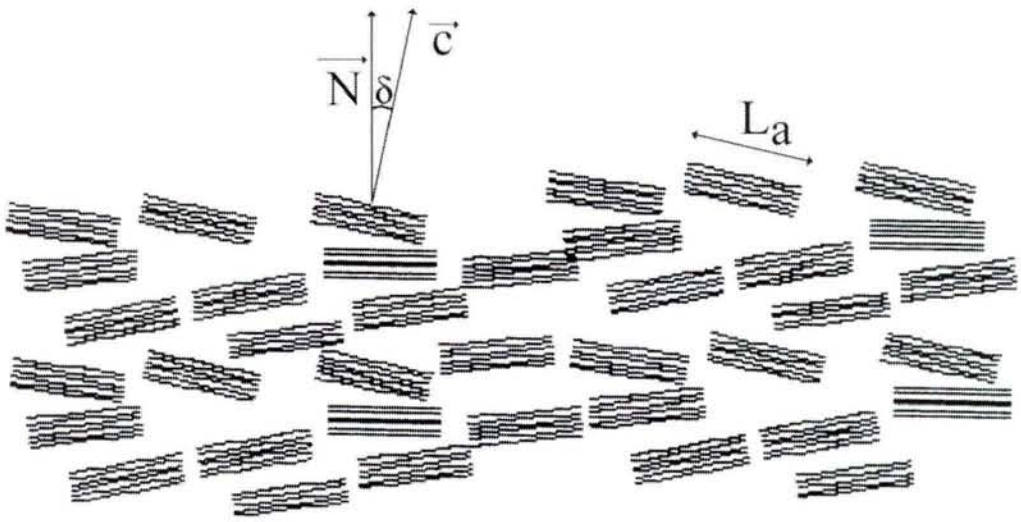
Le carbone est l'un des éléments chimiques les plus abondants à la surface de la terre. Il constitue la matière première de nombreux composés organiques et minéraux. A l'état atomique, il existe sous différentes formes allotropiques telles que le diamant, le graphite, les carbynes, les fullerites, et a plus récemment été mis en évidence sous forme de nanotubes de carbone[1]. Chacune de ces variétés se distingue par la configuration électronique adoptée par ses atomes de carbone. Dans le diamant, l'hybridation des atomes est sp^3 et confère à la structure un caractère tridimensionnel isotrope à liaisons fortes dans les trois directions de l'espace (solide 3D). Le graphite est constitué d'atomes de carbone en hybridation sp^2 induisant une structure lamellaire (2D) à liaisons covalentes fortes dans le plan et de type Van der Waals faibles entre les plans. L'hybridation des carbynes est sp, ce sont donc des molécules à caractère unidimensionnel (1D). Enfin, les fullerites ainsi que les nanotubes de carbone présentent une hybridation mixte sp^2 et sp^3 et sont assimilés à des composés 0D.

I.1. Généralités sur le graphite

Les principaux gisements naturels de graphite sont situés en Sibérie, à Ceylan, à Madagascar et aux USA. Le graphite existe sous deux formes allotropiques que sont le graphite hexagonal α (variété thermodynamiquement stable dans les conditions NTP) et le graphite rhomboédrique β. Le passage de la forme α à l'état métastable β s'effectue par broyage mais ne permet pas d'obtenir isolement la forme rhomboédrique. Ces deux variétés allotropiques se distinguent par la séquence d'empilement de leurs feuillets de graphène, ABAB pour la forme α et ABCABC pour la variété β.

Du fait de ses propriétés physico-chimiques particulières, le graphite est utilisé pour de nombreuses applications industrielles. Sa conductivité et sa relative inertie chimique en font un matériau potentiel pour électrodes[2] ou conducteur électrique[3], sa température de fusion élevée le rend utile comme réfractaire ou matériau de fabrication de creusets. Enfin, sa structure cristallographique lamellaire lui confère des potentialités en tant qu'hôte de stockage, agent de catalyse hétérogène ou lubrifiant.

Hormis les gisements naturels, le graphite peut également être obtenu artificiellement par chauffage au four électrique de précurseurs carbonés (graphitisation) ou craquage thermique de vapeurs d'hydrocarbures (méthane) dilués dans un gaz inerte (azote, argon) puis dépôt du carbone sur parois chauffées (T > 2273 K pour favoriser l'orientation). Un recuit sous pression (T > 3073 K) permet ensuite d'accroître l'anisotropie et d'obtenir des échantillons massifs de HOPG (Highly Oriented Pyrolitic Graphite) qui constituent avec les monocristaux naturels un matériau de choix pour l'étude structurale du graphite et de ses composés d'insertion. Les échantillons de pyrographite sont considérés comme des agglomérats de micro-domaines monocristallins de graphite hexagonal dont les axes *c*, dans le cas idéal, seraient tous parallèles entre eux. En pratique, il existe une désorientation systématique de ces axes *c* les uns par rapport aux autres appelée mosaïcité δ (exprimée en °). Elle peut être évaluée par l'enregistrement pas-à-pas d'une réflexion 00l donnée[4]. Cette grandeur constitue avec la longueur de cohérence des microdomaines L_i (exprimée en Å) dans une direction *i* la fiche signalétique d'un pyrographite (Figure I-1). Les échantillons étudiés au laboratoire admettent une mosaïcité inférieure ou égale au degré, et la dimension des microdomaines L_a est comprise entre 1 et 10 µm.



$\overrightarrow{N}$: normale au plan de dépôt

$\vec{c}$: axe d'un monocristal

δ : mosaïcité (°)

L_a : longueur de cohérence d'un microcristal dans le plan *ab* (Å)

Figure I-1 : Représentation schématique d'un pyrographite constitué de micro-domaines monocristallins.

I.2. Le graphite hexagonal α

Caractérisé pour la première en 1924 par Bernal[5], le graphite hexagonal α cristallise dans le groupe d'espace $P6_3/mmc$ dont les paramètres de maille sont a = 2,456 Å et c = 2×3,35 = 6,70 Å (Figure I-2). Sa maille élémentaire contient 4 atomes de carbone placés en deux sites distincts 2b et 2c décrits dans le Tableau I-1. La structure ainsi définie est constituée de plans de graphène parallèles entre eux et perpendiculaires à l'axe *c* du graphite. Le graphite α présente donc une structure en feuillets dont les plans d'atomes de carbone sont séparés par des lacunes de Van der Waals et distants de 3,35 Å. Les feuillets graphitiques s'empilent selon une séquence ABABAB, chaque plan se déduisant du précédent selon une translation Δ :

$$\Delta = 1/3\ a_g + 2/3\ b_g + d.n \qquad (1)$$

avec $a_g = b_g = 2{,}46$ Å et n le vecteur unitaire selon *c*. Cette structure quasi-bidimensionnelle du graphite entraîne une forte anisotropie de ses propriétés électriques, mécaniques et chimiques (chimie d'intercalation).

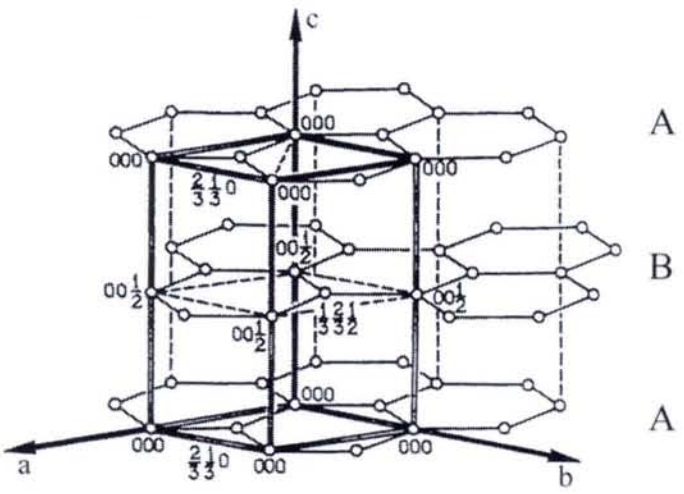


Figure I-2 : Structure du graphite hexagonal α (translatée de ¼ par rapport à la coordonnée fractionnaire z).

Atome	Position	Coordonnées fractionnaires
C	2b	(0, 0, 1/4) ; (0, 0, 3/4)
C	2c	(1/3, 2/3, 1/4) ; (2/3, 1/3, 3/4)

Tableau I-1 : Positions des atomes de carbone dans le graphite hexagonal α.

I.3. Le graphite rhomboédrique β

Cette phase est toujours obtenue mélangée avec la variété hexagonale dans des proportions variables dont le maximum se situe aux alentours de 40 %. La teneur en graphite rhomboédrique β peut être augmentée par broyage mécanique[6] et contrôlée par diffraction des rayons X[7]. Cette variété cristallise dans le groupe d'espace $R\bar{3}m$ et sa maille unitaire (a = 3,635 Å ; α = 39,5° selon Lipson et Stokes[5]) contient 2 atomes par maille en position particulière 2c (Figure I-3 et Tableau I.2). Il peut se décrire comme une maille hexagonale triple de paramètres a = 2,46 Å et c = 3×3,35 = 10,05 Å, les six atomes de carbone de cette maille étant en position 6c (Tableau I-2). Les plans de graphène y sont toujours distants de 3,35 Å et respectent une séquence d'empilement ABCABCABC, chaque couche se déduisant de la précédente par une translation +Δ.

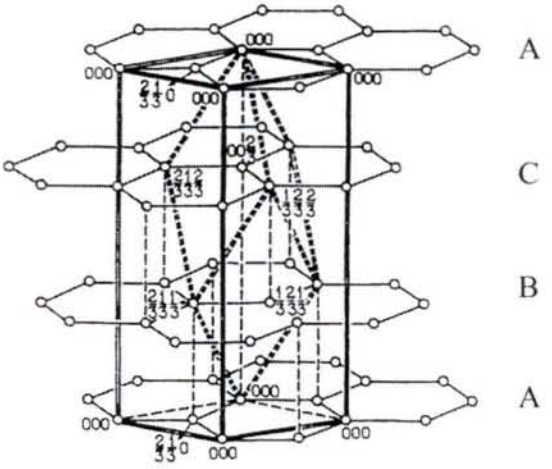


Figure I-3 : Structure du graphite rhomboédrique β.

Symétrie	Position	Paramètres de maille			Z	Coordonnées fractionnaires
		a *(Å)*	c *(Å)*	α *(°)*		
Rhomboédrique	2c	3,635	-	39,5	2	(1/6, 1/6, 1/6) (5/6, 5/6, 5/6)
Pseudo hexagonale	6c	2,46	10,05	90	6	(0, 0, 1/3)

Tableau I-2 : Positions des atomes de carbone dans le graphite β. Représentations des mailles rhomboédriques et pseudo hexagonale (translatées de 1/3 par rapport à la coordonnée fractionnaire z).

II. Intercalation dans le graphite

La structure lamellaire du graphite a pour particularité de pouvoir accueillir dans son espace interfeuillets divers atomes, ions ou molécules[9-12]. En effet, la cohésion entre les plans de graphène étant assurée par des liaisons faibles de type Van der Waals, ils peuvent être facilement écartés tout en conservant leur structure plane hexagonale. Ce type de réaction d'intercalation est également possible du fait du caractère amphotère du graphite qui peut accepter dans sa bande π aussi bien des électrons (caractère acide de Lewis du graphite) que des trous positifs (caractère base de Lewis), impliquant un déplacement du niveau de Fermi du graphite (Figure I-4).

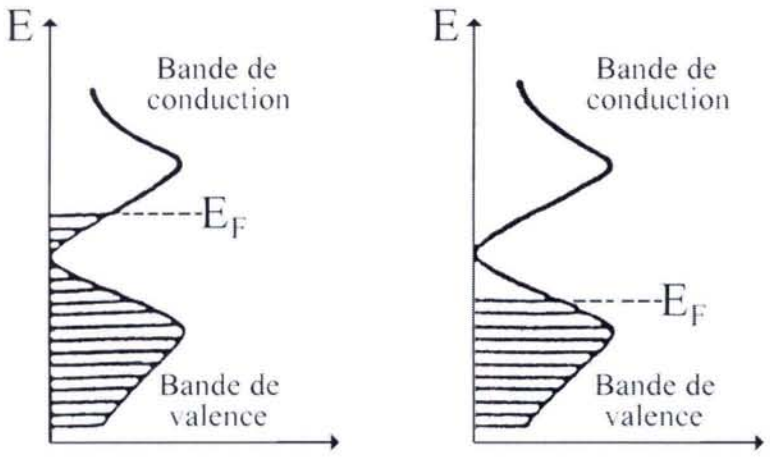


Figure I-4 : Déplacement du niveau de Fermi du graphite : (a) le graphite agit comme accepteur d'électrons ; (b) le graphite agit comme donneur d'électrons

Le graphite est donc apte à réagir aussi bien avec des donneurs que des accepteurs d'électrons. Dès lors, une réaction d'intercalation est indissociable d'un processus redox et donc d'un transfert de charge entre intercalat et structure hôte. Les équations *(2)* à *(4)* détaillent le mécanisme réactionnel mis en jeu entre le graphite et un accepteur d'électron, aboutissant à la formation d'un composé d'intercalation du graphite

½ équation électronique de réduction : $\text{accepteur} + \delta e^- \rightarrow (\text{accepteur})^{\delta-}$ *(2)*

½ équation électronique d'oxydation : $\text{graphite} \rightarrow (\text{graphite})^{\delta+} + \delta e^-$ *(3)*

Equation-bilan : $\text{accepteur} + \text{graphite} \rightarrow (\text{graphite oxydé} + \text{accepteur réduit/intercalé})$ *(4)*

II.1. Grandeurs caractéristiques des CIGs

Un CIG se définit par ses grandeurs caractéristiques que sont le stade s, la période d'identité I_C et la distance interplanaire d_i reliées entre elles par l'équation :

$$I_C = d_i + (s\text{-}1)\times c_0 \qquad (5)$$

- s représente le nombre de plans de graphène entre couches insérées ;
- I_C est la distance séparant deux couches d'insérat ;
- d_i représente l'écart entre deux plans de carbone séparés par une couche d'insérat ;
- c_0 est la distance interplanaire du graphite libre (3,35 Å).

La Figure I-5 représente un CIG de 2ème stade de façon schématique et selon le modèle des feuillets plissés de Daumas-Hérold[13]. Ce modèle, confirmé par ailleurs par microscopie électronique[14] et microscopie à effet tunnel[15], repose sur le concept de plissement des feuillets de graphène, seule possibilité pour un CIG de passer d'un stade à un autre de façon continue. Cette représentation fait apparaître une répartition particulière où l'insérat occupent certaines zones, laissant le graphite vierge par endroits. Les zones insérées se placent face aux zones vides de façon à minimiser les répulsions électrostatiques et restituent ainsi le concept de stade.

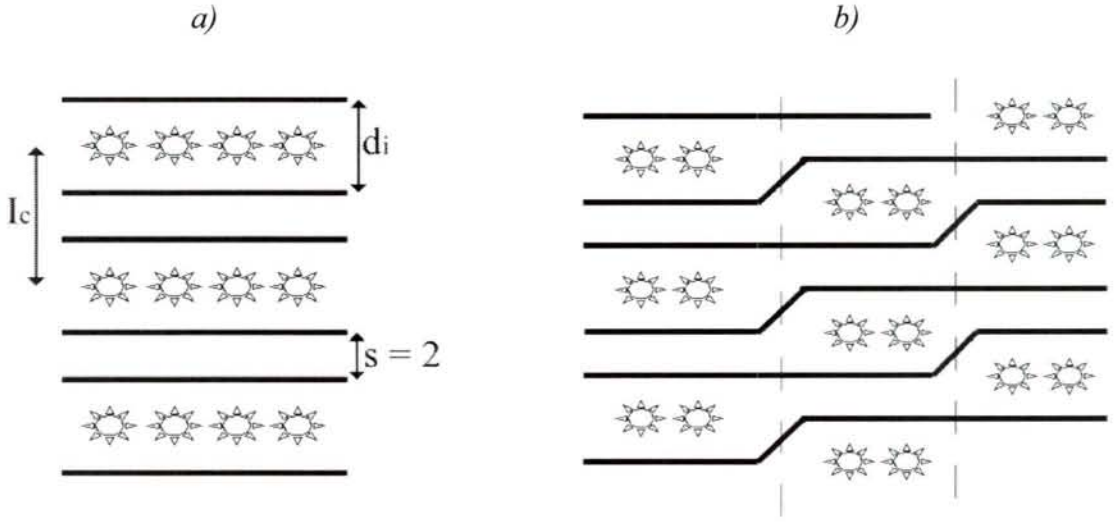


Figure I-5 : CIG de deuxième stade représenté (a) de façon schématique ; (b) selon le modèle des feuillets plissés de Daumas-Hérold[13].

II.2. Principales méthodes de synthèse des CIGs

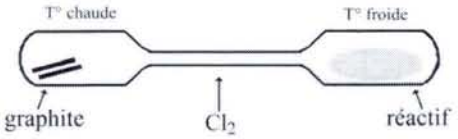
La voie de synthèse employée pour réaliser une réaction d'intercalation dans le graphite diffère selon l'espèce intercalaire considérée. Les techniques utilisées peuvent être classées en quatre catégories :

- voie directe ;
- voie indirecte ;
- voie électrochimique ;
- autres méthodes d'intercalation.

II.2.1. Intercalation par voie directe

L'insertion directe d'un réactif est la technique la plus couramment utilisée pour la chimie d'intercalation. C'est par ce biais qu'ont été synthétisés les premiers CIGs. Cette méthode repose sur l'action directe d'un réactif sur le graphite et concerne notamment les espèces à bas point de fusion et tension de vapeur élevée pour lesquelles la température d'insertion reste relativement basse. Parmi toutes les déclinaisons expérimentales, citons deux techniques importantes : celle du tube à deux boules[16,17] où l'action directe du réactif a lieu en phase vapeur (Figure I-6a) ; celle dite du « sablier » où le réactif agit à l'état liquide sur le graphite. L'excès de réactif est ensuite chassé du demi-réacteur où se situe le graphite par rotation de l'ensemble et évite les phénomènes de prise en masse autour du CIG lors du refroidissement (Figure I-6b).

(a)



(b)

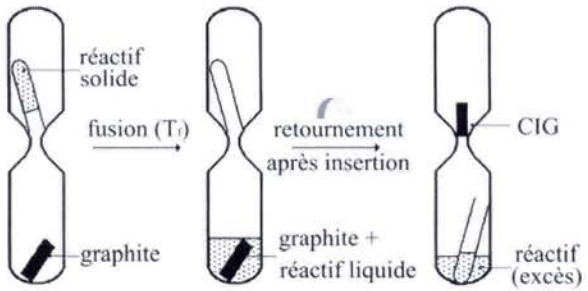


Figure I-6 : Intercalation par voie directe d'un réactif dans le graphite (a) par action de la vapeur ; (b) par action du liquide.

II.2.2. Insertion par voie indirecte

L'insertion par voie indirecte repose sur une « intercalation coopérative » d'un réactif dans le graphite par le biais d'une autre espèce. En phase liquide, une telle réaction peut être envisagée en utilisant un mélange de composition eutectique permettant d'abaisser la température de fusion. L'une des deux espèces du mélange est insérée dans le graphite dans des conditions ménagées de température, l'autre joue alors le rôle de fondant inerte[18]. En phase gazeuse, l'insertion par voie indirecte a notamment été appliquée dans le cas des chlorures de métaux à faible tension de vapeur. L'augmentation de la volatilité de ces chlorures se fait par réaction avec un chlorure métallique plus volatil qui joue le rôle de gaz vecteur[19] et déplace par transport chimique l'espèce à insérer vers le graphite.

II.2.3. Insertion par voie électrochimique

L'intercalation dans le graphite peut également être entreprise de façon contrôlée par le biais de techniques électrochimiques. Dans ce cas, c'est l'ensemble du système électrochimique (électrodes et électrolyte) qui doit être étudié de façon à appréhender les mécanismes de formation des CIGs. A titre d'exemple, on citera l'intercalation du lithium par voie électrochimique dont les premières études n'ont pas fourni de résultats concluants du fait d'une dégradation de l'électrolyte[20,21]. Par la suite, Yazami et Touzain[22] utilisent un électrolyte polymère solide haute température pour insérer le lithium dans le graphite. C'est finalement au début des années 90 que de nombreux auteurs réalisent l'insertion électrochimique du lithium grâce à l'utilisation d'un électrolyte conducteur constitué d'un solvant à base de carbonate d'éthylène[23-25].

II.2.4. Autres méthodes d'intercalation

Des réactions solide-solide sont également mises en œuvre afin d'insérer certains réactifs dans le graphite. Cette technique trouve ses origines dans les travaux de Guérard et Hérold[26] qui, par mise sous pression d'un mélange graphite-lithium (P = 45 kbars), obtiennent un CIG de formule LiC_6. Le développement de cette méthode sous pression a permis par la suite d'obtenir des composés superdenses tel LiC_2[27]. Actuellement, la mécanosynthèse est la

technologie la plus couramment employée pour réaliser l'intercalation de réactifs en phase solide[28].

Certains composés d'intercalation nouveaux ont été obtenus à l'aide d'une technique dite « par échange d'intercalat » développée par Stumpp[29]. Ce processus réactionnel se déroule en deux étapes. Dans un premier temps, le graphite est amené à réagir avec un chlorure aisément insérable ($CdCl_2$) pour former le CIG de premier stade correspondant. Puis, ce dernier est chauffé en présence de chlorure de nickel $NiCl_2$ (s). Par échange d'intercalat, le chlorure de cadmium va progressivement être désinséré de la structure graphitique au profit de $NiCl_2$, permettant la synthèse du CIG-$NiCl_2$ de premier stade.

Des méthodes de synthèse de CIGs par voie humide ont également été imaginées, basées sur la réaction entre le graphite et un chlorure de métal dans un milieu solvant non aqueux (CH_3NO_2, $C_2H_5NO_2$, $SOCl_2$, SO_2Cl_2 par exemple). Il a ainsi été possible d'insérer des espèces originales telles que $H_2PtCl_6.nH_2O$[30] ou $HAuCl_4.nH_2O$[31]. Les CIGs-$H_xMCl_y.nH_2O$ ainsi obtenus étant ensuite chauffés pour se décomposer respectivement en $PtCl_4$ ou $AuCl_3$ inséré dans la matrice graphitique.

Le présent travail s'inscrit comme une contribution à l'étude des composés du graphite avec les accepteurs d'électrons. Plus particulièrement, la synthèse par voie hétérocomplexe de composés graphite-chlorures de lanthanoïdes a été étudiée et la caractérisation de la structure et de quelques unes des propriétés physico-chimiques de ces CIGs a été entreprise. Afin de mieux appréhender les enjeux de cette étude, il semble nécessaire de rappeler les connaissances actuelles concernant les systèmes graphite - chlorures de métaux.

III. Les composés d'intercalation du graphite à base de chlorures de métaux

Comme les autres composés du graphite avec les accepteurs électroniques, les CIGs-MCl_x sont des matériaux fortement anisotropes pour lesquels les techniques de synthèse ont été amenées à évoluer. La caractérisation de leurs propriétés physico-chimiques est motivée par leurs applications effectives ou potentielles variées (lubrificateur solide, conducteur électrique, matériau d'électrode, catalyseur acide). Par ailleurs, les composés graphite-

chlorures de métaux constituent une classe privilégiée de CIGs de par leur grande stabilité dans les conditions NTP.

III.1. Rappels

L'année 1932 est souvent évoquée comme l'origine des composés d'intercalation du graphite avec les chlorures de métaux de transition. C'est en effet à cette date que Thiele[32] montre que le chauffage d'un graphite ayant réagi préalablement avec du chlorure ferrique entraîne l'exfoliation de celui-ci. En 1940, Rüdorff et Schulz[33] montrent qu'en réalité la réaction chimique entre $FeCl_3$ (g) et le graphite conduit à la formation d'un composé d'intercalation où le chlorure ferrique se place dans les espaces interfeuillets du graphite. Puis en 1955, Rüdorff et Zeller mettent en évidence l'existence d'un nouveau composé d'insertion graphite-$AlCl_3$[34]. Au cours de leurs travaux, ces auteurs montrent entre autre la nécessité de travailler sous atmosphère oxydante et réalisent l'intercalation du chlorure d'aluminium dans le graphite sous pression de chlore. Dans le même temps, Croft[9] parvient à synthétiser de nombreux CIGs à base de chlorures de métaux par chauffage d'un mélange graphite-MCl_x sous courant de dichlore, mais ne détecte pas le rôle crucial du dichlore dans le phénomène redox couplé à la réaction d'insertion. Par la suite, certaines espèces que Croft n'avait pu insérer dans le graphite ont été intercalées sous une pression de Cl_2 adaptée, confirmant ainsi le rôle prépondérant de ce gaz pour insérer certains chlorures de métaux dans le graphite.

A l'heure actuelle, de nombreux CIGs à base de chlorures de métaux ont été synthétisés, leurs propriétés structurales, électriques et magnétiques ayant été analysées de façon plus ou moins approfondie. La Figure I-7 récapitule l'état de l'art des CIGs-MCl_x. Il y apparaît que la plupart des composés du graphite avec les chlorures de métaux de transition ont été étudiés. En revanche, très peu de travaux concernent les composés d'intercalation du graphite à base de chlorures de lanthanoïdes $LnCl_3$ (Ln = La $\rightarrow$ Lu), qui n'ont été que sommairement caractérisés. En effet, la très faible volatilité de ces chlorures et leur température de fusion élevée constituent une limitation importante pour la synthèse de composés binaires graphite-$LnCl_3$. Afin de contourner cet écueil, une méthode de synthèse basée sur un processus coopératif dit « par voie hétérocomplexe » a été développée au laboratoire.

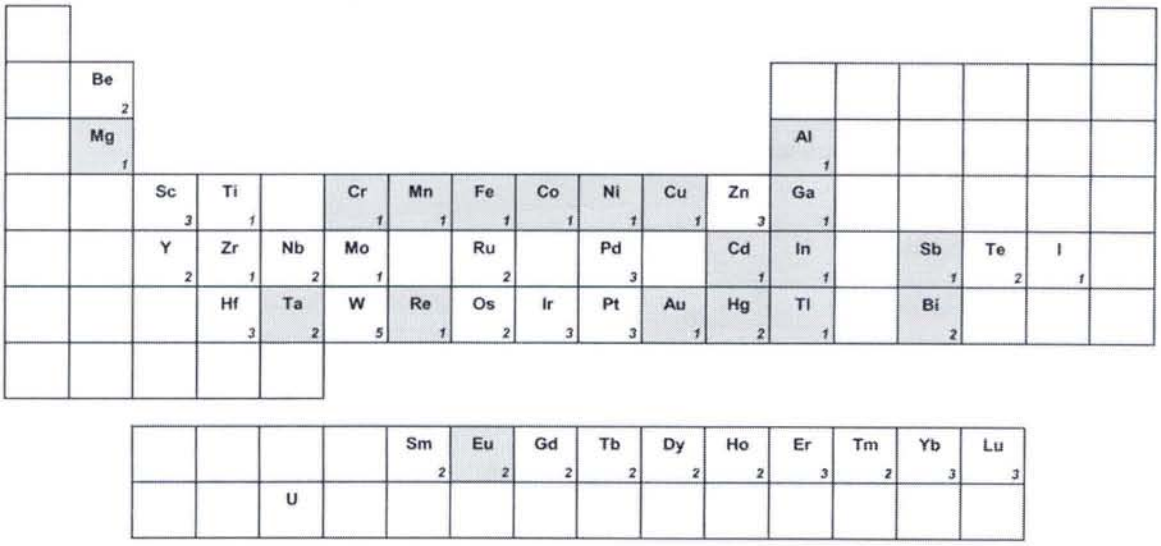


Figure I-7 : Distribution des chlorures de métaux aptes à s'insérer dans le graphite. Le chiffre en indice indique le stade le plus riche atteint pour le CIG correspondant. Les cases grises indiquent les CIGs-MCl_x ayant fait l'objet d'une étude structurale approfondie.

III.2. Synthèse de CIGs par la voie hétérocomplexe

Les premières réactions conduisant à la formation d'hétéromolécules gazeuses sont basées sur la coordination du chlorure d'aluminium (chlorure dimérisable hautement volatil) avec PCl_5, NaCl et KCl[35-37]. En 1964, Novikov et Baev[38] mettent en évidence la formation d'hétérocomplexes en phase vapeur par l'action d'halogénures alcalins sur les chlorures de lanthanoïdes. Puis, Schäfer réalise dans les années 70 une étude approfondie de la formation des hétérocomplexes du chlorure d'aluminium avec la plupart des chlorures de métaux de transition et de lanthanoïdes[19]. Par ailleurs, Lascelles et Schäfer[39] étudient les réactions de formation de différents complexes par mesures de spectrométrie de masse. L'ensemble de leurs travaux conduit à envisager l'utilisation de chloroaluminates métalliques en tant que média pour synthétiser de nouveaux matériaux. Ainsi, Stumpp est le premier à mettre à profit la voie hétérocomplexe afin d'insérer les chlorures de lanthanoïdes dans le graphite. Cet auteur synthétise pour la première fois des CIGs-$LnCl_3$ de deuxième stade de façon contrôlée[40,41].

III.2.1. Description des étapes réactionnelles

La synthèse de CIGs-$LnCl_3$ par la voie hétérocomplexe se décompose en plusieurs étapes réactionnelles schématisées Figure I-8.

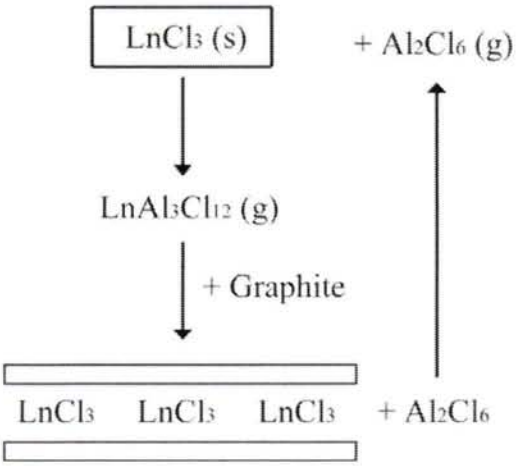


Figure I-8 : Description des étapes réactionnelles de la synthèse de CIGs-$LnCl_3$ par voie hétérocomplexe (sous P_{Cl2}).

Tout d'abord, du chlore gazeux est introduit dans l'enceinte réactionnelle et permet d'oxyder les plans de graphène, autorisant l'intercalation de l'insérat selon un processus redox. Dans le même temps, le chlorure volatil $AlCl_3$ (g) se dimérise pour former Al_2Cl_6 (g) dès 453 K :

$$2\ AlCl_3\ (g) \rightarrow Al_2Cl_6\ (g) \qquad (6)$$

Ce dimère réagit ensuite avec le chlorure de lanthanoïde solide pour former une hétéromolécule en phase vapeur. Une étude des propriétés thermodynamiques de la phase gazeuse en équilibre avec le mélange $AlCl_3$-$LnCl_3$ réalisée par Wang et al.[42] a révélé que l'espèce majoritaire présente dans la phase vapeur est un hétérocomplexe admettant pour formule $LnAl_3Cl_{12}$ (dans le domaine 588 K - 851 K). La réaction de coordination des deux chlorures métalliques s'écrit :

$$3/2\ Al_2Cl_6\ (g) + LnCl_3\ (s) \rightarrow LnAl_3Cl_{12}\ (g) \qquad (7)$$

L'hétérocomplexe ainsi formé réagit ensuite avec le graphite pour conduire à un composé d'insertion ou de co-insertion. Le caractère binaire ou ternaire du CIG obtenu ne peut être prédit à l'avance et se constate expérimentalement.

$$\text{Graphite} + LnAl_3Cl_{12}\ (g) \rightarrow \text{CIG-}LnCl_3\ (s) + 3/2Al_2Cl_6\ (g) \qquad (8)$$

$$\text{Graphite} + LnAl_3Cl_{12}\ (g) \rightarrow \text{CIG-}LnCl_3\text{-}xAlCl_3\ (s) + (3\text{-}x)\ AlCl_3\ (g) \qquad (9)$$

Au laboratoire, la voie hétérocomplexe a été perçue comme un outil de synthèse puissant permettant d'obtenir dans des conditions ménagées de temps et de température divers CIGs à base de chlorures de métaux.

III.2.2. Co-intercalation de chlorures métalliques ($CoCl_2$, $CdCl_2$) et de chlorure d'aluminium

Réalisée par Pernot[43], la réaction d'intercalation de $CoCl_2$ (s) par transport chimique via Al_2Cl_6 (g) a permis la synthèse de composés de co-insertion de stade 1 à 4 de formule générale $C_xCoCl_2(AlCl_3)_y$ ($5,2 < x < 21,2$ et $0,5 < y < 0,78$). Le rapport atomique C/M (avec C la quantité de carbone et M celle des atomes métalliques de cobalt et d'aluminium dans le cas présent) s'accorde, pour un composé de stade donné, sur une composition voisine de celle observée pour les binaires correspondants. La séquence d'empilement le long de l'axe *c* est constituée d'aluminium en couche centrale, à la même cote que les atomes de cobalt. Dans le plan *ab*, le composé obtenu présente deux sous-réseaux, l'un propre à la maille hexagonale de $CoCl_2$, l'autre attribué au chlorure d'aluminium sous une forme qualifiée de « semi-liquide »[44]. Par ailleurs, l'action directe du chloroaluminate $CoAl_2Cl_8$ (l) n'a pas permis son insertion tel quel dans le graphite.

Les études menées par Pernot et complétées par la suite par Polo[45] ont également porté, d'une part sur la réaction de transport chimique de $CdCl_2$ (s) par Al_2Cl_6 (g), d'autre part sur l'action directe du chloroaluminate liquide $CdAl_2Cl_8$ (l). Pour une température de 523 K, les CIGs obtenus sont dans tous les cas des composés de co-intercalation à forte teneur en chlorure de cadmium dont la formule pour le composé de premier stade est $C_{7,6}CdCl_{2,2}(AlCl_3)_{0,1}$. Dans la couche insérée, l'aluminium se place en substitution des atomes de cadmium dans le réseau hexagonal de $CdCl_2$. Cette substitution se retrouve lors de l'analyse structurale le long de l'axe *c* de la couche insérée où atomes de cadmium et d'aluminium sont en cote centrale. Si la synthèse est menée à plus haute température (T = 723

K), le CIG alors obtenu est un composé de co-insertion constitué de deux sous-réseaux propres à $CdCl_2$ et $AlCl_3$.

III.2.3. Intercalation d'hétéromolécules ($CuAl_2Cl_8$, $PdAl_2Cl_8$)

Se comportant comme de véritables composés définis, les chloroaluminates de palladium $PdAl_2Cl_8$ et de cuivre $CuAl_2Cl_8$ ont pu être insérés dans le graphite à 573 K, respectivement par action directe de la vapeur ou par celle du liquide[46]. Dans le premier cas, la couche insérée constituée de molécules $PdAl_2Cl_8$ paraît totalement désordonnée. Dans le second cas, la structure bidimensionnelle de l'insérat dérive de celle observée dans le plan *ab* du cristal $CuAl_2Cl_8$ (s). A plus haute température (T = 773 K), l'action de $CuAl_2Cl_8$ (g) conduit à un composé ternaire graphite-$CuCl_2$-$AlCl_3$[45] du fait de la décomposition de l'hétéromolécule.

A la lecture de ces résultats, il apparaît que la synthèse de CIGs par voie hétérocomplexe permet d'obtenir de nombreux composés originaux dont la diversité chimique et structurale est à relier à la complexité des équilibres chimiques mis en jeu au cours du processus réactionnel. Appliquée aux chlorures de lanthanoïdes, cette technique de synthèse doit également mener à des composés inédits.

III.3. Les chlorures de lanthanoïdes et leurs composés d'insertion avec le graphite

Dans l'espoir de pouvoir interpréter leur comportement lors des réactions d'intercalation, il est indispensable d'analyser la structure cristallographique des chlorures de lanthanoïdes à l'état libre ainsi que leurs principales propriétés physico-chimiques. Les quelques données issues de la littérature concernant les CIG-$LnCl_3$ seront également commentées.

III.3.1. Les trichlorures de lanthanoïdes $LnCl_3$

Les trichlorures de lanthanoïdes présentent de hauts points de fusion et de très faibles tensions de vapeur. Ils sont solubles dans l'eau, l'acide chlorhydrique, l'alcool et d'autres

solvants organiques tels que le THF, l'éther ou la pyridine. Ce sont des sels hygroscopiques susceptibles de s'hydrolyser à partir d'une certaine température[47] selon l'équation :

$$LnCl_3\ (s) + H_2O\ (g) \rightarrow LnOCl\ (s) + 2\ HCl\ (g) \qquad (10)$$

Les oxychlorures ainsi formés sont plus stables que les chlorures correspondants et ne peuvent se coordiner avec Al_2Cl_6 (g). Il est donc nécessaire de manipuler les chlorures de lanthanoïdes dans une boîte à gants sous atmosphère sèche.

Du point de vue cristallochimique, les $LnCl_3$ peuvent être classés en trois familles distinctes (Tableau I-3). Du lanthane au gadolinium, les trichlorures légers cristallisent dans le groupe d'espace hexagonal $P6_3/m$ et sont isotypes de UCl_3[48-50]. Ils se caractérisent par des liaisons fortes dans les trois directions de l'espace où les ions Ln^{3+} sont en coordinance 9 (Figure I-9). Le chlorure de terbium, qui constitue une exception cristallochimique dans la série, cristallise dans le groupe d'espace orthorhombique Cmcm[51] où les ions Tb^{3+} sont en coordinance 8 (Figure I-10). Enfin, du dysprosium au lutécium, ces chlorures peuvent être décrits dans le groupe d'espace monoclinique C2/m[52]. Le cristal peut alors être décrit comme une succession de feuillets tricouche chlore-lanthanoïde-chlore le long de l'axe *c*. Dans cette structure, les ions Ln^{3+} occupent 2/3 des sites octaédriques du réseau anionique et décrivent un réseau hexagonal ouvert (Figure I-11). Le Tableau I-4 présente les paramètres cristallochimiques ainsi que quelques données physiques relatives aux différents chlorures de lanthanoïdes.

Ln	**La → Gd**	**Tb**	**Dy → Lu**
Groupe d'espace	$P6_3/m$	Cmcm	C2/m
Isotype	UCl_3	$PuBr_3$	YCl_3
Structure lamellaire Cl-Ln-Cl	Non	Non	Oui
Coordinance du métal	9	8	6

Tableau I-3 : Caractéristiques cristallochimiques des trichlorures de lanthanoïdes anhydres.

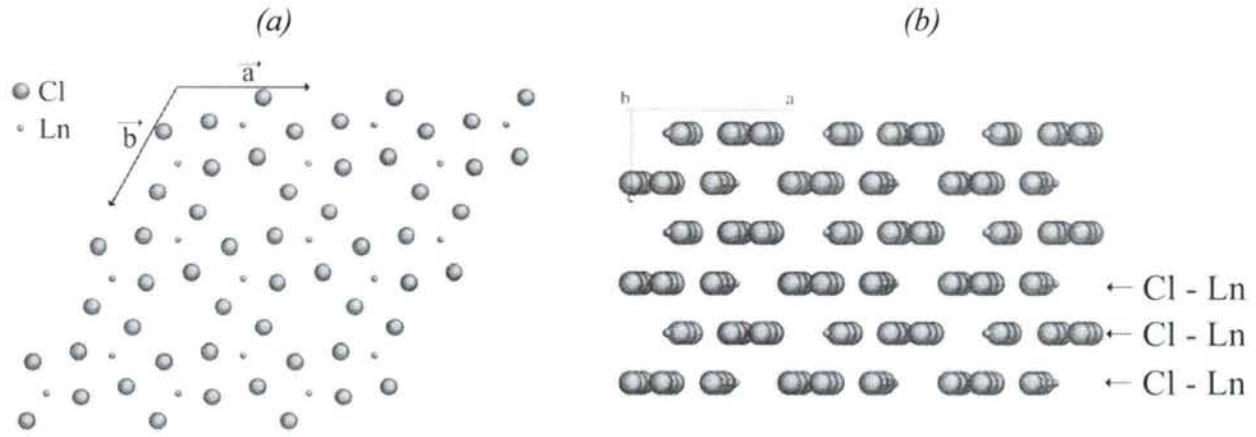


Figure I-9 : Représentation des $LnCl_3$ (avec Ln = La → Gd) cristallisant dans le groupe d'espace hexagonal $P6_3/m$ (a) dans le plan ab ; (b) le long de l'axe c.

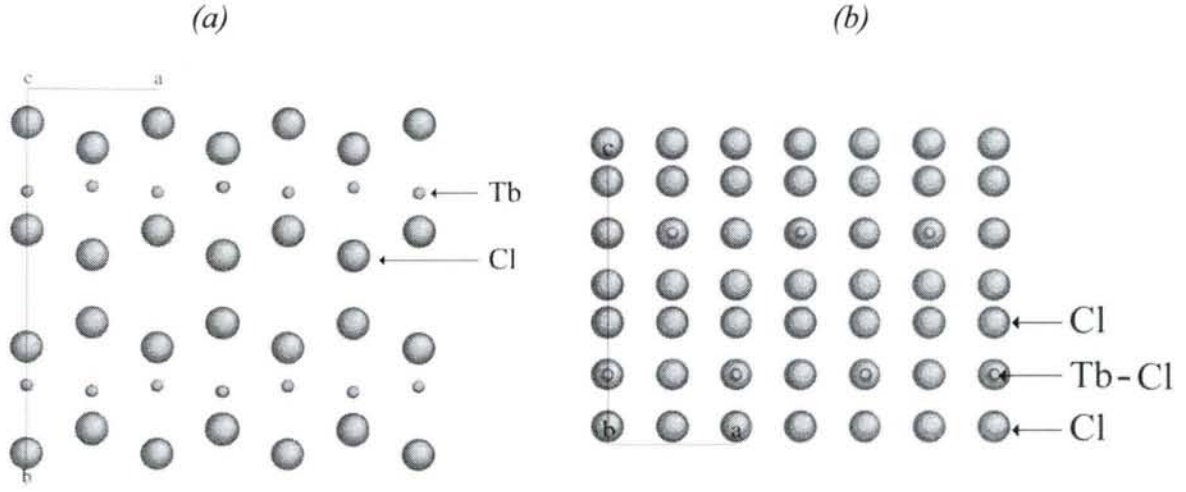


Figure I-10 : Représentation de $TbCl_3$ cristallisant dans le groupe d'espace orthorhombique Cmcm (a) dans le plan ab ; (b) le long de l'axe c.

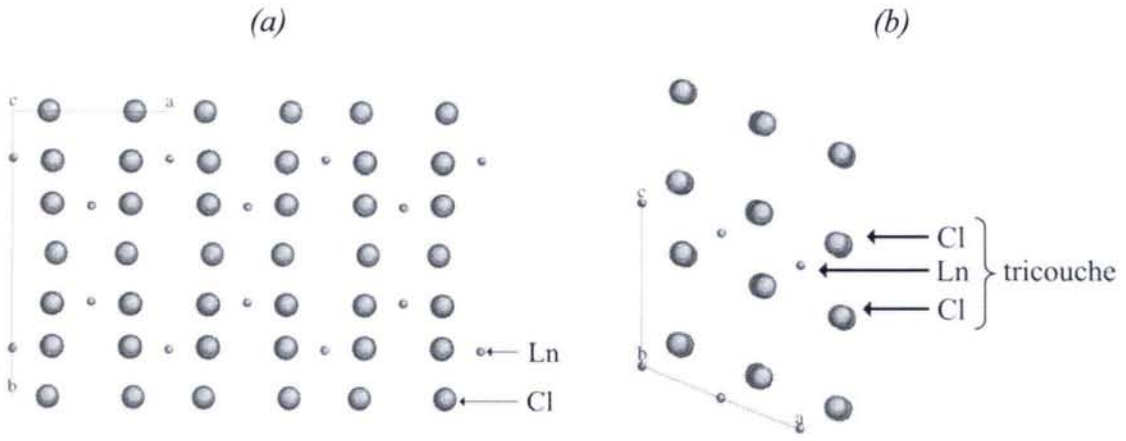


Figure I-11 : Représentation des $LnCl_3$ (avec Ln = Dy → Lu) cristallisant dans le groupe d'espace monoclinique C2/m (a) dans le plan ab ; (b) le long de l'axe c.

Composé	Couleur	$T°_{fusion}$ (K)	Isotype	Paramètres de maille				Réf.
				a (Å)	b (Å)	c (Å)	β (°)	
$LaCl_3$	Blanc	1135	UCl_3	7,468	-	4,366	-	48
$CeCl_3$	Blanc	1090	UCl_3	7,436	-	4,304	-	48
$PrCl_3$	Vert	1059	UCl_3	7,410	-	4,250	-	48
$NdCl_3$	Mauve	1031	UCl_3	7,381	-	4,231	-	48
$PmCl_3$	Bleu	-	UCl_3	7,397	-	4,211	-	49
$SmCl_3$	Jaune	955	UCl_3	7,378	-	4,171	-	50
$EuCl_3$	Jaune	1123	UCl_3	7,369	-	4,133	-	50
$GdCl_3$	Blanc	875	UCl_3	7,363	-	4,105	-	50
$TbCl_3$	Blanc	855	$PuBr_3$	3,860	11,710	8,480	-	51
$DyCl_3$	Blanc	920	$AlCl_3$	6,910	11,970	6,400	111,2	52
$HoCl_3$	Jaune	993	$AlCl_3$	6,850	11,850	6,390	110,8	52
$ErCl_3$	Violet	1049	$AlCl_3$	6,800	11,790	6,390	110,7	52
$TmCl_3$	Jaune	1097	$AlCl_3$	6,750	11,730	6,390	110,6	52
$YbCl_3$	Blanc	1138	$AlCl_3$	6,730	11,650	6,380	110,4	52
$LuCl_3$	Blanc	1198	$AlCl_3$	6,320	11,600	6,390	110,4	52
YCl_3	Blanc	982	$AlCl_3$	6,920	11,940	6,440	111,0	52

Tableau I-4 : Principales caractéristiques physico-chimiques des chlorures de lanthanoïdes.

S.C.D. - U.H.P. NANCY 1
BIBLIO... DES SCIENCES
Rue ... - BP 11
54601 VILLE... NANCY Cedex

III.3.2. Données bibliographiques concernant les CIGs-$LnCl_3$

C'est en 1956 que Croft réalise pour la première fois l'intercalation de chlorures de lanthanoïdes dans le graphite[9]. Par action directe sur le graphite, il parvient à insérer les chlorures YCl_3, $SmCl_3$, $EuCl_3$, $GdCl_3$, $DyCl_3$ et $YbCl_3$. Puis en 1957, Vickery et Campbell[53] complètent la série en intercalant $TbCl_3$, $TmCl_3$ et $LuCl_3$. Ces auteurs concluent que la diminution du rayon ionique $r^{Ln^{3+}}$ rend possible l'intercalation des trichlorures de terre rare à partir du samarium ($r^{Sm^{3+}} = 0{,}96$ Å). Il faudra attendre près de vingt ans avant que l'intercalation des chlorures de lanthanoïdes dans le graphite ne soit à nouveau étudiée.

C'est en s'appuyant sur les travaux de Schäfer[19] relatifs à la formation de complexes de métaux de transition avec le chlorure d'aluminium que Stumpp entreprend ensuite en 1977 une large étude consacrée à la réactivité des chlorures de lanthanoïdes vis-à-vis du graphite[40,41]. Les résultats de ces travaux (Tableau I-5) confirment que les trichlorures lourds (avec Ln = Sm→Lu) s'insèrent dans le graphite au contraire des trichlorures de lanthane, cérium, praséodyme et néodyme. Par ailleurs, les valeurs de distances interplanaires constatée par Stumpp (9,43 Å < d_i < 9,75 Å) comparées à celles observées avec les chlorures de métaux de transition peuvent directement être reliées à l'augmentation du rayon ionique des terres rares par rapport à ceux des métaux de transition. Enfin, ces auteurs suggèrent que la valeur moyenne de distance interplanaire $d_i^{LnCl_3} = 9{,}60$ Å induit l'existence d'une séquence d'empilement tricouche Cl-Ln-Cl entre les plans graphitiques. Il est à noter que beaucoup plus récemment, Stumpp[54] réussit par synthèse directe à obtenir des composés graphite-$LnCl_3$ sensiblement identiques à ceux qu'il avait synthétisé précédemment[41] par voie complexe.

Ln	Temps (jours)	Température (K)	Composition atomique (C : Ln : Cl)	stade	I_C (Å)
Sm	6	793	40,0 : 1 : 3,21	3+4	16,38-19,76
Eu	3	773	31,2 : 1 : 3,40	3	16,30
Eu	3	823	37,1 : 1 : 3,20	4	19,63
Gd	2	823	20,4 : 1 : 3,10	3	16,45
Tb	3	773	18,3 : 1 : 3,24	2	13,01
Tb*	3	773	19,3 : 1 : 3,35	2	13,01
Dy	3 ½	773	19,3 : 1 : 3,00	2	12,87
Dy	3	873	18,8 : 1 : 3,12	2	12,91
Dy*	3	823	18,4 : 1 : 3,24	2	12,89
Ho	3	773	18,9 : 1 : 3,12	2	12,91
Er	3	823	20,6 : 1 : 3,04	3	16,47
Tm	3	773	23,0 : 1 : 3,02	3+2	16,16-13,06
Yb	3	823	25,4 : 1 : 3,16	3	16,29
Lu	1	873	32,7 : 1 : 3,14	4+3	19,44-16,11
Sc	10	793	20,8 : 1 : 3,06	3	16,16
Y	3	823	19,9 : 1 : 3,11	2	12,98

*Tableau I-5 : Synthèse et grandeurs caractéristiques des CIG-$LnCl_3$ obtenus à partir de 500 mg graphite + 2 g $LnCl_3$ + 50 mg $AlCl_3$. Le * désigne des réactions menées sans ajout de $AlCl_3$.*

En 1983, Boolchand et al.[55,56] réalisent la synthèse par voie directe et hétérocomplexe des CIGs-$EuCl_3$ de 2ème et 3ème stade et étudient les propriétés de ces composés d'intercalation par spectrométrie Mössbauer et mesures de réflexion optique. D'une part, ils concluent à un transfert de charge entre le graphite et le chlorure d'europium présent sous sa forme Eu^{3+}, d'autre part ils estiment les compositions moyennes des CIGs obtenus. Par synthèse directe, le composé admet comme formule $C_{19,4}EuCl_{3,2}$ alors que par voie hétérocomplexe, le produit synthétisé est un composé de co-insertion de type $C_{19}(EuCl_3)_{0,2}(AlCl_3)_{0,8}$ où le chlorure d'aluminium est l'insérat majoritaire à 80 %.

En 1991, Suzuki et al.[57] étudient à nouveau l'insertion de $EuCl_3$ dans le graphite. Ces auteurs s'intéressent particulièrement aux propriétés structurales et magnétiques du CIG de

deuxième stade obtenu par action directe du chlorure d'europium anhydre à 873 K. Celui-ci conserve après intercalation sa maille bidimensionnelle hexagonale dans le plan *ab* et présente trois sous-réseaux définissant avec le graphite les angles $\theta_1 = \pm 6,3°$, $\theta_2 = \pm 13,8°$, $\theta_3 = \pm 17,5°$ (Tableau I-6). En outre, ces auteurs montrent que le chlorure d'europium adopte une séquence d'empilement tricouche chlore-europium-chlore (Tableau I-7) qui n'existe pas dans le réactif libre. Les mesures de susceptibilité magnétique réalisées sur ce composé montrent que l'europium est présent sous forme d'Eu^{3+} à 99,4 % et d'Eu^{2+} à hauteur de 0,6 %.

Temps *(jours)*	**Température** *(K)*	**Stade**	$\mathbf{I_C}$ *(Å)*	$\mathbf{d_i}$ *(Å)*	**Composition**	**Empilement**	**Maille planaire** *(Å)*
35	873	2	13,28	9,93	$C_{18,3}EuCl_{3,2}$	Cl-Eu-Cl	Hexagonale (a = 7,38)

Tableau I-6 : CIG-$EuCl_3$ de 2ème stade synthétisé par action directe de $EuCl_3$ (g)[57].

	C	**Eu**	**Cl**
$\mathbf{z_i}$ **(Å)**	4,965	0	1,67
$\mathbf{n_i}$	9,15	1	1,6
Composition	$C_{18.3}EuCl_{3,2}$		*B = 7,4*

Tableau I-7 : Séquence d'empilement tricouche de $EuCl_3$ intercalé[57]*. z_i et n_i représentent respectivement la position et la stœchiométrie de la couche d'atomes i, B est un facteur d'agitation thermique moyen agissant sur l'ensemble des atomes.*

D'autres résultats plus récents concernent exclusivement des CIGs obtenus par synthèse directe. En 2000, Gonzalez et al.[58] obtiennent par insertion en deux étapes des composés de bi-insertion graphite-$SmCl_3$-$ErCl_3$. Hou et al.[59] réalisent pour la première fois l'intercalation du chlorure de néodyme dans le graphite en utilisant un mélange de chlorures fondus $NdCl_3$-$FeCl_3$. Les diverses analyse (DRX, MEB, MET, EDS et cartographie élémentaire) révèlent que le CIG obtenu est un composé de co-intercalation de 3ème stade (Tableau I-8).

Elément	C	Nd	Fe	Cl
% atomique	57,94	2,79	13,49	25,78

Tableau I-8 : Composition élémentaire du CIG-$NdCl_3$-$FeCl_3$ de 3ème stade synthétisé par méthode des sels fondus.

En 2001, Gonzalez et al.[60-62] déterminent les structures bidimensionnelles des CIGs-$SmCl_3$ stade 2 et 4, et des CIGs-$HoCl_3$ de stade 3. Shioyama et al.[63] synthétisent des CIGs à base de trichlorure d'europium et de terbium. Enfin en 2002, ces mêmes auteurs confirment l'importance d'opérer en présence du dichlore afin d'obtenir des composés de stade bien défini avec $AlCl_3$, $EuCl_3$ et $TbCl_3$[64].

IV. Objectifs de notre étude

L'analyse bibliographique précédente laisse à penser que quelle que soit la méthode utilisée (voie directe ou complexe), l'obtention de composés graphite-$LnCl_3$ est possible sans toutefois atteindre des composés riches de premier stade. Cependant, l'examen des paramètres expérimentaux est en faveur de la synthèse par voie complexe, puisque si les domaines de températures restent du même ordre de grandeur, les temps de réaction peuvent être considérablement diminués.

Nous nous proposons donc dans le présent travail de mettre en œuvre la synthèse de CIGs-$LnCl_3$ par la voie complexe. La caractérisation structurale des phases obtenues sera développée dans le souci d'établir les relations d'ordre existant entre le réactif à l'état libre et à l'état inséré. En particulier, la préexistence d'une séquence tricouche chlore-lanthanoïde-chlore semble être un paramètre important dans l'aptitude qu'à un réactif à s'insérer dans le graphite.

L'étude des propriétés magnétiques se limite dans la littérature à un nombre très restreint de travaux concernant aussi bien les composés graphite-$LnCl_3$ que les chlorures libres. Elle a donc fait l'objet d'un travail important d'autant plus nécessaire que le

comportement magnétothermique des différents $LnCl_3$ libres ou insérés est quasiment inconnu.

Le choix des cinq trichlorures de lanthanoïdes étudiés dans le présent travail n'est pas quelconque. Il résulte de la prise en compte de paramètres économiques (disponibilité et coût des réactifs entre 20 et 200 euros le gramme) et expérimentaux (température de réaction, tension de vapeur des hétérocomplexes). L'existence de données bibliographiques, la structure pseudo lamellaire propre aux trichlorures de terres rares lourds, l'apparition d'une transition structurale à haute température dans certains cas et enfin les propriétés magnétiques particulières sont autant de caractéristiques qui ont également été prises en considération.

Les chlorures d'holmium ($HoCl_3$) et de dysprosium ($DyCl_3$) : ce sont des chlorures de lanthanoïdes lourds à structure lamellaire conduisant à des hétérocomplexes $HoAl_3Cl_{12}$ (g) et $DyAl_3Cl_{12}$ (g) de très forte volatilité. Les propriétés structurales (initialement isotypes de $AlCl_3$) et magnétiques de ces chlorures sont également très voisines (sels paramagnétiques avec $\mu_{eff}^{Ho^{3+}} = 10,6\mu_B$ et $\mu_{eff}^{Dy^{3+}} = 10,63\mu_B$).

Le chlorure de samarium ($SmCl_3$) : il fait partie de la famille des chlorures de lanthanoïdes légers (groupe d'espace $P6_3/m$) et ne présente pas de caractère lamellaire. Il se distingue également par ses propriétés magnétiques (Sm^{3+} est de type Van Vleck et peut stabiliser le degré +II du samarium).

Le chlorure de gadolinium ($GdCl_3$) : c'est également un chlorure à structure non lamellaire (isotype de $SmCl_3$) dont le moment magnétique élevé des ions Gd^{3+} ($\mu_{eff}^{Gd^{3+}} = 9,7\mu_B$) fait des CIGs-$GdCl_3$ de bons candidats à une étude expérimentale de leurs propriétés magnétiques.

Le chlorure de terbium ($TbCl_3$) : c'est le seul chlorure de lanthanoïde cristallisant dans un groupe d'espace orthorhombique Cmcm isotype de $PuBr_3$. Il présente de plus des transitions structurales[65,66] et magnétiques[67,68] susceptible de rendre l'étude de ce chlorure à l'état inséré particulièrement intéressante.

CHAPITRE II :

TECHNIQUES EXPERIMENTALES

I. Méthodes de synthèse

I.1. Purification des réactifs

I.1.1. Les trichlorures de lanthanoïdes anhydres ($LnCl_3$)

Au cours de ces travaux, nous avons utilisé des trichlorures de lanthanoïdes anhydres soit d'origine commerciale (pureté = 99,99 % fournis par la société Aldrich®), soit des $LnCl_3$ synthétisés au laboratoire à partir des oxydes correspondants. Dans ce dernier cas, leur préparation est réalisée par conversion à 573 K de l'oxyde en chlorure[69] selon l'équation :

$$Ln_2O_3\ (s) + 2\ AlCl_3\ (g) \rightarrow 2\ LnCl_3\ (s) + Al_2O_3\ (s) \qquad (11)$$

Au cours de cette réaction, l'hétéromolécule gazeuse $LnAl_3Cl_{12}$ (g) permet de transporter sous gradient de température les chlorures de lanthanoïdes formés de façon à ce que ceux-ci ne soient pas mélangés à l'alumine issue de la réaction de conversion. Les différentes étapes réactionnelles de ce mode opératoire ont été étudiées au laboratoire par Recour[70].

I.1.2. Le chlorure d'aluminium ($AlCl_3$)

Il est utilisé dans les réactions de conversion ainsi que pour les synthèses par voie hétérocomplexe. Au laboratoire, du chlorure d'aluminium commercial (Fluka® 99,9%) a été utilisé après distillation de celui-ci sous une pression de chlore d'environ 3 atmosphères. La distillation est effectuée à 473 K pendant 48 heures. Le produit $AlCl_3$ pur est récupéré après condensation sur les parois froides du tube réacteur à l'extérieur du four. Le dispositif expérimental utilisé est schématisé Figure II-1. La pureté du chlorure d'aluminium distillé est ensuite contrôlée par diffraction des rayons X.

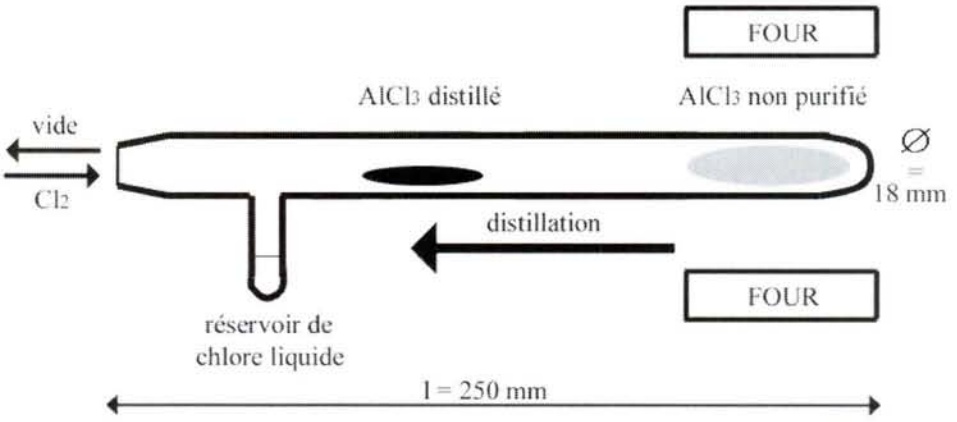


Figure II-1 : Distillation du chlorure d'aluminium.

I.2. Synthèse de CIG-$LnCl_3$ par voie hétérocomplexe

I.2.1. Boîte à gants à air sec

Les différents trichlorures utilisés au cours de ce travail ($AlCl_3$, $SmCl_3$, $GdCl_3$, $TbCl_3$, $HoCl_3$, $DyCl_3$) étant hautement hygroscopiques, ils sont susceptibles de s'hydrolyser à l'humidité de l'air ambiant selon l'équation *(10)* pour former des oxychlorures MOCl (s) plus stables que les trichlorures correspondants et exempts de propriétés complexantes en milieu $AlCl_3$ (g). Les trichlorures métalliques sont donc conservés en boîte à gant à air sec et leur pureté est régulièrement contrôlée par diffraction des rayons X.

I.2.2. Station de chlore

De nombreux auteurs[34,64,71-76] ont montré le rôle essentiel du chlore en tant que gaz oxydant rendant possible l'intercalation des chlorures métalliques dans le graphite. Les différentes synthèses réalisées au laboratoire ont donc toutes été réalisées sous une pression de dichlore Cl_2 imposée à l'aide d'une station dédiée à cet effet (Figure II-2). Selon le système graphite–chlorure de lanthanoïde étudié et selon le stade recherché, les tubes réacteurs sont mis sous une pression de chlore variable allant de 0 à 1 atmosphère à la température ambiante.

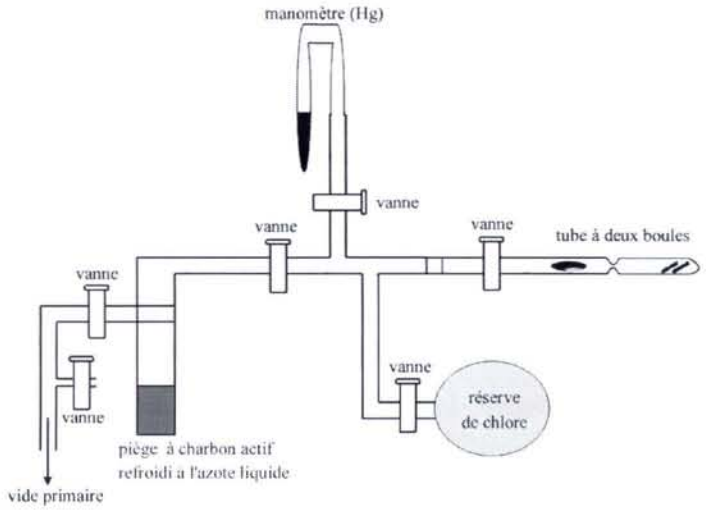


Figure II-2 : Station de chlore utilisée lors de la synthèse des CIGs-$LnCl_3$.

I.2.3. Fours bithermes

Les réactions d'intercalation par voie hétérocomplexe ont été effectuées dans des fours bithermes à double enroulement permettant d'imposer un gradient thermique. La gaine centrale des fours est constituée d'un matériau réfractaire permettant de minimiser les écarts à la température de consigne, et la paroi externe est en acier inox. Des thermocouples de régulation et de contrôle (chromel-alumel de type K) servent de sondes de température pour chaque demi four, et les systèmes de régulation employés sont des afficheurs numériques de type PID (Proportionnelle-Intégrale-Dérivée). La comparaison des profils thermiques (Figure II-3) des fours équipés de régulateurs Pyrectron avec ceux équipés en PID est révélatrice du gain de précision obtenu.

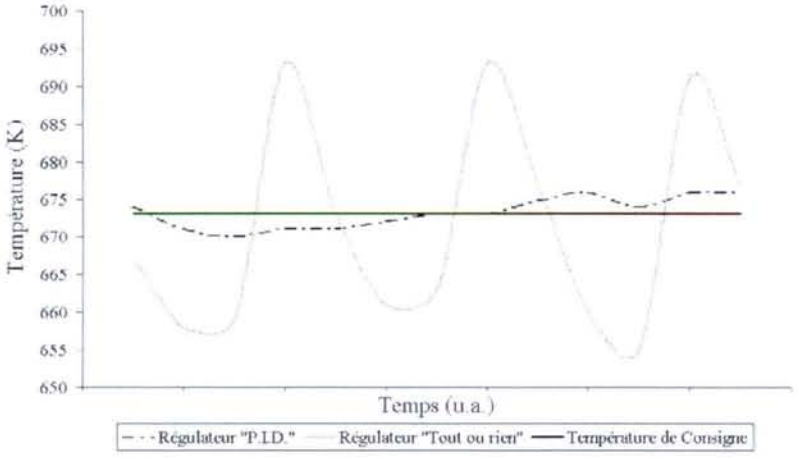


Figure II-3 : Profils thermiques des fours équipés de régulateurs « tout ou rien » et « PID ».

I.2.4. Mode opératoire de la synthèse par voie hétérocomplexe

Le graphite sous forme de poudre (Ceylan < 200 µm) et de plaquettes de pyrographite (HOPG – Union Carbide ; PGCCL – Le Carbone Lorraine ; 10 × 1 × 0,5 mm) est introduit dans l'un des compartiments d'un tube à deux boules, puis désorbé par chauffage sous vide dynamique. L'ensemble est ensuite rentré en boîte à gants à air sec, et le mélange de réactifs chlorure de lanthanoïde – chlorure d'aluminium placé dans le second compartiment du tube. Après avoir imposé un vide primaire, le réacteur est scellé sous pression de chlore. Il est ensuite placé dans un four bitherme à gradient de température (10 K) de telle sorte que le graphite soit situé dans la zone chaude du four de façon à éviter les phénomènes de condensation des chlorures en excès à la surface des CIGs formés (Figure II-4).

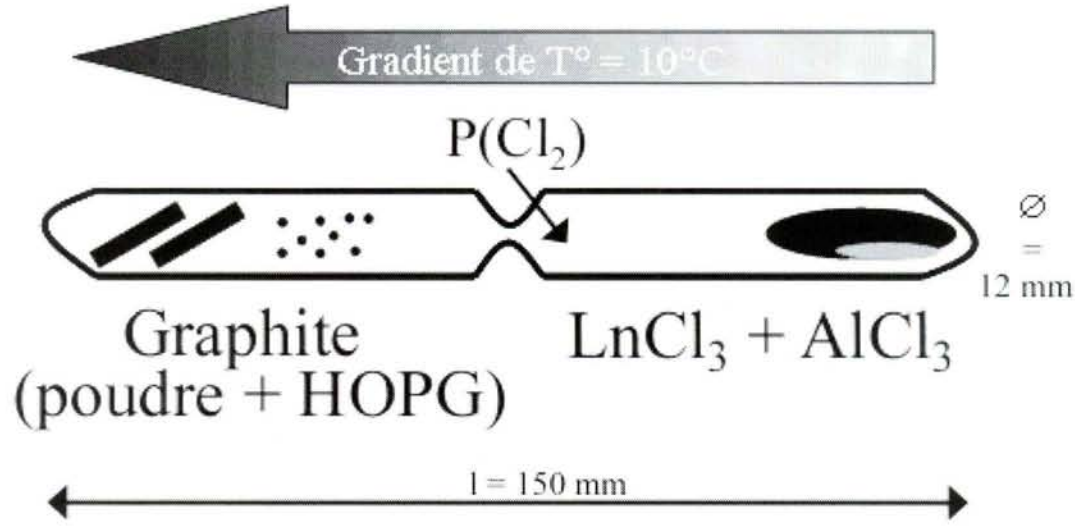


Figure II-4 : Tube à deux boules utilisé lors des synthèses par voie hétérocomplexe.

Les dimensions du tube (l = 150 mm ; ∅ = 12 mm) ont été adaptées à la distance de transport chimique effective des chlorures de lanthanoïdes en milieu $AlCl_3$ (g)[77,78] ainsi qu'à la pression (calculée selon la loi des gaz parfait PV = nRT) maximale pouvant régner dans l'enceinte sans risquer l'explosion de celle-ci. Le four est porté à la température de travail selon une loi de chauffe de 3 K/min, puis maintenu à sa température palière le temps nécessaire à l'insertion du réactif dans le graphite. Après réaction, l'ensemble est refroidi lentement jusqu'à la température ambiante. Les échantillons récupérés sont ensuite systématiquement lavés à l'acide chlorhydrique dilué et à l'acétone afin de chasser les éventuelles traces de chlorures présents en surface, puis séchés en étuve à 373 K[60]. La masse totale d'échantillon est ensuite pesée en boîte à gants. Enfin, une plaquette de pyrographite intercalée est

sélectionnée, conditionnée en capillaire de Lindemann scellé (∅ = 1 mm), et l'échantillon est analysé par diffraction des rayons X.

II. La diffraction des rayons X

D'un point de vue structural, un CIG peut être décrit comme l'accommodation de deux sous-réseaux, celui de l'insérat et celui du graphite. L'utilisation d'un pyrographite comme matériau hôte permet d'isoler les différentes familles de réflexions 00l et hk0 à l'aide d'un diffractomètre θ/2θ équipé d'une anticathode de molybdène (radiation $K_{\alpha 1}$). La comparaison des diffractogrammes X avant et après lavage à l'acide chlorhydrique dilué montre que ce traitement ne modifie pas la structure des CIGs obtenus. L'exploitation des différents diffractogrammes a été menée à l'aide du logiciel Diffrac-Plus[79], les paramètres de mailles issus de ces analyses ont été affinés en utilisant les logiciels Lazy-Pulvérix[80] et U-Fit[81].

II.1. La diffraction 00l

Le montage employé est une platine goniométrique CGR θ/2θ travaillant en transmission ($\lambda_{Mo\text{-}K\alpha}$ = 0,709 Å). Les réflexions 00l se situent le long de la rangée réciproque [00l]* perpendiculaire au plan des feuillets de graphène et donc parallèle à l'axe *c*. Le détecteur placé initialement en position 0, il sera possible d'enregistrer spécifiquement les réflexions 00l du CIG si l'axe *c* de celui-ci est orienté perpendiculairement au faisceau incident suivant la direction source-compteur. Puis, échantillon et compteur vont respectivement tourner des angles θ et 2θ autour de l'axe de la platine goniométrique (Figure II-5) à raison de 1 degré en deux minutes. Tous les nœuds 00l du réseau réciproque vont donc se placer successivement sur la sphère d'Ewald en condition de diffraction pour des valeurs particulières de θ satisfaisants à la condition de Bragg :

$$2d \sin\theta = n.\lambda \qquad (12)$$

Les distances réticulaires d_{00l} déduites des positions angulaires respectives des différentes réflexions 00l permettent ensuite de déterminer le stade du composé ainsi que ses grandeurs caractéristiques I_C et d_i.

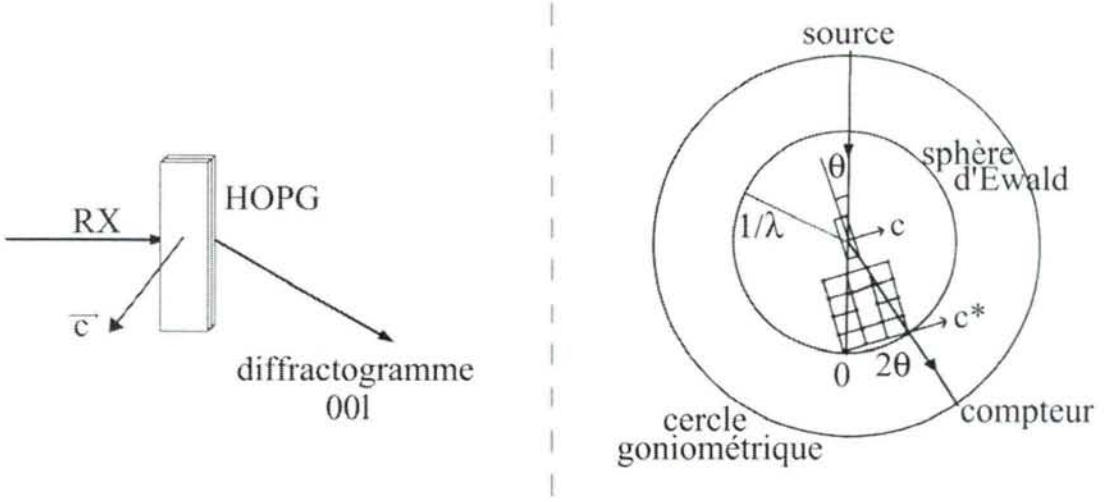


Figure II-5 : Montage goniométrique utilisé pour l'enregistrement des réflexions 00l.

II.2. La diffraction hk0

Le montage goniométrique utilisé est le même que précédemment. Pour satisfaire aux conditions de Bragg hk0, il suffit de positionner l'échantillon sur la tête goniométrique de manière à ce que l'axe *c* du graphite soit parallèle à la direction source-compteur lorsque ce dernier est en position 0. Le faisceau incident est alors orienté perpendiculairement aux feuillets de graphène (Figure II-6). Le diffractogramme hk0 obtenu fournit des informations relatives à la structure bidimensionnelle de l'espèce insérée dans le graphite.

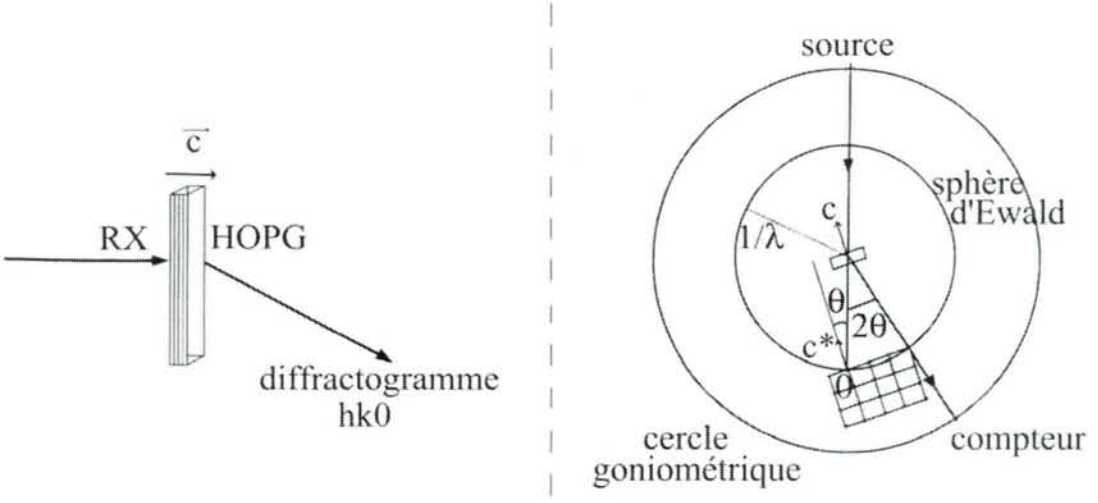


Figure II-6 : Montage goniométrique utilisé pour l'enregistrement des réflexions hk0.

II.3. Diffraction X par générateur à anode tournante

Le montage goniométrique utilisé pour la diffraction sur poudres (Figure II-7) emploie un rayonnement ($\lambda_{Mo\text{-}K\alpha}$ = 0,709 Å) provenant d'un générateur à anode tournante de type RIGAKU, dont le foyer source est ponctuel (S) et le faisceau monochromatique (M) focalisé sur le cercle du détecteur à une distance de 500 mm. Le faisceau diffracte sur l'échantillon placé verticalement en (A) où un moteur pas à pas permet sa rotation à une vitesse de 1 à 60°.min^{-1}. Des collimateurs d'entrée rétractables (C) se trouvent sur le trajet du faisceau incident, et un puits (P) est placé derrière le porte-échantillon. Les intensités diffractées sont collectées sur un détecteur courbe INEL CPS 120 (DC) fixé en son centre sur un pivot (O) permettant son utilisation en position horizontale ou verticale.

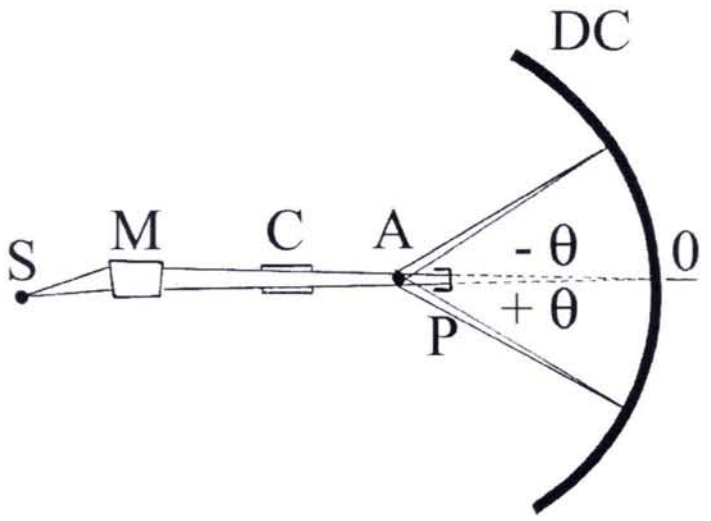


Figure II-7 : Schéma du montage goniométrique par transmission utilisé pour la diffraction sur poudre.

Après broyage en boîte à gants d'un échantillon, celui-ci est conditionné dans un capillaire de Lindemann (∅ = 0,5 mm) scellé sous air sec ou argon. Sa pureté est ensuite contrôlée par diffraction des rayons X. L'identification des réactifs est ensuite réalisée par la comparaison des diffractogrammes X expérimentaux avec la base de données A.S.T.M. (American Society for Testing Materials).

Le diffractomètre à anode tournante peut également être utilisé pour réaliser de clichés dits de « cristal tournant » sur des échantillons de type HOPG (Figure II-8). En effet, la texture particulière des plaquettes de pyrographite permet de placer les échantillons perpendiculairement au faisceau incident. Un HOPG étant considéré comme polycristallin dans le plan *ab*, tous les plans hk se trouvent en position de diffraction. L'ensemble des taches de diffraction (hk0 de la strate équatoriale et hkl des strates supérieures et inférieures) est collecté sur un film photographique placé dans une chambre courbe à une distance donnée derrière l'échantillon. Grâce aux réflexions hkl, l'ordre tridimensionnel du composé peut être déterminé. De même, le paramètre n donné par la relation $c = n \times I_C$ (*n* représentant le nombre de motifs nécessaire à la description de la maille cristallographique) peut être calculé afin d'accéder au paramètre de maille réel du cristal *c*. Dans le présent travail, la technique du « cristal tournant », qui autorise un long temps de pose de l'échantillon en condition de diffraction, est susceptible d'apporter une information expérimentale caractérisée par un rapport signal/bruit amélioré. L'arrangement bidimensionnel de la couche insérée peut être ainsi confirmé.

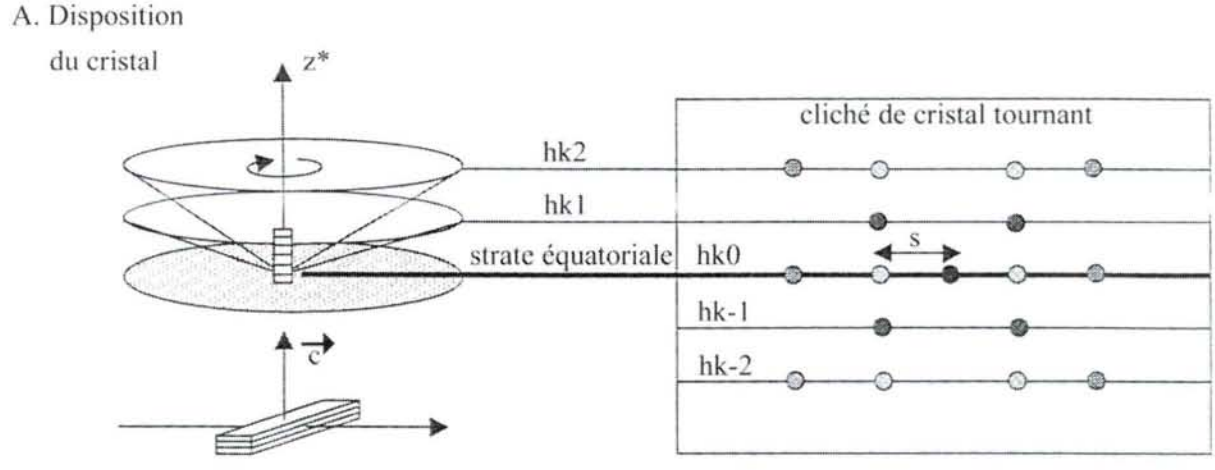


Figure II-8 : Dispositif permettant l'enregistrement d'un cliché dit de « cristal tournant ».

II.4. Analyses quantitatives des réflexions 00l et profils de densité électronique

A l'origine, Sasa et al.[82] sont les premiers auteurs à utiliser la diffraction des rayons X 00l afin d'évaluer le rapport stœchiométrique carbone/brome des composés graphite-Br_2. Leung et al.[83] mettent ensuite à profit l'enregistrement des réflexions 00l des CIGs pour déterminer la séquence d'empilement respectée par les plans atomiques constitutifs d'un insérat. Cette approche nécessite la mesure précise des intensités diffractées des réflexions 00l, la connaissance de la période d'identité I_C et celle de la formule chimique du composé. Un modèle moyen de répartition des couches atomiques selon c est alors établi, permettant le calcul des intensités théoriques des réflexions 00l suivant les équations :

$$F_{00l} = \sum_j a_j.f_j.\exp(2.i.\pi.l.z_j) = \sum_j a_j.f_j.\cos(2.\pi.l.z_j) \qquad (13)$$

où a_j, f_j et z_j sont respectivement la stœchiométrie, le facteur de diffusion et la cote fractionnaire de la couche d'atomes j. L'intensité diffractée se calcule à partir du facteur de structure selon :

$$I_{00l} = (F_{00l})^2.N^2.Lp.A.B \qquad (14)$$

avec N le facteur de multiplicité de la réflexion 00l. Le produit de A (coefficient d'absorption) par B (coefficient de température) est assimilé en première approximation à un facteur d'échelle considéré comme constant. F_{00l} est le facteur de structure de la réflexion 00l, et Lp représente le facteur de Lorentz-Polarisation. Certains auteurs[84] préconisent pour des produits à forte mosaïcité l'utilisation du facteur de Lorentz-polarisation spécifique aux poudres :

$$Lp = \frac{1+\cos^2 2\theta}{2\sin^2\theta\cos\theta} \qquad (15)$$

Cependant, sur la base des résultats acquis au laboratoire et étant donné la faible mosaïcité des composés étudiés ($\delta < 4$ °), il est plus judicieux d'employer le facteur de Lorentz-polarisation propre aux monocristaux :

$$Lp = \frac{(1/\sin 2\theta).(1+\cos^2 2\alpha.\cos^2 2\theta)}{(1+\cos^2 2\alpha)} \qquad (16)$$

où $\alpha = 6{,}117\,°$ est l'angle du monochromateur. Par approches successives, le modèle est ensuite affiné jusqu'à obtention d'un facteur de reliabilité (R) le plus faible possible :

$$R(\%) = \frac{\sum \left| \left| F_{mesuré} \right| - \left| F_{calculé} \right| \right|}{\sum \left| F_{mesuré} \right|} \qquad (17)$$

Les courbes théorique et expérimentale représentant l'évolution de la densité électronique $\rho(z)$ le long de l'axe c sont également comparées. Celles-ci sont obtenues par transformée de Fourier des facteurs de structure et peuvent être calculées selon :

$$\rho(z) = \int_{-\infty}^{+\infty} F_{00l}.\exp(-2i.\pi.z.z^*).dz \qquad (18)$$

où z et z^* sont les vecteurs courants colinéaires à c dans l'espace direct et réciproque respectivement. Cette intégrale peut ensuite se réduire à l'expression d'une simple somme à condition que les réflexions 00l soient suffisamment fines et discrètes (l'échantillon ne peut être trop mosaïque) et que la distribution d'intensités soit centro-symétrique. L'équation *(18)* se simplifie alors selon :

$$\rho(z) = F_{00l} + 2\sum_{j=1}^{l} F_{00l}.\cos(2\pi.l.z) \qquad (19)$$

A titre d'exemple, on présente le diagramme de densité électronique caractéristique de l'empilement chlore-aluminium-chlore déduit de l'analyse des réflexions 00l d'un CIG-$AlCl_3$ de deuxième stade[83] (Figure II-9 et Tableau II-1). Une représentation schématique du chlorure d'aluminium intercalé déduite de cette analyse est présentée Figure II-10.

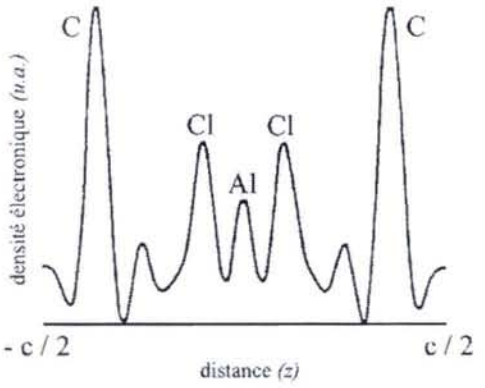


Figure II-9 : Densité électronique le long de l'axe c du CIG-$AlCl_3$ de deuxième stade[83].

Stade	I_C (Å)	d_i (Å)	$d_{Al\text{-}Cl}$ (Å)	Empilement
2	12,91	9,52	1,30	$C_{4,5}Cl_{1,5}$-Al-$Cl_{1,5}$-$C_{4,5}$

Tableau II-1 : Caractéristiques de l'empilement Cl-Al-Cl d'un CIG $AlCl_3$ de 2ème stade[83].

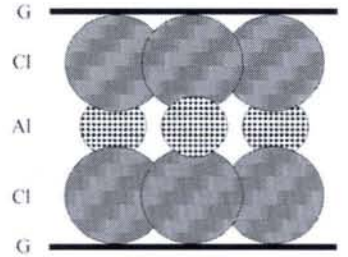


Figure II-10 : Représentation schématique du chlorure d'aluminium intercalé déduite de l'analyse quantitative des réflexions 00l.

Remarques :

- La réflexion 000 étant confondue avec le faisceau incident, F_{000} ne peut être atteint et sera négligé dans les calculs. La courbe de densité électronique obtenue est donc une courbe apparente, soustraite du terme F_{000}.
- Les valeurs de facteurs de structure déduites des mesures expérimentales sont des valeurs absolues. Il faut donc supposer que le modèle théorique de départ est suffisamment proche de l'expérience pour pouvoir affecter aux facteurs de structures expérimentaux les mêmes signes que ceux correspondants issus du modèle.
- La recherche d'un accord optimal entre modèle et expérience doit également tenir compte du fait que les facteurs de structures expérimentaux sont déterminés à partir

d'intensités mesurées à température ambiante. Les facteurs de structures calculés doivent donc être corrigés d'un facteur d'agitation thermique :

$$F_{T(K)} = F_{0K} e^{-M_l} \tag{20}$$

$$\text{avec } M_l = \frac{8\pi^2}{\lambda^2}.\sin^2\theta.<u^2l>=\frac{\sin^2\theta}{\lambda^2}.B \tag{21}$$

où <*ul*> représente l'écart moyen à la position initiale de l'atome. Dans le cas où les déplacements sont isotropes dans les trois directions de l'espace, l'écart quadratique moyen se calcule selon les équations :

$$<u^2l>=\frac{<u^2l>_{total}}{3} \tag{22}$$

$$B = 8\pi^2 <u^2l> \tag{23}$$

où B est le facteur d'agitation thermique de Debye-Waller proportionnel à l'amplitude moyenne de vibration thermique de l'atome.

III. Microscopie électronique

III.1. Microscopie électronique à transmission

Tous les CIGs synthétisés ont été analysés au microscope électronique à transmission (MET). Les CIGs, récupérés sous forme de poudre ou HOPG, sont broyés dans un mortier en agate puis mis en solution dans l'éthanol. Les particules en suspension sont alors dispersées par ultrasons dans l'alcool. Puis, une goutte de la préparation est prélevée et déposée sur une grille de cuivre introduite sous vide dans la colonne du MET. Les expériences sont menées à l'aide d'un microscope Phillips CM20 opérant à une tension de 200 kV, et équipé d'un spectromètre EDS. L'utilisation de la microscopie électronique à transmission est envisagée pour accéder à une image non déformée de la strate équatoriale réciproque. L'analyse des clichés obtenus conduit en outre à la détermination des paramètres de maille des réseaux insérés et carbonés ainsi qu'à leur orientation respective. Par ailleurs, le MET peut être utilisé pour obtenir des images haute résolution des CIGs mettant notamment en évidence le caractère stratifié et hétérogène des composés.

III.2. Technique associée : la spectrométrie EDS

La composition élémentaire des différents CIGs a été déterminée par spectrométrie par dispersion d'énergie, utilisée pour la détection et le dosage des différents éléments constitutifs de l'échantillon. Le phénomène utilisé par cette technique de dosage se décompose en deux étapes :

- tout d'abord l'excitation de l'élément bombardé par le faisceau induisant la création de lacunes dans les couches électroniques profondes ;
- puis la relaxation (comblement de la lacune par un électron du niveau supérieur) de cet élément se traduisant par l'émission d'un photon X d'énergie égale à la différence d'énergie entre les deux niveaux concernés.

La quantification des photons X émis permet alors le dosage des éléments sondés. Cette technique peut également être couplée à l'imagerie X pour déterminer la répartition élémentaire des échantillons (cartographie élémentaire).

CHAPITRE III :

LES COMPOSES D'INTERCALATION GRAPHITE – $LnCl_3$ OBTENUS PAR VOIE HETEROCOMPLEXE

I. Les CIGs - $HoCl_3$

Le chlorure d'holmium présente les caractéristiques d'un bon candidat à l'insertion dans le graphite compte tenu de sa structure cristallochimique à caractère lamellaire et de son aptitude à former des hétérocomplexes gazeux en présence de chlorure d'aluminium. Les expériences menées par Stumpp et Nietfeld par voie complexe[41] ont d'ailleurs conduit à un composé de deuxième stade de formule $C_{18,9}HoCl_{3,12}$ de période d'identité I_C = 12,91 Å et de distance interplanaire d_i = 9,56 Å. Par ailleurs, Gonzalez et al.[62] ont réussi à synthétiser par voie directe le CIG-$HoCl_3$ de 3ème stade (I_C = 16,29 Å ; d_i = 9,59 Å). Au laboratoire, nous avons repris et affiné le protocole de synthèse par voie complexe de Stumpp[41] afin de mener une étude approfondie des composés graphite-chlorure d'holmium.

I.1. Paramètres expérimentaux

Au cours de ce travail, les masses de réactifs engagées ainsi que les durées de synthèse ont été amenées à varier, le gradient de température imposé étant maintenu constant (778 K – 768 K). Les conditions expérimentales sont rassemblées dans le Tableau III-1.

Masse *(mg)*			**Température**	**Temps**
C	**$HoCl_3$**	**$AlCl_3$**	*(K)*	*(jours)*
130	410	120	778 – 768	6
300	500	110	778 – 768	6
150	400	110	778 – 768	8
150	400	110	778 - 768	11
120	400	110	778 – 768	13
60	450	130	778 – 768	21

Tableau III-1 : Paramètres de synthèse des CIGs-$HoCl_3$ sous une pression de Cl_2 de 0,5 atm.

Les quantités de réactifs utilisées au cours de nos travaux respectent les rapports massiques imposés par l'équation *(24)* et s'inspirent de ceux déterminés préalablement au laboratoire[45,85].

$$\frac{m_C}{m_{LnCl_3}} \approx \frac{1}{4}; \frac{m_{AlCl_3}}{m_{LnCl_3}} \approx \frac{1}{5} \qquad (24)$$

Quel que soit le système graphite-$LnCl_3$ considéré dans la suite de ce travail, le rapport m_C / m_{LnCl_3} imposé entraîne la présence d'un large excès de chlorure de lanthanoïde par rapport à la quantité nécessaire pour l'obtention de l'hypothétique composé de premier stade C_9LnCl_3, composition établie à partir des travaux de Stumpp[41]. Bien que la quantité de chlorure d'aluminium co-introduite dans le réacteur soit largement inférieure à celle du lanthanoïde, elle reste cependant suffisante pour former un composé binaire graphite-$AlCl_3$ proche du premier stade. Enfin, la pression initiale de dichlore imposée dans l'enceinte réactionnelle a dans la plupart des cas été maintenue voisine de 0,5 atm dans les conditions NTP.

La température optimale d'insertion a été estimée à l'aide de données thermodynamiques relatives à l'évolution de la pression de vapeur du complexe $HoAl_3Cl_{12}$ (g) en fonction de la température[86]. La Figure III-1 fait apparaître un maximum à T = 778 K. Les divers équilibres chimiques (dimérisation, vaporisation, complexation, dissociation,…) mis en jeu lors de la synthèse par la voie hétérocomplexe étant sensibles aux variations de température, la régulation des fours a été contrôlée de façon à ne pas s'écarter de plus de quelques degrés de la zone optimale au risque de synthétiser un CIG moins riche en insérat.

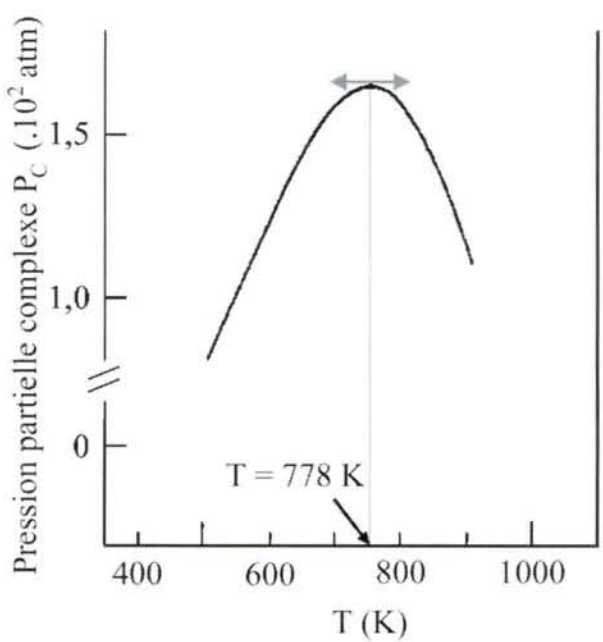


Figure III-1 : Pression partielle de complexe $HoAl_3Cl_{12}$ (g) en fonction de la température[86].

Les temps de réaction sont compris entre 6 et 21 jours, sachant qu'aucune transformation majeure du CIG synthétisé n'est observée après 11 jours de réaction. Les plaquettes de pyrographite perdent leur éclat métallique initial après intercalation, et prennent une teinte noire matte à reflets bleutés rappelant celle des CIGs-$AlCl_3$[34]. Les échantillons de HOPG subissent une dilatation dans la direction *c* après intercalation, alors que le graphite en poudre est fractionné après réaction et présente une couleur noire intense.

I.2. Période d'identité et composition chimique

I.2.1. Diffraction des rayons X 00l

Les différents CIGs-$HoCl_3$ synthétisés sont dans un premier temps analysés par diffraction des rayons X. Les résultats issus de l'analyse des diffractogrammes sont regroupés dans le Tableau III-2.

Temps *(jours)*	**Stade** *(s)*	$\mathbf{I_C}$ *(Å)*	$\mathbf{d_i}$ *(Å)*
6	4	19,38	9,33
6	4	19,37	9,32
8	3	16,45	9,75
11	2	13,17	9,82
13	2	13,13	9,78
21	2	13,09	9,72

Tableau III-2 : Grandeurs caractéristiques s, I_C et d_i des CIGs-$HoCl_3$.

Les CIGs-$HoCl_3$ les plus riches synthétisés par voie hétérocomplexe sont des composés de deuxième stade, dont le diffractogramme X 00l (Figure III-2) présente une série de réflexions fines, peu intenses et non dédoublées dans tout le domaine angulaire. Ce résultat est caractéristique de la présence d'une phase unique de période d'identité moyenne I_C = 13,13 Å et de distance interplanaire d_i = 9,78 Å. Les largeurs à mi-hauteur *FWHM* (Full-Width Half-Maximum) des 12 réflexions 00l du Tableau III-3 permettent de calculer à partir de la formule de Scherrer[87] la longueur de cohérence selon *c* des domaines insérés :

$$L_C = \frac{K\lambda}{FWHM.\cos\theta} \qquad (25)$$

où K est une constante, λ la longueur d'onde du rayonnement utilisé ($\lambda_{Mo\text{-}K\alpha}$ = 0,709 Å), $FWHM$ et θ étant respectivement la largeur à mi-hauteur et la position angulaire de la réflexion (en radians). Le calcul de L_C mène à une valeur moyenne de 230 Å.

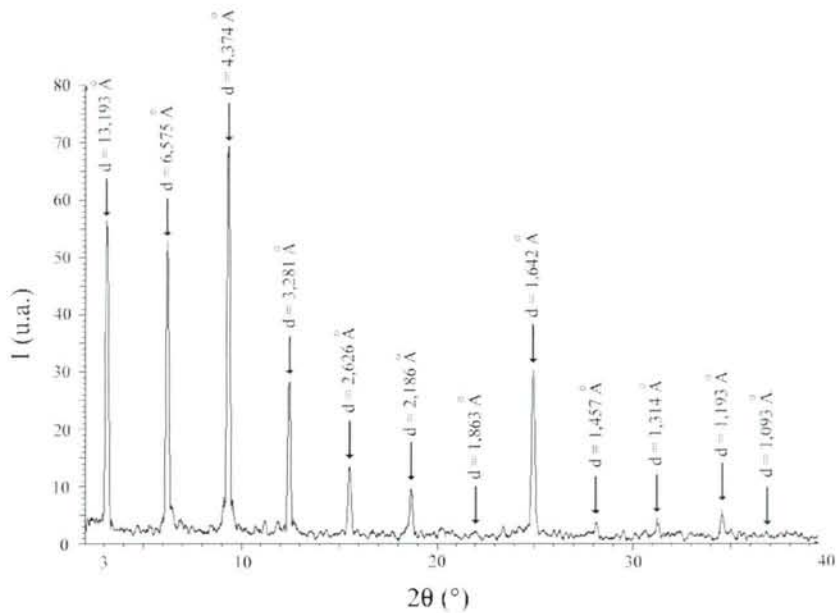


Figure III-2 : Diffractogramme X 00l du CIG-$HoCl_3$ de 2ème stade.

00l	**θ** *(°)*	**d_{00l}** *(Å)*	**I_C** *(Å)*	**FWHM** *(°)*	**L_C** *(Å)*
1	1,54	13,19	13,19	0,18	234
2	3,09	6,58	13,15	0,18	231
3	4,65	4,37	13,12	0,18	233
4	6,21	3,28	13,12	0,18	237
5	7,76	2,63	13,13	0,18	236
6	9,34	2,19	13,12	0,18	243
7	10,97	1,86	13,04	0,28	151
8	12,48	1,64	13,14	0,18	228
9	14,09	1,46	13,11	0,18	241
10	15,66	1,31	13,14	0,16	259
11	17,30	1,19	13,12	0,18	227
12	18,93	1,09	13,12	0,06	-

Tableau III-3 : Indexation du diffractogramme X 00l du CIG-$HoCl_3$ de 2ème stade.

Une analyse similaire des diffractogrammes X 00l a été effectuée sur les composés de $3^{ème}$ (Figure III-3 et Tableau III-4) et $4^{ème}$ stade (Figure III-4 et Tableau III-5), conduisant à des périodes d'identité respectives de 16,45 Å et 19,38 Å, d'où les distances interplanaires respectives $d_i^{3ème}$ = 9,75 Å et $d_i^{4ème}$ = 9,33 Å. Les longueurs de cohérence moyennes des domaines insérés $\langle L_c^s \rangle$ des composés de troisième et quatrième stade valent respectivement $\langle L_c^{s=3} \rangle = 185$ Å et $\langle L_c^{s=4} \rangle = 115$ Å. La décroissance des dimensions des domaines dans la direction *c* indique que plus le stade augmente plus l'ordre à longue distance du CIG diminue. Cette évolution traduit l'appauvrissement en espèce insérée quand le stade augmente. Enfin, les intensités diffractées des réflexions 00l sont d'autant plus importantes que le stade du CIG augmente. Ce phénomène traduit la diminution du caractère absorbant des échantillons analysés en transmission, qui est directement proportionnel à la quantité de chlorure d'holmium inséré.

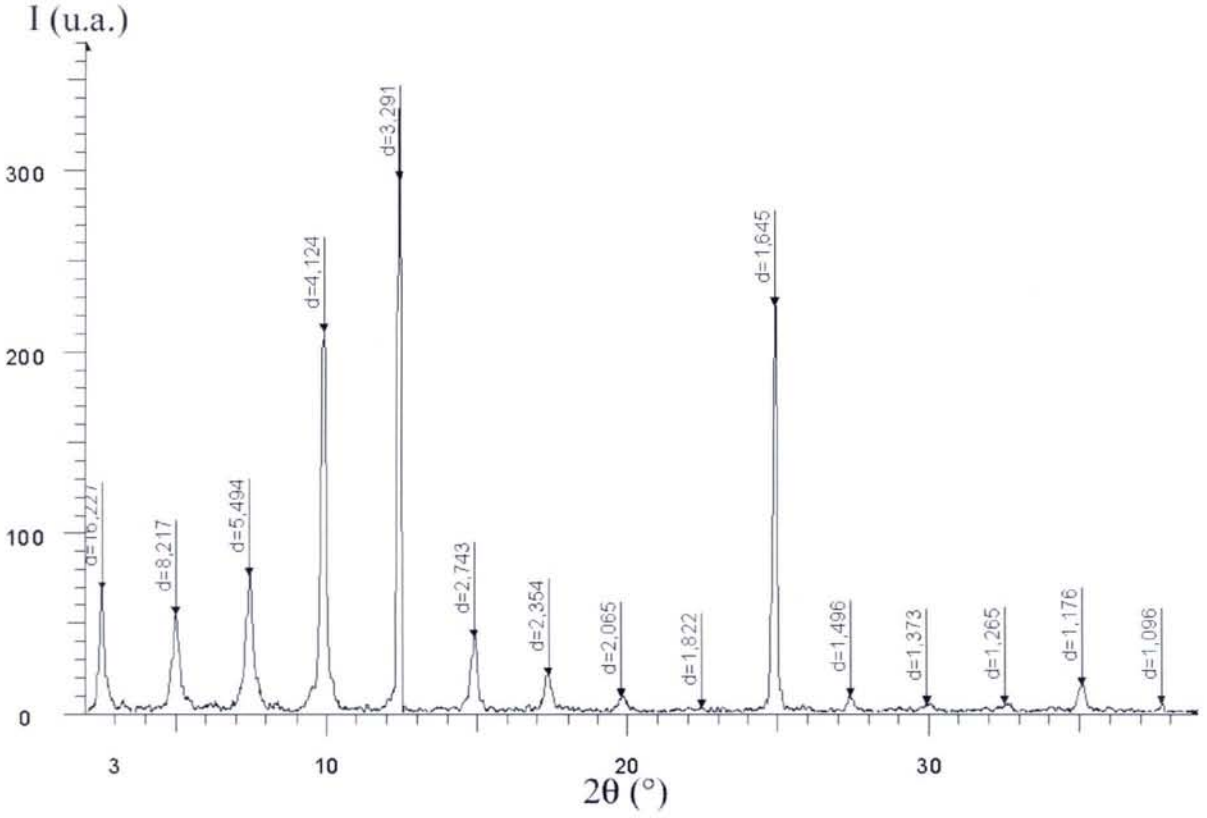


Figure III-3 : Diffractogramme X 00l du CIG-$HoCl_3$ de $3^{ème}$ stade.

00l	θ (°)	d_{00l} (Å)	I_C (Å)	FWHM (°)	L_C (Å)
1	1,25	16,23	16,23	0,18	226
2	2,47	8,22	16,43	0,26	157
3	3,70	5,49	16,48	0,24	170
4	4,93	4,12	16,50	0,18	227
5	6,19	3,29	16,46	0,12	341
6	7,43	2,74	16,46	0,24	171
7	8,66	2,35	16,48	0,24	172
8	9,89	2,07	16,53	0,30	138
9	11,22	1,82	16,40	0,20	207
10	12,45	1,65	16,46	0,16	260
11	13,70	1,50	16,47	0,26	161
12	14,96	1,37	16,48	0,38	111
13	16,27	1,27	16,46	0,42	101
14	17,54	1,18	16,47	0,28	152
15	18,86	1,10	16,45	0,12	-

Tableau III-4 : Indexation du diffractogramme X 00l du CIG-$HoCl_3$ de 3ème stade.

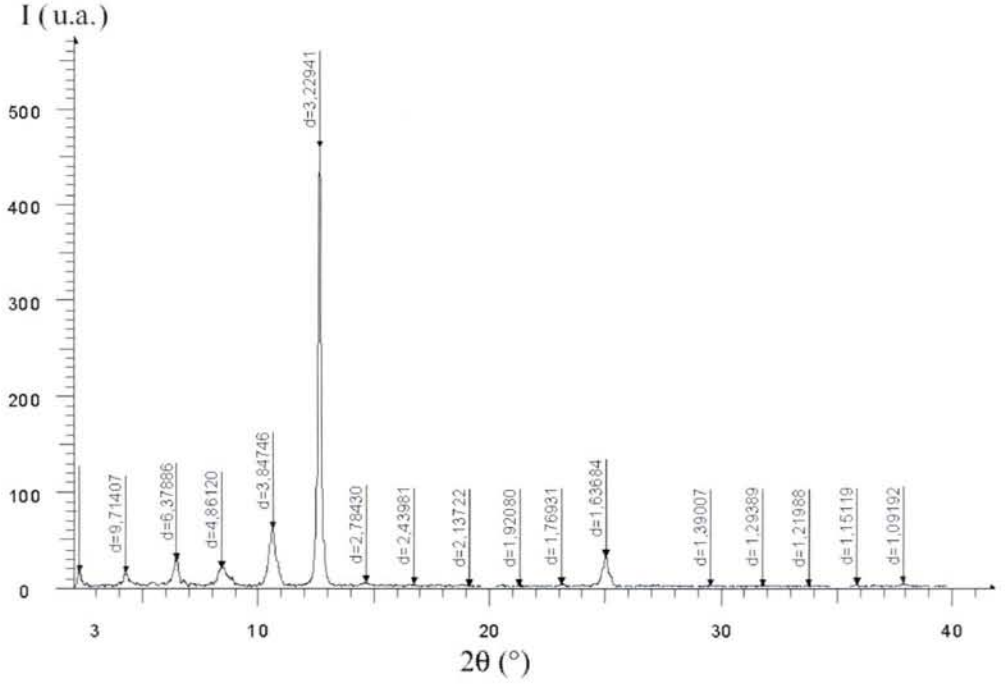


Figure III-4 : Diffractogramme X 00l du CIG-$HoCl_3$ de 4ème stade.

00l	**θ** *(°)*	**d_{00l}** *(Å)*	**I_C** *(Å)*	**FHMW** *(°)*	**L_C** *(Å)*
1	1,08	18,68	18,68	0,38	107
2	2,08	9,71	19,42	0,44	93
3	3,19	6,38	19,14	0,38	107
4	4,20	4,86	19,44	0,72	57
5	5,28	3,85	19,25	0,62	66
6	6,30	3,23	19,38	0,32	128
7	7,30	2,78	19,46	0,66	62
8	8,35	2,44	19,52	0,14	-
9	9,53	2,14	19,26	0,46	90
10	10,64	1,92	19,20	0,20	207
11	11,57	1,77	19,47	0,36	115
12	12,51	1,64	19,68	0,52	80
14	14,78	1,39	19,46	0,22	191
15	15,94	1,29	19,35	0,50	85
16	16,92	1,22	19,52	0,24	177
17	17,94	1,15	19,55	0,26	165
18	18,94	1,09	19,62	0,36	120

Tableau III-5 : Indexation du diffractogramme X 00l du CIG-$HoCl_3$ de $4^{ème}$ stade.

En tenant compte des valeurs calculées pour les CIGs-$HoCl_3$ de stade 2 à 4, le tracé de d_i en fonction du stade montre que la distance interplanaire décroît d'autant plus que s augmente (Figure III-5). Cette évolution est conforme à celle constatée par Nadi et al.[88] pour les composés du graphite avec $AlCl_3$, $GaCl_3$ et $InCl_3$, mais reste à l'heure actuelle encore mal expliquée.

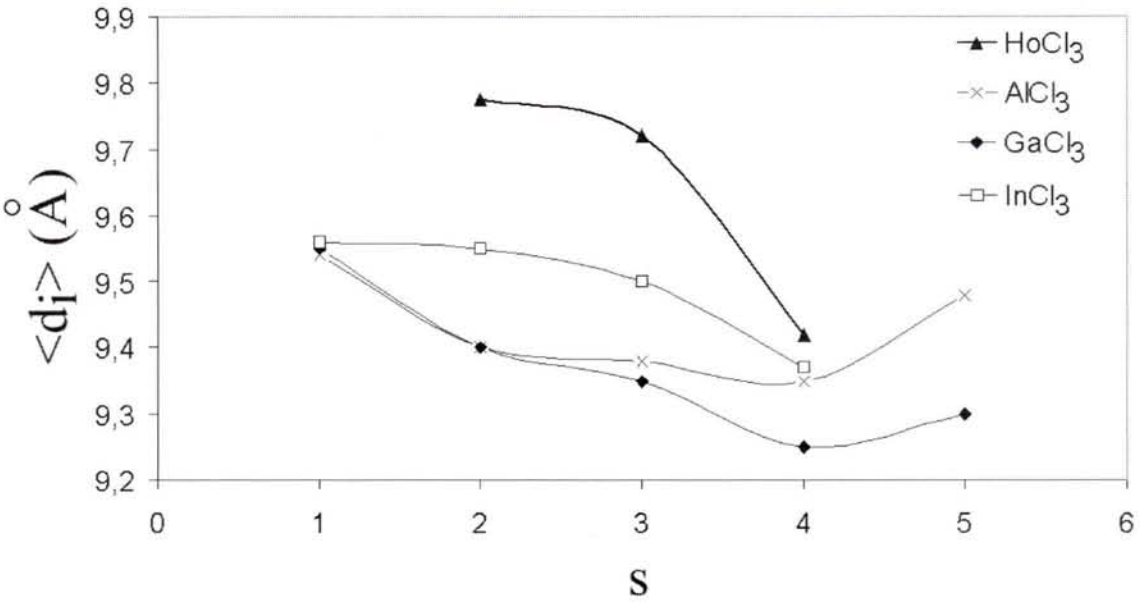


Figure III-5 : Evolution de la distance interplanaire moyenne en fonction du stade des CIGs-$HoCl_3$ ainsi que celle des composés graphite-($AlCl_3$, $GaCl_3$, $InCl_3$)[88].

I.2.2. Analyses gravimétrique et élémentaire par spectrométrie EDS

Le calcul du rapport $\Delta m/m_0$ (où m_0 est la masse initiale de graphite et Δm son augmentation de masse) permet d'accéder à la composition élémentaire des CIGs selon les relations suivantes, où n est le nombre de moles de carbone par mole d'insérat et δ l'excès de chlore contenu dans l'échantillon.

$$\frac{\Delta m}{m_0} = \frac{M_{Ho} + (3+\delta) \times M_{Cl}}{n \times M_C} \qquad (26)$$

$$\frac{\Delta m}{m_0} = \frac{164{,}93}{12 \times n} + \frac{106{,}359 + 35{,}453 \times \delta}{12 \times n} \qquad (27)$$

$$n = \frac{m_0}{\Delta m}(22{,}61 + 2{,}95 \times \delta) \qquad (28)$$

La formule générale des CIGs-$HoCl_3$ déduite de l'équation *(28)* est du type $C_nHoCl_{3+\delta}$. Le rapport $\Delta m/m_0$ est une donnée gravimétrique qui, dans l'hypothèse du composé saturé de premier stade C_9LnCl_3 suggéré précédemment, atteindrait 200 %. La valeur de δ est déduite du rapport atomique Cl/Ho évalué par l'analyse des spectres EDS (Figure III-6) qui montrent

clairement que la seule espèce insérée dans le graphite est le chlorure d'holmium $HoCl_3$ (absence de la raie Kα de l'aluminium). Le rapport atomique C/Ho = 19 issu de cette analyse n'a pas été pris en compte bien que conforme aux valeurs attendues[40,41]. En effet, la présence dans l'échantillon d'holmium, élément beaucoup plus lourd que le carbone et donc plus absorbant, perturbe la quantification de l'élément léger.

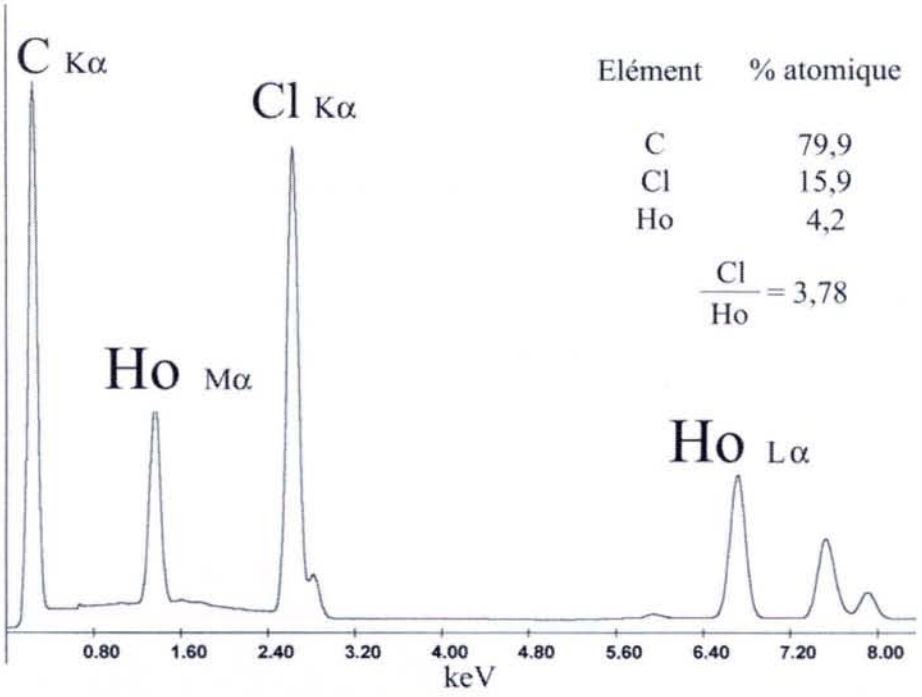


Figure III-6 : Spectre EDS obtenu sur le CIG-$HoCl_3$ de deuxième stade.

La combinaison des valeurs des ratios $\Delta m/m_0$ et δ permet de résoudre au cas par cas l'équation *(25)* relative à chacun des composés de stade 2, 3 et 4. Les compositions déterminées sont présentées dans le Tableau III-6 et comparées aux formules établies à partir des travaux de Stumpp et Nietfeld[41].

Stade	$\frac{\Delta m}{m_0}$ (%)	$\frac{Cl}{Ho}$	δ	Composition	
				Notre travail	Stumpp[41]
2	100	3,78	0,78	$C_{24,8}HoCl_{3,78}$	$C_{18,9}HoCl_{3,12}$
3	68	3,53	0,53	$C_{35,3}HoCl_{3,53}$	$C_{28,4}HoCl_{3,12}$
4	56	-	-	-	$C_{37,8}HoCl_{3,12}$

Tableau III-6 : Compositions chimiques des CIGs-$HoCl_3$ de stade 2 à 4.

L'excellente correspondance des formules établies dans le présent travail pour les composés de 2ème et 3ème stade nous permet de conclure pour les CIGs-$HoCl_3$ à la formule générale $C_{12s}HoCl_{3,\delta}$. Le coefficient δ varie selon le stade ($\delta = 0,78$ pour le 2ème stade ; $\delta = 0,53$ pour le 3ème stade) et reste largement supérieur à l'excès de chlore déterminé par Stumpp et Nietfeld[41] pour le composé de stade 2 ($\delta = 0,12$).

I.2.3. Observations MET

Les clichés obtenus par microscopie électronique à transmission sur des échantillons HOPG-$HoCl_3$ de stade 2 (Figure III-7) montrent des plissement de feuillets conformes au modèle proposé par Daumas-Herold[13] et permettent la mesure de l'espace inter plans réticulaires dont la valeur de 13,4 Å environ confirme la période d'identité déterminée par diffraction des rayons X.

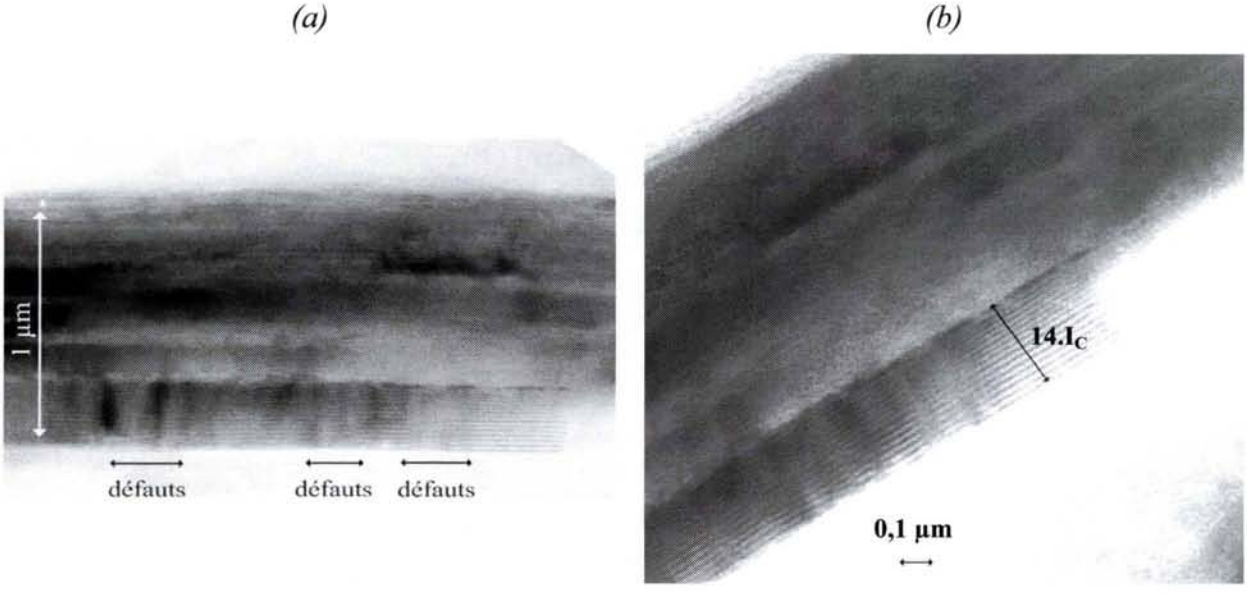


Figure III-7 : Clichés obtenu par microscopie électronique à transmission d'un CIG-$HoCl_3$ de 2ème stade. (a) L'empilement des plans de graphène présente des zones de défauts ; (b) La période d'identité mesurée ($I_C \approx 13,4$ Å) confirme celle issue de l'analyse par diffraction des rayons X.

I.3. Détermination de la structure bidimensionnelle

I.3.1. Diffraction des rayons X hk0

Le diffractogramme X hk0 du CIG de stade 2 (Figure III-8) présente plusieurs réflexions très peu intenses confondues avec le bruit de fond. Un seul pic semble pouvoir être attribué à l'insérat et même la réflexion $[100]_g$ du sous-réseau graphitique ne se distingue pas du bruit de fond. L'absence de raies discernables sur le cliché peut s'expliquer par la présence d'holmium dans les échantillons (élément lourd à coefficient d'absorption linéaire élevé[89]). Il en résulte un phénomène d'absorption (générant une diminution du rapport signal/bruit) qui rend le diffractogramme hk0 difficilement exploitable pour une éventuelle résolution structurale.

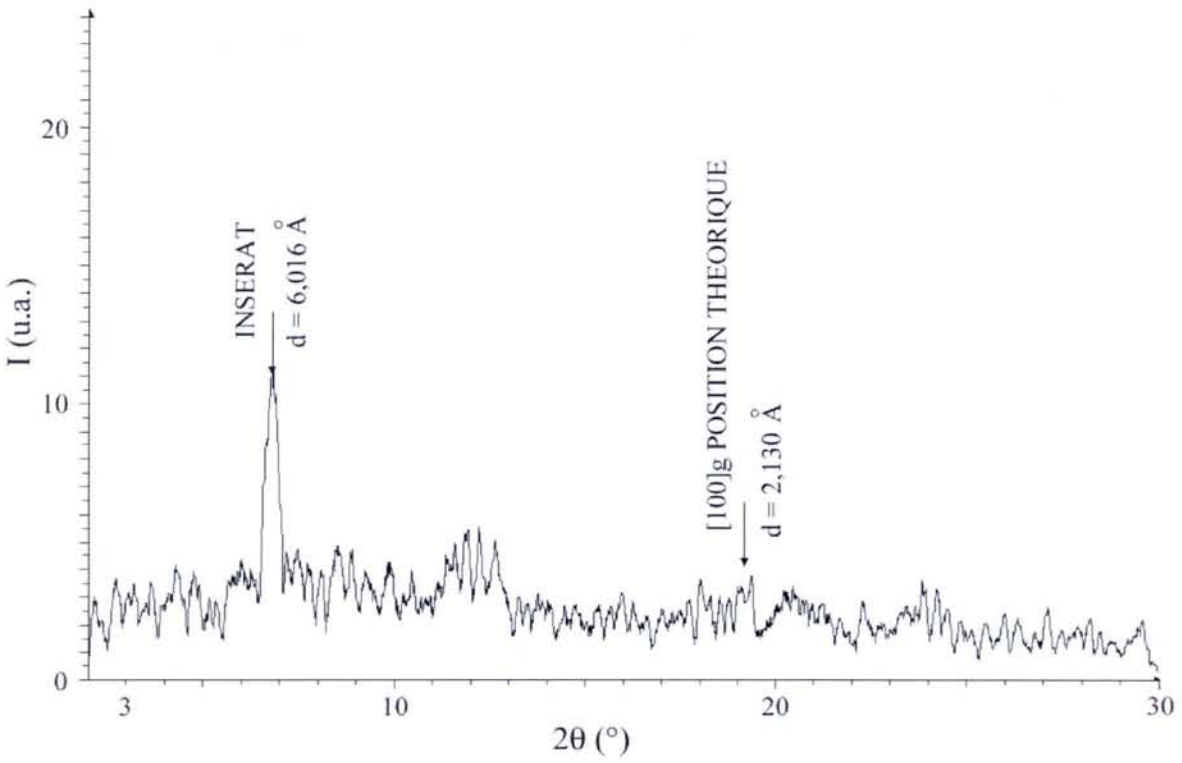


Figure III-8 : Diffractogramme X hk0 du CIG-$HoCl_3$ de 2ème stade.

La comparaison des diffractogrammes X hk0 des composés de stade 2, 3 et 4 (Figure III-9) amène quelques remarques. La réflexion $[100]_g$, éteinte dans le cas du composé de 2ème stade, voit son intensité augmenter pour les composés de stade supérieur. En effet, plus *s*

augmente plus la teneur en insérat et donc en élément lourd absorbant diminue, d'où une atténuation des phénomènes d'absorption des RX diffractés. L'amélioration de la qualité des diffractogrammes X hk0 avec l'augmentation du stade s'observe également sur les réflexions propres à la couche insérée. Afin de poursuivre l'analyse structurale, plusieurs diffractogrammes X hk0 du CIG de deuxième stade sont collectés consécutivement puis sommés (Figure III-10). Une telle sommation améliore le rapport signal/bruit et permet ainsi de séparer les réflexions de faible intensité propres à l'insérat du bruit de fond mais présente certains désavantages.

En effet, la sommation d'enregistrements hk0 a pour conséquence de déformer les pics de Bragg et augmente leur largeur à mi-hauteur, rendant impossible le calcul de la longueur de cohérence dans le plan *ab*. De plus, cette accumulation de diffractogrammes X hk0 augmente l'erreur faite sur la position angulaire de chaque réflexion. Les paramètres de maille plane ne doivent donc pas être calculés à partir de ces clichés X sommés.

Cette sommation de diffractogrammes ne permet donc pas de dégager un nombre suffisant de réflexions pour identifier la maille bidimensionnelle de l'insérat. Afin de poursuivre l'analyse structurale dans le plan *ab* des composés graphite-chlorure d'holmium, la diffraction des électrons a alors été mise en œuvre.

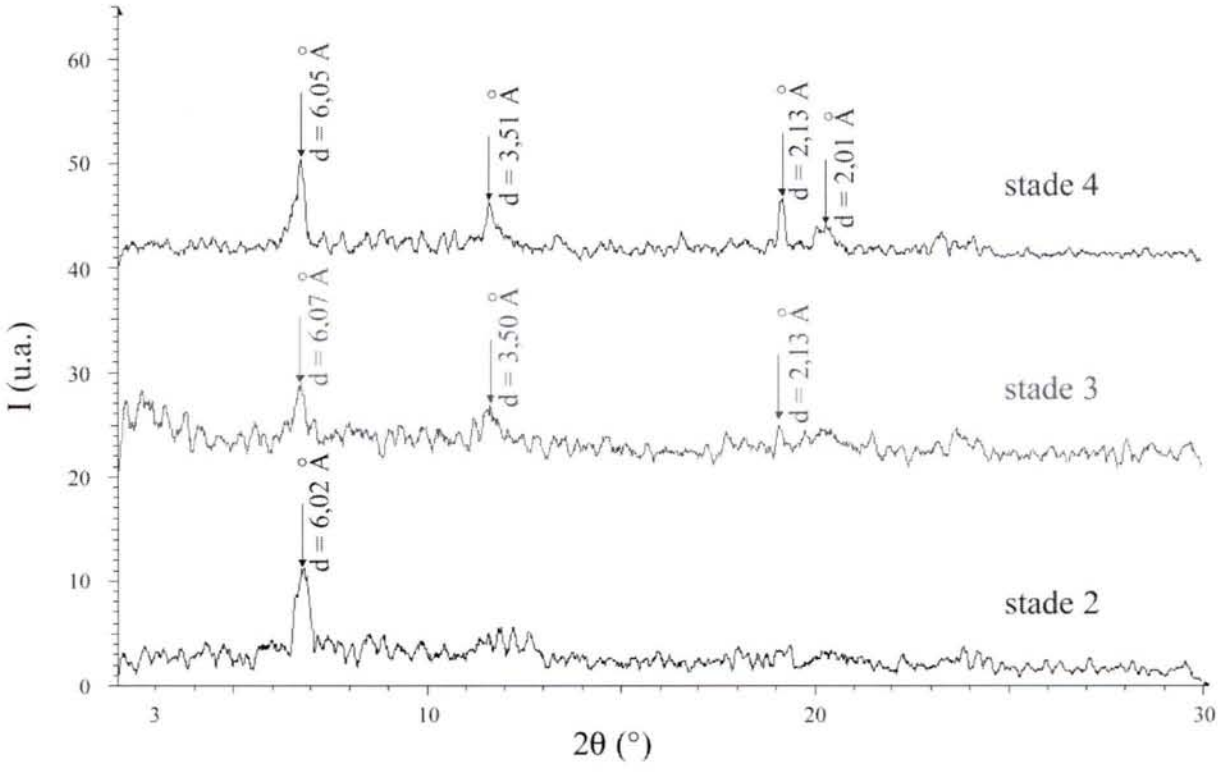


Figure III-9 : Comparaison des diffractogrammes X hk0 des CIGs-$HoCl_3$ de stade 2, 3 et 4.

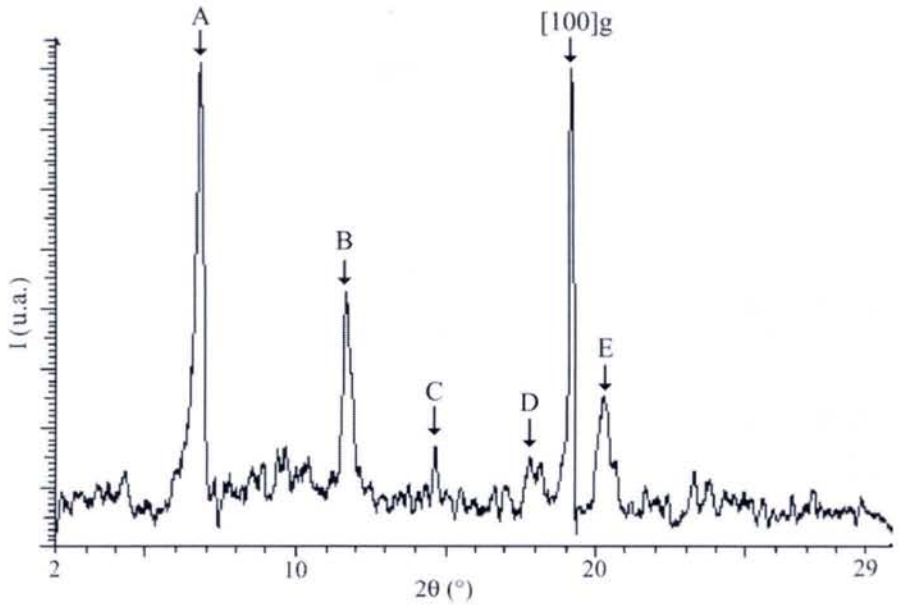


Figure III-10 : Diffractogramme hk0 sommé du CIG-$HoCl_3$ de 2ème stade. Les pics indexés (de A à E) sont attribués à la couche de chlorure d'holmium intercalée.

I.3.2. Diffraction des électrons

Le cliché de diffraction des électrons (Figure III-11) présente des spots larges et intenses correspondant aux réflexions $[100]_g$ et $[110]_g$ du graphite. Les autres taches s'indexent selon une maille oblique attribuée au chlorure d'holmium intercalé. L'angle défini par les vecteurs a_g^* et a_i^* (propres aux deux sous-réseaux du graphite et de l'insérat) dans l'espace réciproque est $\theta_I^* = \pm\ 11\ °$, ce qui correspond à un angle $\theta_I = \pm\ 19\ °$ dans le réseau direct.

Les paramètres de maille sont calculés en utilisant comme témoin interne la position des spots [100]g et [110]g du graphite. Leurs valeurs sont affinées à l'aide du logiciel U-FIT[81] et comparées à celles admises pour le chlorure d'holmium libre ainsi qu'à celles déterminées par Gonzalez et al.[62] pour le CIG-$HoCl_3$ de 3ème stade (Figure III-12 et Tableau III-6). La comparaison des paramètres de maille issus de cette analyse avec ceux admis pour $HoCl_3$ à l'état libre tend à montrer que ce chlorure s'insère dans le graphite sans subir de modifications structurales.

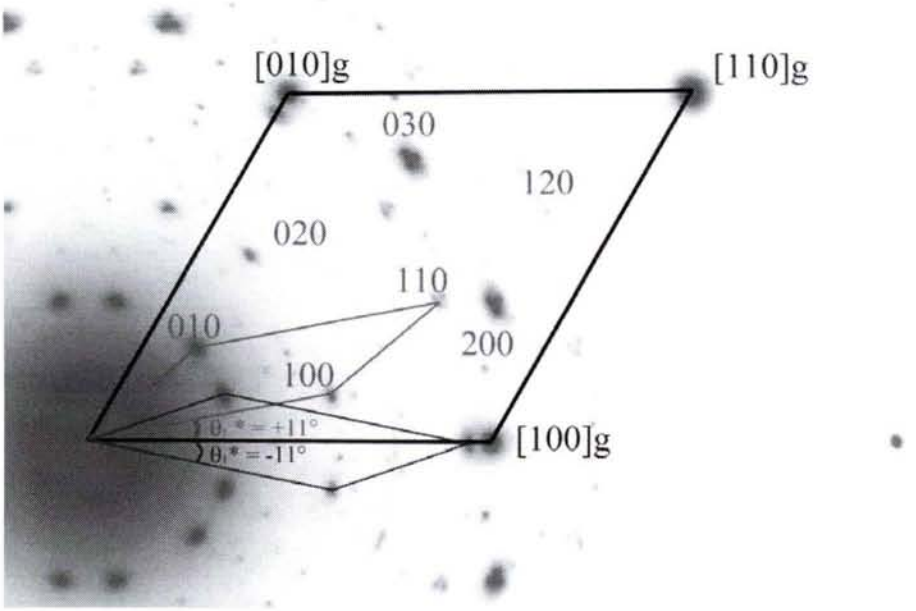


Figure III-11 : Cliché de microdiffraction électronique du CIG-$HoCl_3$ de 2ème stade.

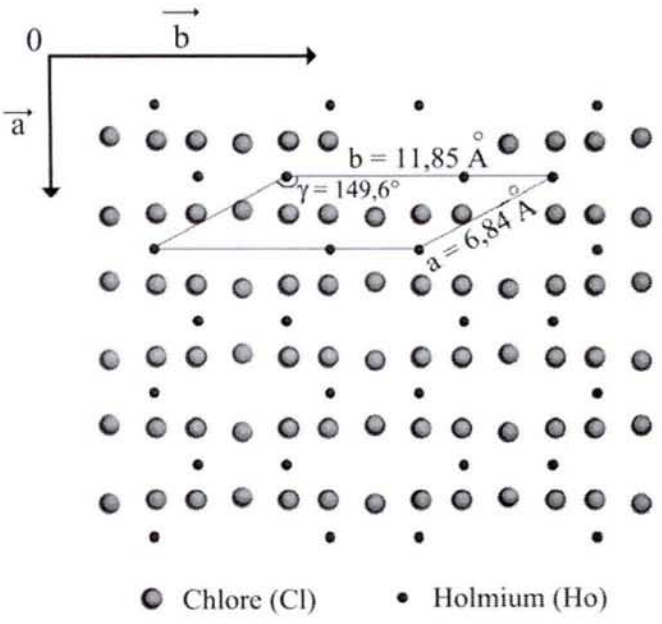


Figure III-12 : Maille oblique dans le plan ab de $HoCl_3$ à l'état libre.

	Présente étude	**Gonzalez et al.**[62]	**$HoCl_3$ libre**[52]
a *(Å)*	6,89	6,83	6,84
b *(Å)*	11,77	11,84	11,85
γ *(°)*	149,9	149,6	149,6
θ *(°)*	± 19	± 21, 30, 44	-

Tableau III-6 : Comparaison des paramètres de maille plane de $HoCl_3$ libre et inséré.

La maille oblique identifiée par diffraction des électrons (a = 6,89 Å ; b = 11,77 Å ; γ = 149,9 °) est ensuite confirmée par l'indexation avec les mêmes paramètres de maille du diffractogramme X hk0 sommé (Figure III-10 et Tableau III-7).

Indice	**hk0**	$d_{hko}^{exp.}$ *(Å)*	$d_{hk0}^{calc.}$ *(Å)*	**Intensité** *(u.a.)*
A	020	6,02	5,89	100
B	130	3,50	3,37	50
C	220	2,78	2,86	13
D	150	2,29	2,22	13
$[100]_g$	100_g	2,13	2,13	98
E	310	2,01	2,14	28

Tableau III-7 : Indexation du diffractogramme X hk0 du CIG-$HoCl_3$ de 2ème stade.

La superposition des deux sous-réseaux dans l'espace direct (Figure III-13) fait apparaître que le chlorure d'holmium inséré n'est pas commensurable avec le graphite. Par ailleurs, le rapport des surfaces des mailles planes permet de déduire une composition théorique pour le CIG de 2ème stade voisine de $C_{18}HoCl_3$. La comparaison de cette formule avec celle déterminée expérimentalement ($C_{24,8}HoCl_{3,78}$) implique un taux de remplissage pour le composé de deuxième stade de 62,2 % en accord avec les valeurs généralement admises pour les composés d'insertion à base de chlorures de métaux[75,90].

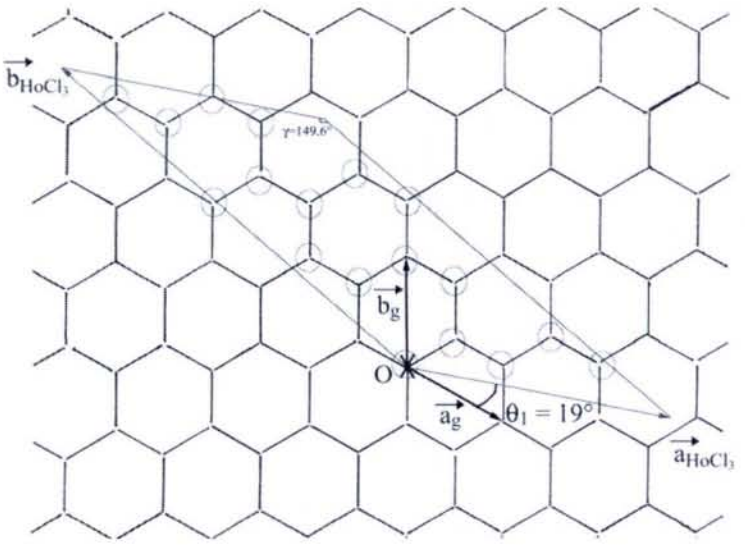


Figure III-13 : Transposition dans le réseau direct de l'accommodation des 2 sous-réseaux dans le plan ab pour les CIGs-$HoCl_3$ de stade 2.

I.3.3. Diagramme unidimensionnel de densité électronique

La distance interplanaire calculée pour le composé de stade 2 (d_i = 9,78 Å) est caractéristique d'un insérat tricouche chlore-métal-chlore fréquemment rencontré dans le cas des CIGs à base de chlorures de métaux. Le modèle de départ suppose donc l'existence d'une telle séquence d'empilement tricouche, affinée par approches successives. L'analyse quantitative des réflexions 00l confirme cette séquence (Figure III-14 ; Tableau III-8 et III-9) puisque le meilleur accord entre modèle et expérience est observé pour un modèle tricouche Cl-Ho-Cl centré sur z = 0, de composition globale $C_{23,8}HoCl_{3,7}$ proche de celle déterminée expérimentalement. Dans ce modèle, les plans de chlore encadrant de part et d'autre la couche d'holmium se trouvent à une distance $d_{Ho-Cl}^{inséré}$ = ± 1,57 Å. Cette dernière valeur concorde avec la distance séparant plans atomiques d'holmium et de chlore selon *c* dans le cristal libre (d_{Ho-Cl}^{libre} = 1,40 Å). La facteur de reliabilité de cette modélisation, calculé à partir des facteurs de structure théoriques et expérimentaux est inférieur à 20 % (*R* = 14,8 %) et autorise la validation de l'empilement Cl-Ho-Cl proposé. La prise en compte d'un facteur d'agitation thermique n'a pas permis d'abaisser la valeur du coefficient *R*.

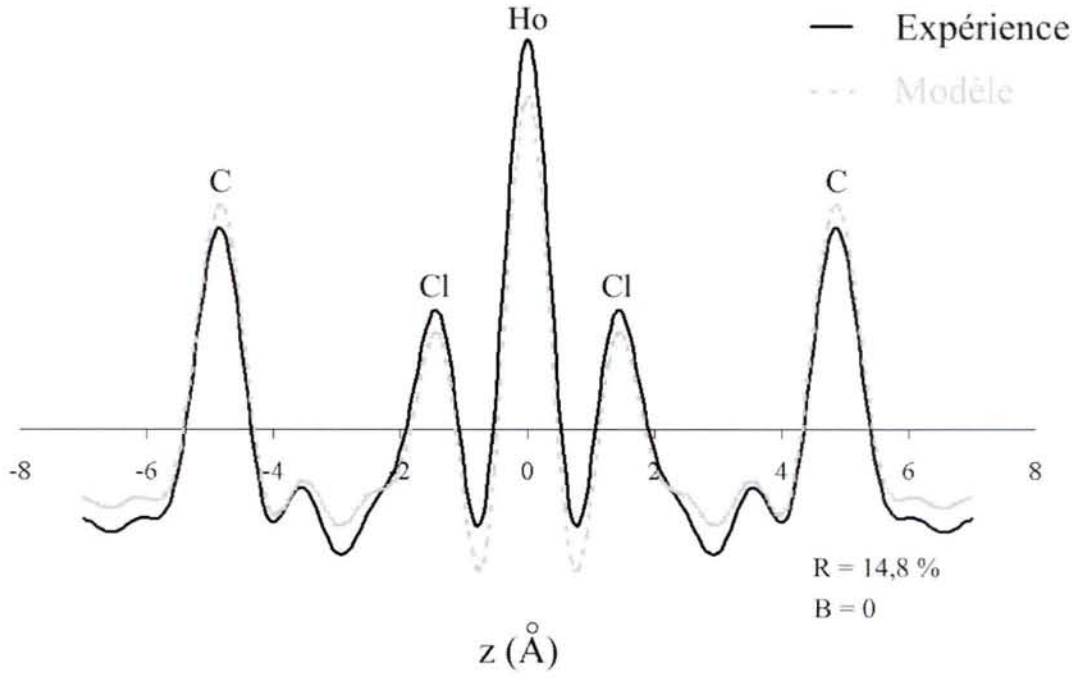


Figure III-14 : Densité électronique selon c observée et calculée pour le CIG-$HoCl_3$ de 2ème stade.

	C	Ho	Cl
z_i *(Å)*	4,875	0	1,57
n_i	11,85	1	1,85
Composition	$C_{23,8}HoCl_{3,7}$		*R = 14,8 %*

Tableau III-8 : Séquence d'empilement Cl-Ho-Cl et composition cristallochimique du CIG-$HoCl_3$ de deuxième stade.

Réflexion 00l	F_{00l}^{exp} *(u.a.)*	F_{00l}^{mod} *(u.a.)*
1	11,1	47,1
2	43,4	63,4
3	80,8	91,6
4	-66,1	-66,5
5	52,5	48,3
6	40,0	40,9
7	12,4	21,9
8	100,0	100,0
9	33,5	29,5
10	31,0	29,6
11	49,1	48,9

Tableau III-9 : Facteurs de structure modélisés et expérimentaux calculés pour le CIG-$HoCl_3$ de deuxième stade.

II. Les CIGs - $DyCl_3$

Le chlorure de dysprosium (groupe d'espace C2/m) est isotype de $HoCl_3$ (structure lamellaire) et présente la même séquence d'empilement chlore-lanthanoïde-chlore (Figure I-11). Les grandeurs thermodynamiques de formation du complexe $DyAl_3Cl_{12}$ (g) sont voisines de celles déterminées pour $HoAl_3Cl_{12}$ (g). Le chlorure de dysprosium présente donc des caractéristiques favorables à son insertion par la voie complexe dans le graphite.

II.1. Données expérimentales

Les conditions de synthèse par voie hétérocomplexe des CIGs-$DyCl_3$ ont été établies comme précédemment en faisant varier les différents paramètres expérimentaux, puis en contrôlant par diffraction des rayons X le stade des composés obtenus. La température optimale d'insertion (T = 773 K) a été estimée à partir des études thermodynamiques relatives à la phase gazeuse en équilibre avec le mélange $DyCl_3$-$AlCl_3$[42,91,92]. Les conditions de manipulation sont résumées dans le Tableau III-10 dont l'analyse amène quelques commentaires.

Temps *(jours)*	**Température** *(K)*	**Masse** *(mg)* **C**	**$DyCl_3$**	**$AlCl_3$**	$\frac{\Delta m}{m_0}$ *(%)*	**Stade** *(s)*	**I_C** *(Å)*	**d_i** *(Å)*
9	773 - 763	100	410	95	-	3+4	16,54 19,80	9,83 9,75
11	773 - 763	100	410	95	-	3	16,58	9,88
21	773 - 763	100	410	95	127	2	13,16	9,81
21*	773 - 763	30	460	90	220	1+2	9,81 12,57	9,81 9,22
21	833 - 823	100	410	95	71	4	19,90	9,85

*Tableau III-10 : Conditions expérimentales et grandeurs caractéristiques des CIGs-$DyCl_3$. Le symbole * marque une $P_{Cl_2} = 0{,}75$ atm. Dans les autres cas, la pression de dichlore imposée est de 0,5 atm.*

Tout comme dans le cas des CIGs-$HoCl_3$, la durée de réaction influe directement sur la cinétique d'intercalation. L'augmentation du temps de réaction de 9 à 21 jours permet d'obtenir un composé de 2ème stade. Les échantillons de HOPG subissent après intercalation une dilatation dans la direction *c* et sont de couleur noire à reflets verts. Le graphite sous forme de poudre se fractionne après réaction et présente une couleur noire intense. Pour un gradient thermique 773 K - 763 K, l'augmentation de la pression du gaz oxydant ($P_{Cl_2} = 0,75$ atm.) associée à un large excès de chlorure ($m_C / m_{DyCl_3} << ¼$) laisse envisager pour la première fois la synthèse de CIGs-$DyCl_3$ de premier stade. En revanche, l'accroissement de la température de travail entraîne un appauvrissement du composé (4ème stade à 833 K).

II.2. Période d'identité et composition chimique

II.2.1. Diffraction des rayons X 00l

Le diffractogramme X 00l du composé de deuxième stade (Figure III-15 et Tableau III-11) présente des réflexions fines et parfaitement individualisées dans tout le domaine angulaire indiquant un composé monophasé. La période d'identité de celui-ci est $I_C = 13,14$ Å et sa distance interplanaire d_i vaut 9,79 Å. La comparaison de cette dernière valeur avec celle calculée pour le CIG-$HoCl_3$ de 2ème stade (d_i = 9,78 Å) peut être reliée à la différence des rayons ioniques des ions ($r^{Dy^{3+}} = 0,91$ Å et $r^{Ho^{3+}} = 0,89$ Å). Par ailleurs, les largeurs à mi-hauteur (*FWHM*) des 12 réflexions de Bragg conduisent à l'aide de la formule de Scherrer[87] à une longueur de cohérence moyenne selon *c* de 345 Å, supérieure à la valeur moyenne calculée pour les CIGs-$HoCl_3$ de deuxième stade (230 Å).

Une analyse identique des diffractogrammes X 00l est menée pour les composés de 3ème (Figure III-16 et Tableau III-12) et 4ème stade (Figure III-17 et Tableau III-13). Leurs périodes d'identité moyennes sont respectivement de 16,56 Å et 19,85 Å, et leur distances interplanaires moyennes valent d_i = 9,86 Å et 9,80 Å. Les longueurs de cohérence selon *c* des ces composés diminuent quand le stade augmente, avec des valeurs calculées $\left\langle L_C^{s=3} \right\rangle = 258$ Å et $\left\langle L_C^{s=4} \right\rangle = 150$ Å.

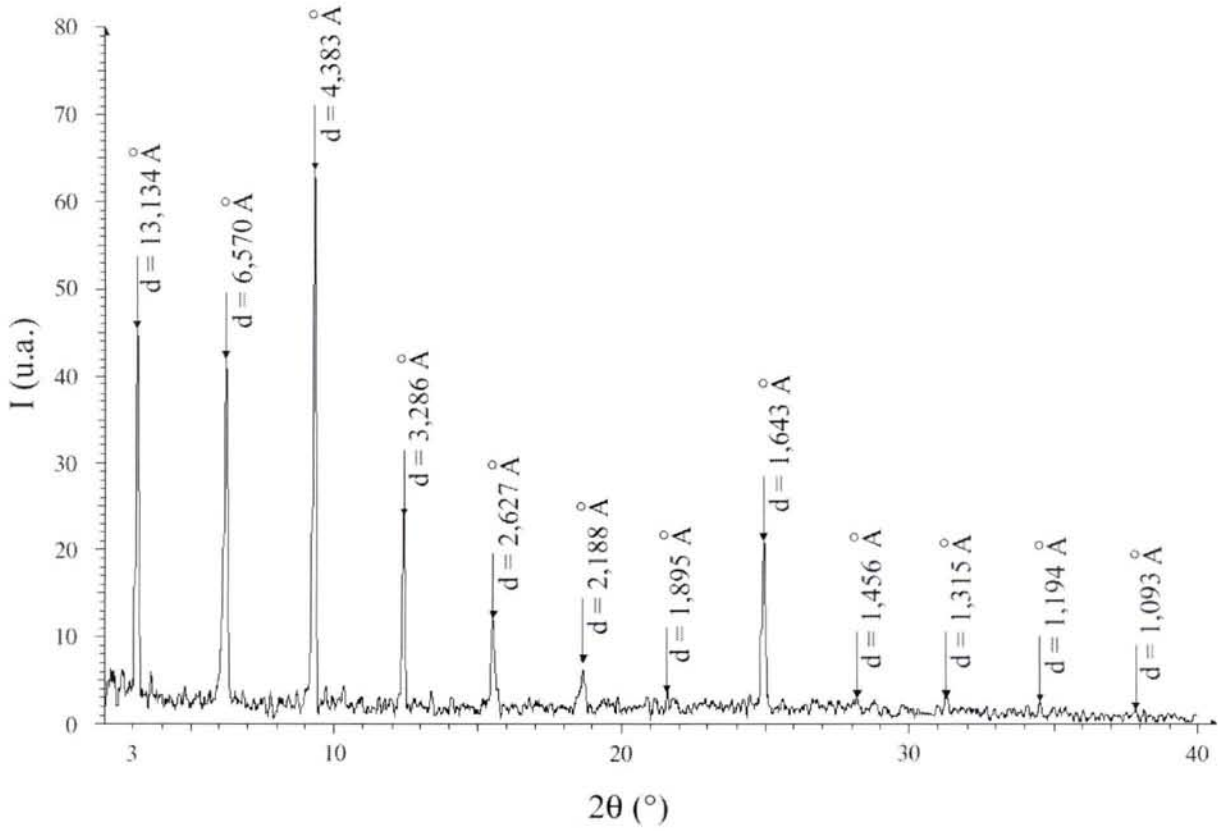


Figure III-15 : Diffractogramme X 00l du CIG-$DyCl_3$ de 2ème stade.

00l	**θ** *(°)*	**d_{00l}** *(Å)*	**I_C** *(Å)*	**FWHM** *(°)*	**L_C** *(Å)*
1	1,55	13,13	13,13	0,12	336
2	3,10	6,57	13,14	0,14	302
3	4,64	4,38	13,15	0,12	326
4	6,20	3,29	13,15	0,12	350
5	7,76	2,63	13,13	0,14	289
6	9,33	2,19	13,13	0,12	335
7	10,79	1,90	13,27	0,10	383
8	12,47	1,64	13,14	0,14	304
9	14,10	1,46	13,10	0,10	415
10	15,65	1,31	13,15	0,14	291
11	17,27	1,19	13,14	0,12	387
12	18,94	1,09	13,11	0,10	394

Tableau III-11 : Indexation du diffractogramme X 00l du CIG-$DyCl_3$ de 2ème stade.

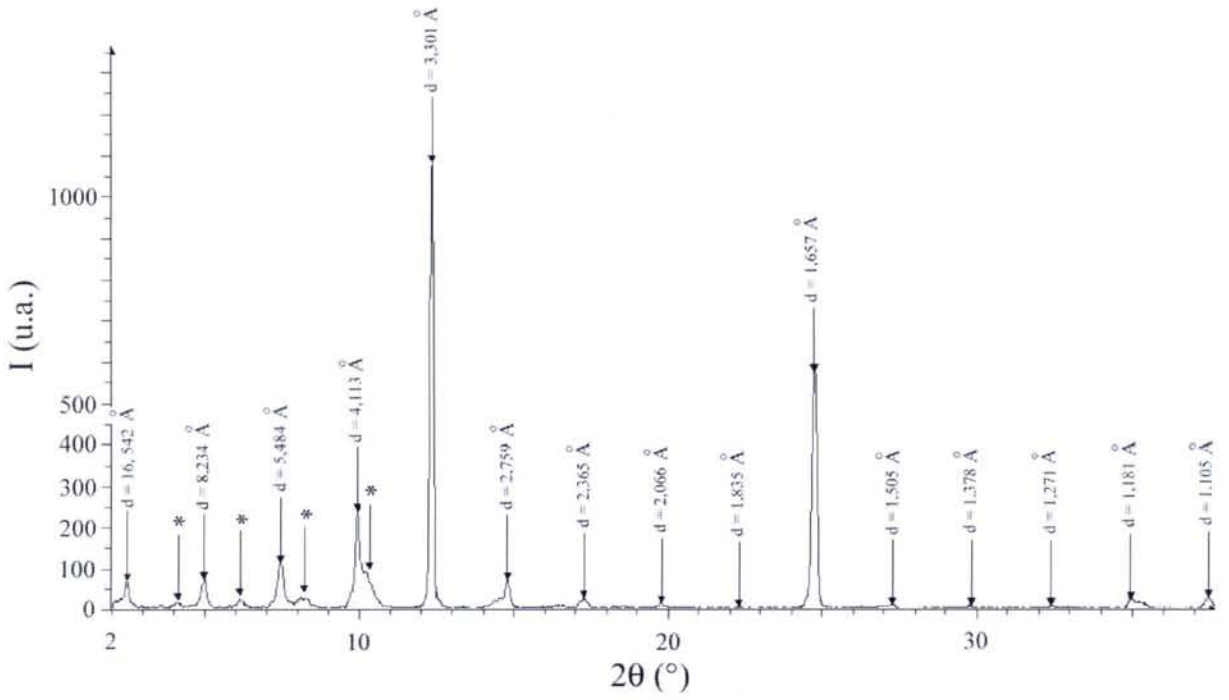


*Figure III-16 : Diffractogramme X 00l du CIG-$DyCl_3$ de 3ème stade. Les * indiquent les réflexions 00l du composé de stade 4.*

00l	**θ** *(°)*	**d_{00l}** *(Å)*	**I_C** *(Å)*	**FWHM** *(°)*	**L_C** *(Å)*
1	1,23	16,54	16,54	0,14	581
2	2,47	8,23	16,46	0,16	508
3	3,71	5,48	16,44	0,18	452
4	4,95	4,11	16,44	0,16	510
5	6,15	3,30	16,50	0,12	681
6	7,39	2,76	16,56	0,14	585
7	8,63	2,37	16,59	0,24	343
8	9,89	2,07	16,56	0,16	516
9	11,14	1,84	16,56	0,30	276
10	12,36	1,66	16,60	0,18	462
11	13,63	1,51	16,61	0,18	465
12	14,91	1,38	16,56	0,12	701
13	16,20	1,27	16,51	0,12	705
14	17,48	1,18	16,52	0,20	426
15	18,73	1,11	16,65	0,24	358

Tableau III-12 : Indexation du diffractogramme X 00l du CIG-$DyCl_3$ de 3ème stade.

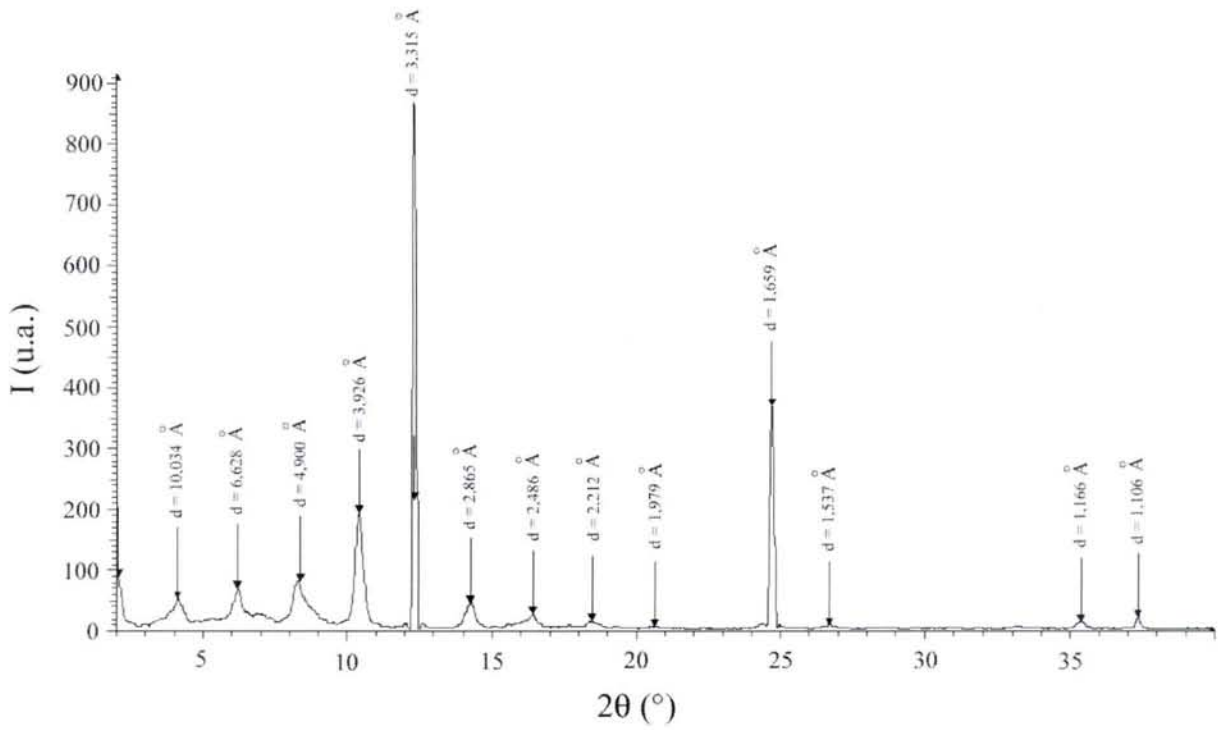


Figure III-17 : Diffractogramme X 00l du CIG-$DyCl_3$ de 4ème stade.

00l	**θ** *(°)*	**d_{001}** *(Å)*	**I_C** *(Å)*	**FHMW** *(°)*	**L_C** *(Å)*
2	2,03	10,03	20,06	0,32	127
3	3,06	6,63	19,89	0,26	157
4	4,16	4,90	19,60	0,36	113
5	5,18	3,93	19,65	0,30	136
6	6,14	3,32	19,92	0,16	256
7	7,11	2,87	20,09	0,36	114
8	8,20	2,49	19,92	0,18	228
9	9,23	2,21	19,89	0,26	159
10	10,33	1,98	19,80	0,68	61
12	12,35	1,66	19,92	0,18	231
13	13,35	1,54	20,02	0,34	123
17	17,71	1,17	19,89	0,38	113
18	18,70	1,11	19,98	0,18	239

Tableau III-13 : Indexation du diffractogramme X 00l du CIG-$DyCl_3$ de 4ème stade.

II.2.2. Analyses gravimétrique et élémentaire par spectrométrie EDS

La composition élémentaire des CIGs-$DyCl_3$ est établie à partir de l'équation *(29)* sur la base du calcul détaillé dans le cas des composés graphite-$HoCl_3$.

$$n = \frac{\Delta m}{m_0}(22{,}41 + 2{,}95 \times \delta) \qquad (29)$$

La spectrométrie EDS nous apprend que seul le chlorure de dysprosium* est inséré dans le graphite (absence de la raie Kα de l'aluminium). Ce phénomène, déjà observé pour les CIGs-$HoCl_3$, confirme que la synthèse par voie complexe de composés du graphite avec les chlorures de lanthanoïdes à structure lamellaire mène à des composés binaires où le chlorure d'aluminium joue exclusivement le rôle de gaz vecteur.

L'analyse combinée du spectre EDS de la Figure III-18 (Cl/Dy = 3,86 ; δ = 0,86) et de la prise de masse ($\Delta m / m_0 = 127$ %) aboutit à une composition élémentaire $C_{17,3}DyCl_{3,86}$ qui concorde avec celle ($C_{18,8}DyCl_{3,12}$) établie précédemment par Stumpp[41], exception faite de la quantité de chlore plus importante dans notre échantillon.

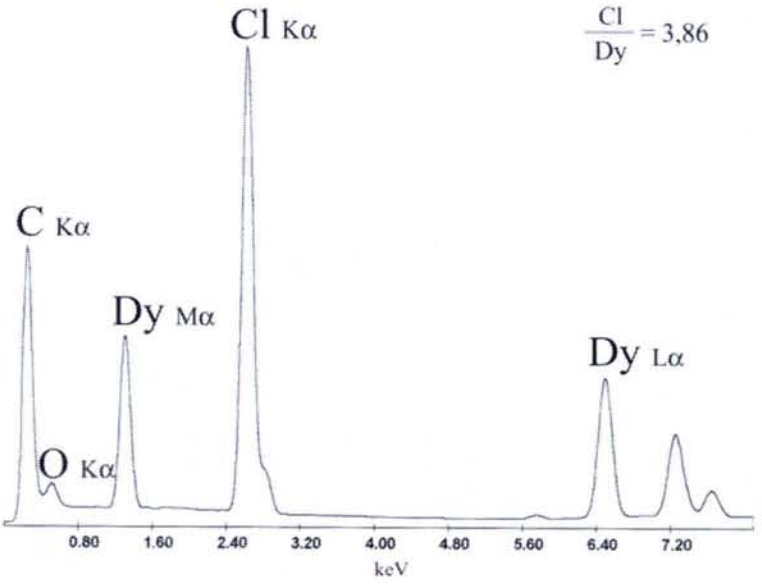


Figure III-18 : Spectre EDS caractéristique du CIG-$DyCl_3$ de 2ème stade.

* *Les mesures EDS sur les CIGs-$DyCl_3$ font systématiquement apparaître la raie Kα de l'oxygène. On considère que l'oxygène n'est pas inséré dans le graphite mais adsorbé en surface lors du transfert de l'échantillon dans la colonne du MET.*

II.3. Détermination de la structure bidimensionnelle

II.3.1. Diffraction des rayons X hk0

Le diffractogramme X hk0 d'un composé de deuxième stade graphite-$DyCl_3$ est présenté Figure III-20. Il fait apparaître en plus de la réflexion $[110]_g$ du graphite, un ensemble complexe de réflexions attribuées au chlorure de dysprosium intercalé. Au vu du nombre important de réflexions, la détermination de la structure bidimensionnelle a alors été entreprise par diffraction des électrons. Les réflexions les plus intenses sur le diffractogramme sont indexées sur la base d'une maille oblique dont les paramètres de mailles sont a = 14,86 Å ; b = 17,46 Å, avec un angle supposé $\gamma = 66,3°$.

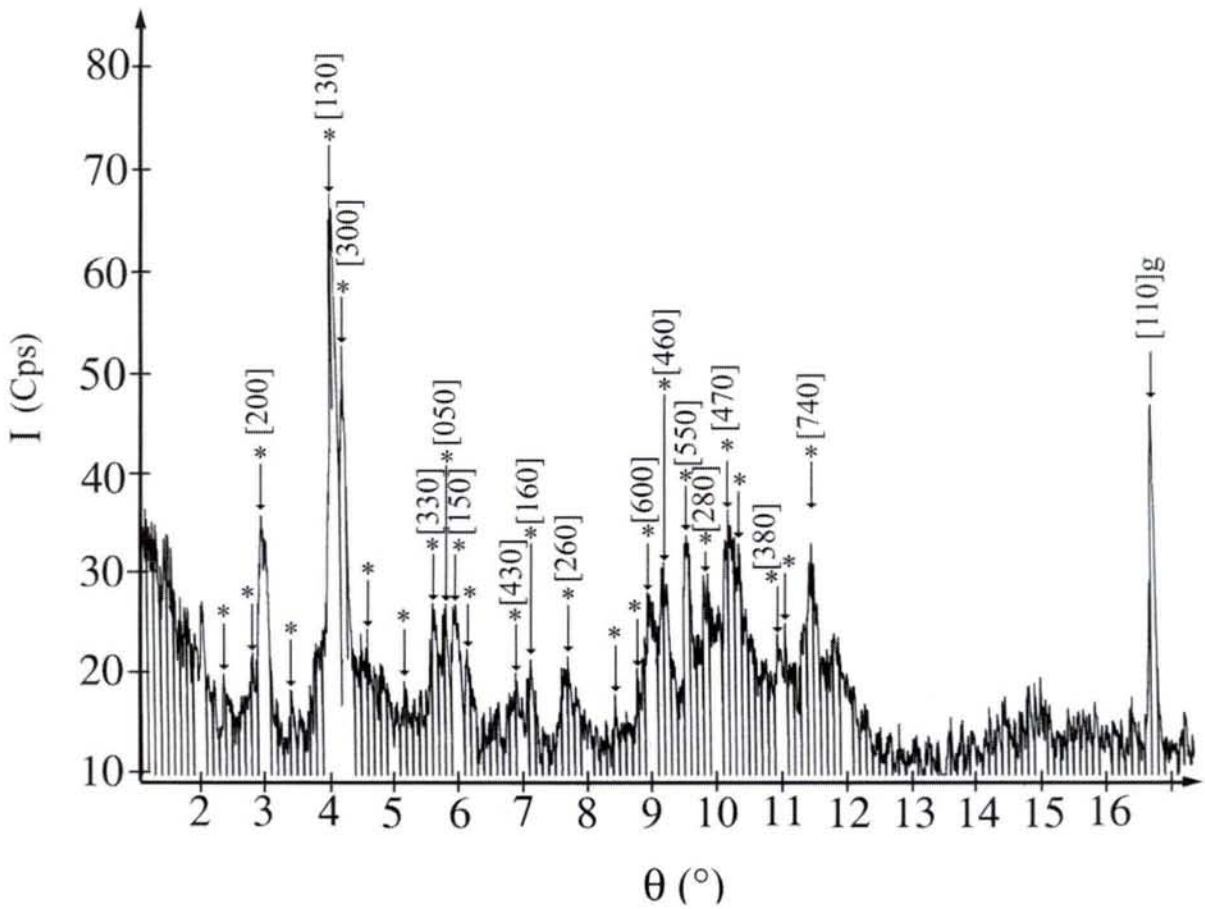


Figure III-20 : Diffractogramme X hk0 du CIG-$DyCl_3$ de deuxième stade. L'indexation du diffractogramme est présentée en Annexe 1 du manuscrit.

II.3.2. Diffraction des électrons

Le cliché de diffraction des électrons du CIG-$DyCl_3$ de deuxième stade (Figure III-21) révèle des spots larges et intenses correspondant aux réflexions $[100]_g$ et $[110]_g$ du graphite. L'ensemble des autres taches de diffraction est attribué à la couche de chlorure de dysprosium intercalée cristallisant selon une maille oblique de paramètres de maille (a = 14,46 Å ; b = 17,43 Å ; γ = 66,3°) voisins de ceux identifiés (a = 14,19 Å ; b = 17,37 Å ; γ = 69,9°) dans le plan *ab* du cristal libre (Tableau III-14 et Figure III-22). Les deux sous-réseaux du graphite et de l'insérat forment un angle $\theta_l^* = \pm 21$ ° dans l'espace réciproque, et sont donc décalés de $\theta_l = \pm 9°$ dans le réseau direct.

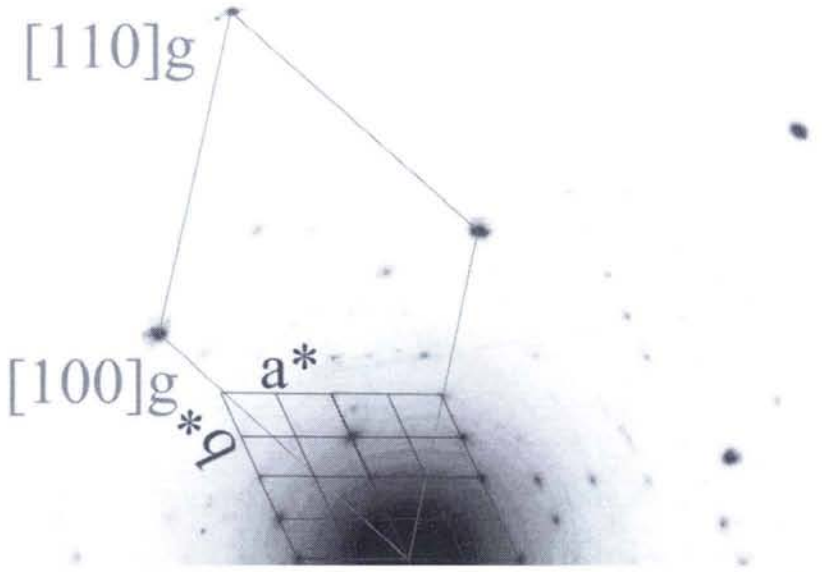


Figure III-21 : Cliché de microdiffraction électronique du CIG-$DyCl_3$ de 2ème stade.

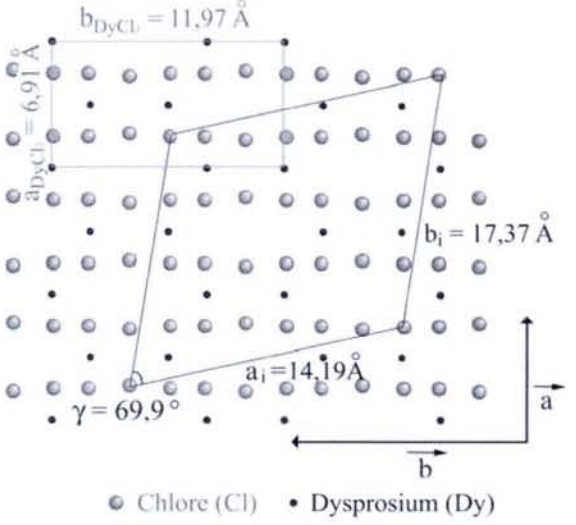


Figure III-22 : Corrélations structurales entre maille plane de $DyCl_3$ libre et inséré.

S.C.D. - U.H.P. NANCY 1
BIBLIOTHÈQUE DES SCIENCES
Rue du Jardin Botanique - BP 11
54601 VILLERS-LES-NANCY Cedex

La superposition des deux sous-réseaux dans l'espace direct fait apparaître que la maille du chlorure de dysprosium inséré est non commensurable avec le réseau graphitique (Figure III-23). Le rapport des surfaces des mailles planes permet de déduire une composition théorique pour le CIG de 2ème stade $C_{18,6}DyCl_3$ voisine de celle établie expérimentalement.

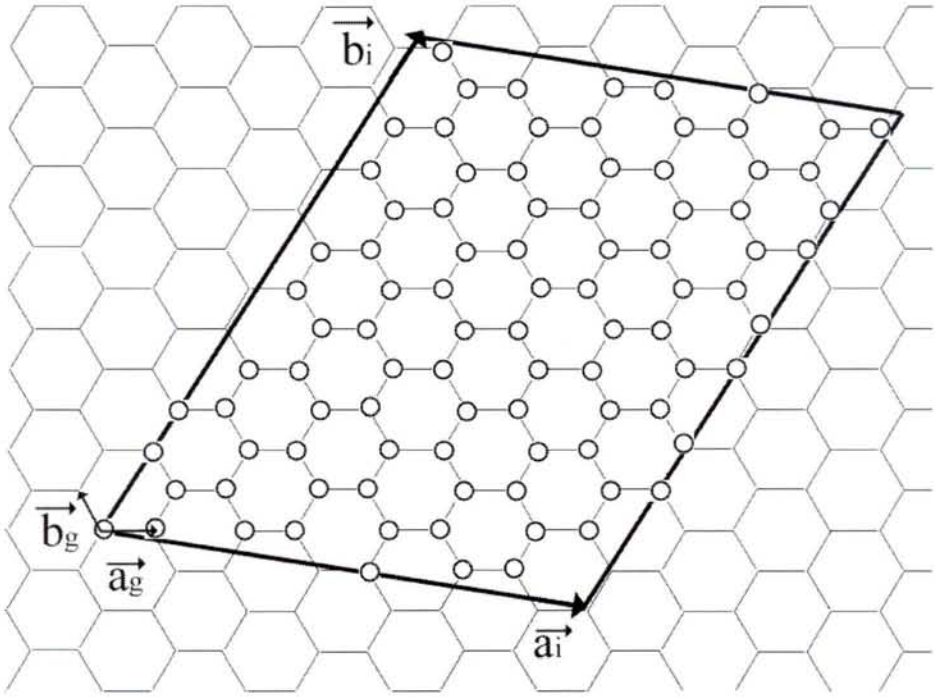


Figure III-23 : Transposition dans le réseau direct de l'accommodation des 2 sous-réseaux dans le plan ab pour les CIGs-$DyCl_3$ de stade 2.

	a *(Å)*	**b** *(Å)*	**γ** *(°)*	**θ** *(°)*
Diffraction des électrons	14,46	17,43	66,3	± 9
$DyCl_3$ libre[52]	14,19	17,37	69,9	-

Tableau III-14 : Comparaison des paramètres de maille plane de $DyCl_3$ à l'état libre avec ceux déterminés par diffraction des RX et des électrons.

II.3.4. Diagramme unidimensionnel de densité électronique

La séquence d'empilement du chlorure de dysprosium intercalé a été modélisée et s'accorde sur la persistance du feuillet tricouche chlore-dysprosium-chlore entre les plans de graphène (Figure III-24 ; Tableau III-15 et III-16). Le facteur de reliabilité *R* est de 25 % mais chute à 6 % en tenant compte de l'agitation thermique (B = 4,25). La formule cristallochimique déduite de cette modélisation $C_{17,36}DyCl_{3,66}$ s'accorde avec celle déterminée expérimentalement ($C_{17,3}DyCl_{3,86}$).

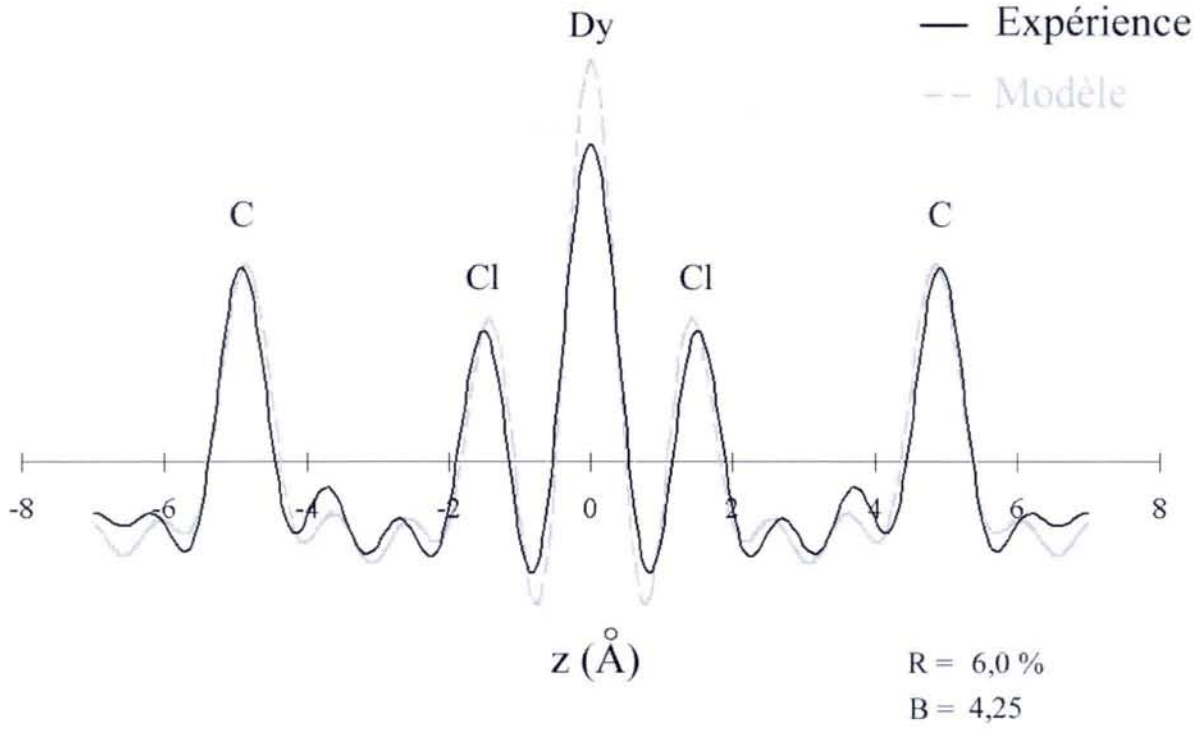


Figure III-24 : Densité électronique selon c observée et calculée pour le CIG-$DyCl_3$ de stade 2.

	C	Dy	Cl
z_i *(Å)*	4,87	0	1,49
n_i	8,68	1	1,83
Composition	$C_{17,36}DyCl_{3,66}$		*R = 6,0 % (B = 4,25)*

Tableau III-15 : Séquence d'empilement tricouche Cl-Dy-Cl du CIG-$DyCl_3$ de 2ème stade.

Réflexion [00l]	F_{00l}^{exp} *(u.a.)*	F_{00l}^{mod} *(u.a.)*
1	31,4	35,1
2	49,6	55,1
3	71,6	80,2
4	- 46,4	- 54,0
5	37,4	44,8
6	31,4	37,8
7	18,6	17,2
8	100,0	100,0
9	26,2	48,8
10	40,9	45,6
11	35,5	59,6
12	- 29,5	- 6,8

Tableau III-16 : Facteurs de structure modélisés et expérimentaux du composé graphite-$DyCl_3$ de deuxième stade.

III. Conclusions

Inspiré des travaux de Stumpp et Nietfeld[41], ce travail basé sur la synthèse par voie complexe en milieu chloroaluminate gazeux a permis de préciser les conditions d'insertion des trichlorures d'holmium et de dysprosium par transport chimique. L'intercalation s'arrête aux composés de deuxième stade dans le cas de l'insertion du chlorure d'holmium $HoCl_3$. En revanche, l'étude du système graphite-$DyCl_3$ montre que l'augmentation de la pression de dichlore (0,75 atm au lieu de 0,5 atm) associée à un large excès de réactif ($m_C / m_{DyCl_3} << 1/4$) rend possible pour la première fois l'obtention de composés graphite-$LnCl_3$ de premier stade.

L'absence de chlorure d'aluminium co-intercalé dans ces composés a été démontrée. Les compositions $C_{23,8}HoCl_{3,7}$ et $C_{17,4}DyCl_{3,7}$ sont révélatrices de taux de remplissage de l'espace inter-feuillets différents selon le chlorure considéré (respectivement 62 % et 91 %). De larges excès de chlore ont été constatés lors des analyses élémentaires ($\delta = 0,7$ par mole de $LnCl_3$), supérieurs à ceux généralement observés pour les composés binaires du graphite avec les chlorures de métaux de transition ($\delta \approx 0,2$) ou avec le chlorure d'aluminium ($0,1 < \delta < 0,3$).

Les analyses par diffraction des rayons X 00l des composés de deuxième stade conduisent à des périodes d'identité I_C respectives de 13,13 Å (CIG-$HoCl_3$) et 13,14 Å (CIG-$DyCl_3$) dont le traitement quantitatif conclut à la persistance de la séquence chlore-lanthanoïde-chlore dans la couche en insertion. Les distances interplanaires correspondantes $d_i^{LnCl_3}$ sont nettement supérieures à celles connues pour la plupart des CIGs à base de chlorures de métaux de transition ($d_i^{MT} \leq 9,55$ Å). Elles peuvent être mises en relation la distance interplanaire du graphite vierge ($d_g = 3,35$ Å) additionnée de l'épaisseur du feuillet tricouche chlore-lanthanoïde-chlore e_{LnCl_3} existant dans les chlorures libres correspondants[52]. Cette épaisseur peut être directement reliée au rayon ionique du cation correspondant $r^{Ln^{3+}}$ (Tableau III-17).

$LnCl_3$	d_i^{exp} (Å)	$r^{Ln^{3+}}$ (Å)	e_{LnCl_3} (Å)	d_g (Å)	$d_i^{théor.}$ (Å)	Δd_i (Å)
$HoCl_3$	9,78	0,89	6,39	3,35	9,74	0,04
$DyCl_3$	9,79	0,91	6,40	3,35	9,75	0,04

Tableau III-17 : Comparaison des distances interplanaires déterminées expérimentalement avec celles issues de la somme $e_{LnCl_3} + d_g$ dans le cas de composés de deuxième stade.

Le calcul des longueurs de cohérence des domaines insérés dans la direction *c* montre que plus le stade du composé augmente plus la valeur de L_C diminue, aussi bien pour les composés à base de chlorure d'holmium que pour ceux à base de chlorure de dysprosium. Ce constat s'explique par une augmentation des défauts d'empilement impliquant une diminution de l'ordre à longue distance.

L'analyse relative à l'organisation bidimensionnelle de la couche insérée met en évidence dans les deux cas ($HoCl_3$ ou $DyCl_3$) une maille oblique non commensurable avec celle du graphite. Dans le composé $C_{23,8}HoCl_{3,7}$, elle admet pour paramètres de maille a = 6,89 Å ; b = 11,77 Å ; γ = 149,9 ° et se retrouve dans le plan *ab* du cristal libre de $HoCl_3$. La maille déterminée pour le composé $C_{17,4}DyCl_{3,7}$ (a = 14,46 Å ; b = 17,43 Å ; γ = 69,9 °) apparaît comme une surstructure de $DyCl_3$ qui peut être identifiée dans le plan *ab* du cristal. Les chlorures d'holmium et de dysprosium s'insèrent donc dans le graphite sans subir de modifications structurales notables, cette intercalation s'accompagnant d'excès de chlore importants.

CHAPITRE IV :

LES COMPOSES TERNAIRES GRAPHITE – $LnCl_3$ – $AlCl_3$

Si l'on s'appuie sur les connaissances acquises au laboratoire concernant l'insertion des chlorures métalliques dans le graphite, les trichlorures de lanthanoïdes qui ne présentent pas initialement une structure lamellaire tricouche chlore-lanthanoïde-chlore (où le cation central est en coordination octaédrique) paraissent a priori moins aptes à être intercalés dans le graphite. Il faut cependant tempérer cette hypothèse puisque certains réactifs (en nombre très limité il est vrai) se voient imposer cette séquence d'empilement dès lors qu'ils se retrouvent insérés entre plans de graphène. On citera notamment les chlorures $AuCl_3$[93] et $ReCl_5$[94] pour les métaux de transition, ainsi que $EuCl_3$[57] pour les lanthanoïdes. Dans cette optique, nous avons entrepris l'étude des composés du graphite avec les chlorures $SmCl_3$, $GdCl_3$ et $TbCl_3$. Dans ce dernier cas, l'analyse des composés à base de chlorure de terbium est également motivée par l'existence d'une transition structurale haute température du chlorure libre.

La présentation des travaux respecte le cheminement suivi lors de l'étude des composés binaires à base de chlorure d'holmium $HoCl_3$ ou de dysprosium $DyCl_3$. Les résultats concernant la nature chimique, les caractéristiques structurales le long de l'axe *c*, ou l'ordre bidimensionnel des CIGs sont présentés successivement. En préambule, nous présentons le détail des données bibliographiques disponibles concernant les différents composés d'intercalation graphite-chlorures de lanthanoïdes étudiés.

I. Rappels bibliographiques

I.1. Les composés graphite-$SmCl_3$

La formule générale des CIGs-$SmCl_3$ établie en fonction du stade *s* à partir du Tableau IV-1 est de la forme $C_{9,25\times S}SmCl_3$. Les analyses par diffraction des électrons menées par Gonzalez et al.[60] ont mis en évidence que le chlorure de samarium intercalé adopte une organisation bidimensionnelle équivalente à celle existant dans le plan *ab* du réactif libre (symétrie hexagonale). En revanche, le long de l'axe *c* du CIG, la séquence tricouche Cl-Sm-Cl bien que suggérée par Stumpp et Nietfeld[41] n'a jamais été mise en évidence.

S.C.D. - U.H.P. NANCY 1
BIBLIOTHÈQUE DES SCIENCES
Rue du Jardin Botanique - BP 11
54601 VILLERS-LES-NANCY Cedex

t (jours)	T (K)	Stade (s)	I_C (Å)	d_i (Å)	Composition	Maille planaire	Réf.
TRANSPORT CHIMIQUE VIA $AlCl_3$ (g)							
6	793	3 (4)	16,38 (19,76)	9,68 (9,71)	$C_{40}SmCl_{3,21}$	-	41
SYNTHESE DIRECTE							
5	873	4	19,73	9,68	$C_{35}SmCl_{3,24}$	-	54,61
6	883	2	13,22	9,87	$C_{18,3}SmCl_3$	Hexagonale (a = 7,43 Å)	60

Tableau IV-1 : Données de la littérature relatives aux CIGs-$SmCl_3$ de stade 2 à 4.

L'étude de ces données bibliographiques montre que l'action directe de $SmCl_3$ (g) sur le graphite conduit à des composés riches de 2ème stade, alors que la synthèse par voie complexe ne permet d'obtenir au mieux que des CIGs qui sont des mélanges de 3ème et 4ème stade. Les distances interplanaires déterminées pour ces composés varient entre 9,68 Å et 9,87 Å et restent du même ordre de grandeur que les valeurs de d_i calculées précédemment pour les composés à base d'holmium et de dysprosium (9,73 Å < d_i < 9,86 Å).

I.2. Les composés graphite-$GdCl_3$

Les travaux de Stumpp[41,54] concernant les CIGs de 2ème et 3ème stade à base de chlorure de gadolinium aboutissent à des valeurs de d_i comprises entre 9,63 Å et 9,75 Å en accord avec l'insertion d'un chlorure de lanthanoïde dans le graphite. Les compositions établies par cet auteur interpellent car elles aboutissent à des formules incompatibles entre composés graphite-$GdCl_3$ de stade 2 et 3.

Pernot synthétise par voie hétérocomplexe[43] des composés de stade 2 et 4, de distances interplanaires légèrement supérieures à celles mesurées par Stumpp ($d_i^{s=2} = 9{,}82$ Å et $d_i^{s=4} = 9{,}86$ Å). Par modélisation, il établit l'existence une séquence d'empilement de la couche insérée de type Cl-Cl-Gd-Al-Gd-Cl-Cl, où seul le plan d'atomes d'aluminium est en position médiane (cote z = 0), les deux plans d'atomes de Gd étant décalés de ± 0,16 Å. Cet auteur met en évidence une maille plane hexagonale (a = 6,85 Å) attribuée à la couche mixte

insérée. Le Tableau IV-2 détaille les résultats des travaux répertoriés dans la littérature concernant les CIGs-$GdCl_3$.

t *(jours)*	T *(K)*	Stade *(s)*	I_C *(Å)*	d_i *(Å)*	Composition	Maille planaire *(Å)*	Réf.
TRANSPORT CHIMIQUE VIA $AlCl_3$							
2	823	3	16,45	9,75	$C_{20,4}GdCl_{3,1}$	-	41
15	843-823	2	13,17	9,82	$C_{18,4}Gd_{0,86}Al_{0,14}Cl_{3,12}$	Hexagonale (a = 6,85 *Å*)	43
15	843-773	4	19,91	9,86	$C_{33}Gd_{0,87}Al_{0,13}Cl_{3,26}$	Hexagonale (a = 6,85 *Å*)	43
SYNTHESE DIRECTE							
5	873	2	12,98	9,63	$C_{19}GdCl_{3,24}$	-	54

Tableau IV-2 : Données de la littérature relatives aux CIGs-$GdCl_3$ de stade 2 à 4.

I.3. Les composés graphite-$TbCl_3$

Dans la littérature, Stumpp mentionne l'obtention par voie complexe[41] ou directe[54] d'un composé de 2ème stade de formule $C_{18\text{-}18,3}TbCl_{3,24\text{-}3,29}$ dont la distance interplanaire est comprise entre 9,52 Å et 9,66 Å (Tableau IV-3).

t *(jours)*	T *(K)*	Stade *(s)*	I_C *(Å)*	d_i *(Å)*	Composition	Maille planaire *(Å)*	Réf.
TRANSPORT CHIMIQUE VIA $AlCl_3$							
3	773	2	13,01	9,66	$C_{18,3}TbCl_{3,24}$	-	41
SYNTHESE DIRECTE							
5	873	2	12,87	9,52	$C_{18}TbCl_{3,29}$	-	54

Tableau IV-3 : Données de la littérature relatives aux CIGs-$TbCl_3$ de deuxième stade.

Il est à noter que plus récemment, Shioyama et al.[63,64] mentionnent l'obtention par voie directe de composés de stade 2 à condition de travailler à une température élevée (T = 823 K) et sous une pression de dichlore suffisante ($P_{Cl_2} > 0,5$ atm). Toutefois, ces auteurs ne

présentent ni analyses élémentaires des échantillons synthétisés ni caractérisations structurales des CIGs obtenus.

II. Synthèses par voie hétérocomplexe

II.1. Paramètres expérimentaux

Les paramètres expérimentaux influant sur la nature et le stade des CIGs susceptibles d'être obtenus ont été ajustés de façon systématique en tenant compte des observations établies lors des synthèses précédentes (CIGs-$HoCl_3$ et CIGs-$DyCl_3$). La détermination de la température optimale d'insertion est effectuée à l'aide des données thermodynamiques disponibles pour chaque complexe $LnAl_3Cl_{12}$ (g) (Ln = Sm, Gd, Tb). Les gradients thermiques en résultant sont donnés pour les différents systèmes dans le Tableau IV-4.

$LnCl_3$	**Gradient thermique** $T_{chaude} - T_{froide}$ *(K)*	**Références**
$SmCl_3$	833 - 823	42,86,92
$GdCl_3$	810 - 800	42,92,95
$TbCl_3$	706 - 696	42,92,96

Tableau IV-4 : Températures optimales d'insertion dans le graphite des chlorures de Sm, Gd et Tb par voie hétérocomplexe.

Après intercalation, le graphite présent initialement sous forme de poudre dans le tube à deux boules se fractionne et prend une teinte noire intense. Les plaquettes de pyrographite (à l'aspect initial métallique) apparaissent également noires et révèlent des reflets allant du bleu au vert. Les paramètres expérimentaux et les grandeurs caractéristiques des CIGs synthétisés sont présentés dans le Tableau IV-5.

Ln	Temps (jours)	Température (K)	Masse (mg) C	$LnCl_3$	$AlCl_3$	$\frac{\Delta m}{m_0}$ (%)	stade (s)	I_C (Å)	d_i (Å)
Sm	6	833-823	145	500	160	74	3	16,40	9,70
	10	833-823	35	425	125	142	2	12,94	9,59
Gd	11	810-800	150	420	120	59	3+4	16,57 19,90	9,87 9,85
	11	810-800	30	500	115	142	2	13,29	9,94
	12	790-780	150	450	100	128	3	16,47	9,77
	12	823-813	150	450	100	129	3	16,36	9,68
Tb	9	773-763	150	520	130	82	3	16,37	9,69
	11	718-704	155	510	170	108	2	13,14	9,79
	11	718-704	170	510	170	119	2	13,05	9,70
	14	703-693	145	540	170	104	2	12,94	9,59

Tableau IV-5 : Conditions expérimentales et grandeurs caractéristiques des CIGs à base de $SmCl_3$, $GdCl_3$ et $TbCl_3$. La pression de dichlore dans l'enceinte est fixée à 0,5 atm.

Pour tous les systèmes étudiés, l'augmentation du temps de réaction influe directement sur le stade du CIG formé. Les rapports massiques des réactifs initiaux se situent dans les intervalles :

$$0{,}06 \leq \frac{m_C}{m_{LnCl_3}} \leq 0{,}36 \text{ et } 0{,}22 \leq \frac{m_{AlCl_3}}{m_{LnCl_3}} \leq 0{,}33 \qquad (30)$$

Il apparaît que même dans le cas d'un fort excès de chlorure de lanthanoïde par rapport à la quantité initiale de graphite, le composé le plus riche obtenu reste au mieux de deuxième stade. Notre étude confirme également qu'un écart à la température optimale d'insertion s'accompagne d'un appauvrissement en chlorure inséré, conformément aux observations expérimentales nées de l'étude des CIGs-$HoCl_3$ et CIGs-$DyCl_3$.

II.2. Discussion

La Figure IV-1 représente l'évolution de l'inverse de la température optimale d'insertion (permettant d'obtenir des composés de 2ème stade) en fonction du numéro atomique *Z*, et fait apparaître un maximum centré sur le terbium (*Z* = 65). Cette courbe expérimentale est en accord avec des études analogues relatives à l'évolution des constantes de formation des complexes des chlorures de terres rares, dont la position du maximum dépend du milieu complexant[97-99] (Gd en milieu EDTA[97], Tb en milieu $AlCl_3$[92]).

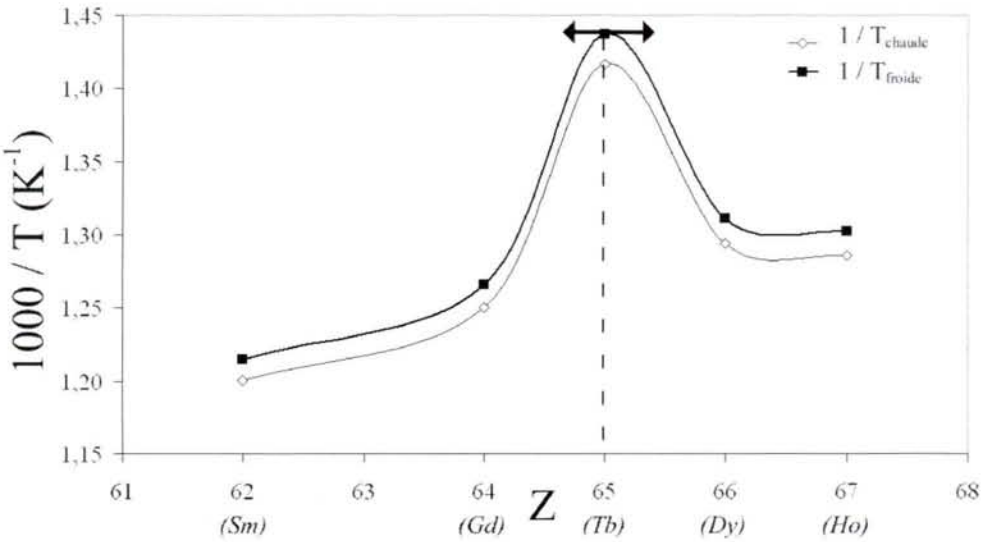


Figure IV-1 : Evolution de l'inverse de la température de réaction $1000/T_R$ en fonction du numéro atomique Z.

La Figure IV-2 reproduit l'isotherme (T = 700 K) du log K_P en fonction du rapport (*Z/r*) déterminée par Wang et al.[92] pour les complexes $LnAl_3Cl_{12}$ (g) et présente un profil similaire à la courbe de la Figure IV-1. Nos travaux d'intercalation par voie complexe confirment ainsi les résultats des études thermodynamiques menés par ces auteurs en milieu complexant $AlCl_3$ (g).

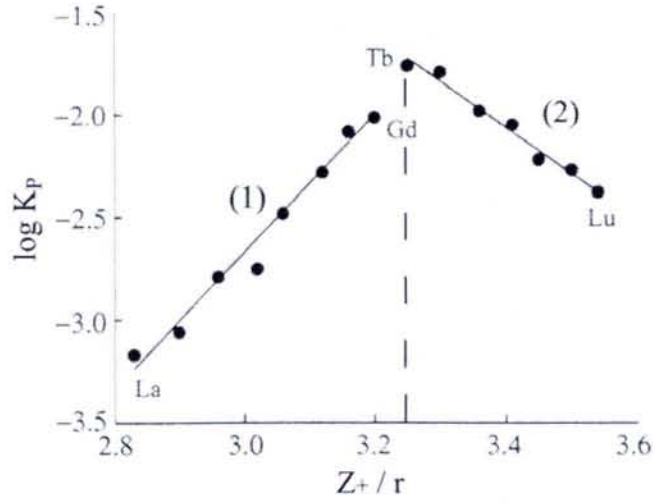


Figure IV-2 : Stabilité des complexes $LnAl_3Cl_{12}$ (g) en fonction du potentiel ionique (Z/r) à T = 700 K[92] avec K_P la constante de la réaction de complexation $LnCl_3$ (s) + 3/2 Al_2Cl_6 (g) → $LnAl_3Cl_{12}$ (g).

Notons encore que la distribution sur ces courbes des chlorures en deux familles distinctes est conforme à l'existence de deux types de structures moléculaires pour les hétérocomplexes gazeux[86] (Figure IV-3) dans lesquelles la coordinence de l'ion Ln^{3+} est la même que celle observée dans le chlorure libre correspondant.

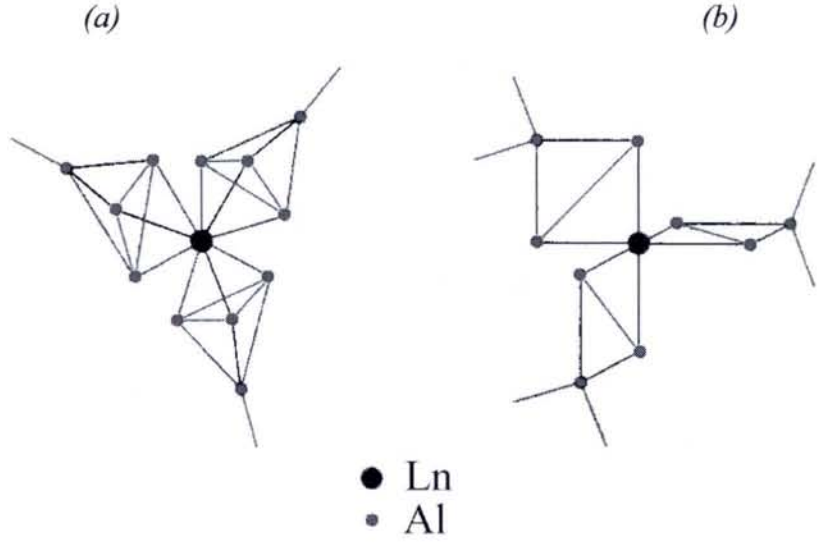


Figure IV-3 : Représentations moléculaires des complexes $LnAl_3Cl_{12}$ gazeux[86] (a) des terres rares de la première moitié de la série (Ln = La → Gd ; Ln/Al = [9]) ; (b) des terres rares de la seconde moitié de la série (Ln = Tb → Lu ; Ln/Al = [6]).

III. Caractérisations chimiques

III.1. Analyses gravimétriques et élémentaires

Les compositions élémentaires des CIGs ont été établies comme précédemment par mesures de prises de masse et spectrométrie EDS (Tableau IV-6).

$LnCl_3$	**stade**	$\frac{\Delta m}{m_o}$	**Composition expérimentale**
$SmCl_3$	2	1,41	$C_{15,4}Sm_{0,14}Al_{0,86}Cl_{3,\delta'}$
$SmCl_3$	3	0,74	$C_{29,0}Sm_{0,14}Al_{0,86}Cl_{3,\delta'}$
$GdCl_3$	2	1,29	$C_{16,3}Gd_{0,78}Al_{0,22}Cl_{3,37}$
$TbCl_3$	2	1,09	$C_{17,7}Tb_{0,69}Al_{0,31}Cl_{3,21}$

Tableau IV-6 : Compositions élémentaires des CIGs-$LnCl_3$-$AlCl_3$. Le symbole δ' représente la surstœchiométrie en chlore du CIG à base de $SmCl_3$ qui n'a pu être mesurée expérimentalement

La lecture de ce tableau conduit à quelques remarques. Dans tous les cas, les CIGs obtenus sont des composés ternaires à teneur variable en chlorure d'aluminium co-inséré. A cet égard, la stabilité des échantillons sous le faisceau d'électrons du MET est inversement proportionnelle à la quantité de $AlCl_3$ co-intercalée. De plus, des phénomènes d'exfoliation *in situ* sont observés localement par microscopie, liés à l'échauffement de la zone exposée sous le faisceau d'électrons. Ceci laisse à penser à l'existence de zones contenant quasi-exclusivement du chlorure d'aluminium, les CIGs ternaires constituant donc des échantillons de composition hétérogène.

Les CIGs-$SmCl_3$-$AlCl_3$ sont particulièrement instables sous le faisceau d'électrons en analyse MET. De ce fait, le spectre EDS obtenu (Figure IV-4) a uniquement été utilisé pour la détermination du rapport atomique C/M' (avec M' = Ln + Al). Sa valeur (C/M' = 15,4) pour le composé de deuxième stade reste comparable à celle (C/Sm = 18,3) proposée par Gonzalez et al.[60] ainsi qu'à celle (C/Al = 18) observée dans les binaires graphite-$AlCl_3$ de deuxième stade[40].

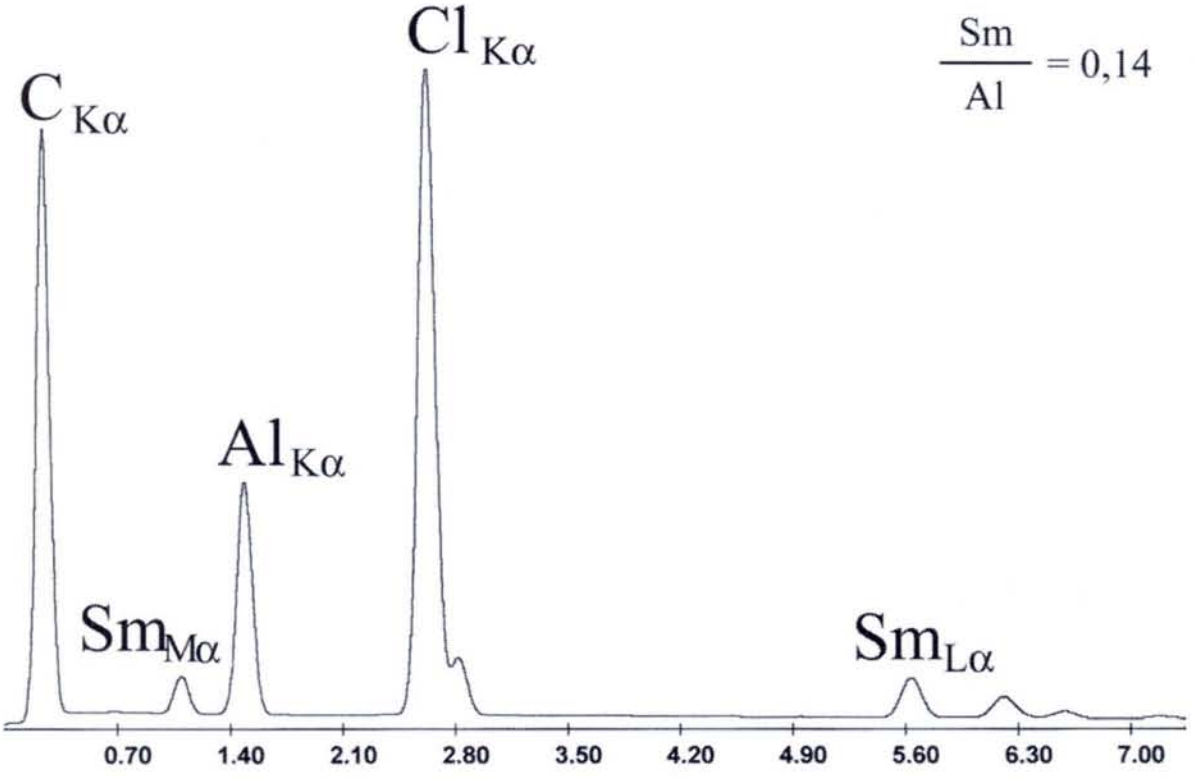


Figure IV-4 : Spectre EDS du CIG-$SmCl_3$ de 2ème stade.

Le spectre EDS des **CIGs-$GdCl_3$-$AlCl_3$** (Figure IV-5) fait apparaître une composition $C_{16,3}Gd_{0,78}Al_{0,22}Cl_{3,37}$ en bon accord avec celle établie par analyse chimique élémentaire par Pernot[43]. Elle est en revanche différente de celle proposée par Stumpp et Nietfeld[41] qui ne mentionnent en aucun cas la présence de chlorure d'aluminium dans leurs échantillons, pourtant préparés par transport chimique de $GdCl_3$ (s) via Al_2Cl_6 (g).

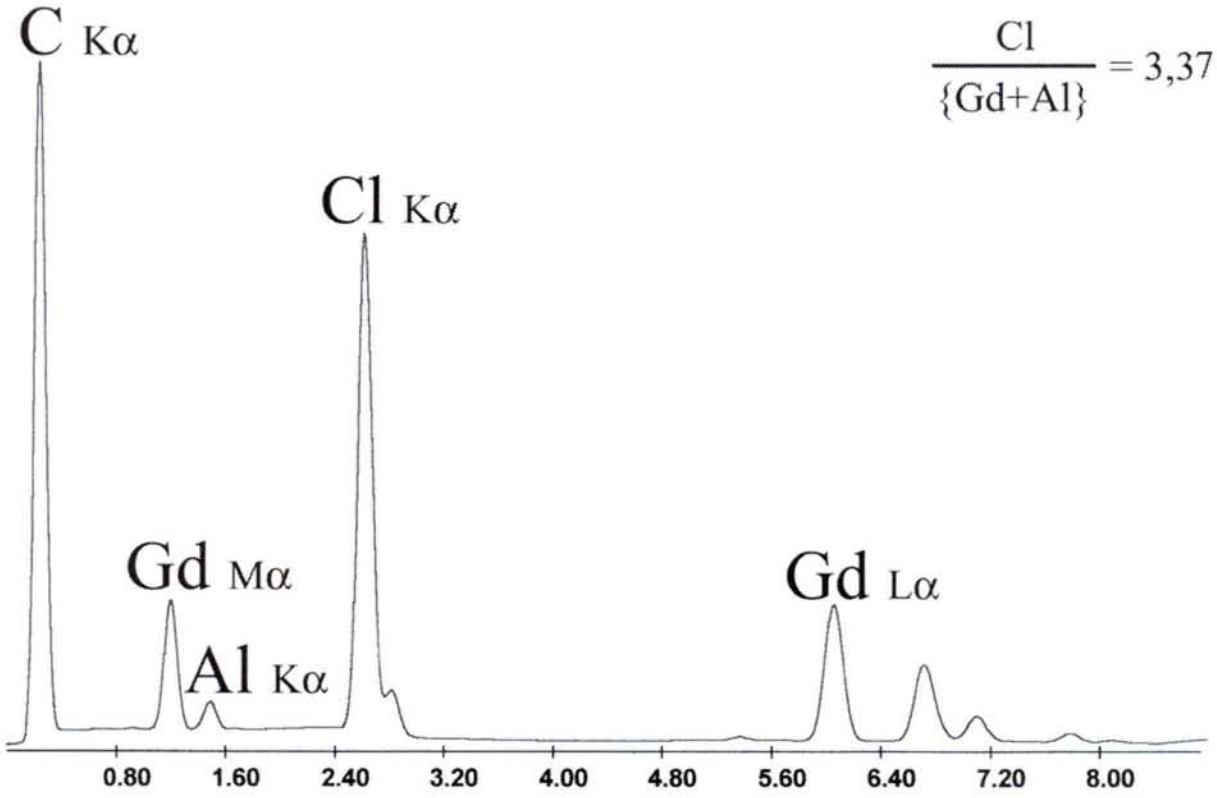


Figure IV-5 : Spectre EDS du CIG-$GdCl_3$ de deuxième stade.

Dans le cas des **CIGs-$TbCl_3$-$AlCl_3$** de composition $C_{17,7}Tb_{0,69}Al_{0,31}Cl_{3,21}$, les analyses EDS (Figure IV-6) sont également en accord avec l'obtention de composés ternaires. Là encore nos résultats diffèrent de ceux de Stumpp et Nietfeld[41] par la présence de $AlCl_3$ co-intercalé, même si le ratio atomique carbone/métal déterminé par ces auteurs est voisin du rapport C/M' de nos analyses.

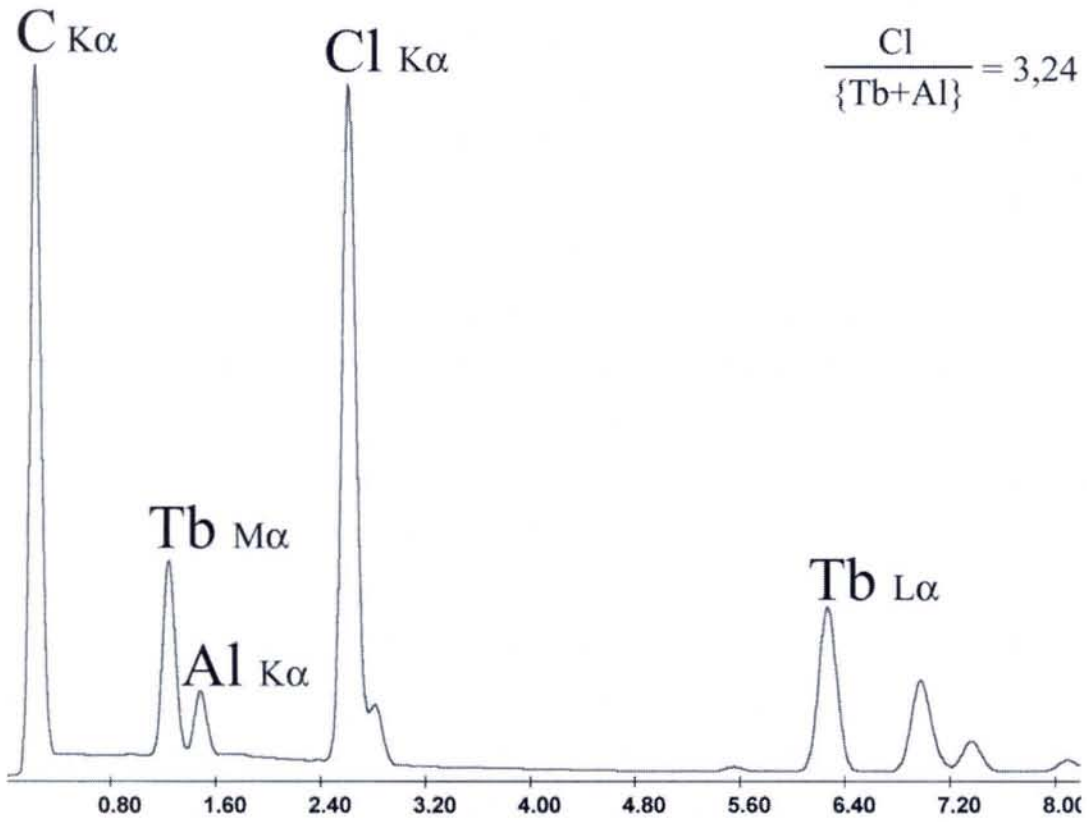


Figure IV-6 : Spectre EDS du CIG-$TbCl_3$ de 2ème stade.

Concernant l'intercalation dans le graphite des chlorures $SmCl_3$, $GdCl_3$ et $TbCl_3$ par voie hétérocomplexe, nos travaux font apparaître clairement que le chlorure d'aluminium ne joue plus seulement le rôle de gaz vecteur et s'insère (dans des teneurs variables comprises entre 22 et 86 %) simultanément au chlorure de lanthanoïde transporté. Ce constat peut être relié aux travaux de Boolchand et al.[55,56] qui ont montré que l'insertion de $EuCl_3$ (s) via $AlCl_3$ (g) s'accompagne de la co-intercalation de ce dernier à hauteur de 80 %. Ces résultats laissent supposer que la synthèse par voie hétérocomplexe appliquée aux chlorures de lanthanoïdes de la première moitié de la série ne puisse aboutir qu'à des composés de co-intercalation.

III.2. Excès de chlore

La présence de chlore excédentaire dans les composés d'insertion du graphite à base de chlorures métalliques a été largement débattue par la communauté des chimistes et physiciens. Pour le chimiste qui détermine cette surstœchiométrie par analyse élémentaire, elle s'accorde bien avec les conditions de réaction qui nécessitent d'imposer une pression initiale de dichlore. Cet excès (noté δ) correspond à la fraction d'ions Cl^- par molécule de réactif inséré. Pour le physicien, cette information est obtenue indirectement par mesures physiques telles que la réflectivité optique, la photoémission ou la spectrométrie Mössbauer. Elle peut également être déterminée par mesure par diffraction des rayons X de la variation de la distance carbone-carbone[100] née du transfert de charge subi par le graphite. Le transfert électronique entre le graphite et le chlorure inséré correspond alors à la fraction de porteurs libres qui contribue à l'abaissement du niveau de Fermi de la bande de valence du graphite.

Plusieurs hypothèses ont été émises quant à la justification de cet excès de chlore[90,101-104]. Celle relative à la présence de Cl_2 libre dans la structure d'accueil a été infirmée par spectrométrie XPS[101]. De même, l'existence de sites cationiques à degré d'oxydation inférieur n'a pas été démontrée[105-107]. Finalement, c'est la signature spécifique de deux types d'atomes de chlore apparaissant dans les spectres de photoémission X des composés graphite-$FeCl_3$ de premier stade qui conduit Wertheim[101,102] à proposer la localisation des atomes de chlore en excès à la périphérie d'îlots de chlorures métalliques insérés, conformément au modèle proposé par Flandrois et al.[90]. Ces atomes de chlore en périphérie jouent le rôle de site accepteur de charges vis-à-vis du graphite. Selon cet auteur, les répulsions électrostatiques entre domaines voisins assurent la stabilité de la structure en îlots, empêchant ainsi leur coalescence.

Proposé pour la première fois par Flandrois et al.[90] en 1979, cette distribution du chlorure inséré en domaines distincts a depuis été étendue à l'ensemble des composés graphite-chlorures de métaux. Essentiellement calculée à partir des largeurs à mi-hauteur des pics de diffraction X ou par microscopie électronique, la dimension d'une couche de chlorure insérée est variable d'un système à l'autre, mais reste généralement de l'ordre de quelques dizaines à quelques centaines d'angströms. Biensan[15] obtient par microscopie à effet tunnel la première visualisation directe d'îlots de chlorure chromique $CrCl_3$ pour un composé de 2ème stade. Ces îlots sont espacés de 6 Å à 8 Å, conformément au modèle des feuillets plissés de Daumas-Hérold[13].

Soit une couche stœchiométrique de chlorure métallique MCl_3 (coordinence octaédrique M/Cl = [6]) insérée entre plans graphitiques. La formation des îlots de chlorures selon les travaux de Flandrois et al.[90] et de Werteim[101-102] peut se décrire en 3 étapes schématisées à la Figure IV-7.

(a)

(b)

(c)

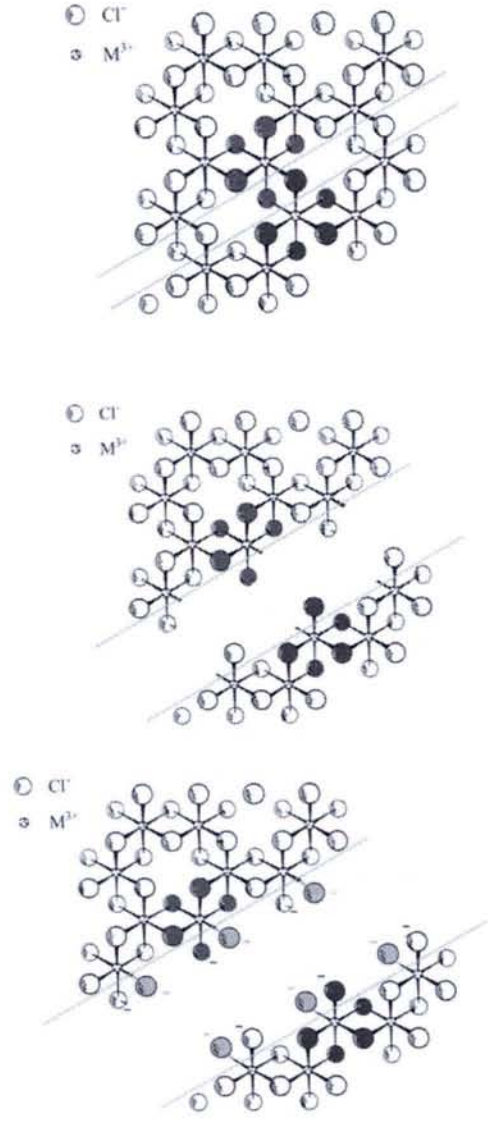


Figure IV-7 : Mécanisme de formation des îlots de chlorures autorisant le transfert de charge à l'origine de la surstœchiométrie en chlore $MCl_{3+\delta}$

a) Dans un premier temps, la couche stœchiométrique s'insère entre plans graphitiques. Au fur et à mesure qu'elle diffuse au cœur du graphite, elle va se fractionner en îlots de chlorures individualisés.

b) Afin de respecter le principe d'électroneutralité, les électrons engagés dans les liaisons rompues sont alors portés par les chlorures terminaux. La coordinence du cation métallique vaut alors $M^{3+}/Cl^- = [5]$.

c) Pour rétablir la coordinence du cation central, les sites anioniques vacants vont être occupés par des ions Cl^- issus de la réaction d'oxydation du graphite par le dichlore. C'est cette dernière étape qui engendre la surstœchiométrie en chlore.

Nous nous proposons d'évaluer la dimension des îlots à partir des quantités de chlore en excès déterminées expérimentalement. En effet, la fraction de sites anioniques en bordure des couches insérées f_{Cl^-} (équivalente au transfert de charge chimique δ) est proportionnelle au nombre de sites cationiques à la périphérie des îlots de chlorures. La fraction de sites cationiques ($f_{M^{n+}}$) est donnée par le rapport du nombres d'ions métalliques en bordure d'îlots $N_{bordure}^{M^{n+}}$ sur le nombre d'ions total $N_{total}^{M^{n+}}$ de la couche insérée :

$$f_{M^{n+}} = \frac{N_{bordure}^{M^{n+}}}{N_{total}^{M^{n+}}} = \frac{(2\pi R / d)}{(Z\pi R^2 / S)} = \frac{2S}{Z \times d \times R} = p \times \delta \qquad (31)$$

S représente la surface de la maille bidimensionnelle de l'insérat et Z le nombre d'unités formulaires par maille. R est le rayon d'un îlot considéré comme circulaire, d la distance métal-métal pour le chlorure métallique considéré, et p est un nombre entier compris entre 1 et 3 représentant le nombre de liaisons métal-chlore rompues lors de la formation des îlots. Dans le cas d'une maille oblique quelconque dont la surface S se calcule selon :

$$S = ab \times \sin\gamma \qquad (32)$$

Le diamètre ∅ des domaines insérés peut être évalué selon la relation :

$$\varnothing = \frac{4ab \times \sin\gamma}{Z \times d \times p \times \delta} \qquad (33)$$

Appliqué aux différents CIGs binaires et ternaires synthétisés au cours de ce travail, le calcul mène à des diamètres moyens d'îlots compris entre 10 Å et 130 Å selon la valeur attribuée au coefficient p.

Ln	a (Å)	b (Å)	γ (°)	d (Å)	Z	δ	∅ (Å) $p = 1$	$p = 2$	$p = 3$
Sm	7,38	7,38	120,0	3,50	2	0,44	60	30	20
Gd	10,35	14,35	110,1	3,49	6	0,37	70	35	25
Tb	10,39	14,45	111,8	3,49	6	0,21	130	65	40
Dy	14,86	17,46	66,3	3,95	10	0,70	35	20	10
Ho	6,89	11,77	149,9	3,95	2	0,70	30	15	10

Tableau IV-7 : Calcul du diamètre ∅ des îlots de chlorures à partir du transfert de charge chimique δ.

IV. Diffraction des rayons X 00l

Les grandeurs caractéristiques des composés ternaires de 2ème stade sont rassemblées dans le Tableau IV-8. Les valeurs ont été déterminées par analyse des diffractogrammes 00l* (Figure IV-7 à IV-9). Dans tous les cas, les diagrammes X présentent une famille de réflexions 00l intenses à la base de nos calculs.

$LnCl_3$	I_C (Å)	d_i (Å)	$<L_c>$ (Å)
$SmCl_3$	12,94	9,59	115 – 350
$GdCl_3$	13,29	9,94	215
$TbCl_3$	13,05	9,70	225

Tableau IV-8 : Grandeurs caractéristiques des CIGs-$LnCl_3$-$AlCl_3$ (avec Ln = Sm, Gd, Tb) de deuxième stade.

* *Les tableaux d'indexation des CIGs-$LnCl_3$-$AlCl_3$ (avec Ln = Sm, Gd, Tb) de stade 2 sont présentés en Annexe 2 du manuscrit. Les diffractogrammes X 00l et tableaux d'indexation des composés de stade 3 (Ln = Sm, Gd) sont inclus dans l'Annexe 3.*

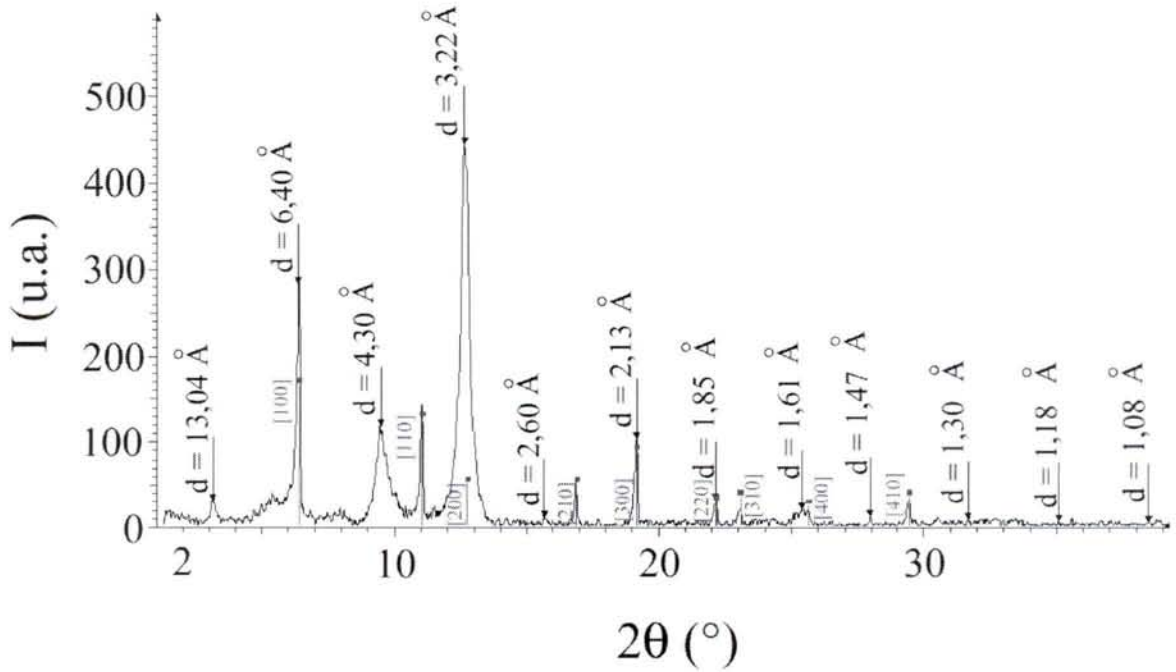


Figure IV-7 : Diffractogramme X 00l du CIG-$SmCl_3$-$AlCl_3$ de 2ème stade laissant apparaître les réflexions [hk0] du chlorure de samarium libre (fiche ASTM 12-0789).

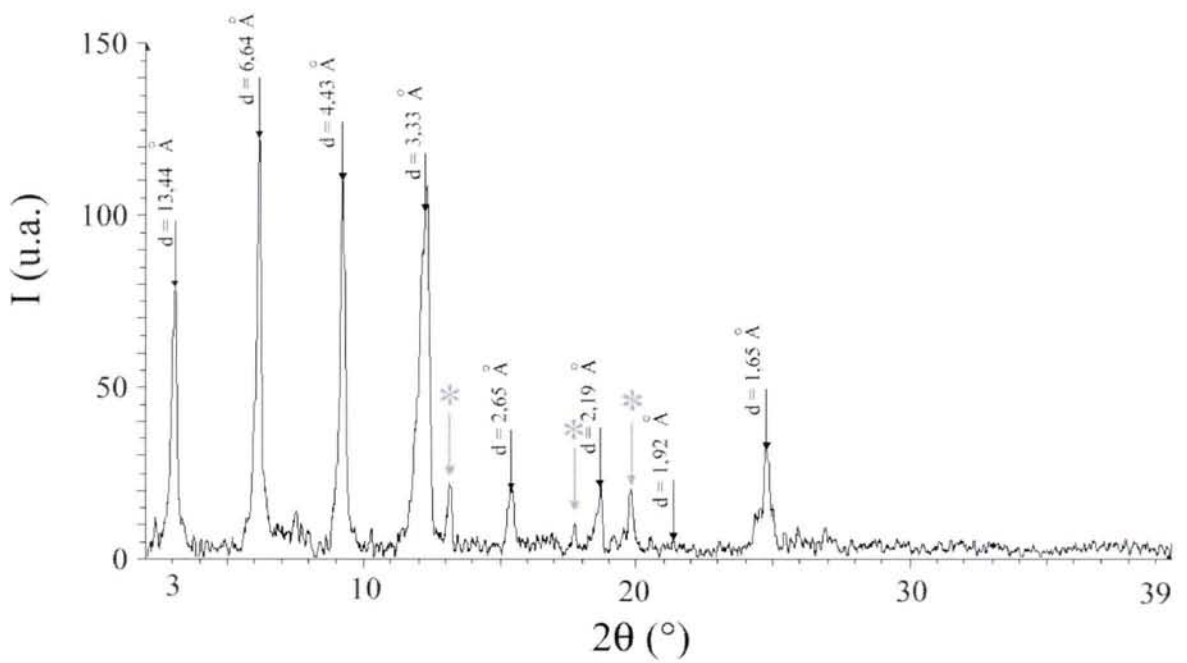


*Figure IV-8 : Diffractogramme X 00l du CIG-$GdCl_3$-$AlCl_3$ de 2ème stade. Les réflexions marquées d'un * sont attribuées à un chlorure condensé en surface du CIG.*

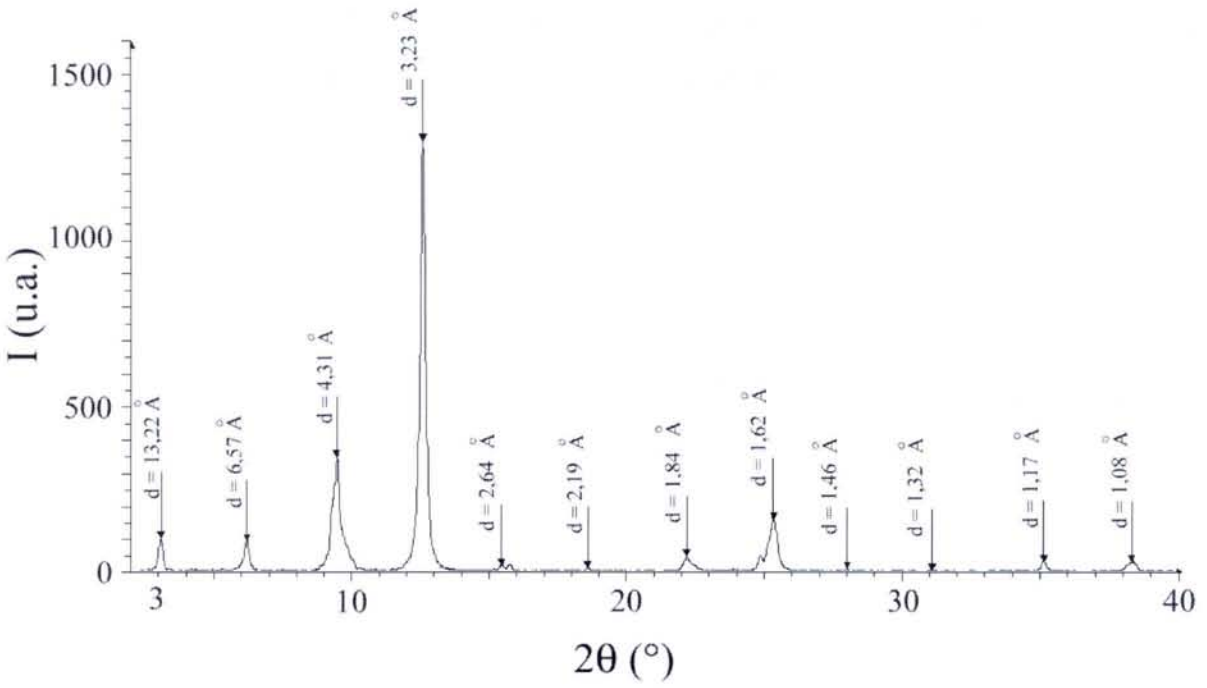


Figure IV-9 : Diffractogramme X 00l du CIG-$TbCl_3$-$AlCl_3$ de 2ème stade.

Les valeurs de distances interplanaires constatées diffèrent selon le composé considéré. Le CIG-$SmCl_3$-$AlCl_3$ admet une distance interplanaire d_i = 9,59 Å proche de celle rencontrée pour les composés à base de chlorure d'aluminium. Dans les autres cas (systèmes graphite-$GdCl_3$ et $TbCl_3$), les distances interplanaires mesurées sont élevées ($d_i \geq 9{,}70$ Å) et suggèrent la présence d'un insérat tricouche du type chlore-métal-chlore. Par ailleurs, l'absence de dédoublement des réflexions 00l permet d'affirmer que la couche en insertion correspond à une répartition aléatoire de domaines distincts entre chlorures de lanthanoïdes et chlorure d'aluminium.

Le diffractogramme X 00l des composés ternaires graphite-$SmCl_3$-$AlCl_3$ de deuxième stade (Figure IV-7) fait apparaître en plus de la famille 00l de stade 2 toutes les réflexions hk0 relatives à $SmCl_3$ libre, et ce même après lavage des échantillons à l'acide chlorhydrique dilué ou concentré. Le chlorure de samarium est donc nécessairement inclus en bordure des feuillets de graphène, et semble diffracter comme une poudre. L'absence sur les diffractogrammes des réflexions hkl laisse à penser à un phénomène d'orientation préférentielle encore incompris.

Pour les composés graphite-$GdCl_3$-$AlCl_3$, l'obtention de composés de stade 2 à 4 nous conduit à tracer l'évolution de la distance interplanaire en fonction du stade (Figure IV-10), en

référence aux travaux de Nadi[88] concernant d'autres composés graphite-chlorures de métaux. Le profil obtenu rappelle celui commenté lors de l'étude du système graphite-$HoCl_3$.

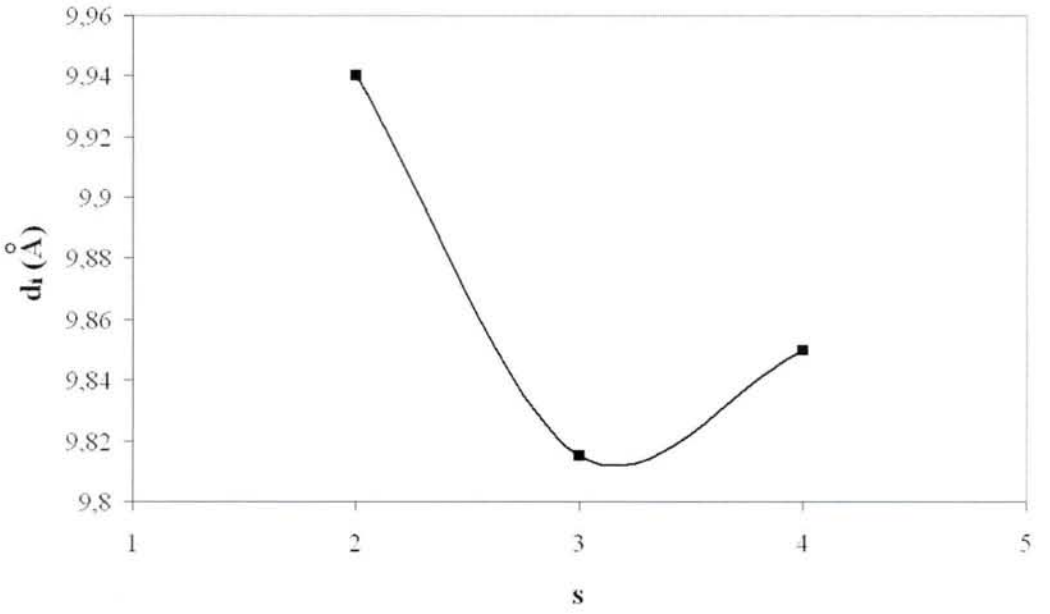


Figure IV-10 : Evolution de la distance interplanaire des CIGs-$GdCl_3$-$AlCl_3$ avec le stade.

V. Analyses quantitatives des réflexions 00l et séquences d'empilement le long de l'axe *c*

La modélisation a d'abord été développée en tenant compte de la présence des deux espèces métalliques (Ln et Al) disposées initialement en cote $z = 0$ conformément au modèle tricouche classique. Puis, les coordonnées fractionnaires des différents plans atomiques ont été modifiées de façon à aboutir à des facteurs de reliabilité R les plus faibles possibles. Parmi les modèles développés, nous avons notamment supposé la dissociation des plans d'atomes d'aluminium des plans d'atomes de lanthanoïdes.

Les caractéristiques des différents modèles sont présentées dans les Tableau IV-9 à IV-11 et correspondent aux profils unidimensionnels de densité électronique des Figures IV-11 à IV-13. L'analyse de l'ensemble de ces données appelle plusieurs commentaires.

	C	Cl	Al	Sm
z_i	± 4,86	± 1,33	0	± 1,33
n_i	7,7	1,72	0,86	0,07
Composition	$C_{15,4}Sm_{0,14}Al_{0,86}Cl_{3,44}$		*R = 11,1 % (B = 6,99)*	

Tableau IV-9 : Séquence d'empilement du CIG-$SmCl_3$-$AlCl_3$ de 2ème stade.

	C	Cl	Al	Gd
z_i	± 5,01	± 1,56	± 0,60	0
n_i	8,8	1,95	0,105	0,79
Composition	$C_{17,6}Gd_{0,79}Al_{0,21}Cl_{3,9}$		*R = 12,6 % (B = 7)*	

Tableau IV-10 : Séquence d'empilement du CIG-$GdCl_3$-$AlCl_3$ de 2ème stade.

	C	Cl	Al	Tb
z_i	± 4,87	± 1,54	0	± 0,75
n_i	8,11	1,88	0,33	0,335
Composition	$C_{16,2}Tb_{0,67}Al_{0,33}Cl_{3,76}$		*R = 14,4 % (B = 0,3)*	

Tableau IV-11 : Séquence d'empilement du CIG-$TbCl_3$-$AlCl_3$ de 2ème stade.

V.1. Séquences d'empilement

V.1.1. CIGs à base de $SmCl_3$

Etant donné la faible distance interplanaire déterminée par DRX (d_i = 9,54 Å), le composé ternaire graphite-$SmCl_3$-$AlCl_3$ a été modélisé à partir des caractéristiques de l'empilement chlore-aluminium-chlore proposé par Leung et al.[83] pour les CIGs à base de chlorure $AlCl_3$. Puis, plusieurs hypothèses testées ont conduit à situer les atomes de Sm à la même cote que les plans de chlore, restituant ainsi les couches chlore-samarium existant le long de *c* dans $SmCl_3$ libre. La séquence (Cl, Sm)-Al-(Cl, Sm) modélisée conduit à un facteur de reliabilité R = 11,1 % en faveur d'une validation du modèle, avec une distance d_{Al-Cl} = 1,33 Å proche de celle calculée par Leung et al.[83].

V.1.2. CIGs à base de $GdCl_3$ ou $TbCl_3$

Pour les composés à base de chlorure de gadolinium, le meilleur résultat (R = 12,6 %) conduit à décaler les atomes d'aluminium (z_{Al} = ± 0,6 Å) par rapport au plan médian occupé par les atomes de Gd (z_{Gd} = 0). Ce modèle diffère sensiblement de celui proposé par Pernot (séquence Cl-Cl-Gd-Al-Gd-Cl-Cl[45] avec z_{Gd} = ± 0,16 Å et z_{Al} = 0). Le coefficient d'agitation thermique élevé pris en compte pour notre modélisation (B = 7) est probablement à l'origine de la divergence de ces résultats, mais reste acceptable au vu de résultats analogues issus de la littérature[57]. La séquence d'empilement exacte respectée par les plans métalliques dans les CIGs ternaires à base de chlorure $GdCl_3$ reste donc encore à préciser.

Dans le cas des composés graphite-$TbCl_3$-$AlCl_3$, la modélisation nous a conduit à disposer les plans de terbium de part et d'autre (z_{Tb} = ± 0,7 Å) d'une couche centrale contenant exclusivement de l'aluminium (z_{Al} = 0). La valeur du coefficient de reliabilité (R = 14,4 %) et du facteur d'agitation thermique (B = 0,3) tend à valider ce modèle, bien que le diagramme unidimensionnel de densité électronique puisse encore être affiné.

La position des plans de chlore par rapport à la cote z = 0 dans ces deux derniers CIGs (respectivement 1,56 Å et 1,54 Å) est comparable à celle modélisée précédemment pour les composés à base de chlorure de dysprosium ($d_{Dy\text{-}Cl}$ = 1,49 Å) ou de chlorure d'holmium ($d_{Ho\text{-}Cl}$ = 1,57 Å).

V.2. Profils de densité électronique

La comparaison des profils de densité électroniques expérimentaux et modélisés pour les différents composés ternaires apparaît sur les Figures IV-11 à IV-13, et amène quelques commentaires généraux.

Les pics périphériques de faible intensité sont attribués selon Leung et al.[83] à la troncature de l'espace réciproque lors de l'étude à une dimension. La résolution selon c de ce type de tracé reste assez faible et n'a pas permis de distinguer les différentes positions atomiques dans le cas de composés à couches atomiques trop proches. Par ailleurs, la prise en compte de l'agitation thermique permet d'améliorer de façon sensible le coefficient R, mais engendre une incertitude relative à la position des plans pour les empilements proposés. Enfin,

il apparaît que les intensités des pics de densité électroniques sont systématiquement supérieures à celles observées expérimentalement. Cette différence s'explique par des phénomènes d'absorption constatés lors des analyses par diffraction des rayons X réalisés sur les différents composés ternaires.

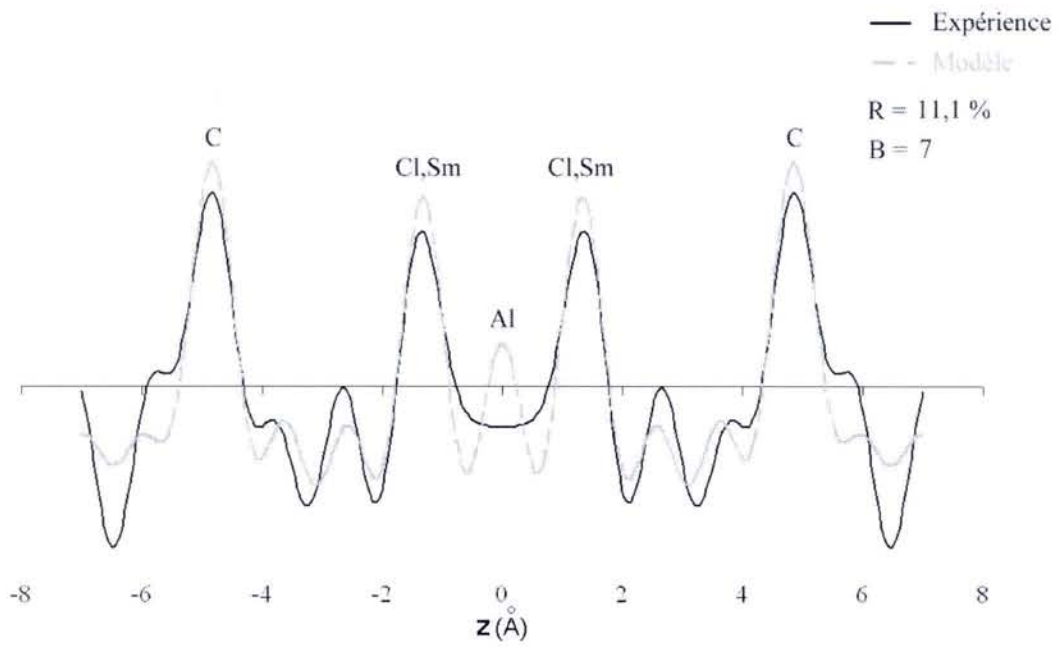


Figure IV-11 : Densité électronique selon c du CIG-$SmCl_3$-$AlCl_3$ de deuxième stade.

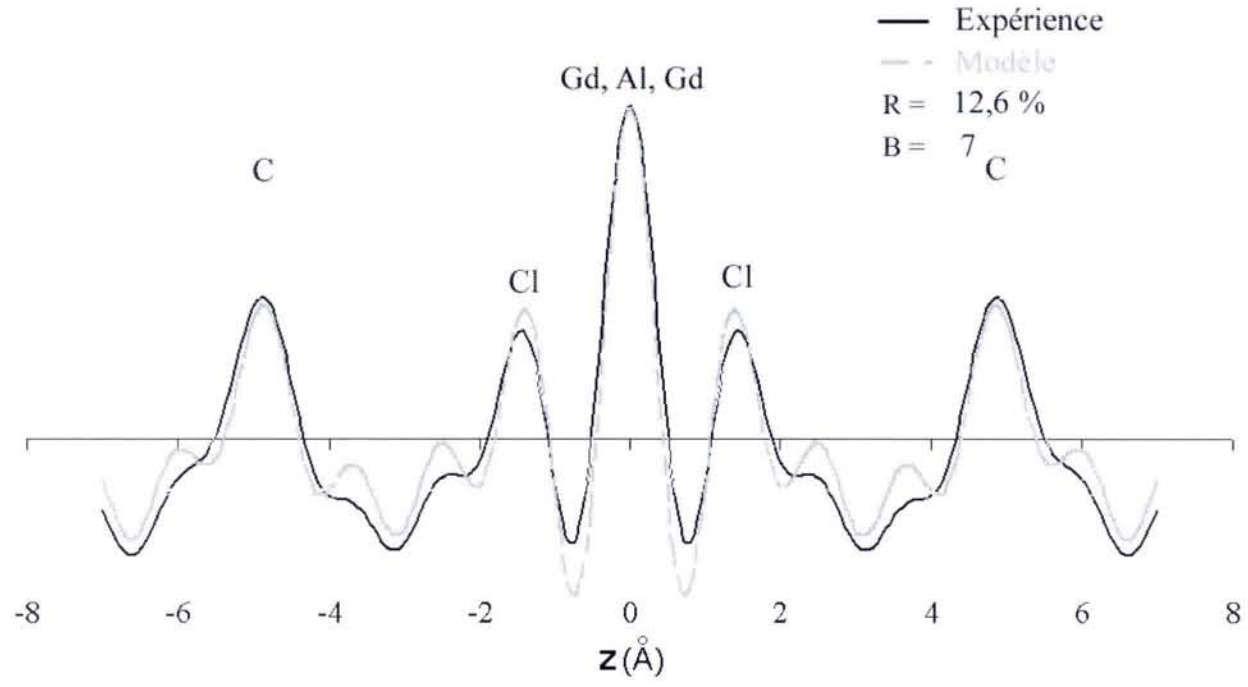


Figure IV-12 : Densité électronique selon c du CIG-$GdCl_3$-$AlCl_3$ de deuxième stade.

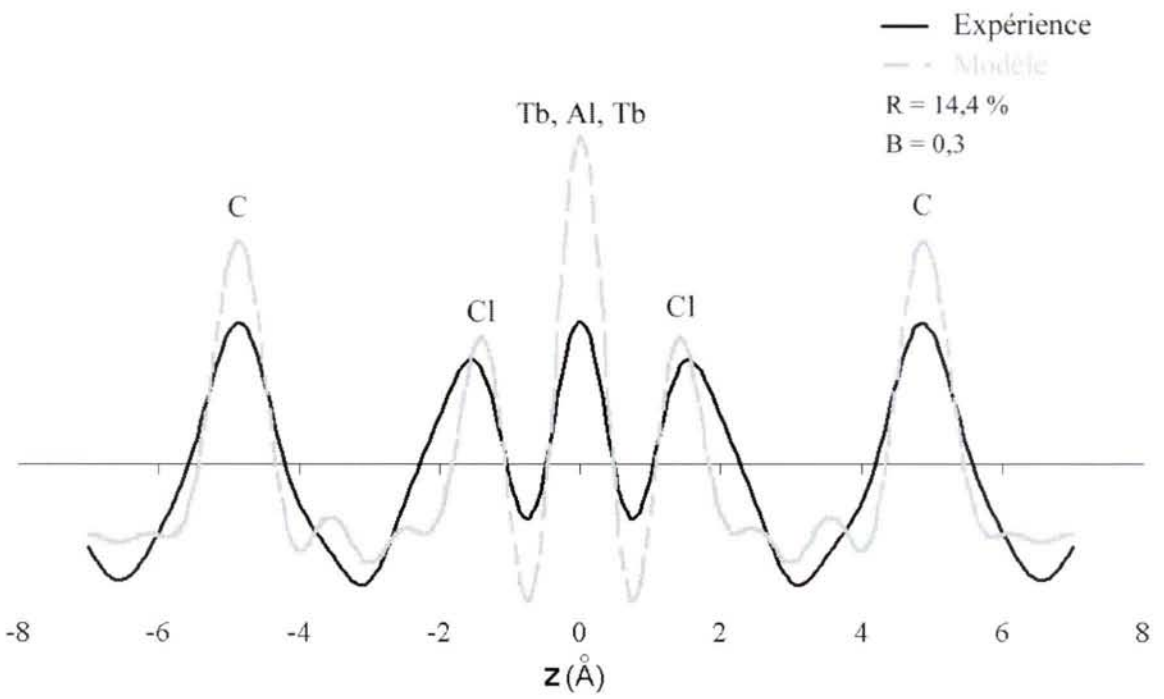


Figure IV-13 : Densité électronique selon c du CIG-$TbCl_3$-$AlCl_3$ de deuxième stade.

V.3. Compositions cristallochimiques

Les compositions élémentaires modélisées pour les différents CIGs ternaires font apparaître des rapports atomiques C/M compris dans l'intervalle $15,4 < C/M < 17,6$ compatibles avec les analyses élémentaires, et en accord avec l'existence de composés de deuxième stade de formule hypothétique $C_{9\times2}MCl_3$. Par ailleurs, les excès de chlore calculés s'avèrent importants ($0,44 < \delta_{calc.} < 0,9$) et sont largement supérieurs à ceux déterminés expérimentalement ($\delta_{exp.} < 0,37$). En revanche, les quantités de chlorure d'aluminium prises en compte pour la modélisation des différents empilements sont quasiment identiques à celles mises en évidence par spectrométrie EDS. La correspondance des compositions cristallochimiques modélisées avec les donnés expérimentales est résumée dans le Tableau IV-12.

$LnCl_3$	Composition	
	expérimentale	modélisée
$SmCl_3$	$C_{15,4}Sm_{0,14}Al_{0,86}Cl_{3,8'}$	$C_{15,4}Sm_{0,14}Al_{0,86}Cl_{3,44}$
$GdCl_3$	$C_{16,3}Gd_{0,78}Al_{0,22}Cl_{3,37}$	$C_{17,6}Gd_{0,79}Al_{0,21}Cl_{3,9}$
$TbCl_3$	$C_{17,7}Tb_{0,69}Al_{0,31}Cl_{3,21}$	$C_{16,2}Tb_{0,67}Al_{0,33}Cl_{3,76}$

Tableau IV-12 : Comparaison des formules cristallochimiques modélisées avec les analyses élémentaires.

VI. Mailles bidimensionnelles dans le plan *ab*

L'analyse des structures bidimensionnelles des composés ternaires graphite-$LnCl_3$-$AlCl_3$ a été entreprise comme précédemment dans le but de préciser la maille plane caractéristique de chaque CIG, ainsi que l'accommodation du sous-réseau de l'insérat avec celui du graphite. Elle vise également à mettre en évidence d'éventuelles corrélations structurales entre trichlorures de lanthanoïdes à l'état libre et inséré.

Le Tableau IV-13 présente les paramètres de mailles bidimensionnelles déterminés pour les différents CIGs. La comparaison des paramètres calculés avec ceux existant dans les réactifs libres correspondants y est également reportée.

$LnCl_3$	**a** *(Å)*		**b** *(Å)*		γ *(°)*		θ_1 *(°)*	**Réf.**
	libre	inséré	libre	inséré	libre	inséré		
$SmCl_3$	7,43	7,38	7,43	7,38	120	120	-	[48]
$GdCl_3$	7,36	10,35	7,36	14,35	120	110,1	± 5	[50]
$TbCl_3$	3,86	10,39	11,71	14,45	90	111,8	± 25	[51]

Tableau IV-13 : Paramètres de maille planaire (a, b, γ) des $LnCl_3$ libres et structures bidimensionnelles des couches insérées correspondantes. θ_1 est l'angle d'accommodation entre le sous-réseau de l'insérat et le graphite.

Dans le cas du CIG à base de chlorure de samarium, les diffractogrammes X hk0 obtenus (Figure IV-14*) s'indexent sur la base d'une maille plane hexagonale de paramètre $a_i^{SmCl_3} = 7{,}38\,\text{Å}$ similaire à celle existant dans le plan *ab* du réactif libre ($a_{libre}^{SmCl_3} = 7{,}43\,\text{Å}$). L'image de la strate équatoriale de ce CIG n'a pu être obtenue par diffraction des électrons du fait de l'instabilité des échantillons sous le faisceau du MET liée à la présence majoritaire de chlorure $AlCl_3$ dans la couche en insertion.

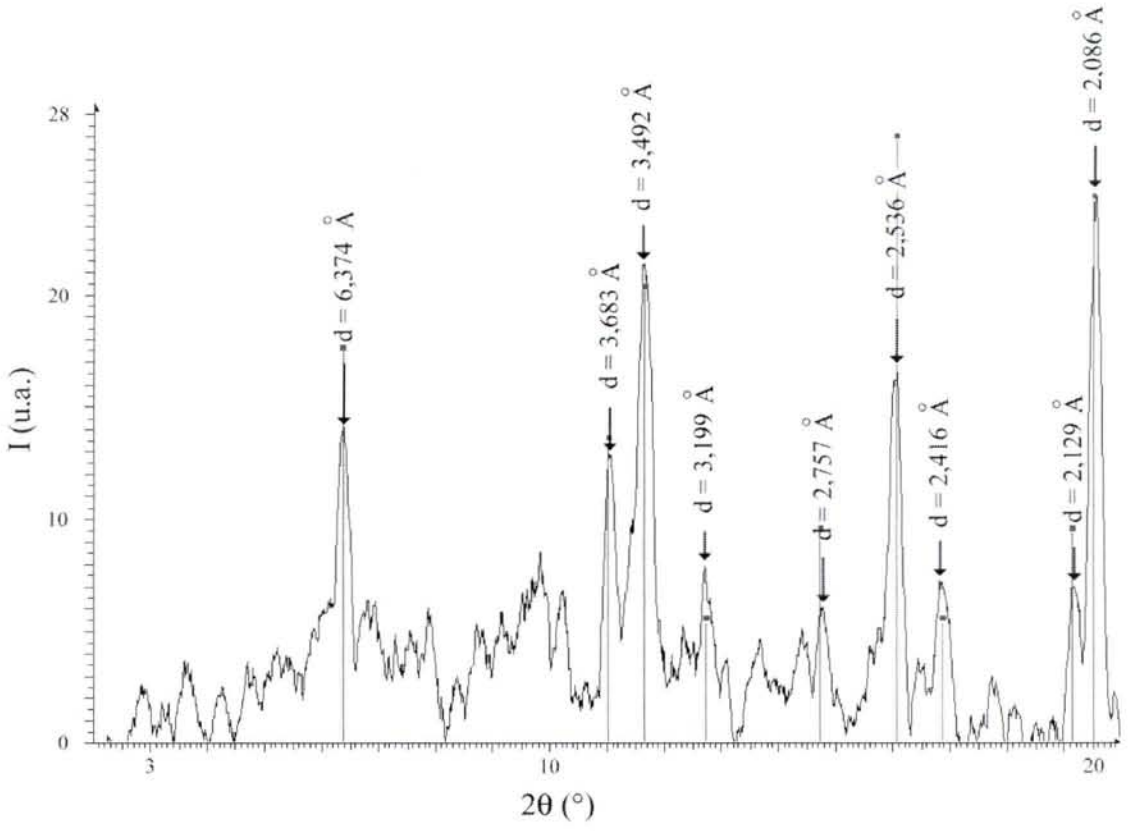


Figure IV-14 : Diffractogrammes de rayons X hk0 des CIGs-$SmCl_3$-$AlCl_3$ de 2ème stade. Les I marquent la position des différentes réflexions de $SmCl_3$ libre (fiche ASTM 12-0789).

Pour les systèmes graphite-$GdCl_3$-$AlCl_3$ et graphite-$TbCl_3$-$AlCl_3$, il apparaît une modification des paramètres de mailles après insertion. En effet, les structures planaires de ces composés ternaires, déterminées par diffraction des rayons X* et des électrons (Figure IV-15

* *L'indexation du diffractogramme de rayons X hk0 des ternaires de deuxième stade à base de $SmCl_3$ est présentée en Annexe 4 du manuscrit.*

* *Les diffractogrammes de rayons X hk0 et les tableaux d'indexation correspondants aux composés ternaires à base de gadolinium et de terbium sont présentés en Annexe 5 du manuscrit.*

et IV-16), correspondent à de nouvelles mailles obliques de paramètres voisins (a ≈ 10,4 Å ; b ≈ 14,4 Å ; γ ≈ 111 ° dans les deux cas). Dans ces deux CIGs, seule l'accommodation du sous-réseau inséré avec celui du graphite semble différer d'un composé à l'autre ($\theta_1^{GdCl_3} = \pm 5$ ° ; $\theta_1^{TbCl_3} = \pm 25$ °).

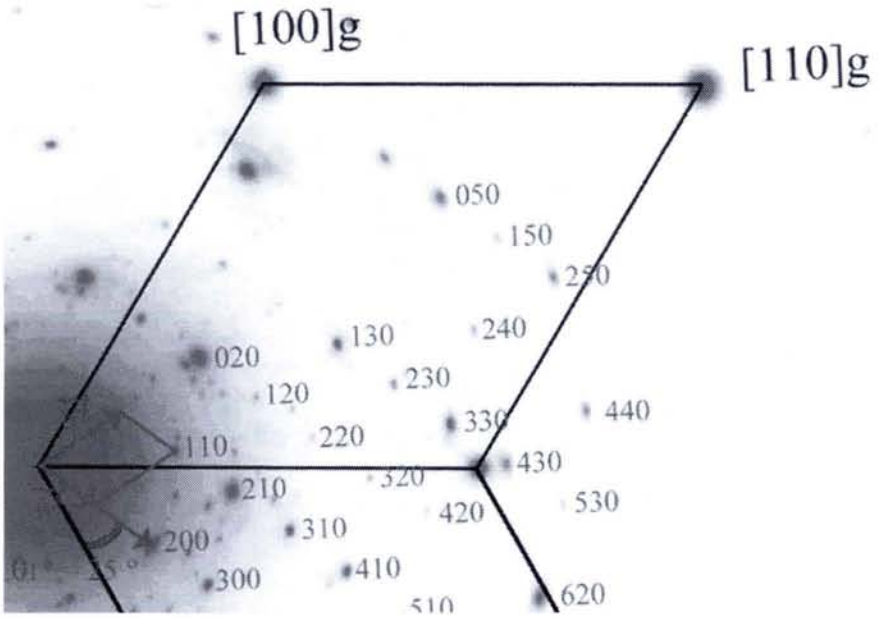


Figure IV-15 : Cliché de diffraction des électrons obtenu sur un CIG-$GdCl_3$-$AlCl_3$ de stade 2.

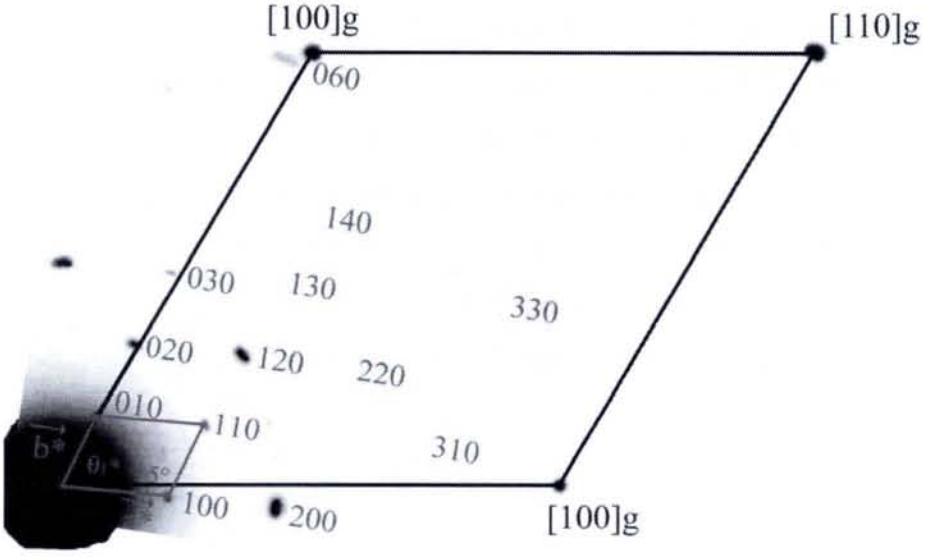


Figure IV-16 Cliché de diffraction des électrons obtenu sur un CIG-$TbCl_3$-$AlCl_3$ de stade 2.

La maille oblique du CIG-$GdCl_3$-$AlCl_3$ peut être mise en relation avec l'organisation dans le plan *ab* du chlorure de gadolinium libre (Figure IV-17). En revanche, aucune parenté structurale entre le CIG-$TbCl_3$-$AlCl_3$ et les mailles bidimensionnelles propres à $TbCl_3$ (orthorhombique, tetragonale, hexagonale[65,66]) ou $AlCl_3$ (libre[108] ou inséré[45,109,110]) n'a pu être mise en évidence.

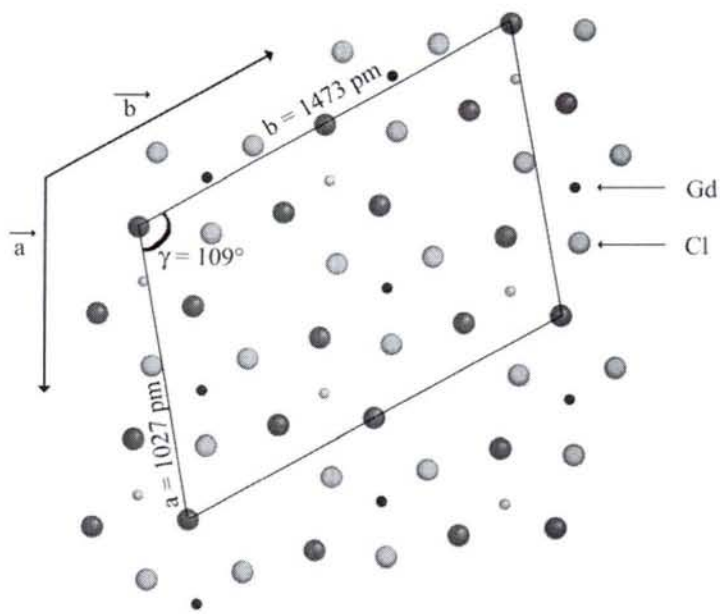


Figure IV-17 : Corrélations structurales dans le plan ab entre réactif $GdCl_3$ libre et inséré.

La superposition des deux sous-réseaux (graphite et couche mixte insérée) dans l'espace direct (Figure IV-18) révèle l'incommensurabilité des deux sous-réseaux. Le rapport de la surface de la maille plane du réseau intercalé sur celle du réseau graphitique permet d'aboutir à la composition théorique pour les CIGs ternaires de 2ème stade $C_{18,4}(Ln_xAl_{1-x})Cl_3$. La comparaison de ces formules théoriques avec les analyses élémentaires conduit à des taux de remplissage (Tableau IV-14) particulièrement élevés en comparaison des valeurs généralement admises pour les CIGs à base de chlorure de métaux de transition (60 % - 90 %).

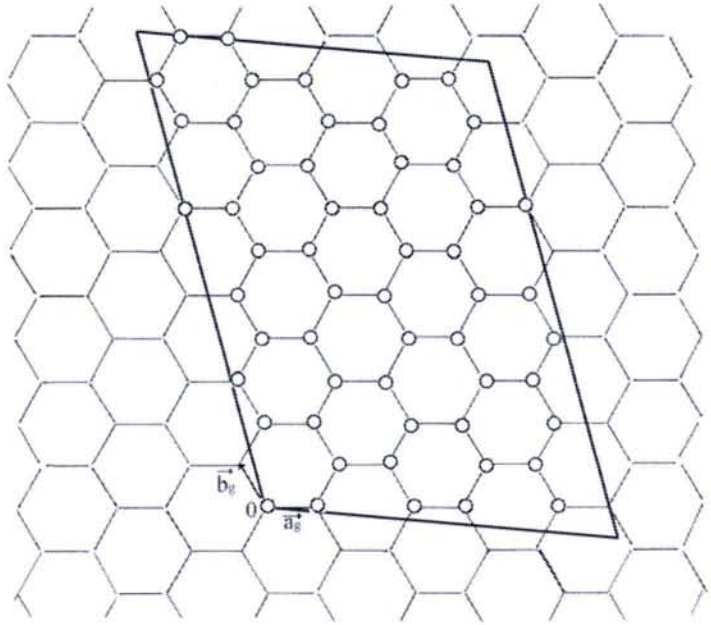


Figure IV-18 : Transposition dans le réseau direct de la structure planaire des CIGs à base de $GdCl_3$ et $TbCl_3$.

$LnCl_3$	Formule théorique	Analyse élémentaire	Taux de compacité *(%)*
$GdCl_3$	$C_{18,4}Gd_xAl_{1-x}Cl_{3+\delta}$	$C_{16,3}Gd_{0,78}Al_{0,22}Cl_{3,37}$	87,1
$TbCl_3$	$C_{18,3}Tb_xAl_{1-x}Cl_{3+\delta}$	$C_{17,7}Tb_{0,69}Al_{0,31}Cl_{3,21}$	95

Tableau IV-14 : Taux remplissage de l'espace interfeuillet des CIGs-$LnCl_3$-$AlCl_3$ (Ln = Gd, Tb).

VII. Conclusions

La synthèse de CIGs-$LnCl_3$ par voie hétérocomplexe a été étendue aux chlorures de lanthanoïdes légers à structure hexagonale ($SmCl_3$, $GdCl_3$) ou orthorhombique ($TbCl_3$). Sur la base du protocole établi lors de l'étude des composés graphite-$HoCl_3$ et graphite-$DyCl_3$, des CIGs riches de deuxième stade ont pu être obtenus quel que soit le système considéré. Les temps de réaction, la pression de dichlore, la température de travail et les quantités de réactifs sont autant de paramètres dont la modification entraîne une variation du stade.

Les analyses chimiques élémentaires rendent compte du caractère ternaire graphite-$LnCl_3$-$AlCl_3$ des composés obtenus. Ce résultat diffère de ceux obtenus pour les binaires graphite-$HoCl_3$ et graphite-$DyCl_3$, et doit être mis en relation avec l'absence d'un empilement tricouche Cl-Ln-Cl selon c dans le réactif de départ. Cette séquence correspond à une alternance de feuillets chargés positivement et négativement permettant d'atténuer les forces électrostatiques de répulsion (présence de plans Cl^- entre les feuillets graphitiques oxydés C^+ et les plans métalliques M^{3+}). L'absence d'une telle séquence chlore-métal-chlore dans les chlorures de lanthanoïdes légers à structure non lamellaire nécessite la co-insertion de $AlCl_3$ tricouche afin de stabiliser le CIG. Le mécanisme réactionnel décrivant les différentes étapes de la synthèse par voie hétérocomplexe est résumé dans le Tableau IV-15.

Les couches de chlorures de lanthanoïdes insérées entre plans de graphène s'organisent selon une disposition en îlots. Un modèle d'organisation planaire a été développé à partir des données issues de la littérature[90, 101-102]. Il nécessite la présence du chlore en excès en bordure de domaines afin d'empêcher la coalescence des îlots (taux de remplissage < 100 %), et permet de calculer des diamètres de couches insérées variables et compris entre 10 et 130 Å. Ces dimensions sont conformes aux valeurs généralement admises dans le cas des systèmes graphite-chlorures de métaux de transition. Par ailleurs, les excès de chlore déterminés pour les composés ternaires sont compris dans l'intervalle $0,27 < \delta < 0,44$ et sont inférieurs à ceux déterminés pour les composés à base de dysprosium ou d'holmium ($\delta = 0,7$). La différence de transfert de charge chimique observée entre CIGs binaires et ternaires provient sans doute de la présence d'aluminium co-inséré (métal moins électropositif que les lanthanoïdes) qui diminue le transfert électronique entre graphite et insérat, et donc la quantité de chlore en excès dans les CIGs.

Le long de l'axe c, l'analyse quantitative des réflexions 00l du composé ternaire graphite-$SmCl_3$-$AlCl_3$ a abouti à la modélisation d'une tricouche Cl-Al-Cl avec les atomes de Sm situés à la même cote que les plans de chlore. Dans les autres cas, l'intercalation de chlorures de lanthanoïde à structure non lamellaire dans le graphite implique la modélisation de séquences d'empilement d'un type nouveau. Les modèles présentés dans ce travail admettent l'existence d'une ou plusieurs couches métalliques mixtes et/ou dédoublées, centrées sur la cote $z = 0$ ou décalées par rapport au plan médian.

L'étude structurale approfondie des CIGs-$SmCl_3$-$AlCl_3$ indique que le chlorure de samarium semble se comporter comme une poudre incluse dans le graphite mais n'ayant pas

diffusé au cœur des échantillons. Les grains de $SmCl_3$ se trouvent en bordure de feuillets et subissent un léger phénomène d'orientation imposé par les plans de graphène. Pour les composés ternaires à base de $GdCl_3$ et $TbCl_3$, une organisation structurale nouvelle est adoptée par la couche insérée ($a \approx 10,4$ Å ; $b \approx 14,4$ Å ; $\gamma \approx 111°$). Dans le cas du système à base de $GdCl_3$, cette maille dérive de celle identifiée dans le plan *ab* des $LnCl_3$ légers (groupe d'espace $P6_3/m$). En revanche, la couche mixte du composé graphite-$TbCl_3$-$AlCl_3$ adopte une organisation bidimensionnelle ne pouvant être corrélée aux mailles planes de $TbCl_3$ ou $AlCl_3$.

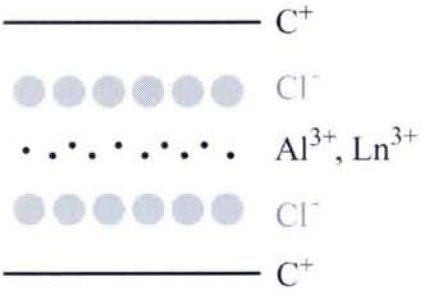
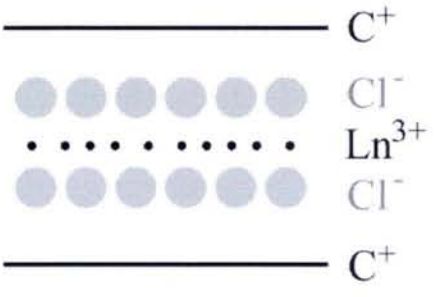
Sm, Gd, Tb	***Dy, Ho***
Etapes préliminaires	
- Oxydation de la structure hôte	$nC + ½\ Cl_2 \rightarrow nC^+ + Cl^-$
- Dimérisation de $AlCl_3$	$2\ AlCl_3 \rightarrow Al_2Cl_6$
- Formation de l'hétérocomplexe	$3/2\ Al_2Cl_6 + LnCl_3 \rightarrow LnAl_3Cl_{12}$
Réaction d'intercalation	
$nC^+ + LnAl_3Cl_{12} + \delta\ Cl^- \rightarrow$ $C_n(LnCl_3)_{1-x}(AlCl_3)_x.\delta Cl + (3-x)AlCl_3$	$nC^+ + LnAl_3Cl_{12} + \delta\ Cl^- \rightarrow$ $C_n(LnCl_3).\delta Cl + 3/2AlCl_3$
Séquence d'empilement associée	
	

Tableau IV-15 : Mécanisme réactionnel détaillé de la synthèse par voie hétérocomplexe.

CHAPITRE V :

PROPRIETES MAGNETIQUES DE QUELQUES $LnCl_3$ (Ln = Sm, Gd, Tb, Dy, Ho) ET DE LEURS CIGs

S.C.D. - U.H.P. NANCY 1
BIBLIOTHÈQUE DES SCIENCES
Rue du Jardin Botanique - BP 11
54601 VILLERS-LES-NANCY Cedex

I. Introduction

L'étude de l'influence de la dimensionnalité sur les interactions coopératives continue aujourd'hui d'être d'un grand intérêt pour la compréhension générale des phénomènes magnétiques. Ainsi, les composés d'intercalation du graphite à ions magnétogènes sont, comme les films superfluides d'hélium ou les couches de Langmuir-Blodgett par exemple, des matériaux 2D qui se prêtent bien à l'étude des relations structure-propriétés magnétiques.

Les premiers travaux relatifs aux systèmes magnétiques de basse dimensionnalité datent de 1920 et concernent l'étude théorique et expérimentale de chaînes magnétiques unidimensionnelles[111,112]. En 1944, les calculs de Onsager autorisent la description des solides magnétiques bidimensionnels à l'aide du modèle 2D Ising basé sur l'existence de plans de spins à deux orientations possibles « up and down »[113]. Entre autres caractéristiques notables, les composés bidimensionnels de type 2D-XY auxquels les CIGs peuvent s'apparenter présentent des transitions d'ordre magnétique propres aux systèmes de basse dimensionnalité. Celles-ci ont été expliquées par Kosterlitz et Thouless sur la base de mises en ordre de paires électroniques vortex-antivortex (transition KT) compatibles avec un arrangement ordonné à courte distance[114-116].

Des transitions KT ont notamment été mises en évidence dans le cas des systèmes graphite-$CoCl_2$[117,118] et graphite-$NiCl_2$[119-121] pour lesquels il apparaît un abaissement de la température de Néel (T_N) ainsi que du rapport des constantes de couplage J'/J (J' la constante interplanaire et J la constante intraplanaire) après intercalation (Tableau V-1). Plus récemment, Biensan[15] a étudié le comportement magnétique des composés du graphite à base de chlorure chromique. La synthèse de composés graphite-$CrCl_3$ de stade différent (1 à 3) et de composés de bi-insertion avec $CdCl_2$, $AlCl_3$, $CoCl_2$, $NiCl_2$, $MnCl_2$ et $FeCl_3$ a permis à cet auteur de caractériser l'influence de la dimensionnalité sur l'évolution des propriétés magnétiques (abaissement des températures de transition, des valeurs de constantes de couplage,...).

MCl_2	J'/J	T_N *(K)*	T_1 *(K)*	Réf.
		CHLORURE LIBRE		
$CoCl_2$	0,086	24,7	-	15
$NiCl_2$	0,076	52	-	15
		CIG – 1er STADE		
$CoCl_2$	0,01	8,2	9,8	15
$NiCl_2$	$2,5.10^{-4}$	21	-	121
$NiCl_2$	$1,5.10^{-4}$	22	18,6	122
		CIG – 2ème STADE		
$CoCl_2$	9.10^{-4}	8,1	9,2	123-124
$NiCl_2$	5.10^{-5}	20	18	125-126

Tableau V-1 : Constantes magnétiques des chlorures $CoCl_2$ et $NiCl_2$ à l'état libre et inséré. J'/J est le rapport des constantes inter et intraplanaires, T_N la température de Néel et T_1 représente la température de transition KT.

Au laboratoire, l'étude fondamentale des composés du graphite avec les donneurs ou les accepteurs électroniques a conduit à la caractérisation de quelques systèmes à propriétés magnétiques particulières. Ainsi, Polo[45] a montré que le composé $C_{22,3}CuAl_2Cl_{8,53}$ se comporte comme une véritable chaîne magnétique unidimensionnelle (couplage intrachaîne antiferromagnétique). Récemment, Emery et al.[127] ont mis en évidence lors de l'étude des propriétés magnétiques du composé CaC_6 un comportement supraconducteur dont la haute température critique pour cette classe de matériaux (T_C = 11,5 K) doit être reliée à la cristallochimie particulière du CIG.

II. Données bibliographiques

L'analyse des données issues de la littérature révèle que les propriétés magnétiques des trichlorures de lanthanoïdes anhydres ont fait l'objet d'un nombre très restreint de travaux, pour la plupart antérieurs aux années 70. Les premières analyses magnétiques concernant les chlorures de lanthanoïdes ont été entreprises en 1958 par Hutchison et Wong[128] et Carlson et Dieke[129]. Ces derniers étudient les propriétés magnétiques du chlorure de néodyme $NdCl_3$ et concluent que les cations Ln^{3+} peuvent être décrits à l'aide du modèle de l'ion libre. Par la suite, des études portant notamment sur les propriétés magnétiques des chlorures de terres rares légères à structure hexagonale ont montré le caractère paramagnétique de ces sels dans un large domaine de température[130,131]. En outre, ces travaux mettent en évidence des températures de transition extrêmement basses (voisines de 2 K) compatibles avec l'existence d'interactions magnétiques faibles. Par ailleurs, les calculs réalisés par Taneja[132] tenant compte de l'effet du champ cristallin dans le cas de $DyCl_3$ et $HoCl_3$ montrent que la valeur du moment magnétique effectif des ions Ln^{3+} ($\mu_{eff}^{Ln^{3+}}$) est faiblement dépendante de la température entre 70 et 300 K. Cet auteur révèle également une évolution de l'anisotropie des propriétés magnétiques de ces sels avec la température.

Le Tableau V-2 rappelle les principales valeurs caractéristiques (S, L, g_J, J, $\mu_{eff}^{Ln^{3+}}$) propres aux différents ions Ln^{3+} étudiés dans ce travail.

Ln^{3+}	S	L	J	Niveau fondamental	g_J	μ_{eff}^{calc} (μ_B)	μ_{eff}^{exp} (μ_B)
Sm^{3+}	5/2	5	5/2	$^6H_{5/2}$	2/7	0,84	1,5
Gd^{3+}	7/2	0	7/2	$^8S_{7/2}$	2	7,94	8,0
Tb^{3+}	3	3	6	$^7F_6$	3/2	9,72	9,5
Dy^{3+}	5/2	5	15/2	$^6H_{15/2}$	4/3	10,63	10,6
Ho^{3+}	2	6	8	$^5I_8$	5/4	10,60	10,4

Tableau V-2 : Nombres quantiques principaux de quelques ions Ln^{3+} et moments magnétiques effectifs calculés selon $\mu_{eff}^{calc} = g_J.\sqrt{J(J+1)}$.

II.1. Caractère paramagnétique selon Van Vleck de $SmCl_3$

La caractérisation des propriétés magnétiques du chlorure de samarium a été entreprise dans les années 60 par différents auteurs[130,131,133,134] et concerne essentiellement des mesures de susceptibilité à basse température (T < 4,2 K). Dans l'intervalle 1,6 K - 4,2 K, le chlorure de samarium apparaît paramagnétique selon une loi de type Curie-Weiss :

$$\chi = \frac{C}{T-\theta} \qquad (34)$$

avec χ la susceptibilité, C la constante de Curie molaire et θ la température de Curie paramagnétique. En dehors de cet intervalle de température, une déviation à la loi de Curie-Weiss est constatée et s'explique par le modèle de l'ion Van Vleck[135-139]. En effet dans le cas de l'ion Sm^{3+}, kT n'est plus négligeable devant l'écart entre le niveau fondamental (J = 5/2) et le niveau supérieur J = 7/2 (Figure V-1).

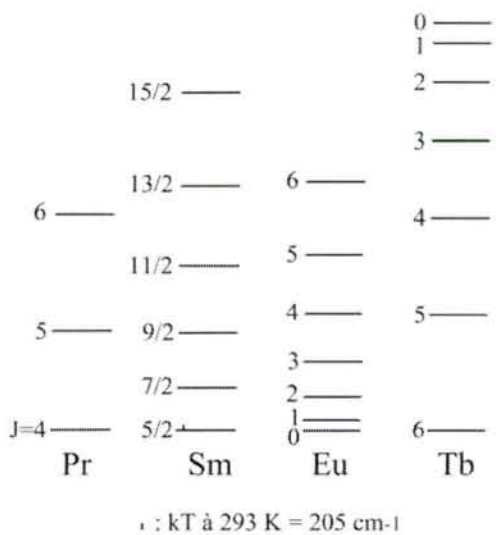


Figure V-1 : Diagramme de Grotrian présentant les niveaux d'énergie de quelques ions Ln^{3+}.

La susceptibilité d'un ion de type Van Vleck est obtenue en utilisant la théorie des perturbations développée jusqu'au 2ème ordre, l'énergie d'un niveau (i) est alors donnée par :

$$E(i) = E_0(i) + W_1(i)\,H + W_2(i)\,H^2 \qquad (35)$$

où $E_0(i) = E_0(J)$ est le niveau fondamental du multiplet de spin-orbite, $W_{1,2}(i)$ sont donnés par la théorie des perturbations selon :

$$W_1(i) = \langle i|\mu_H|i\rangle \quad \text{et } W_2(i) = \sum_{j\neq i} \frac{\left|\langle i|\mu_H|j\rangle\right|^2}{E_0(i) - E_0(j)} \qquad (36)$$

μ_H est l'opérateur permettant de calculer la composante du moment magnétique dans la direction du champ appliqué. La susceptibilité rapportée par ion magnétogène s'exprime alors en fonction de $W_{1,2}(i)$ (voir Annexe 6) :

$$\chi = \frac{1}{\sum_i p_i} \sum_i \left[\frac{W_1(i)^2}{kT} - 2\,W_2(i) \right] p_i \qquad \text{avec } p_i = exp\left(\frac{-E_0(i)}{kT}\right) \tag{37}$$

Lorsque la séparation entre les niveaux des multiplets de spin-orbite $E_0(i) - E_0(j)$ est très grande devant kT, seul le niveau fondamental est peuplé et la sommation dans la formule de Van Vleck disparaît, on obtient alors une susceptibilité de Curie :

$$\chi(T) = \frac{g_J{}^2 \mu_B{}^2 J(J+1)}{3kT} = C/T \tag{38}$$

C'est le cas des ions Pr^{3+} et Tb^{3+} en dessous de 300 K (Figure V-1). C'est aussi le cas de l'ion Sm^{3+} en dessous de 5 K pour lequel un comportement de type Curie-Weiss a été observé. Pour le samarium, à plus haute température, il faut tenir compte des niveaux plus élevés. La différence entre les niveaux $J = 7/2$ et $J = 5/2$ étant de l'ordre de 1200 K, ce qui est plus grand que l'énergie thermique à 300 K, on peut limiter la sommation de l'équation *(37)* aux premiers termes pour décrire la susceptibilité de l'ion Sm^{3+} en dessous de 300 K. On obtient l'équation *(39)* et la susceptibilité est alors décrite par la somme d'un terme de Curie-Weiss et d'un terme constant[139] :

$$\chi(T) = \frac{C}{T-\theta} + \frac{\mu_B{}^2}{k}\left[\frac{\frac{20}{7}k}{E_0(7/2) - E_0(5/2)}\right] \tag{39}$$

II.2. Caractère ferromagnétique de $GdCl_3$ et $TbCl_3$

Peu de données concernent l'étude des propriétés magnétiques du chlorure de gadolinium. Les travaux référencés dans la littérature[140,141] effectués sur des monocristaux suggèrent la possibilité d'une transition ferromagnétique pour $T_C < 2,2$ K. L'hypothèse d'une mise en ordre ferromagnétique s'expliquerait par l'effet combiné d'un couplage dipôle-dipôle et d'interactions d'échange ferromagnétiques entre premiers voisins Gd^{3+}.

De nombreux auteurs ont cherché à caractériser le comportement magnétique de $TbCl_3$ (mono ou polycristallin) par mesures de susceptibilité magnétique et diffraction des neutrons notamment[67,68]. Ces travaux montrent que $TbCl_3$ s'ordonne ferromagnétiquement en dessous de $T_C = 3,65 \pm 0,03$ K. Pour $T > T_C$, le chlorure de terbium suit une loi de Curie-Weiss avec une température de Curie paramagnétique θ positive.

II.3. Caractère antiferromagnétique de $DyCl_3$ et $HoCl_3$

Les chlorures de dysprosium et d'holmium ont même structure cristallographique[52] et présentent un comportement magnétique similaire. En effet, ce sont deux sels paramagnétiques susceptibles de présenter à très basse température une mise en ordre antiferromagnétique ($T_N^{DyCl_3} \approx 2,5\,\mathrm{K}$[140]; $T_N^{HoCl_3} \approx 2,2\,\mathrm{K}$[142]). Par ailleurs, Taneja[132] calcule à température ambiante les valeurs de moments magnétiques effectifs pour les ions Dy^{3+} et Ho^{3+}. Le résultat de ses calculs ($\mu_{eff}^{Dy^{3+}} = 10,63\,\mu_B$ et $\mu_{eff}^{Ho^{3+}} = 10,87\,\mu_B$) concorde avec les valeurs expérimentales issues de la littérature (respectivement 10,6 μ_B et 10,4 μ_B[143]). Cet auteur montre que le champ cristallin induit une faible dépendance du moment magnétique effectif avec la température entre 70 et 300 K. Enfin, Taneja signale une évolution du caractère anisotrope de ces sels avec la température.

II.4. Cas des composés d'intercalation graphite-$LnCl_3$

Les seules études répertoriées dans la littérature relatives aux propriétés magnétiques des CIGs-$LnCl_3$ concernent le composé graphite-$EuCl_3$ de deuxième stade. Dans un premier temps, Boolchand et al.[55,56] mettent en évidence par spectrométrie Mössbauer que l'europium inséré dans le graphite se trouve au degré d'oxydation +III. Puis, sur la base de calculs issus de mesures de susceptibilité magnétique, Suzuki et al.[57] quantifient le pourcentage atomique d'ions Eu^{3+} et Eu^{2+} (99,4 % - 0,6 %) présents dans le composé $C_{18,3}EuCl_{3,2}$. Ces auteurs montrent également que l'europium au degré +III présente un comportement de type Van Vleck alors que l'europium +II suit une loi de type Curie-Weiss avec $\theta = 10,1 \pm 1,1$ K.

III. Techniques expérimentales

Le présent travail repose sur un savoir-faire propre au laboratoire quant à la préparation de composés d'insertion du graphite à couches d'ions magnétogènes, et s'inscrit dans la continuité d'analyses précédentes concernant des composés graphite-chlorures de métaux de transition[144] ou graphite-MAl_2Cl_8[45]. La présente étude vise à caractériser le comportement magnétothermique des trichlorures de lanthanoïdes libres ou insérés dans le graphite. Les nombreuses mesures présentées dans ce travail ont été réalisées au Service Commun de Magnétisme de l'UHP-Nancy 1, en collaboration avec Christine Bellouard, Maître de Conférence au Laboratoire de Physique des Matériaux de Nancy.

III.1. Appareillage

La caractérisation magnétique des $LnCl_3$ libres a été entreprise sur des échantillons commerciaux pulvérulents préparés en boîte à gants. Ils sont disposés à l'intérieur de gélules dédiées aux mesures magnétiques fermées à l'aide de scotch Kapton. Dans le cas des composés d'insertion, les plaquettes de pyrographite sont sélectionnées en fonction de leur longueur ($l < 0,7$ cm) et peuvent être conditionnées sous air en raison de la stabilité des CIGs.

Des mesures d'aimantation en fonction du champ magnétique ou de la température ont été effectuées sur des magnétomètres commerciaux de type MPMS ou PPMS

(QuantumDesign®) dans une gamme de champ comprise entre ± 7 Teslas, et dans le domaine de température 2 K - 300 K. Les expériences ont été réalisées soit par mesures de susceptibilité alternative (Susceptomètre PPMS) soit par mesures d'aimantation statique en champ faible (SQUID MPMS). Dans ce dernier cas, le champ rémanant de la bobine supraconductrice est évalué avant chaque mesure par l'enregistrement de l'aimantation à 300 K d'un échantillon de Pd sous bas champ ($-20 < H < +20$ Oe). Dans cette gamme de champ, la courbe $M = f(H)$ du palladium est linéaire et coupe l'axe des abscisses pour un champ H_r qu'il faut appliquer pour compenser le champ rémanant de la bobine.

III.2. Système d'unités

Le choix du système d'unités s'est porté sur le système CGS. Dans ce cas, le moment magnétique mesuré est exprimé en unités électromagnétiques (uem), le champ appliqué en Oersteds, la susceptibilité volumique est sans unité et la susceptibilité molaire est donnée en $cm^3.mole^{-1}$. Comme il est parfois d'usage dans la littérature[144], nous avons trouvé plus explicite de représenter la susceptibilité molaire en $uem.mole^{-1}.Oe^{-1}$.

III.3. Champ démagnétisant

En toute rigueur, un calcul de champ démagnétisant devrait être appliqué à l'ensemble des mesures effectuées sur les composés d'insertion. En effet, du fait de la forme des plaquettes de pyrographite et des effets de bord, le champ interne H subi par l'échantillon est différent du champ magnétique appliqué H_0. La correction de champ démagnétisant s'exprime selon :

$$H = H_0 - 4\pi.D.M \qquad (40)$$

où H est donné en Oe et M en uem/cm^3. La valeur du coefficient D dépend de la géométrie de l'échantillon. Dans le cas de plaquettes de pyrographite assimilables à des plaques minces, les facteurs de forme sont $D_{//a} \leq 0{,}1$ et $0{,}8 \leq D_{//c} \leq 1$. Quand le champ est parallèle à l'axe a de l'échantillon, $D_{//a} \approx 0$ et le champ interne est pratiquement égal au champ appliqué. Les résultats peuvent être étudiés sans correction. Quand le champ est orienté parallèlement à

l'axe *c*, alors $0{,}8 \leq D_{//c} \leq 1$ et une correction de champ démagnétisant doit être évaluée puis éventuellement prise en compte.

III.4. Susceptibilités diamagnétiques

Pour l'ensemble des mesures effectuées (aussi bien pour les chlorures de lanthanoïdes pulvérulents que pour les CIGs), la contribution diamagnétique mesurée pour le porte-échantillon ($M_{dia} \approx -3.10^{-3}$ uem avec un champ appliqué $H = 7$ Teslas) est négligée vis-à-vis du signal paramagnétique enregistré pour les composés étudiés ($M > 10^{-1}$ uem sous 7 Teslas et T = 5 K).

La susceptibilité diamagnétique du graphite (bande π) dont la valeur mesurée expérimentalement[145] est de plusieurs ordres de grandeur inférieure au signal détecté pour les différents échantillons pourra être négligée, de même que les susceptibilités diamagnétiques des électrons de cœur des différentes espèces constitutives des systèmes étudiés (Al^{3+}, C, Cl^-, Ln^{3+}).

Globalement, l'ensemble des corrections de diamagnétisme (graphite, porte-échantillon, électrons de cœur des couches électroniques profondes) n'ont qu'une faible incidence (1-2 %) sur le résultat final et n'ont pas été prises en compte dans la suite de ce travail. En revanche, l'effet de la correction de champ démagnétisant sera discuté lors de l'étude magnétique des CIGs-$LnCl_3$.

IV. Etude expérimentale des chlorures de lanthanoïdes

IV.1. Le chlorure de samarium $SmCl_3$

Les courbes d'aimantation isotherme en fonction du champ appliqué (Figure V-2a) montrent le caractère paramagnétique de $SmCl_3$ à toute température. Le tracé de l'inverse de la susceptibilité magnétique en fonction de la température (Figure V-2b) fait apparaître un écart à la loi de Curie-Weiss (écart à la linéarité). La susceptibilité exprimée par ion Sm^{3+} se décrit alors à l'aide du modèle de Van Vleck selon Suzuki[139] :

$$\chi(T) = \frac{g_J{}^2 \mu_B{}^2 J(J+1)}{3kT} + \frac{\mu_B{}^2}{k}\left[\frac{\frac{20}{7}k}{E_0(7/2) - E_0(5/2)}\right] \qquad (38)$$

La Figure V-3 représente la modélisation $\chi = C/T + a$ du signal de susceptibilité magnétique de $SmCl_3$ enregistré entre 5 et 300 K. Les variables C (constante de Curie molaire) et a (paramètre de perturbation) ajustées sur la base de cette modélisation sont présentées dans le Tableau V-3 et comparées aux valeurs calculées avec $\mu_{eff} = 0{,}84\ \mu_B$ et $E_{7/2} - E_{5/2} = 1209$ K[139].

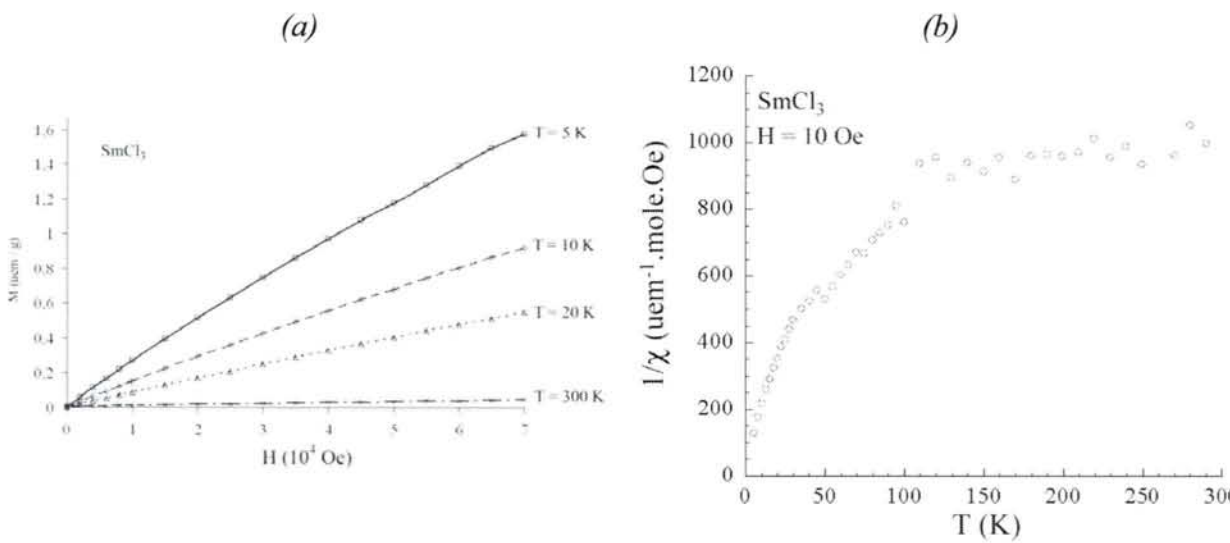


Figure V-2 : (a) Aimantation en fonction du champ à différentes températures ; (b) Inverse de la susceptibilité magnétique en fonction de la température (H = 10 Oe).

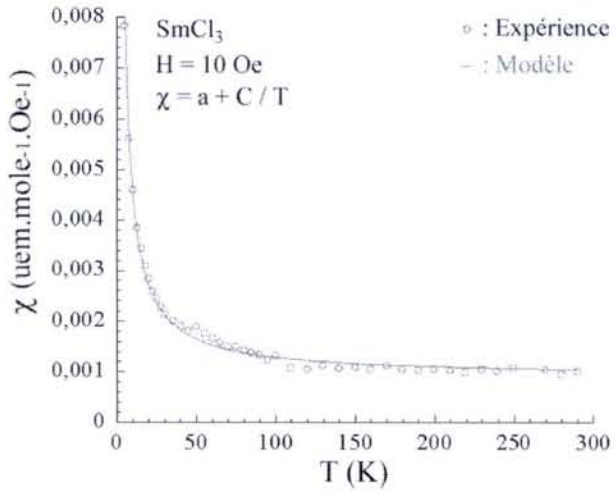


Figure V-3 : Evolution de la susceptibilité du chlorure de samarium modélisée selon la loi de Van Vleck.

a *(uem.mole^{-1}.Oe^{-1})*		***C*** *(uem.K.mole^{-1}.Oe^{-1})*	
Notre travail	**Calcul** *(eq. 38)*	**Notre travail**	**Calcul** *(eq. 38)*
9.10^{-4}	$8{,}86.10^{-4}$	$3{,}6.10^{-2}$	$8{,}82.10^{-2}$

Tableau V-3 : Paramètres ajustables a et C issus de la modélisation.

Le calcul du moment effectif à partir de la mesure de susceptibilité à 300 K aboutit à une valeur de 1,5 μ_B très proche de celle calculée par Van Vleck à partir de son modèle[136]. Cette correspondance à haute température entre expérience et modèle se retrouve dans la comparaison des valeurs de *a* du Tableau V-3. En revanche, à basse température, il y a un désaccord important entre expérience et modèle : la valeur déduite pour le coefficient *C* est très inférieure à celle prévue par le calcul. Il est à noter que ce dernier est établi dans le cadre de l'approximation de l'ion libre et ne tient pas compte de l'effet du champ cristallin qui pourrait être à l'origine de l'écart entre les deux valeurs de *C*.

IV.2. Le chlorure de gadolinium $GdCl_3$

La Figure V-4a représente l'évolution de l'inverse de la susceptibilité du chlorure de gadolinium en fonction de la température. L'étude du signal dans le domaine 2 K - 300 K ne fait apparaître aucune transition d'ordre magnétique. La droite expérimentale se décrit simplement à l'aide d'une loi de Curie ($\chi = C/T$). A partir de la constante de Curie molaire

déterminée expérimentalement (C_{exp} = 7,63 uem.K.mole^{-1}.Oe^{-1}), on calcule selon l'équation *(41)* un moment effectif de 7,79 μ_B proche de la valeur théorique 7,94 μ_B.

$$\mu_{eff} = \frac{1}{\mu_B}\sqrt{3kC} = \sqrt{8C} \qquad (41)$$

La Figure V-5 est constituée d'un faisceau de courbes d'aimantation isotherme M = f(H) dont la calibration parfaite en H / T conclut au caractère paramagnétique de $GdCl_3$.

Dans le cas d'un composé paramagnétique, l'aimantation s'exprime alors selon l'équation *(42)* :

$$M = g_J J \mu_B B_J(x) \qquad (42)$$

où g_J est le facteur gyromagnétique de Landé et J représente le moment cinétique total. $B_J(x)$ constitue la fonction de Brillouin définie par l'équation :

$$B_J(x) = \frac{2J+1}{2J} coth\left(\frac{(2J+1).x}{2J}\right) - \frac{1}{2J} coth\left(\frac{x}{2J}\right) \qquad (43)$$

avec

$$x = \frac{gJ\mu_B}{k_B}.\frac{H}{T} \qquad (44)$$

La Figure V-6 représente la comparaison des points expérimentaux avec la loi de Brillouin à T = 2 K et pour J = 7/2 et g_J = 2. L'excellente concordance entre expérience et modèle confirme le caractère paramagnétique de Brillouin de $GdCl_3$ à cette température. L'aimantation à saturation mesurée vaut 7,01μ_B et concorde parfaitement avec la valeur théorique ($g_J \times J$ = 7 μ_B).

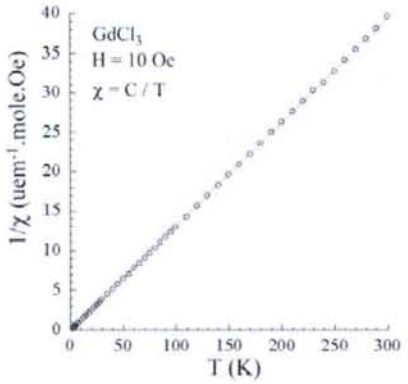


Figure V-4 : Courbe $1/\chi = f(T)$ sous H = 10 Oe révélant l'absence de transition magnétique

2

(a) *(b)*

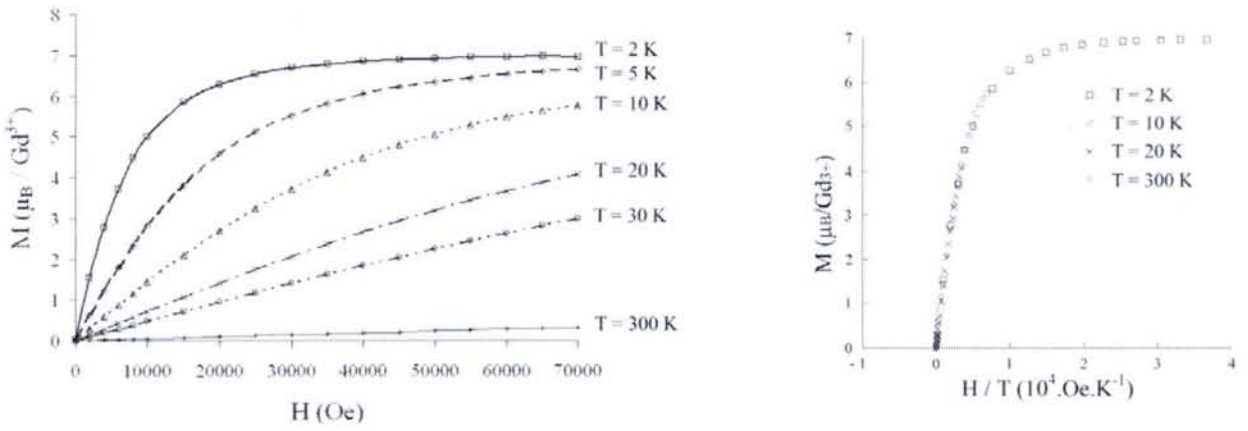


Figure V-5 : (a) Aimantation isotherme en fonction du champ ; (b) Calibration en H/T.

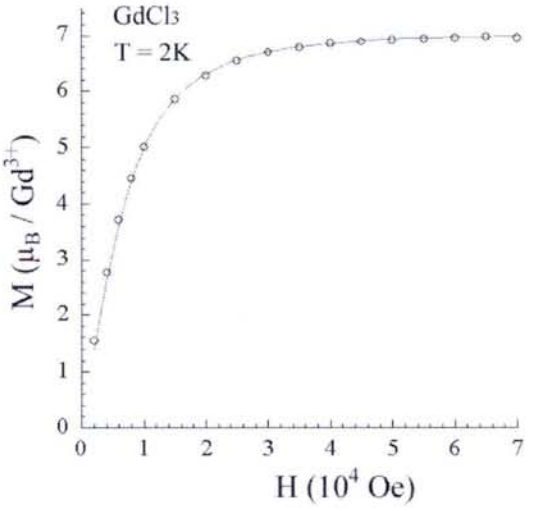


Figure V-6 : Modélisation du signal M=f(H) selon une loi de Brillouin à T = 2 K.

IV.3. Le chlorure de terbium $TbCl_3$

Le tracé de l'inverse de la susceptibilité en fonction de la température (Figure V-7) entre 2 K et 300 K fait apparaître une transition magnétique para → ferro pour T = 3,85 K. Ce résultat est conforme aux données de la littérature[67,68] (T_C = 3,65 ± 0,03 K pour le maximum de susceptibilité). Le calcul de la constante de Curie entre 50 et 300 K aboutit à C_{exp} = 10,7 uem.K.mole^{-1}.Oe^{-1}, soit $\mu_{eff}^{exp} = 9{,}3\,\mu_B$ voisin du moment magnétique effectif calculé ($\mu_{eff}^{calc} = 9{,}7\,\mu_B$ avec $J = 6$ et $g_J = 1{,}5$).

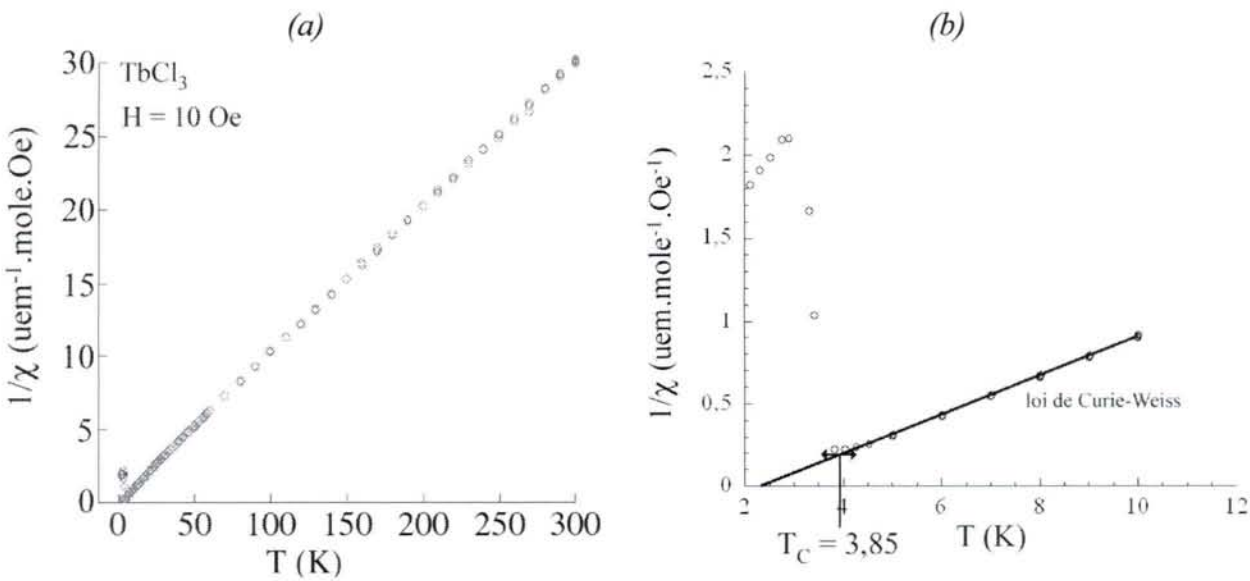


Figure V-7 : (a) Evolution de l'inverse de la susceptibilité entre 2 K et 300 K ; (b) Détermination de la température de Curie T_C = 3,85 ± 0,1 K à l'écart à la linéarité de χ (T).

Les courbes M = f(H) obtenues à T = 2 K et T = 300 K traduisent le passage de l'état paramagnétique à une organisation ferromagnétique des moments magnétiques dans $TbCl_3$ sous T_C (Figure V-8). L'aimantation à saturation atteinte à 2 K (voisine de 5 μ_B) reste toutefois largement inférieure à la valeur théorique attendue pour un ion libre ($g_J \times J\ \mu_B = 9\ \mu_B$). Cette différence peut être attribuée à l'influence du champ cristallin qui est plus marquée à basse température[147].

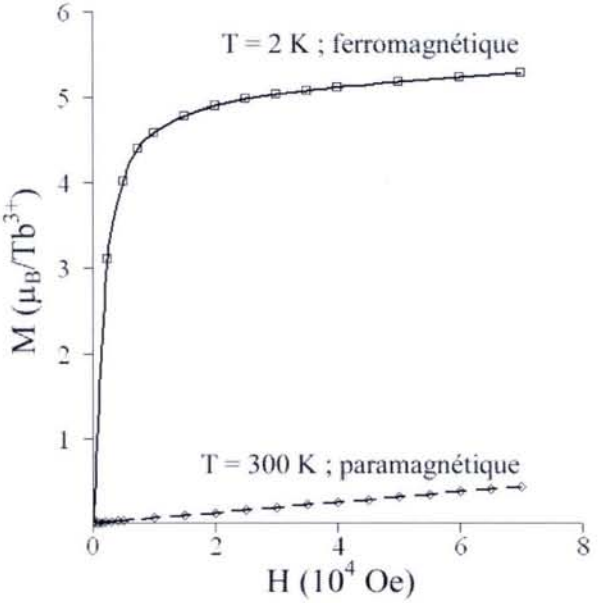


Figure V-8 : Aimantation de $TbCl_3$ en fonction du champ appliqué à 2 K et 300 K.

IV.4. Les chlorures de dysprosium $DyCl_3$ et d'holmium $HoCl_3$

La Figure V-9a présente le tracé de l'inverse de la susceptibilité magnétique de $DyCl_3$ en fonction de la température entre 2 K et 40 K pour un champ appliqué H = 10 Oe. Elle révèle l'absence de toute transition d'ordre magnétique et montre également qu'à basse température, un écart à la linéarité apparaît et peut être mis en relation avec l'effet du champ cristallin[132]. Cette déviation se retrouve également dans le cas des CIGs si bien que la modélisation selon une loi de Curie-Weiss a été restreinte à l'intervalle de température 40 K – 200 K (Figure V-9b).

La Figure V-10 présente une modélisation de l'inverse de la susceptibilité avec la température selon une loi de Curie-Weiss dans le cas du chlorure d'holmium $HoCl_3$.

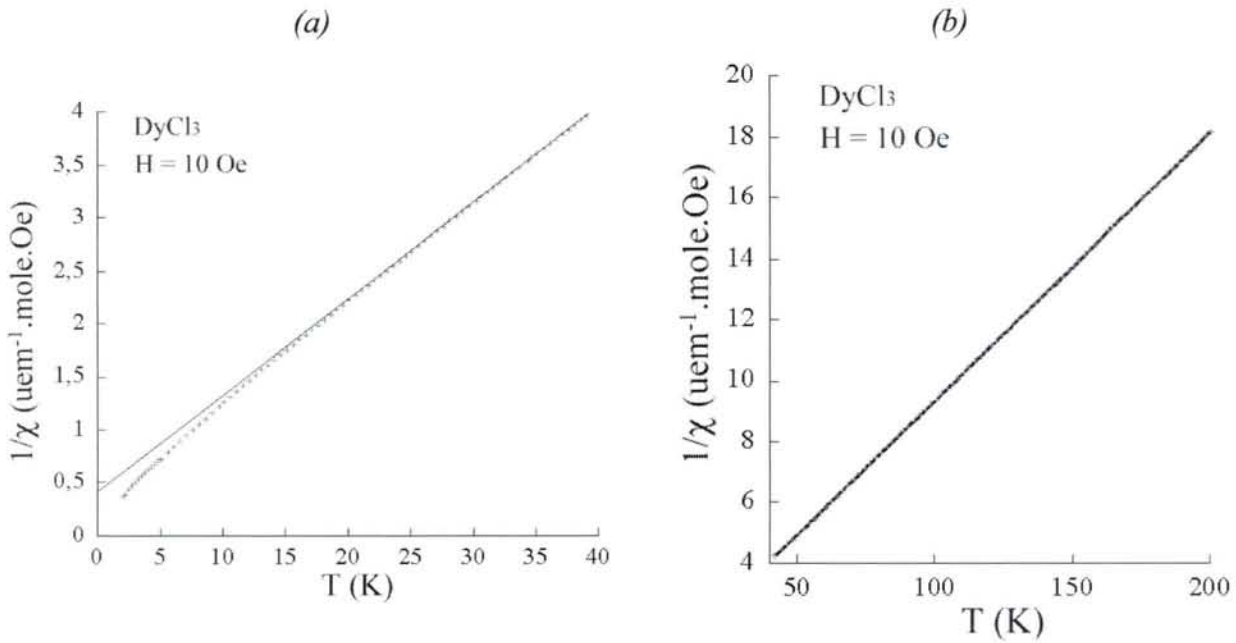


Figure V-9 : (a) $1/\chi$ en fonction de T pour $DyCl_3$ à T < 40 K ; (b) Modélisation selon une loi de Curie-Weiss entre 40 et 200 K.

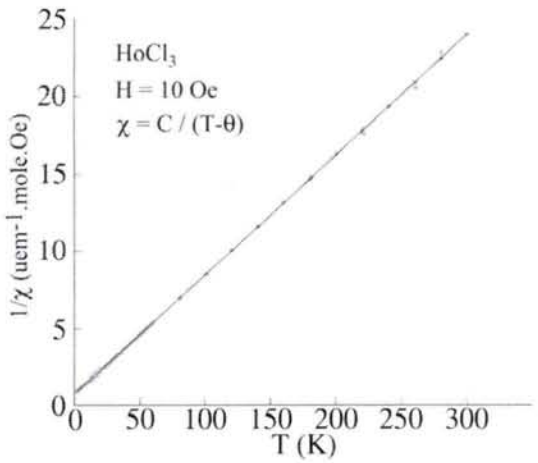


Figure V-10 : Inverse de la susceptibilité en fonction de T pour $HoCl_3$.

Les résultats obtenus pour les deux chlorures sont présentés Tableau V-5. Les valeurs de θ sont négatives et indiquent l'existence d'interactions antiferromagnétiques en accord avec les données de la littérature[140,142]. Les moments magnétiques effectifs calculés à partir de nos mesures sont en accord avec les valeurs théoriques.

$LnCl_3$	θ (K)	C_{exp} (emu.K.mole^{-1}.Oe^{-1})	μ_{eff}^{exp}	μ_{eff}^{calc}
$DyCl_3$	- 5,5	11,4	9,6	10,62
$HoCl_3$	- 7,5	13,0	10,2	10,6

Tableau V-5 : Grandeurs caractéristiques issues de l'étude magnétique de $DyCl_3$ (40 K – 200 K) et de $HoCl_3$ (2 K – 300 K).

V. Etude expérimentale des CIGs-$LnCl_3$

L'étude des propriétés magnétiques des composés ternaires graphite-$LnCl_3$-$AlCl_3$ (Ln= Sm, Gd, Tb) s'est avérée délicate. Les résultats obtenus pour les composés binaires $C_{17,3}DyCl_{3,7}$ et $C_{23,8}HoCl_{3,7}$ ont en revanche fait l'objet d'analyses approfondies.

V.1. Les composés graphite-$LnCl_3$-$AlCl_3$ (Ln = Sm, Gd, Tb)

Les composés $C_{15,4}Sm_{0,14}Al_{0,86}Cl_{3,\delta}$ n'ont pu être caractérisés du fait d'une grande instabilité des échantillons à l'air (quantité importante de chlorure d'aluminium co-inséré) et d'un signal magnétique de très faible intensité. La faible réponse magnétique sous champ de ces composés ternaires est due à la présence de Al^{3+} diamagnétique et de Sm^{3+} de faible moment magnétique effectif.

La Figure V-11 présente les courbes $1/\chi$ = f(T) et M = f(H) isothermes dans le cas du composé ternaire $C_{16,3}Gd_{0,78}Al_{0,22}Cl_{3,37}$. L'inverse de la susceptibilité est linéaire de 2 à 300 K et le calcul de la constante de Curie dans la zone de basse température 2 K à 50 K (Figure V-11a) aboutit à C_{exp} = 3,7 uem.K.mole^{-1}.Oe^{-1}, valeur très inférieure à celle théoriquement attendue (C_{calc} = 7,88 uem.K.mole^{-1}.Oe^{-1}). Par ailleurs, les courbes d'aimantation en fonction du champ H // c (Figure V-11b) sont typiques d'un composé paramagnétique et peuvent être modélisées selon une loi de Brillouin (J = 7/2 ; g_J = 2). La valeur à saturation (3,5 μ_B) est également très inférieure à celle attendue ($g_J \times J\ \mu_B = 7\ \mu_B$).

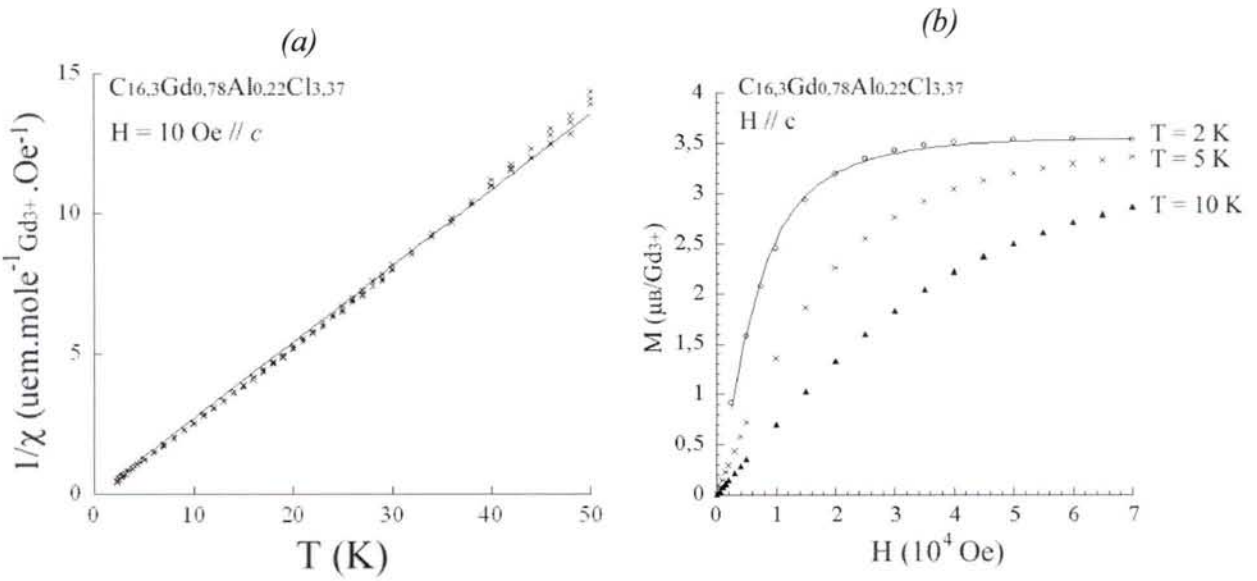


Figure V-11 : Mesures magnétiques réalisées sur le composé $C_{16,3}Gd_{0,78}Al_{0,21}Cl_{3,37}$ de deuxième stade en champ parallèle à c. (a) Inverse de la susceptibilité en fonction de la température sous H = 10 Oe. (b) Courbes M = f(H) à T = 2 K, 5 K et 10 K.

Les analyses, bien que non reproductibles, du composé ternaire $C_{17,7}Tb_{0,69}Al_{0,31}Cl_{3,21}$ de deuxième stade ont révélé un caractère paramagnétique pour ce CIG dans tout le domaine de température (Figure V-12). La mise en ordre ferromagnétique de $TbCl_3$ en-dessous de T_C = 3,85 K n'apparaît plus à l'état inséré. Ce résultat est en accord avec un abaissement de la valeur de T_C, conformément aux résultats classiquement observés pour les CIGs où l'intercalation induit généralement une diminution des températures de transition[15]. La constante de Curie expérimentale calculée à T < 300 K vaut C_{exp} = 4,7 uem.K/mole Tb^{3+}/Oe, et est très éloignée de la valeur attendue (C_{exp} = 11,7 uem.K/mole Tb^{3+}/Oe).

Les résultats des mesures magnétiques pour les composés de co-insertion (à base de $GdCl_3$ ou de $TbCl_3$) font apparaître de façon générale un rapport 1/2 entre grandeurs mesurées et théoriques.

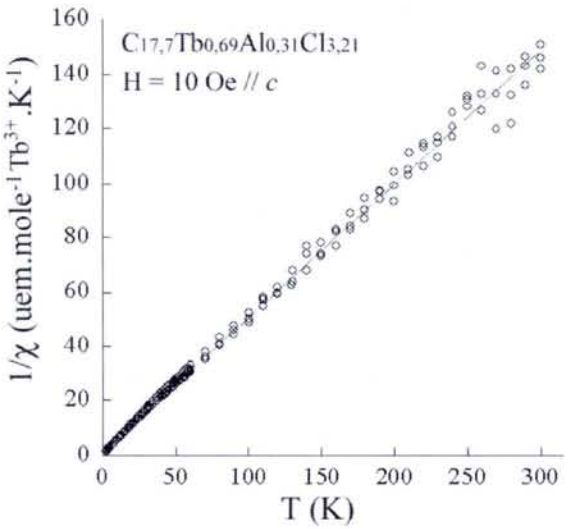


Figure V-12 : $1/\chi = f(H)$ dans le cas du composé $C_{16,2}Tb_{0,67}Al_{0,33}Cl_{3,76}$ de $2^{ème}$ stade.

V.2. Les CIGs-$DyCl_3$

V.2.1. Susceptibilité en fonction de la température

La Figure V-13 représente l'évolution de l'inverse de la susceptibilité en fonction de la température en champ parallèle ou perpendiculaire à *c*.

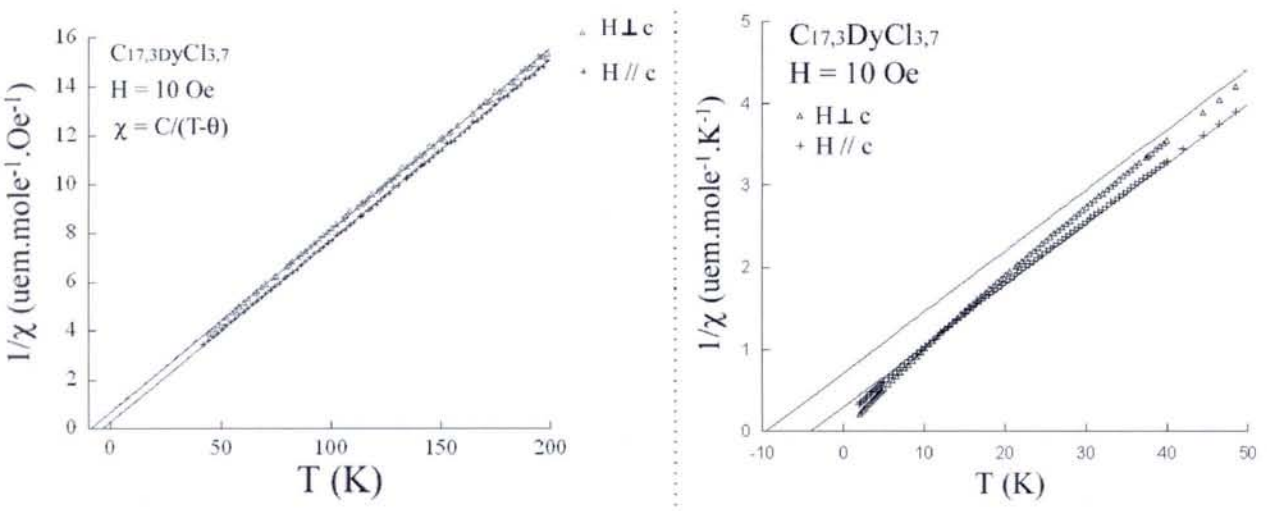


Figure V-13 : Inverse de la susceptibilité magnétique en fonction de la température de $C_{17,3}DyCl_{3,7}$. (a) 40 K < T < 200 K ; (b) 2 K < T < 50 K. Les traits continus représentent un ajustement par une loi de Curie-Weiss dans la gamme 40 K – 200 K.

Elle fait apparaître un caractère paramagnétique de Curie-Weiss dû aux ions Dy^{3+} dans la gamme 40 K – 200 K (Figure V-13a). On observe un écart à ce comportement dans la

S.C.D. - U.H.P. NANCY 1
BIBLIOTHÈQUE DES SCIENCES
Rue du Jardin Botanique - BP 11
54601 VILLERS-LES-NANCY Cedex

région basse température (Figure V-13b) qui a également été constaté dans le cas du chlorure libre.

Les températures de Curie-Weiss obtenues sont différentes selon la direction du champ ($\theta^{//c} = -4\,K$; $\theta^{\perp c} = -9{,}5\,K$) mais leur moyenne est proche de celle déterminée pour $DyCl_3$ libre (θ_{DyCl3} = - 5,5 K). Les valeurs négatives de θ traduisent le maintien des interactions antiferromagnétiques après intercalation. La valeur obtenue pour un champ appliqué perpendiculairement à c ($\theta^{\perp c} < \theta_{DyCl_3}$) montre que les interactions magnétiques sont plus fortes dans le plan *ab* que le long de l'axe *c*. Cette étude révèle le caractère anisotrope des interactions dans le CIG, qui peuvent être associées à la structure lamellaire du matériau. Cette anisotropie d'interactions est probablement déjà présente dans le chlorure $DyCl_3$[132].

La constante de Curie calculée est identique dans les deux directions et vaut C_{exp} = 13,5 uem.K.mole^{-1}.Oe^{-1}, conduisant à une valeur de $\mu_{eff}^{exp} = 10{,}4\mu_B$ voisine de la valeur théorique ($\mu_{eff}^{calc} = 10{,}62\mu_B$).

V.2.2. Aimantation en fonction du champ

V.2.2.a. Correction de champ démagnétisant

Du fait de l'anisotropie de forme des échantillons, une correction de champ démagnétisant doit être appliquée lorsque le champ H est appliqué parallèlement à l'axe *c* selon :

$$H = H_0 - 4\pi.D.M \qquad (40)$$

où M est l'aimantation par cm^3. Pour cela, il faut dans un premier temps estimer la densité (en g.cm^{-3}) du composé $C_{17,3}DyCl_{3,7}$ selon :

$$d = \frac{M}{N_A} \times \frac{1}{V} \qquad (45)$$

N_A est le nombre d'Avogadro, V le volume de la maille de CIG représentée sur la Figure III-23 contenant 2 plans de carbone et une couche insérée de $DyCl_3$. Ce dernier se calcule selon l'équation :

$$V = I_C \times a.b.\sin\gamma \qquad (46)$$

M est la masse molaire correspondante égale à 4850 g.mole^{-1}, le volume calculé est V = 3,09.10^{-24}cm^3, et la densité vaut d = 2,6 g.cm^{-3}.

Cette correction permet ensuite de calculer selon l'équation *(40)* le champ interne réellement subi par l'échantillon avec un facteur de forme D estimé à 0,9. L'effet de la correction de champ démagnétisant sur la courbe d'aimantation mesurée à 5 K reste faible et est illustré Figure V-14.

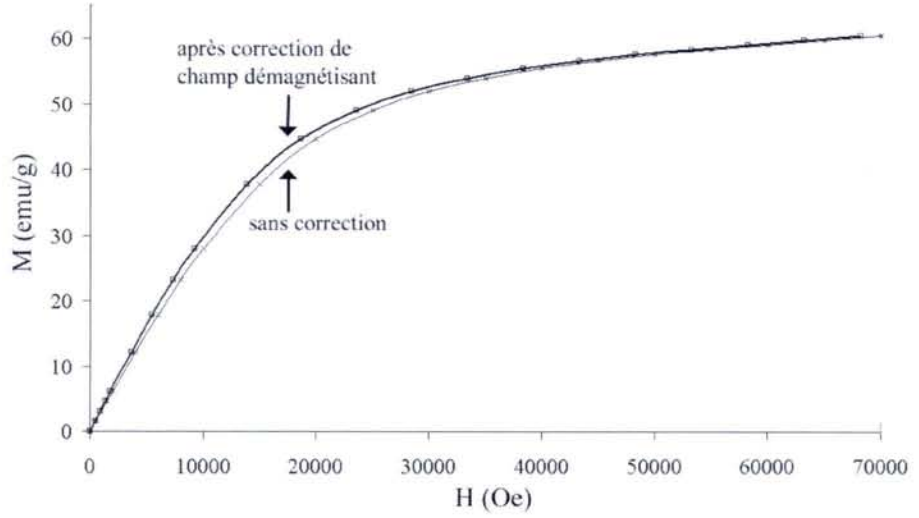


Figure V-14 : Effet de la correction de champ démagnétisant.

V.2.2.b. Courbes $M = f(H)$ de $DyCl_3$ libre et inséré

L'aimantation du chlorure de dysprosium à l'état libre et inséré en fonction du champ parallèle ou perpendiculaire à l'axe c du CIG (T = 5 K) après correction du champ démagnétisant est représentée à la Figure V-15. L'analyse des différentes courbes entraîne plusieurs commentaires :

- l'évolution de l'aimantation en fonction du champ pour le chlorure libre présente une courbure proche de celle observée pour le CIG correspondant;
- l'aimantation mesurée pour le chlorure inséré est supérieure à celle du chlorure libre quelle que soit la direction dans laquelle le champ est appliqué. Cette tendance a déjà été observée lors du calcul du moment effectif à partir des mesures de susceptibilité haute température (9,6 μ_B pour $DyCl_3$ libre ; 10,4 μ_B pour le CIG) ;
- l'aimantation constatée à champ fort pour H // c est supérieure à celle mesurée pour H $\perp$ c, mais reste néanmoins largement inférieure à celle attendue dans le cadre du modèle de l'ion libre (10 μ_B). Cet écart est attribué à l'effet du champ cristallin qui se manifeste de façon plus importante lorsque le champ H est appliqué perpendiculairement à l'axe c.

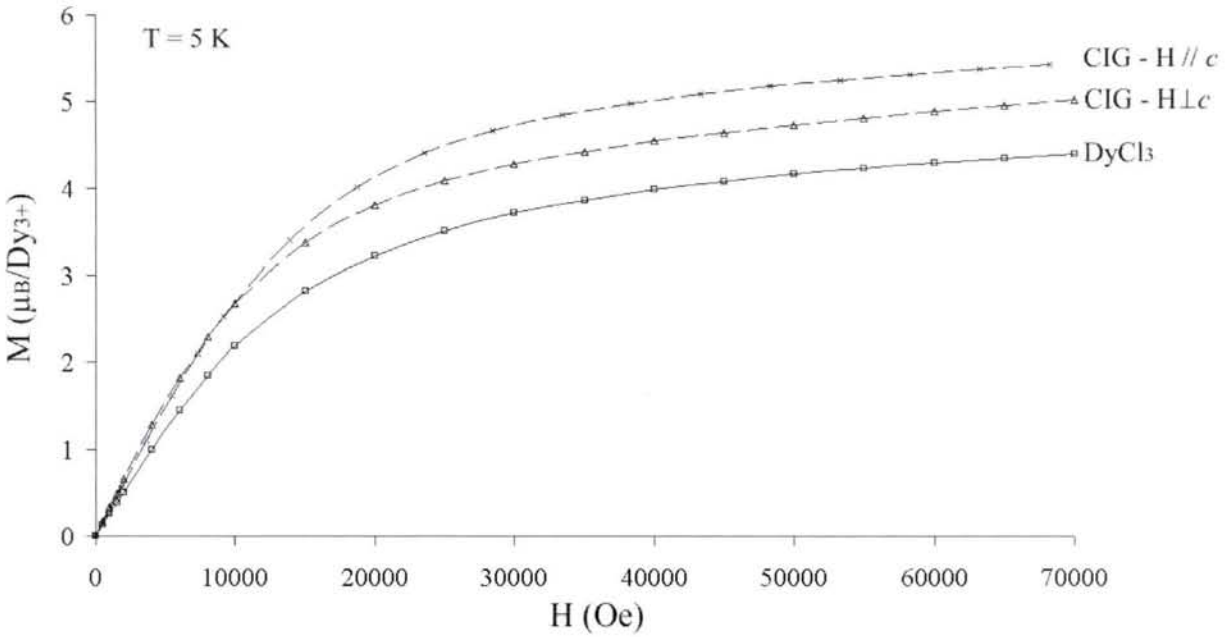


Figure V-15 : Aimantation en fonction du champ H (T = 5 K) pour $DyCl_3$ à l'état libre ou inséré. Une correction de champ démagnétisant a été appliquée aux mesures réalisées sur le CIG-$DyCl_3$ dans la direction H // c.

V.3. Les CIGs-$HoCl_3$

V.3.1. Susceptibilité en fonction de la température

L'évolution de l'inverse de la susceptibilité en fonction de la température (Figure V-16) est linéaire et montre que le chlorure d'holmium à l'état inséré reste paramagnétique de type Curie-Weiss ne présentant pas de transition d'ordre magnétique. Les valeurs obtenues ($\theta_P^{//} = -5{,}3$ K et $\theta_P^{\perp} = -3{,}2$ K) sont inférieures (en valeurs absolues) à celle évaluée pour le chlorure d'holmium libre (θ = -7,5 K) et révèlent une diminution des interactions antiferromagnétiques après intercalation. Le long de *c*, ce phénomène s'explique par l'augmentation de la distance entre plans d'ions magnétogènes. Dans le plan *ab*, la structure en îlots et le faible taux de compacité du CIG (voisin de 62 %) induisent une diminution de l'ordre dans le plan *ab* et donc une atténuation des interactions magnétiques.

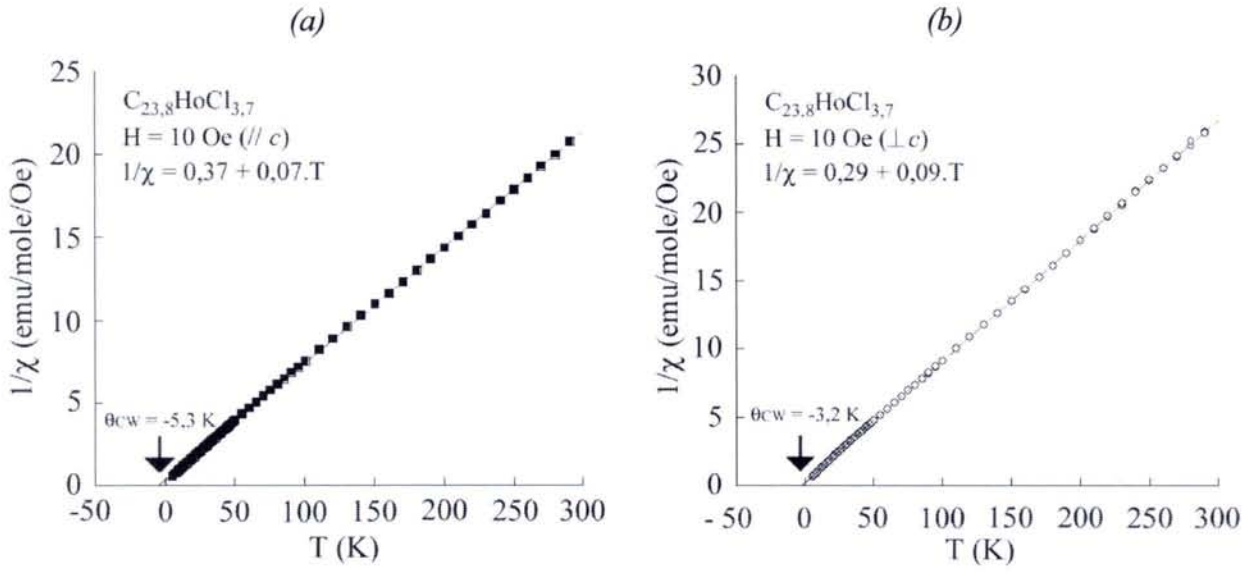


Figure V-16 : Mesures de susceptibilité en fonction de la température avec H = 10 Oe appliqué (a) parallèlement ou (b) perpendiculairement à l'axe c pour le composé $C_{23,8}HoCl_{3,7}$.

Les valeurs de moments magnétiques effectifs calculées en champ perpendiculaire ou parallèle à l'axe c ($\mu_{eff}^{\perp} = 9{,}5\mu_B$; $\mu_{eff}^{//} = 10{,}5\mu_B$) sont voisines du moment magnétique effectif de l'ion libre Ho^{3+} ($\mu_{eff}^{Ho^{3+}} = 10{,}6\mu_B$). Ce résultat montre, comme pour le composé binaire graphite-$DyCl_3$ précédent que la seule contribution magnétique est issue des ions Ho^{3+}.

V.3.2. Aimantation en fonction du champ

Une évaluation de la densité menée comme dans le cas du CIG-$DyCl_3$ aboutit à une valeur similaire (d = 2,6 g.cm^{-3}) et permet de calculer le champ interne réellement subi par l'échantillon. La Figure V-17 représente l'évolution de l'aimantation en fonction du champ à T = 5 K (pour H ⊥ c et H // c) après correction du champ démagnétisant.

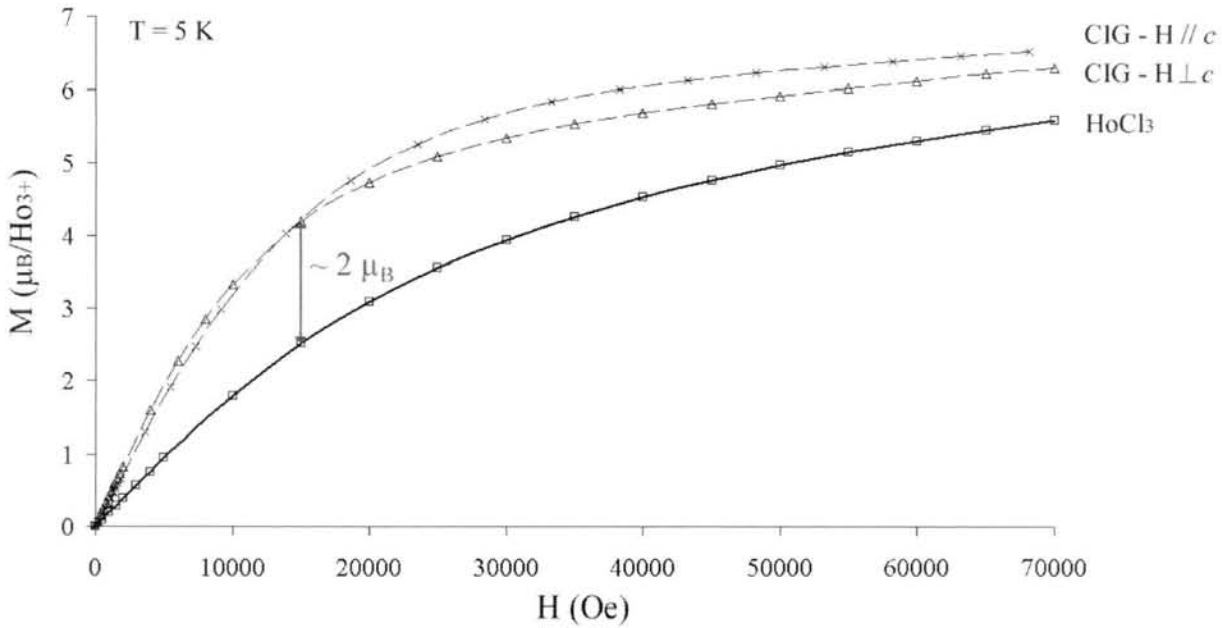


Figure V-17 : Aimantation en fonction du champ H (T = 5 K) pour $HoCl_3$ à l'état libre ou inséré. Pour le composé inséré, une correction de champ démagnétisant a été effectuée dans la direction H // c.

La comparaison des courbes d'aimantation du chlorure d'holmium à l'état libre ou inséré confirme que l'intercalation a pour effet d'atténuer les interactions de type antiferromagnétiques. L'étude comparée des courbes enregistrées pour le CIG en champ parallèle ou perpendiculaire s'avère délicate car les mesures présentées ont été réalisées sur deux échantillons distincts. Quelques commentaires peuvent néanmoins être émis.

Il apparaît que pour un champ de 15 kOe, la différence entre l'aimantation du composé inséré et du composé libre est plus importante dans le cas de l'holmium (Figure V-17) que dans le cas du dysprosium (Figure V-15). De façon générale, l'évolution de l'aimantation en fonction du champ pour $HoCl_3$ libre présente une courbure nettement différente de celle du CIG, contrairement au cas des composés à base de $DyCl_3$. Ces résultats peuvent être mis en relation avec la diminution des interactions antiferromagnétiques observée par mesures de susceptibilité (Figure V-10 et V-16). Cette différence de comportement entre les CIGs-$HoCl_3$ et les CIGs-$DyCl_3$ peut être corrélée à la différence de taux de remplissage du graphite (62 % pour $C_{23,8}HoCl_{3,7}$; 90 % pour $C_{17,3}DyCl_{3,7}$).

Comme pour les CIGs-$DyCl_3$ de deuxième stade, l'aimantation mesurée à champ fort ($6\ \mu_B < M_{max} < 7\ \mu_B$) sous T = 5 K est largement inférieure à celle attendue ($M_{sat} = g_J.J\ \mu_B$ = 10 μ_B / Ln^{3+}). Cette divergence de valeurs doit être mise en parallèle avec l'effet de

l'environnement cristallin sur le comportement des moments magnétiques des ions Ln^{3+} à basse température.

VI. Conclusions

La revue bibliographique relative aux trichlorures de lanthanoïdes $SmCl_3$, $GdCl_3$, $TbCl_3$, $DyCl_3$ et $HoCl_3$ a montré un manque de données magnétothermiques propres à ces chlorures libre.

L'étude des propriétés magnétiques des chlorures de lanthanoïdes a montré que les ions Ln^{3+} ne peuvent être décrits selon le modèle de l'ion libre du fait de l'influence du champ cristallin à basse température. Dans le cas particulier de Gd^{3+}, le modèle de l'ion libre peut être conservé.

Les analyses effectuées ont révélé plusieurs comportements distincts :
- le chlorure de samarium présente un comportement paramagnétique de type Van Vleck ;
- dans le cas du chlorure de gadolinium, nos travaux n'ont pas permis de mettre en évidence la mise en ordre ferromagnétique en-dessous de 2,2 K. $GdCl_3$ apparaît paramagnétique et la courbe $M = f(H)$ à T = 5 K peut être parfaitement modélisée selon une loi de Brillouin ;
- les mesures de susceptibilité en fonction de la température réalisées sur $TbCl_3$ sont en accord avec les données de la littérature. Elles font apparaître une mise en ordre ferromagnétique en dessous de $T_C = 3,85\ K \pm 0,1\ K$ conformément aux donnés de la littérature ;
- les chlorures d'holmium et de dysprosium peuvent être considérés comme des sels paramagnétiques obéissant à une loi de type Curie-Weiss. Les valeurs négatives de θ déterminées dans ce travail impliquent l'existence d'interactions d'échange antiferromagnétiques entre les moments magnétiques des ions Ho^{3+} ou Dy^{3+}. Dans ce dernier cas, on observe clairement une déviation à la loi de Curie-Weiss à basse température due à l'effet du champ cristallin.

La caractérisation des propriétés magnétiques des composés ternaires s'est avérée délicate du fait de l'instabilité des échantillons, ainsi que de la présence de chlorure d'aluminium diamagnétique co-inséré. Dans tous les cas, le calcul de la constante de Curie

aboutit à des valeurs inférieures à celles attendues. Cet écart entre expérience et calcul traduit un manque de matière magnétique par rapport à la composition attendue.

L'étude du composé $C_{17,3}DyCl_{3,7}$ a révélé l'absence de transition magnétique du CIG. De plus, nos travaux ont montré que les interactions antiferromagnétiques subsistent après intercalation. Le caractère anisotrope des interactions magnétiques a pu être mis en évidence pour le chlorure $DyCl_3$, où les interactions apparaissent plus marquées dans le plan *ab*.

Enfin, dans le cas du composé $C_{23,8}HoCl_{3,7}$, il apparaît que l'intercalation engendre une diminution des interactions antiferromagnétiques qui doit notamment être corrélée au faible taux de remplissage du CIG.

CONCLUSION GENERALE

Ce travail s'inscrit dans le cadre de l'activité du groupe « Matériaux à Squelette Carboné » du Laboratoire de Chimie du Solide Minéral (UHP – Nancy 1). Il concerne l'intercalation dans le graphite d'espèces intercalaires, l'un des thèmes nancéiens traditionnellement bien reconnu par la communauté scientifique internationale.

Le but principal de ce travail concerne l'étude de l'intercalation des chlorures de lanthanoïdes dans le graphite. Les matériaux ainsi obtenus constituent l'une des dernières familles de composés avec des accepteurs d'électrons assez peu étudiée jusqu'ici, contrairement aux composés du graphite avec les chlorures de métaux de transition qui ont fait l'objet de nombreux travaux.

Basée sur l'aptitude qu'ont les halogénures métalliques à former des hétérocomplexes très volatils par simple addition entre molécules de nature chimique différente, l'insertion des trichlorures de samarium, gadolinium, terbium, dysprosium et d'holmium a pu être obtenue grâce à la maîtrise de techniques expérimentales de synthèse propres au laboratoire. Celles-ci relèvent en fait du transport chimique du chlorure de lanthanoïde peu volatil par un réactif dimérisable qui dans la présente étude est le trichlorure d'aluminium $AlCl_3$.

Dans la quasi-totalité des cas, l'intercalation se limite à l'obtention de composés de deuxième stade, à l'exception des CIGs à base de $DyCl_3$, où pour des conditions particulières de réaction, les diverses caractérisations chimiques et structurales attestent de l'existence d'un composé de premier stade : ce résultat est inédit à ce jour.

Les compositions chimiques établies font nettement apparaître que l'agent de transport $AlCl_3$ se retrouve co-intercalé entre plans graphitiques lors du transport des trichlorures de Sm, Gd et Tb, conduisant ainsi à des composés ternaires graphite-$LnCl_3$-$AlCl_3$. Les composés graphite-$HoCl_3$ et graphite-$DyCl_3$ se révèlent quant à eux être de véritables composés binaires exempts de chlorure d'aluminium co-inséré.

Les excès de chlore constatés sont plus importants dans le cas des composés binaires que pour les ternaires de co-intercalation. Une distribution en îlots de la couche insérée, si elle nous permet de considérer sur les bordures l'existence de sites accepteurs du chlore en excès, conduit toutefois à des dimensions de domaines notablement plus faibles que celles généralement admises pour les composés graphite-chlorures de métaux.

D'un point de vue structural, nous avons établi que la séquence chlore-métal-chlore selon la direction perpendiculaire au plan de base, quand elle existe dans le réactif libre, est

conservée après intercalation (CIGs-$HoCl_3$ et CIGs-$DyCl_3$). Dans tous les autres cas où le chlorure libre n'adopte pas cette séquence tricouche, les modèles établis les plus performants obligent à considérer d'autres types d'empilements.

Les structures bidimensionnelles des différents chlorures de lanthanoïdes considérés montrent que ces derniers semblent s'insérer dans le graphite sans modification de leur structure propre dans le plan *ab*, à l'exception du trichlorure de terbium. Dans son état inséré, celui-ci adopte une structure nouvelle qu'il n'a pas été possible de mettre en liaison avec celles connues pour $TbCl_3$ à l'état libre.

Un travail conséquent de caractérisation magnétique des CIGs-$LnCl_3$ a été entrepris, motivé par le manque de données bibliographiques relatives aux trichlorures libres

Le chlorure de samarium $SmCl_3$ présente un comportement de type paramagnétique de Van Vleck. Le chlorure de gadolinium $GdCl_3$ a pu être décrit comme un paramagnétique selon une loi de Brillouin. Le chlorure de terbium $TbCl_3$ fait apparaître une mise en ordre ferromagnétique. Enfin, les chlorures $DyCl_3$ et $HoCl_3$ suivent une loi de type Curie-Weiss avec des valeurs de θ négatives, impliquant l'existence d'interactions d'échange de type antiferromagnétique.

La caractérisation magnétique des CIGs n'a pu être réalisée que dans le cadre des composés binaires $C_{23,8}HoCl_{3,7}$ et $C_{17,3}DyCl_{3,7}$. Elle a montré que les interactions antiferromagnétiques subsistent après intercalation. Leur amplitude est cependant atténuée dans le cas des CIGs de plus faible compacité (CIGs-$HoCl_3$). De plus, l'étude du CIG-$DyCl_3$ a révélé une anisotropie des interactions du chlorure de dysprosium.

La poursuite de l'étude présentée dans ce mémoire quant à son extension aux autres éléments de la série des lanthanoïdes peut être envisagée d'autant plus favorablement que la chimie de coordination à la base de l'intercalation par voie hétérocomplexe dans le graphite paraît illimitée en terme d'élaboration de composés nouveaux. D'autre part, l'analyse approfondie des propriétés de transport électriques ou thermiques et des propriétés magnétiques reste à développer afin d'identifier les corrélations structure-propriétés physiques. Enfin dans le domaine des applications potentielles, c'est l'obtention de nanoparticules métalliques Ln^0 incluses dans le matériau carboné qui concentre tous nos espoirs, notamment au niveau des propriétés catalytiques.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

1 Iijima S. Helical microtubules of graphitic carbon, Nature (London, United Kingdom) 354(6348) (1991) 56-8.

2 Setton R. The graphite intercalation compounds: their uses in industry and chemistry, Synth. Met. 23(1-4) (1988) 467-473 & 511-524.

3 Kalnin IL, Goldberg HA. Intercalation and electrical properties of graphite fibers, Synth. Met. 8(3-4) (1983) 277-289.

4 Guerard D. et Lagrange P. Méthode d'étude des réflexions hkl de monocristaux de grande taille à l'aide d'un diffractomètre à compteur, Carbon 22 (1984) 579.

5 Bernal JD. The structure of graphite, Proc Roy. Soc. (London) 106A (1924) 749-773.

6 Gasparoux H. Modification of magnetic properties of graphite by forming rhombohedral sequences, Carbon 5(5) (1967) 441-451.

7 Wilhelm H. Structure, texture et morphologie de graphites synthétiques en poudre. Etude de la conductivité électrique de mélanges comprimés MnO2-graphite, Thèse, Université Henri Poincaré, Nancy (1999).

8 Lipson H et Stokes AR. The structure of graphite, Proc Roy. Soc. (London) 181A (1942) 101-105.

9 Croft RC. New molecular compounds of the layer lattice type. I. New molecular compounds of graphite, Aus. J. Chem. 9 (1956) 184-193.

10 Herold A, Setton R, Platzer N. Les Carbones Ed. A. Pacault (Masson, Paris) Vol. II (1965) 462.

11 Legrand AP, Flandrois S. Chemical Physics of Intercalation, NATO ASI Series B 172 (1987) 517 pp.

12 Inagaki M. New Carbons - Control of Structure and Functions. Ed. Elsevier Science (New York, USA) (2000) 146.

13 Daumas N et Herold A. Relation between the elementary stage and the reaction mechanisms in graphite insertion compounds, C. R. Aca. Sc., Série C: Sc. Chim. 268 (1969) 373-375.

[14] Dresselhaus MS et Speck JS. Microscopic studies of intercalated graphite, NATO Adv. Stud. Inst. Ser., Ser. B Phys. 148 (Intercalation Layered Mater.) (1986) 213-228.

[15] Biensan P. Elaboration et étude du comportement magnétique de composés binaires et ternaires du graphite contenant le chlorure de chrome, Thèse, Université de Bordeaux I (1991).

[16] Herold A. Insertion compounds of graphite with bromine and the alkali metals, Bull. Soc. Chim. Fr. 187 (1955) 999-1012.

[17] Abe T, Mizutani Y, Shinoda N, Ihara E, Asano M, Harada T, Inaba M, Ogumi Z. Debye-Waller factors of $FeCl_3$- and ICl-graphite intercalation compounds, Carbon 33(12) (1995) 1789-1793.

[18] Eickhoff HP et Metz W. The formation of $CdCl_2$-graphite from melts with KCl: the equilibrium of nucleation, Carbon 25(5) (1987) 641-644.

[19] Schäfer H. Nachweis und Anwendung von Gaskomplexen beim Chemischen Transport, Z. Anorg. Allg. Chem. 403 (1974) 116-126.

[20] Dey AN et Sullivan BP. Electrochemical decomposition of propylene carbonate on graphite, J. Electrochem. Soc. 117(2) (1970) 222-224.

[21] Arakawa M et Yamaki J. The cathodic decomposition of propylene carbonate in lithium batteries, J. Electroana. Chem. Inter. Electrochem. 219(1-2) (1987) 273-280.

[22] Yazami R et Touzain P. A reversible graphite – lithium anode for batteries, J. Power Sources 9(3-4) (1983) 365-71.

[23] Fong R, Von Sacken U, Dahn JR. Studies of lithium intercalation into carbons using nonaqueous electrochemical cells, J. Electrochem. Soc. 137(7) (1990) 2009-2013.

[24] Ohzuku T, Iwakoshi Y, Sawai K. Formation of Li-GICs in non aqueous electrolytes and their application as a negative electrode for a lithium ion (shuttlecock) cell, J. Electro. Chem 140(9) (1993) 2490-2498.

[25] Billaud D, Henry FX, Willmann P. Electrochemical synthesis of binary graphite-lithium intercalation compounds, Mat. Res. Bull. 28(5) (1993) 477-483.

[26] Guerard D et Herold A. New method for the preparation of lithium insertion compounds in graphite, C. R. Aca. Sc., Série C: Sc. Chim. 275(11) (1972) 571-572.

[27] Semenenko KN, Avdeev VV, Mordkovich VZ. Intercalation of alkali metals in graphite under high pressure, Doklady Akademii Nauk SSSR 271 (1983) 1402-1405.

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

[29] Stumpp E, Schubert P, Ehrhardt C. Preparation of metal halide GICs by intercalate exchange, Synth. Met. 34 (1989) 73-78.

[30] Boeck A et Rudorff W. Graphite hexachloroplatinate(IV) and platinum(IV) chloride graphite. Conversion of a graphite salt into a metal chloride-graphite compound, Z. Anorg. Allgem. Chem. 392(3) (1972) 236-240.

[31] Rudorff W et Wageringel KD. The reaction of hydrogen tetrachloroaurate with graphite, Carbon '76, Int. Carbon Conf., Prepr., 2nd (1976) 147-149.

[32] Thiele H. The nature of processes in the swelling of graphite, Z. Anorg. Allg. Chem. 207 (1932) 340-352.

[33] Rudorff W et Schulz H. The intercalation of iron(III) chloride in the crystal lattice of graphite, Z. Anorg. Allgem. Chem. 245 (1940) 121-156.

[34] Rudorff W et Zeller R. Aluminum chloride graphite intercalation compounds, Z. Anorg. Allgem. Chem. 279 (1955) 182-193.

[35] Fischer W et Jubermann O. The thermal properties of the halides. XI. Phosphorus pentachloride and aluminum phosphorus chloride $AlPCl_8$, Z. Anorg. Allgem. Chem. 235 (1938) 337-351.

[36] Fischer W. Angew. Chem. 61 (1949) 336.

[37] Grothe H. The vapor pressure of aluminum chloride-containing melts, Z. Elektrochem. Angew. Phys. Chem. 54 (1950) 216-219.

[38] Novikov GI et Baev KA. Volatility of acido complex compounds in the $LnCl_3$-KCl systems, Zhurnal Neorganicheskoi Khimii 9(7) (1964) 1669-1675.

[39] Lascelles K et Schafer H. Chemical transport of solid chromium trichloride with gaseous dimeric aluminum chloride via the gas molecule $CrCl_3.3AlCl_3$, Z. Anorg. Allgem. Chem. 382(3) (1971) 249-256.

[40] Stumpp E. The intercalation of metal chlorides and bromides into graphite, Mat. Sci. Eng. 31 (1977) 53 -59.

[41] Stumpp E et Nietfeld G. Intercalation of lanthanide trichlorides in graphite, Z. Anorg. Allgem. Chem. 456 (1979) 261-268.

42 Wang ZC, Wang LS. Thermodynamic properties of the rare earth element vapor complexes $LnAl_3Cl_{12}$ from Ln = La to Ln = Lu, Inorg. Chem. 36(8) (1997) 1536-1540.

43 Pernot P. Elaboration et caractérisation de composés binaires et ternaires du graphite avec les chlorures métalliques : corrélations entre structures et propriétés physiques, Thèse, Université Henri Poincaré, Nancy (1989).

44 Vangelisti R, Lelaurain M, Batallan F. Phases and phase transformation in graphite-aluminum chloride compounds of 1st stage, Carbon 24(5) (1986) 654-656.

45 Polo V. Contribution à l'étude des composés d'insertion du graphite obtenus par action d'hétérocomplexes associant deux chlorures métalliques : cas des chloroaluminates de métaux de transition divalents, Thèse, Université Henri Poincaré, Nancy (1994).

46 Polo V et Vangelisti R. Intercalation into graphite of copper and palladium chloroaluminates: analogies and particularities, Ann. de Chimie (Paris) 19(4) (1994) 177-191.

47 Su M et Li G. Huaxue Tongbao 4 (1979) 34.

48 Zachariasen WH. The UCl_3 crystal structure, J. Chem. Phys. 16 (1948) 254.

49 Weigel F et Scherer V. Chemistry of promethium. III. Halides and oxyhalides of promethium, Radiochim. Acta 7(1) (1967) 40-46.

50 Gibson JA, Miller JF, Kennedy PS, Prengstorff GW. The properties of the rare earth metals and compounds, book compiled for the rare earth research group (1959).

51 Forrester JD, Zalkin A, Templeton DH, Wallmann JC. Crystal structure of terbium trichloride, Inorg. Chem. 3(2) (1964) 185-188.

52 Templeton DH et Carter GF. The crystal structure of yttrium chloride and similar compounds, J. Phys. Chem. 58 (1954) 940-944.

53 Vickery RC et Campbell NL. Rare earth graphite intercalates, J. Am. Chem. Soc. 79 (1957) 5897-5899.

54 Stumpp E et Ehrhardt C. Study of the co-intercalation of lanthanide chlorides and yttrium chloride into graphite, Mol. Cryst. Liq. Cryst. Sci. Tech. Section A 310 (1998) 75-80.

[55] Boolchand P, Lemon G, Bresser W, McDaniel D, Heinz RE, Eklund PC, Stumpp E, Nietfeld G. Europium-151 Mössbauer studies on graphite-europium trichloride, Mat. Res. Soc. Symp. Proceed. 20 (1983) 393-396.

[56] Boolchand P, Lemon G, Bresser W, McDaniel D, Heinz RE, Eklund PC, Stumpp E, Nietfeld G. Charge transfer in rare earth-trichloride graphite intercalation compounds, Sol. State Comm. 52(7) (1984) 675-679.

[57] Suzuki IS, Suzuki M, Burr CR, Hwang DM, Stumpp E. Structural and magnetic properties of stage-2 europium trichloride-graphite intercalation compound, Phys. Rev. B: Cond. Mat. Mater. Phys. 43(5) (1991) 4295-4301.

[58] Gonzalez RO, Aguilera MD, Cedeno I. Structural study of a novel graphite biintercalation compound, Mol. Cryst. Liq. Cryst. Sci. Tech. Section A 340 (2000) 295-299.

[59] Hou YL, Wei YD, Shi JX. Structure model and synthesis of $NdCl_3$-$FeCl_3$-graphite intercalation compounds, Sci. China, Series B: Chemistry 43(5) (2000) 547-554.

[60] Gonzalez O, Mago F, Gonzalez V, Cedeno I, Marcano L. Structural study of stage 2-$SmCl_3$ graphite intercalation compounds, Carbon'01, Lexington (KY-United States) July 14-19 (2001) 601-604.

[61] Gonzalez O, Mago F, Cedeno I, Gonzalez V, Marcano L. Structural study of stage-4 $SmCl_3$ graphite intercalation compound, ISIC'11, Moscow (Russia) May 27-31 (2001) 164.

[62] Gonzalez V, Gonzalez O, Millan C. Structural study of stage 3-$HoCl_3$ graphite intercalation compounds, Carbon'01, Lexington (KY-United States) July 14-19 (2001) 605-608.

[63] Shioyama H, Sanpanich A, Saman MBHM. Intercalation of $EuCl_3$ and $TbCl_3$ into graphite, Tanso 197 (2001) 92-95.

[64] Shioyama H, Saman MBHM, Sanpanich A. Novel approaches for controlling stage structure of metal chloride-graphite intercalation compounds, J. Mater. Res. 17(12) (2002) 3190-3192.

[65] Gunsilius H, Borrmann H, Simon A, Urland W. Polymorphism of terbium trichloride, Z. Naturforschung, B : Chem. Sci. 43(8) (1988) 1023-8.

[66] Morrison HG, Assefa Z, Haire RG, Peterson JR. Raman and X-ray diffraction studies of $TbCl_3$: phase characterization and temperature relationship, J. Alloys Comp. 303-304 (2000) 440-444.

[67] Murasik A, Fischer P, Furrer A, Szczepaniak W. Magnetic properties of terbium trichloride determined by neutron scattering. J. Less-Common Metals 111 (1985) 177-184.

[68] Kremer R, Gmelin E, Simon A. Thermal and magnetic properties of $TbCl_3$, J. Magn. Magn. Mater. 69 (1987) 53-60.

[69] Ying L, Wang LS, Wang YH. A safe and brief way for preparing anhydrous $LnCl_3$ (Ln = Sc, Y, La to Lu), Rare Metals (Beijing) 19(2) (2000) 157-161.

[70] Recour Q. Synthèse de trichlorures de lanthanoïdes et d'yttrium anhydres à partir des oxydes correspondants ($GdCl_3$, $DyCl_3$, $YbCl_3$, YCl_3), rapport de stage de licence (2005).

[71] Dzurus ML, Hennig GR. Graphite compounds, J. Am. Chem. Soc. 79 (1957) 1051-1054.

[72] Rudorff W, Stumpp E, Spriessler W, Siecke FW. Reactions of graphite with metal chlorides, Angew. Chem. 75 (1963) 130-6.

[73] Stumpp E, Werner F. Graphite intercalation compounds with chlorides of manganese, nickel, and zinc, Carbon 4(4) (1966) 538.

[74] Hooley JG. Isotherms of metal chloride vapors on graphite. Carbon 11(3) (1973) 225-236.

[75] Flandrois S, Masson JM, Rouillon JC, Gaultier J, Hauw C. Intercalation compounds of graphite with nickel chloride: synthesis, structure and mechanism of intercalation, Synth. Met. 3(1-2) (1981) 1-13.

[76] Hun B, Flandrois S. Magnetic properties of graphite-cobalt dichloride first-stage intercalation compounds. J. Chim. Phys. 81(11-12) (1984) 869-71.

[77] Wang ZC, Sun YH, Guo L. A comparative study for stepwise chlorination-chemical vapor transport characteristics of pure rare earth oxides from Sc_2O_3 to Lu_2O_3 mediated by the vapor complexes $LnAl_nCl_{3n+3}$, J. Alloys Compd. 287(1-2) (1999) 109-113.

[78] Sun YH, Zhang LQ, Wang ZC, Guo L. A comparative study of mutual separation characteristics for binary mixed oxides Y_2O_3-Ln_2O_3 (Ln = Sc, La, Nd and Sm) using stepwise chlorination-CVT reaction mediated by vapor complexes $LnAl_nCl_{3n+3}$. J. Alloys Compd. 306(1-2) (2000) 146-150.

[79] Caussin P, Nusinovici J, Beard DW. Using digitized x-ray powder diffraction scans as input for a new PC-AT Search/Match program, *Adv.X-Rays Analy.* 31 (1988) 423-430.

[80] Yvon K, Jeitschko W, Parthe E. LAZY PULVERIX, a computer program for calculating x-ray and neutron diffraction powder patterns, J. Applied Crystallography 10(1) (1977) 73-74.

[81] Busing WR, Martin KO, Levy MA. Programme DISBUS-ORFLS, Oak Ridge Nat. Lab. Rept. ORNLTM 305 (1962).

[82] Sasa T, Takahashi Y, Mukaibo T. Crystal structure of graphite bromine lamellar compounds, Carbon 9(4) (1971) 407-416.

[83] Leung SY, Dresselhaus MS, Underhill C, Krapchev T, Dresselhaus G, Wuensch BJ. Structural studies of graphite intercalation compounds using (00l) x-ray diffraction, Phys. Rev. B: Cond. Matt. Mat. Phys. 24(6) (1981) 3505-3518.

[84] Ehrich J, Metz W. A new correction factor for x-ray intensities in structural investigations of graphite intercalation compounds. Synth. Met. 34(1-3) (1989) 285-290.

[85] Claudel C. Le trichlorure d'aluminium et ses composés d'insertion avec le graphite (phase haute température, agent de transport chimique, produit d'inclusion), rapport de stage de DEA (1993) 17-18.

[86] Papatheodorou GN, Kucera GH. Vapor Complexes of Samarium (III) and Samarium (II) Chlorides with Aluminum (III) Chloride, Inorg. Chem. 18(2) (1979) 385-389.

[87] Guinier A. Théories et techniques de la radiocristallographie. 2nd Ed. Paris Dunod: Paris, France. 1956: 498

[88] Nadi N, Vangelisti R, Herold A. Chemical and structural properties of graphite-$GaCl_3$ compounds, Synthetic Metals 7(1-2) (1983) 125-132.

[89] MacGillavry CH et Rieck GD. International Tables for X-ray Crystallography (Vol. III: Physical and chemical tables), The Kynoch Press Edition, Birmingham (England) (1962).

[90] Gaultier J, Hauw C, Masson JM, Rouillon JC, Flandrois S. Crystal structure of insertion compounds of graphite with nickel chloride, C. R. Acad. Sc. Série C : Sc. Chim. 289(2) (1979) 45-47.

91 Wang LS, Gao RJ, Su Y, Wang ZC. Formation thermodynamics of the rare earth vapour complexes $DyAl_3Cl_{12}$ and $DyAl_2Cl_9$, J. Chem. Thermodyn. 28 (1996) 1093-1102.

92 Wang LS et Wang YH. Linear analysis on the stability of lanthanide vapor complexes $LnAl_3Cl_{12}$ (Ln = La to Lu), Rare Metals (Beijing, China) 22(1) (2003) 78-80.

93 Vangelisti R, Perignon A, Pernot P. Biintercalation into graphite: two structural arrangements for gold trichloride, Eur. J. Solid State Inorg. Chem. 25 (5-6) (1989) 483-493.

94 Herran J, Flandrois S, Hauw C. Intercalation of graphite with rhenium chloride: synthesis, structure and electrochemical behavior, Synth. Met. 12(1-2) (1985) 493-498.

95 Steidl G, Baechmann K, Dienstbach F. Radiochemical investigation of thulium chloride-aluminum chloride and gadolinium chloride-aluminum chloride vapor complexes, J. of Phys. Chem. 87(24) (1983) 5010-5015.

96 Peterson EJ, Caird JA, Hessler JP, Hoekstra HR, Williams CW. A radioisotope labeling technique for vapor density measurements of volatile inorganic species, J. Phys. Chem. 83(19) (1979) 2458-62.

97 You XZ. Structure and properties of coordination compounds, Science Press (Beijing) (1982) 574.

98 Sinha HP. Gadolinium break, tetrad and double-double effects were here, what next? J. Helv. Chim. Acta 58(7) (1975) 1978.

99 Poluektov NS, Meshkova SB, Kononenko LI, Danilkovich MM, Topilova ZM. Properties of lanthanide compounds and the "side-turned W" hypothesis. Doklady Akademii Nauk SSSR 278(6) (1984) 1382-1385.

100 Pietronero L, Straessler S. Bond-length change as tool to determine charge transfer and electron-phonon coupling in graphite intercalation compounds, Phys. Rev. Letters 47(8) (1981) 593-596.

101 Wertheim GK et Van Attekum PMTM. Acceptor site in metal halide intercalated graphite, Solid State Comm. 33 (1980) 809-811.

102 Wertheim GK. Island formation in metal halide intercalation compounds, Solid State Comm. 38 (1981) 633-635.

[103] Flandrois S, Hewat AW, Hauw C, Bragg RH. Neutron diffraction and small-angle scattering studies of graphite-nickel chloride intercalation compounds, Synth. Met. 7(3-4) (1983) 305-312.

[104] Chan CT, Kamitakahara WA, Ho KM, Eklund PC. Charge-transfer effects in graphite intercalates: *ab initio* calculations and neutron-diffraction experiment, Phys. Rev. Letters 58(15) (1987) 1528-1531.

[105] Hooley JG, Bartlett MW, Liengme BV, Sams JR. Mössbauer study of graphite iron chloride compounds, Carbon 6(5) (1968) 681-685

[106] Ohhashi K, Tsujikawa I. Magnetic properties of $FeCl_3$-graphite compounds. I. Mössbauer studies, J. Phys. Soc. Japan 36(2) (1974) 422-430.

[107] Caswell N, Solin SA. Vibrational excitations of pure ferric chloride and graphite intercalated with ferric chloride, Solid State Commun. 27(10) (1978) 961-967.

[108] Ketelaar JAA, MacGillavry CH, Renes PA. The crystal structure of $AlCl_3$, Recl. trav. chim. Pays-Bas Belg. 66 (1947) 501-512.

[109] Nagai K, Kurata H, Isoda S, Kobayashi T. Electron diffraction studies of stage-2 aluminum chloride-graphite intercalation compound ($AlCl_3$-GIC), Synth. Met. 45(1) (1991) 27-34.

[110] Behrens P, Wiegand U, Metz W. In-plane structures of aluminum chloride intercalated in graphite, Ext Abstr. Carbon 86 (1986) 502-504.

[111] Lenz W. Note on the explanation of magnetic phenomena in solid bodies, Z. Physik 21 (1920) 613-615.

[112] Ising E. The theory of ferromagnetism, Z. Physik 31 (1925) 253-258.

[113] Onsager L. Crystal statistics. I. A two-dimensional model with an order-disorder transition, Phys. Rev. 65 (1944) 117-149.

[114] Kosterlitz JM, Thouless DJ. Long-range order and metastability in two-dimensional solids and superfluids, J. Phys. C: Solid State Phys. 5(11) (1972) 124-126.

[115] Kosterlitz JM et Thouless DJ. Ordering, metastability, and phase transitions in two-dimensional systems, J. Phys. C: Solid State Phys. 6(7) (1973) 1181-1203.

[116] Kosterlitz JM, Thouless DJ. Two-dimensional physics, Progress in Low Temp. Phys. 7(B) (1978) 371-433.

[117] Dresselhaus G, Dresselhaus MS, Nicholls JT. Quasi-two-dimensional phase transitions in graphite intercalation compounds, Springer Proceedings in Physics 27(Competing Interact. Microstruct.) (1988) 146-157.

[118] Sugihara K, Yeh NC, Dresselhaus MS, Dresselhaus G. Transport properties of $CoCl_2$-graphite intercalation compounds, Phys. Rev. B: Cond. Matt. Mat. Phys. 39(7) (1989) 4577-4587.

[119] Nicholls JT, Speck JS, Dresselhaus G. Magnetic and structural properties of stage-1 $NiCl_2$-GICs, Phys. Rev. B: Condensed Matter and Materials Physics 39(14) (1989) 10047-10055.

[120] Nicholls JT, Dresselhaus G. Magnetic properties of stage-1 nickel dichloride-graphite intercalation compounds, Synth. Met. 34(1-3) (1990) 519-524.

[121] Flandrois S, Amiell J, Agricole B, Stumpp E, Ehrhardt C, Schubert P. Magnetic properties of first-stage nickel chloride graphite intercalation compounds, Synth. Met. 34(1-3) (1990) 531-536.

[122] Nicholls JT, Dresselhaus G. Magnetic properties of stage-1 nickel dichloride-graphite intercalation compounds, Synth. Met. 34(1-3) (1990) 519-524.

[123] Chen ST, Szeto KY, Elahy M, Dresselhaus G. Magnetic phase transitions in cobalt dichloride-graphite intercalation compounds, J. Chim. Phys. Physico-Chimie Biologique 81(11-12) (1984) 863-867.

[124] Rogerie J, Simon C, Rosenman I, Vettier C, Godfrin H, Schweizer J, Vangelisti R, Pernot P, Perignon A. Magnetism of cobalt dichloride intercalated in graphite studied by elastic and inelastic neutron scattering, Synth. Met. 34(1-3) (1990) 513-518.

[125] Karimov Yu S. Transition of a two-dimensional paramagnetic into a magnetoordered state, PZETF 15(6) (1972) 332-336.

[126] Wiesler DG, Suzuki M, Zabel H. Ordering in quasi-two-dimensional planar ferromagnets: a neutron scattering study of graphite intercalation compounds. Phys. Rev. B: Cond. Matt. Mat. Phys. 36(13) (1987) 7051-7062.

[127] Emery N, Herold C, d'Astuto M, Garcia V, Bellin Ch, Mareche JF, Lagrange P, Loupias G. Superconductivity of Bulk CaC_6, Phys. Rev. Letters 95(8) (2005) 087003/1-087003/4.

[128] Hutchison CA Jr et Wong E. Paramagnetic resonance in rare earth trichlorides, J. Chem. Phys 29 (1958) 754-60.

[129] Carlson E et Dieke GH. Fluorescence spectrum and low levels of neodymium chloride, J. Chem. Phys. 29 (1958) 229-230.

[130] Eisenstein JC, Hudson RP, Magnum BW. Low temperature magnetic transitions in some rare-earth trichlorides, Phys. Rev. A 137 (1965) 1886.

[131] Colwell JH, Magnum BW, Utton DB. Low temperature magnetic properties of some hexagonal rare-earth trihalides, Phys. Rev. 181(2) (1969) 842.

[132] Taneja SP. Magnetic properties of $DyCl_3$ and $HoCl_3$ single crystals, J. Phys. Soc. Japan 28(5) (1970) 1167-1170.

[133] Magno MS et Dieke GH. Absorption and fluorescence spectra of hexagonal $SmCl_3$ and their Zeeman Effects, J. Chem. Phys. 17(10) (1962) 2354-2363.

[134] Marsh JM. Magnetic phases in rare earth chlorides, Phys. Letters 20(4) (1966) 355-356.

[135] Van Vleck JH. Susceptibilities of the samarium and europium ions, Inst. Intern. Phys. Solvay, Le Magnetisme 6ème Conseil Phys. (1932) 55-64.

[136] Van Vleck JH. Quantum mechanics the key to understanding magnetism, Physics (1977) 353-369.

[137] Wachter P. Valence fluctuations in mixed valence compounds with Th_3P_4 structure, Phys. Lett. A 58A(7) (1976) 484-486.

[138] Wachter P. Magnetic susceptibility and valence fluctuations in Sm_3S_4, Phys. Lett. 58A(7) (1976) 484-486.

[139] Suzuki IS, Morillo J, Burr CR, Suzuki M. Physical properties of rare-earth metal-ion vermiculite intercalation compounds, Phys. Rev. B: Cond. Mat. Mater. Phys. 43(5) (1991) 4295-4301.

[140] Garton G, Hutchings MT, Shore R, Wolf WP. Paramagnetic resonance of rare-earth ions in YCl_3 and $LuCl_3$, J. Chem. Phys. 41(7) (1964) 1970-1974.

[141] Kotzler J et Scheite W. Critical exponents of $GdCl_3$, a ferromagnet with long-range interactions, Sol. State Comm. 12 (1973) 643.

[142] Hellwege KH, Koetzler J, Weber G. Differential magnetic susceptibility of holmium trichloride, holmium(yttrium) trichloride, and holmium(lanthanum) trichloride at liquid-helium temperatures, Z. Phys. 217(4) (1968) 373-385.

[143] Kittel C. Physique de l'état solide, Ed. Dunod Université (Paris) (1983) 442.

[144] El Hafidi M. Contribution à l'étude du magnétisme de basse dimensionnalité. Exemple de composés binaires et ternaires obtenus par intercalation dans le graphite, Thèse, Université Hassan II - Mohammedia, Casablanca (1993).

S.C.D. - U.H.P. NANCY 1
BIBLIOTHÈQUE DES SCIENCES
Rue du Jardin Botanique - BP 11
54601 VILLERS-LES-NANCY Cedex

145 Chouteau G et Briggs A. Low temperature magnetization of graphite in magnetic fields up to 150 kG, Sol. State Comm. 21(8) (1977) 785-787.

146 Mulay LN. Magnetic susceptibility, Ed. Interscience (New York) (1966) 306-307.

147 Du Trémolet de Lacheisserie E. Magnétisme (Tome 1), Ed. EDP Sciences (Grenoble) (2000).

ANNEXES

Annexe 1 : Tableau d'indexation du diffractogramme X hk0 du composé $C_{17,3}DyCl_{3,7}$ sur la base d'une maille oblique (a = 14,86 Å ; b = 17,46 Å ; γ = 66,3°) déterminée par diffraction des électrons

Pic n°	θ_{exp} (°)	d_{exp} (Å)	θ_{calc} (°)	d_{calc} (Å)	[hk0]
1	2,4	8,54	2,3	8,73	[020]
2	2,8	7,23	2,8	7,35	[120]
3	3,0	6,78	3,0	6,80	[200]
4	3,4	5,93	3,5	5,82	[030]
5	4,1	4,95	3,8	5,35	[130]
6	4,3	4,76	4,5	4,54	[300]
7	4,6	4,42	4,6	4,42	[230]
8	5,2	3,93	5,1	4,02	[320]
9	5,7	3,60	5,7	3,58	[330]
10	5,8	3,50	5,8	3,49	[050]
11	6,0	3,39	6,0	3,38	[150]
12	6,2	3,30	6,1	3,34	[410]
13	6,9	2,95	6,9	2,94	[430]
14	7,2	2,85	7,2	2,85	[160]
15	7,7	2,65	7,6	2,68	[260]
16	8,5	2,41	8,4	2,44	[450]
17	8,8	2,31	8,8	2,31	[540]
18	9,0	2,27	9,0	2,27	[600]
19	9,3	2,21	9,2	2,21	[460]
20	9,6	2,14	9,5	2,15	[550]
21	9,8	2,08	9,8	2,08	[280]
22	10,2	2,00	10,2	2,01	[470]
23	10,4	1,97	10,4	1,97	[380]
24	11,0	1,86	11,0	1,87	[290]
25	11,1	1,85	11,1	1,84	[730]
26	11,5	1,78	11,5	1,78	[740]

Tableau A-1 : Indexation du diffractogramme du CIG-$DyCl_3$ de 2ème stade.

Annexe 2 : Tableaux d'indexation des diffractogrammes X 00l des composés ternaires graphite-$LnCl_3$-$AlCl_3$ (avec Ln = Sm, Gd, Tb) de stade 2.

Samarium (Sm)

hkl	θ (°)	d_{00l} (Å)	I_C (Å)	FWHM (°)	L_C (Å)
001	1,56	13,04	13,04	0,20	204
002	3,18	6,40	12,81	0,12	339
100	3,18	6,39	-	-	-
003	4,74	4,30	12,89	0,38	108
110	5,51	3,69	-	-	-
004	6,33	3,22	12,87	0,34	121
200	6,37	3,20	-	-	-
005	7,84	2,60	13,00	0,12	342
210	8,44	2,42	-	-	-
006	9,58	2,13	12,79	0,12	344
300	9,58	2,13	-	-	-
007	11,07	1,85	12,93	0,14	296
220	11,08	1,85	-	-	-
310	11,55	1,77	-	-	-
008	12,71	1,61	12,90	0,12	347
400	12,83	1,60	-	-	-
009	13,99	1,47	13,20	0,10	-
410	14,73	1,40	-	-	-
0010	15,84	1,30	12,99	0,10	-
0011	17,55	1,18	12,93	0,08	-
0012	19,25	1,08	12,91	0,16	269

Tableau A-2 : Indexation du diffractogramme X 00l du CIG-$SmCl_3$-$AlCl_3$ de 2ème stade. Les réflexions [hk0] sont celles de $SmCl_3$ libre (fiche ASTM 12-0789).

Gadolinium (Gd)

00l	θ (°)	d_{00l} (Å)	I_C (Å)	FWHM (°)	L_C (Å)
1	1,52	13,44	13,44	0,16	254
2	3,06	6,64	13,28	0,18	226
3	4,59	4,43	13,29	0,18	227
4	6,11	3,33	13,32	0,36	114
5	7,69	2,65	13,25	0,26	158
6	9,33	2,19	13,14	0,20	206
7	10,68	1,92	13,44	0,12	345
8	12,39	1,65	13,20	0,20	208

Tableau A-3 : Indexation du diffractogramme X 00l du CIG-$GdCl_3$-$AlCl_3$ de 2ème stade.

Terbium (Tb)

00l	θ (°)	d_{00l} (Å)	I_C (Å)	FWHM (°)	L_C (Å)
1	1,54	13,22	13,22	0,16	229
2	3,10	6,57	13,14	0,18	226
3	4,72	4,31	12,94	0,28	146
4	6,30	3,23	12,93	0,22	186
5	7,73	2,64	13,19	0,16	232
6	9,31	2,19	13,16	0,12	-
7	11,10	1,84	12,89	0,18	230
8	12,68	1,62	12,93	0,30	139
9	14,03	1,46	13,17	0,12	-
10	15,57	1,32	13,22	0,20	211
11	17,60	1,17	12,90	0,16	267
12	19,18	1,08	12,96	0,38	113

Tableau A-4 : Indexation du diffractogramme X 00l du CIG-$TbCl_3$-$AlCl_3$ de 2ème stade.

Annexe 3 : Diffractogrammes X 00l des CIGs-$LnCl_3$-$AlCl_3$ de stade 3 et tableaux d'indexation (Ln = Sm, Gd)

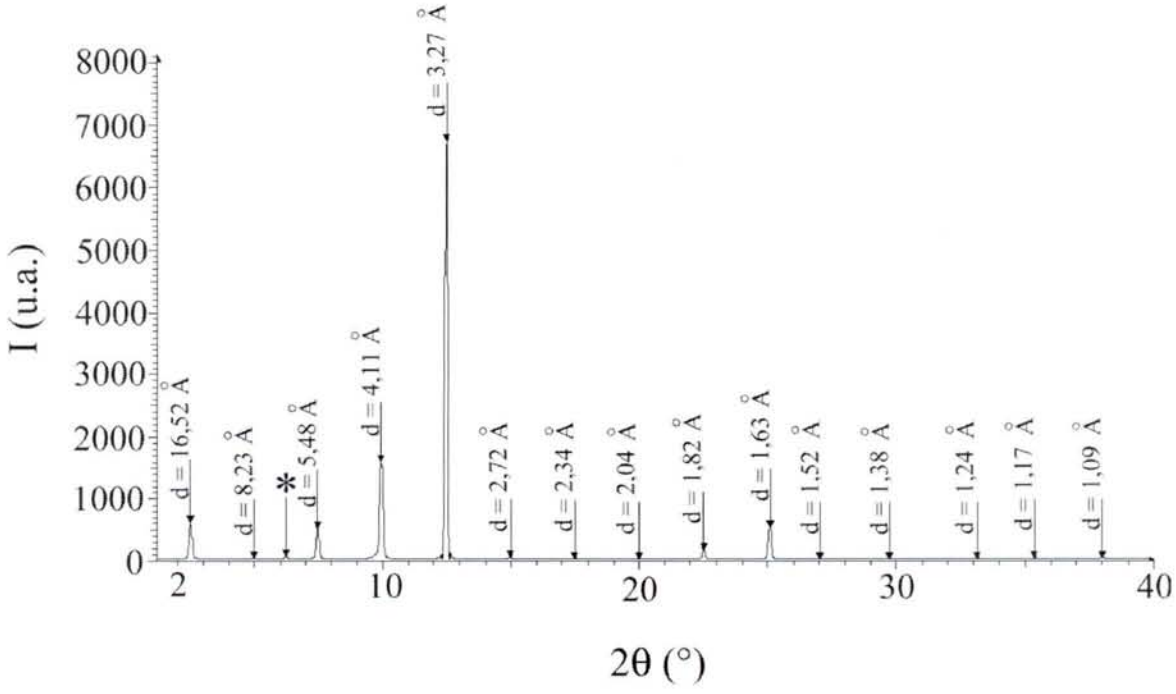


*Figure A-1 : Diffractogramme X 00l du CIG-$SmCl_3$-$AlCl_3$ de 3ème stade. Le symbole * marque une réflexion 00l d'un CIG de stade 4.*

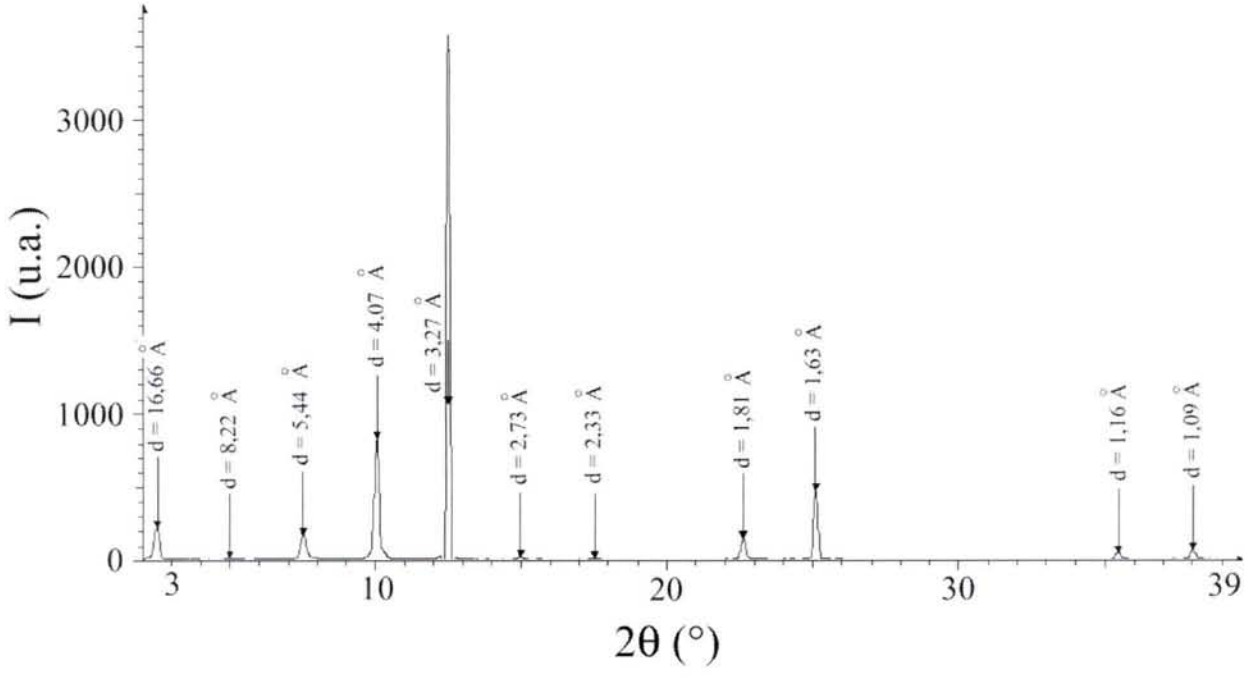


Figure A-2 : Diffractogramme X 00l du CIG-$GdCl_3$-$AlCl_3$ de 3ème stade.

00l	θ (°)	d_{00l} (Å)	I_C (Å)	FWHM (°)	L_C (Å)
1	1,23	16,52	16,52	0,14	204
2	2,47	8,23	16,47	0,12	339
4	3,71	5,48	16,43	0,14	108
5	4,95	4,11	16,43	0,14	121
6	6,22	3,27	16,36	0,12	342
7	7,48	2,72	16,35	0,12	344
8	8,74	2,33	16,34	0,14	296
9	10,00	2,04	16,34	0,14	347
10	11,26	1,82	16,35	0,14	419
11	12,54	1,63	16,33	0,14	423
12	13,52	1,52	16,69	0,12	-
13	14,87	1,38	16,58	0,14	269
14	16,58	1,24	16,16	0,12	204
15	17,69	1,17	16,34	0,14	339
16	19,02	1,09	16,33	0,16	-

Tableau A-5 : Indexation du diffractogramme X 00l du CIG-$SmCl_3$-$AlCl_3$ de 3ème stade.

00l	θ (°)	d_{00l} (Å)	I_C (Å)	FWHM (°)	L_C (Å)
1	1,22	16,66	16,66	0,18	226
2	2,47	8,22	16,44	0,22	185
3	3,74	5,44	16,32	0,20	204
4	5,00	4,07	16,26	0,18	227
5	6,23	3,27	16,33	0,16	256
6	7,48	2,73	16,35	0,20	205
7	8,75	2,33	16,32	0,18	229
9	11,3	1,81	16,29	0,18	230
10	12,55	1,63	16,32	0,18	232
14	17,74	1,16	16,30	0,18	237
15	19,02	1,09	16,33	0,18	238

Tableau A-6 : Indexation du diffractogramme X 00l du CIG-$GdCl_3$-$AlCl_3$ de 3ème stade.

Annexe 4 : Indexation du diffractogramme X hk0 des CIGs-$SmCl_3$-$AlCl_3$ de deuxième stade

Indice de Miller	θ expérience (°)	θ théorique (°)	d_{hk0} expérience (Å)	d_{hk0} théorique (Å)
[100]	3,16	3,18	6,44	6,39
[110]	5,55	5,51	3,67	3,69
[101]	5,83	5,82	3,50	3,49
[111]	7,41	7,38	2,76	2,76
[201]	8,05	8,03	2,53	2,54
[300]	9,56	9,58	2,14	2,13
[211]	9,80	9,77	2,08	2,09
[321]	14,92	14,86	1,38	1,38
[110]g	16,75	16,76	1,23	1,23

Tableau A-7 : Indexation du diffractogramme X hk0 du CIG-$SmCl_3$-$AlCl_3$ de $2^{ème}$ stade.

Annexe 5 : Diffractogrammes X hk0 des CIGs-$LnCl_3$-$AlCl_3$ de deuxième stade et tableaux d'indexation correspondants

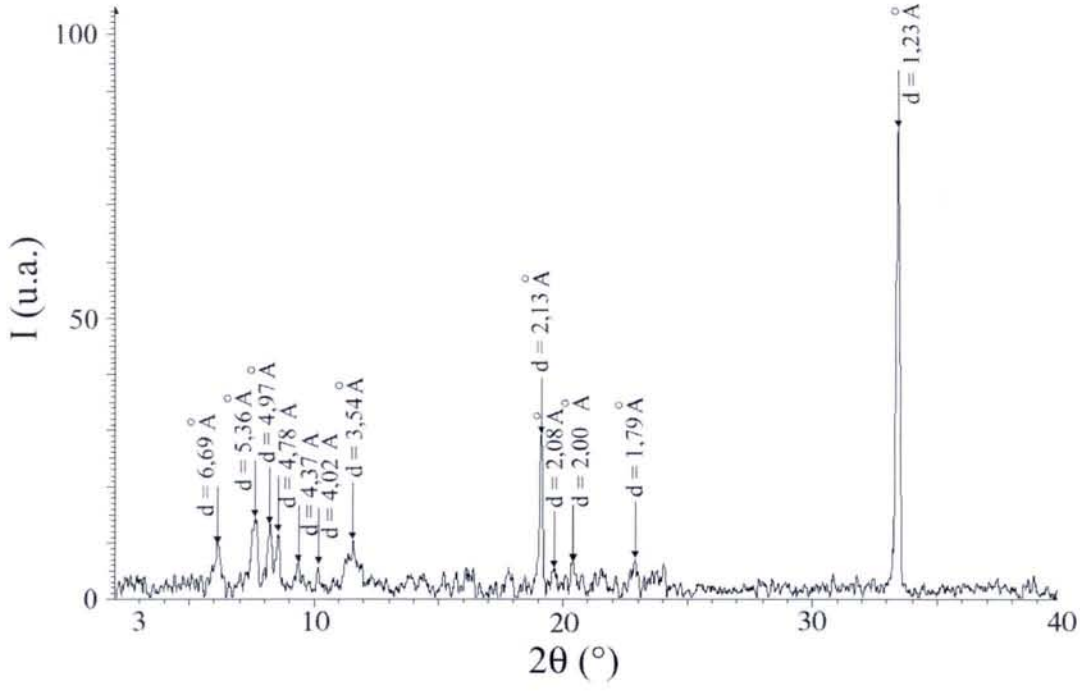


Figure A-3 : Diffractogramme X hk0 du CIG-$GdCl_3$ de 2ème stade.

Indice de Miller	θ expérience (°)	θ théorique (°)	d_{hk0} expérience (Å)	d_{hk0} théorique (Å)
[020]	3,04	3,02	6,69	6,74
-	3,79	-	5,36	-
[200]	4,09	4,18	4,97	4,86
[120]	4,26	4,22	4,78	4,82
[030]	4,66	4,53	4,37	4,50
[210]	5,06	4,91	4,02	4,14
[130]	5,75	5,61	3,54	3,63
[100]g	9,58	9,58	2,13	2,13
[250] / [420]	9,82	9,85 / 9,86	2,08	2,07
[340]	10,21	10,14	2,00	2,01
[350]	11,43	11,42	1,79	1,79
[110]g	16,58	16,58	1,23	1,23

Tableau A-8 : Indexation du diffractogramme X hk0 du CIG-$GdCl_3$ de 2ème stade.

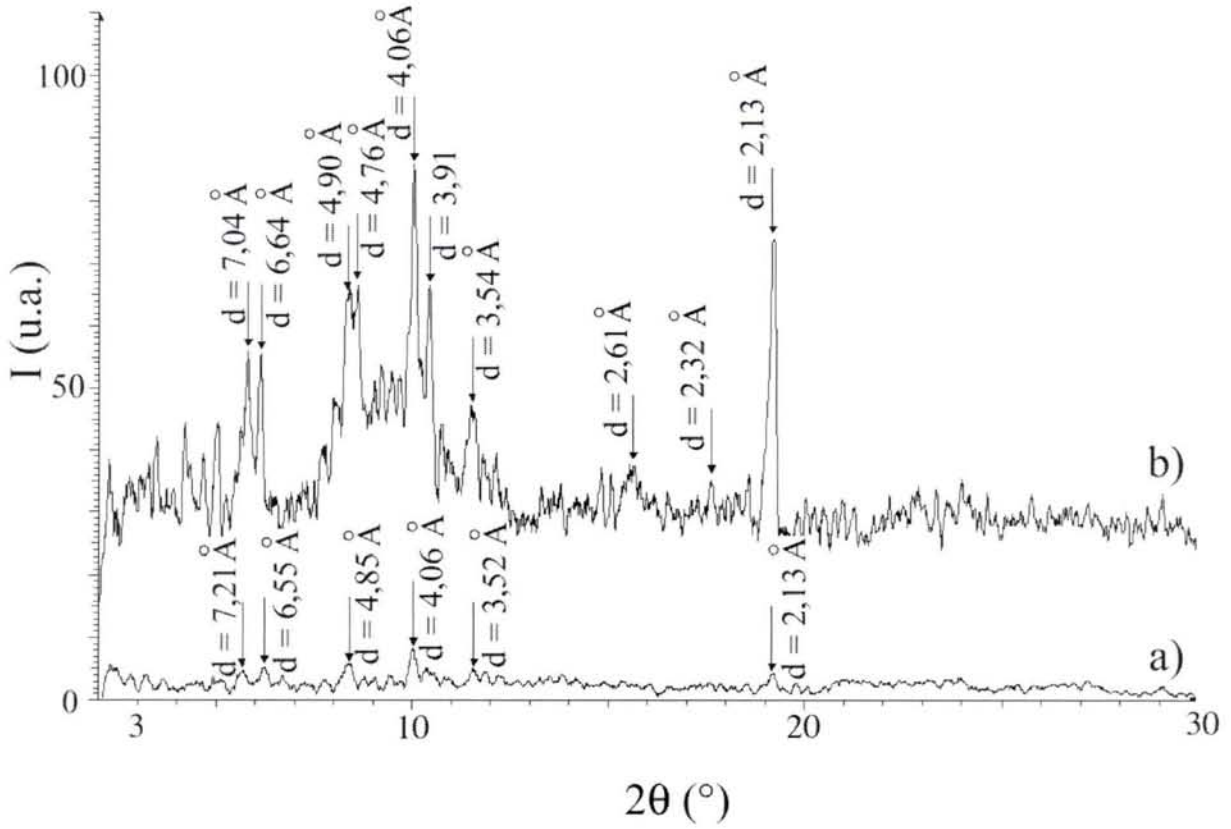


Figure A-4 : Diffractogramme X hk0 du CIG-$TbCl_3$ de 2ème stade (a) simple ; (b) cumulé.

Indice de Miller	**θ expérience** *(°)*	**θ théorique** *(°)*	**d_{hk0} expérience** *(Å)*	**d_{hk0} théorique** *(Å)*
[110]	2,89	3,02	7,04	6,74
[020]	3,06	3,03	6,64	6,71
[200]	4,15	4,22	4,90	4,82
[120]	4,27	4,29	4,76	4,74
[210]	5,01	4,98	4,06	4,08
-	5,20	-	3,91	-
[130]	5,75	5,68	3,54	3,58
[320]	7,81	7,98	2,61	2,68
[150]	8,79	8,61	2,32	2,37
[100]g	9,58	9,58	2,13	2,13

Tableau A-9 : Indexation du diffractogramme X hk0 cumulé du CIG-$TbCl_3$ de 2ème stade.

Annexe 6 : Développement du calcul de la susceptibilité paramagnétique de l'ion Van Vleck Sm^{3+}

1. Développement de l'énergie en fonction du champ appliqué.

Lors de l'application d'un champ magnétique $\vec{B}$, un terme d'énergie Zeeman de la forme $-\vec{\mu}\cdot\vec{B}$, où $\vec{\mu}$ est le moment magnétique atomique, permet la levée de dégénérescence des multiplets de spin-orbite. Pour écrire correctement la susceptibilité, il est nécessaire de prendre en compte l'effet Zeeman au premier et au second ordre et donc de développer l'énergie d'un niveau *(i)* (ou état $|J,M\rangle$) jusqu'au $2^{ème}$ ordre en H :

$$\boxed{E(i)=E_0(i)+W_1(i)\,H+W_2(i)\,H^2} \qquad (1)$$

où $E_0(i) = E_0(J)$ est le niveau fondamental du multiplet de spin-orbite, $W_{1,2}(i)$ sont donnés par la théorie des perturbations :

- $W_1(i)=\langle i|\mu_H|i\rangle$ μ_H est l'opérateur permettant de calculer la composante du moment magnétique dans la direction du champ appliqué.

$$W_1(i)=-\frac{\mu_B}{\hbar}\langle J,M|L_z+2\,S_z|J,M\rangle$$

A l'intérieur du sous-espace vectoriel associé à J, on peut utiliser l'expression de l'Hamiltonien Zeeman :

$L_z+2\,S_z=g\,J_z$ où le facteur de Landé g_J est donné par : $g_J=\frac{3}{2}+\frac{S(S+1)-L(L+1)}{2J(J+1)}$

d'où $W_1(i)=-\frac{g\,\mu_B}{\hbar}\langle J,M|J_z|J,M\rangle$ (2)

- $W_2(i)=\sum_{j\neq i}\frac{|\langle i|\mu_H|j\rangle|^2}{E_0(i)-E_0(j)}=\frac{{\mu_B}^2}{\hbar^2}\sum_{J',M'}\frac{\langle J,M|L_z+2\,S_z|J',M'\rangle^2}{E_0(J)-E_0(J')}$ (3)

2. Expression de la susceptibilité en fonction de la fonction de partition.

Le moment magnétique de l'atome dans l'état *(i)* est la variable conjuguée de H et est donné par : $\mu_{(i)} = -\frac{\partial E(i)}{\partial H}$

La probabilité pour que l'atome soit dans l'état *(i)* est :

$$p_{(i)} = \frac{\exp -\frac{E(i)}{kT}}{Z} \text{ où Z est la fonction de partition : } Z = \sum_{(i)} \exp -\frac{E(i)}{kT}. \quad (4)$$

Pour un ensemble de N atomes, l'aimantation ramenée par atome s'écrit :

$$M = \overline{\mu}_{(i)} = \frac{1}{Z}\sum_{(i)} \mu_{(i)} \exp -\frac{E(i)}{kT} = \frac{1}{Z}\sum_{(i)} \left(-\frac{\partial E(i)}{\partial H}\right) \exp -\frac{E(i)}{kT} = \frac{kT}{Z}\frac{\partial Z}{\partial H} = kT\frac{\partial \ln Z}{\partial H} \quad (5)$$

La susceptibilité magnétique est définie par : $\boxed{\chi = \lim_{H\to 0} \frac{\partial M}{\partial H}}$ (6)

En remplaçant M par son expression (5), on obtient : $\boxed{\chi(T) = kT \lim_{H\to 0} \frac{\partial^2 LnZ}{\partial H^2}}$ (7)

Avec : $\frac{\partial^2 LnZ}{\partial H^2} = \frac{\partial}{\partial H}\left(\frac{1}{Z}\frac{\partial Z}{\partial H}\right) = \frac{1}{Z}\frac{\partial^2 Z}{\partial H^2} - \frac{1}{Z^2}\left(\frac{\partial Z}{\partial H}\right)^2$ (8)

3. Calcul de la susceptibilité.

A partir de l'expression (1) de l'énergie d'un état *(i)*, on obtient : $\frac{\partial E(i)}{\partial H} = W_1(i) + 2\,W_2(i)\,H$

En dérivant l'expression (4) par rapport à H, on obtient alors :

$$\frac{\partial Z}{\partial H} = -\frac{1}{kT}\sum_{(i)} \left(W_1(i) + 2W_2(i)\,H\right) \exp -\frac{E(i)}{kT}$$

d'où : $\frac{\partial^2 Z}{\partial H^2} = \frac{1}{kT} \sum_{(i)} \left[\frac{1}{kT} (W_1(i) + 2W_2(i)\, H)^2 - 2\, W_2(i) \right] \exp - \frac{E(i)}{kT}$

Si on calcule la limite pour H tendant vers 0 de ces deux dernières expressions, on obtient :

- $\lim_{H \to 0} \frac{\partial Z}{\partial H} = - \frac{1}{kT} \sum_{(i)} W_1(i) \exp - \frac{E_0(i)}{kT}$ avec

$$\sum_{(i)} W_1(i) \exp - \frac{E_0(i)}{kT} = \sum_J \sum_M \frac{g_J\, \mu_B}{\hbar} \langle J, M | J_z | J, M \rangle \exp - \frac{E_0(J)}{kT}$$

$$= \frac{\mu_B}{\hbar} \sum_J g_J \exp - \frac{E_0(J)}{kT} \sum_M \langle J, M | J_z | J, M \rangle = 0$$

car $\sum_M \langle J, M | J_z | J, M \rangle = \sum_{M=-J}^{M=+J} M\hbar = 0$, finalement : $\lim_{H \to 0} \frac{\partial Z}{\partial H} = 0$

Le deuxième terme de l'équation (8) est donc nul. Il reste à calculer le premier terme :

- $\lim_{H \to 0} \frac{\partial^2 Z}{\partial H^2} = \frac{1}{kT} \sum_{(i)} \left[\frac{1}{kT} W_1(i)^2 - 2\, W_2(i) \right] \exp - \frac{E_0(i)}{kT}$

En reportant dans les équation (8) puis (7), on obtient l'expression de Van Vleck de la susceptibilité :

$$\boxed{\chi = \frac{1}{Z_0} \sum_i \left[\frac{W_1(i)^2}{kT} - 2\, W_2(i) \right] \exp - \frac{E_0(i)}{kT}} \quad \text{avec } Z_0 = \sum_{(i)} \exp - \frac{E_0(i)}{kT}$$

Lorsque la séparation entre les niveaux des multiplets de spin –orbite : $E_0(i) - E_0(j)$ est très grande devant kT, seul le niveau fondamental J de dégénérescence $2J+1$ est peuplé et on obtient alors :

$$\chi = \frac{1}{kT} \frac{1}{Z_0} \sum_{M=-J}^{M=+J} \left[W_1(i)^2 \right] \exp - \frac{E_0(J)}{kT} \qquad Z_0 = \sum_{M=-J}^{M=+J} \exp - \frac{E_0(J)}{kT} = (2J+1) \exp - \frac{E_0(J)}{kT}$$

d'où $\chi = \frac{1}{kT}\frac{1}{2J+1}\sum_{M=-J}^{M=+J} W_1(i)^2$ (9)

où d'après (2) : $W_1(i)^2 = \frac{(g_J\ \mu_B)^2}{\hbar^2}\langle J,M|{J_z}^2|J,M\rangle$ (10)

Dans l'état fondamental, $J^2 = {J_x}^2 + {J_y}^2 + {J_z}^2$ et les valeurs propres associées aux opérateurs ${J_{x,j,z}}^2$ sont égales , on a donc : $\langle J,M|{J_z}^2|J,M\rangle = \frac{1}{3}\langle J,M|J^2|J,M\rangle = \frac{1}{3}J(J+1)\hbar^2$

En remplaçant dans (10), puis dans (9), on obtient alors une susceptibilité de Curie :

$$\boxed{\chi(T) = \frac{{g_J}^2{\mu_B}^2\ J(J+1)}{3kT}}$$

Université HENRI POINCARÉ
NANCY 1

Monsieur **CAHEN Sébastien**

DOCTORAT DE L'UNIVERSITE HENRI POINCARE, NANCY 1

en PHYSIQUE & CHIMIE DE LA MATIERE & DES MATERIAUX

VU, APPROUVÉ ET PERMIS D'IMPRIMER N° 1148

Nancy, le 22 décembre 2005

Le Président de l'Université

UNIVERSITÉ HENRI POINCARÉ, NANCY 1
LE PRÉSIDENT
M. FINANCE

Université Henri Poincaré, Nancy I
24-30 rue Lionnois - B.P. 3069 - 54013 NANCY Cédex
Tél. : 03 83 68 20 00 - Fax : 03 83 68 21 00

Contribution à l'étude de l'intercalation de chlorures de lanthanoïdes dans le graphite par voie hétérocomplexe

RESUME :

Les composés d'intercalation du graphite (CIGs) sont des matériaux qui s'avèrent précieux pour l'étude fondamentale de phénomènes physiques liés à la basse dimensionnalité, et présentent par ailleurs des applications potentielles variées. Ainsi, une grande variété de CIGs a été synthétisée depuis plusieurs décennies au laboratoire. Les recherches développées ici concernent l'élaboration et la caractérisation physico-chimique des composés d'insertion du graphite avec les chlorures de lanthanoïdes (CIGs-$LnCl_3$). En effet, ces derniers constituent l'une des dernières grandes classes mal connue de CIGs du fait notamment des difficultés expérimentales liées à leur synthèse.

Ce travail résulte d'une revue bibliographique exhaustive qui a conduit au choix des chlorures de $SmCl_3$, $GdCl_3$, $TbCl_3$, $DyCl_3$ et $HoCl_3$. La mise au point d'un protocole de synthèse dit « par voie hétérocomplexe » basé sur le transport chimique via $AlCl_3$ (g) nous a permis d'optimiser les conditions de synthèse de CIGs de deuxième stade dont la nature chimique s'apparente à des composés binaires (graphite-$HoCl_3$ et graphite-$DyCl_3$) ou ternaires pour lesquels $AlCl_3$ ne joue plus uniquement le rôle de gaz vecteur (graphite-$LnCl_3$-$AlCl_3$; Ln = Sm, Gd, Tb).

La caractérisation cristallochimique des phases considérées s'appuie sur l'analyse par diffraction des rayons X d'échantillons orientés, la microdiffraction électronique, la spectroscopie par dispersion d'énergie des rayons X (EDXS) ainsi que l'établissement de diagrammes unidimensionnels de densité électronique. Dans le cas des composés binaires $C_{23,8}HoCl_{3,7}$ et $C_{17,3}DyCl_{3,7}$, les chlorures de lanthanoïdes correspondant s'intercalent sans modification structurale. Dans les autres cas, ($C_{15,4}Sm_{0,14}Al_{0,86}Cl_{3,44}$, $C_{16,3}Gd_{0,78}Al_{0,22}Cl_{3,37}$ et $C_{17,7}Tb_{0,69}Al_{0,31}Cl_{3,21}$), des parentés structurales entre réactif libre et inséré ont pu également être mises en évidence pour les composés ternaires à base de $SmCl_3$ ou $GdCl_3$.

Le comportement magnétique des chlorures de lanthanoïdes et des composés d'insertion associés a été étudié. A l'état libre, les trichlorures restent pour la plupart paramagnétiques entre 2 et 300 K. A l'état inséré, les analyses révèlent que les interactions antiferromagnétiques subsistent après intercalation. Leur amplitude est cependant atténuée dans le cas des CIGs de plus faible compacité.

MOTS CLES : Graphite – intercalation - chlorures de lanthanoïdes – hétérocomplexes - diffraction des RX - diffraction des électrons – propriétés magnétiques - basse dimensionnalité

Contribution to the study of the intercalation of lanthanide chlorides into graphite by hetero-complex way

ABSTRACT:

Graphite intercalation compounds (GICs) are useful materials for fundamental study of physical phenomena related to low dimensionality. Moreover, they present numerous potential applications, which is why a large variety of CIGs has been synthesized for several decades at the laboratory. The present work is related to the development and the physicochemical characterization of graphite intercalation compounds with lanthanide trichlorides ($LnCl_3$-GICs). Indeed, these latter constitute one of the last great classes badly known of GICs, due to specific experimental difficulties related to the synthesis of these compounds.

This work results from an exhaustive bibliographical review which led to the choice of chlorides $SmCl_3$, $GdCl_3$, $TbCl_3$, $DyCl_3$ and $HoCl_3$. The development of a protocol of synthesis said "per hetero-complex way" based on chemical transport via $AlCl_3$ (g) allowed us to optimize conditions of synthesis of stage-2 $LnCl_3$-GICs. These compounds can be binary (graphite-$HoCl_3$ and graphite-$DyCl_3$) or ternary GICs for which $AlCl_3$ does not play only the role of carrier gas (graphite-$LnCl_3$-$AlCl_3$; Ln = Sm, Gd, Tb).

The cristallochemical characterization of different phases is based on analysis by X-ray diffraction of specific samples, electron diffraction, energy dispersion X-ray spectroscopy (EDXS) as well as the establishment of one-dimensional diagrams of electronic density. In the case of binary compounds $C_{23.8}HoCl_{3.7}$ and $C_{17.3}DyCl_{3.7}$, corresponding lanthanide chlorides are intercalated without any structural modification. In other cases, ($C_{15.4}Sm_{0.14}Al_{0.86}Cl_{3.44}$, $C_{16.3}Gd_{0.78}Al_{0.22}Cl_{3.37}$ and $C_{17.7}Tb_{0.69}Al_{0.31}Cl_{3.21}$) structural relationships between free and intercalated species could also be highlighted for the ternary compounds containing $SmCl_3$ or $GdCl_3$, but not for stage-2 $TbCl_3$-GIC.

The magnetic behaviour of lanthanide chlorides and corresponding GICs was studied. In the pristine state, trichlorides remain for the majority paramagnetic between 2 and 300 K. In the intercalated state, analyses reveal that antiferromagnetic interactions remain after intercalation. The amplitude of these latter is however attenuated in the case of GICs with low filling factor.

MOTS CLES : Graphite – intercalation – lanthanide chlorides – hetero-complex – X-ray diffraction – electron diffraction – magnetic properties – low dimensionality

S.C.D. - U.H.P. NANCY 1
BIBLIOTHEQUE DES SCIENCES
Rue du Jardin Botanique - BP 11
54601 VILLERS-LES-NANCY Cedex