



**HAL**  
open science

# Application des méthodes de fluoration à la synthèse de nouveaux composés d'intercalation du graphite et à la passivation d'oxydes supraconducteurs à hautTc

Khalil Amine

► **To cite this version:**

Khalil Amine. Application des méthodes de fluoration à la synthèse de nouveaux composés d'intercalation du graphite et à la passivation d'oxydes supraconducteurs à hautTc. Matériaux. Université Sciences et Technologies - Bordeaux I, 1989. Français. NNT : 1989BOR10635 . tel-00620462

**HAL Id: tel-00620462**

**<https://theses.hal.science/tel-00620462>**

Submitted on 7 Sep 2011

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

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

# THÈSE

PRÉSENTÉE A

L'UNIVERSITÉ DE BORDEAUX I

POUR OBTENIR LE TITRE DE

**DOCTEUR**

PAR

**Khalil AMINE**

---

**APPLICATION DES MÉTHODES DE FLUORATION  
À LA SYNTHÈSE DE NOUVEAUX COMPOSÉS D'INTERCALATION DU GRAPHITE ET  
À LA PASSIVATION D'OXYDES SUPRACONDUCTEURS À HAUT  $T_c$**

---

*Soutenue le 17 juillet 1989, devant la Commission d'Examen :*

MM. P. HAGENMULLER .....	<i>Président.</i>
B. CHEVALIER .....	} <i>Examineurs.</i>
J. ETOURNEAU .....	
J. GRANNEC .....	
D. GUERARD .....	
A. MAAZAZ .....	
A. TRESSAUD .....	

---

*A mon père,  
A ma mère,  
A mes frères,  
A tous ceux qui me sont chers,*

*Témoignage de ma profonde affection*

*A mes amis,*

*Témoignage de ma vive gratitude*

*A Monsieur le Professeur Paul HAGENMULLER,*

*Hommage de ma profonde et respectueuse reconnaissance.*

*A Monsieur le Professeur Jean ETOURNEAU*

*Hommage de ma profonde et respectueuse reconnaissance.*

*A Monsieur Alain TRESSAUD*

*Témoignage de ma sincère amitié et ma profonde estime.*



*Ce travail a été réalisé au Laboratoire de Chimie du Solide du CNRS à l'Université de BORDEAUX I.*

*Que Monsieur le Professeur P. HAGENMULLER veuille bien trouver ici, l'expression de ma profonde gratitude pour m'avoir donné la possibilité d'effectuer un travail de recherche et pour avoir accepté de présider le jury de cette thèse.*

*Je tiens à remercier tout particulièrement Monsieur le Professeur J. ETOURNEAU, Directeur du Laboratoire de Chimie du Solide du CNRS, pour l'accueil qu'il m'a réservé et pour avoir participé à mon jury de thèse.*

*Toute ma reconnaissance et ma gratitude s'adressent à Monsieur Alain TRESSAUD, Directeur de Recherche au CNRS, qui a dirigé mes recherches avec beaucoup de compétence et de gentillesse, ses conseils judicieux et ses qualités humaines ont été pour moi, tout au long de ce travail, une aide précieuse. Je tiens à l'assurer de ma sincère amitié.*

*Monsieur D. GUERARD, Professeur de l'Université de NANCY et Monsieur A. MAAZAZ, Professeur de l'Université Cadi Ayyad de MARRAKECH, ont bien voulu me faire l'honneur de juger ce travail, qu'ils trouvent ici l'expression de ma profonde gratitude.*

*Monsieur le Professeur J. GRANNEC m'a fait profiter de sa grande compétence dans la chimie du fluor et m'a toujours entouré d'une amicale sollicitude; je lui exprime toute ma reconnaissance.*

*Mes remerciements les plus vifs vont aussi à Monsieur B. CHEVALIER, Directeur de Recherche au CNRS pour la contribution précieuse de la seconde partie de ce travail.*

*Qu'il me soit permis de remercier tous ceux qui ont participé à la réalisation de ce travail et en particulier Monsieur le Professeur H. TOUHARA de l'Université de Shinshu à UEDA, Japon, Monsieur C. HAUW du Laboratoire de Cristallographie de l'Université de BORDEAUX I, Monsieur*

S. FLANDROIS du Centre de Recherche Paul Pascal, Messieurs J.M. DANCE, J. DARRIET, J.P. CHAMINADE, M. LAHAYE et L. LOZANO.

Ma reconnaissance s'adresse aussi à J. PORTIER pour avoir su me transmettre sa passion pour l'informatique.

Mes remerciements vont également aux chercheurs et techniciens du Laboratoire pour leur aide amicale et efficace en particulier Messieurs J.P. CAZORLA, P. GRAVEREAU, L. TRUT, J. VILLOT ainsi que Mme et Monsieur DUPEYRON.

Pour leur sympathie et leur esprit d'entr'aide, je remercie tous les étudiants et stagiaires du Laboratoire et en particulier Melles et MM. A. BOIRON, H. FOURCADE, H. IMOTO, K. LE THI, S. MAYORGA, C. MERIGOU, C. MIRAMBET, L. NEDELMANN, T. ROISNEL, N. RUCHAUD et S. WEN.

Je tiens à remercier Mme LAFITTE-BARROU et Melle HEMERY pour la mise en oeuvre de cette thèse.

# S O M M A I R E

-\*-\*-\*-\*-\*-\*-\*-\*-

	Pages
AVANT PROPOS .....	1
lère PARTIE : TECHNIQUES EXPERIMENTALES.....	3
I - METHODES DE SYNTHÈSE.....	4
I-1- Composés d'intercalation de fluorures dans le graphite (CIG-F).....	4
I-1-1- Matériaux de départ.....	4
I-1-2- Synthèse des composés fluorés de départ	5
I-1-3- Les différentes voies de synthèse des CIG-F.....	6
I-1-3-a- Intercalation en phase vapeur...	6
I-1-3-b- Intercalation douce dans HF anhydre.....	7
I-2- Fluoration des oxydes supraconducteurs à haut $T_c$ .....	10
I-2-1- Préparation des oxydes supraconducteurs de départ.....	10
I-2-1-a- $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ .....	10
I-2-1-b- Oxydes supraconducteurs à base de bismuth.....	11
I-2-2- Technique de croissance cristalline...	11
I-2-3- Technique de fluoration.....	12

<b>II - TECHNIQUES PHYSICO-CHIMIQUES DE CARACTERISATION..</b>	<b>14</b>
<b>II-1- Analyse élémentaire.....</b>	<b>14</b>
II-1-1- Analyse chimique.....	14
II-1-2- Analyse par microsonde de Castaing..	14
<b>II-2- Analyse radiocristallographique.....</b>	<b>15</b>
II-2-1- Etude sur échantillons pulvérulents.	15
II-2-2- Etude sur monocristaux (CIG-F).....	15
<b>II-3- Résonance paramagnétique électronique.....</b>	<b>15</b>
<b>II-4- Mesures magnétiques.....</b>	<b>16</b>
<b>II-5- Spectroscopie Raman (CIG-F).....</b>	<b>16</b>
<b>II-6- Mesure de conductivité électrique.....</b>	<b>17</b>
<b>II-7- Microscopie électronique par transmission...</b>	<b>17</b>
<b>II-8- Réflectivité optique (CIG-F).....</b>	<b>17</b>
<b>II-9- Spectroscopie d'absorption des rayons X</b>	
<b>(CIG-F).....</b>	<b>18</b>
<b>II-10- Techniques de caractérisation de surface...</b>	<b>18</b>
II-10-1- Spectroscopie de photoélectrons X.	18
II-11-2- Spectroscopie d'électrons Auger...	19
<b>Références lère partie.....</b>	<b>20</b>

**2ème PARTIE : NOUVEAUX COMPOSES D'INSERTION DE GRAPHITE A BASE  
DE FLUORURES METALLIQUES**

<b>INTRODUCTION.....</b>	<b>22</b>
<b>I - GENERALITES SUR LES COMPOSES D'INSERTION DU GRAPHITE.....</b>	<b>23</b>
<b>I-1- Le graphite matériau-hôte.....</b>	<b>24</b>
<b>I-2- Processus d'insertion dans le graphite.....</b>	<b>26</b>
<b>I-3- Composés d'insertion de fluorures dans le graphite (CIG-F).....</b>	<b>29</b>
I-3-1- Rappel des CIG-F connus.....	30
I-3-2- Propriétés physico-chimiques.....	32
I-3-2-a- Propriétés structurales.....	32
I-3-2-b- Propriétés magnétiques.....	34
I-3-2-c- Conductivité électrique.....	35
I-3-2-d- Transfert de charge.....	37
<b>II - INSERTION DE FLUORURE DE CHROME DANS LE GRAPHITE.</b>	
<b>II-1- Préparation du composé d'insertion.....</b>	<b>41</b>
<b>II-2- Analyse physico-chimique.....</b>	<b>42</b>
<b>II-3- Etude structurale.....</b>	<b>42</b>
II-3-1- Etude sur poudre.....	42
II-3-2- Etude sur monocristal.....	43
<b>II-4- Détermination du degré d'oxydation du chrome inséré.....</b>	<b>51</b>
II-4-1- Etude magnétique.....	51
II-4-2- Etude par spectroscopie d'absorption X	54
II-4-3- Etude par RPE.....	57

II-5- Etude des propriétés optiques.....	57
II-5-1- Modèle théorique.....	59
II-5-2- Transfert de charge.....	60
II-6- Etude par spectroscopie Raman.....	63
II-7- Conductivité électrique.....	67
II-8- Etude par spectroscopie de photoélectrons XPS.....	68
<b>III - INSERTION DE FLUORURE DE RHODIUM DANS LE GRAPHITE</b>	
III-1- Essai d'intercalation de $\text{RhF}_5$ en phase vapeur.....	75
III-2- Intercalation de $\text{RhF}_5$ en milieu HF amorphe	
III-2-1- Préparation du composé d'intercalation.....	78
III-2-2- Analyse quantitative.....	80
III-2-3- Caractérisation du degré d'oxydation du rhodium.....	81
III-2-3-a- Etude magnétique.....	81
III-2-3-b- Etude XPS.....	81
III-2-4- Etude structurale.....	83
III-2-5- Transfert de charge.....	89
III-2-6- Etude par spectroscopie Raman.....	91
III-2-7- Conductivité électrique.....	93
Références 2ème partie.....	94

<b>3ème PARTIE : FLUORATION D'OXYDES SUPRACONDUCTEURS A HAUT</b>	
<b>T<sub>c</sub> : APPLICATION A LA PASSIVATION de</b>	
<b>YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-δ</sub> .....</b>	<b>100</b>
<b>INTRODUCTION.....</b>	<b>101</b>
<b>I - FLUORATION DES OXYDES SUPRACONDUCTEURS A HAUT T<sub>c</sub>..</b>	<b>105</b>
<b>I-1- Travaux antérieurs.....</b>	<b>106</b>
I-1-1- Essais d'incorporation du fluor par voie solide.....	106
I-1-2- Essais d'incorporation du fluor par voie gazeuse.....	108
<b>I-2- Raison du choix du fluor comme agent fluorant</b>	<b>109</b>
<b>I-3- Fluoration de céramiques et de cristaux</b>	
<b>d'oxydes supraconducteurs.....</b>	<b>111</b>
I-3-1- Fluoration d'oxyde YBa <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>7-δ</sub> .....	111
I-3-2- Fluoration d'oxydes à base de bismuth Bi <sub>4</sub> (Ca,Sr) <sub>6</sub> Cu <sub>4</sub> O <sub>16+δ</sub> .....	115
<b>I-4- Caractérisation de la couche de fluoration...</b>	<b>115</b>
I-4-1- Caractérisation par spectroscopie d'électrons Auger.....	117
I-4-1-a- Etude de céramiques YBa <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>7-δ</sub> ...	117
I-4-1-b- Etude de monocristaux YBa <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>7-δ</sub> .	119
I-4-1-c- Etude de céramique d'oxyde Bi <sub>4</sub> Ca <sub>3</sub> Sr <sub>3</sub> Cu <sub>4</sub> O <sub>16+δ</sub> .....	121
I-4-2- Caractérisation par microscopie électro- nique par transmission.....	123
<b>I-5- Influence de la fluoration sur les propriétés</b>	
<b>supraconductrices.....</b>	<b>123</b>
I-5-1- Etude de l'oxyde YBa <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>7-δ</sub> .....	123
I-5-2- Etude de l'oxyde Bi <sub>4</sub> Ca <sub>3</sub> Sr <sub>3</sub> Cu <sub>4</sub> O <sub>16+δ</sub> .....	125

I-6- Discussion.....	129
II - ETUDE PAR RPE D'OXYDES SUPRACONDUCTEURS A HAUT T <sub>c</sub>	
II-1- Etude par RPE des oxydes YBa <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>7-δ</sub> traités sous diverses atmosphères.....	132
II-2- Etude par RPE de YBa <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>7-δ</sub> traité sous fluor.....	135
II-3- Etude par RPE de Bi <sub>4</sub> Ca <sub>3</sub> Sr <sub>3</sub> Cu <sub>4</sub> O <sub>16+δ</sub> .....	139
III - ETUDE PAR XPS DE LA PASSIVATION DE MONOCRISTAUX D'OXYDE YBa <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>7-δ</sub> .....	142
III-1- Processus de dégradation de l'oxyde YBa <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>7-δ</sub> .....	143
III-2- Protection de l'oxyde YBa <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>7-δ</sub> par traitement sous fluor.....	145
III-3- Etude par spectroscopie de photoélectrons (XPS).....	147
III-3-1- Etude de cristaux de YBa <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>7-δ</sub> laissés à l'air.....	149
III-3-2- Etude de cristaux de YBa <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>7-δ</sub> traités sous fluor à basse température.....	155
III-2-3- Etude de la stabilité thermique de la couche passivante.....	165
III-4- Conclusions.....	166
Références 3ème partie.....	171
CONCLUSIONS GENERALES.....	175
ANNEXE : SPECTROSCOPIE D'EMISSION DES ELECTRONS ESCA et AUGER.....	179
LISTE DES FIGURES.....	193
LISTE DES TABLEAUX.....	199



## AVANT PROPOS

Dans ce travail, nous avons été amené à mettre en oeuvre de nouvelles voies de synthèse utilisant des agents fluorants afin d'obtenir de nouveaux types de matériaux.

Cette étude est divisée en deux parties principales. La première concerne la synthèse et la caractérisation de nouveaux composés d'insertion graphitique de fluorures d'éléments de transition. Ces composés présentent en effet un double intérêt :

- sur le plan fondamental, ils soulèvent des questions essentielles concernant le phénomène de transfert de charge, et les relations structurales existant entre les divers sous-réseaux qui les composent (incommensurabilité, formation de stades...). En raison de la structure bidimensionnelle du matériau-hôte, les composés d'intercalation à base d'éléments de transition constituent en outre des modèles de systèmes magnétiques de dimensionnalité restreinte.

- ces composés présentent également des possibilités d'applications dans divers domaines dont l'électrochimie et la catalyse. Ce sont d'excellents conducteurs électriques, les composés d'insertion à base de fluorure d'arsenic possédant par exemple des conductivités comparables à celle du cuivre.

Ce travail fait partie d'un programme de coopération entre le LCS et le Department of Chemistry, Kyoto University, Japon, (Professors T. NAKAJIMA et H. TOUHARA), ce qui explique

que certaines caractérisations telles que la réflectance optique et l'ESCA ont été réalisées au Japon.

La seconde partie est consacrée à l'influence de traitements de fluoration sur les propriétés supraconductrices d'oxydes supraconducteurs à haut  $T_c$ . Le phénomène de passivation observé sur des céramiques et des monocristaux de  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  sera particulièrement étudié, notamment par RPE et par XPS.

Cette partie est réalisée dans le cadre d'un programme de recherche mettant en jeu plusieurs groupes du laboratoire et a nécessité une étroite coopération avec B. CHEVALIER et B. LEPINE en ce qui concerne la caractérisation magnétique et les traitements thermiques des matériaux obtenus et avec le groupe de croissance cristalline de J.P. CHAMINADE et M. POUCHARD pour l'utilisation de monocristaux.

**1ère PARTIE**

**TECHNIQUES EXPERIMENTALES**

## I - METHODES DE SYNTHESE

### I-1- COMPOSES D'INTERCALATION DE FLUORURES DANS LE GRAPHITE (CIG-F)

#### I-1-1- Matériaux de départ

Le graphite que nous avons utilisé se présente sous différents aspects : poudre, paillettes naturelles ou plaquettes de graphite compacté.

- La poudre de graphite (dénommée SP1), d'une grande pureté (taux d'impuretés < 6ppm) est fournie par Union Carbide. Ces particules graphitiques possèdent un diamètre moyen de 30 $\mu$ m et sont dotées d'une très bonne réactivité.

- Les paillettes de graphite naturel, en provenance de Madagascar, présentent l'intérêt d'être monocristallines. D'un diamètre inférieur à 1mm, elles possèdent une épaisseur de 10 à 20  $\mu$ m.

- Les plaquettes de graphite compacté, fournies sous le nom commercial de HOPG (Highly Oriented Pyrolytic Graphite) par Union Carbide ou par le Carbone Lorraine, sont des matériaux de synthèse. Ces pyrographites proviennent de décomposition à haute température (3000°C) d'un composé organique (méthane, éthane,...), combiné à l'action de la pression.

Nous avons utilisé ces différents types de graphite pour la synthèse de composés d'insertion, en fonction

essentiellement du type d'analyses physiques que nous nous proposons d'effectuer sur ces matériaux.

### I-1-2- Synthèse des composés fluorés de départ

La synthèse des fluorures de départ a été réalisée à partir de techniques de fluoration mises en oeuvre au laboratoire et précédemment décrites par J. GRANNEC et L. LOZANO (1).

#### \* Elaboration sous courant de HF

Le fluorure  $\text{CrF}_3$  a été préparé à partir du chlorure correspondant sous courant de fluorure d'hydrogène à  $600^\circ\text{C}$ . La réaction était effectuée en nacelle d'or.

#### \* Utilisation du fluor gazeux

Cette méthode fait appel à la fluoration directe par le fluor gazeux en réacteur ou en nacelle de nickel.

- Le pentafluorure de rhodium  $\text{RhF}_5$  est préparé en réacteur de nickel à parois épaisses par action de fluor gazeux sur le rhodium métallique. Ce type de méthode est couramment utilisé pour la préparation de fluorures volatils d'élément de transition (2). La réaction est effectuée à  $350^\circ\text{C}$  sous une pression de 5 bar de fluor.  $\text{RhF}_5$  est récupéré dans la partie supérieure refroidie du réacteur.

- La préparation du mélange  $\text{CrF}_4$  et  $\text{CrF}_5$  a été effectuée par fluoration directe de  $\text{CrF}_3$  en deux temps. Le trifluorure de chrome est traité sous une pression de 2 bar de fluor pendant 6 heures à  $350^\circ\text{C}$ . Après refroidissement à

température ambiante, un autre traitement identique est effectué afin d'obtenir un produit contenant un minimum de  $\text{CrF}_5$ . La fluoration directe du chrome métallique ou de  $\text{CrF}_3$  conduit toujours en effet à un mélange de  $\text{CrF}_4$  et un excès de pentafluorure difficilement séparables (3,4).

$\text{Na}_2\text{CrF}_6$  est préparé à partir d'un mélange stoechiométrique de  $\text{NaCrF}_4$  et  $\text{NaF}$  en nacelle de nickel. La réaction est effectuée sous courant de fluor à  $200^\circ\text{C}$  pendant 12 h puis sous une pression de fluor de 1,3 bar à  $350^\circ\text{C}$  pendant quelques heures. Tous ces produits sont très hygroscopiques et doivent être conservés en atmosphère rigoureusement sèche.

### **I-1-3- Les différentes voies de synthèse des CIG-F**

Parmi les différentes techniques de synthèse de composés d'intercalation de graphite, nous avons mis particulièrement en oeuvre deux méthodes : l'intercalation en phase vapeur et l'intercalation en solution dans l'acide fluorhydrique anhydre.

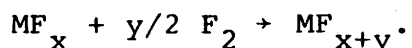
#### **I-1-3-a- Intercalation en phase vapeur**

C'est la voie la plus courante. L'insertion se produit en mettant en contact le graphite et la vapeur de fluorure à la température de la réaction. Les réactifs présentent généralement une pression de vapeur assez élevée. Les temps de réaction peuvent varier notablement de quelques heures à plusieurs jours. Les réactifs étant souvent de degré d'oxydation élevé ( $\geq V$ ), la

présence d'un oxydant peut ne pas s'avérer nécessaire (contrairement à l'insertion des chlorures qui nécessitent une pression de chlore élevée). Si en revanche, l'insertion est réalisée sous fluor, il faut alors tenir compte de deux risques possibles :

- un risque de formation de fluorure de graphite lorsque la température de réaction est supérieure ou égale à 300°C,

- un risque d'oxydation supplémentaire du réactif :



La figure.1 illustre l'unité de fluoration qui a servi pour la synthèse des composés d'intercalation en phase vapeur et en particulier pour les essais d'insertion de  $RhF_5$  dans le graphite.

#### I-1-3-b- Intercalation douce dans HF anhydre

L'insertion des fluorures peut se faire en solution; le problème majeur est de trouver un solvant dans lequel les fluorures soient suffisamment solubles, car l'insertion est d'autant meilleure que la solubilité est grande. Cette méthode présente parfois quelques inconvénients tels qu'une possible coïntercalation du solvant. Cette technique a été utilisée pour l'intercalation des fluorures de chrome et de rhodium. Le solvant choisi dans ce cas est le fluorure d'hydrogène anhydre HF.

Le montage expérimental est décrit sur la figure 2. Les trois tubes montés sur la ligne sont réalisés en

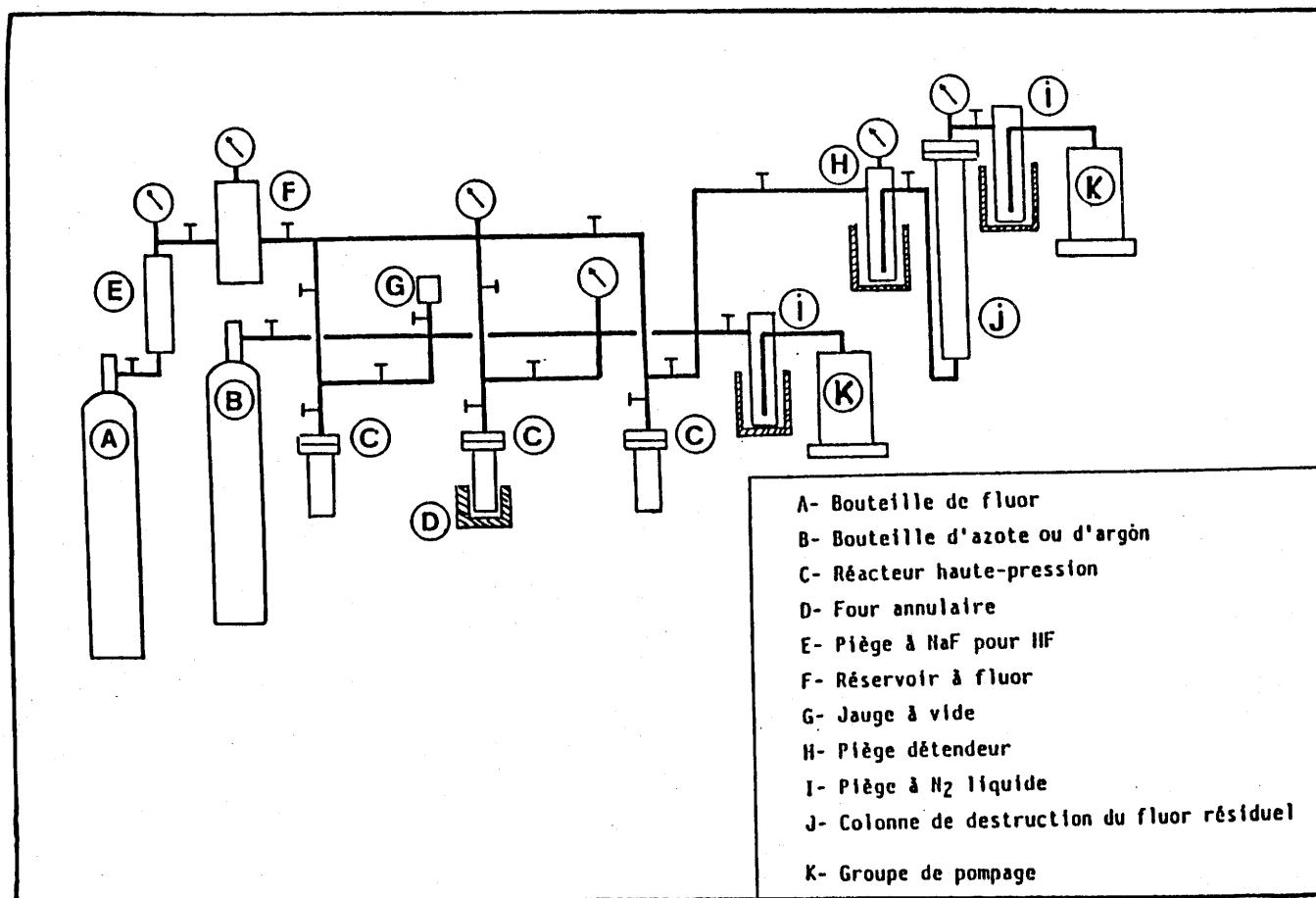


Fig.1 - Unité de fluoration.

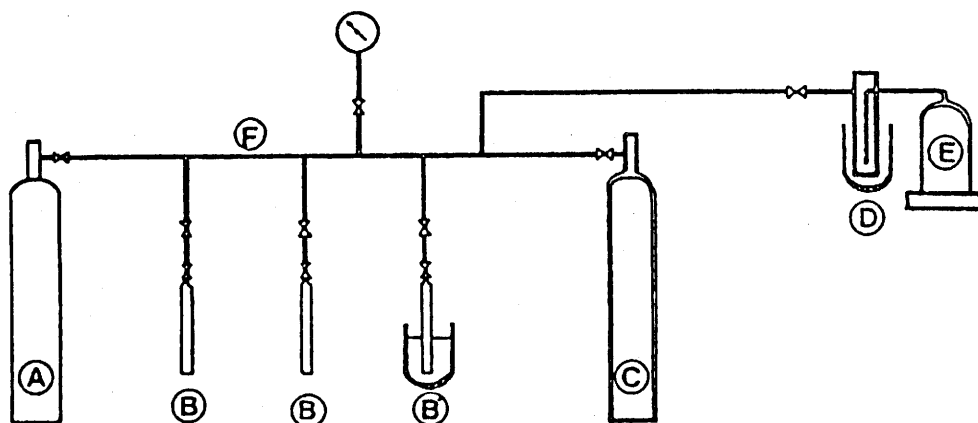


Fig.2 - Montage pour l'intercalation dans HF anhydre.

A: réservoir à argon; B: tubes en F.E.P.; C: réservoir à HF;  
 D: piège à azote liquide; E: groupe de pompage.  
 F: canalisations en cuivre.



fluoro-éthylène propylène (FEP); c'est une résine fluorée qui est parfaitement inerte vis-à-vis de l'acide fluorhydrique et des réactifs fluorés. Par rapport au teflon (PTFE), elle présente l'avantage d'être translucide, ce qui permet à l'opérateur de suivre visuellement l'évolution de l'aspect des échantillons et des solutions. Lors de la manipulation, le fluorure d'hydrogène contenu dans le réservoir C est condensé dans un tube B', refroidi par immersion dans un bain d'azote liquide. Ce récipient contient un composé perfluorant tel que  $\text{BiF}_5$ , qui joue un double rôle : purification de l'acide fluorhydrique et saturation de la solution en ion  $\text{HF}_2^-$  par décomposition de  $\text{BiF}_5$  ( $\text{BiF}_5 \rightarrow \text{BiF}_3 + \text{F}_2$ ). L'acide fluorhydrique anhydre est transféré par la suite de la même manière vers un des autres tubes B, dans lequel un mélange de graphite et de fluorure à intercaler est présent. Après refroidissement, la réaction se déroule ensuite à température ambiante pendant plusieurs jours. En fin de réaction, HF est évacué par pompage sous vide à travers plusieurs pièges à azote liquide. Les produits sont récupérés à l'abri de l'air en boîte sèche après introduction d'argon sec dans le montage.

De nombreux essais ont été réalisés avec des composés tels que  $\text{BiF}_5$ ,  $\text{ZrF}_4$ ,  $\text{HfF}_4$ ,  $\text{CrF}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{CrF}_6$  et  $\text{RhF}_3$ , mais n'ont cependant pas abouti à des résultats concluants.  $\text{BiF}_5$  mélangé avec le graphite dans HF détruit totalement l'arrangement des couches graphitiques et conduit à un composé quasi-amorphe. Les autres composés sont insolubles dans HF. En ce qui concerne  $\text{Na}_2\text{CrF}_6$ , il semble que la présence des cations  $\text{Na}^+$  gêne

l'intercalation des ions  $\text{CrF}_6^{2-}$ .

## I-2- FLUORATION DES OXYDES SUPRACONDUCTEURS A HAUT T<sub>c</sub>

### I-2-1- Préparation des oxydes supraconducteurs de départ

#### I-2-1-a- $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$

L'oxyde supraconducteur  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ , que nous appellerons **YBaCuO** par la suite, a été obtenu sous forme céramique par traitement thermique d'un mélange stoechiométrique de  $\text{BaCO}_3$ ,  $\text{Y}_2\text{O}_3$  et  $\text{CuO}$ .

Deux séries de matériaux ont été préparées. Dans la première série, le mélange a été chauffé à  $900^\circ\text{C}$  à l'air pendant 12 h. Le produit obtenu a été ensuite broyé et traité pendant 24 h dans les mêmes conditions. Le mélange subit un traitement final à  $500^\circ\text{C}$  pendant 24 h sous air ou sous oxygène suivi d'un refroidissement contrôlé à  $100^\circ\text{C}/\text{h}$ . Dans ces conditions l'oxyde présente une symétrie orthorhombique avec une composition  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{\sim 7}$  (5).

Dans la seconde série, le même principe a été suivi. Le traitement final a été effectué à  $500^\circ\text{C}$  sous un vide dynamique de  $10^{-3}$  atm. La phase obtenue dans ce cas est pseudoquadratique avec une composition  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{\sim 6,5}$  (6).

### I-2-1-b- Oxydes supraconducteurs à base de bismuth

Les oxydes supraconducteurs à base de bismuth de composition :  $\text{Bi}_4\text{Ca}_3\text{Sr}_3\text{Cu}_4\text{O}_{16+\delta}$  et  $\text{Bi}_2\text{CaSr}_2\text{Cu}_2\text{O}_{8+\delta}$ , ont été préparés à partir de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{SrCO}_3$  et  $\text{CuO}$  pris en proportions stoechiométriques. Le mélange est broyé puis chauffé en nacelle d'alumine à  $800^\circ\text{C}$  à l'air pendant 16 h. Le produit obtenu est rebroyé puis calciné une seconde fois à  $850^\circ\text{C}$  pendant 16 h. Le refroidissement jusqu'à température ambiante est effectué à  $30^\circ\text{C/h}$  (7).

### I-2-2- Technique de croissance cristalline

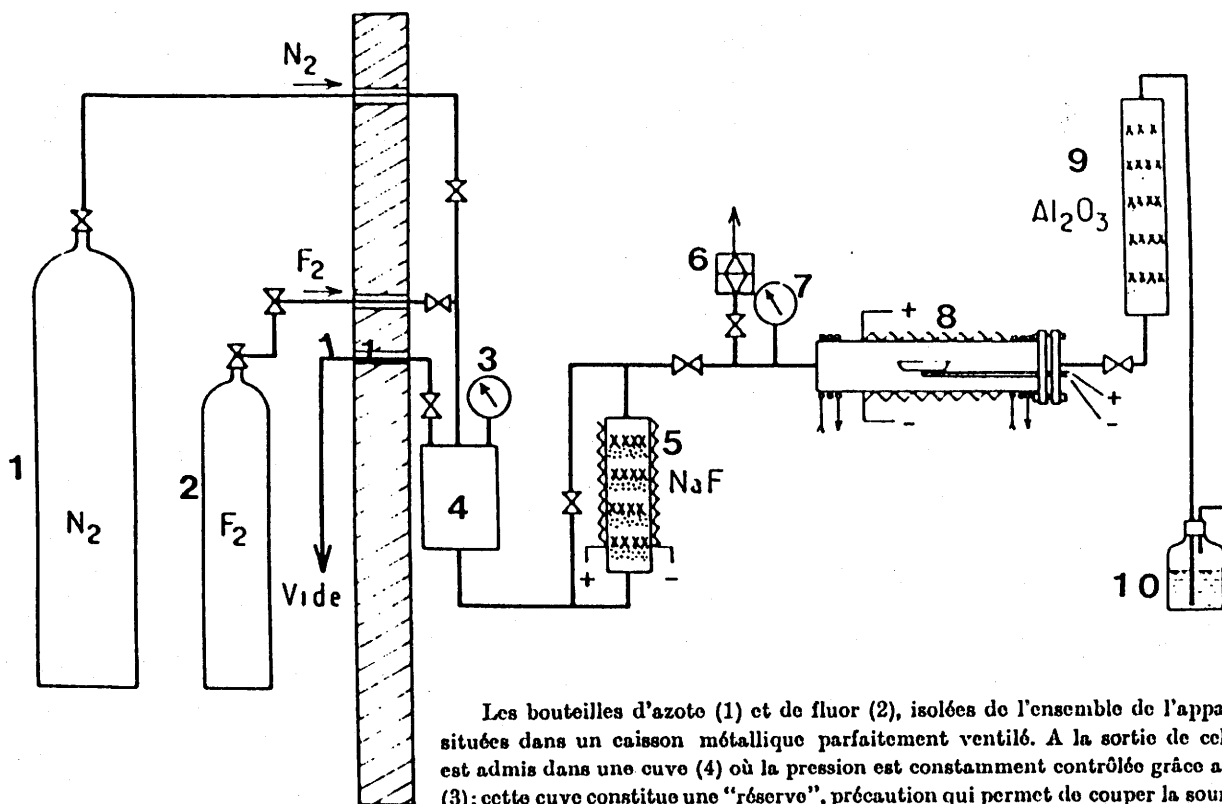
Nous avons étudié l'effet de fluoration sur des monocristaux d' $\text{YBaCuO}$  préparé au laboratoire par L. NGANGA dans le cadre du programme de croissance cristalline de matériaux supraconducteurs. Nous expliquons brièvement la technique mise au point.

L'oxyde  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$  ne présente pas de fusion congruente ni sous air, ni sous oxygène; par contre une décomposition péritectique a lieu à l'air à  $1020^\circ\text{C}$ . La méthode de flux a été choisie dans ce cas. Des essais avec des flux classiques tels que  $\text{PbF}_2$ ,  $\text{PbO}$ ,  $\text{NaF}$  et  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  se sont révélés sans succès. Le flux  $\text{BaCuO}_2\text{-CuO}$  utilisé par KAIZER et al (8) a été finalement retenu. Le mélange  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ ,  $\text{BaCuO}_2$  et  $\text{CuO}$ , présente une fusion partielle dans un domaine de températures allant de  $950^\circ\text{C}$  à  $1000^\circ\text{C}$  pour des compositions respectives 4,7/32,8/62,5 (mol %). 10 à 20 g du mélange ont été introduits dans un petit creuset,

lui-même placé dans un autre plus grand. L'ensemble a été ensuite chauffé à 970°C avec une vitesse de chauffe de 60°C/h. Cette température a été maintenue pendant 24 h. Le refroidissement a été effectué de 970°C à 700°C à 3°C/h puis de 700°C à la température ambiante à 60°C/h. Lors du processus de croissance cristalline, l'oxyde fondu remonte le long des parois du creuset intérieur en raison de la très forte mouillabilité du liquide et la cristallisation a lieu dans le creuset extérieur. Les cristaux ainsi obtenus se présentent sous forme de plaquettes très minces pouvant atteindre une dimension de l'ordre de 4mm x 6mm suivant le plan (a,b) et d'épaisseur variant de 0,01 à 0,3mm. Il ont été séparés du flux mécaniquement et présentent des faces bien développées suivant le plan (001).

### I-2-3- Technique de fluoration

Les oxydes supraconducteurs, sous forme de poudres, de céramiques ou de cristaux, ont été traités sous fluor à différentes températures grâce à une unité horizontale de fluoration représentée à la figure 3. Les matériaux sont placés au milieu du four dans des nacelles de nickel. Après dégazage, l'ensemble est mis sous courant de fluor gazeux à des pressions modérées allant de 0,1 à 1,3 bar. La durée des traitements varie de 5 h à plusieurs jours.



Les bouteilles d'azote (1) et de fluor (2), isolées de l'ensemble de l'appareillage, sont situées dans un caisson métallique parfaitement ventilé. A la sortie de celui-ci le fluor est admis dans une cuve (4) où la pression est constamment contrôlée grâce au manomètre (3); cette cuve constitue une "réserve", précaution qui permet de couper la source principale de fluor en cours d'opération. Le fluor est purifié par passage sur des pastilles de NaF (5). Dans l'enceinte réactionnelle en nickel (8) la pression est contrôlée grâce au manomètre (7); une vanne d'éclatement permet d'évacuer rapidement le fluor en cas de surpression. Le fluor résiduel est détruit dans une colonne contenant de l'alumine (9). Un barboteur rempli de fluoroluble (10) permet de vérifier le débit gazeux.

Fig.3 - Unité horizontale de fluoration.

## II- TECHNIQUES PHYSICO-CHIMIQUES DE CARACTERISATION

Nous décrivons dans ce chapitre l'ensemble des techniques d'analyses utilisées pour la caractérisation des composés d'intercalation et les oxydes supraconducteurs. Lorsqu'une technique a été utilisée exclusivement pour l'un des deux thèmes, celui-ci sera précisé en début de paragraphe.

### II-1 - Analyse élémentaire

#### II-1-1- Analyse chimique

L'analyse quantitative des échantillons a été effectuée au service central d'analyse du CNRS. Les éléments métalliques ont été dosés par spectroscopie d'absorption et le fluor à l'aide d'électrodes spécifiques.

#### II-1- 2- Analyse par microsonde de Castaing

L'analyse qualitative des éléments présents dans les échantillons a été réalisée à l'aide d'une microsonde de Castaing de type Camebax. Cette technique permet d'étudier les rayonnements X émis par l'échantillon soumis à l'impact d'un faisceau d'électrons. La surface analysée est de l'ordre de  $100 \mu\text{m}^2$ .

Un dosage quasi-quantitatif a pu être obtenu en comparant les résultats des échantillons avec ceux de composés étalons de compositions proches de celles des échantillons à analyser.

## **II-2- ANALYSE RADIOCRISTALLOGRAPHIQUE**

### **II-2-1- Etudes sur échantillons pulvérulents**

Les divers produits obtenus ont été identifiés par analyse radiocristallographique effectuée à l'aide de diffractogrammes obtenus sur spectrogoniomètres Philips. Le rayonnement utilisé est celui de la raie  $K_{\alpha}$  du cuivre. En raison de l'hygroscopicité de certains composés, la caractérisation est faite à l'aide d'une cellule spéciale étanche qui peut être remplie en boîte sèche.

### **II-2-2 Etude sur monocristaux (CIG-F)**

Cette étude a été réalisée essentiellement dans le cas du CIG. L'arrangement structural des espèces intercalées a été déterminé à température ambiante à partir de clichés de précession au Laboratoire de Cristallographie de l'Université de Bordeaux ; la radiation utilisée était  $MoK_{\alpha}$ .

## **II-3- RESONANCE PARAMAGNETIQUE ELECTRONIQUE**

Les spectres RPE ont été enregistrés sur spectromètre " BRUKER 200 tt ", fonctionnant en bande X (9-10 kOe) associé à une cavité de type TE 102. Les champs magnétiques utilisés sont compris entre 0 et 10 kOe et modulés à 100 kHz.

A l'aide d'un cryostat, les mesures ont pu être effectuées à des températures variant de 4,2 à 300 K. Le champ

magnétique a été étalonné grâce à un gaussmètre BRUKER utilisant une sonde protonique.

#### **II-4- MESURES MAGNETIQUES**

Les mesures magnétiques ont été effectuées à l'aide d'une microbalance de type Faraday, entre 4,2 K et 300 K. Un magnétomètre de type SQUID a également été utilisé dans un domaine de températures compris entre 2 K et 300 K. Cet équipement est muni de deux champs magnétiques :

- un mode champs faibles pour lesquels H est susceptible de varier de 0 à 990 Oe;
- un mode champs forts, permettant d'obtenir 60 kOe.

#### **II-5- SPECTROSCOPIE RAMAN (CIG-F)**

Nous avons fait appel à la technique de spectroscopie Raman pour suivre l'évolution de la couche graphitique après intercalation.

Les spectres Raman ont été enregistrés indifféremment sur des spectromètres CODERG T800 ou JOBIN-YVON Ramanor HG25, couplés respectivement à des lasers à argon ionisé SPECTRA-PHYSICS modèle 171 et modèle 165; la raie d'émission à 514,5 nm a été utilisée avec une puissance incidente d'environ 300 nW. La résolution était d'environ  $2 \text{ cm}^{-1}$ .



## II-6- MESURES DE CONDUCTIVITE ELECTRIQUE

La technique sans contact a été utilisée dans le cas des CIG. Les mesures ont été effectuées à Kyoto sur des plaquettes HOPG. L'épaisseur de l'échantillon a été mesuré par micromètre, et la conductivité électrique a été obtenue à partir des déplacements de la fréquence par lmm d'épaisseur.

La technique des quatre pointes a été employée pour mesurer la conductivité électrique des céramiques d'oxydes supraconducteurs traités ou non. Les contacts électriques ont été réalisés à l'aide de fils de platine. La température a été mesurée par un thermocouple platine-platine 10 % rhodium.

## II-7- MICROSCOPIE ELECTRONIQUE PAR TRANSMISSION

Les expériences de microscopie électronique par transmission ont été effectuées sur un équipement JEOL 1200 CX, en utilisant un accélérateur de voltage de 120 KV. Avant analyse, les échantillons ont été broyés dans un solvant ( $CCl_4$ ), puis déposés sur une grille de carbone.

## II-8- REFLECTIVITE OPTIQUE (CIG-F)

Les phénomènes de transfert de charge de CIG ont été étudiés à l'aide des mesures de réflectivité optique à l'Université de Kyoto. Les analyses ont été effectuées sur des plaquettes de HOPG dans le domaine UV, proche infrarouge, à

température ambiante. Le rayon incident est placé de façon parallèle à l'axe c de l'échantillon. Dans ce cas, PbS a été utilisé comme détecteur.

## **II-9- SPECTROSCOPIE D'ABSORPTION DE RAYONS X (CIG-F)**

La détermination du degré d'oxydation du métal intercalé a été déterminée par XANES (X-Ray Absorption Near Edge Structure). Les expériences ont été réalisées au Laboratoire pour l'Utilisation du Rayonnement Electromagnétique à Orsay. Le rayonnement X est émis par l'anneau de stockage DCI d'Orsay.

## **II-10- TECHNIQUES DE CARACTERISATION DE SURFACE**

### **II-10-1- Spectroscopie de photoélectrons X**

L'investigation des CIG par XPS a été réalisée à Kyoto. Les mesures ont été effectuées sur des échantillons clivés à base de HOPG à l'aide d'un spectromètre SHIMAZU-DUPONT 650B. Celui-ci utilise comme source la raie  $MgK_{\alpha}$  (1253,6 eV) sous un ultravide de  $10^{-7}$  à  $10^{-8}$  torr. Toutes les manipulations préliminaires ont été faites dans une boîte à gants contenant de l'azote hautement purifiée, placée à l'entrée de la chambre du spectromètre. Un dépôt d'or sous vide a permis l'étalonnage des énergies de liaison des différents éléments par rapport au pic  $Au 4f_{7/2}$ .

En ce qui concerne l'étude de la passivation des monocristaux de YBaCuO par le fluor, l'analyse XPS a été réalisée à Science et Surface S.A à Lyon, sur un équipement SSX-100. Dans ce cas, le pic C1s du carbone provenant de la contamination, a été utilisé pour le calibrage des énergies de liaison.

### II-10-2- Spectroscopie d'électrons AUGER

Cette technique a été utilisée pour la caractérisation de la surface des oxydes supraconducteurs avant et après traitement.

Les analyses ont été effectuées à la fois sur des céramiques et des monocristaux. L'équipement utilisé est un PHYSICAL-ELECTRONICS 590 avec un accélérateur de 3 keV. L'absorption du courant dans ce cas est de 50 nA. Pour réduire la migration de fluor durant l'analyse, une surface de l'ordre de  $200 \times 200 \mu\text{m}^2$  a été choisie. Les principes de ces deux techniques d'analyse de surface sont développées en annexe.

REFERENCES lère PARTIE

- 1 - J. GRANNEC, L. LOZANO, J. PORTIER et P. HAGENMULLER,  
Z. Anorg. Allg. Chem., 385, 26 (1971).
- 2 - B.K. MORREL, A. ZALKIN, A. TRESSAUD and N. BARTLETT,  
Inorg. Chem., 12, 2640 (1973).
- 3 - E.G. HOPE, P.J. JONES, W. LEVASON, J.S. OGDEN, M. TAJIK  
and J.W. TURFF,  
J. Chem. Soc. Dalton Trans., 1443 (1985).
- 4 - H.C. CLARK and Y.N. SADANA,  
Canad. J. Chem., 42, 50 (1964).
- 5 - M.K. WU, J.R. ASHBURN, C.J. TORNG, P.H. HOR, R.L. MENG, L.  
GAO, Z.J. HUANG, Y.Q. WANG and C.W. CHU,  
Phys. Rev. Lett., 58, 908 (1987).
- 6 - M. KIKUCHI, Y. SYOOU, A. TOKIWA, K. OHISHI, H. ARAI,  
K. HIRGA, N. KOBAYASHI, T. SASAOKA and YOSHIOMUTO,  
Jap. Appl. Phys., Vol. 26, N°6, L 1066 (1987).
- 7 - H. TOGANO, H. KUMAKURA, H. MAEDA, K. TAKAHASHI and M. NAKAO  
Jap. J. Appl. Phys., Vol. 26, N°6, L 160 (1988).
- 8 - D.L. KAIZER, F. HOLTZBERG, B.A. SCOTT and T.R. Mc GUIRE,  
Appl. Phys. Lett., 51, (13), 1040 (1987).

**2ème PARTIE**

**NOUVEAUX COMPOSES D'INSERTION DE GRAPHITE  
A BASE DE FLUORURES METALLIQUES**

## INTRODUCTION

Le graphite possède une structure lamellaire constituée de couches d'atomes de carbone faiblement liées entre elles. Dans des conditions expérimentales appropriées, ces couches peuvent s'écarter pour laisser pénétrer divers atomes ou molécules. Les espèces ainsi insérées ne modifient pas de manière importante les liaisons intracouche qui caractérisaient le cristal-hôte : il se forme un composé d'insertion ayant des propriétés chimiques et physiques spéciales et qui se comporte comme un véritable composé défini.

Les applications potentielles de ces composés sont variées. Ce sont de bons conducteurs électriques : certains composés graphite- $\text{AsF}_5$  ou graphite- $\text{SbF}_5$  ont en effet des conductivités électriques comparables à celles du cuivre. De même l'insertion d'espèces magnétiques dans le graphite fournit des matériaux modèles pour l'étude des effets de dimensionnalité sur le comportement magnétique : en augmentant le nombre de plans carbonés séparant deux couches insérées, on peut diminuer progressivement les interactions entre ces couches et obtenir des " modèles " de systèmes magnétiques bidimensionnels. Enfin certains composés sont utilisés en tant que matériaux anodiques ou cathodiques dans des accumulateurs acides ou alcalins et comme catalyseurs ou réactifs spécifiques en chimie organique.

**C H A P I T R E I**

**GENERALITES SUR LES COMPOSES**

**D'INSERTION DU GRAPHITE**

## I-1- LE GRAPHITE MATERIAU-HÔTE

L'étude des composés d'insertion du graphite impliquant une bonne connaissance des propriétés correspondantes du matériau de départ, nous ferons ci-dessous un rappel concernant la structure du graphite (1-3).

La variété la plus stable du graphite est hexagonale. Elle est constituée par un empilement de plans décalés les uns par rapport aux autres selon une séquence ABAB (Fig.4-a); c'est-à-dire, si l'on considère un plan A, le plan suivant B est décalé de telle sorte qu'au centre de chaque hexagone de A se projette un atome de carbone de B, et réciproquement. Les atomes de carbone constituant les couches graphitiques sont fortement liés entre eux par des liaisons covalentes dues à l'hybridation  $sp^2$  du carbone. En revanche, la cohésion entre les plans graphitiques successifs est assurée par de faibles liaisons de type Van der Waals. La représentation de la maille élémentaire hexagonale du graphite, ainsi que de ses paramètres cristallins, ( $a = 2,45 \text{ \AA}$ ,  $c = 6,74 \text{ \AA}$ ) sont donnés à la figure 4-a.

Le plan graphitique ou graphène est constitué par une sorte de polymère bidimensionnel dont le motif de répétition est le squelette aromatique du benzène (Fig.4-b). Ce caractère aromatique donne au graphite un comportement amphotère. Il peut ainsi être soit accepteur d'électrons vis-à-vis de substances fortement électropositives, soit donneur vis-à-vis de groupements accepteurs.



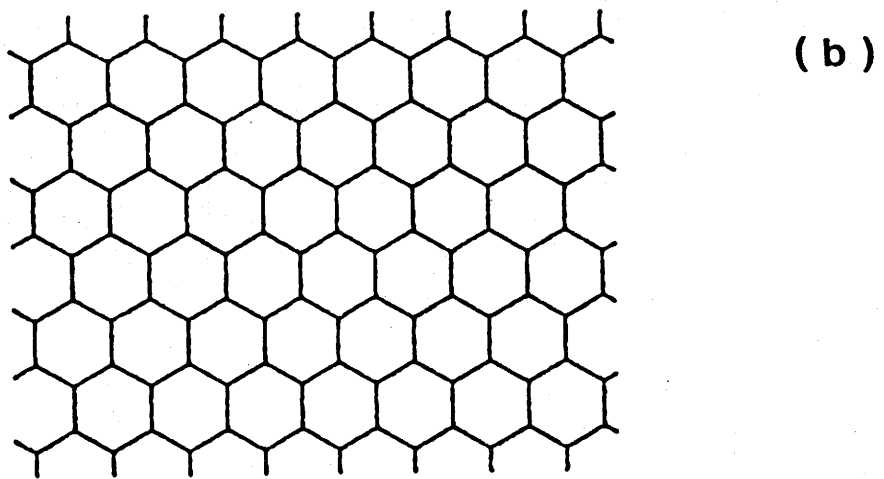
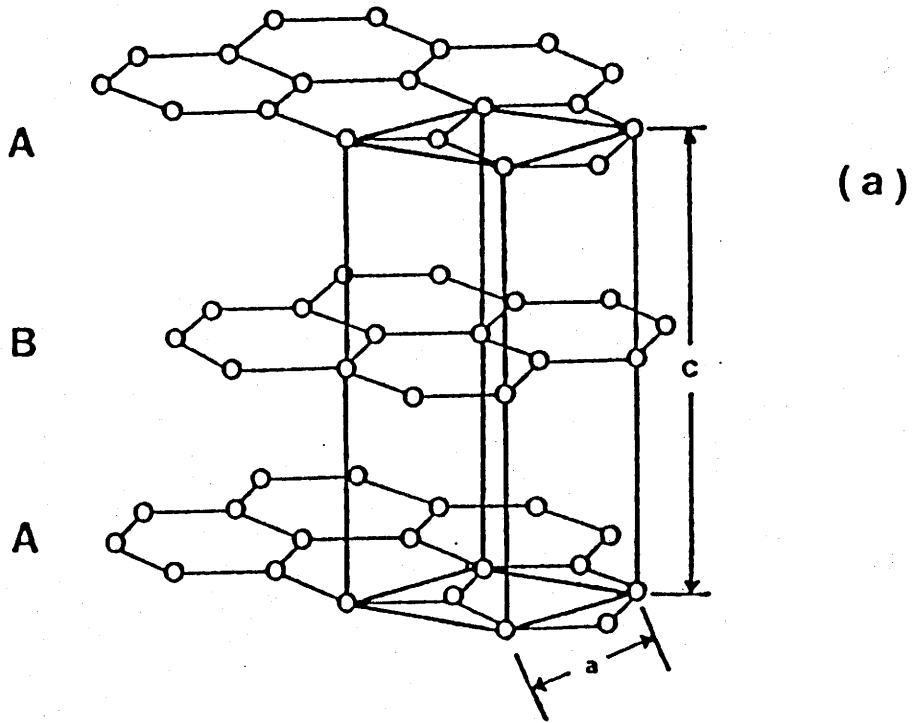


Fig.4 - a) Structure hexagonale du graphite.  
b) Feuillet graphitique ou graphène.

## I-2- PROCESSUS D'INSERTION DANS LE GRAPHITE

Une des caractéristiques essentielles des composés d'insertion du graphite (CIG) est la présence simultanée de feuillets graphitiques (ou graphène) et de couches intercalées, permettant de considérer ces matériaux comme de véritables mille feuilles. L'existence de ces deux types de composantes tient à la forte cohésion à l'intérieur des couches de graphène (liaison interplan) qui s'oppose à l'interaction faible entre les feuillets. Le phénomène le plus fascinant dans ces composés est lié à l'empilement des couches insérées les unes par rapport aux autres, le long de l'axe c. Ce phénomène est appelé formation de stades (4,5). Un stade d'ordre n est celui dans lequel chaque couche insérée est séparée de la suivante par n feuillets graphitiques. Cet effet de stade se manifeste indépendamment de l'état de la couche insérée qui peut être ordonnée ou désordonnée. Il faut également noter que l'empilement hexagonal des couches graphitiques pour les stades supérieurs à un se conserve avec une distance entre plans égale à 3,35 Å comme dans le matériau initial (6). Cependant l'organisation respective de ces couches subit des modifications. Ainsi l'ordonnancement des couches graphitiques devient de type (AA) dans le cas du stade 1 à la place de la séquence (AB) du matériau de départ (7). La figure 5 montre quelques exemples de séquences obtenues pour différents stades (8,9) :

- deuxième stade : ...|AB|BC|CA|AB|...

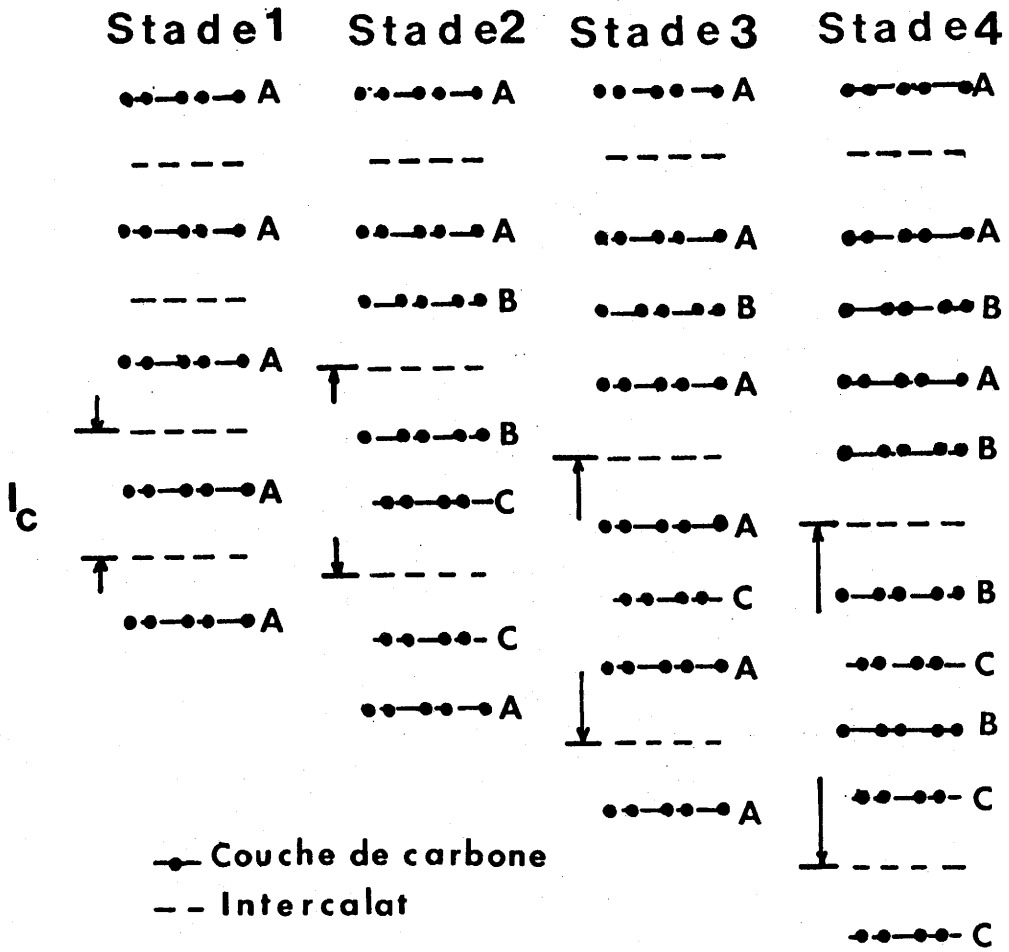


Fig.5 - Représentation des séquences d'empilements graphitiques obtenues pour différents stades après intercalation ( $I_c$  : période suivant l'axe c du composé d'intercalation).

- troisième stade : ...|ABA|ACA|ABA|...

- quatrième stade : ...|ABAB|BCBC|CACA|ABAB|...

Il faut noter aussi que les plans graphitiques encadrant chaque couche insérée sont symétriques (8,9).

La période d'identité  $I_c$  le long de l'axe c, évolue avec le stade n d'une manière très régulière. On peut rendre compte des résultats expérimentaux par la relation :

$$I_c = 3.35 n + d_i,$$

où  $d_i$  représente l'épaisseur (en Å) de l'espèce insérée.

Le caractère amphotère du graphite conduit à distinguer deux catégories de CIG, selon la direction du transfert de charge :

\* insertion de groupements donneurs d'électrons : le graphite devient alors accepteur et le transfert de charge s'effectue de l'espèce insérée vers le graphite. C'est le cas de l'intercalation d'alcalins, d'alcalino-terreux ou de terres rares (10-12).

\* insertion de groupements accepteurs d'électrons : le transfert de charge se fait du graphite vers l'espèce insérée : c'est le cas des chlorures et fluorures métalliques (13), des oxydes et d'acides tels que  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (14). Il faut noter également que certains auteurs (15,16) incluent une troisième catégorie de CIG à cette classification : les composés covalents du graphite. Ces composés ne sont pas de véritables dérivés d'insertion, puisque le caractère  $sp^2$  des atomes de carbone dans les plans n'est pas conservé. Il se forme ainsi des liaisons covalentes entre l'atome de carbone

et l'espèce électronégative insérée. C'est généralement le cas d'oxydes graphitiques  $C_4O_2H$ ,  $C_6O_2(OH)_2$  (17,18) et de fluorures de graphite  $(CF)_n$  et  $(C_2F)_n$  (16,19).

### I-3- COMPOSES d'INSERTION DE FLUORURES DANS LE GRAPHITE (CIG-F)

On admet que l'insertion d'une espèce dans le graphite est généralement favorisée par les propriétés suivantes (20) : grande volatilité, caractère covalent marqué et forte acidité de Lewis. Un grand nombre de chlorures métalliques présentent de tels caractères et leur insertion dans le graphite a donné lieu à de nombreux travaux (21-23). Les informations concernant leurs homologues fluorés sont plus limitées et ce pour plusieurs raisons :

- les fluorures présentent rarement l'ensemble de propriétés énoncées ci-dessus,
- l'élaboration de tels composés nécessite l'utilisation d'agents très corrosifs comme le fluor ou l'acide fluorhydrique,
- l'hygroscopicité de la plupart des fluorures entraîne souvent celle des composés d'intercalation correspondants, ce qui rend leur manipulation et leur caractérisation délicates.

Après avoir répertorié les CIG de fluorures connus, nous résumerons certains aspects de leurs propriétés structurales, magnétiques et électroniques.

### I-3-1- Rappel de CIG-F connus

Le tableau 1 rassemble les fluorures et les oxyfluorures intercalés jusqu'à ce jour; le nombre entre parenthèses renvoie à la référence correspondante. La plupart des espèces insérées ont une tension de vapeur assez élevée à basse température.

On peut classer les fluorures intercalés du tableau 1 en quatre catégories principales :

- fluorures d'halogènes :  $\text{BrF}_3$ ,  $\text{ClF}_3$ ,  $\text{IF}_x$
- fluorures de gaz rares :  $\text{KrF}_x$ ,  $\text{XeOF}_x$ ,  $\text{XeF}_x$
- fluorures de la colonne V :  $\text{AsF}_5$ ,  $\text{SbF}_5$ ,  $\text{NbF}_5$ ,  $\text{TaF}_5$
- fluorures de métaux de transition :  $\text{MoF}_6$ ,  $\text{WF}_6$ ,  
 $\text{PtF}_6$ ,  $\text{RuF}_5$ ,  $\text{OsF}_5$ ,  $\text{TiF}_4$ .

#### \* Cas particulier de l'insertion du fluor

Il est bien établi que les fluorures de graphite  $(\text{CF})_n$  et  $(\text{C}_2\text{F})_n$  sont obtenus par fluoration du graphite à une température supérieure à  $300^\circ\text{C}$ . Plus récemment, NAKAJIMA et al. (16,24) ont mis en évidence de nouveaux composés d'insertion graphitique à base de fluor. Ces composés ont été obtenus en traitant le graphite sous fluor en présence de fluorures métalliques  $\text{MF}_n$  tels que  $\text{AlF}_3$ ,  $\text{FeF}_3$ ,  $\text{CuF}_2$ . Dans ces matériaux, la quantité de fluor intercalé est beaucoup plus importante que celle du fluorure métallique. La composition obtenue est en effet  $\text{C}_x\text{F}(\text{MF}_n)_y$  avec  $y < 10^{-3}$  (16). Dans ce cas, la structure-hôte du graphite est conservée. Le fluor est introduit entre les couches graphitiques sous forme



" semi-ionique". Le faible taux de métal inséré ne permet pas de classer ces produits en tant que composés d'intercalation de fluorures métalliques, mais plutôt comme composés d'intercalation de fluor. Des composés analogues ont été trouvés par BARTLETT et al. (25,26). Ces auteurs ont montré qu'en présence d'acide fluohydrique à l'état anhydre une intercalation spontanée des ions  $(\text{HF}_2)^-$  a lieu dès la température ambiante. Une fois que le composé  $\text{C}_x\text{HF}_2$  est formé, le fluor s'intercale par réaction d'échange pour donner des composés  $\text{C}_x\text{F}_{1-\delta}(\text{HF}_2)_\delta$  avec  $\delta < \frac{1}{12x}$ .

### I-3-2- Propriétés physicochimiques

Nous nous proposons dans ce paragraphe d'illustrer les diverses propriétés des CIG-F à l'aide de quelques exemples.

#### I-3-2-a- Propriétés structurales

Les études structurales des CIG-F sont généralement limitées à la détermination du stade. Ceci est dû souvent à l'incommensurabilité des deux sous-réseaux graphite et intercalat, et à la forte hygroscopicité des cristaux manipulés. Ainsi, si de nombreux modèles ont été proposés concernant les composés d'intercalation d'alcalin (27,28), peu d'études ont été consacrées aux CIG-F. BARTLETT a proposé un remplissage des couches de type hexagonal dans le cas des hexafluorures  $\text{C}_x\text{MF}_6$  (M: As, Os, Ir) (29,30) avec commensurabilité entre les deux sous-réseaux (Fig. 6). La projection de la



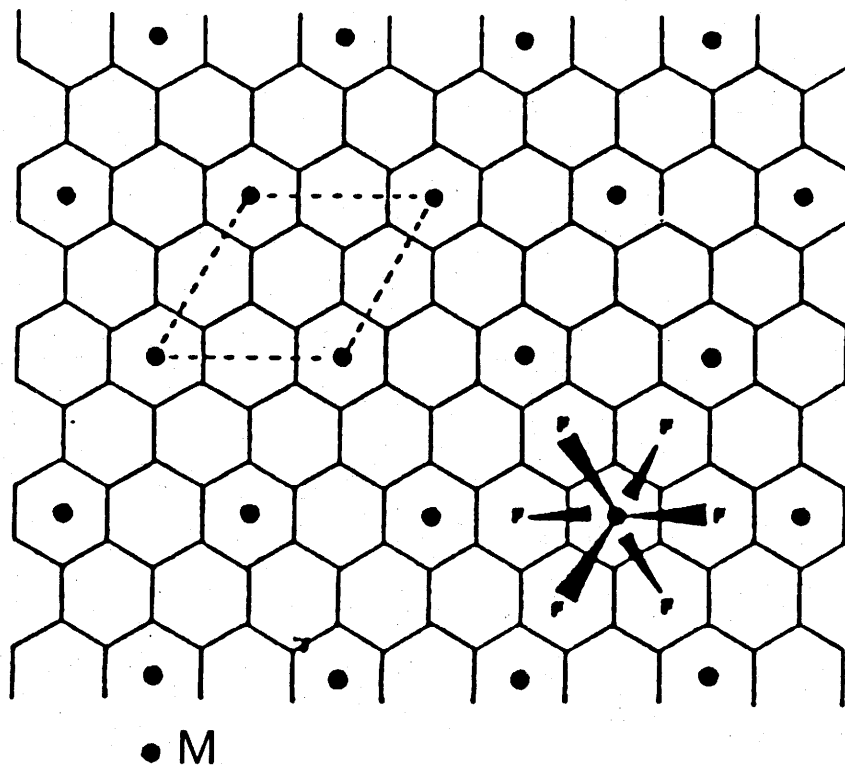


Fig.6 - Structure des couches insérées de type  $MF_6$  (d'après N. BARTLETT (29)).

position du métal M sur le plan graphitique, est située au centre de l'hexagone de graphite; cet arrangement rend maximale la séparation entre les charges positives du carbone et du métal. Par ailleurs, INTERRANTE et al. (31) ont montré que les taches de diffraction données pour des monocristaux de type  $C_{16}AsF_5$  correspondent essentiellement aux plans graphitiques : le réactif inséré ne respecte pas un ordre dans le plan; il a expliqué ce désordre par la présence de trois espèces  $AsF_5$ ,  $AsF_3$  et  $(AsF_6)^-$  entre les couches graphitiques (32).

Une étude par EXAFS (Extended-X-Ray Absorption Fine Structure) réalisée à LURE, sur des composés d'intercalation d'étain  $C_xSnF_y$ , a permis de révéler l'existence d'octaèdres  $SnF_6$  distordus dont l'arrangement est complètement différent de celui de  $SnF_4$  de départ (33).

#### I-3-2-b- Propriétés magnétiques

La mesure de la susceptibilité magnétique des composés d'intercalation permet, dans certains cas, de déterminer le degré d'oxydation du métal inséré. Ainsi, lors de l'insertion du pentafluorure de ruthénium (34), il a été montré que la variation thermique de la susceptibilité magnétique obéit à une loi de Curie-Weiss et que la grande majorité de ruthénium intercalé est sous forme de  $Ru^{4+}$ . De même la différence des comportements magnétiques observée entre  $RuF_5$  et  $C_xRuF_y$  a confirmé, que lors de l'insertion, la structure en tétramères isolés  $Ru_4F_{20}$  du composé de départ

n'était pas conservée (35,36). Récemment, SELIG et coll. (37) ont étudié le comportement magnétique d'un composé de premier stade graphite-OsF<sub>6</sub>. Ils ont mis en évidence une variation des susceptibilités parallèles et perpendiculaires à l'axe c. Cette variation a été interprétée en utilisant un modèle de champ cristallin qui prend en compte une interaction d'échange spin-spin anisotrope. L'absence d'ordre magnétique à basse température pour des valeurs de paramètres d'échange relativement élevées, pourrait suggérer que le composé graphite-OsF<sub>6</sub> est probablement bidimensionnel et que l'ordre magnétique à grande distance est détruit par les fluctuations (38).

#### I-3-2-c- Conductivité électrique

Le tableau 2 donne la conductivité électrique à température ambiante d'un certain nombre de composés d'insertion. Ce sont parmi les meilleurs conducteurs synthétiques connus jusqu'à maintenant. Parmi ces composés, seuls C<sub>x</sub>AsF<sub>5</sub> et C<sub>x</sub>SbF<sub>5</sub> ont fait l'objet d'une étude plus détaillée, la valeur  $\sigma_a$  de la conductivité dans le plan est inférieure de moitié seulement à celle du cuivre (32,39). Les premières valeurs annoncées par FALARDEAU et al. (40) qui donnaient des conductivités de même ordre que celle du cuivre ( $6 \cdot 10^5 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ ), ont été infirmées par la suite, ce qui met en évidence les difficultés souvent rencontrées lors des mesures. Dans le cas de AsF<sub>5</sub>, la conductivité dans le plan (ab)  $\sigma_a$  est maximale pour les second et troisième stades. Il a été montré en effet que la conductivité est relativement faible pour des

Produit	Stade	conductivité ( $10^5 \text{ S cm}^{-1}$ )	Réf.
Cuivre	-	5,9	
crystal de graphite	-	0,2	
$\text{C}_8\text{AsF}_5$	1	2,9 0,3	86
$\text{C}_{16}\text{AsF}_5$	2	3,1 0,3	49
$\text{C}_{24}\text{AsF}_5$	3	3,1 0,3	
$\text{C}_8\text{SbF}_5$	-	3,28	63
$\text{C}_{10}\text{OsF}_6$	-	2	29
$\text{C}_7\text{F}(\text{MF}_2)_{0,001}$	2	2	16

Tableau 2 - Conductivité électrique à température ambiante de composés d'insertion du graphite avec des fluorures.

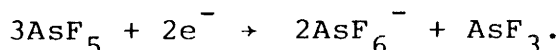
composés d'intercalation ayant une forte concentration d'intercalat, tels que ceux de stade 1. Ce phénomène a été interprété par une saturation de la concentration des porteurs qui a pour conséquence une diminution de leur mobilité (41). Enfin très peu d'études ont été faites sur la variation thermique de la conductivité  $\sigma_a$ . On peut citer les résultats obtenus entre 4 et 300 K sur un échantillon graphite-RuF<sub>5</sub> du premier stade. Une diminution brutale de la conductivité a été observée vers 130 K et a pu être reliée à une transition structurale (34).

#### I-3-2-d- Transfert de charge

Il est maintenant bien établi qu'il ne peut y avoir de réaction d'insertion sans transfert de charge. Le mécanisme général du transfert a été largement étudié dans le cas des donneurs (42,43). Pour ces composés il y a recouvrement de la bande  $\pi$  du graphite avec celle de l'intercalat et réajustement du niveau de Fermi de manière à équilibrer la nouvelle distribution de charge après transfert. Dans le cas des accepteurs, la diversité du comportement des espèces insérées a causé une ambiguïté dans l'étude de leur état électronique. Le transfert de charge n'a jamais été identifié comme un recouvrement entre la bande  $\pi$  du graphite et celle de l'intercalat (45).

Dans le cas de AsF<sub>5</sub> qui a été le plus étudié, beaucoup de résultats contradictoires ont été annoncés concernant le transfert de charge et la nature d'espèces

insérées (46,47). Le mécanisme le plus couramment accepté est celui de BARTLETT (30) dans lequel les espèces contenues dans le composé graphite-AsF<sub>5</sub> sont AsF<sub>6</sub><sup>-</sup> et AsF<sub>3</sub>. Cet auteur explique ce phénomène par une réduction de AsF<sub>5</sub> au sein du graphite selon la réaction :



La valeur maximale de transfert de charge déduite de cette équation est de 2/3 e<sup>-</sup> par molécule de AsF<sub>5</sub> inséré. Cette valeur est comparable à celle obtenue par réflectivité optique et par mesures magnétiques qui donnent des valeurs se situant vers 0,56 e<sup>-</sup> par molécule insérée (32,46). Dans le cas des hexafluorures tels que OsF<sub>6</sub> et MoF<sub>6</sub>, les résultats publiés ont permis d'avoir des informations concernant la configuration électronique des métaux lors de l'intercalation. Les mesures de susceptibilité magnétique dans le cas de C<sub>x</sub>OsF<sub>6</sub> (29) ont montré que lors de l'intercalation, il y a eu réduction totale de Os<sup>VI</sup> en Os<sup>V</sup> :



le transfert de charge est donc de un électron par molécule insérée. Par contre pour le composé C<sub>x</sub>MoF<sub>6</sub>, il a été montré qu'une large fraction de molécule intercalée reste à l'état neutre (48). Enfin d'autres hexafluorures réagissent différemment puisque UF<sub>6</sub> se dissocie en U<sup>IV</sup> et U<sup>VI</sup> après insertion (46).

L'examen de cette étude bibliographique montre que les recherches effectuées sur l'intercalation des fluorures métalliques dans le graphite sont assez récentes et peu

nombreuses, essentiellement en ce qui concerne les fluorures d'éléments de transition.

A l'exception des composés de type graphite-AsF<sub>5</sub> dont les propriétés physiques ont fait l'objet de très nombreux travaux, peu d'études concernant les propriétés électroniques et structurales ont été publiées dans le cas des composés d'intercalation à base de fluorures métalliques en raison des difficultés inhérentes aux méthodes de synthèse et à l'interprétation des résultats.

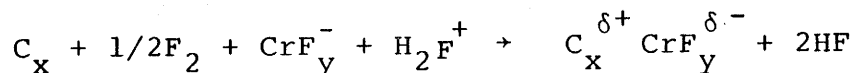
**C H A P I T R E   I I**

**INSERTION DE FLUORURE DE CHROME DANS LE GRAPHITE**



## II-1- PREPARATION DU COMPOSE D'INSERTION

L'intercalation de  $\text{CrF}_4$  dans le graphite a été réalisée en présence d'un excès de  $\text{CrF}_5$ , dans l'acide fluorhydrique anhydre, suivant la méthode décrite au paragraphe I. Après introduction de HF liquide dans le tube contenant le mélange fluorure de chrome et graphite, la solution prend une couleur jaune pâle. Un léger dégagement gazeux, provenant vraisemblablement du fluor libéré lors de la réduction du pentafluorure excédentaire, est observé. Un tel dégagement est probablement responsable du déclenchement de la réaction d'insertion par oxydation préliminaire du graphite selon la réaction :



Un tel mécanisme a déjà été proposé dans le cas de l'insertion de  $\text{SnF}_4$  (68);

Après réaction, le produit est stable à l'air. Il est lavé dans l'acide chlorhydrique dilué, puis dans l'alcool, pour éliminer toute trace de fluorure non inséré qui se serait déposé en surface.

La couleur de ce produit est légèrement bleutée; cette couleur est caractéristique d'un composé d'insertion de type accepteur et laisse supposer ainsi un transfert de charge entre le graphite et l'espèce insérée.

## II-2- ANALYSE PHYSICO-CHIMIQUE

Une analyse qualitative des éléments présents dans le composé d'intercalation a été effectuée par microsonde de Castaing sur des cristaux naturels. Les résultats ont révélé l'existence d'un pourcentage massique assez élevé en chrome, fluor et carbone : 15,02%, 25,83% et 59%. Une composition approchée ( $C_{17}CrF_{4,7}$ ) a pu être obtenue après comparaison avec des composés étalons contenant les mêmes constituants. Aucune trace de chlore qui aurait pu provenir de la réaction entre l'acide chlorhydrique et le graphite lors du nettoyage n'a été décelée.

Une analyse chimique élémentaire a permis de déterminer la composition moyenne du composé d'insertion graphite/fluorure de chrome :  $C_{21}CrF_{4,5}$ .

## II-3- ETUDE STRUCTURALE

### II-3-1- Etude sur poudre

La figure 7-a donne le spectre de diffraction X du composé d'insertion à base de fluorure de chrome. On remarque la disparition des raies caractéristiques du graphite, notamment de la raie la plus intense d'indice 002. L'analyse d'un tel spectre est relativement simple puisque seules apparaissent les raies de diffraction des plans (001). Le paramètre cristallographique  $I_c$  et le stade  $n$  peuvent ainsi être facilement déterminés. Dans tous les cas, le composé

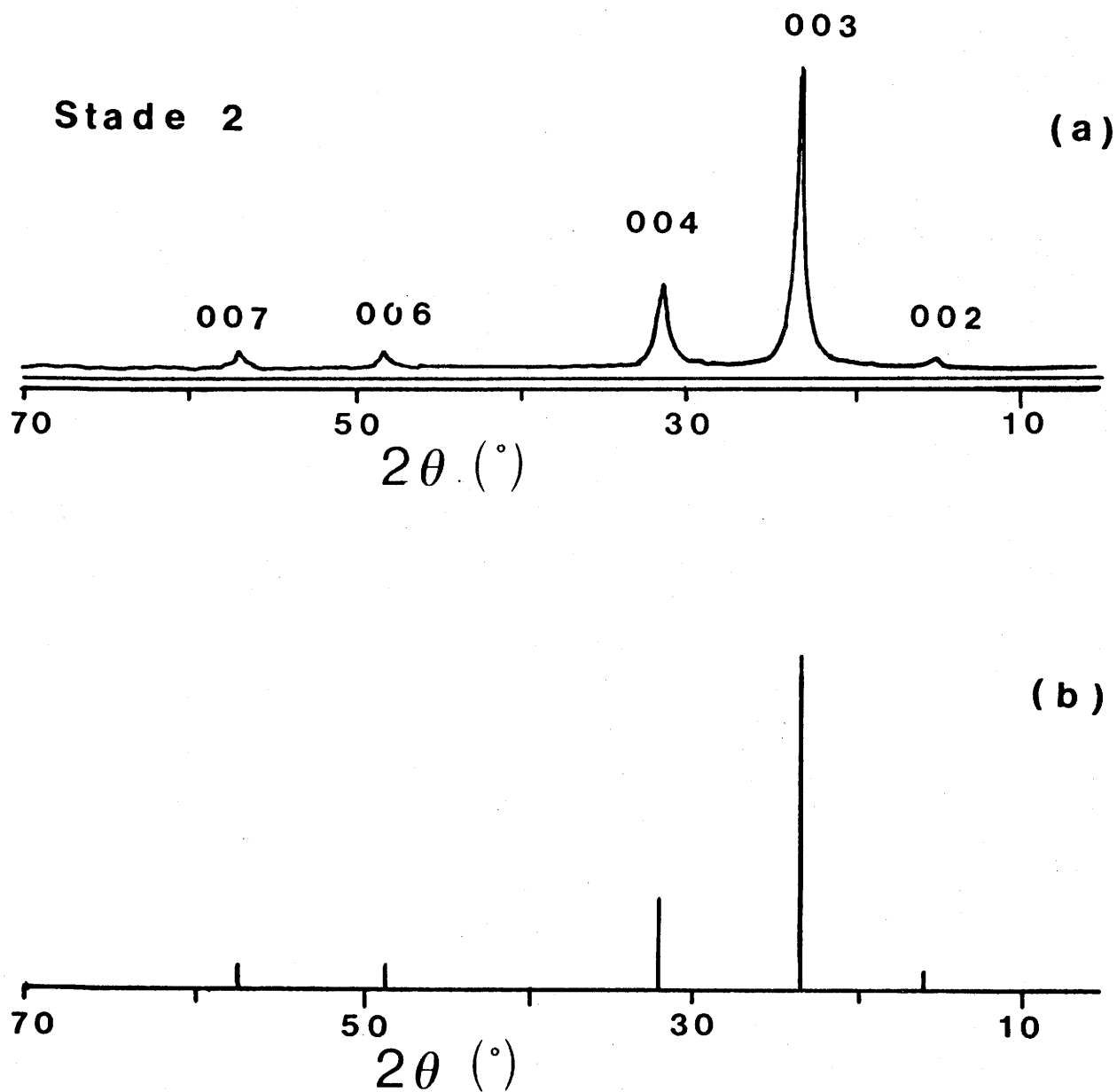


Fig.7 - Comparaison entre les diffractogrammes observé (a) et calculé (b) d'un composé d'intercalation graphite-fluorure de chrome de stade 2.

obtenu est de stade 2 avec une périodicité moyenne  $I_c = 11,45 \text{ \AA}$ . A partir de la relation entre le paramètre  $I_c$  et le stade  $n$  (Chapitre I), et sachant que la distance entre deux couches successives de graphène est de  $3,35 \text{ \AA}$ , l'épaisseur de la couche insérée est de  $4,75 \text{ \AA}$ . Cette valeur est à comparer à la distance entre deux faces parallèles d'un octaèdre  $\text{CrF}_6$  : celle-ci est de l'ordre de  $4,9 \text{ \AA}$  dans le cas de groupements  $(\text{Cr}^{\text{III}}\text{F}_6)^{3-}$  et de  $4,83 \text{ \AA}$  dans le cas d'octaèdres  $(\text{Cr}^{\text{IV}}\text{F}_6)^{2-}$ , en utilisant les rayons ioniques donnés par Shannon (71). Ces résultats laissent supposer que le remplissage de couches de graphite se fait par des octaèdres  $\text{MF}_6$  dont deux faces sont parallèles aux plans graphitiques. Pour essayer de confirmer cette hypothèse et pour déterminer la composition théorique de la couche insérée, un calcul des intensités des réflexions dues aux plans (001) a été mené.

La succession et les distances entre les couches atomiques le long de l'axe  $c$  sont représentées à la figure 8. Le facteur de structure  $F_{001}$  est proportionnel à l'amplitude diffractée par les plans réflecteurs (001) du cristal. Ce facteur peut s'écrire :

$$F_{001} = \sum_{i=1}^n f_i \exp(-i 2 \pi l z_i)$$

avec  $n$  : nombre d'atomes,

$f_i$  : facteur de diffusion atomique de l'atome  $i$  du cristal,

$l$  : position de l'atome dans l'espace réciproque,

$z_i$  : position de l'atome  $i$  par rapport à l'origine.

Par commodité de calcul, la couche de chrome est placée à

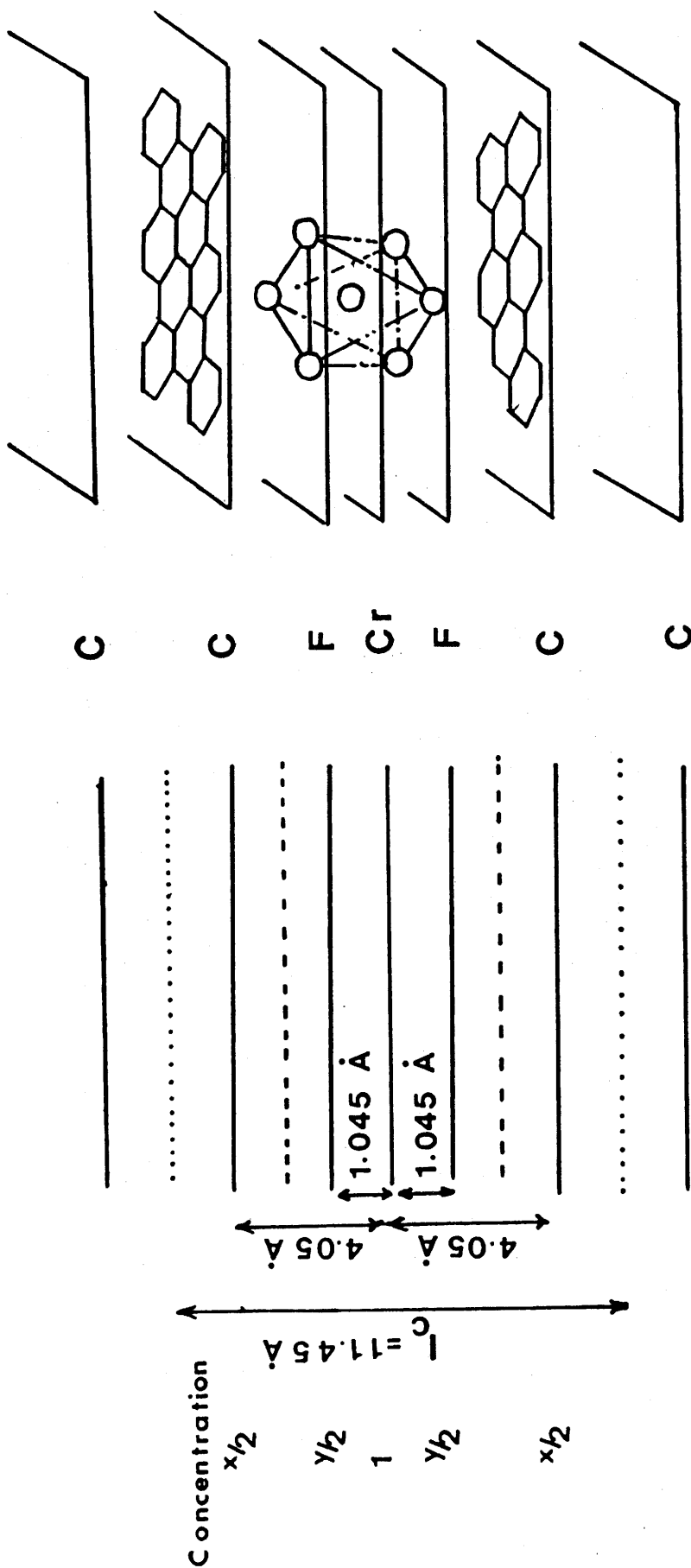


Fig.8 - Représentation schématique du modèle choisi pour le calcul des intensités théoriques.

l'origine de l'axe c. Soient :

$z_1$  et  $z_2$  : les distances respectives entre les couches : chrome-fluor et chrome-carbone,

y et x : la concentration respective en fluor et en carbone par atome de chrome,

$\lambda$  : la longueur d'onde du faisceau incident,

$\theta$  : l'angle de Bragg pour les réflexions (001),

B : le coefficient thermique moyen (coefficient de Debye-Waller). Le facteur de structure peut alors s'écrire :

$$F_{001} = [f_{Cr} + yf_F \cos 2\pi lz_1 + xf_C \cos 2\pi lz_2] \exp\left(\frac{-B \sin^2 \theta}{\lambda^2}\right).$$

L'intensité des pics de diffraction est reliée au facteur de structure par la relation :

$$I_{001} = |F_{001}|^2 LP, \text{ avec } LP = \frac{1 + \cos^2 2\theta}{\sin 2\theta}.$$

LP représente le facteur de Lorentz-polarisation pour des structures bidimensionnelles telles que le graphite ou les composés d'intercalation.

Comme nous ne disposons que de huit réflexions, la valeur du coefficient d'agitation thermique B a été fixée arbitrairement et les deux autres paramètres x et y ont été déterminés par une méthode de moindres carrés. Plusieurs essais ont montré qu'une valeur raisonnable de B est de  $4\text{\AA}^2$ . Après un affinement qui a conduit à un facteur de reliabilité:

$$R = \frac{\sum ||I_{obs.}| - |I_{cal}||}{\sum |I_{obs}|} = 0,017$$

les résultats sont les suivants :  $x = 18$  et  $y = 4,5$ , ce qui donne la composition théorique du CIG :  $C_{18}CrF_{4,5}$ . La comparaison entre les intensités observées et calculée est donnée au tableau 3 et à la figure 7-b.

Un excellent accord est obtenu que ce soit au niveau des intensités relatives du spectre de poudre ou de la composition chimique du matériau. On peut donc conclure que le chrome est bien placé au centre d'un octaèdre ayant deux faces parallèles aux couches graphitiques.

### II-3-2- Etude sur monocristal

Pour obtenir des informations concernant l'orientation et la structure de l'espèce intercalée par rapport aux plans graphitiques, une étude par diffraction X en chambre de précession a été réalisée sur des paillettes de graphite monocristallines.

La figure 9-a représente le cliché de précession d'un monocristal de CIG. Une représentation schématique de ce cliché est donnée à la figure 9-b. Les taches de diffraction les plus intenses sont relatives au réseau hexagonal du graphite. On remarque également la présence de réflexions moins intenses, correspondant au réseau du fluorure inséré; les taches de diffraction peuvent être attribuées à un sous-réseau hexagonal de  $7,38 \text{ \AA}$  de côté, ce sous-réseau pouvant prendre trois orientations équivalentes, à  $60^\circ$  l'une de l'autre. Son orientation par rapport au réseau réciproque du graphite est de  $40^\circ$  (Fig.10-a-b).

$2\theta(^{\circ})$	$d(\text{\AA})$	l	LP	$I_{\text{obs.}}$	$I_{\text{calc.}}$
7,72	11,458	1	14,75	2,65	3,91
15,47	5,729	2	7,23	4,25	4,08
23,29	3,819	3	4,66	100	100
31,22	2,865	4	3,66	27,53	25,81
39,32	2,292	5	2,522	0	0,05
47,62	1,910	6	1,968	2,3	1,83
56,19	1,637	7	1,576	3,1	2,66
65,13	1,432	8	1,297	1,12	0,72
74,53	1,273	9	1,11	0,9	0,58
84,57	1,146	10	1,013	0	0,1
95,48	1,042	11	1,012	1,05	0,63

Tableau 3 - Comparaison entre intensités observées et calculées de composé d'intercalation graphite-fluorure de chrome.



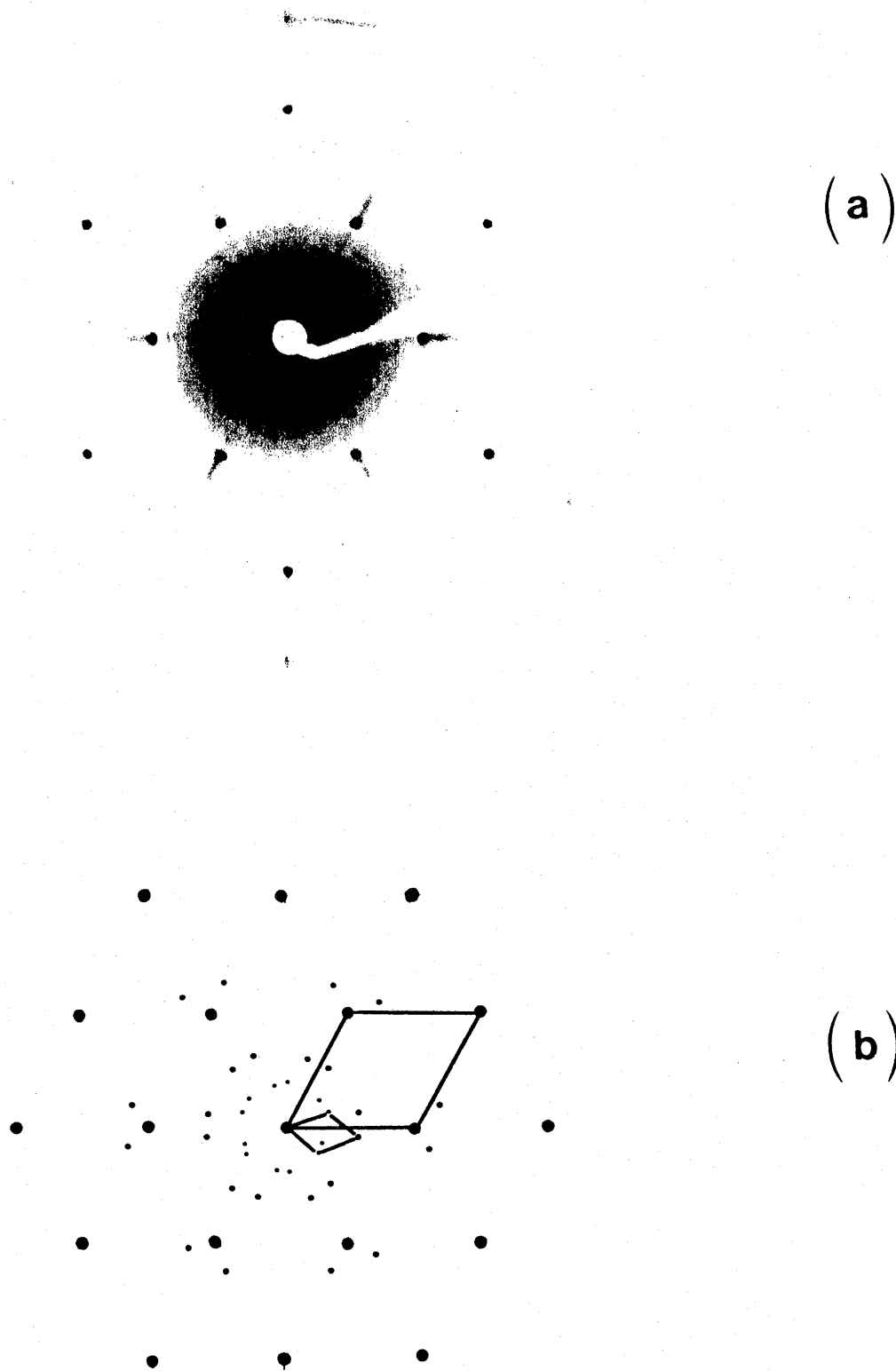


Fig.9 - a) Cliché de précession à 300K d'un monocristal  $C_{21}CrF_{4,5}$ .  
b) Représentation schématique du réseau réciproque.

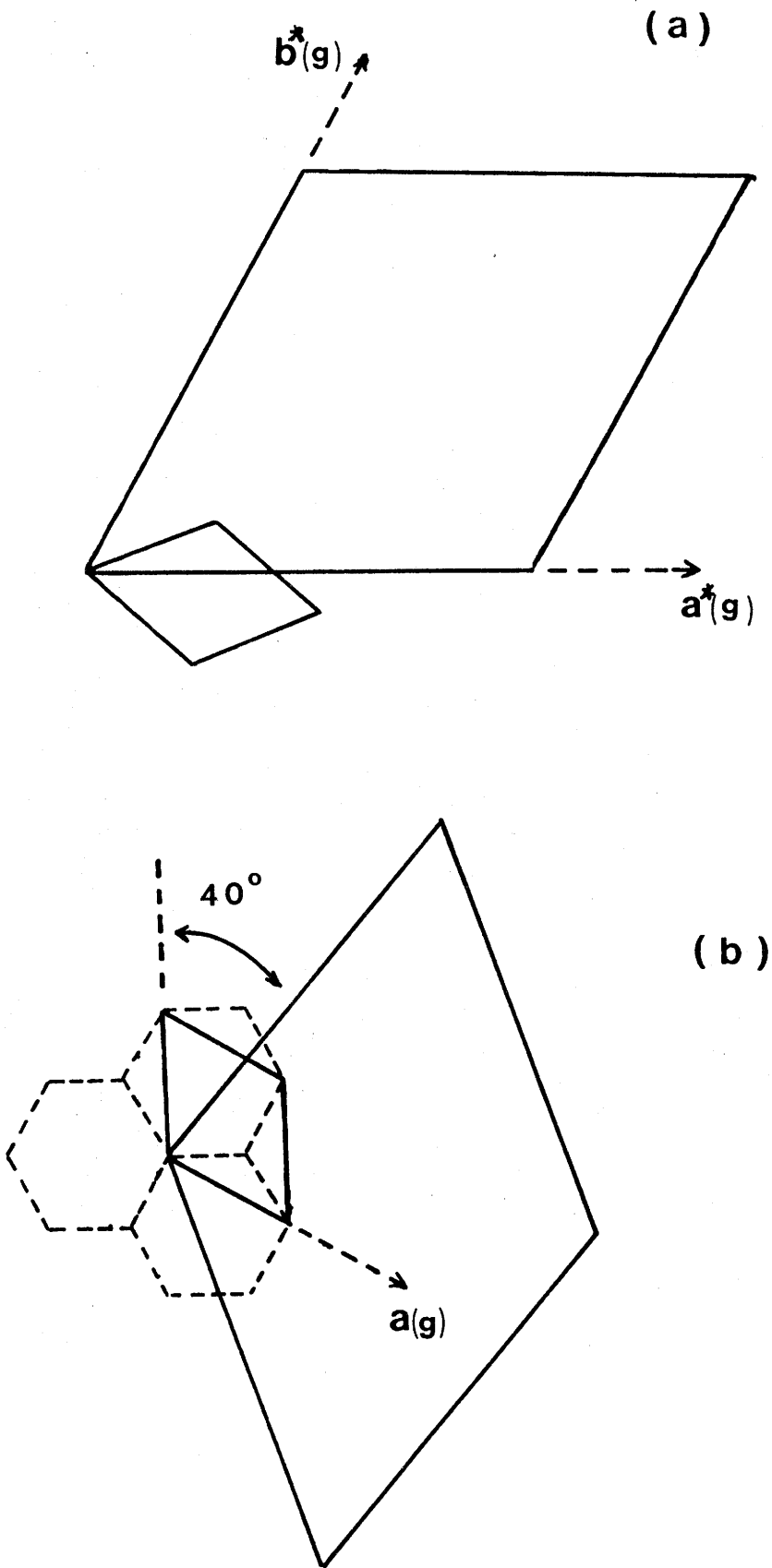


Fig.10- Orientation relative des deux sous-réseaux graphène et intercalat (a) dans l'espace réciproque, (b) dans l'espace direct.

Le rapport entre les valeurs des paramètres  $a$  du réseau graphitique ( $a_{gr} = 2,46 \text{ \AA}$ ) et du fluorure intercalé ( $a_{int.} = 7,38 \text{ \AA}$ ) étant entier ( $\frac{a_{int.}}{a_{gr}} = 3$ ), les deux sous-réseaux sont commensurables. Le rapport entre la surface de la maille hexagonale du réseau inséré ( $S_{int} = 47,167 \text{ \AA}^2$ ) et la surface occupée par un atome de carbone ( $S_C = 2,62 \text{ \AA}^2$ ) est de 18. Le nombre de carbone existant dans la maille du sous-réseau inséré, est donc égal à  $18 \times 2 = 36$ , car nous avons affaire à un composé du second stade. En prenant le rapport  $\frac{F}{Cr} = 4,5$  tel qu'il a été obtenu par analyse chimique ( $C_{21}CrF_{4,5}$ ), et en considérant la présence de 2 atomes de chrome par maille, nous obtenons une composition théorique de  $C_{36}Cr_2F_9$  (c'est-à-dire  $C_{18}CrF_{4,5}$ ). Cette formule est identique à celle trouvée précédemment par simulation du diffractogramme de poudre.

#### **II-4- DETERMINATION DU DEGRE D'OXYDATION DU CHROME INSERE**

Pour déterminer le degré d'oxydation du chrome dans le CIG, plusieurs méthodes ont été utilisées :

##### **II-4-1- Etude magnétique**

Les études magnétiques ont été effectuées sur des plaquettes d'HOPG et des cristaux naturels. La variation thermique de la susceptibilité magnétique réciproque du CIG à base de fluorure de chrome, corrigée des contributions

diamagnétiques, a été déterminée entre 2 et 295 K sous un champ magnétique de 5 kOe. Les résultats obtenus sont représentés sur la figure 11-a. On obtient une droite dans tout le domaine de température exploré. La susceptibilité

obéit donc à une loi de type Curie-Weiss :  $\chi = \frac{C}{T-\theta_p}$ , avec

$$C = \frac{Ng^2 \mu_B^2 j(j+1)}{3K_B T} \quad \text{et} \quad \theta_p = -13 \text{ K}$$

La valeur expérimentale de la constance de Curie est :

$C = 0,95 \text{ uem K mol}^{-1}$ . Cette valeur est reliée au moment magnétique effectif par la relation :  $C = \frac{\mu_{\text{eff}}^2}{8}$  ce qui donne  $\mu_{\text{eff}} = 2,76 \mu_B$ .

Le tableau ci-dessous donne le moment effectif des ions libres de chrome sous différents degrés d'oxydation. Les valeurs de  $\mu_{\text{eff}}$  ont été calculées en se plaçant dans l'hypothèse du moment orbital bloqué ( $L = 0$ ) :

$$\mu_{\text{eff}} = g \mu_B \sqrt{S(S+1)} \quad \text{avec} \quad g = 2.$$

ions	terme spectral	S	$\mu_{\text{eff}}(\mu_B)$
Cr <sup>3+</sup>	<sup>4</sup> F <sub>3/2</sub>	3/2	3,87
Cr <sup>4+</sup>	<sup>3</sup> F <sub>2</sub>	1	2,82
Cr <sup>5+</sup>	<sup>2</sup> D <sub>3/2</sub>	1/2	1,73
Cr <sup>6+</sup>	<sup>1</sup> S <sub>0</sub>	0	0

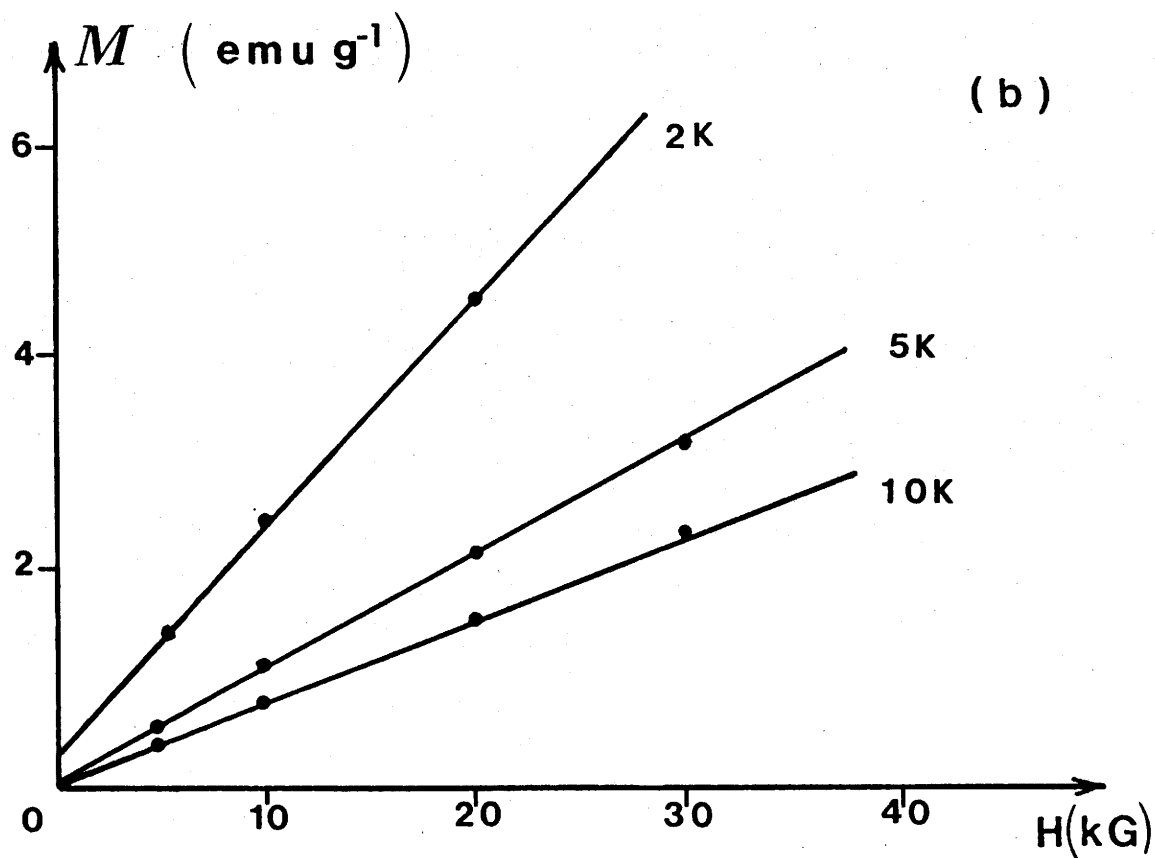
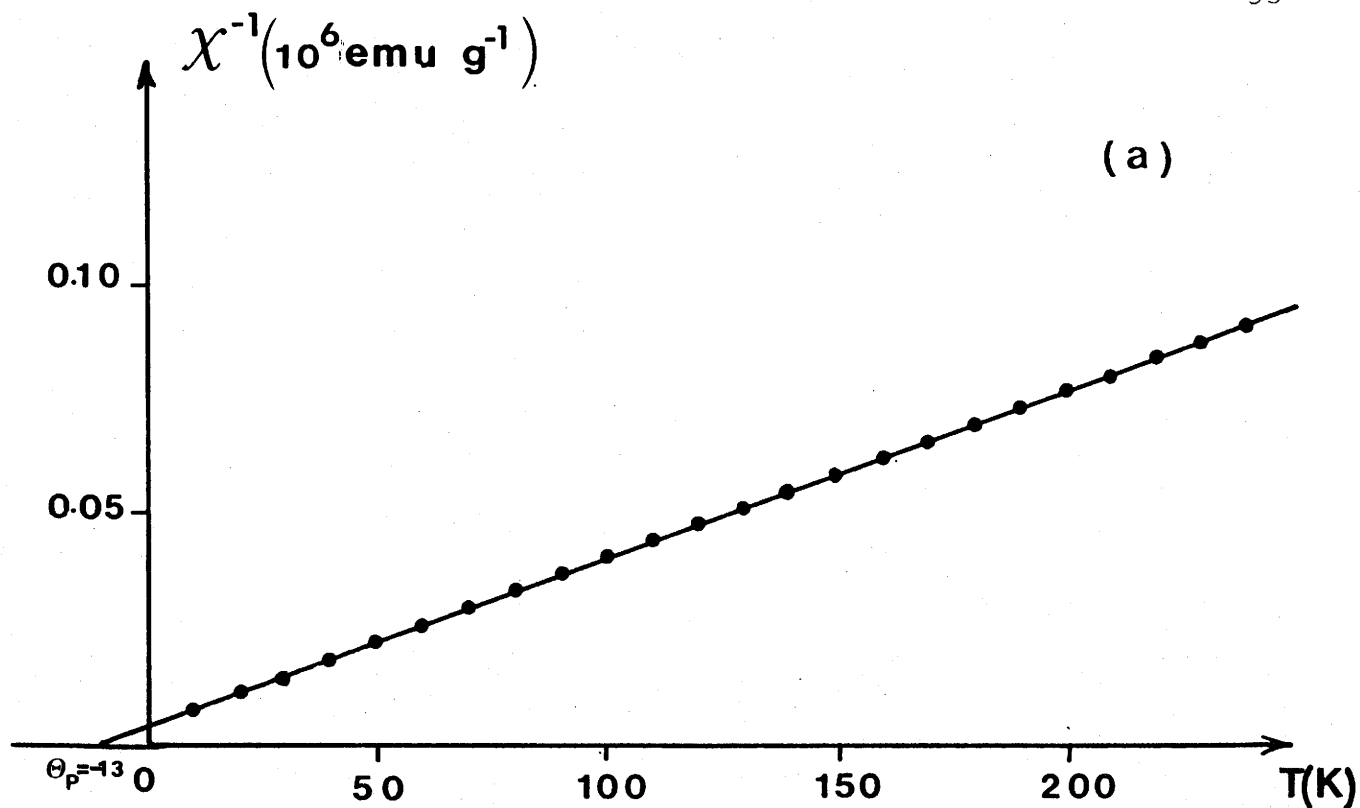


Fig.11 - a) Variation thermique de l'inverse de la susceptibilité du composé  $\text{C}_{21}\text{CrF}_{4,5}$ .  
 b) Variation de l'aimantation du composé  $\text{C}_{21}\text{CrF}_{4,5}$  en fonction du champ appliqué à différentes températures.

On constate que la valeur de  $\mu_{\text{eff}}$  déterminée par les mesures de susceptibilité magnétique du composé d'insertion est très proche de la valeur théorique de l'ion  $\text{Cr}^{4+}$ , ce qui permet de conclure que le chrome inséré est tétravalent.

A basse température, l'aimantation reste linéaire avec le champ, au moins jusqu'à 30 kOe. Comme le montre la figure 11-b, aucune anomalie pouvant correspondre à l'apparition d'un ordre magnétique tridimensionnel n'a été observée. L'absence de transition peut s'expliquer par la très faible interaction entre couches insérées. En effet, le composé est de stade 2 et la distance entre deux couches contenant les atomes de chrome est assez élevée ( $I_C = 11,45\text{\AA}$ ).

#### II-4-2- Etude par spectroscopie d'absorption X

Un spectre d'absorption X est généralement divisé en deux domaines d'exploitation :

- une partie située à haute énergie, au-delà du seuil d'absorption et qui correspond au domaine d'exploitation de l'EXAFS (Extended X-Ray Absorption Fine Structure).

- une autre située à des énergies proches du seuil d'absorption et qui correspond au domaine d'exploitation du XANES (X-Ray Absorption Near Edge Structure)(72).

Dans le second cas le pré-seuil et le seuil peuvent être considérés comme des structures dues à des transitions de photoélectrons vers des états liés, l'électron ne quittant pas l'atome absorbant. D'une manière générale, la position et la

forme des différents pics existant dans ce domaine, sont fonction de divers paramètres physiques plus ou moins corrélés entre eux, tels que :

- occupation des orbitales,
- symétrie du site,
- charge formelle et effective de l'atome absorbeur.

Nous avons essayé ici de relier la forme du seuil d'absorption dans la région du pré-seuil au degré d'oxydation du cation. Pour cela nous avons enregistré le spectre d'absorption de quelques fluorures de chrome de degrés d'oxydation variés. Les divers paramètres influençant cette région du XANES étant relativement corrélés entre eux, il faut donc choisir des composés dans lesquels un seul de ces paramètres sera variable: à savoir ici , le degré d'oxydation du chrome. Nous avons ainsi étudié les fluorures  $\text{CrF}_3$  et  $\text{Na}_2\text{CrF}_6$  respectivement à base de Cr(III) et de Cr(IV), dans lesquels le chrome est situé dans un site octaédrique régulier. La figure 12 représente les spectres d'absorption du chrome entre 5970 et 6070eV avec une résolution en énergie de 0,2 eV. Le spectre de  $\text{CrF}_3$  est caractérisé par l'absence de pré-seuil; par contre, ceux de  $\text{Na}_2\text{CrF}_6$  et du composé d'insertion présentent un pré-pic très net, positionné dans les deux cas à la même énergie : 5994 eV. On peut noter également que l'allure générale de ces deux spectres est pratiquement la même. L'étude du seuil d'absorption K du chrome présent dans le composé d'insertion, confirme bien le degré d'oxydation +IV de cet élément.

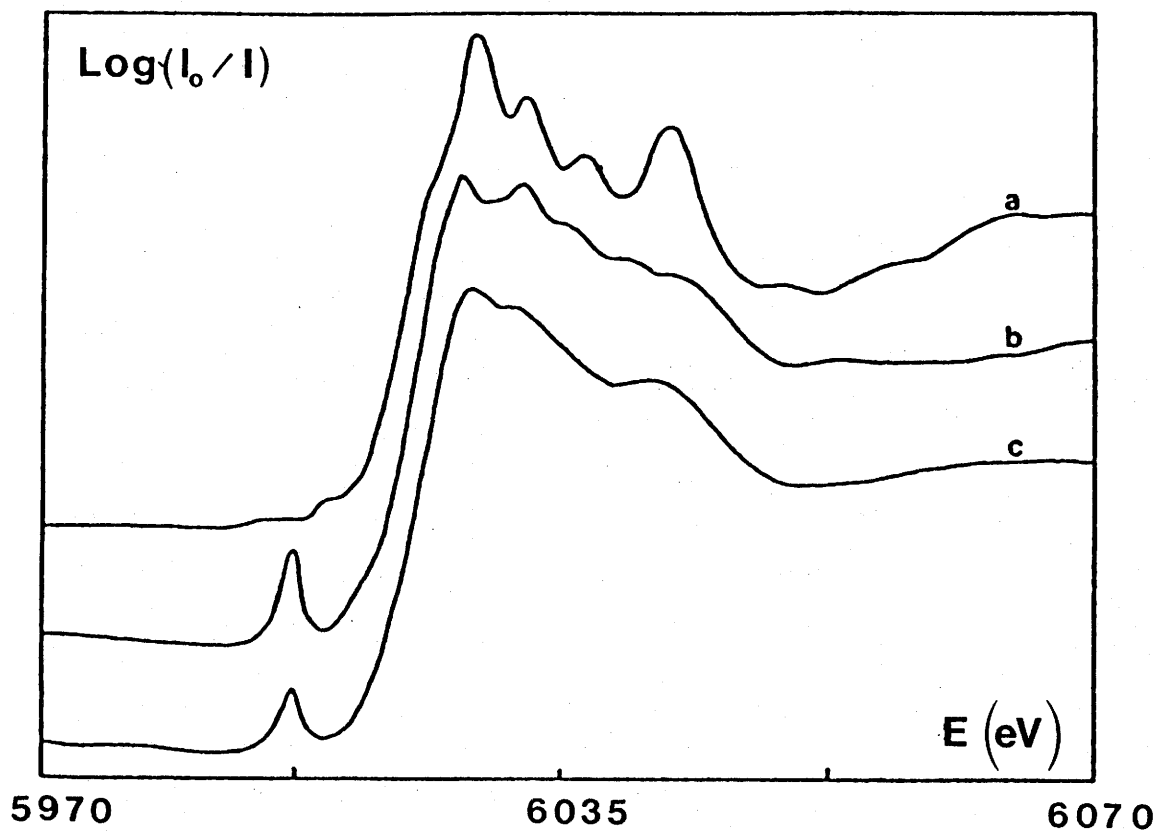


Fig.12 - Spectres d'absorption X au seuil K du chrome de quelques composés fluorés de degrés d'oxydation différents : a)  $\text{CrF}_3$ , b)  $\text{Na}_2\text{CrF}_6$ , c)  $\text{C}_{21}\text{CrF}_{4,5}$ .



### II-4-3- Etude par RPE

L'étude par RPE a été réalisée sur des cristaux naturels intercalés. On observe un signal (Fig.13-a) qui dénote l'anisotropie de la configuration électronique du chrome tétravalent. Ceci permet de formuler l'hypothèse d'une distortion des octaèdres  $\text{CrF}_6$ . Les valeurs du facteur  $g$  ont été déterminées après simulation du spectre expérimental (Fig. 13-b). Le meilleur accord a été obtenu pour  $g_{\perp} = 1,978$  et  $g_{\parallel} = 1,90$ . L'hypothèse de distortion a été confirmée en outre par la comparaison avec un spectre RPE observé par HOSKIN et al. (87) lors de l'étude de  $\text{Al}_2\text{O}_3^a$  dopé par du chrome tétravalent. Dans ce cas l'excès de charge positive était compensé par la substitution de  $\text{N}^{3-}$  à  $\text{O}^{2-}$ . Ces auteurs ont observé en effet un signal anisotrope identique à celui de CIG avec les valeurs de  $g$  suivantes :  $g_{\perp} = 1,98$  et  $g_{\parallel} = 1,9$  et ont montré dans ce cas que le chrome occupait un environnement octaédrique distordu

### II-5- ETUDE DES PROPRIETES OPTIQUES

Le paramagnétisme observé et l'analyse par XANES ont montré la présence de chrome au degré d'oxydation (+IV); la stoechiométrie du fluorure inséré est  $\text{CrF}_{4,5}$ . Il existe donc un important excès de fluor qui ne peut être totalement expliqué par la formation d'ilôts.

L'évaluation du transfert de charge dans le matériau a été réalisée par mesure de réflectivité optique sur un échantillon intercalé de HOPG. Un modèle théorique a été proposé pour interpréter de façon quantitative les données de la réflectivité optique.

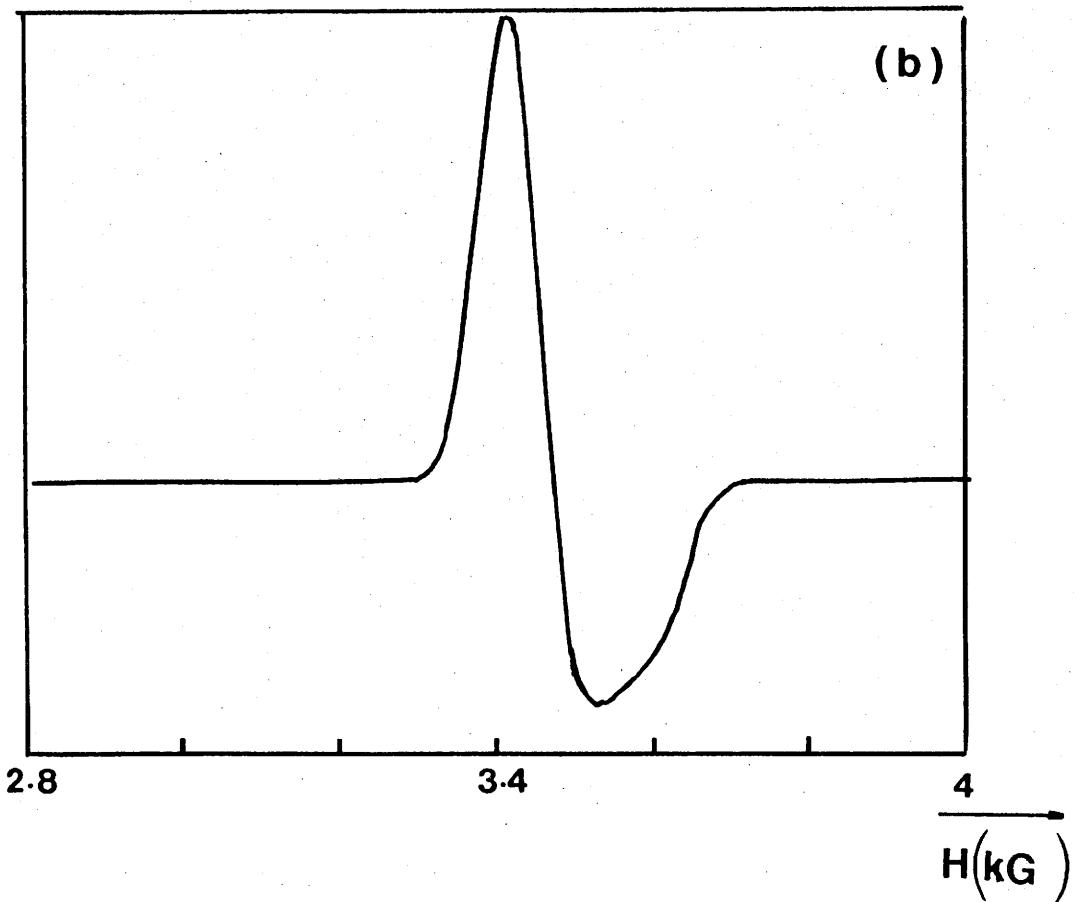
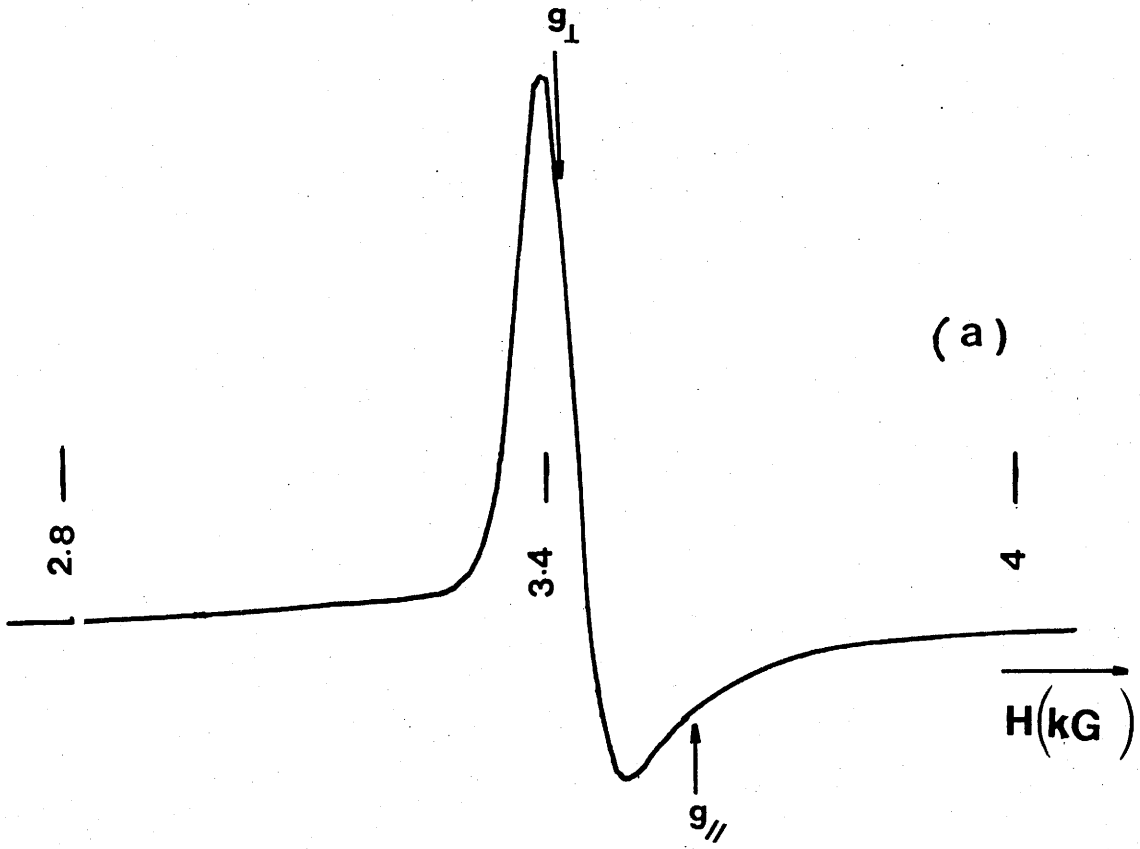


Fig.13 - Comparaison entre (a) le spectre RPE expérimental et (b) le spectre simulé.

### II-5-1- Modèle théorique

Un modèle théorique bidimensionnel de structure de bande a été proposé par BLINOWSKI et RIGAUX (73) pour décrire les niveaux électroniques dans les composés accepteurs de faible stade. Un composé de stade  $n$  est traité comme un ensemble de sous-systèmes indépendants et équivalents, formés de  $n$  couches de graphite positivement chargées, comprise entre deux couches d'intercalats. Le transfert d'électrons entre atomes de carbone et espèces insérées, induit une densité de charge positive délocalisée dans le sous-réseau graphitique, alors que la charge négative équivalente est supposée liée aux groupements accepteurs. Tout déplacement de charge d'un sous-système à l'autre est exclu, car la distance  $I_c$  entre deux couches de graphite de part et d'autre d'un plan d'intercalats est toujours beaucoup plus grande que la distance entre deux couches de graphite à l'état naturel.

La structure de bande du graphite bidimensionnel a été établie par WALLACE (74). Les résultats montrent que les bandes  $\pi$  constituent les bandes de valence et de conduction. Les bandes  $\sigma$  sont situées à des énergies très inférieures, ce qui permet de considérer les niveaux  $\pi$  et  $\sigma$  comme indépendants. Lors de l'insertion, la structure de bande des composés se restreint à la détermination des niveaux  $\pi$ . Ce sont ces états qui sont responsables des propriétés de conduction et des propriétés optiques dans l'infra-rouge et le visible.

La structure de bande d'un système de  $n$  couches est

déterminée par la méthode de la liaison forte (75). Les fonctions d'ondes utilisées sont des combinaisons linéaires d'orbitales atomiques  $2p_z$ . Dans le cas d'un composé de stade 2, les énergies de bande (valence et conduction) sont données par la relation :

$$E = \pm 1/2 [(\gamma_1^2 + 9\gamma_0^2 + b^2 k^2)^{1/2} \pm \gamma_1] \quad [1]$$

$\gamma_0$  et  $\gamma_1$  sont respectivement l'intégrale de résonance entre les atomes de carbone intraplanaire et interplanaire. Ces valeurs sont très peu affectées par les perturbations induites par la charge localisée sur chaque site (73). Les valeurs utilisées dans ce modèle sont celles du graphite pur

$$\gamma_0 = 2,6 \text{ eV} \quad \text{et} \quad \gamma_1 = 0,377 \text{ eV.}$$

Pour un composé  $C_x M F_y$ , l'énergie de Fermi est reliée au transfert de charge par la relation :

$$E_F = \gamma_0 \sqrt{\frac{\pi f \sqrt{3}}{x}} \quad [2]$$

avec  $f$  : transfert de charge.

### II-5-2- Transfert de charge

La figure 14 donne le spectre de réflectance optique du CIG. Les cercles correspondent à la réflectance observée sous incidence quasi normale dans l'IR et le visible ( $0,5 \text{ eV} < \hbar\omega < 2,5 \text{ eV}$ ). Une simulation de la courbe expérimentale a été effectuée à partir du modèle de BLINOWSKI et RIGAUX, en particulier pour la région à basse énergie et pour le minimum de la réflectance. Il a été en effet observé

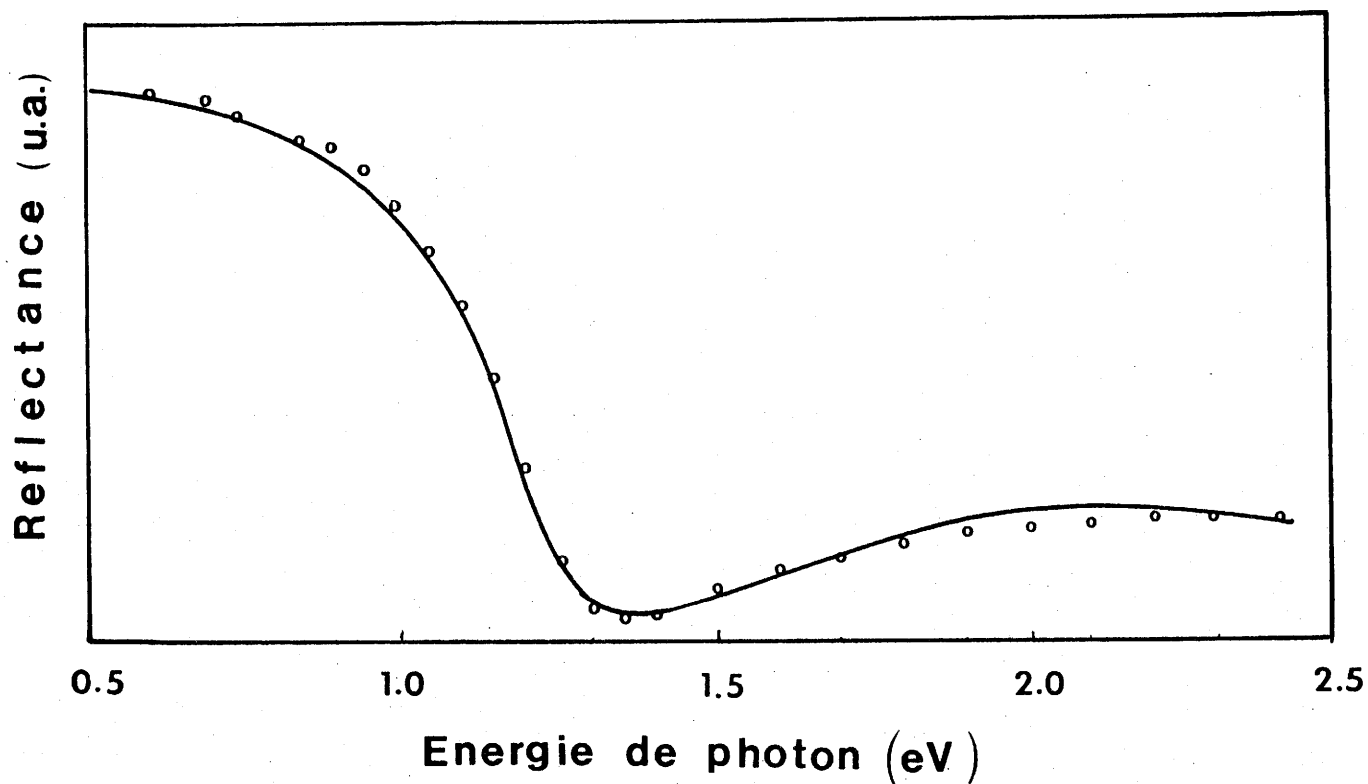


Fig.14 - Spectre de réflectance optique du composé  $C_{21}CrF_{4,5}$  (oooo) résultats expérimentaux, ( — ) simulation théorique.

que la position du minimum varie en fonction de l'énergie de Fermi : si  $E_F$  est grand, le minimum de la réflectance est déplacé vers les hautes énergies. La pente de la courbe située à basse énergie dépend surtout du temps de relaxation du porteur  $\tau$  : la pente est d'autant plus forte que la valeur de  $\tau$  est élevée. Les résultats de la simulation de la courbe expérimentale obtenus avec les valeurs :  $E_F = 0,94$  eV et  $\tau = 2,8 \cdot 10^{-4}$  s sont représentés en trait continu sur la figure 14. A partir de l'équation (2), le transfert de charge est donné par les relations :

$$f_c = \frac{1}{\sqrt{3\pi}} \left( \frac{E_F}{\gamma_0} \right)^2, \quad f_m = \frac{x}{\sqrt{3\pi}} \left( \frac{E_F}{\gamma_0} \right)^2$$

$f_c$  : transfert de charge par atome de carbone,

$f_m$  : transfert de charge par espèce intercalée.

Pour une composition  $C_{21}CrF_{4,5}$  ( $x = 21$ ), le transfert de charge par atome de carbone est égal à  $f_c = 0,024$  c'est-à-dire  $f_m \approx 0,5$ , ce qui permet de conclure à un transfert de  $0,5e^-$  des couches du graphite vers l'espèce intercalée. Ce résultat explique bien l'excès de fluor dans le groupement intercalé ( $CrF_{4,5}$ ).

La principale conséquence du transfert de charge dans le cas d'un accepteur, est une diminution significative de la longueur de la liaison C-C des couches graphitiques. Pour tenter d'expliquer cette contraction, une théorie a été récemment élaborée par divers auteurs (76). PIETRONERO et al. ont mis en évidence une relation entre la valeur du transfert

de charge et la longueur de la liaison C-C des atomes de carbone après insertion :

$$U = 0,157 f_C + 0,146 (f_C)^{3/2} + 0,236 f_C^2$$

avec  $U = r_0 - r$ ,

$r$  : longueur de la liaison C-C après insertion,

$r_0$  : longueur de la liaison C-C du graphite naturel

$$(r_0 = 1,4209 \text{ \AA}).$$

En appliquant cette équation au cas du CIG à base de fluorure de chrome ( $f_C = 0,024 \text{ eV}$ ), la longueur de la liaison C-C calculée après transfert de charge devrait être :  $d_C = 1,4165 \text{ \AA}$ , soit une contraction de  $0,0044 \text{ \AA}$ .

## II-6- ETUDE PAR SPECTROSCOPIE RAMAN

L'analyse par spectroscopies infrarouge et Raman, dans le cas de composés d'intercalation du graphite, est souvent limitée à l'étude de la perturbation que cause l'insertion sur la couche graphitique. Ceci est dû à la grande difficulté d'observation des modes de vibration relatifs à l'espèce intercalée. Cette difficulté provient de plusieurs facteurs :

- les CIG possèdent un coefficient d'absorption très élevé dans le visible. La lumière polarisante est absorbée sur une très fine épaisseur ce qui réduit le volume de la diffusion Raman,

- les CIG sont de très bons réflecteurs en infrarouge; cette réflectivité est due aux électrons (ou

trous) libres délocalisés sur les couches graphitiques.

Afin de bien suivre l'évolution des modes de vibration des atomes de carbone dans les couches graphitiques, il semble raisonnable d'évoquer les différents modes de vibration du graphite naturel. Le graphite présente une symétrie  $D_{6h}^4$ . La théorie des groupes a montré que le mode optique central situé au centre de la zone de Brillouin ( $k=0$ ) peut se décomposer en plusieurs représentations irréductibles (77).

$$\Gamma_{\text{opt.}} = 2E_{2g} + E_{1U} + A_{2U} + 2B_{2g}'$$

avec  $E_{2g}$  : mode actif en Raman,  
 $E_{1U}$  et  $A_{2U}$  : mode actif en infrarouge,  
 $B_{2g}$  : mode optiquement inactif.

La figure 15-a représente le spectre du graphite naturel. On distingue deux pics correspondant à deux modes de vibration  $E_{2g}$  : le premier, appelé  $E_{2g}^1$  est attribué au mode de vibration par cisaillement entre deux couches de carbone voisines. Ce mode apparaît à basse fréquence ( $\nu = 42 \text{ cm}^{-1}$ ) car la constante de force interplanaire est très faible par rapport à la rigidité relative de la couche de carbone. Le second mode, appelé  $E_{2g}^2$ , correspond au mode de vibration intracouche entre atomes de carbone voisins. La fréquence de vibration dans ce cas est très importante ( $\nu = 1581 \text{ cm}^{-1}$ ), car elle met en jeu des déplacements atomiques intracouches qui vont à l'encontre de la rigidité du réseau du graphite. Le pic correspondant à ce mode est généralement très intense et



Intensité (u.a)

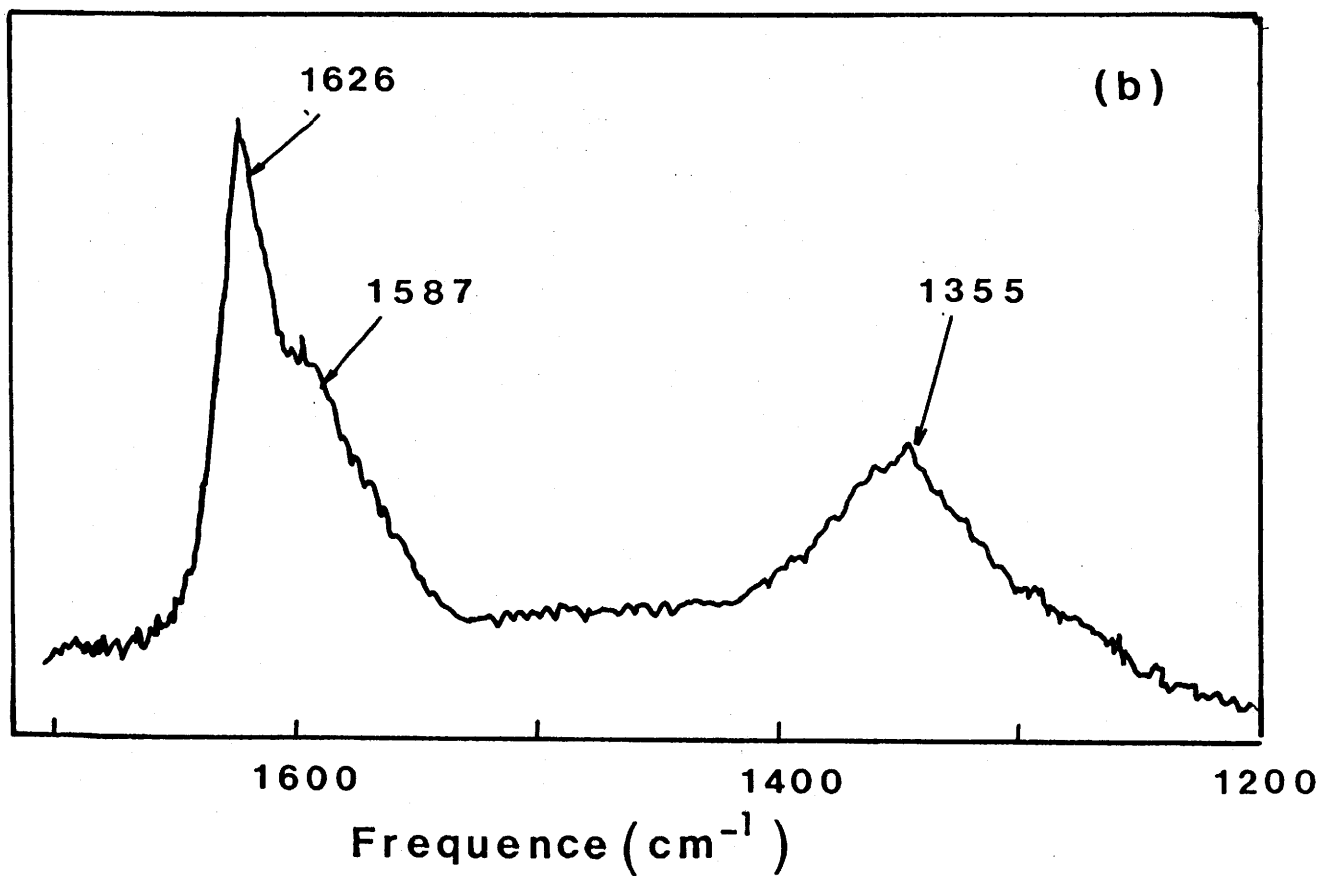
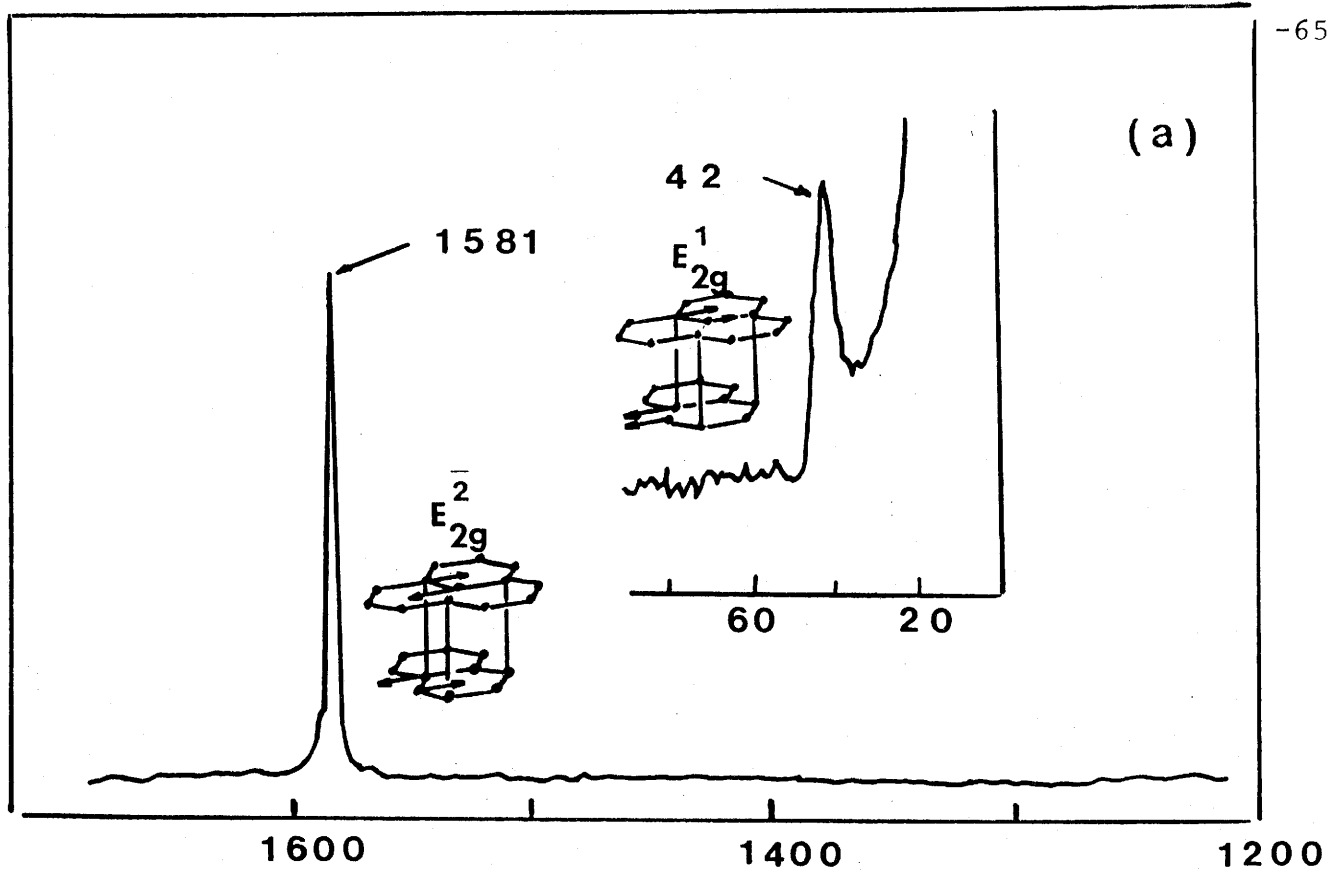


Fig.15 - Spectres Raman : (a) graphite naturel, (b) composé d'intercalation  $C_{21}CrF_{4,5}$ .

étroit à cause de la distribution homogène des charges dans la couche graphitique.

La figure 15-b donne le spectre Raman du CIG à base de fluorure de chrome. On constate l'existence de trois pics :

- un pic large, situé à  $1355 \text{ cm}^{-1}$ , qui est souvent observé dans les composés d'intercalation du graphite (48). Il est interprété par l'apparition d'un désordre des couches graphitiques induit par des interactions plus ou moins fortes avec l'intercalat,

- un pic moins intense, situé à  $1587 \text{ cm}^{-1}$ , correspondant au mode de vibration  $E_{2g}^2$  du graphite naturel. Ce pic est probablement dû à un faible taux du graphite libre existant dans le CIG. Si l'on compare en effet la composition fournie par l'analyse chimique ( $C_{21}CrF_{4,5}$ ) à celle calculée à partir d'une simulation des diffractogrammes de poudre ( $C_{18}CrF_{4,5}$ ), on peut définir un coefficient de remplissage inférieur à 1 :  $\alpha = \frac{C_{\text{exp}}}{C_{\text{cal}}} = \frac{18}{21} = 0,86$

- un pic intense et bien défini, situé à  $1626 \text{ cm}^{-1}$ , qui correspond au mode de vibration intracouche  $E_{2g}^2$  des atomes de carbone affectés par le transfert de charge. Les études précédentes ont mis en évidence la contraction de la liaison C-C intervenant lors du transfert de charge. Cette contraction a pour conséquence un renforcement de la constante de force entre atomes de carbone voisins. Ceci provoque un déplacement du pic correspondant au mode de vibration  $E_{2g}^2$  du graphite naturel vers les hautes fréquences.

On peut donc conclure que l'étude par spectroscopie

Raman nous a permis de mettre en évidence :

- une contraction de la liaison C-C lors du transfert de charge,
- un désordre des couches graphitiques causé par les interactions plus ou moins fortes avec l'intercalat.

## II-7- CONDUCTIVITE ELECTRIQUE

La conductivité électrique dans le plan (ab) du CIG ( $\sigma_a$ ) a été mesurée sur des composés du second stade à base de HOPG. Les mesures montrent une diminution de la conductivité électrique ( $\sigma_a = 0,7 \cdot 10^4 \text{ S cm}^{-1}$ ) par rapport au graphite pur ( $\sigma/\sigma_{\text{HOPG}} = 0,58$ ). Un calcul a été effectué en se basant sur le modèle de BLINOWSKI-RIGAUX afin d'évaluer la valeur théorique de la conductivité après intercalation.

La fréquence de plasma  $\omega_p$  donnée par ce modèle est la suivante:

$$\omega_p^2 = \frac{4n e^2 E_F}{\hbar^2 I_C} \cdot \frac{E_F^2 - \gamma_1^2 / 2}{E_F^2 - \gamma_1^2 / 4}$$

avec n : nombre de stade (n=2),

$I_C$  : période du réseau ( $I_C = 11,45 \text{ \AA}$ ).

La conductivité électrique calculée à partir des données de la réflectance optique ( $\sigma_{\text{opt}}$ ) est reliée à la fréquence de plasma par la relation :

$$\sigma_{\text{opt}} = \frac{\omega_p^2 \tau}{4\pi}$$

avec  $\tau$  : temps de relaxation du porteur ( $\tau = 2,8 \cdot 10^{-14} \text{ s}$ ). Le

tableau 4 permet de comparer les valeurs des conductivités théoriques et expérimentales pour quelques composés d'intercalation. On remarque que dans notre cas, la conductivité expérimentale ( $\sigma_{\text{exp}} = 0,7 \cdot 10^4 \text{ S cm}^{-1}$ ) est nettement inférieure à celle déterminée par le calcul ( $\sigma_{\text{opt}} = 5,2 \cdot 10^4 \text{ S cm}^{-1}$ ). Cette différence pourrait s'expliquer par les difficultés généralement rencontrées lors des mesures par la méthode sans contact lorsque les matériaux étudiés contiennent des ions paramagnétiques.

#### **II-8- ETUDE PAR SPECTROSCOPIE DE PHOTOELECTRONS XPS**

L'étude par XPS a été réalisée sur un morceau clivé d'HOPG de stade 2. Les énergies de liaison des différents éléments existant dans le CIG sont réunies aux figures 16 et 17.

##### **\* Niveau électronique C1s**

La figure 16 représente l'enveloppe XPS du niveau C1s du carbone. Nous constatons que seul, un pic intense situé à une énergie  $E_b = 283,9 \text{ eV}$  est présent. Ce pic est attribué au carbone hybridé  $sp^2$  de la couche graphitique. Aucun pic situé à plus haute énergie et pouvant correspondre à la formation d'une liaison covalente C-F ( $E_b = 290 \text{ eV}$ ) n'est observé. En effet, les réactions d'intercalation sont susceptibles de s'accompagner parfois d'une oxydation du graphite sous forme de fluorures de graphite (68).

Echantillon	Stade	$I_c$ (Å)	$E_F$ (eV)	$(10^{-14} \text{ sec})$	$\omega_p$ (eV)	$\sigma$ $(10^4 \text{ S.cm}^{-1})$	$\sigma$ $(10^4 \text{ S.cm}^{-1})$	$\sigma$ $(10^4 \text{ S.cm}^{-1})$
$C_{10}ClFx$ (79)	2	9,76	0,77	1,2	2,91	2,1	5	(79)
$C_{24}SbCl_5$ (73)	2	12,72	0,75	6,3	2,52	8,2	20	(81)
$C_8AsF_5$ (80)	1	8,13	1,28	5	3,01	9,2	47	(82)
$C_{16}AsF_5$ (73)	2	11,48	1,0	19	3,11	38	58	(82)
$C_{10,8}OsF_6$ (48)	1	8,05	1,33	0,74	3,08	1,4	1	(48)
$C_{8,7}MoF_6$ (48)	1	8,4	1,19	1,7	2,85	2,8	12	(48)
$C_{21}CrF_{4,5}$ (a)	2	11,46	0,94	2,8	3,01	5,2	0,7	

(a) ce travail

Tableau 4 - Comparaison entre la conductivité calculée par le modèle de Blinowski-Rigaux ( $\sigma_{opt}$ ) et la conductivité déterminée expérimentalement ( $\sigma_{exp}$ ).

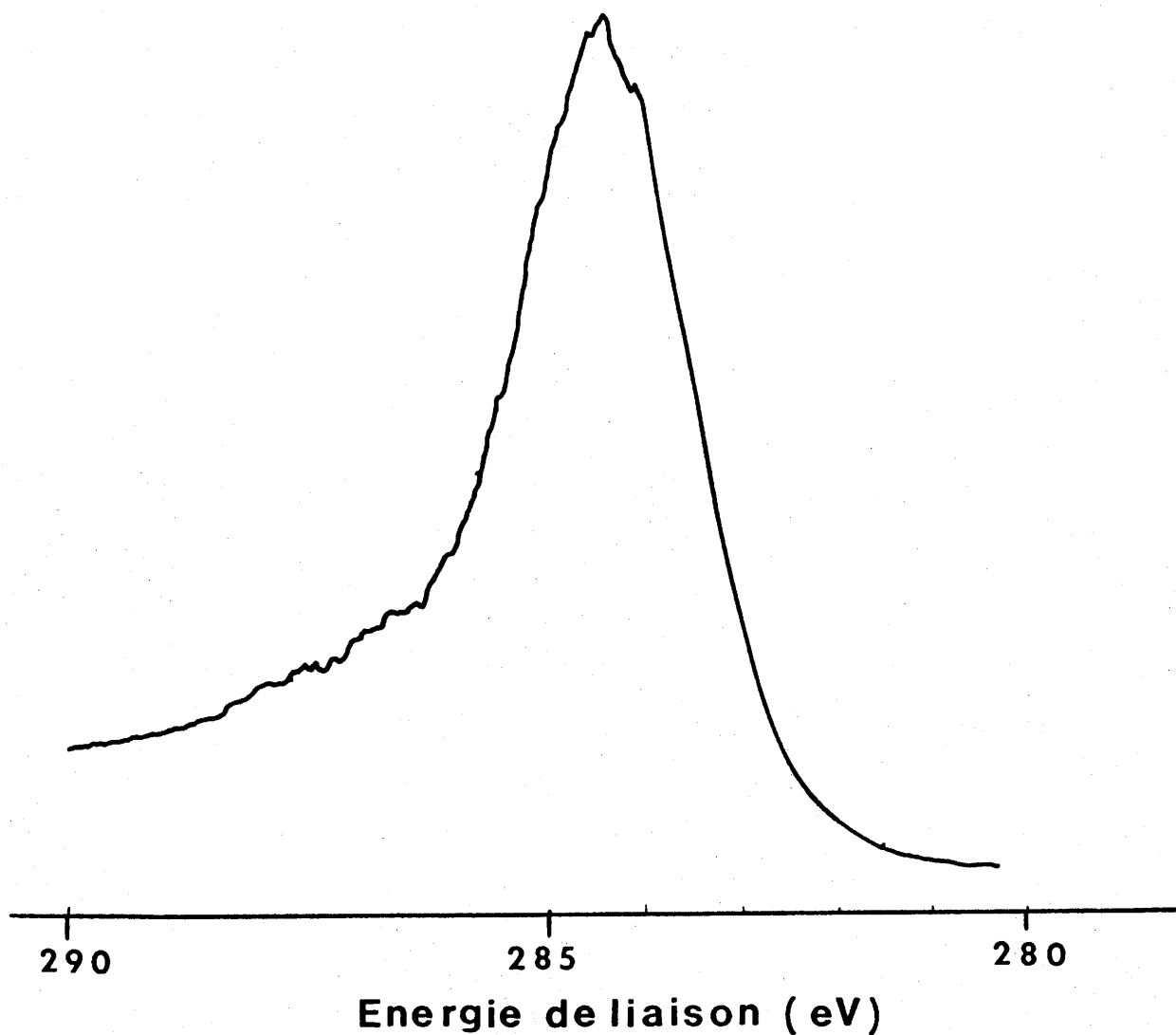


Fig.16 - Spectre XPS du niveau Cls du composé  $C_{21}CrF_{4,5}$

Echantillon	Cr2p		Fls	Cls
	1/2	3/2		
$C_{21}CrF_{4,5}$	588,3	579,7	683,9-685,6	283,9
$CrO_2$	586,0	576,5		

Tableau 5 - Energies de liaison des différents niveaux électronique des composés :  $C_{21}CrF_{4,5}$ ,  $CrO_2$ .

### \* Niveau Cr2p

La figure 17-a illustre le spectre XPS du niveau Cr2p dans le CIG. On observe deux pics larges situés à des énergies respectives  $E_b = 579,7$  eV et  $E_b = 588$  eV et qui correspondent aux énergies de liaison des niveaux Cr2p  $_{1/2}$  et Cr2p  $_{3/2}$ . Ces valeurs sont supérieures à celles observées dans le cas de l'oxyde Cr<sup>IV</sup>O<sub>2</sub> (voir tableau 5 et figure 17-b). Cette différence est certainement due au caractère ionique plus marqué de la liaison Cr-F par rapport à celui de la liaison Cr-O. L'évolution des énergies de liaison observées après comparaison des deux spectres XPS est compatible avec le degré d'oxydation +IV du chrome dans le CIG. En raison de la très grande hygroscopicité des fluorures de Cr(+IV) non intercalés (CrF<sub>4</sub>, Na<sub>2</sub>CrF<sub>6</sub>), il ne nous a pas été possible d'utiliser ces composés comme étalons.

L'épaulement très large situé à haute énergie  $E_b > 594$  eV correspond probablement à un satellite. Ce phénomène est souvent observé dans le cas des métaux de transition (78), son origine n'est pas encore bien résolue. Comme dans le cas de l'atome libre, il est en effet possible d'avoir des effets d'éclatements multiples dans les matériaux : le spectre est alors décomposé en un pic principal (état fondamental) associé à des satellites (états excités). Les effets d'éclatements multiples apparaissent la plupart du temps dans Les composés d'éléments de transition à sous couche d et f non pleines, ce qui est le cas du chrome (IV).

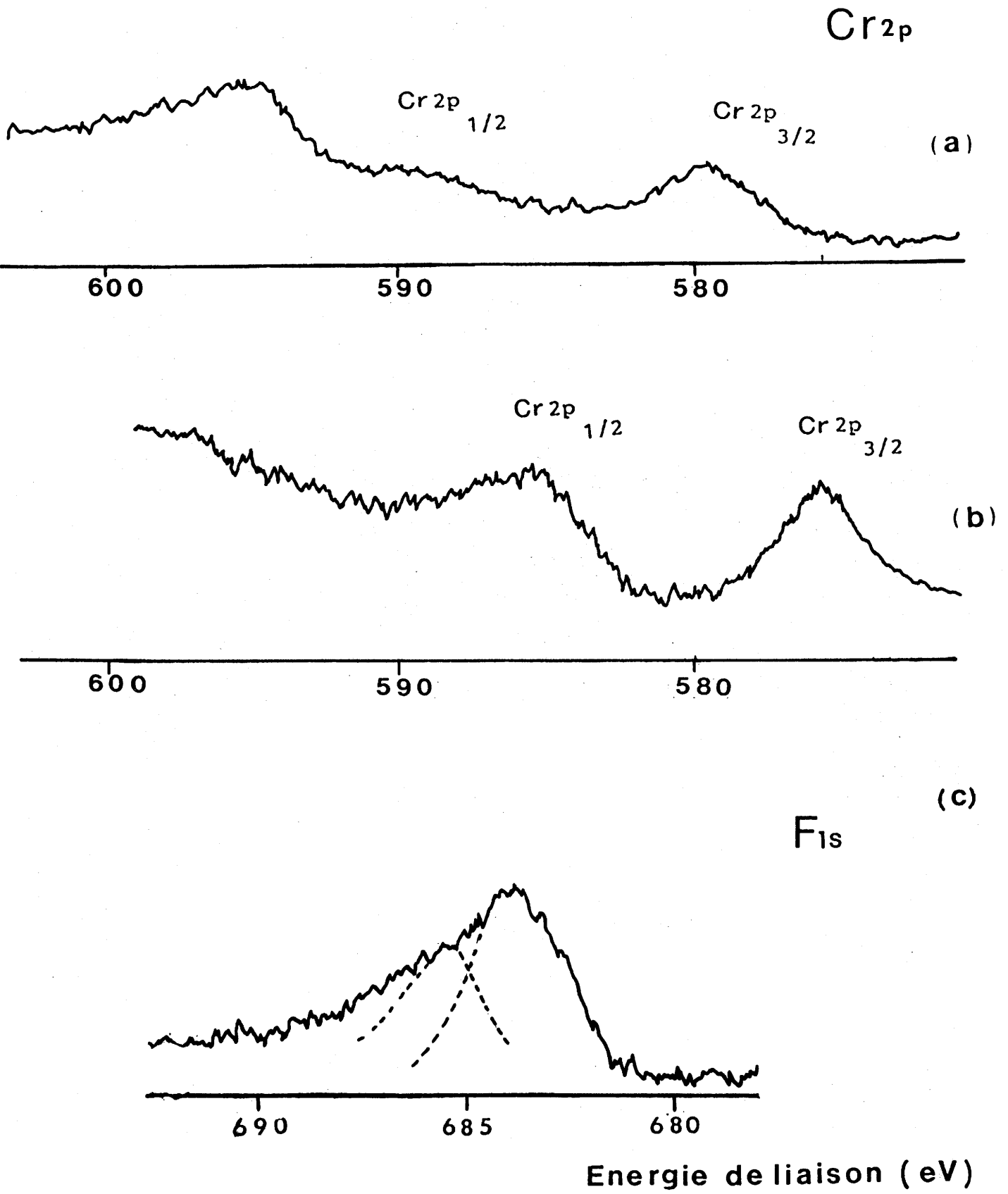


Fig.17 - Spectres XPS des niveaux électroniques : (a) Cr<sub>2p</sub> du composé d'intercalation C<sub>21</sub>CrF<sub>4,5</sub> (b) Cr<sub>2p</sub> de CrO<sub>2</sub>, (c) F<sub>1s</sub> de C<sub>21</sub>CrF<sub>4,5</sub>.



**\* Niveau F 1s**

La figure 17-c représente le spectre XPS du niveau F 1s. Le spectre est formé par une raie large et asymétrique qui peut être résolue par déconvolution en deux pics ayant les énergies respectives  $E_b = 683,9$  eV et  $E_b = 685,6$  eV. Ces deux pics révèlent l'existence de deux types de fluor dans l'intercalat. Ce résultat est corroboré à l'étude par RPE qui a montré que le chrome était environné par un polyèdre de coordination distordu.

**C H A P I T R E   I I I**

**INSERTION DU FLUORURE DE RHODIUM  
DANS LE GRAPHITE**

### III-1- ESSAI D'INTERCALATION DE RhF<sub>5</sub> EN PHASE VAPEUR

Le choix du pentafluorure de rhodium a été guidé par le fait que ce composé présente une température de sublimation assez basse  $T_{\text{sub}} = 150^{\circ}\text{C}$ . Un essai d'intercalation de ce produit en phase vapeur a été réalisé en utilisant l'unité de fluoration décrite précédemment en première partie (Fig.1). Le mélange graphite-RhF<sub>5</sub> est placé dans un tube de nickel sous une pression de 1,5 bar de fluor. Le tube est ensuite mis dans une étuve et chauffé à une température de l'ordre de 180°C pendant dix jours. Après réaction, l'ensemble est replacé sur la ligne à fluor de manière à évacuer le fluor excédentaire. Une pression de fluor est nécessaire pour éviter toute réduction de RhF<sub>5</sub> lors de l'intercalation. En effet, un essai sous vide a été réalisé dans les mêmes conditions sans mener à des résultats concluants. Le produit obtenu est très hygroscopique et se désintercale facilement à l'air.

Lors de l'intercalation une prise de poids d'environ 30% est observée par rapport à la masse initiale de graphite. Cette valeur nous permet de déduire que le taux de rhodium inséré est relativement limité. Une analyse par microsonde électronique a révélé que la concentration massique en rhodium était effectivement très faible : 0,1%; par contre la concentration respective en fluor et en carbone est beaucoup plus importante : 19,5% et 78%. L'analyse chimique élémentaire a par ailleurs permis de déterminer une composition moyenne correspondant à  $\text{C}_{6,16}\text{F}(\text{RhF}_5)_{0,006}$ . Tous

ces résultats montrent clairement que dans les conditions expérimentales décrites précédemment, seul le fluor est intercalé.  $\text{RhF}_5$  joue dans ce cas le rôle d'un catalyseur qui permet l'intercalation du fluor à basse température. Il est bien connu en effet, que le fluor réagit avec le graphite à basse température en présence de fluorures métalliques (Chapitre I-3-1). Un résultat comparable avait été trouvé par NAKAJIMA et al. (16,24) lors de la préparation à température ambiante, d'un composé  $\text{C}_{7,2}\text{F}(\text{AlF}_3)_{0,002}$  de stade 2 qui présente les paramètres :  $I_c = 9,34 \text{ \AA}$  et  $d_i = 2,64 \text{ \AA}$ .

Le composé que nous avons obtenu correspond à un troisième stade avec une périodicité suivant l'axe c :  $I_c = 14,59 \text{ \AA}$  et une épaisseur d'intercalat  $d_i = 4,5 \text{ \AA}$  (voir Fig.18). Cette valeur de  $d_i$  est largement supérieure à celle trouvée par les auteurs précédents pour des composés  $\text{C}_x\text{F}(\text{MF}_n)_\epsilon$  avec  $\epsilon < 10^{-3}$ . En outre le composé  $\text{C}_{6,16}\text{F}(\text{RhF}_5)_{0,006}$  se différencie par sa très grande hygroscopicité et se décompose rapidement à l'air. Dans notre cas, le processus d'intercalation met en jeu vraisemblablement des espèces fluorées différentes du fluor atomique "semi ionique" précédemment annoncé (25,26).

Une valeur de  $d_i$  similaire à celle que nous avons trouvé, a été annoncée très récemment dans le cas de  $\text{C}_{2,5}\text{F}$  de stade 2 ( $I_c = 11,12 \text{ \AA}$ ,  $d_i = 4,42 \text{ \AA}$ ) (83,84). Les auteurs formulent l'hypothèse de l'intercalation de groupement  $\text{F}_2$  perpendiculaire aux plans graphitiques.

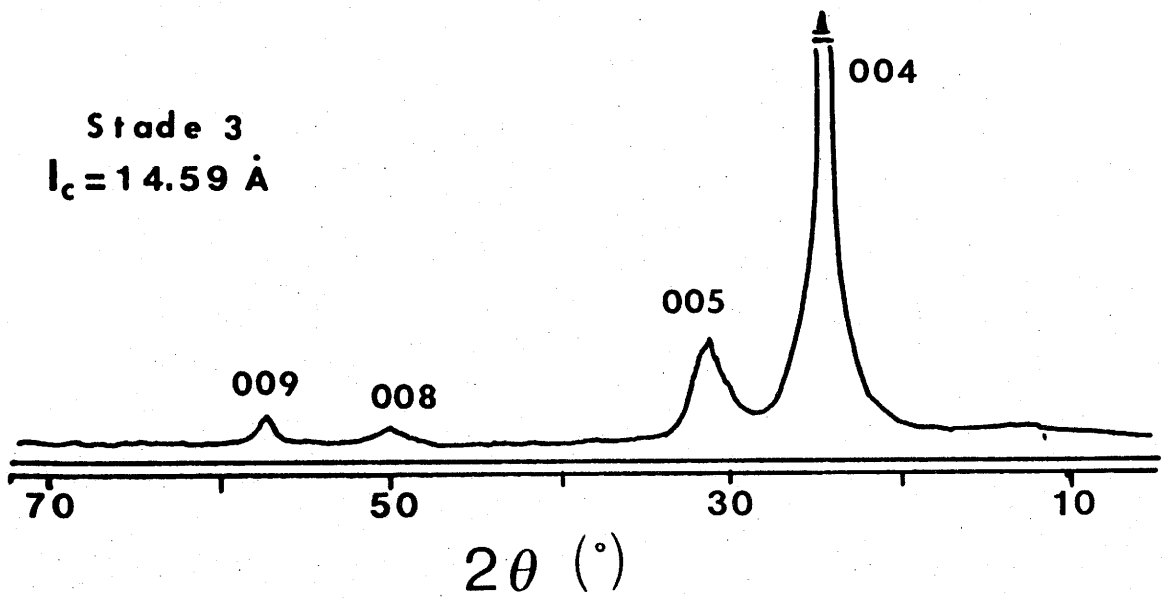


Fig.18 - Spectre de diffraction X du composé  $C_{6,1}F(RhF_5)_{0,006}$  de stade 3.

### III-2- INTERCALATION DE $RhF_5$ EN MILIEU HF ANHYDRE

#### III-2-1- Préparation du composé d'intercalation

L'intercalation de pentafluorure de rhodium a été réalisée dans HF anhydre à l'aide de l'équipement représenté à la figure (2) (Chapitre I-1-3-b). Le mélange  $RhF_5$ -graphite est mis dans un tube de teflon en boîte sèche. Après introduction de HF dans le tube, deux phénomènes intéressants sont observés:

- le premier correspond à un très fort dégagement gazeux dans la solution. Ce gaz est probablement du fluor libéré par la réduction de  $RhF_5$  au contact du graphite. Aucun dégagement n'est en effet observé lors d'une expérience similaire réalisée sans graphite.

- le second phénomène correspond à une augmentation importante du volume de l'échantillon sans changement de couleur, dès l'introduction de HF dans le tube. Un tel effet a déjà été signalé dans le cas de l'intercalation d'ions  $HF_2^-$  (85). Au bout de deux jours, la couleur du composé devient bleu foncé. Cette couleur est caractéristique d'un composé d'intercalation de type accepteur. L'hypothèse de l'intercalation dans un premier temps des ions  $(HF_2)^-$  a été confirmée en vérifiant les produits obtenus après un temps de réaction très court. La figure 19-a montre qu'après seulement 5 mn d'immersion dans HF anhydre, le composé  $C_x(HF_2)_y$  est formé. On peut également noter l'apparition des pics correspondants au

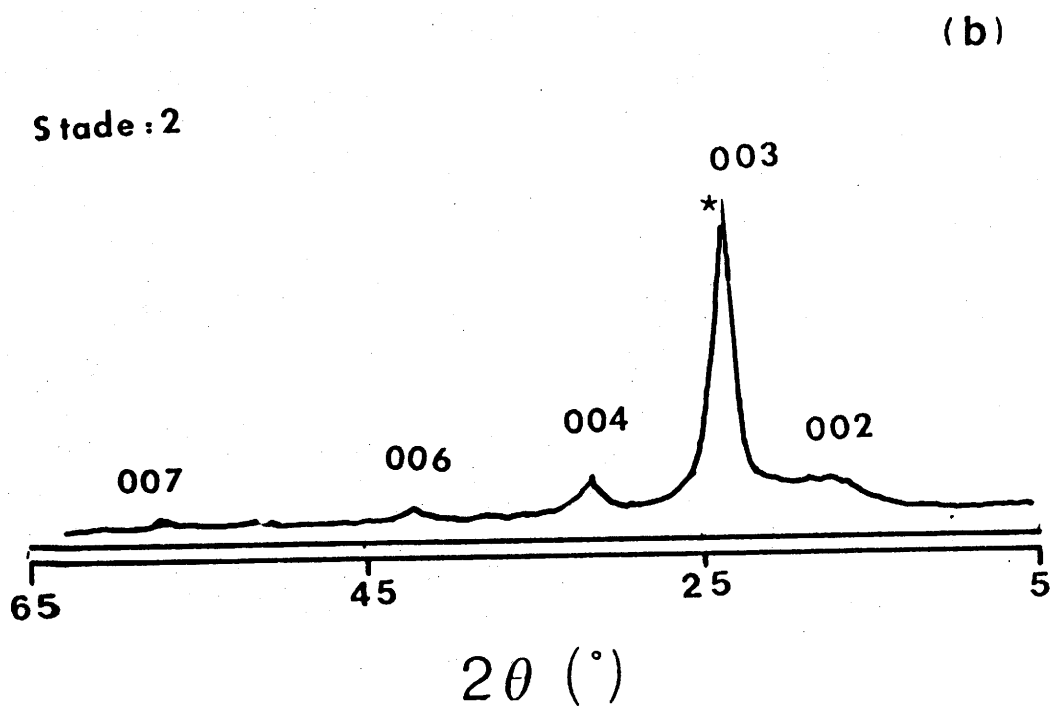
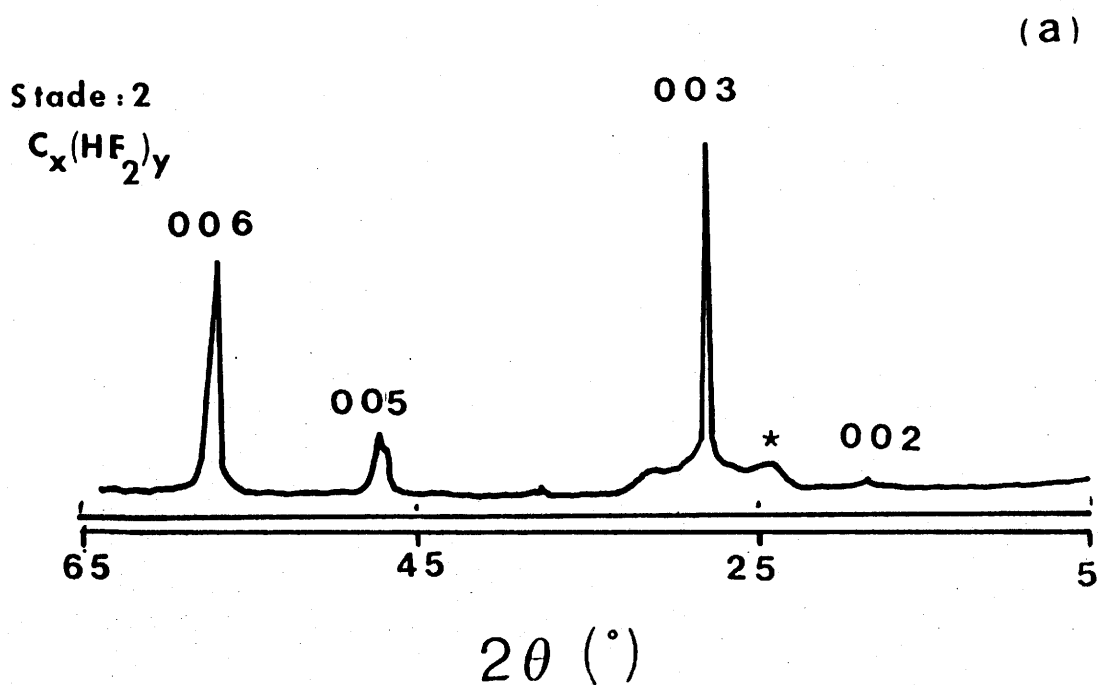
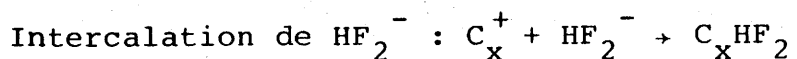
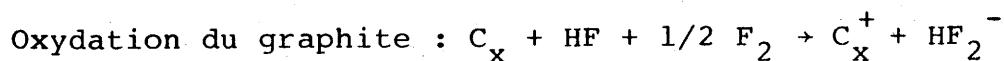
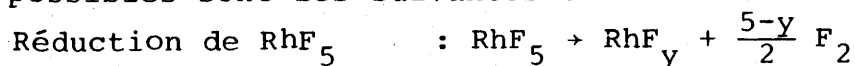
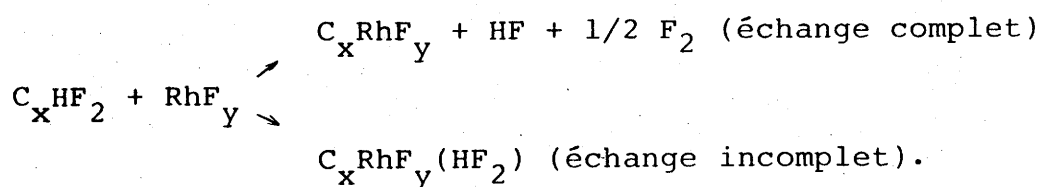


Fig.19 - Diffractogrammes X des composés d'intercalation obtenus après immersion du mélange HOPG-RhF<sub>5</sub> dans HF anhydre pendant (a) 5 mn, (b) 2 jours.

composé d'intercalation de fluorure de rhodium qui est obtenu après deux jours de réaction (spectre b, Fig.19). Après réaction, le produit obtenu est stable à l'air. On pouvait donc penser que dans un premier temps, il y avait intercalation instantanée d'ions  $\text{HF}_2^-$ , suivie d'une réaction d'échange entre ces ions et le fluorure de rhodium. Ce mécanisme n'exclut pas une cointercalation des ions  $\text{HF}_2^-$ , surtout si l'échange n'est pas complet. Les diverses réactions possibles sont les suivantes :



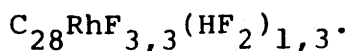
Réaction d'échange :



### III-2-2- Analyse quantitative

L'analyse par microsondes électroniques a révélé l'existence d'un pourcentage massique assez élevé de rhodium et de fluor. D'autre part, la composition moyenne fournie par l'analyse élémentaire est  $\text{C}_{28}\text{RhF}_{5,9}\text{H}_{1,3}$ . L'excès très important de fluor par rapport au rhodium, ainsi que la présence d'atomes d'hydrogène, ne peuvent être expliqués que par une cointercalation de groupements  $\text{HF}_2^-$ . Dans cette hypothèse la composition pourrait se formuler ainsi :





### III-2-3- Caractérisation du degré d'oxydation du rhodium

Comme dans le composé d'intercalation de fluorure de chrome, le degré d'oxydation du rhodium inséré a été déterminé à la fois par mesures magnétiques et par XPS.

#### III-2-3-a- Etude magnétique

L'étude magnétique effectuée sur des plaquettes de HOPG, entre 2 et 300 K, sous un champ appliqué  $H = 5$  kOe, a montré que le composé est diamagnétique. La valeur de la susceptibilité à température ambiante est  $-2,4 \cdot 10^{-4}$  uem mol<sup>-1</sup>. Ce résultat montre clairement que le rhodium inséré est trivalent. Ce degré d'oxydation correspond en effet à une configuration électronique de type  $d^6$  à spin faible comme il a été déjà observé dans le cas de  $RhF_3$  et dans la totalité des oxydes et halogénures de rhodium trivalent. Ce résultat est corroboré par l'absence de signal RPE.

#### III-2-3-b- Etude XPS

La figure 20-a illustre le spectre XPS du niveau 3d du rhodium dans le composé d'intercalation. On observe deux pics qui correspondent aux niveaux  $3d_{5/2}$  et  $3d_{3/2}$  avec des énergies de liaison respectives :  $E_b = 310,2$  eV et  $E_b = 315,2$  eV. Ces valeurs sont identiques à celles trouvées dans le cas

Rh

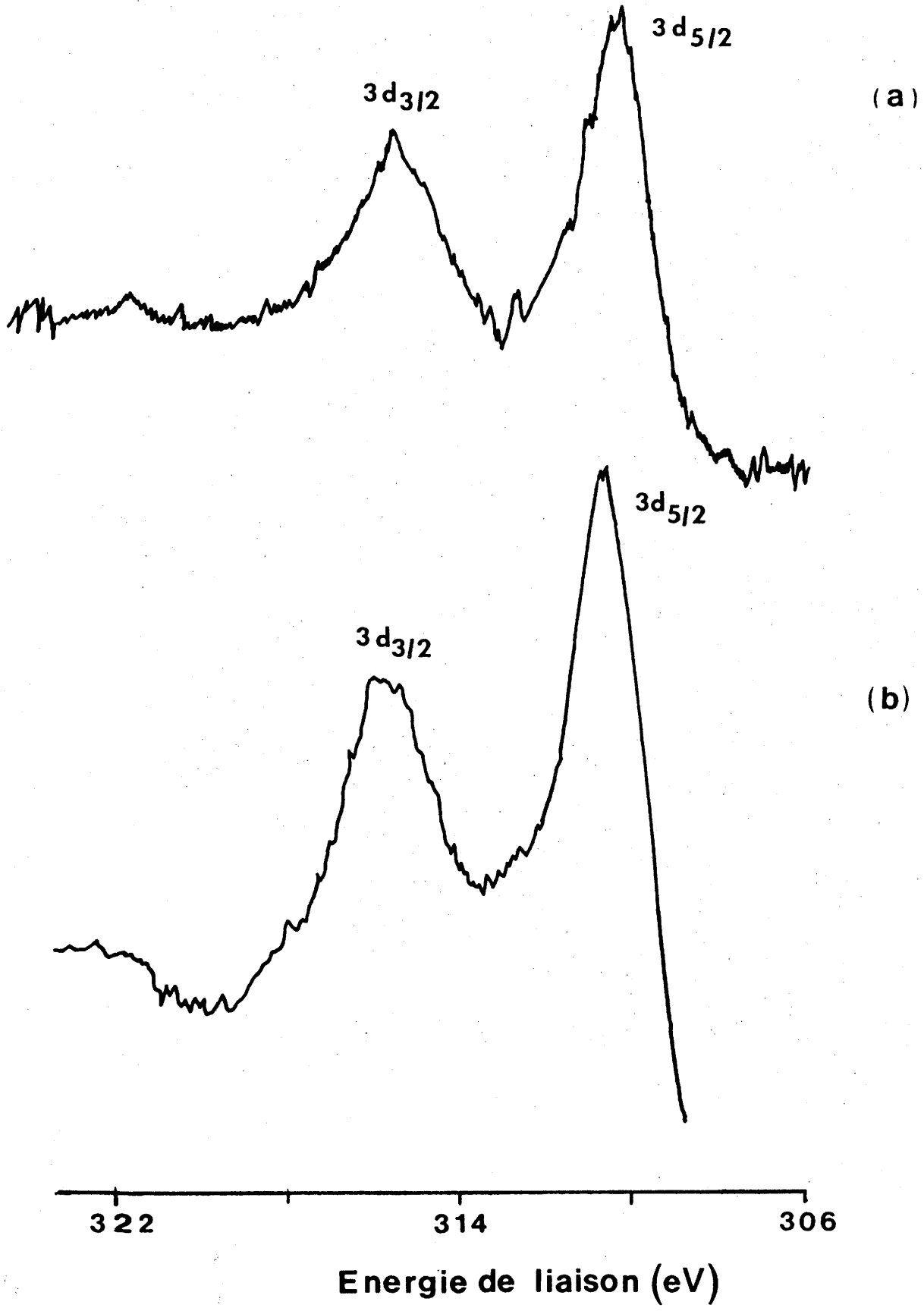


Fig.20 - Spectre XPS du niveau Rh3d (a)  $C_{30}RhF_{3,3}(HF_2)_{1,3}$ , (b)  $RhF_3$ .

d'un échantillon de  $\text{RhF}_3$  (Fig.20-b). Ces résultats apportent une preuve supplémentaire pour la caractérisation de degré d'oxydation +III du rhodium inséré. La figure 21-a donne le spectre XPS du niveau F1s du fluor. On remarque pour le composé d'intercalation l'existence de deux pics séparés l'un de l'autre par  $\Delta E = 2,5$  eV. Ces deux pics correspondent vraisemblablement à 2 types de fluor appartenant à deux espèces différentes. Le pic à basse énergie :  $E_b = 684,1$  eV coïncide parfaitement avec celui observé dans le cas de  $\text{RhF}_3$  (Fig.21-b). Il correspond donc au fluor lié au rhodium intercalé. Par contre le pic à haute énergie  $E_b = 686,6$  eV peut être identifié comme identique à celui des groupements  $(\text{HF}_2)^-$  observés par BARTLETT dans les composés d'intercalation  $\text{C}_x(\text{HF}_2)_y$ . Ce résultat tend à confirmer la coïntercalation de groupements  $\text{HF}_2^-$  entre les couches graphitiques (voir tableau 6).

La figure 22 représente le spectre XPS du niveau C1s du carbone. Une énergie de liaison identique à celle précédemment trouvée dans le cas du CIG à base de fluorure de chrome est observée. Nous pourrions donc en déduire qu'aucune liaison covalente entre atome de carbone et fluor n'a lieu, et que nous avons à faire à une véritable composé d'intercalation graphitique.

### III-2-4- Etude structurale

Les diffractogrammes effectuées sur différents types

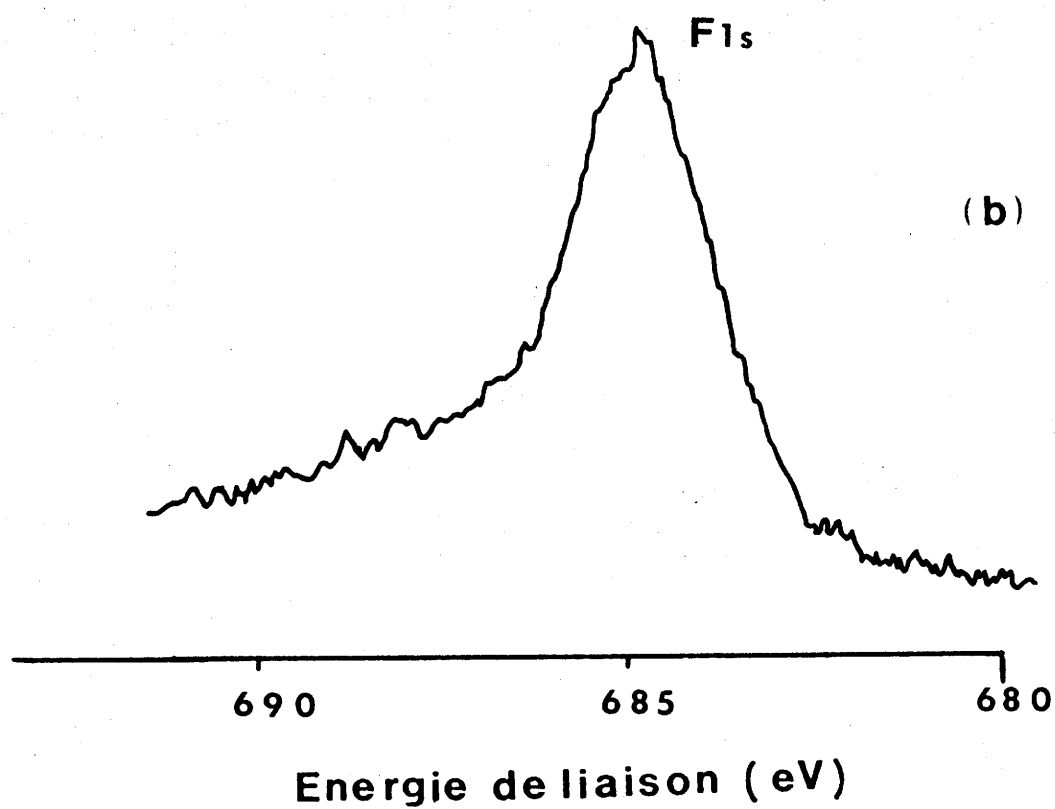
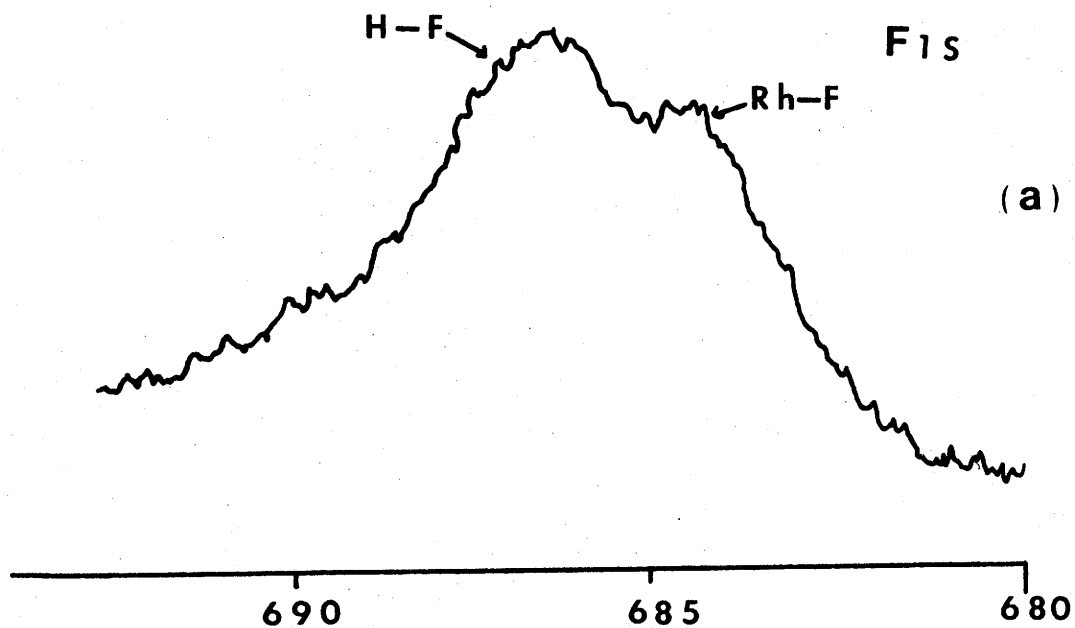


Fig.21 - Spectres XPS du niveau F1s (a)  $C_{28}RhF_{3,3}(HF)_{2,1,3'}$   
(b)  $RhF_3$ .

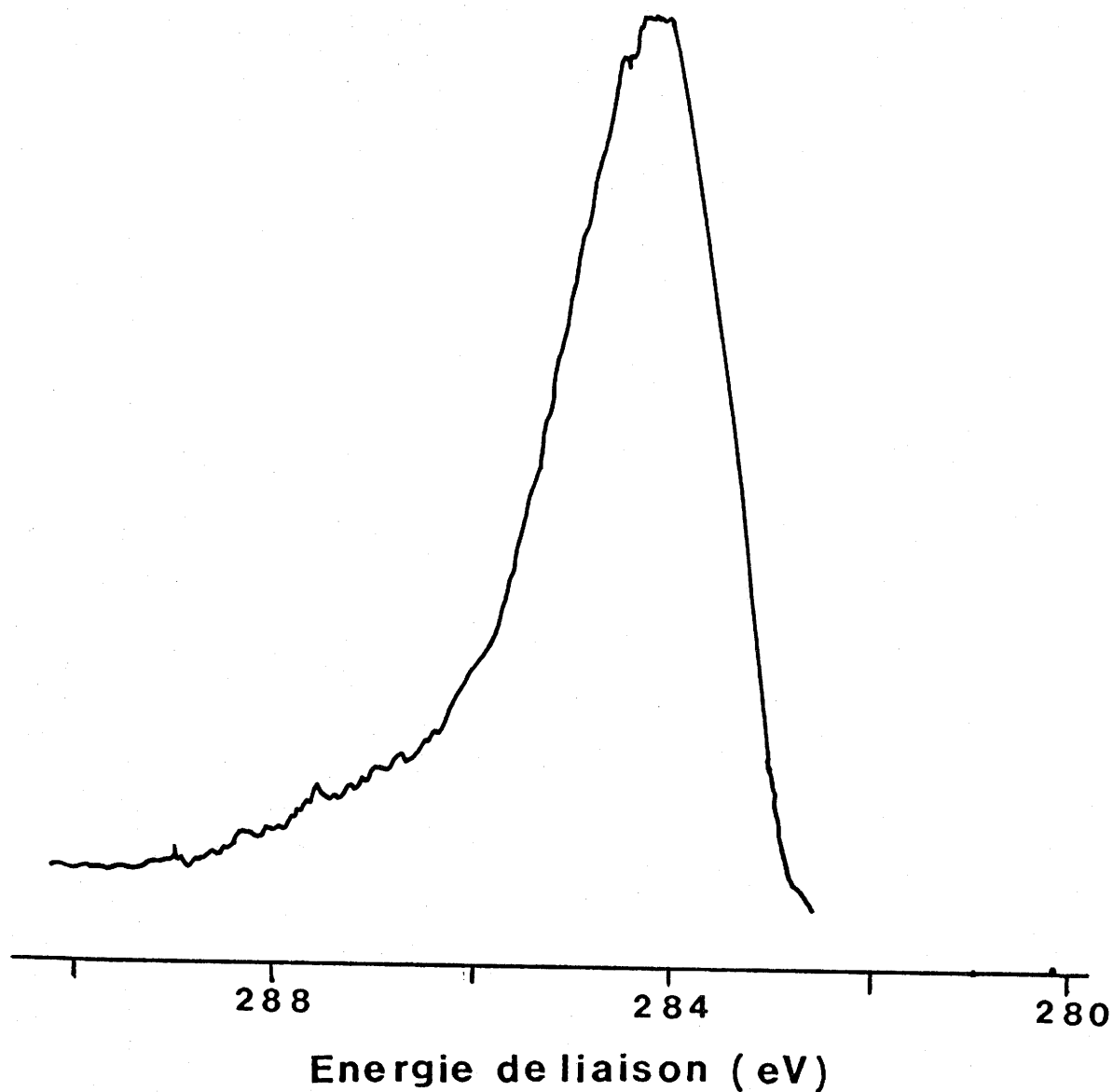


Fig.22 - Spectre XPS du niveau Cls du  $C_{28}Rh_{3,3}(HF_2)_{1,3}$ .

Echantillon	Rh3d		Fls	Cls
	3/2	5/2		
$C_{28}Rh_{3,3}(HF_2)_{1,3}$	315,2	310,2	684,1-686,6	283,9
$RhF_3$	315,5	310,6	684,7	
$C_x(HF_2)_y$			686,6	

Tableau 6 - Energies de liaison des différents niveaux électronique des composés :  $C_{28}Rh_{3,3}(HF_2)_{1,3}$  ;  $RhF_3$  ;  $C_x(HF_2)_y$ .

d'échantillons de CIG (HOPG, cristaux) ont permis de déterminer les caractéristiques cristallographiques suivant l'axe c. Les valeurs du paramètre  $I_c$ , du stade n, ainsi que de l'épaisseur de l'intercalat sont regroupées dans le tableau suivant :

matériau- hôte	stade n	$I_c$ (Å)	$d_i$ (Å)
HOPG	2	11,25	4,55
-----			
Cristal naturel	1	7,87	4,52

La figure 23 montre l'influence de la nature du matériau graphitique de départ sur les diffractogrammes X. La réactivité est plus importante dans le cas des cristaux naturels de petite taille, ce qui permet l'obtention d'un composé de premier stade. Dans les deux cas, les raies de diffraction sont larges et montrent que les composés sont mal cristallisés.

La distance entre deux faces parallèles d'un octaèdre ( $\text{Rh}^{\text{III}}\text{F}_6$ ) calculée à partir des rayons ioniques est de 4,97 Å. Cette valeur est relativement proche de l'épaisseur d'intercalat  $d_i$  calculée à partir du spectre de diffraction X. On peut donc supposer que dans le CIG, le rhodium se trouve

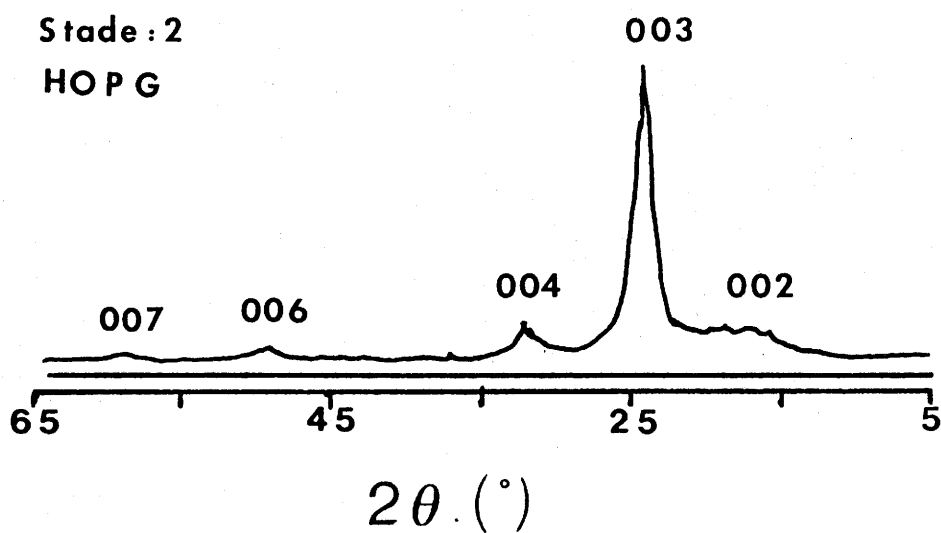
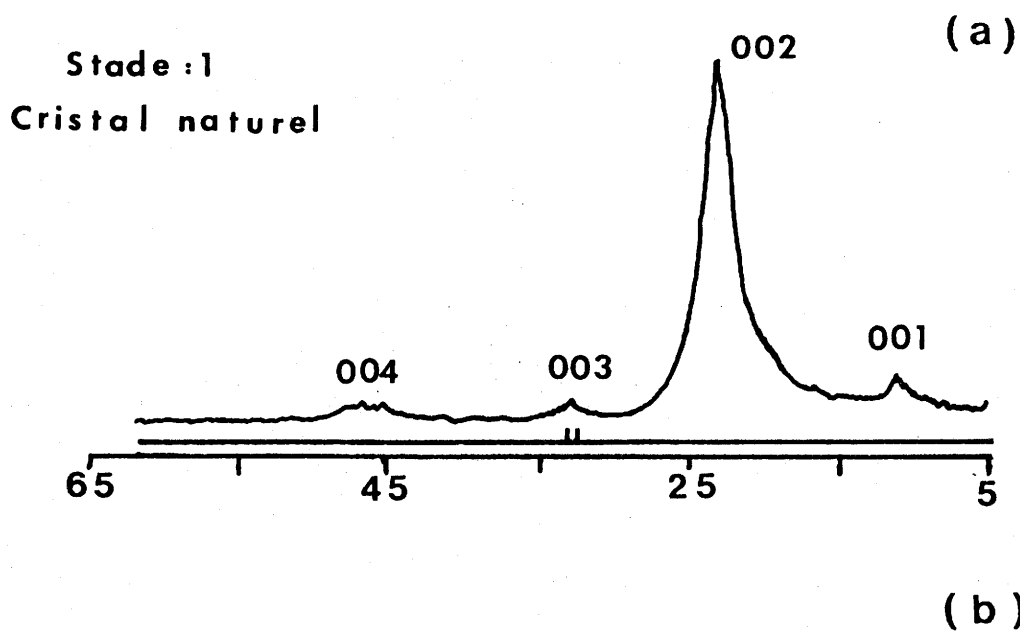


Fig.23 - Diffractogrammes X de CIG à base de fluorure de rhodium obtenus à partir : (a) de cristaux naturels (stade 1), (b) de HOPG (stade 2).

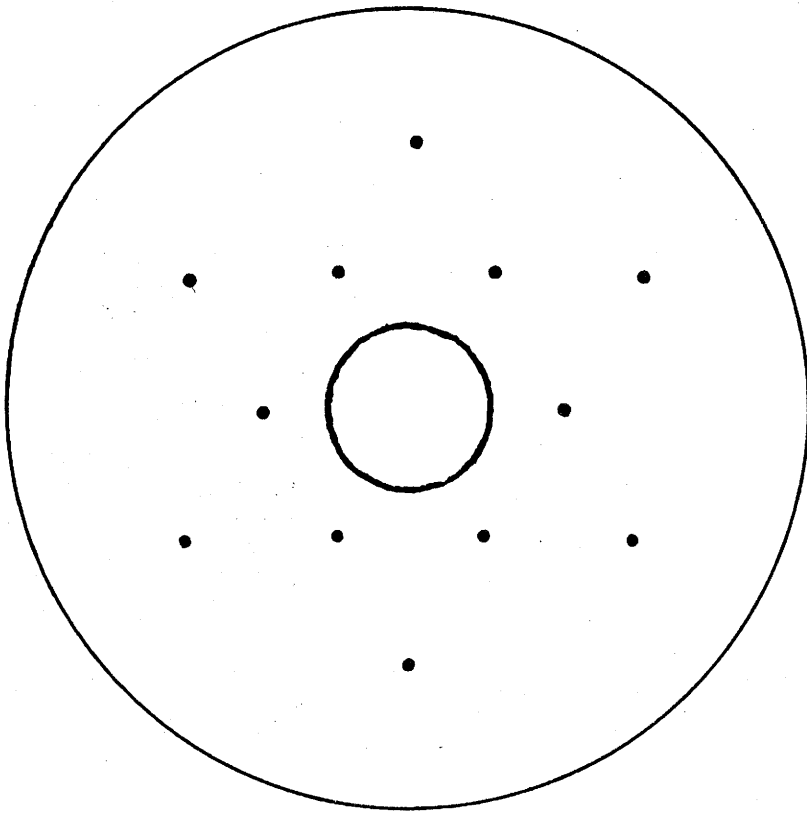


Fig.24 - Représentation schématique du cliché de précession à 300 K d'un monocristal de CIG-fluorure de rhodium (stade 1).



également dans un environnement octaédrique ayant 2 faces parallèles aux couches graphitiques.

Afin de préciser l'arrangement des couches insérées, des clichés de précession ont été effectués à température ambiante (Fig.24). A côté des taches de diffraction intenses relatives au sous-réseau du graphite, un anneau large et diffus est observé. Ce phénomène est caractéristique d'une phase désordonnée dans laquelle les entités insérées ne présentent aucune orientation définie par rapport au réseau graphitique. Ce désordre est probablement dû à l'existence à la fois de groupements  $(\text{HF}_2)^-$  et de fluorure de rhodium entre les couches de graphite.

### III-2-5- Transfert de charge

La figure 25 compare le spectre de réflectance optique expérimental à celui théorique déterminé à partir du modèle de BLINOWSKI-RIGAUX. Une simulation de la courbe expérimentale est obtenue pour une valeur de l'énergie de Fermi  $E_F = 0,89$  eV et pour un temps de relaxation de porteur  $\tau = 2,8 \cdot 10^{-14}$  s. Le transfert de charge par atome de carbone déduit de ces données est  $f_c = 0,021$  soit  $0,59 e^-$  par groupement inséré. Dans ce cas, il nous est très difficile de préciser sur quelle espèce les électrons de carbone sont transférés puisque deux types de groupements intercalés sont mis en jeu.

Comme dans le cas de  $\text{C}_{21}\text{CrF}_{4,5}$ , on s'attend à une

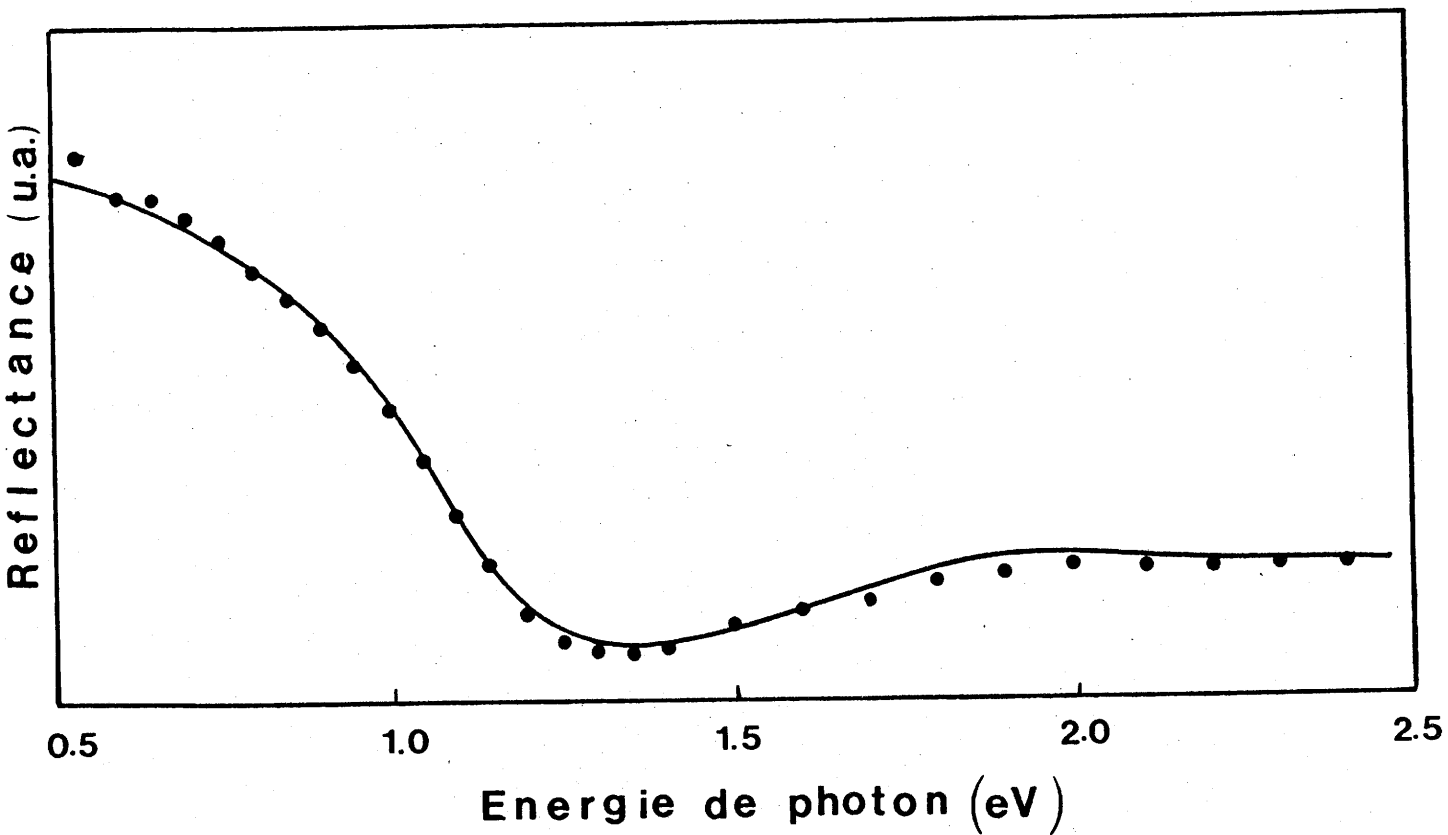


Fig.25 - Spectre de réflectance optique du composé  $C_{28}RhF_{3,3}(HF_2)_{1,3}$  (••••) résultats expérimentaux; (—) simulation théorique.

contraction de la liaison C-C entre atomes de carbone voisins, puisque le transfert de charge est effectué du carbone vers l'intercalat. En utilisant, comme dans le chapitre II-5-2, la relation de PIETRONERO et al. qui relie le transfert de charge à la distance  $d_{C-C}$  entre deux atomes de carbone après insertion, on peut prévoir une valeur de  $d_{C-C} = 1,4176 \text{ \AA}$ , soit une contraction de  $0,0033 \text{ \AA}$ . Cette valeur est faible par rapport à celle trouvée dans le cas du composé d'intercalation du chrome.

### III-2-6- Etude par spectroscopie Raman

La figure 26 donne le spectre Raman du composé  $C_{28}RhF_{3,3}(HF_2)_{1,3}$ . Comme dans le cas du composé d'intercalation à base de fluorure de chrome, on observe 3 pics :

- un pic large situé à  $\nu = 1350 \text{ cm}^{-1}$  et qui correspond probablement à un désordre des couches graphitiques causé par les interactions avec les espèces intercalées. L'intensité importante de ce pic est vraisemblablement liée à la mauvaise cristallinité observée dans ces matériaux,

- un second pic intense situé à  $1587 \text{ cm}^{-1}$  correspond au mode de vibration  $E_{2g}^2$  observé dans le cas du graphite libre. L'intensité de ce pic est plus marquée que dans le cas du CIG à base de chrome. Ceci est à relier à la faible concentration d'intercalat dans le composé :  $C_{28}RhF_3(HF)_{1,3}$ ,

- un troisième pic à haute fréquence  $\nu = 1619 \text{ cm}^{-1}$  correspond au mode de vibration  $E_{2g}^2$  des atomes de carbone qui

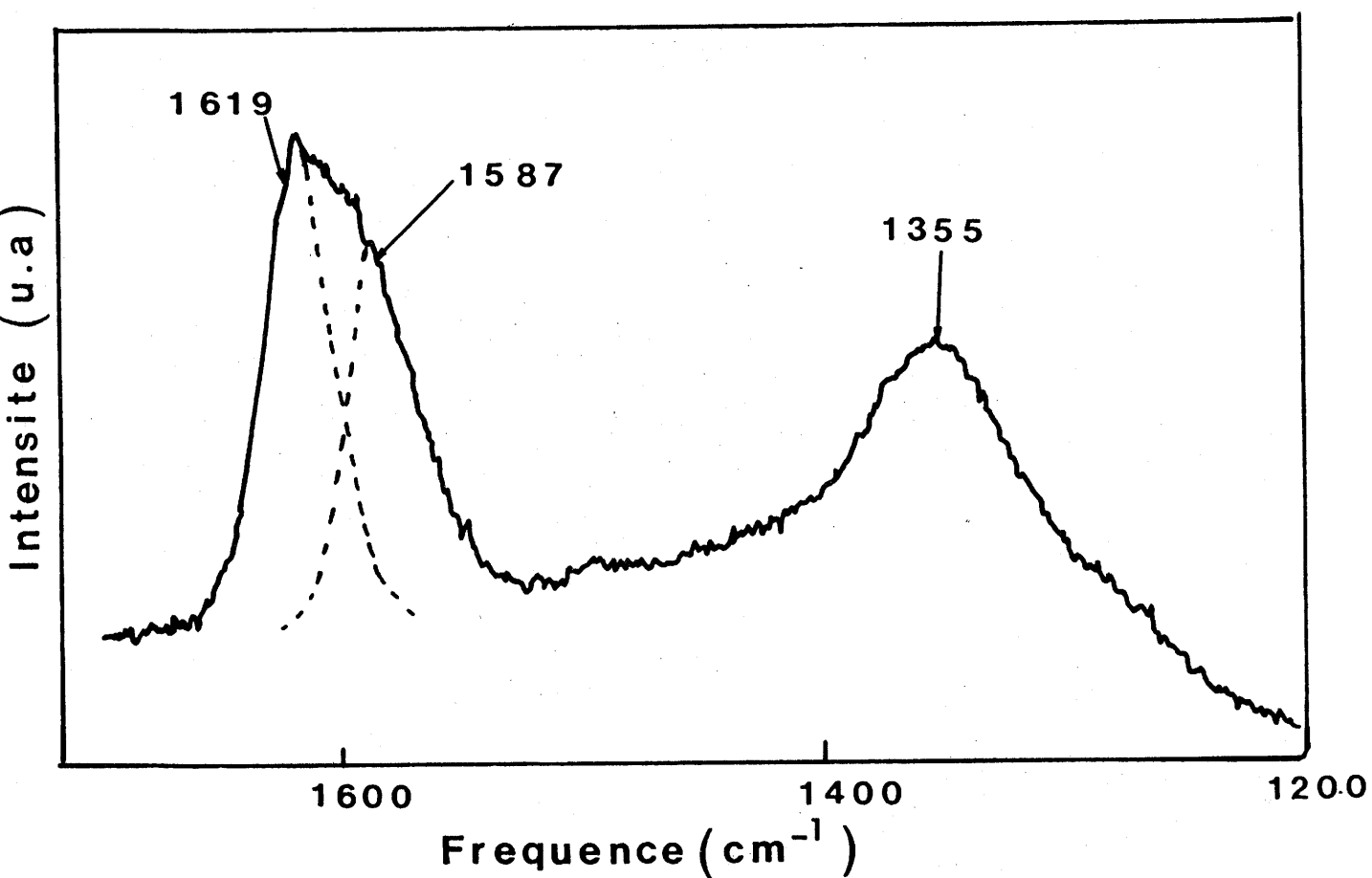


Fig.26 - Spectre Raman du composé d'intercalation  
 $C_{28}RhF_{3,3}(HF_2)_{1,3}$ .

sont affectés par le transfert de charge. La fréquence des vibrations des atomes de carbone dans ce cas est inférieure à celle trouvée dans le cas de  $C_{21}CrF_{4,5}$ . Cette différence de fréquences est tout à fait compatible avec les différentes valeurs de liaisons C-C calculées à partir des mesures de réflectance optique : la contraction est plus importante dans le cas du composé de chrome que dans celui de rhodium.

### III-2-7- Conductivité électrique

La conductivité électrique suivant le plan (ab) ( $\sigma_a$ ) a été mesurée à température ambiante pour des composés du deuxième stade obtenus à partir de plaquettes de HOPG. Les mesures montrent un accroissement de la conductivité d'un facteur 5 par rapport au HOPG de départ. La conductivité obtenue :  $\sigma_{exp} = 7.10^4 \text{ S cm}^{-1}$  est tout à fait comparable à celle des CIG usuels (graphite- $OsF_5$ , graphite- $FeCl_3$ ), mais reste toutefois inférieure aux valeurs annoncées pour les composés à base de  $AsF_5$  ou  $SbF_5$  (par exemple,  $\sigma_{C_{16}AsF_5} / \sigma_{graph} = 13$ )

L'augmentation de la conductivité dans le CIG à base de fluorure de rhodium est due à la présence de trous délocalisés existant dans la bande de valence. Lors de transfert de charge en effet, une partie des électrons présents dans la bande de valence est transférée vers l'intercalat et le niveau de Fermi est abaissé pour équilibrer la distribution de charge. Il en résulte alors des trous qui sont délocalisés dans la bande de valence du graphite et qui sont responsables de l'augmentation de la conductivité.

REFERENCES 2ème PARTIE

- 1 - Les Carbones, Groupe français d'Etudes des Carbones, Collection Chimie Physique, MASSON (1965).
- 2 - J.A. WOOLAM, Petroleum-derived carbons, p. 378 (1976).
- 3 - I.L. SPAIN et R. ODILLON, Carbon, 14, 23 (1976).
- 4 - M.S. DESSSELHAUSS et G. DRESSELHAUS, Adv. Phys., 30, 139 (1981).
- 5 - A. HEROLD, Physics and Chemistry of Materials with layered structure, Vol. 6, 323 (1979), F. Levy, Ed.
- 6 - Intercalated Layered Materials, F. Levy Ed., REIDEL, Vol.6 (1979).
- 7 - G.R. HENNIG, Progress in Inorg. Chem.I, F.A. Cotton Ed., Interscience, 125 (1959).
- 8 - G.S. PARRUY et D.E. NIXON, Nature, 216, 909 (1967).
- 9 - G.S. PARUY, D.E. NIXON, K.M. CESTER et B.C. LEVENE, J. Phys., C2, 2156 (1969).
- 10 - J.M. LALANCETTE, G. ROLLIN et A.P. GIRAITIS, Can. J. Chem., 50, 3058 (1972).
- 11 - F. HULLINGER, Physics and Chemistry of Materials with layered structure, Vol.5, 52 (1976).
- 12 - W. RÜDORFF, E. SCHULZE, Z. anorg. allg. Chem., 277, 156 (1954).
- 13 - S. FLANDROIS, J.M. MASSON, J.C. ROUILLON, J. GAULTIER et C. HAUW, Synth. Met., 3, 1 (1981).
- 14 - A.R. UBBELHODE, Proc. R. Soc., London, A 327, 289 (1972).
- 15 - P. TOUZAIN, Communication privée.

- 16 - M. KAWAGUCHI,  
Ph.D. Thesis, Kyoto (1984).
- 17 - F. RANKLIN,  
J. Chim. Phys., 50, 626 (1953).
- 18 - C. ALEXANIAN,  
J. Chim. Phys., 58, 133 (1961).
- 19 - H. TOUHARA, K. KADONO, N. WATANABE, M. ENDO,  
J. Chim. Phys., 81, 841 (1984).
- 20 - W. RÜDDORF, E. STUMPP, W. SPRIESSLER et F.W. SIEKE,  
Angew. Chem., 2, 67 (1963).
- 21 - E. STUMPP et A. TERLAN,  
Carbon, 14, 89 (1976).
- 22 - W. RÜDDORF et R. ZELLER,  
Z. anorg. allg. Chem., 279, 189 (1955).
- 23 - S. FLANDROIS, J.M. MASSON, J.C. ROUILLON, J. GAULTIER et  
C. HAUW,  
Synt. Met., 3, 1 (1981).
- 24 - T. NAKAJIMA, M. KAWAGUCHI et N. WATANABE,  
Carbon, 20(4), 287 (1982).
- 25 - T. MALLOUK, B.L. HAWKINS, M.P. CONRAD, K. ZILM, G.E.  
MARCIEL et N. BARTLETT,  
Phil. Trans. R. Soc., London, A314, 179 (1985).
- 26 - T. MALLOUK,  
Ph.D. Thesis, Univ. California, Berkeley.
- 27 - D. GUERARD et A. HEROLD,  
Carbon, 13, 337 (1975).
- 28 - D. GUERARD et A. HEROLD,  
C.R. Acad. Sci., Paris, C279, 455 (1975).
- 29 - N. BARTLETT, E.M. McCARRON, B. McQUILLAN et T.E.  
THOMPSON,  
Synth. Met., 1, 22 (1979-1980).
- 30 - N. BARTLETT, B. McQUILLAN and A.S. ROBERTSON,  
Mat. Res. Bull., 13, 1259 (1978).
- 31 - R.S. MARKIEWIEZ, J.S. KASPER et L.V. INTERRANTE,  
Synth. Met., 2, 363 (1980).
- 32 - T.E. THOMPSON, E.M. McCARRON et N. BARTLETT,  
Synth. Met., 3, 255 (1981).

- 33 - T. ROISNEL,  
Thèse Univ. Bordeaux I (1988).
- 34 - S. FLANDROIS, J. GRANNEC, C. HAUW, B. HUN; L. LOZANO et  
A. TRESSAUD,  
J. Solid State Chem., 77, 264 (1988).
- 35 - J. DARRIET, L. LOZANO et A. TRESSAUD,  
Solid State Commun., 32, 493 (1979).
- 36 - J. DARRIET, J.L. SOUBEYROUX, H. TOUHARA, A. TRESSAUD et  
P. HAGENMULLER,  
Mat. Res. Bull., 17, 315 (1982).
- 37 - D. VAKIN, D. DAVIDOV, H. SELIG, V. ZEVIN, I. FELNER et Y.  
YESHURUN,  
Phys. Rev., B31 (5), 3212 (1985).
- 38 - N.D. MERMIN et H. WAGNER,  
Phys. Rev. Lett., 17, 1133 (1966).
- 39 - T. MALLOUK et N. BARTLETT,  
J. Chem. Soc. Chem. Commun., 103 (1983).
- 40 - F.R. FALARDEAU, G.M.T. FOLEY, C. ZELLER, F.L. VOGEL,  
J. Chem. Soc. Chem. Commun., 389 (1977).
- 41 - G.M.T. FOLEY, G. ZELLER, E.R. FALARDEAU et F.L. VOGEL,  
Solid State Commun., 24, 371 (1977).
- 42 - G. KAINDL, J. FELDHAUS, U. LADEWING et K.H. FRANK,  
Phys. Rev. Lett., 50, 23 (1983).
- 43 - M.S. DRESSELHAUS et G. DRESSELHAUS,  
Topics in Appl. Phys., (Ed. by M. Cardona and G.  
Güntheroth, Springer), vol. 51, 3 (1982).
- 44 - A. METROT et J.E. FISCHER,  
Synth. Met., 3, 201 (1983).
- 45 - J.W. MILLIKEN et J.E. FISCHER,  
J. Chem. Phys., 78 (1983).
- 46 - R.S. MARKIEWICZ,  
Solid State Commun., 44b, 791 ( ).
- 47 - S. TANUMA, Y. IYE, O. TAKOHASHI et Y. KOIKE,  
Synth. Met., 2, 341 (1980).
- 48 - I. OHANA, D. VAKNIN, H. SELIG, Y. YACOBY et D. DAVIDOV,  
Phys. Rev., B35 (9), 4522 (1987).



- 49 - M.J. MORAN, J.W. MILLIKEN, C. ZELLER, R.A. GRAYESKI et J.E. FISCHER,  
Synth. Met., 3, 269 (1981).
- 50 - H. SELIG et L.B. EBERT,  
Adv. Inorg. Chem. and Radiochem., 23, 281 (1980).
- 51 - T. NAKAJIMA, M. KAWAGUCHI et N. WATANABE,  
Synth. Met. 7, 117 (1986).
- 52 - E. BUSCARLET, P. TOUZAIN et L. BONNETAIN,  
Carbon, 14, 75 (1980).
- 53 - R. VASSE, G. FURDIN, J. MELIN et A. HEROLD,  
Carbon, 19(4), 249 (1981).
- 54 - A. HAMWI, P. TOUZAIN et L. BONNETAIN,  
Rev. Chim. Miner., 19, 651 (1982).
- 55 - A. HAMWI et P. TOUZAIN,  
Rev. Chim. Miner., 19, 432 (1982).
- 56 - H. SELIG, D. VAKNIN, Y. YESHURUN et D. DAVIDOV,  
Proc. Mat. Res. Soc., Symp. p. 1983 (1984).
- 57 - H. SELIG, D. VAKNIN, D. DAVIDOV and Y. YESHURUA,  
Synth. Met., 12, 479 (1985).
- 58 - L.B. EBERT, J.P. DELUCA, A.H. THOMPSON, J.C. SCANLON,  
Mat. Res. Bull., 12, 1135 (1977).
- 59 - A.D. COHEN,  
U.S. Patent, 2, 543, 788 (1976).
- 60 - M. SAINTJEAN, N.HY. HAU, C. RIGAUX et G. FURDIN,  
Solid State Commun., 46(1), 55 (1983).
- 61 - R.S. MARKIEWICZ, H.R. HART, L.V. INTERRANTE et J.S. KASPER,  
Synth. Met., 2, 331 (1980).
- 62 - R. VASSE, G. FURDIN, J. MELIN, E. Mc RAE et A. HEROLD,  
Synth. Met., 2, 185 (1980).
- 63 - T.C. WU et F.L. VOGEL,  
Carbon, 20, 225 (1982).
- 64 - A. JOBERT, P. TOUZAIN et L. BONNETAIN,  
Carbon, 19(3), 193 (1981).
- 65 - H. SELIG, W.A. SUNDER, M.J. VASILE et E.A. STEVIE,  
J. Fluor. Chem., 12, 397 (1978).

- 66 - H. SELIG, R.K. GALLAGER et L.B. EBERT,  
Inorg. Nucl. Chem. Lett., 13, 427 (1977).
- 67 - E.M. McCARRON, J. GRANNEC et N. BARTLETT,  
J. Chem. Soc. Comm., p. 890 (1980).
- 68 - K. KADONO,  
Ph.D Thesis, Kyoto, Univ. (1986).
- 69 - L.B. EBERT et H. SELIG,  
Mat. Sci. Eng., 31, 177 (1977).
- 70 - D. BILLAUD et H. CHENITE,  
Mat. res. Bull., 18, 1001 (1983).
- 71 - R.D. SHANNON,  
Acta Cryst., A32, 751 (1976).
- 72 - H.P. HANSON et J.R. KNIGHT,  
Phys. Rev. , 102, 632 (1956).
- 73 - J. BLINOWSKI et C. RIGAUX,  
J. Phys., 41, 47 et 67 (1980).
- 74 - P.R. WALLACE,  
Phys. Rev., N71, 622 (1947).
- 75 - ASHCROFT et N.D. MERMIN,  
Solid State Phys., Ed. Holt, RINEHART, Winston, 1976.
- 76 - L. PIETRONERO and S. STÄSSLER,  
Phys. Rev. Lett., V47, 593 (1981).
- 77 - S.A. SOLIN,  
Physica, 99B, 443 (1980).
- 78 - G. HOLLINGER,  
Thèse, Université Lyon I (1979).
- 79 - P. LAGASSIE et H. TOUHARA,  
Communication privée.
- 80 - M. SAINT JEAN, N.H. HAU, C. RIGAUX et G. FURDIN,  
Solid State Commun., 46, 57 (1983).
- 81 - H. ZALESKI et W.R. DATARS,  
Phys. Rev., B35, 7690 (1987).
- 82 - F.L. VOGEL, J. GAN et T.C. WU,  
Proc. Int. Conf. Carbon and Graphite, p. 720, 1978.
- 83 - I. OHANA, I. PALCHAN, Y. YACOBY, D. DAVIDOV et H. SELIG,  
Phys. Rev., B, à paraître.

- 84 - I. OHANA,  
à paraître
- 85 - T. MALLOUK et N. BARTLETT,  
J. Chem. Soc. Chem. Commun., p. 103 (1983).
- 86 - T.E. THOMPSON, E.M. McCARRON et N. BARTLETT,  
Synth. Met., 3, 255 (1981).
- 87 - R.H. HOSKINS et B.H. SOFFER,  
Phys. Rev., Vol.33, N°24, A 490 (1964).

3ème PARTIE

FLUORATION D'OXYDES SUPRACONDUCTEURS A HAUT  $T_c$  :

APPLICATION A LA PASSIVATION DE  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$

## INTRODUCTION

Avec la découverte des supraconducteurs à haute température critique dans les systèmes La-Ba-Cu-O puis Y-Ba-Cu-O (1,2) s'est intensifiée la recherche pour l'obtention de températures de transition plus élevées ainsi que pour la compréhension du mécanisme de la supraconductivité dans ces oxydes. Ainsi plusieurs travaux ont été effectués sur l'oxyde  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  (que nous noterons YBaCuO par la suite) qui figure parmi les plus intéressants du fait de sa température critique assez élevée, de l'ordre de 95 K. Les études structurales ont montré que pour un taux d'oxygène voisin de 7, le composé présente une symétrie orthorhombique qui peut être décrite comme une perovskite déficitaire en oxygène (Fig.27). Les atomes de cuivre occupent dans ce cas deux types de sites : Cu(1) en plan carré ( $\text{CuO}_4$ ), et Cu(2) dans une pyramide à base carrée ( $\text{CuO}_5$ ) .

Pour connaître les facteurs responsables de la supraconductivité dans ce type de matériaux, un grand nombre de substitutions cationiques ont été réalisées. Ainsi l'yttrium a pu être remplacé par certaines terres rares sans que la température critique ne soit notablement influencée (4,5,6). Par contre, une augmentation du taux de lacunes d'oxygène ou une substitution du cuivre par le nickel, l'argent ou le zirconium (7,8,9), entraîne une diminution des propriétés supraconductrices, voire même sa disparition. Tous ces facteurs laissent supposer que les chaînes Cu-O parallèles

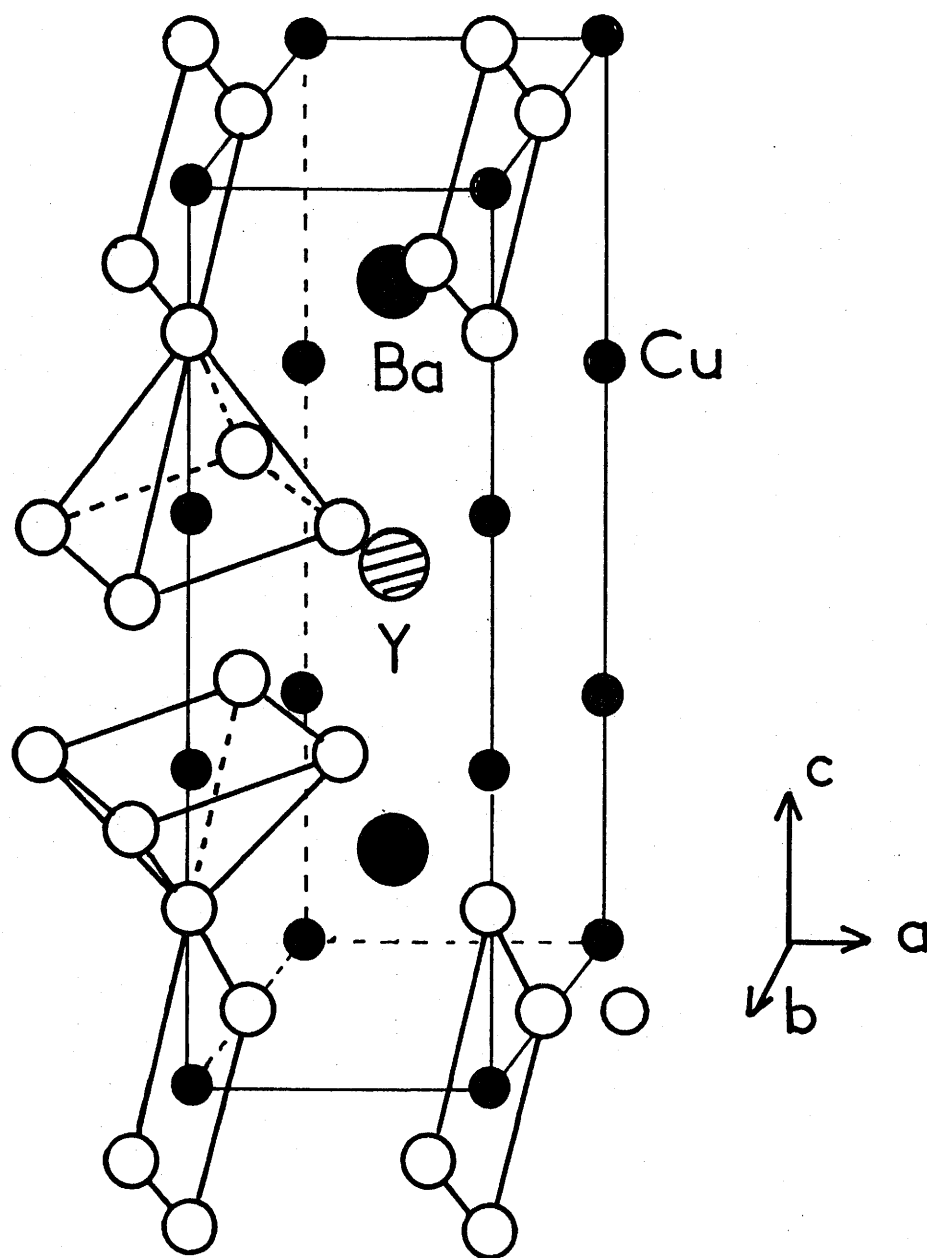


Fig.27 - Structure de l'oxyde supraconducteur  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ .

à l'axe b et dans lesquelles le cuivre est en environnement plan carré, sont vraisemblablement responsables du phénomène de la supraconductivité.

Les substitutions anioniques ont fait l'objet d'un nombre de travaux plus limité mais souvent contradictoires. En effet depuis l'annonce par OVSHINSKY de chute de résistivité aux alentours de 155 K dans le système Y-Ba-Cu-O-F (10), plusieurs recherches ont été menées pour vérifier ce résultat et pour étudier la possibilité d'introduire par voie solide, des ions fluorures dans la structure de départ. Ainsi différentes méthodes ont été envisagées pour préparer de nouvelles phases en utilisant des fluorures tels que BaF<sub>2</sub> (11-14) CuF<sub>2</sub> (12), YF<sub>3</sub> (12,14), ZnF<sub>2</sub> (15), YOF (16,17) et NH<sub>4</sub>HF<sub>2</sub> (16-18). D'autres méthodes ont été également abordées telle l'implantation ionique en utilisant des ions F<sup>-</sup> (19) ou la voie gazeuse en traitant l'oxyde de départ par NF<sub>3</sub> (21,22) ou par CF<sub>4</sub> (20).

Dans cette partie nous nous sommes intéressés à l'influence de traitements sous fluor élémentaire de deux séries d'oxydes supraconducteurs à haut T<sub>c</sub> : YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-δ</sub> et les supraconducteurs à base de bismuth Bi<sub>4</sub>(Ca,Sr)<sub>6</sub>Cu<sub>4</sub>O<sub>16+δ</sub>. La majeure partie de ce travail a été focalisée sur l'oxyde YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-δ</sub> en raison de l'intérêt que cette méthode apporte à la passivation de ce matériau. Dans un premier temps, nous donnerons un rappel des travaux antérieurs concernant les différentes méthodes utilisées pour la préparation de ces nouvelles phases tout en signalant les différentes

controverses qui ont eu lieu. Nous montrerons ensuite l'influence des traitements sous fluor sur les caractéristiques de la couche formée en surface et nous essayerons d'apporter des précisions sur le mécanisme de passivation de  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  à l'aide de techniques variées telles que la RPE et la spectroscopie de photoélectrons.



C H A P I T R E I

FLUORATION DES OXYDES SUPRACONDUCTEURS A HAUT  $T_c$

## I-1- TRAVAUX ANTERIEURS

### I-1-1- Essais d'incorporation du fluor par voie solide

Le premier échantillon dans lequel OVSHINSKY a observé une transition à haute température, correspondait à une composition  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{F}_2\text{O}_5$  (10). Le fluor était introduit dans ce cas par voie solide et sous forme de  $\text{BaF}_2$ . La chute de la résistivité à 155 K était obtenue dès le premier refroidissement de l'échantillon et disparaissait après quelques cycles thermiques. Un résultat similaire a été proposé par BHARGAVA qui annonçait une chute de résistivité vers 159 K sur des échantillons préparés de la même manière que précédemment (11). Contrairement à OVSHINSKY, la chute de la résistivité était observée dans ce cas après plusieurs cycles thermiques.

Certains auteurs ont relié la chute de la résistivité à haute température à des problèmes de mesures (23). Ils ont en effet observé des anomalies dans des échantillons très résistifs après mesure à basse température par la méthode des 4 points. Ces effets ont été expliqués par DRIFFORD et LAMBARD par une continuelle augmentation de la résistance de contact au niveau des conducteurs de prise de tension, au cours du refroidissement. Ce phénomène entraîne une saturation du détecteur de tension, ce qui se traduit par la chute du signal et une apparente perte brutale de résistance de l'échantillon pouvant couvrir plusieurs ordres de grandeur.

Dans ce cas, les apparentes chutes de résistance à basse température, sont susceptibles de se reproduire lorsque l'échantillon est cyclé thermiquement, mais sont étrangères à une transition dans le matériau et a fortiori, à l'apparition de la supraconductivité.

De nombreux groupes ont essayé en vain de reproduire les résultats obtenus par OVSHINSKY et par BHARGAYA (12-14). L'effet observé sur des échantillons préparés à partir de  $BaF_2$ ,  $YF_3$  ou  $CuF_2$  par voie solide correspond en général à une diminution progressive de  $T_c$  quand le taux de fluor introduit augmente (13,14). L'explication de ce phénomène a fait l'objet de plusieurs hypothèses. Certains auteurs proposent l'incorporation de fluor dans la structure de l'oxyde qui affecterait la chaîne Cu-O, responsable de la supraconductivité (13). D'autres mettent en évidence une décomposition de leurs échantillons en plusieurs phases (14).

Un des points communs à toutes ces études est la présence marquée de fluorure de baryum après chaque préparation, qui est responsable de la détérioration des propriétés supraconductrices. Pour éviter un tel inconvénient, certains chercheurs (18) ont établi une méthode originale pour essayer d'incorporer le fluor par voie solide. Ils ont montré par exemple que l'oxyde  $YBaCuO$  réagit facilement avec  $NH_4HF_2$  à basse température :



Bien que les analyses par diffraction x confirment

l'absence de formation de  $BaF_2$ , aucune amélioration de  $T_c$  n'a cependant été observée.

### I-1-2- Essais d'incorporation du fluor par voie gazeuse

Un nombre plus limité d'études ont mis en jeu l'utilisation d'agents fluorants gazeux. On peut citer les travaux de PERRIN et al. qui ont annoncé que l'incorporation de fluor dans la structure pouvait être réalisée par action de  $NF_3$  sur un oxyde  $YBaCuO$  contenant un taux d'oxygène voisin de 6,7 et s'accompagnait d'une augmentation de  $T_c$  (21). LA GRAFF et al. (22) ont également utilisé  $NF_3$  gazeux ; ces auteurs annoncent que le fluor s'incorpore dans la chaîne Cu-O dirigée le long de l'axe b. Cette incorporation ne semble pas affecter la température critique. Ce résultat mettrait en doute, selon ces auteurs, la responsabilité directe de ces chaînes sur le mécanisme de la supraconductivité des oxydes. Une amélioration du diamagnétisme serait même observée ainsi qu'une augmentation de la densité du courant critique. Une telle augmentation a été également annoncée par HAKURAKU (24) qui a vu la densité de courant se multiplier par huit après introduction d'une quantité appropriée de fluor dans l'oxyde  $YBaCuO$ . On peut noter enfin des travaux récents mettant en jeu l'utilisation du fluor gazeux à des températures souvent assez élevées :  $T_{F_2} \approx 300 - 400^\circ C$ . Une incorporation du fluor dans la structure de l'oxyde de départ a été annoncée par plusieurs auteurs utilisant cette méthode (51,52).

Cette étude montre bien la diversité des méthodes qui ont été utilisées pour essayer d'incorporer des fluorures dans les oxydes supraconducteurs. Les résultats obtenus sont souvent tout à fait contradictoires. Certains auteurs parlent d'une amélioration de la température critique de leurs échantillons avec incorporation du fluor dans la structure de l'oxyde, d'autres, par contre, ne notent aucun effet particulier sur les propriétés supraconductrices et souvent même, observent une diminution progressive de  $T_c$  en fonction du taux de fluor introduit.

#### I-2- RAISONS DU CHOIX DU FLUOR COMME AGENT FLUORANT

Notre choix s'est porté sur le fluor élémentaire,  $F_2$  gazeux, en raison de ses principales caractéristiques :

- une forte électronégativité (4 dans l'échelle de Pauling) qui le place devant ses suivants immédiats, le chlore et l'oxygène, respectivement de 3,5 et 3 dans la même échelle;
- une énergie de dissociation de la molécule  $F_2$  relativement faible (+ 37 kcal) qui lui confère une très grande réactivité;

- de par son électronégativité, le fluor a la possibilité de déplacer les oxydes. En effet, les fluorures possèdent des enthalpies de formation supérieures en valeur absolue (sauf exception) à celles des oxydes correspondants. Le tableau 7 en donne quelques exemples.

Oxyde	$\Delta H_f(298K)(\text{kcal.mol}^{-1})$	Fluorure	$\Delta H_f(298K)(\text{kcal.mol}^{-1})$
MgO	- 143	MgF <sub>2</sub>	- 263,5
NiO	- 58,4	NiF <sub>2</sub>	- 159,5
CuO	- 37,1	CuF <sub>2</sub>	- 126,9
CdO	- 60,86	CdF <sub>2</sub>	- 164,9
Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	- 258,0	GaF <sub>3</sub>	- 278,0
As <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	- 156,96	AsF <sub>3</sub>	- 217,4

Tableau 7 - Enthalpies de formation de quelques oxydes et fluorures.

Des études antérieures effectuées au laboratoire ont montré que le fluor gazeux réagissait à températures relativement basses sur les oxydes superficiels présents sur les semiconducteurs III-V (GaAs et InP) en formant une couche fine de fluorure (53).

Il en résulte que, parmi la gamme d'agents fluorants disponibles, le fluor semble être le mieux approprié pour obtenir une réaction de surface à basse température.

### I-3- FLUORATION DE CERAMIQUES ET DE CRISTAUX D'OXYDES SUPRACONDUCTEURS

#### I-3-1- Fluoration d'oxydes $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$

Le traitement sous fluor de poudres et de céramiques de  $\text{YBaCuO}$  a été effectué dans un large domaine de températures allant de la température ambiante à  $T_{\text{F}_2} = 550^\circ\text{C}$ . Dans tous les cas, la pression du fluor a été fixée entre 1 et 1,3 bar. La figure 28 montre l'évolution des spectres de diffraction X en fonction de la température de fluoration.

A basse température, c'est-à-dire pour  $20^\circ\text{C} \leq T_{\text{F}_2} \leq 100^\circ\text{C}$ , la réaction avec le fluor donne lieu à une prise de masse très faible, inférieure en général à 1%. Le spectre de diffraction X (spectre a), est tout à fait identique à celui de l'oxyde de départ. Entre  $120^\circ\text{C} < T_{\text{F}_2} \leq 160^\circ\text{C}$ , on constate l'apparition d'une phase amorphe avec diminution des pics caractéristiques de la phase supraconductrice (spectre b). Ces pics disparaissent complètement lorsque le

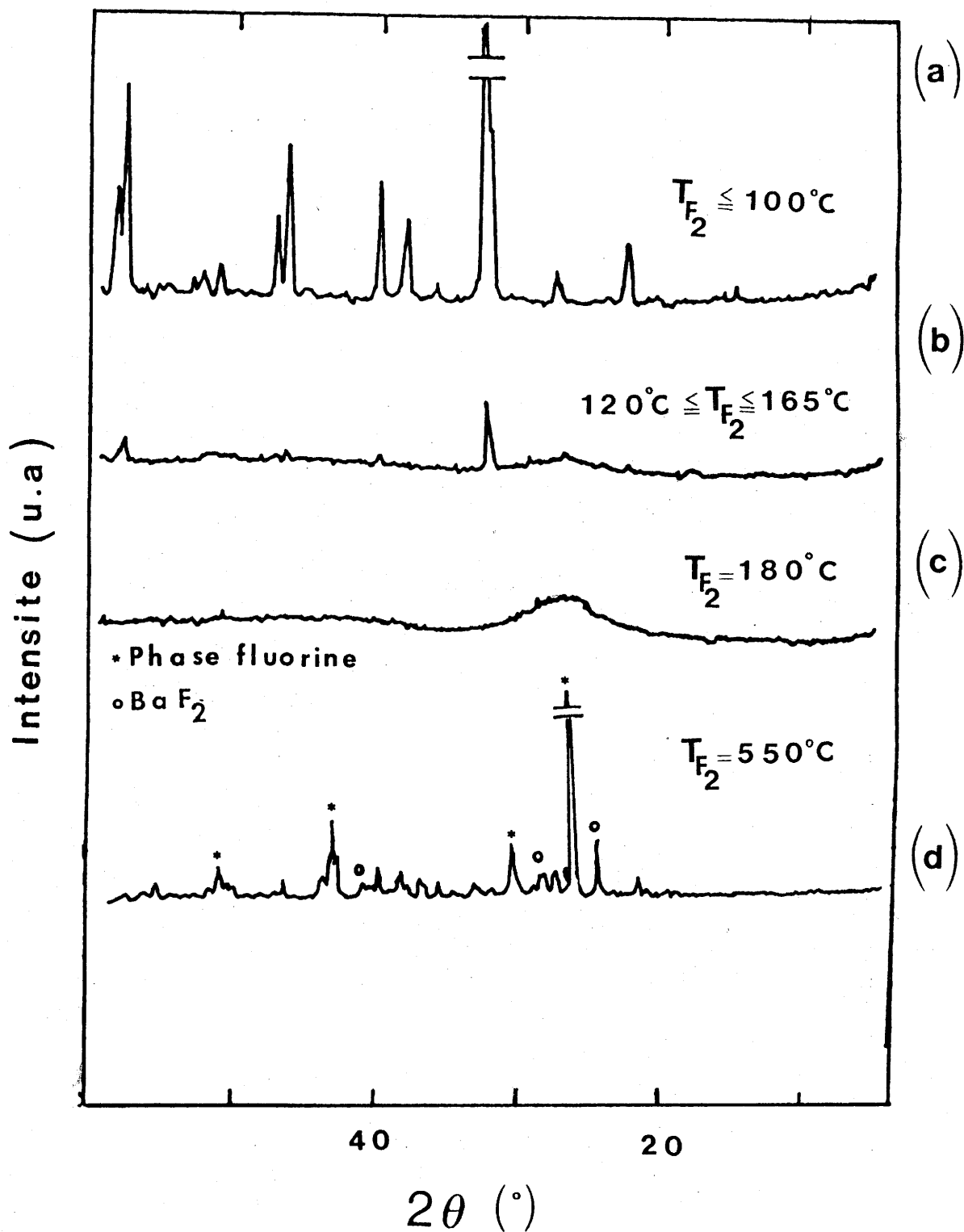


Fig.28 - Evolution des spectres de diffraction X avec la température de fluoration : (a)  $T_{F_2} < 100^\circ C$  ; (b)  $120^\circ C < T_{F_2} < 165^\circ C$  ; (c)  $T_{F_2} = 180^\circ C$  ; (d)  $T_{F_2} = 550^\circ C$ .



produit est traité sous fluor à environ 180°C, et seule subsiste la phase amorphe (spectre c). Dans ces conditions, la couleur du produit devient jaune. A partir de  $T_{F_2} = 350^\circ\text{C}$ , le matériau cristallise en donnant un mélange de phases formé principalement d'un composé de type fluorine, avec un paramètre  $a = 5,8 \overset{\circ}{\text{Å}}$ , de  $\text{BaF}_2$  et de traces d'une autre phase qu'il ne nous a pas été possible d'identifier (spectre d). Le tableau 8 donne les différentes compositions obtenues par analyses chimiques des produits traités, ainsi que la prise de masse et l'état d'oxydation du cuivre en fonction de la température de fluoration. On constate que cette prise de masse augmente progressivement en fonction de la température de fluoration et atteint une valeur maximale d'environ 27% lorsque tout l'oxyde de départ a été transformé en phase amorphe, c'est-à-dire vers 180°C. A cette température la fluoration du produit n'est toutefois pas complète et subsiste encore un taux d'oxygène relativement faible. Un calcul effectué à partir des prises de masse montre que le cuivre divalent s'oxyde progressivement en cuivre trivalent en fonction de la température de fluoration. A  $T_{F_2} = 180^\circ\text{C}$ , l'oxydation est totale et seul le cuivre trivalent est présent dans la phase amorphe.

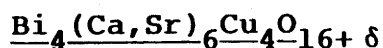
Une étude de fluoration a été effectuée dans les mêmes conditions sur des cristaux de  $\text{YBaCuO}$  préparés au laboratoire par la méthode de flux. Les traitements ont été limités à  $T_{F_2} = 200^\circ\text{C}$ , car dès cette température les cristaux sont complètement détruits et transformés en poudre amorphe jaune.

$T_{F_2}$	Composition chimique	$\frac{\Delta m}{m}$ (%)	Degré d'oxydation du cuivre
20	$YBa_2Cu_3O_{6,9}F_{0,006}$	< 1	2,3
100	$YBa_2Cu_3O_{6,9}F_{0,33}$	$\leq 1$	2,4
150	$YBa_2Cu_3O_{5,5}F_{4,1}$	8,2	2,7
180	$YBa_2Cu_3O_{1,5}F_{12,7}$	27	3,0

Tableau 8 - Composition et prise de masse ( $\frac{\Delta m}{m}$ ) d'oxydes YBaCuO en fonction de la température de fluoration  $T_{F_2}$ .

Les résultats obtenus sont similaires à ceux observés pour les céramiques.

### I-3-2- Fluoration d'oxydes à base de bismuth



La fluoration d'oxydes supraconducteurs à base de bismuth a été réalisée dans le but de comparer la réactivité sous fluor de ces phases avec celle de YBaCuO. Cette étude a été effectuée pour des températures de fluoration

$20^\circ\text{C} \leq T_{\text{F}_2} \leq 100^\circ\text{C}$  sur des céramiques et poudres de  $\text{Bi}_4\text{Ca}_2\text{Sr}_4\text{Cu}_4\text{O}_{16+\delta}$  et  $\text{Bi}_4\text{Ca}_3\text{Sr}_3\text{Cu}_4\text{O}_{16+\delta}$  préparées au laboratoire par J. DARRIET.

En ce qui concerne les céramiques, la réaction avec le fluor est identique à celle observée précédemment sur YBaCuO et les spectres de diffraction X demeurent inchangés.

Une différence de comportement est notée pour les échantillons pulvérulents et dès  $20^\circ\text{C}$ , les spectres de diffraction montrent l'apparition de pics caractéristiques de  $\text{SrCuF}_4$ . Ces pics deviennent très intenses lorsque la température de fluoration est portée à  $100^\circ\text{C}$  (Fig.29).

### I-4- CARACTERISATION DE LA COUCHE DE FLUORATION

Dans le cas des fluorations à basse température, les faibles valeurs de la prise de masse, ainsi que l'absence de modification notable du spectre de diffraction X ne permettent pas de mettre en évidence la présence de fluor dans le

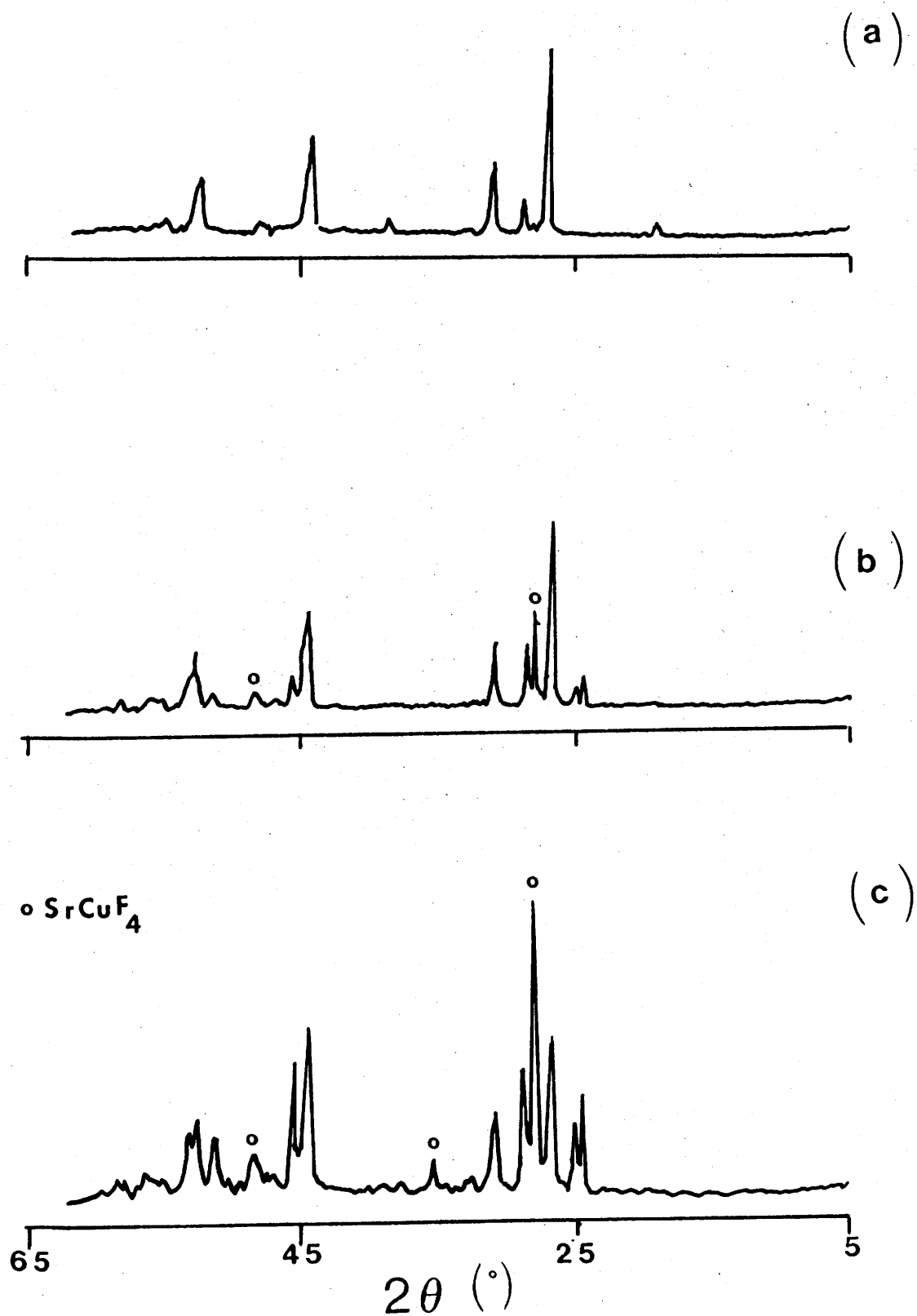


Fig.29 - Spectres de diffraction X de  $\text{Bi}_2\text{CaSr}_2\text{Cu}_2\text{O}_{8+\delta}$ :  
 (a) avant traitement sous fluor ; (b)  $T_{\text{F}_2} = 20^\circ\text{C}$  ;  
 (c)  $T_{\text{F}_2} = 100^\circ\text{C}$ .

matériau. Sachant que le fluor est un agent très réactif, on pouvait supposer que ce gaz réagirait à basse température à la surface du matériau. Pour confirmer cette hypothèse nous avons fait appel à la technique de spectroscopie d'électrons Auger.

#### I-4-1- Caractérisation par spectroscopie d'électrons Auger.

##### I-4-1-a- Etude de céramiques $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$

Dans un premier temps, l'étude a été réalisée sur céramiques frittées d'oxyde de départ. Les profils de concentration des différents éléments constituant cet oxyde sont donnés à la figure 30-a. On peut noter la présence d'une couche de surface contenant du carbone et dont l'épaisseur est d'environ  $400 \text{ \AA}$ . L'importance de cette couche indique que le carbone ne peut être dû uniquement à la contamination causée par l'appareillage. La figure 30-b-c donne les spectres Auger de céramiques préalablement traitées sous fluor à basse température, c'est-à-dire à  $T_{\text{F}_2} = 20^\circ\text{C}$  et  $T_{\text{F}_2} = 100^\circ\text{C}$ . Dans ce cas, seuls les profils de concentration du fluor et de l'oxygène ont été étudiés en détail. On remarque l'existence d'un taux relativement important de fluor à la surface qui diminue rapidement en fonction de la profondeur. Une évolution inverse est observée dans le cas de l'oxygène. L'épaisseur de la couche du fluorure de surface dépend sensiblement de la température de fluoration: elle est de l'ordre de  $900 \text{ \AA}$  pour  $T_{\text{F}_2} = 20^\circ\text{C}$  (Fig.30-b) et d'environ  $1200 \text{ \AA}$  pour  $T_{\text{F}_2} = 100^\circ\text{C}$

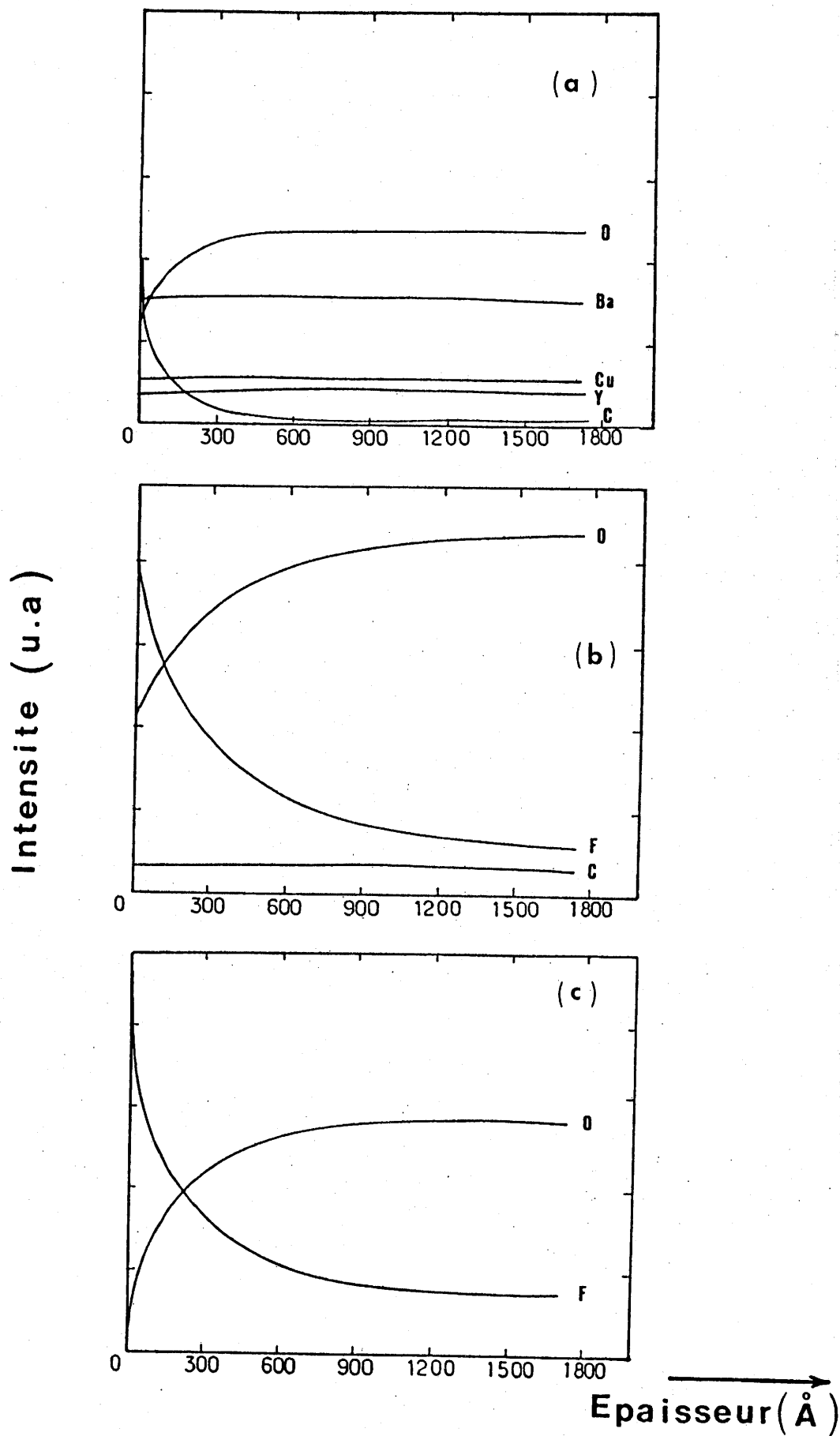


Fig.30 - Profils Auger d'une céramique YBaCuO ayant subi différents traitements; (a) avant traitement ;  
 (b)  $T_{F_2} = 20^\circ\text{C}$  ;  $T_{F_2} = 100^\circ\text{C}$ .

(Fig.30-c). Dans ce dernier cas, la partie superficielle de la couche contient uniquement du fluor, tout l'oxygène étant déplacé. On peut déduire de ces résultats qu'il y a eu formation d'une phase fluorée à la surface de la céramique. La diminution progressive de la concentration du fluor en fonction du décapage ionique, ainsi que l'absence de palier indiquant un rapport F/O défini, exclue la formation d'une phase oxyfluorée stoechiométrique.

#### I-4-1-b- Etude de monocristaux $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$

La figure 31-a-b montre les profils de concentration de l'oxygène et du fluor dans deux cristaux d'oxyde  $\text{YBaCuO}$  traités à  $T_{\text{F}_2} = 20^\circ\text{C}$  et  $T_{\text{F}_2} = 100^\circ\text{C}$ . On remarque là aussi la présence d'une couche de fluorure de surface dont l'épaisseur dépend surtout de la température de fluoration. Cette épaisseur est beaucoup plus faible que celle observée dans le cas des céramiques. Elle est de l'ordre de  $120 \text{ \AA}$  pour  $T_{\text{F}_2} = 20^\circ\text{C}$  et de  $180 \text{ \AA}$  pour  $T_{\text{F}_2} = 100^\circ\text{C}$ . On peut donc déduire que la réactivité du fluor vis-à-vis des cristaux semble moins importante que dans le cas des céramiques frittées en raison d'un meilleur état de surface et d'une diminution des impuretés présentes aux joints de grains.

Dans le but d'évaluer la stabilité de la couche de fluorure (ou oxyfluorure) de surface, plusieurs types de traitements thermiques ont été réalisés sur cristaux préalablement fluorés. Le spectre Auger d'un cristal traité sous vide à  $350^\circ\text{C}$  après fluoration à  $T_{\text{F}_2} = 20^\circ\text{C}$  est représenté

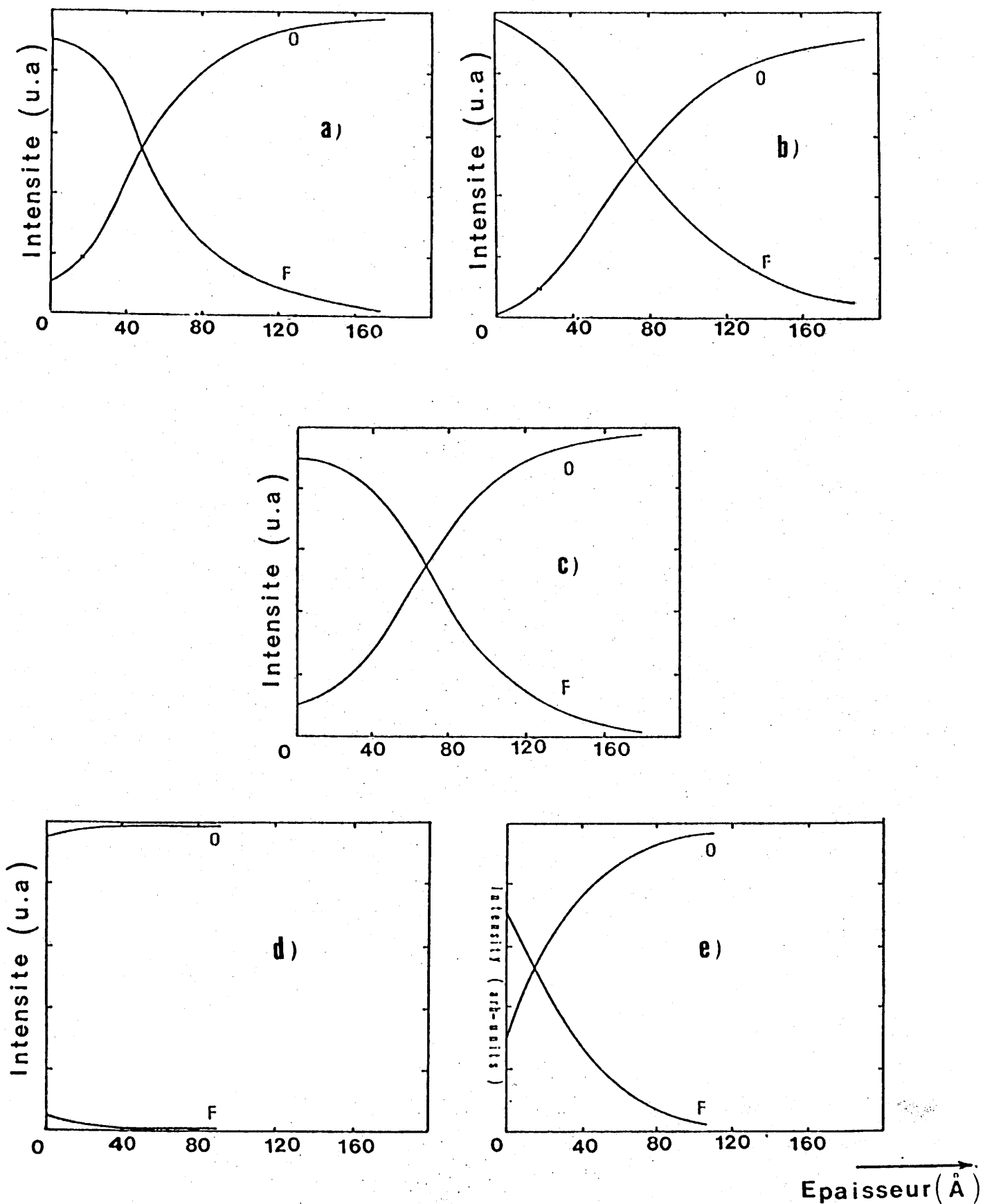


Fig.31 - Profils Auger de cristaux YBaCuO ayant subi différents traitements; (a)  $T_{F_2} = 20^\circ C$ ; (b)  $T_{F_2} = 100^\circ C$ ; (c) échantillon (a) chauffé sous vide à  $350^\circ C$ ; (d) échantillon (a) chauffé sous air à  $550^\circ C$ ; (e) échantillon (b) chauffé sous air à  $550^\circ C$ .



à la figure 31-c. Ce spectre est similaire à celui obtenu avant retraitement sous vide. Ce résultat montre clairement que la couche de fluoration formée à la surface résiste bien à un tel traitement. Par contre, dans le cas d'un chauffage sous air à 550°C, la stabilité de la couche dépend de la température de fluoration. Ainsi pour  $T_{F_2} = 20^\circ\text{C}$ , le fluorure de surface disparaît complètement, (Fig.31-d), alors que pour  $T_{F_2} = 100^\circ\text{C}$ , seule une légère diminution du taux de fluor et une réduction de l'épaisseur de la couche fluorée sont observées (Fig.31-e).

#### I-4-1-c- Etude de céramiques $\text{Bi}_4\text{Ca}_3\text{Sr}_3\text{Cu}_4\text{O}_{16+\delta}$

Comme dans le cas de YBaCuO, la céramique de l'oxyde  $\text{Bi}_4\text{Ca}_3\text{Sr}_3\text{Cu}_4\text{O}_{16+\delta}$  réagit très faiblement avec le fluor à basse température; on peut donc s'attendre à une réaction du fluor au niveau de la surface seulement. Dans la figure 32, le spectre (a) donne le profil de concentration du composé non traité et le spectre(b) illustre le profil de concentration du fluor et de l'oxygène dans un composé traité à  $T_{F_2} = 20^\circ\text{C}$ . On constate que l'épaisseur de la couche de fluor à la surface ( $1200 \text{ \AA}$ ) est plus importante que dans le cas de YBaCuO. Cette couche augmente avec la température de traitement et atteint une épaisseur de  $1500 \text{ \AA}$  dans le cas où  $T_{F_2} = 100^\circ\text{C}$ . L'évolution des caractéristiques de la couche fluorée est donc identique à celle observée dans le cas des céramiques de YBaCuO.

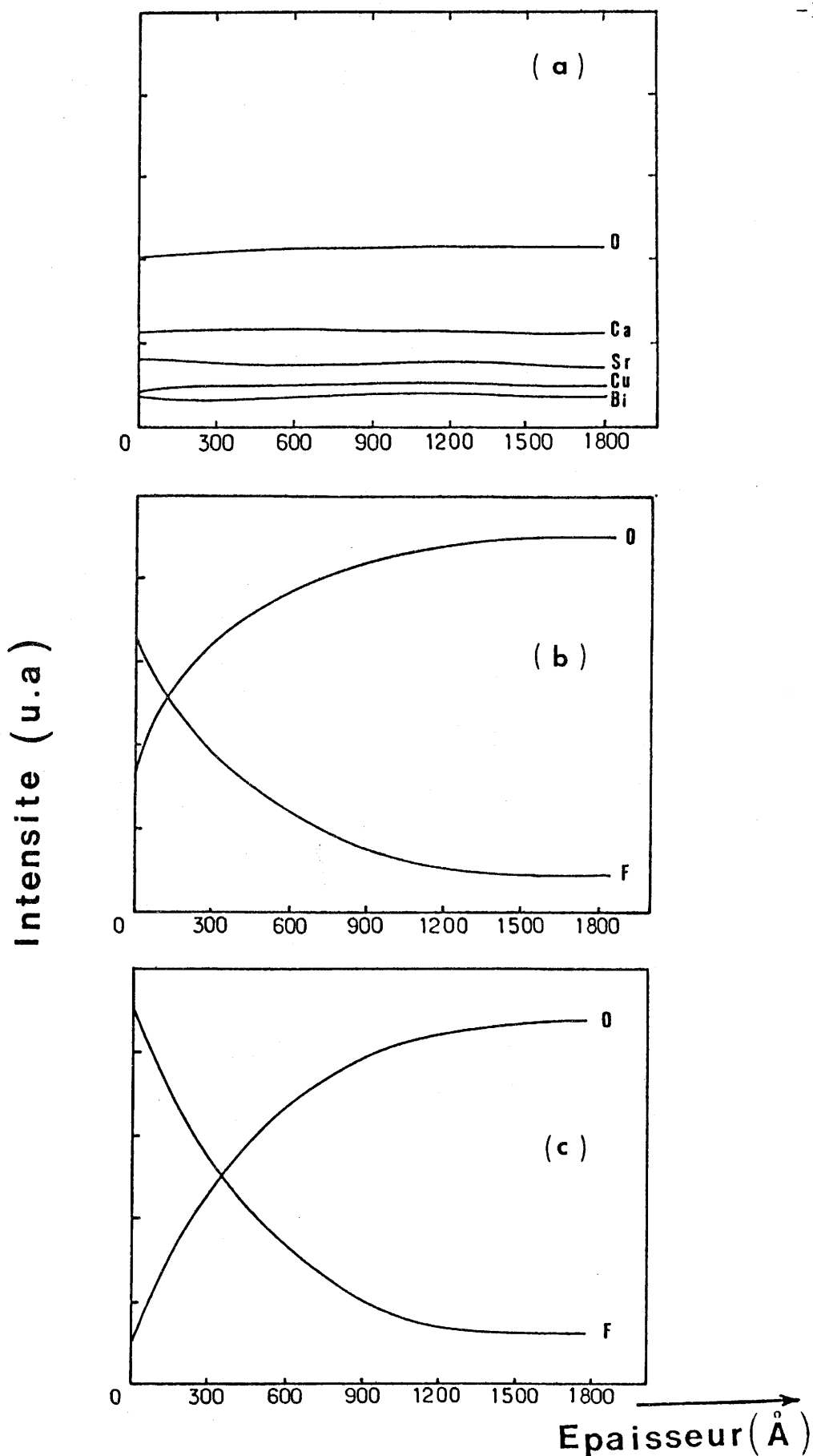


Fig.32 - Profils Auger d'une céramique  $\text{Bi}_4\text{Ca}_3\text{Sr}_3\text{Cu}_4\text{O}_{16+\delta}$  ayant subi différents traitements : (a) avant traitement ; (b) traitée sous fluor à  $T_{\text{F}_2} = 20^\circ\text{C}$ ; (c) traitée sous fluor à  $T_{\text{F}_2} = 100^\circ\text{C}$ .

#### I-4-2- Caractérisation par microscopie électronique par transmission.

Pour caractériser la nature de la couche formée à la surface de l'oxyde YBaCuO, une étude par microscopie électronique à transmission a été réalisée sur un cristal fluoré à  $T_{F_2} = 100^\circ\text{C}$ .

La figure 33-a montre clairement l'existence de deux types de matériaux distincts : l'un situé en surface occupant une couche très fine de quelques centaines d'angstroems correspond à la couche de fluorure, l'autre plus dense, peut être attribué au substrat oxygéné. La nature de la couche fluorée a été déterminée par diffraction électronique (Fig.33-b) La présence de halos de diffraction permet de caractériser la nature amorphe de la couche de surface . Toutefois, l'origine et la composition des grains cristallisés présents dans la couche, restent encore non identifiées, mais pourraient provenir d'une cristallisation sous l'impact du faisceau d'électrons.

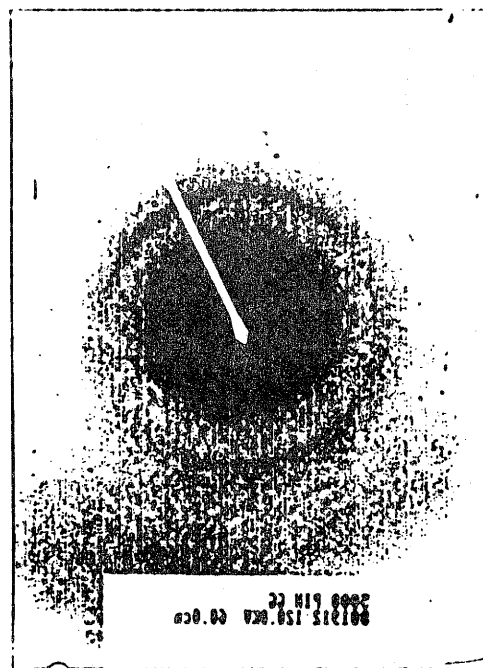
#### I-5- INFLUENCE DE LA FLUORATION SUR LES PROPRIETES SUPRACONDUCTRICES

##### I-5-1- Etude de l'oxyde $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$

La figure 34 compare la variation thermique de la résistivité électrique de céramiques de YBaCuO non traitées et traitées sous fluor à  $T_{F_2} = 100^\circ\text{C}$ . On remarque que l'oxyde de départ dont le taux d'oxygène est proche de 7, présente une



(a)



(b)

Fig.33 - a) Image de microscopie électronique par transmission d'un cristal traité à  $T_{F_2} = 100^\circ\text{C}$ .  
b) Spectre de diffraction électronique de la couche fluorée de surface.

température critique  $T_c = 93$  K avec une largeur de transition  $\Delta T = 6$  K. Après un traitement sous fluor à  $100^\circ\text{C}$ , la température critique atteint une valeur  $T_c = 96$  K. Cette augmentation de  $T_c$  s'accompagne d'un rétrécissement de la largeur de transition :  $\Delta T = 3$  K. Ce résultat a été reproduit sur plusieurs séries d'oxydes YBaCuO de même composition.

La figure <sup>35</sup> montre l'évolution de l'aimantation magnétique d'une série d'oxydes YBaCuO traités à différentes températures de fluoration. Les cycles thermiques sont effectués de manière classique : l'échantillon est refroidi à 4 K en l'absence de champ magnétique appliqué ; une élévation de température est programmée de 4 à 150 K sous un champ magnétique de 10 Oe (effet écran) et le refroidissement de 150 à 4 K s'effectue sous le même champ (effet Meissner). On remarque que pour des échantillons traités sous fluor à basse température ( $20 \leq T_{F_2} \leq 100^\circ\text{C}$ ), les courbes sont pratiquement superposables. On note, dans le cas de  $T_{F_2} = 100^\circ\text{C}$ , une amélioration du diamagnétisme ainsi qu'une légère augmentation de la température critique. Par contre, quand la température de fluoration augmente, le diamagnétisme du produit diminue progressivement, comme on le remarque dans le cas de l'oxyde traité à  $T_{F_2} = 150^\circ\text{C}$ . A  $T_{F_2} = 180^\circ\text{C}$ , le composé amorphe obtenu est paramagnétique (Fig.35-b).

#### I-5-2- Etude de l'oxyde $\text{Bi}_4\text{Ca}_3\text{Sr}_3\text{Cu}_4\text{O}_{16+\delta}$

La figure 36 montre l'évolution de la susceptibilité magnétique déterminée sur un champ appliqué  $H = 200$  Oe pour

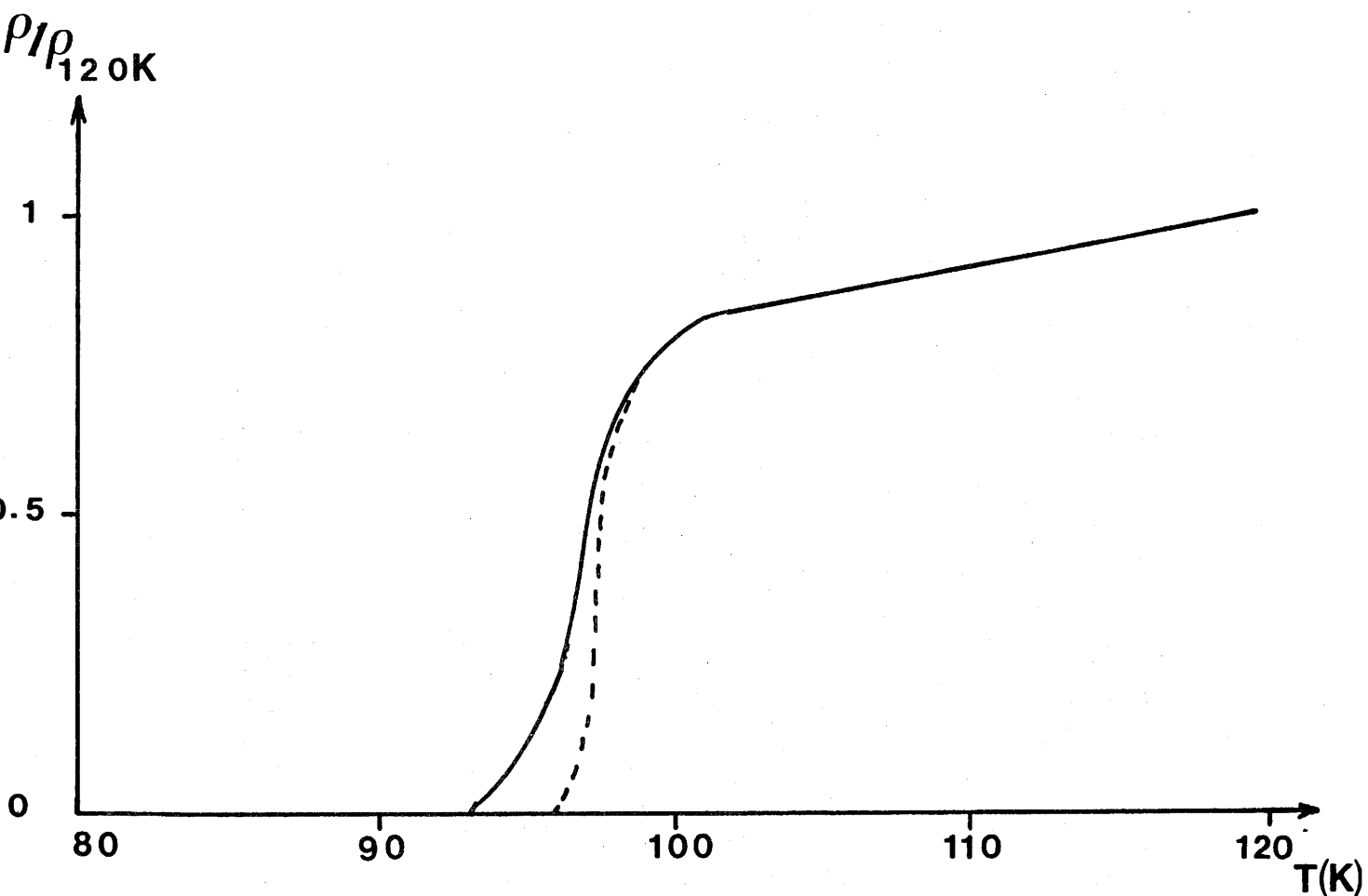


Fig.34 - Résistivité électrique  $\rho_{120K}$  d'une céramique YBaCuO :  
( ) non traitée; (--) traitée sous fluor à  $T_{F_2} = 100^\circ C$ .

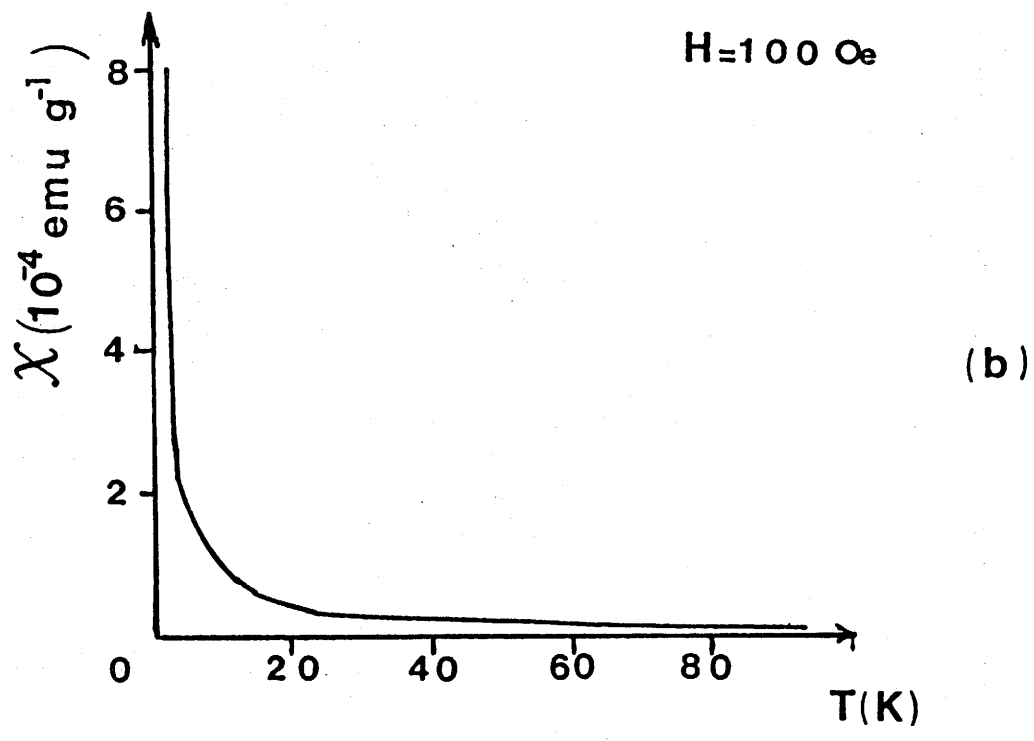
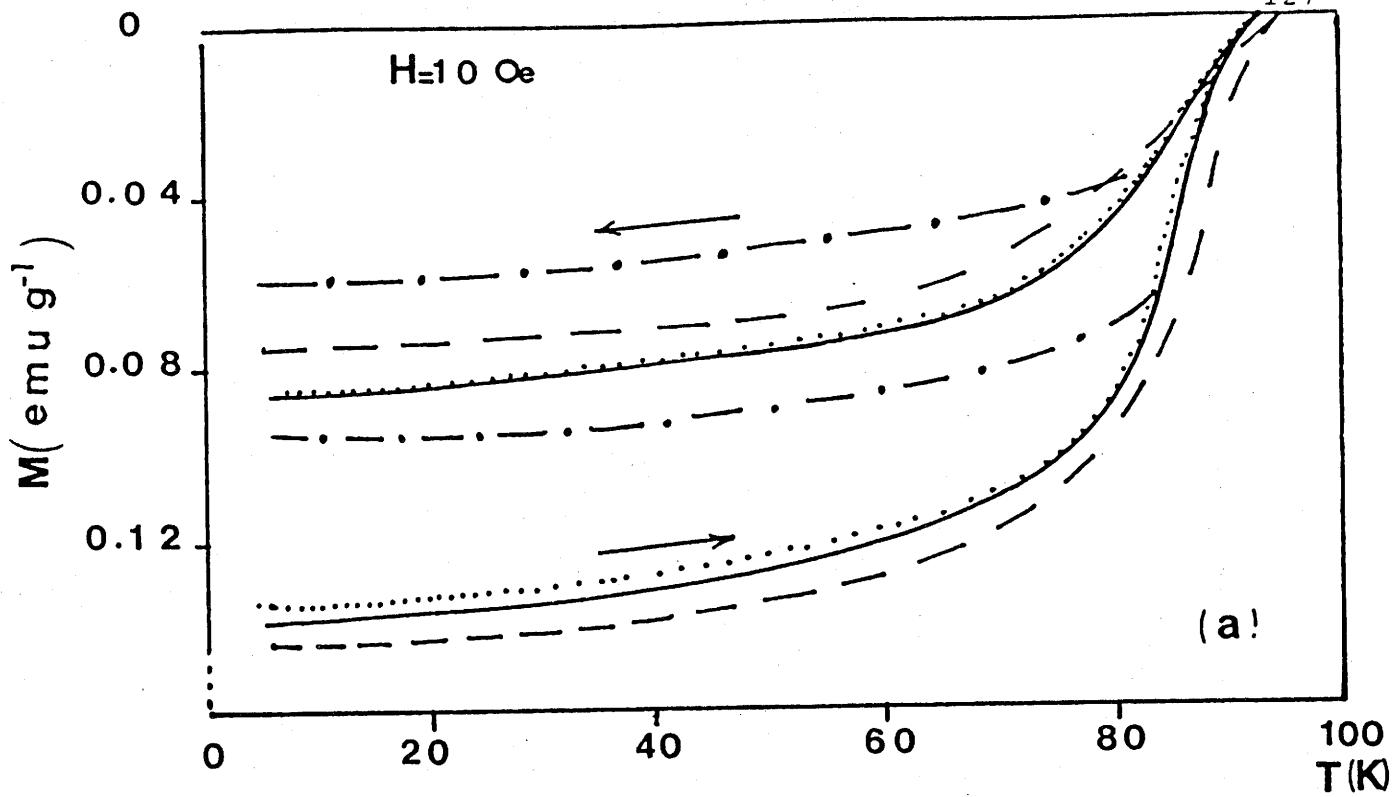


Fig.35 - a) Evolution de l'aimantation d'une céramique YBaCuO traité sous fluor à différentes températures : (.....) non traitée; (—)  $T_{F_2} = 20^\circ\text{C}$  (- - -)  $T_{F_2} = 100^\circ\text{C}$ , (-·-·-)  $T_{F_2} = 150^\circ\text{C}$ .  
b) Variation thermique de la susceptibilité d'une céramique traitée sous fluor à  $T_{F_2} = 180^\circ\text{C}$ .

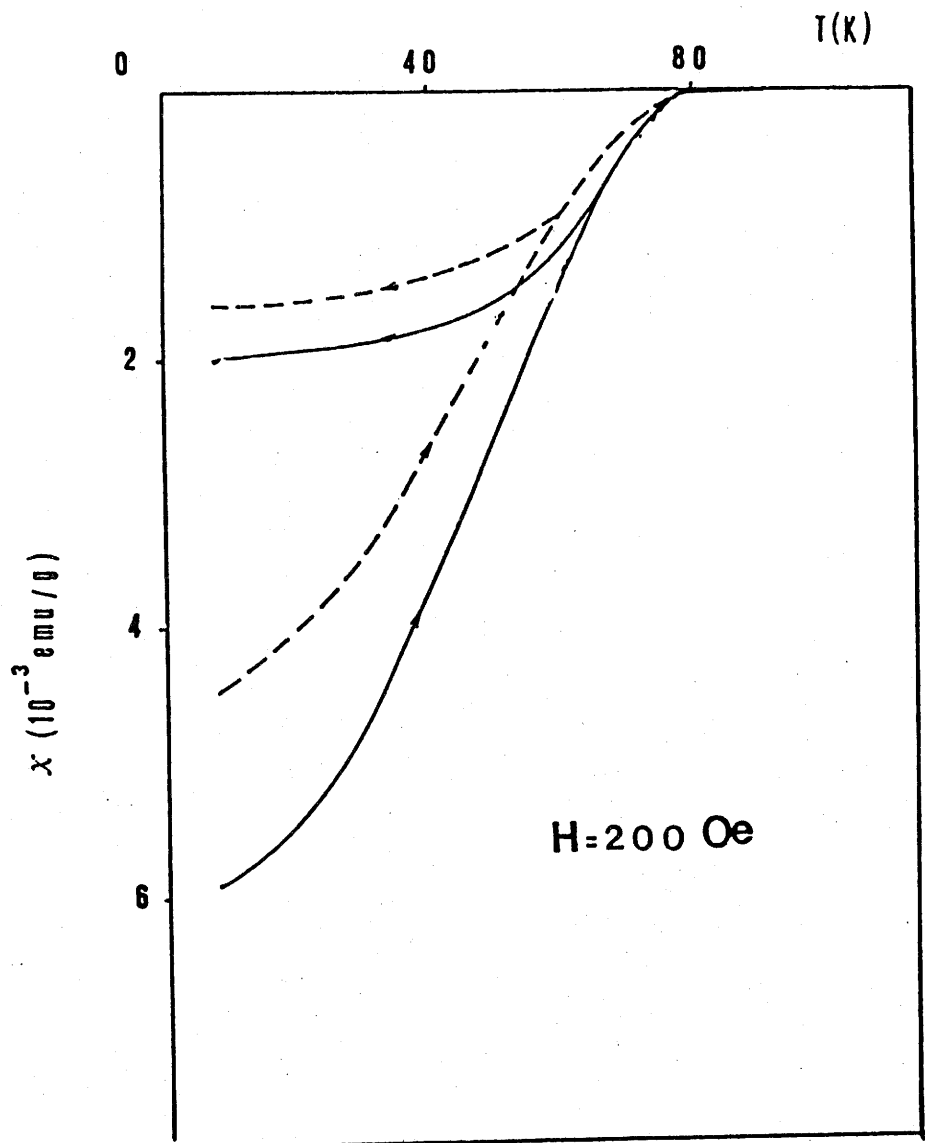


Fig.36 - Evolution de La susceptibilité d'une céramique  $\text{Bi}_4\text{Ca}_3\text{Sr}_3\text{Cu}_4\text{O}_{16+\delta}$  : (—) non traitée; (---) traitée à  $T_{F_2} = 20^\circ\text{C}$ .



des céramiques fluorées à basses températures. La courbe a correspond à une céramique non traitée ; la valeur de la susceptibilité magnétique à  $T = 4,2 \text{ K}$  est en bon accord avec celle obtenue par plusieurs auteurs (25). Contrairement à  $\text{YBaCuO}$ , pour des traitements à  $T_{\text{F}_2} = 20^\circ\text{C}$ , on constate une diminution du diamagnétisme de 25 % par rapport à celui du produit de départ (courbe b). Cette diminution évolue rapidement en fonction de la température de fluoration et à  $T_{\text{F}_2} = 100^\circ\text{C}$ , la réponse magnétique est faible. En ce qui concerne les produits pulvérulents qui sont beaucoup plus réactifs que les céramiques, le produit obtenu est paramagnétique dès  $T_{\text{F}_2} = 100^\circ\text{C}$ .

#### I-6- DISCUSSION

L'introduction du fluor dans les oxydes supraconducteurs a été menée par fluoration gazeuse.

En ce qui concerne l'oxyde  $\text{YBaCuO}$ , la réaction avec le fluor à haute température entraîne la formation d'une phase amorphe paramagnétique dans laquelle le cuivre se trouve à l'état d'oxydation +III. Cette phase cristallise à partir de  $T_{\text{F}_2} = 350^\circ\text{C}$ . A basse température, c'est-à-dire pour  $T_{\text{F}_2} < 100^\circ\text{C}$ , la fluoration des céramiques, poudres et cristaux, développe en surface une couche de fluorure (ou oxyfluorure) amorphe. Cette couche est stable au moins jusqu'à  $350^\circ\text{C}$  sous vide. L'analyse de surface par spectroscopie d'électrons Auger, indique une décroissance monotone de la concentration de fluor

avec la profondeur. L'absence de région présentant un rapport F/O constant écarte l'existence d'oxyfluorures stoechiométriques. Les études des propriétés électriques et magnétiques ont montré une légère amélioration de  $T_c$  et du diamagnétisme.

En ce qui concerne les oxydes supraconducteurs à base de bismuth, les études ont montré que la fluoration des céramiques à basse température affecte uniquement la surface. Cependant une diminution considérable des propriétés magnétiques a été observée. Contrairement à YBaCuO, les échantillons sous forme de poudre sont très réactifs, et, même à basse température, donnent des produits cristallisés avec présence de  $SrCuF_4$ . En raison de ces résultats moins encourageants, les études menées par la suite porteront essentiellement sur les oxydes YBaCuO.

**C H A P I T R E   I I**

**ETUDE PAR RPE D'OXYDES SUPRACONDUCTEURS  
A HAUT  $T_c$**

Quand l'oxyde supraconducteur est exempt d'impuretés, son signal RPE est plat et une forte absorption intervient à champ nul (26). La présence de traces d'impuretés non supraconductrices à base de  $\text{Cu}^{\text{II}}$ , qui peuvent par exemple exister aux joints de grains ou en surface, sont facilement détectables par analyse RPE, ce qui rend cette technique très sensible pour la caractérisation de ces impuretés ainsi que pour le contrôle de la qualité des oxydes de départ (27). L'influence sur la réponse RPE de traitements thermiques menés sur les séries  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  et  $\text{Bi}_4\text{Sr}_3\text{Ca}_3\text{Cu}_4\text{O}_{16+\delta}$  sous vide et sous différentes atmosphères réactives telles que l'oxygène et le fluor, a été étudiée et plus particulièrement la transformation progressive de  $\text{Cu}^{\text{II}}$  en  $\text{Cu}^{\text{III}}$  en fonction de la température de fluoration. Ces résultats ont été comparés à ceux obtenus sur des oxydes et fluorures de structures connues contenant du cuivre divalent ou trivalent. La supraconductivité des matériaux étudiés a été systématiquement contrôlée par absorption à champ nul.

#### **II-1- Etude par RPE des oxydes YBaCuO traités sous diverses atmosphères**

Des séries d'oxydes YBaCuO ont été traités sous air, sous oxygène et sous vide, selon les procédures expérimentales décrites au paragraphe I-2-1 (1ère partie).

L'étude par RPE a été effectuée entre 4,2 et 300 K sur des

céramiques frittées et sur des poudres. La figure 37 illustre les différents signaux observés pour chacun de ces composés. Les spectres peuvent être divisés en deux régions : la première, entre 2 et 4 kG, correspond au domaine usuel d'observation de  $\text{Cu}^{\text{II}}$  en bande X; la seconde, entre 0 et 2 kG, permet de vérifier si l'absorption à champ nul a lieu ou non. Dans la première région, aucun signal n'a été observé pour l'oxyde  $\text{YBaCuO}$  traité sous oxygène (Fig.37-a), alors qu'un signal faible apparaît lorsque le composé a été chauffé à l'air et un autre beaucoup plus intense dans le cas où le produit a été traité sous vide. Pour ces deux derniers composés, le signal est anisotrope. Il est caractérisé par deux valeurs de  $g$  distinctes :  $g_{//} = 2,23$ ,  $g_{\perp} = 2,05$ . Ces valeurs sont identiques à celles observées dans les spectres RPE de la "phase verte"  $\text{Y}_2\text{BaCuO}_5$  (28,29). Toutefois elles pourraient correspondre à des traces de la phase quadratique non supraconductrice. Dans le domaine des champs faibles (entre 2 et 0 kG), les spectres ont été enregistrés en champs décroissants et une absorption en champ nul importante apparaît à la fois pour les échantillons traités sous air et ceux traités sous oxygène. A basse température ( $T = 4\text{K}$ ), une forte absorption à champ nul a été observée pour le composé traité sous air (Fig.37-b); cette absorption est beaucoup plus importante en ce qui concerne le produit traité sous oxygène (Fig. 37-a). Ce résultat a été confirmé par des mesures magnétiques qui montrent que ce dernier composé présente un diamagnétisme beaucoup plus important. On peut attribuer

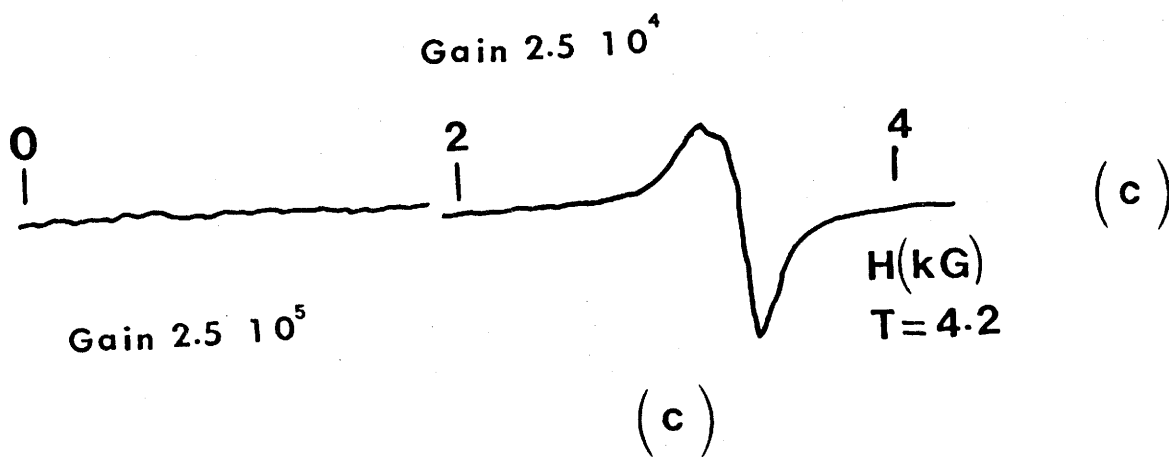
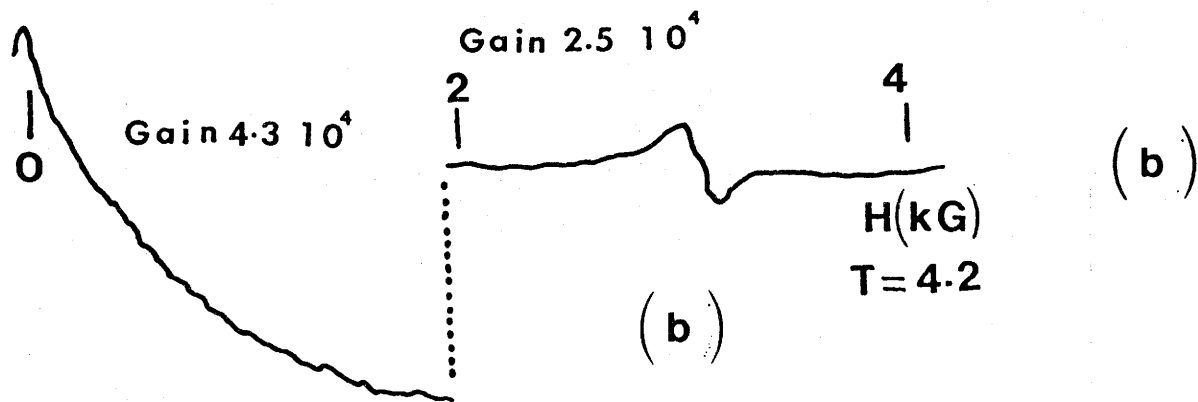
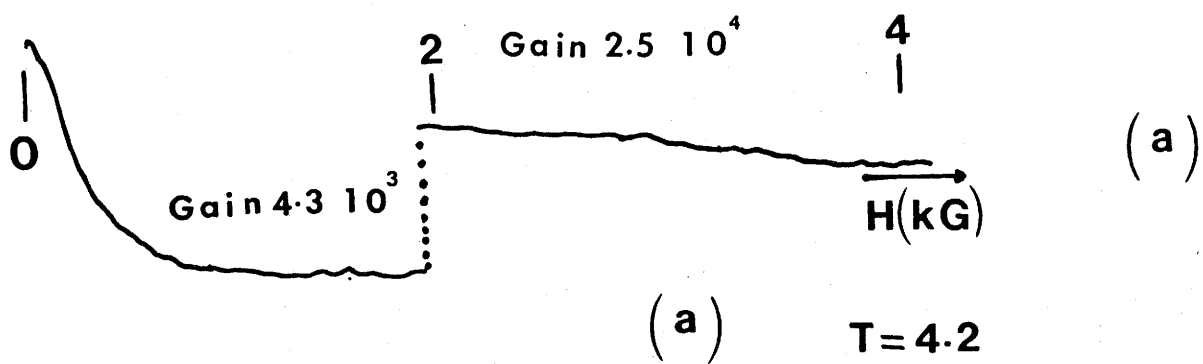


Fig.37 - Spectres RPE à  $T = 4,2$  K d'un oxyde YBaCuO chauffé à  $500^{\circ}\text{C}$  sous différentes conditions : (a) oxygène; (b) air; (c) vide.

l'apparition de cette forte absorption à champ nul, au caractère granulaire de ces composés dans lesquels les grains sont couplés par jonction Josephson. Cette absorption dépend principalement du champ magnétique, de la température de mesure et de la forme des particules de l'échantillon; elle permet ainsi de vérifier si un produit est supraconducteur ou non. Par exemple, l'oxyde YBaCuO dont un traitement sous vide à 500°C a fait disparaître la supraconductivité (Fig.37-c) ne présente aucune absorption à champ nul.

En résumé, on peut dire que les signaux de cuivre divalent observés dans les oxydes supraconducteurs de YBaCuO sont liés essentiellement aux impuretés existant entre les joints de grains et en surface. L'allure de ces signaux dépend fortement des conditions de préparation de ces oxydes. Les spectres sont anisotropes lorsque l'impureté correspond à la phase verte  $Y_2BaCuO_5$  (28-29) ou bien isotropes quand il s'agit de  $Y_2Cu_2O_5$  ou  $BaCuO_2$  (30).

## II-2- Etude par RPE de YBaCuO traité sous fluor

Afin de suivre par RPE l'influence de la fluoration, nous avons utilisé un matériau de départ traité à l'air de composition proche de  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ . Ce produit contenait des traces d'impuretés fournissant ainsi un signal anisotrope de  $Cu^{II}$  avec  $g_{//} = 2,23$  et  $g_{\perp} = 2,05$  (Fig.38-a). L'évolution des spectres RPE en fonction de la température de fluoration est donnée aux figures 38 et 39. On remarque que le traitement sous fluor à  $T_{F_2} = 20^\circ C$  a réduit de façon considérable le signal de

$\text{Cu}^{\text{II}}$  observé dans le cas de l'oxyde de départ (Fig.38-b). Ce signal plat est maintenu pour des températures de fluoration inférieures à  $T_{\text{F}_2} = 100^\circ\text{C}$ . Signalons que dans ce domaine de températures, l'absorption à champ nul décroît lorsque la température de fluoration augmente. Ces résultats mettent en évidence l'amélioration de l'état de surface de ces matériaux par traitement sous fluor à basse température. Par contre, dès  $T_{\text{F}_2} = 120^\circ\text{C}$ , un signal anisotrope du  $\text{Cu}^{\text{II}}$  est observé dont les valeurs de  $g$  ( $g_{//} = 2,42$  et  $g_{\perp} = 2,08$ ) sont complètement différentes de celles de  $\text{Cu}^{\text{II}}$  de l'oxyde de départ. A  $T_{\text{F}_2} \approx 160^\circ\text{C}$ , un signal large et isotrope avec  $\Delta H = 2200 \text{ G}$  (Fig.39-d) vient se superposer à celui de  $\text{Cu}^{\text{II}}$  décrit précédemment. Quand le produit est exposé à l'air, ce signal isotrope disparaît rapidement et seul subsiste celui du cuivre divalent (Fig.39-e). L'intensité de ce signal large augmente progressivement avec la température de fluoration et à  $T_{\text{F}_2} = 550^\circ\text{C}$ , il est seul présent dans le spectre avec une valeur de  $g = 2,09$  (Fig.39-f).

### Discussion

Le signal anisotrope qui apparaît vers  $T_{\text{F}_2} = 120^\circ\text{C}$  peut être associé à  $\text{Cu}^{\text{II}}$  localisé dans un environnement fluoré ou oxyfluoré. Les valeurs de  $g$  ainsi que l'allure du spectre sont en effet comparables à celles observées dans des fluorures de cuivre dans lesquels  $\text{Cu}^{\text{II}}$  possède un environnement octaédrique distordu d'ions  $\text{F}^-$ . Ce résultat est en bon accord avec ceux obtenus par différentes techniques précédemment étudiées comme par exemple la spectroscopie Auger



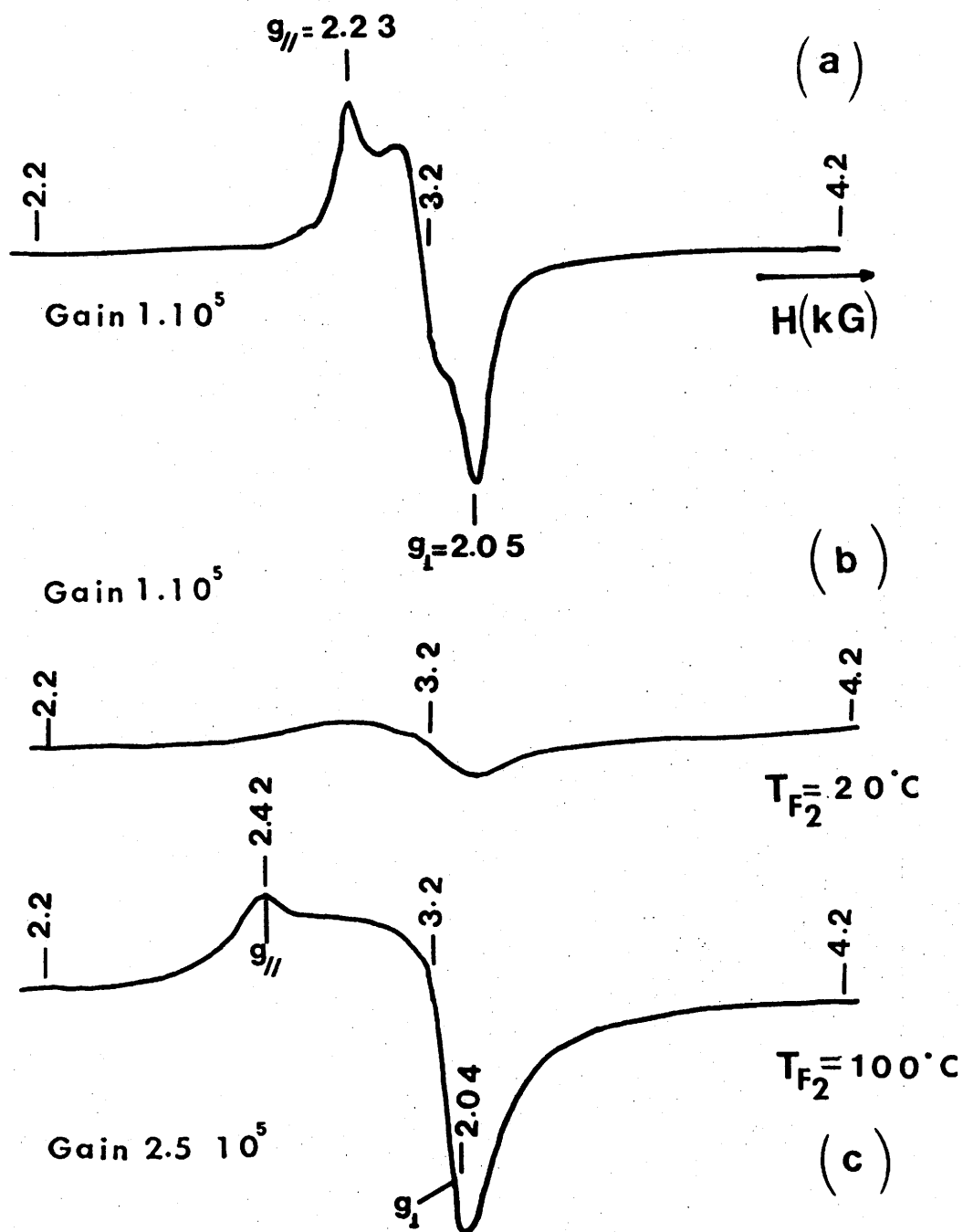


Fig.38 - Evolution des spectres RPE à  $T=293K$  d'un oxyde  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  en fonction de  $T_{F_2}$  : (a) préparé à l'air ; (b) traité à  $T_{F_2} = 20^{\circ}C$ ; (c) traité à  $T_{F_2} = 120^{\circ}C$ .

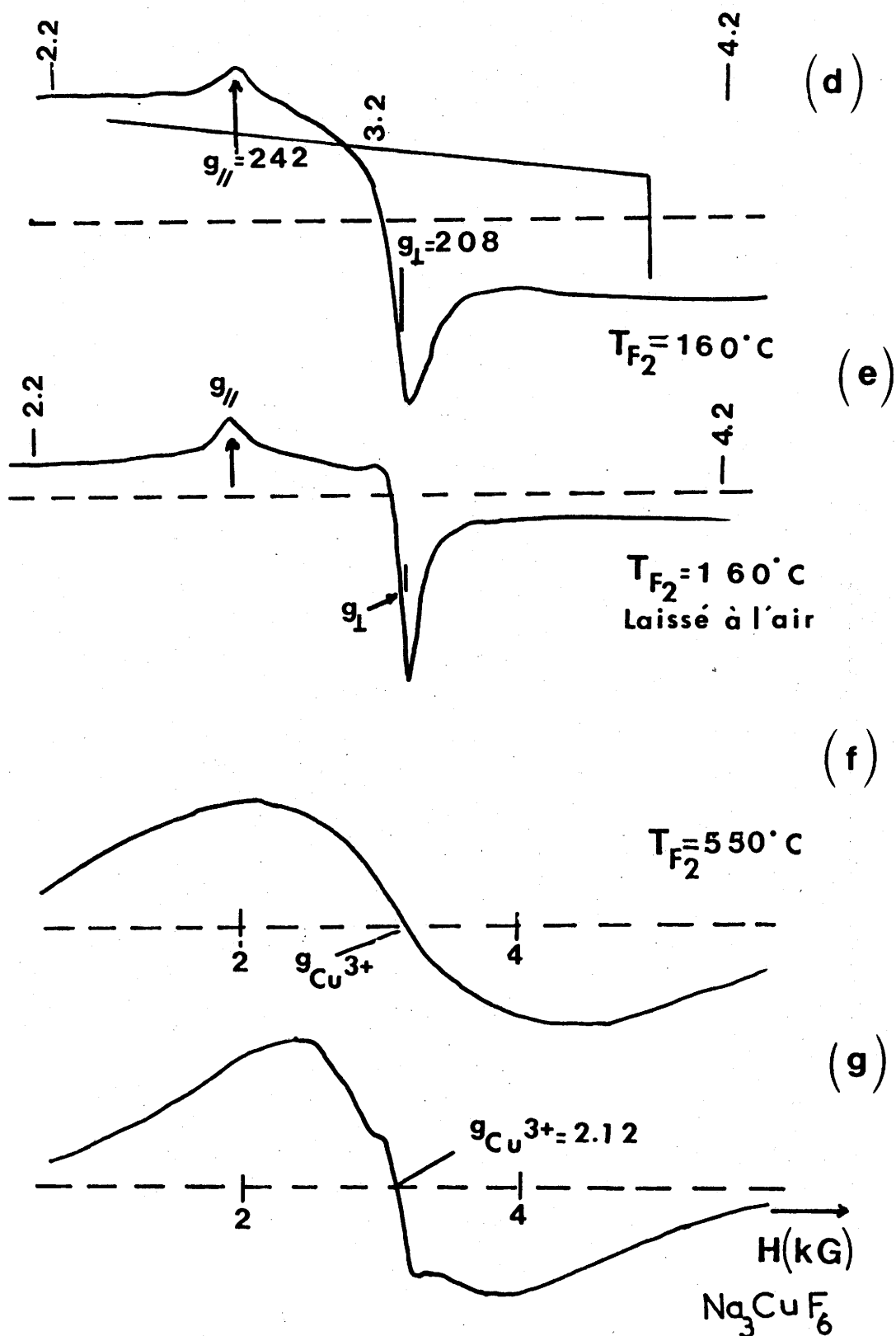


Fig.39 - Evolution du spectre RPE d'un oxyde  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  en fonction de  $T_{F_2}$  : (d)  $T_{F_2} = 160^\circ\text{C}$ ; (e)  $T_{F_2} = 160^\circ\text{C}$  puis laissé à l'air; (f)  $T_{F_2} = 550^\circ\text{C}$ ; (g) spectre RPE de  $\text{Na}_3\text{CuF}_6$ .

qui montre que le fluor est incorporé dans l'échantillon après fluoration. Le signal large observé à partir de  $T_{F_2} = 160^\circ\text{C}$  est dû à la formation du  $\text{Cu}^{\text{III}}$  à spin fort.

Le degré d'oxydation +III du cuivre de configuration électronique  $3d^8$  a été annoncé antérieurement, à la fois dans les oxydes et dans les fluorures. Alors que  $\text{Cu}^{\text{III}}$  présente une configuration à spin faible dans le premier type de matériaux (31), il est en général de type spin fort dans le second (32). A  $T_{F_2} = 550^\circ\text{C}$ , seul subsiste le signal de  $\text{Cu}^{\text{III}}$  ( $g = 2,09$ ); ceci indique que  $\text{Cu}^{\text{II}}$  a été complètement oxydé. Ce résultat est en parfait accord avec l'analyse chimique. Un spectre de cryolite à base de  $\text{Cu}^{\text{III}}(\text{Na}_3\text{CuF}_6)$  est donné à la figure 39-g. Son signal RPE est large et isotrope avec  $g = 2,12$  et  $\Delta H = 2000 \text{ G}$ . On peut noter l'excellent accord entre ce dernier spectre et celui obtenu pour une fluoration à  $T_{F_2} = 550^\circ\text{C}$ .

### II-3- Etude par RPE de $\text{Bi}_4(\text{Ca},\text{Sr})_6\text{Cu}_4\text{O}_{16+\delta}$

La principale caractéristique des spectres RPE des oxydes supraconducteurs à base de bismuth est également la présence d'une absorption à champ nul à des températures inférieures à  $T_c$ . Nous avons constaté aussi l'absence quasi totale de signal d'impuretés non supraconductrices à base de  $\text{Cu}^{\text{II}}$ , quelles que soient les conditions de préparation. La fig. 40a et b donne les spectres RPE de céramiques frittées de composition  $\text{Bi}_4\text{Ca}_3\text{Sr}_3\text{Cu}_4\text{O}_{16+\delta}$  et traitées respectivement à  $T_{F_2} = 20^\circ\text{C}$  et  $T_{F_2} = 100^\circ\text{C}$ . Dans ces conditions, la fluoration n'induit aucune modification notable des spectres. Toutefois,

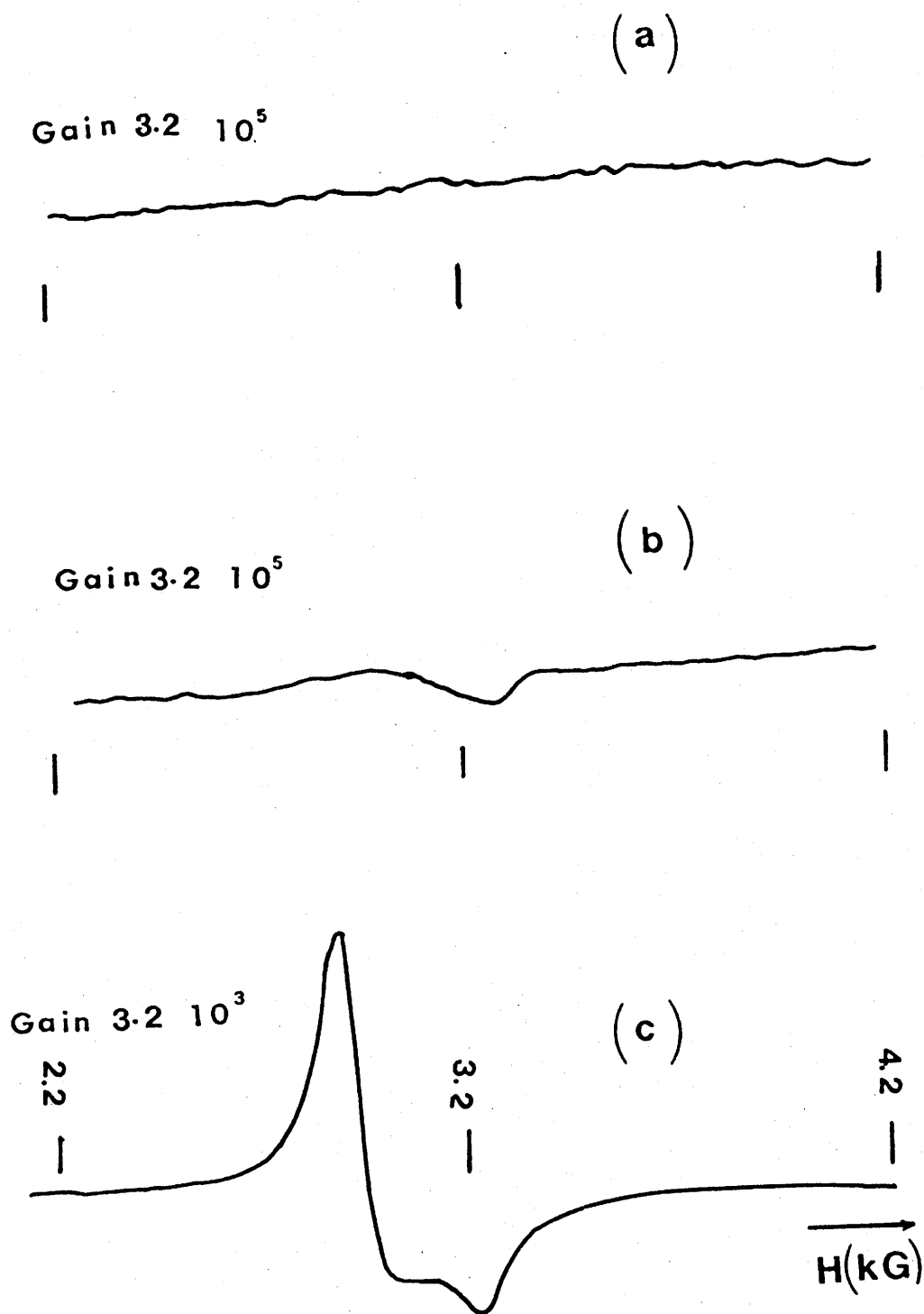


Fig.40 - Evolution des spectres RPE de  $\text{Bi}_4\text{Ca}_3\text{Sr}_3\text{Cu}_4\text{O}_{16+\delta}$  avec la température de fluoration : (a) céramique traitée à  $T_{\text{F}_2} = 20^\circ\text{C}$ ; (b) céramique traitée à  $T_{\text{F}_2} = 100^\circ\text{C}$ ; (c) poudre traitée à  $T_{\text{F}_2} = 100^\circ\text{C}$ .

une diminution sensible de l'absorption à champ nul est observée lorsque la céramique est traitée à  $T_{F_2} = 100^\circ\text{C}$ . Une expérience similaire menée sur un échantillon pulvérulent conduit à un comportement tout-à-fait différent. Alors qu'une fluoration à température ambiante ne donne lieu à aucun effet particulier sur les spectres RPE, un traitement à  $T_{F_2} = 100^\circ\text{C}$  entraîne une dégradation complète de l'oxyde. Ceci est bien lié à une augmentation considérable de la réactivité de la poudre par rapport à la céramique frittée. Le produit jaune-beige obtenu présente un signal RPE anisotrope représenté à la figure 40-c, avec des valeurs de  $g$  :  $g_{(\parallel c)} = 2,08$  et  $g_{(\perp c)} = 2,27$ . Ces valeurs sont caractéristiques d'un ordre antiferrodistorisif de cuivre en coordination plan-carré comme dans  $\text{CaCuF}_4$ , ou  $\text{SrCuF}_4$  (33). Ce signal provient donc d'une de ces deux phases ou d'une solution solide  $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CuF}_4$ , formée lors de la décomposition.

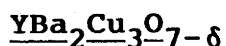
Ces résultats RPE illustrent les différences de comportement existant entre les deux séries d'oxydes supraconducteurs vis-à-vis des traitements sous fluor. Dans les oxydes  $\text{YBaCuO}$ , une passivation est obtenue par traitements sous  $\text{F}_2$  à  $T_{F_2} \leq 100^\circ\text{C}$ . Par contre, la réaction de fluoration sur les composés à base de bismuth que nous avons étudiés, dépend de la granulométrie des oxydes de départ.

**C H A P I T R E   I I I**

**ETUDE PAR XPS DE LA PASSIVATION  
DE MONOCRISTAUX D'OXYDE  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$**

Les applications potentielles des oxydes supraconducteurs dans divers domaines tels que la microélectronique ou l'utilisation de courants critiques élevés pour des applications électrotechniques, nécessitent une bonne stabilité chimique des matériaux mis en jeu. Un des candidats les plus prometteurs est l'oxyde YBaCuO. Toutefois sa réactivité vis-à-vis d'agents chimiques très variés constitue un désavantage important. En particulier, son instabilité à l'air entraîne une dégradation complète de ses propriétés supraconductrices. L'utilisation de ce matériau dans l'avenir dépend donc fortement d'une protection efficace de sa surface.

### III-1- Processus de dégradation de l'oxyde



La dégradation de l'oxyde YBaCuO est clairement mise en évidence par l'évolution des spectres de diffraction X. La figure 41 regroupe les spectres de poudre d'un oxyde fraîchement préparé (spectre a) et d'un échantillon de même origine laissé à l'air pendant plusieurs mois (spectre b). On remarque dans ce dernier une diminution considérable des intensités des pics caractéristiques de la phase supraconductrice ainsi qu'une apparition simultanée de nouveaux pics qui peuvent être attribués à  $\text{BaCO}_3$  et à  $\text{BaCuO}_2$ . La formation de  $\text{BaCO}_3$  est probablement effectuée en deux temps :

1) tout d'abord une hydrolyse de l'oxyde par l'intermédiaire de molécules d'eau existant dans l'air pour

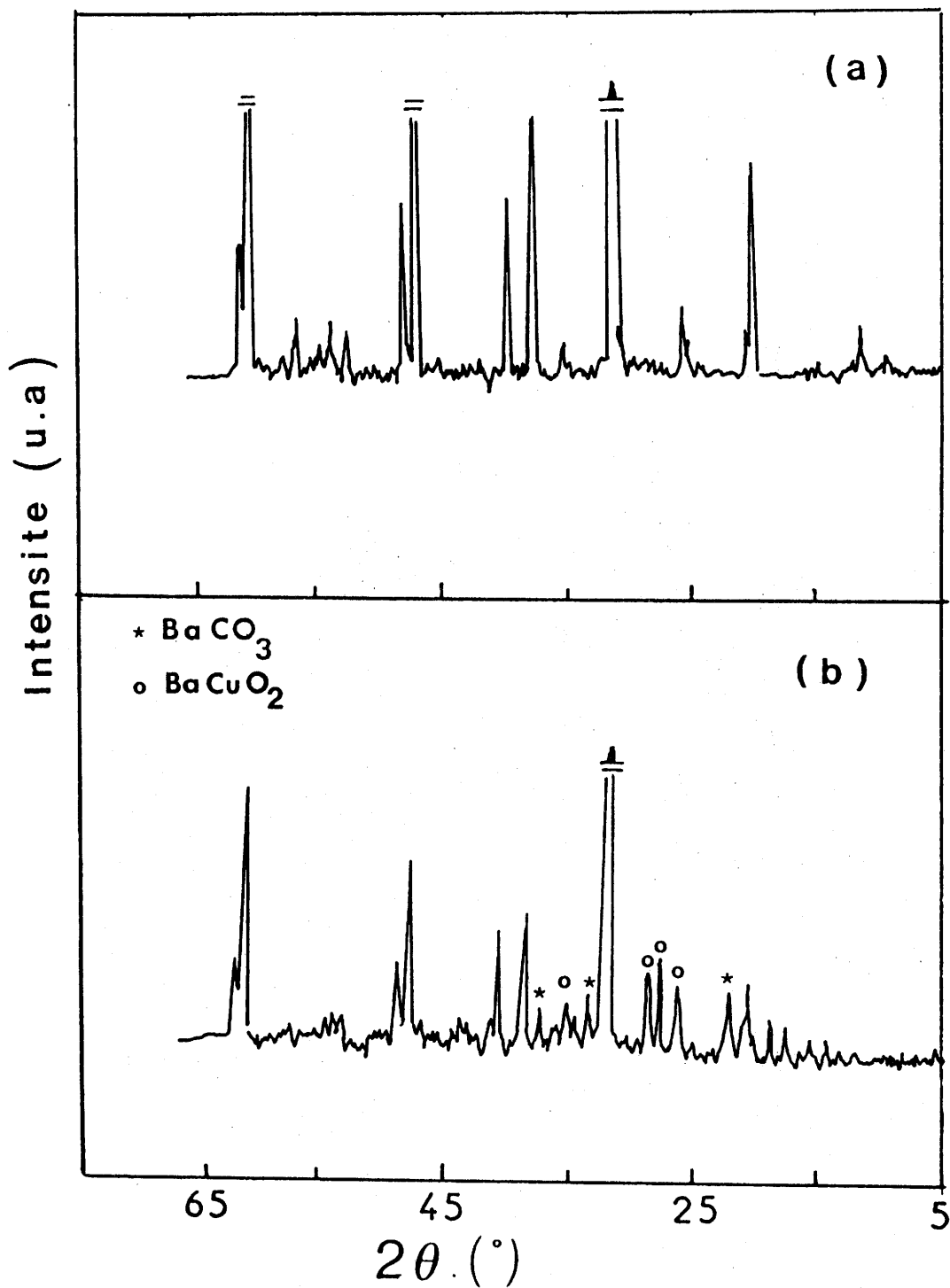


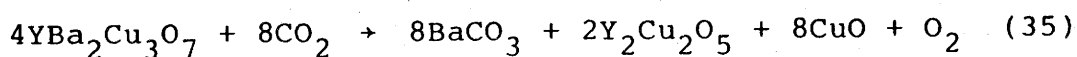
Fig.41 - Spectres de diffraction X d'une poudre de YBaCuO :  
(a) fraîchement préparée; (b) laissée à l'air pendant 10 mois.



donner  $\text{Ba(OH)}_2$ ,

2) ensuite une carbonatation de ce dernier en présence de  $\text{CO}_2$  atmosphérique (34).

D'autres mécanismes de dégradation de cette oxyde ont été proposés (35,36). L'effet de  $\text{CO}_2$  sec sur  $\text{YBaCuO}$  a été étudié par ATG et a mis en évidence une dégradation totale de l'oxyde avec formation de  $\text{BaCO}_3$  en grande majorité, associé à  $\text{Y}_2\text{Cu}_2\text{O}_5$  et  $\text{CuO}$  selon la réaction :



D'autres auteurs ont montré que la cinétique de la dégradation de  $\text{YBaCuO}$  devient plus rapide quand le produit est exposé uniquement à une pression de vapeur d'eau (34).

Nous avons confirmé la formation de carbonate de baryum par spectroscopie Auger. La figure (42-a) représente le spectre d'électrons Auger de la surface d'un cristal de  $\text{YBaCuO}$  fraîchement préparé. On note la présence de tous les éléments constituant le supraconducteur. Sur la figure (42-b), qui correspond à un cristal de la même préparation laissé à l'air pendant 6 mois, on remarque la présence des pics correspondant au baryum, à l'oxygène et au carbone et l'absence de ceux relatifs au cuivre et à l'yttrium. Un spectre identique est obtenu après un décapage ionique sur une profondeur de 100 Å.

### III-2- Protection de l'oxyde $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ par traitement sous fluor

La passivation de l'oxyde  $\text{YBaCuO}$  a été réalisée par fluoration à basse température comme indiquée au chapitre I.

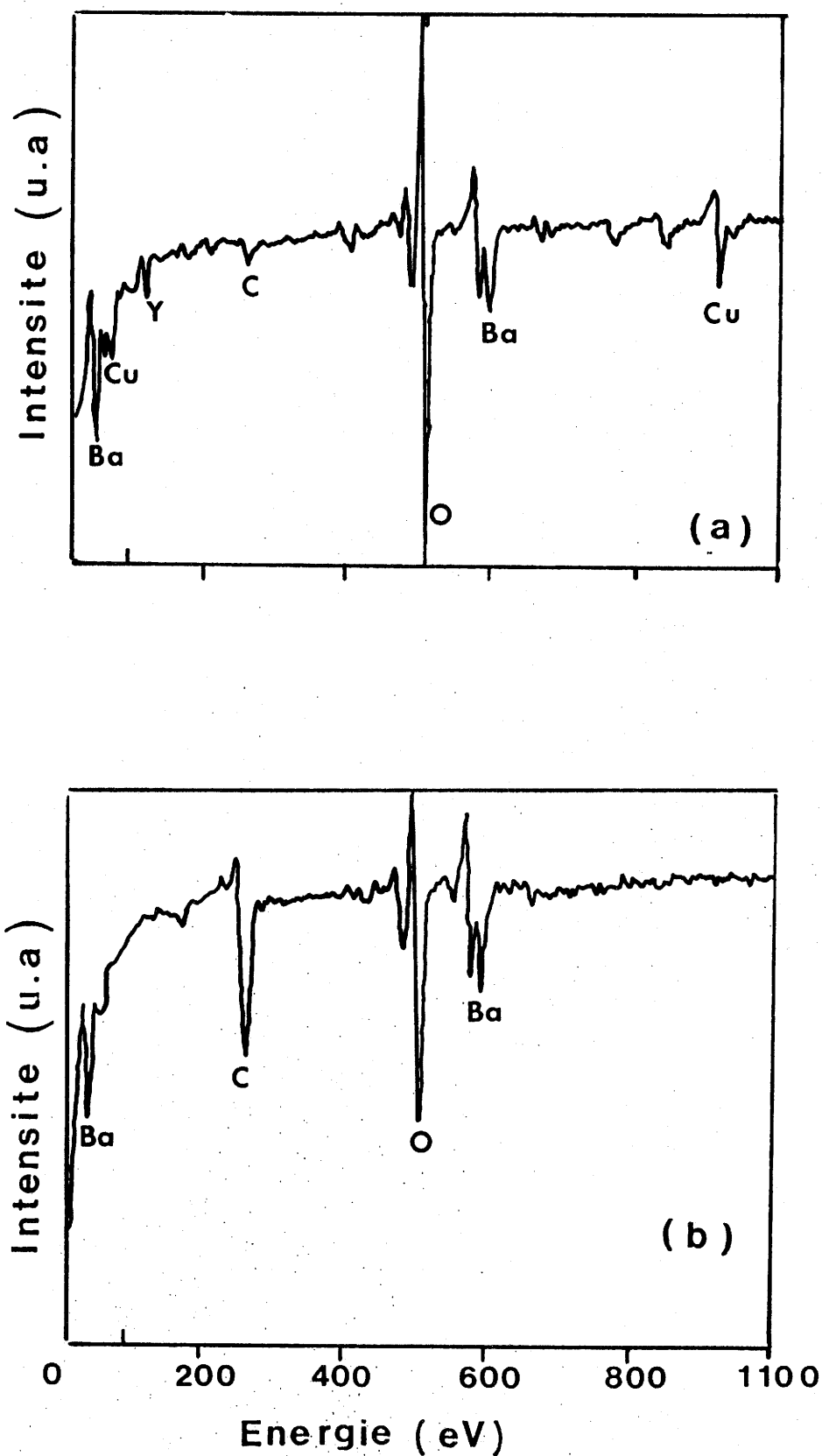


Fig.42 - Spectres Auger d'un cristal YBaCuO : (a) fraîchement préparé; (b) laissé à l'air pendant 6 mois.

Les analyses par diffraction X sur de la poudre préalablement fluorée pour  $T_{F_2} < 100^\circ\text{C}$  puis laissée à l'air pendant 10 mois montrent clairement l'effet protecteur du traitement. Le spectre obtenu reste totalement identique à celui d'un oxyde fraîchement préparé.

De même une analyse comparative par spectroscopie d'électrons Auger réalisée sur deux cristaux de YBaCuO, l'un laissé à l'air pendant 6 mois, l'autre traité sous fluor, puis laissé dans les mêmes conditions pendant la même période conduit à des résultats similaires à ceux observés sur poudres: dans le premier cas une importante couche de carbone est formée à la surface sur une épaisseur de plus de  $3000 \text{ \AA}$  (Fig.43-a); par contre dans le second cas l'épaisseur de la couche est beaucoup plus réduite ( $60 \text{ \AA}$ ) comme le montre la figure (43-b).

### III-3- Etude par spectroscopie de photoélectrons (XPS)

Cette étude a été réalisée sur différentes séries de monocristaux de YBaCuO préparés par flux. Le mécanisme de dégradation de la surface de l'oxyde de départ a été étudié sur des cristaux laissés à l'air. L'effet de la fluoration à basse température  $20^\circ\text{C} \leq T_{F_2} \leq 100^\circ\text{C}$  a été ensuite suivi par XPS afin de caractériser la nature et les propriétés de surface après traitement. La surface des cristaux utilisés n'a pas été grattée sous ultravide afin de suivre l'évolution de la couche fluorée formée à la surface, même en présence d'importantes teneurs en carbonates.

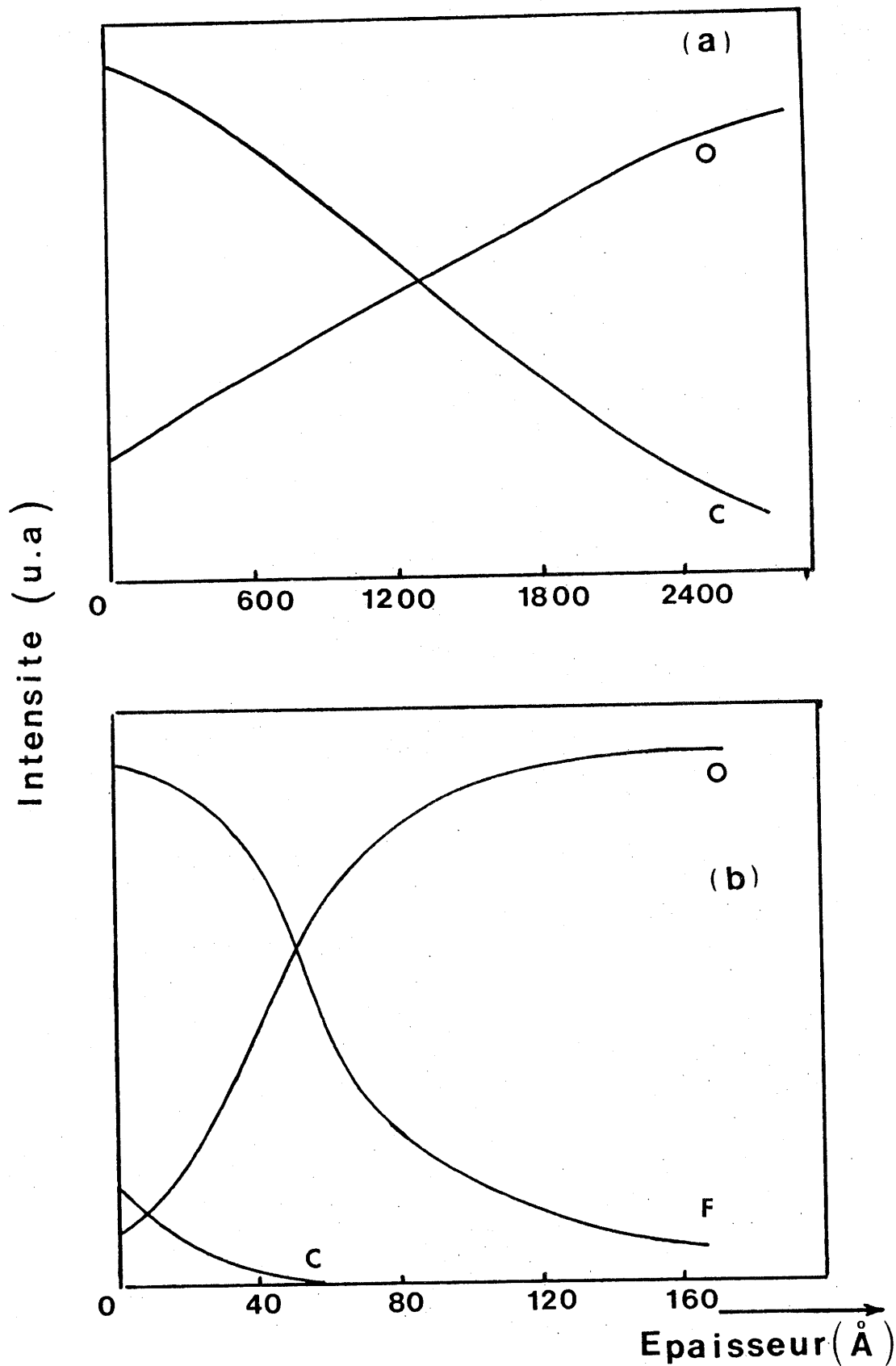


Fig.43 - Mise en évidence par spectroscopie Auger de la passivation d'un cristal YBaCuO par fluoration :  
 (a) cristal laissé à l'air pendant 6 mois; (b) cristal traité sous fluor à  $T_{F_2} = 100^\circ\text{C}$  puis laissé à l'air pendant 6 mois.

### III-3-1- Etude de cristaux de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ laissés à l'air

Le processus de dégradation atmosphérique d'un cristal  $\text{YBaCuO}$  a été suivi par XPS. La figure 44 représente le spectre des différents éléments constituant un cristal dans une gamme d'énergie de l'ordre de 1100 eV. On remarque l'apparition d'un pic très intense qui peut être attribué à l'émission de photoélectrons provenant de la couche 1s du carbone. Ce pic est beaucoup trop important pour être attribué uniquement à la contamination inévitable apparaissant lors de l'expérimentation.

Les spectres XPS des différents éléments constituant l'oxyde sont donnés dans les figures 45 et 46; ces spectres proviennent d'un même lot de cristaux. Les énergies de liaison ( $E_b$ ) des différents niveaux électroniques étudiés sont regroupées dans le tableau 9. Le tableau 10 donne les énergies de liaison de quelques composés de référence ayant un rapport avec les matériaux étudiés.

#### a) Energie de liaison du niveau Y3d

Le spectre XPS du niveau Y3d est constitué de deux doublets correspondant chacun aux niveaux électroniques  $\text{Y3d}_{5/2}$  et  $\text{Y3d}_{3/2}$  (Fig.45-a). A l'intérieur de chaque doublet la séparation entre les énergies des deux pics est de 1,1 eV. Ce spectre illustre la présence de deux environnements différents pour l'yttrium. Les valeurs d'énergie observées pour le doublet se trouvant aux énergies basses :  $E_b = 155,9$  eV et

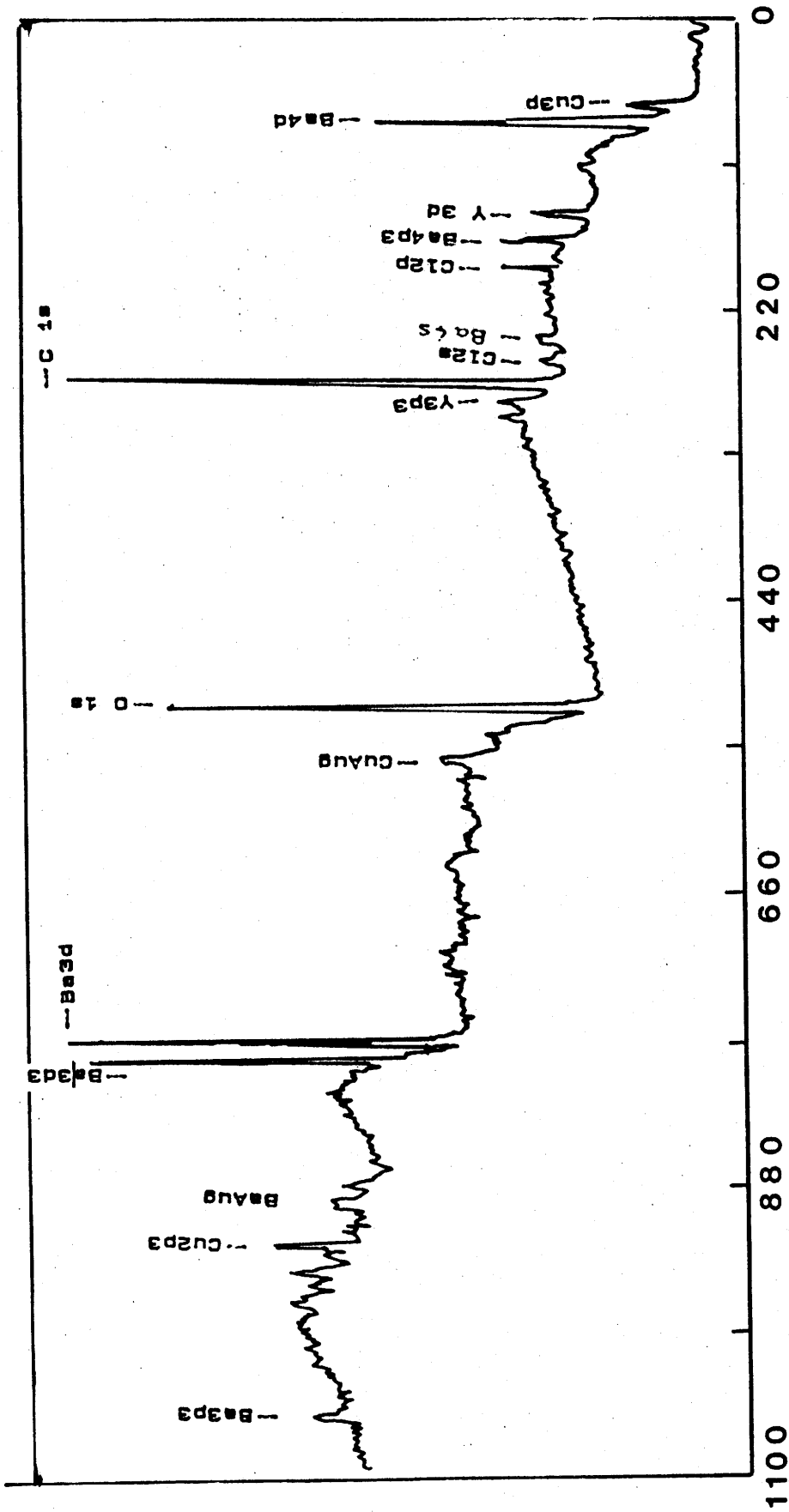
Composés	Y 3d <sub>5/2</sub>	Ba 3d <sub>5/2</sub>	Cu 2p <sub>3/2</sub>	O 1s
Cristal de départ	155,9	777,75	932,2	528,5
	157,7	780,0		531,5
				533,0
Cristal traité sous fluor (T <sub>F<sub>2</sub></sub> = 100°C)	158,85	780,3	933,4	
			935	
			937,8	

Tableau 9 : Energies de liaison des différents niveaux électroniques :

- d'un cristal YBaCuO laissé à l'air
- d'un cristal YBaCuO traité sous fluor à T<sub>F<sub>2</sub></sub> = 100°C.

Composés	Y 3d <sub>5/2</sub>	Ba 3d <sub>5/2</sub>	Cu 2p <sub>3/2</sub>	O 1s	F 1s	Réf.
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	156,8			530,0		37
YF <sub>3</sub>	158,8				684,8	45
BaO		779,9				50
BaCO <sub>3</sub>		779,5		531,0		40
BaF <sub>2</sub>		779,7			683,8	40
Cu <sub>2</sub> O			932,5			41
CuO			933,6	528,0		49
CuF <sub>2</sub>			935,8		685,7	46
Composé d'intercalation					686-687	47,48
de fluor C <sub>x</sub> F (2,5 < x < 7)						
Fluorure de graphite (CF <sub>2</sub> ) <sub>n</sub>					690	48
PTEE(CD <sub>2</sub> ) <sub>n</sub>					689,5	49

Tableau 10 - Energies de liaison E<sub>b</sub> (ev) de quelques fluorures et oxydes



### Energie de liaison (eV)

Fig.44 - Spectre XPS d'un cristal YBaCuO laissé à l'air.



157,0 eV sont en bon accord avec celles généralement obtenues dans le cas de la liaison Y-O dans les oxydes supraconducteurs (37-38). Les pics du second doublet se trouvent à des énergies plus élevées :  $E_b = 157,7$  eV et 158,9 eV. Ces valeurs indiquent que la liaison existant entre yttrium et ligand a un caractère ionique plus marqué. Elles peuvent être attribuées à des liaisons Y-OH ou Y-CO<sub>3</sub> ou d'une contribution simultanée des deux. Le rapport des intensités des deux doublets montre que la contribution du second est plus importante que celle correspondant à la liaison Y-O de l'oxyde supraconducteur et atteste d'une pollution de surface importante.

#### b) Energie de liaison du niveau Ba3d

L'allure de l'enveloppe XPS observée dans la figure 45-b est similaire à celle annoncée précédemment par plusieurs auteurs (37-39). Les pics correspondent au niveau électronique Ba3d<sub>5/2</sub>. Le pic à basse énergie est caractéristique de la liaison Ba-O de l'oxyde de départ. Celui à haute énergie ( $E_b = 780,0$  eV) laisse présager un caractère ionique plus important de la liaison entre baryum et ligand. Ce pic correspond sans ambiguïté à ceux observés dans BaCO<sub>3</sub> (voir tableau 10). Il faut noter aussi que l'intensité de ce pic est importante par rapport à celui observé à plus basse énergie. Ceci nous permet de dire que le baryum existant à la surface du cristal est en grande majorité sous forme de carbonate.

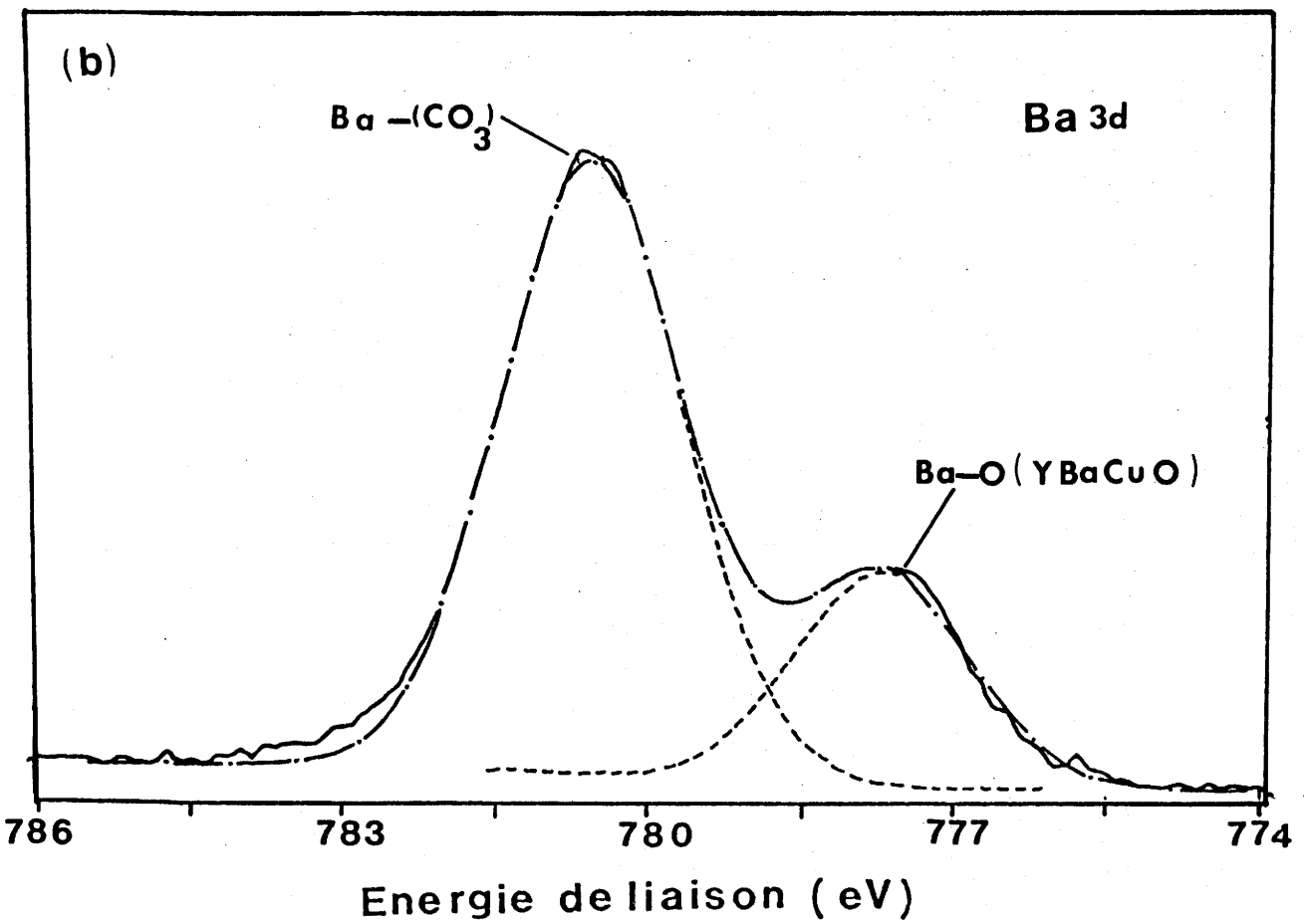
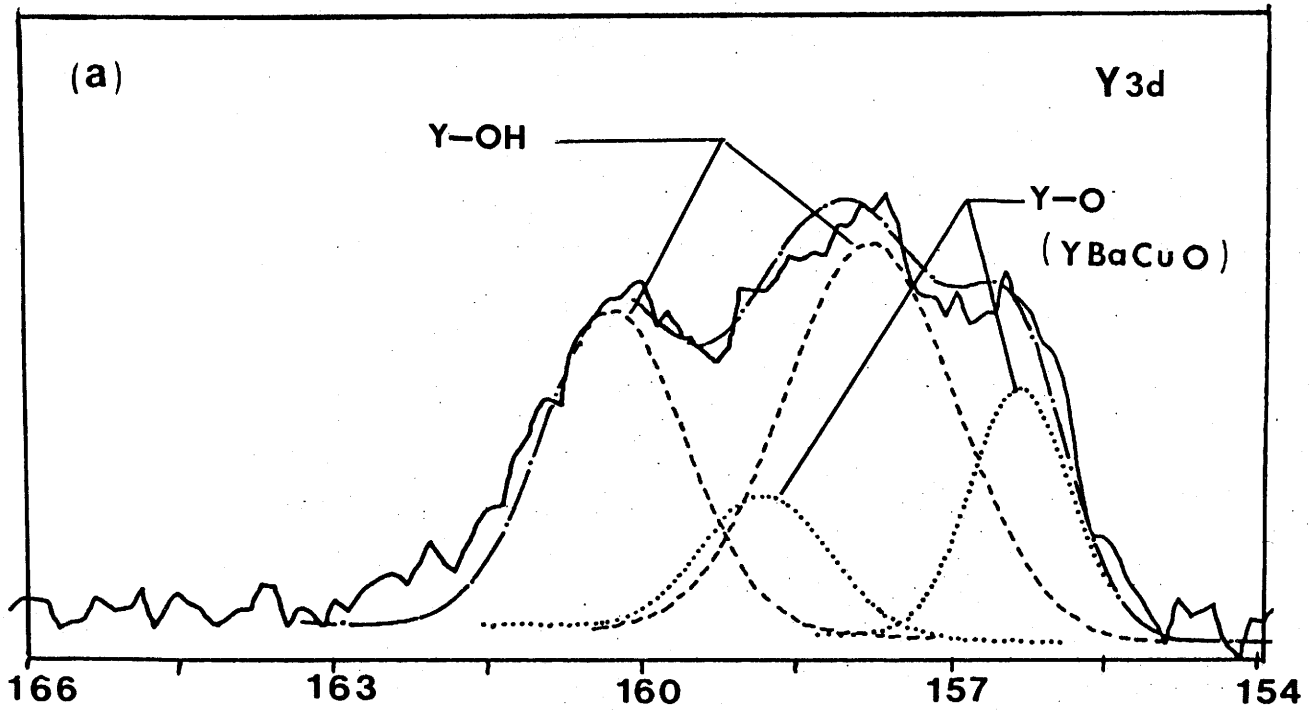


Fig.45 - Spectres XPS d'un cristal YBaCuO de départ : (a) niveau Y3d, (b) niveau Ba3d.

### c) Energie de liaison de Cu2p

La figure (46-a) présente un seul pic étroit situé à une énergie  $E_b = 932,7$  eV. Cette valeur est souvent observée dans le cas des oxydes contenant du cuivre monovalent tel que  $\text{Cu}_2\text{O}$  (41). Sachant que le cuivre existe en grande majorité sous forme de  $\text{Cu}^{\text{II}}$  dans l'oxyde  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  (42), ce résultat inattendu peut être expliqué par une photoréduction du cuivre divalent en cuivre monovalent lors de l'exposition de l'échantillon sous l'ultravide ( $10^{-11}$  atm.) du spectromètre. Ce phénomène est souvent observé dans le cas d'halogénures ou d'oxydes contenant du cuivre divalent, et plus précisément dans le cas de supraconducteurs tels que  $(\text{La},\text{Sr})_2\text{CuO}_4$  et  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  (43,44). Ce comportement rend beaucoup plus difficile une interprétation concernant le degré d'oxydation du cuivre dans le supraconducteur.

### d) Energie de liaison O1s

Trois contributions peuvent être notées dans la figure 46-b. Le pic à basse énergie :  $E_b = 528,5$  eV est caractéristique de la liaison oxygène-métal dans l'oxyde de départ (37). Le pic intense intermédiaire situé à une énergie  $E_b = 531,5$  eV correspond à ceux trouvés dans les carbonates ou hydroxydes de cuivre, yttrium et baryum. Un autre pic faible situé vers les hautes énergies :  $E_b = 533$  eV est observé ; il peut être attribué à l'absorption de molécules d'eau à la surface du cristal.

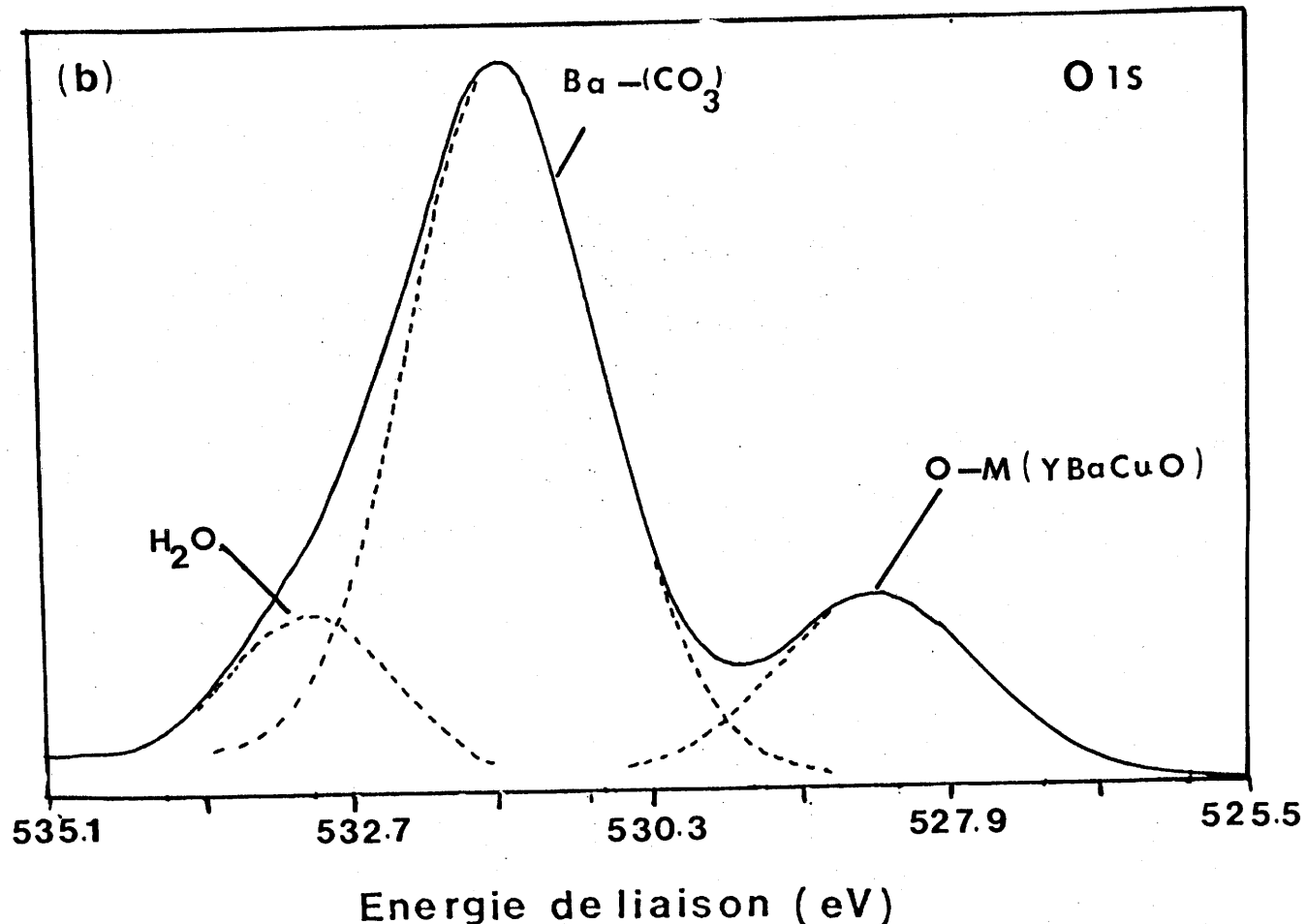
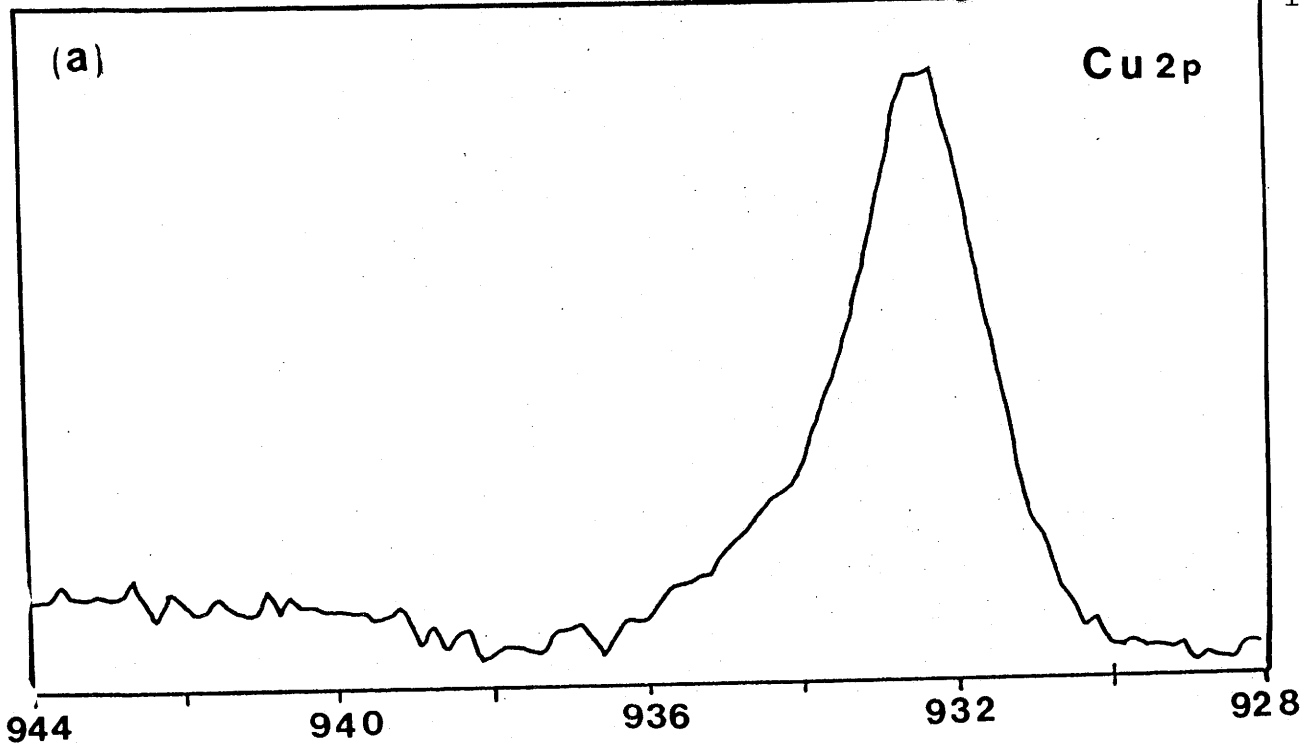


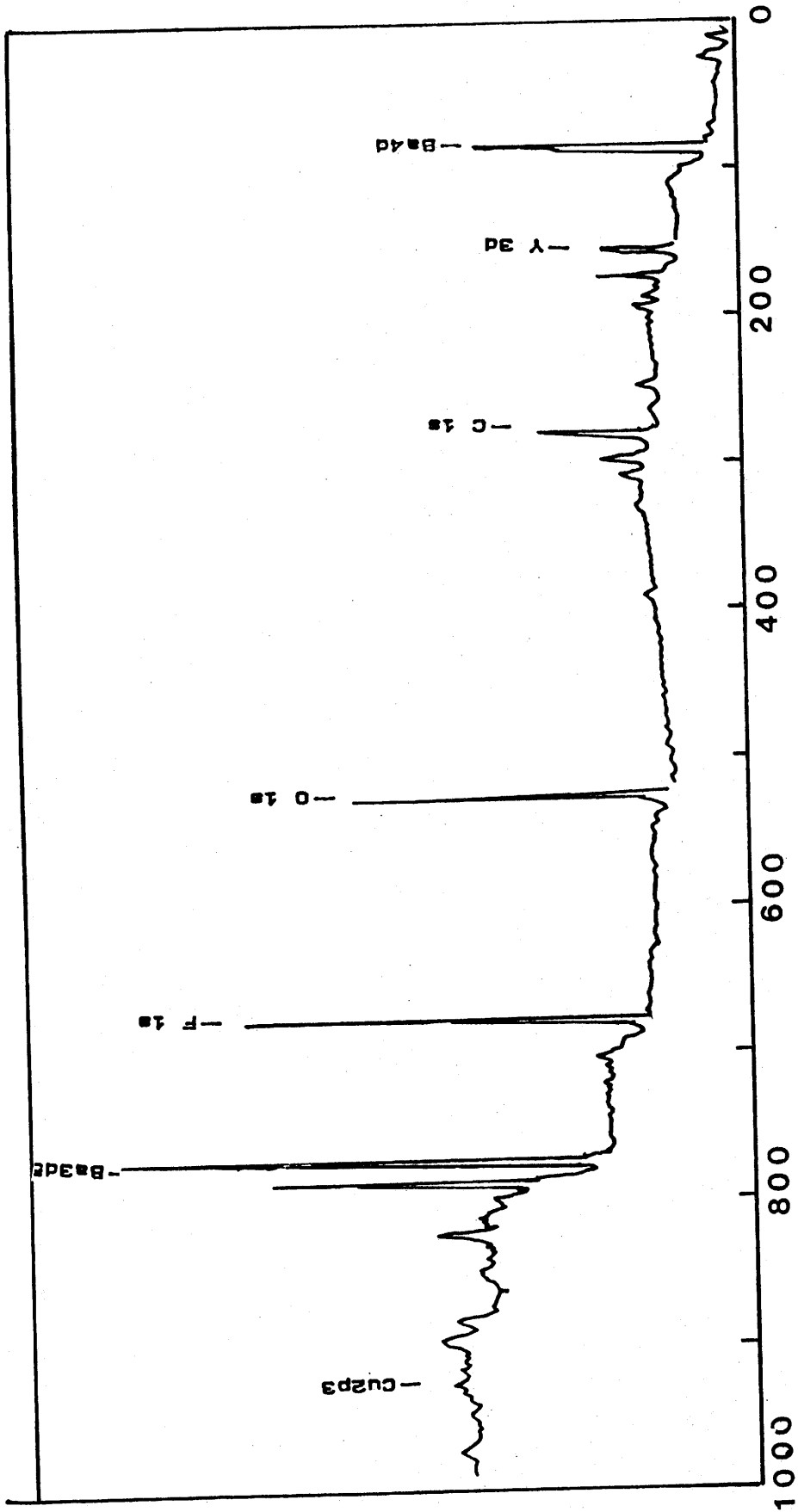
Fig.46 - Spectres XPS d'un cristal YBaCuO de départ : (a) niveau Cu2p ; (b) niveau O1s.

## e) Discussion

L'étude par XPS faite sur des cristaux YBaCuO laissés à l'air, confirme le processus de dégradation de la surface. Les pics correspondant aux liaisons des différents produits résultant de la dégradation, tels que Y-OH, Y-CO<sub>3</sub> et Ba-CO<sub>3</sub> sont en effet présents de façon prépondérante dans les spectres. En ce qui concerne le niveau électronique Ba3d<sub>5/2</sub>, la valeur de l'énergie observée ( $E_b = 777,75$  eV) est relativement faible par rapport à celle trouvée d'une manière générale dans les oxydes contenant cet élément. L'explication de cette différence a fait l'objet de controverses. Ainsi STEINER (38) explique ce phénomène par l'influence de la grande concentration des sites vacants d'oxygène autour de l'atome de baryum; cependant HEALY et MYHRA (37-39) lient cette faible énergie à la contraction de la liaison Ba-O causée par les différentes interactions existant entre ces deux éléments et le cuivre.

III-3-2- Etude de cristaux de YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-δ</sub> traités sous fluor à basse température

La figure 47 illustre le spectre XPS d'un cristal d'YBaCuO traité sous fluor à  $T_{F_2} = 100^\circ\text{C}$  dans une gamme d'énergie de 1100 eV. On constate l'apparition d'un pic intense correspondant à l'émission de photoélectrons provenant de la couche 1s du fluor (Fls). Le pic Cls du carbone est aussi présent, mais son intensité est beaucoup plus faible que celle observée précédemment.



Energie de liaison (eV)

Fig.47 - Spectre XPS d'un cristal YBaCuO traité à  $T_{F_2} = 100^\circ\text{C}$ .

Les enveloppes des spectres XPS des différents éléments constituant la couche passivante, sont données aux figures 48 à 52. Les valeurs des énergies de liaison sont groupées dans les tableaux 9 et 11.

a) Energie de liaison Y3d

La figure 48-a montre qu'un changement draconien du spectre XPS du niveau Y3d a eu lieu après fluoration. Un seul doublet est présent dans ce cas, avec des pics situés à des hautes énergies ( $E_b = 158,85$  eV,  $E_b = 160,9$  eV). Ce doublet est attribué sans ambiguïté à la liaison Y-F comme observé précédemment dans le cas de  $YF_3$  (45) (Fig.48-b). Il faut signaler aussi que les cristaux étudiés ont été laissés longtemps à l'air avant analyse. L'absence des pics correspondant à des liaisons Y-OH, Y- $CO_3$  dans le spectre nous permet donc d'écartier toute possibilité de réoxydation ou de dégradation de la couche passivante par un mécanisme d'hydrolyse ou de carbonatation après traitement sous fluor.

b) Energie de liaison Ba3d

Comme dans le cas de l'yttrium, le pic attribué au niveau Ba3d, et qui correspond à la liaison Ba-O de l'oxyde de départ, a complètement disparu. La figure 49-a montre l'existence d'un seul pic intense légèrement décalé vers les hautes énergies  $E_b = 780,3$  eV par rapport à celui observé dans le cas de  $BaCO_3$  de l'oxyde de départ  $E_b = 780,05$  eV. Ce pic peut être attribué au niveau Ba3d de la liaison Ba-F comme dans le cas de

conditions expérimentales	$T_{F_2} = 100^\circ\text{C}$	$T_{F_2} = 40^\circ\text{C}$ en présence de graphite	$T_{F_2} = 20^\circ\text{C}$ et traité sous vide à $350^\circ\text{C}$
	684,55	684,5	684,5
$E_b$ (eV)	686,4	686,0	
	688,9	688,95	

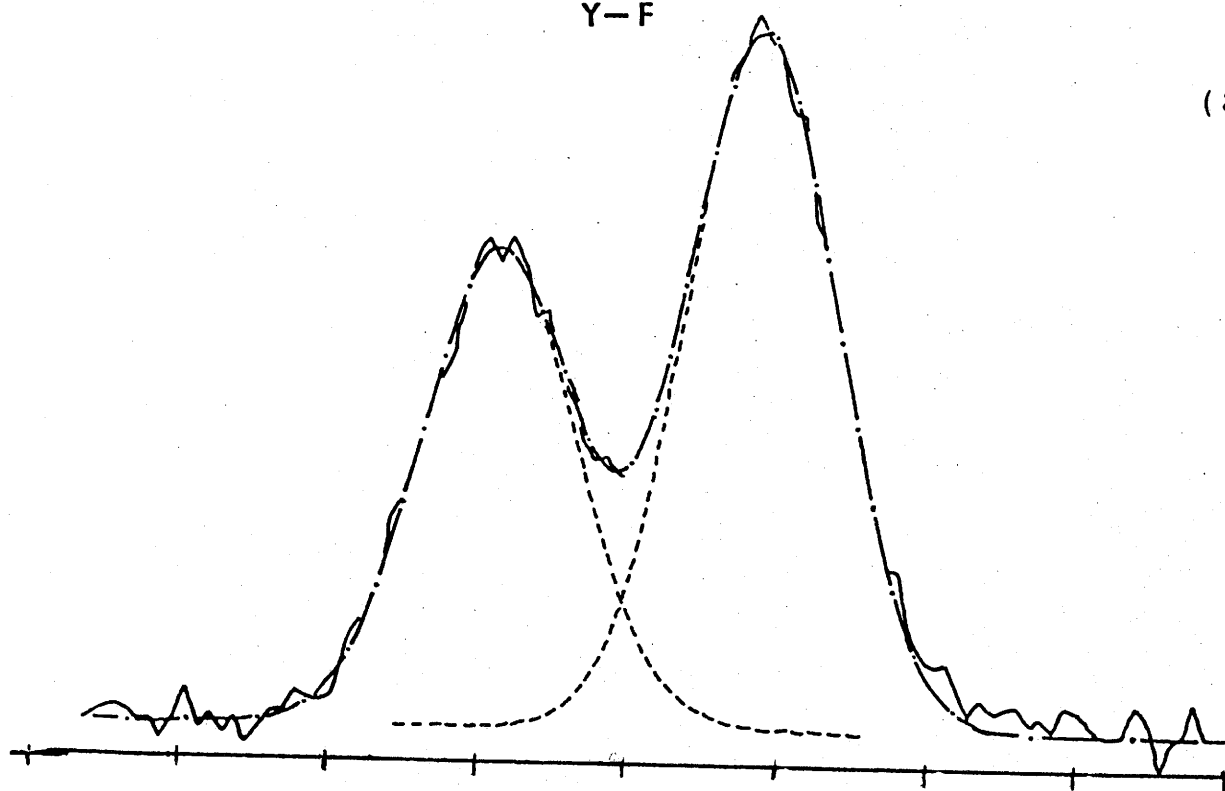
Tableau 11- Energies de liaison du niveau Fls des cristaux  
YBaCuO traité sous fluor à différentes températures



Y 3d

Y-F

(a)



(b)

YF<sub>3</sub>

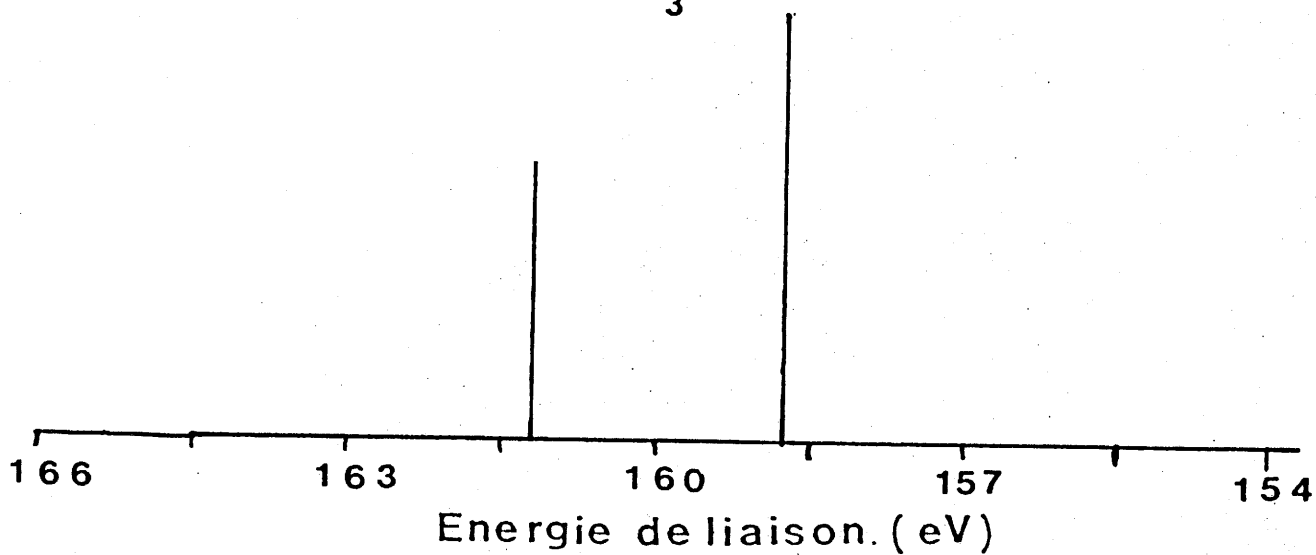


Fig.48 - a) Spectre XPS du niveau Y3d d'un cristal traité à  $T_{F_2} = 100^\circ\text{C}$ ; (b) Energie de liaison Y3d dans YF<sub>3</sub>.

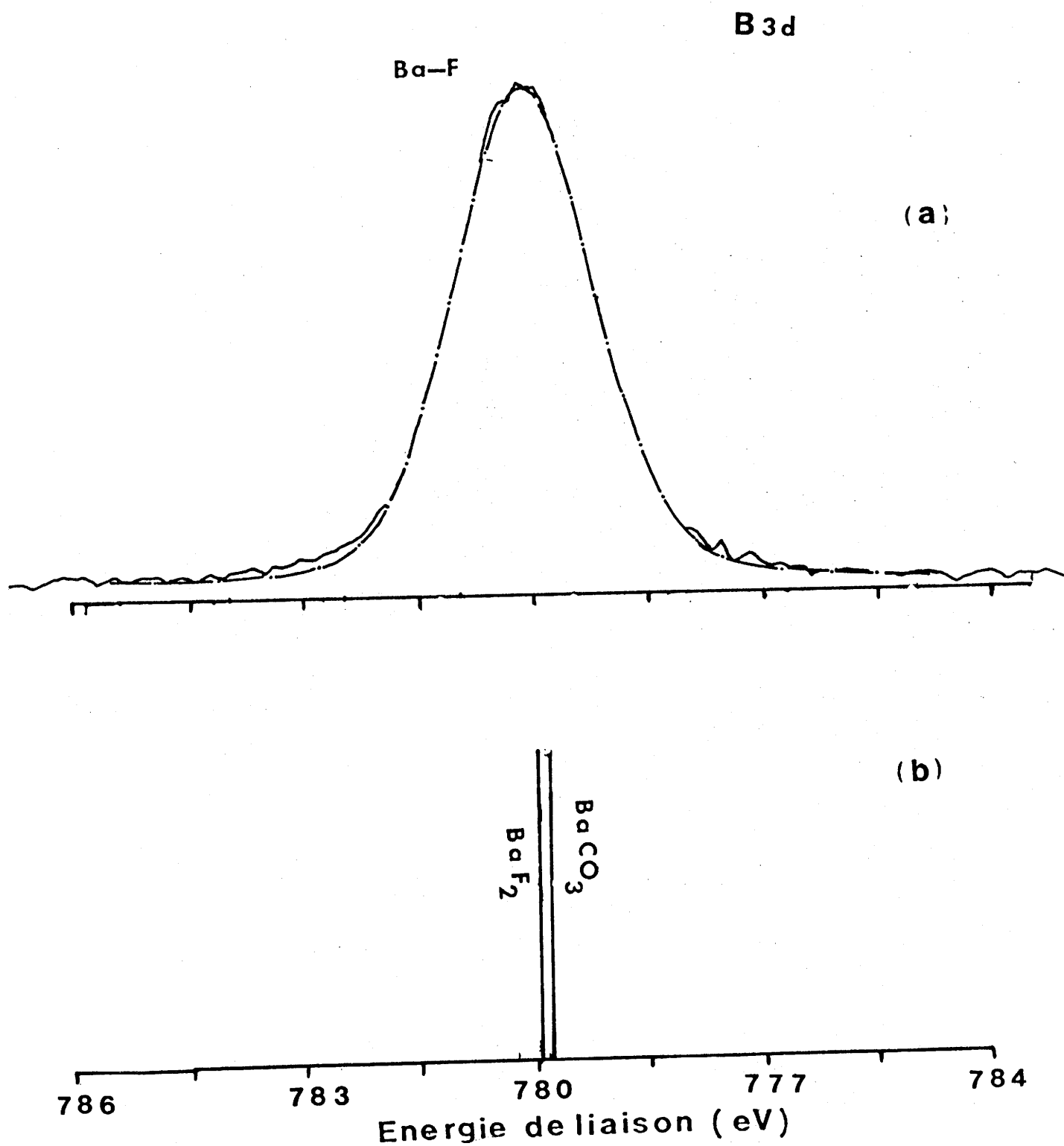


Fig.49 - a) Spectre XPS du niveau Ba3d d'un cristal traité à  $T_{F_2} = 100^\circ\text{C}$ ; (b) Energies de liaison Ba3d dans BaF<sub>2</sub> et BaCO<sub>3</sub>.

BaF<sub>2</sub> (40). Toutefois la proximité des énergies de liaison du niveau Ba3d des deux composés BaF<sub>2</sub> et BaCO<sub>3</sub> ne permet pas d'éliminer la possibilité de présence de carbonate résiduel (voir tableau 10 et figure 49-b).

#### c) Energie de liaison Cu2p

A côté d'un pic très large vers les basses énergies  $E_b = 933,2\text{eV}$  (Fig.50), l'enveloppe du Cu2p<sub>3/2</sub> présente un satellite vers les énergies supérieures  $938,7\text{eV} < E_b < 947,7\text{eV}$ . Ce phénomène permet de caractériser l'état d'oxydation +II du cuivre. En outre, l'épaule observé vers les hautes énergies  $E_b = 935\text{eV}$ , peut être attribué à la liaison Cu-F comme dans le cas de CuF<sub>2</sub> (46). La formation de ces liaisons peut être responsable de la meilleure résistance du cuivre divalent vis-à-vis du processus de photoréduction.

#### d) Energie de liaison Fls

Le spectre XPS du niveau Fls est constitué de 3 pics distincts (Fig.51-a). Un premier pic intense et large dont l'énergie est centrée à  $E_b = 684,5\text{eV}$  est attribué à des liaisons existant entre le fluor et les différents éléments tels que le baryum, l'yttrium et le cuivre. La position de ce pic large est en bon accord avec celles observées généralement dans les fluorures inorganiques, c'est-à-dire YF<sub>3</sub>, CuF<sub>2</sub>, BaF<sub>2</sub> (voir Fig.51-b et tableau 10).

L'intensité du pic situé à une énergie plus grande ( $E_b = 686,5\text{eV}$ ) dépend largement des conditions de fluoration.

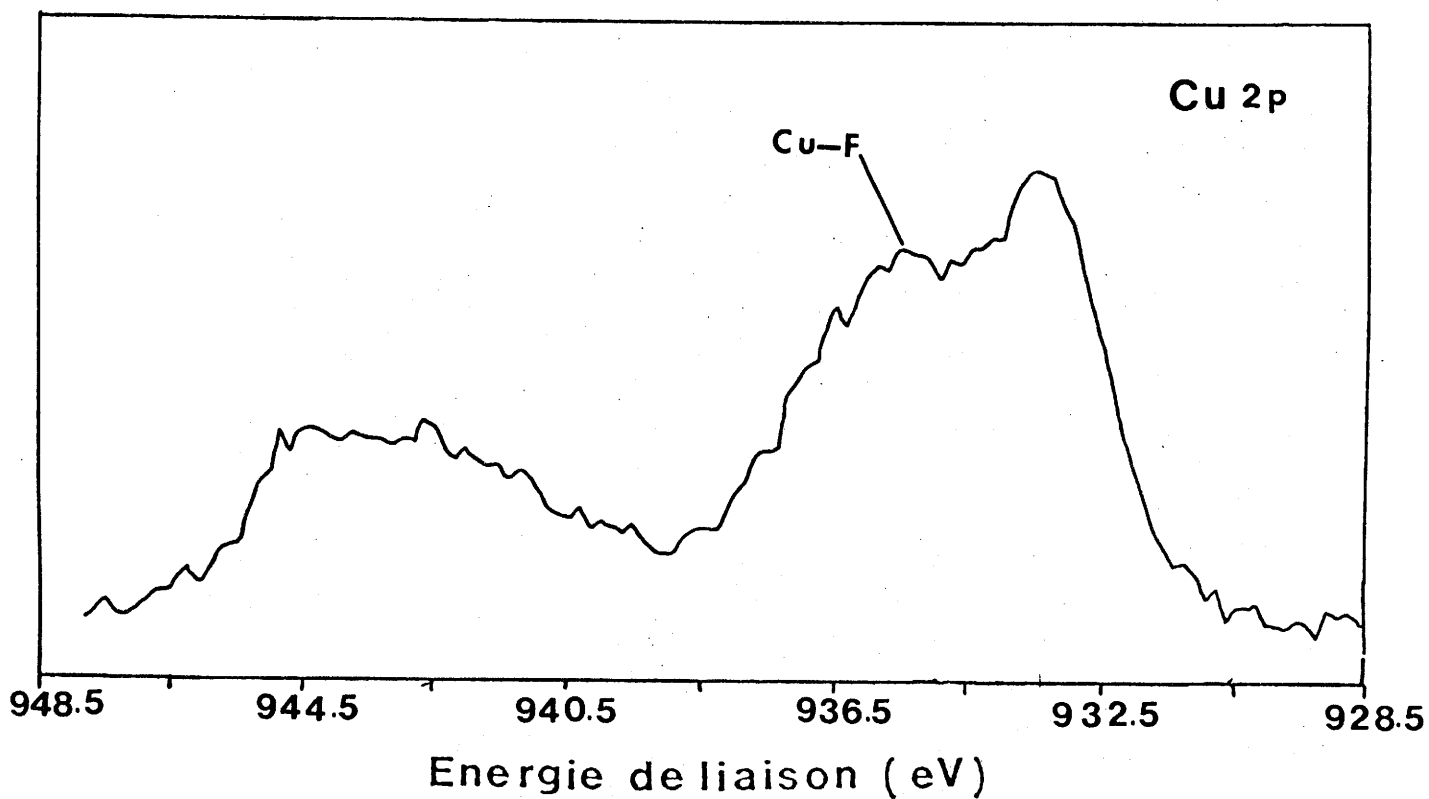
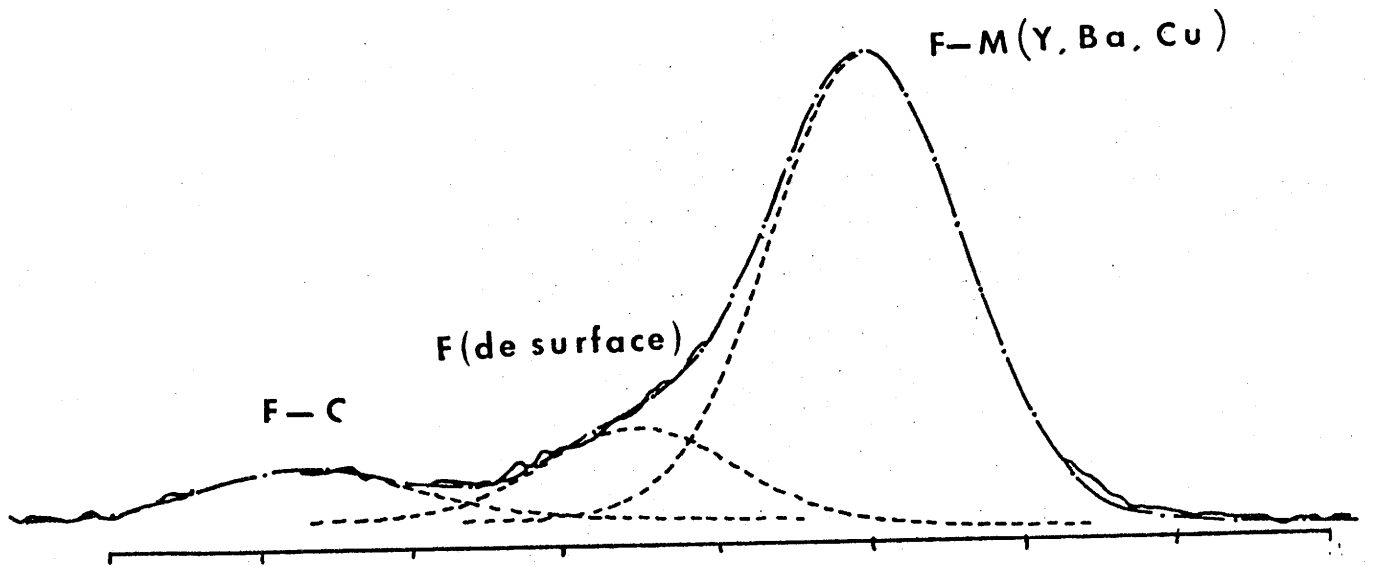


Fig.50 - Spectre XPS du niveau Cu2p d'un cristal YBaCuO traité à  $T_{F_2} = 100^\circ\text{C}$ .

F 1s

(a)



(b)

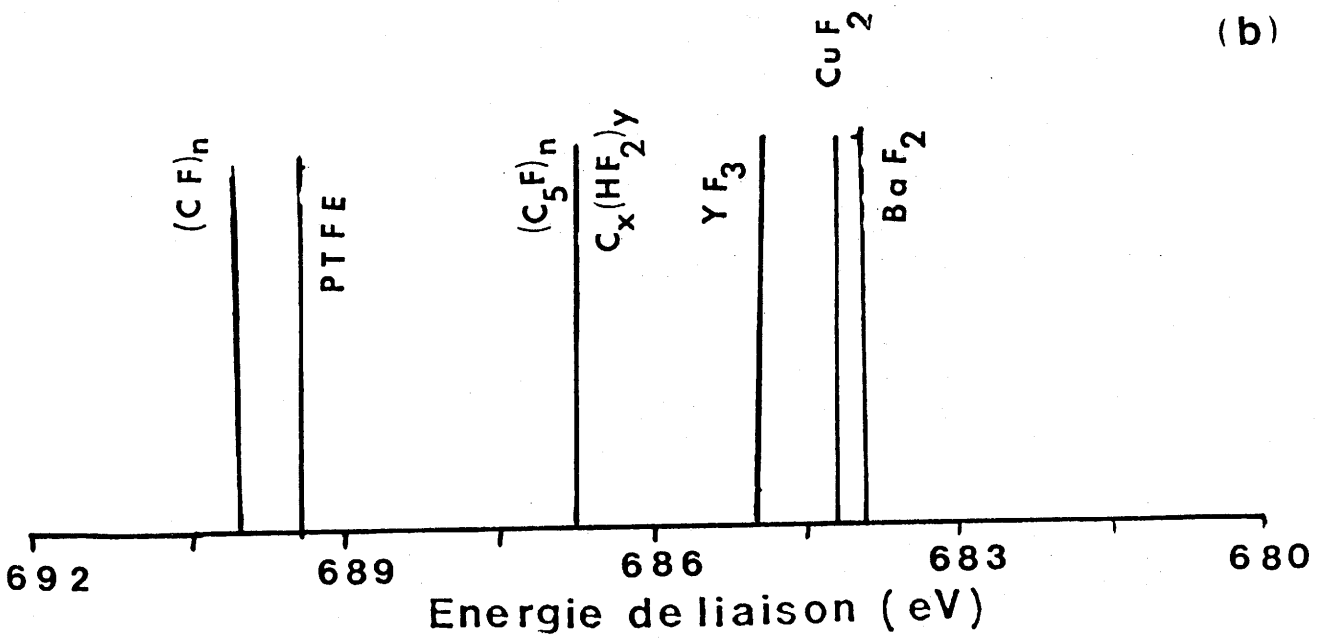


Fig.51 - a) Spectre XPS du niveau F1s d'un cristal YBaCuO traité à  $T_{F_2} = 100^\circ\text{C}$ ; (b) Energies de liaisons F1s dans différents composés fluorés.

Cette composante est beaucoup plus importante quand le cristal est traité sous fluor à température ambiante (Fig.52-a) et décroît lorsque la température de fluoration augmente (Fig.52-b) Ce type de " fluor de surface " semble relativement stable puisqu'il résiste à la fois à l'ultravide de la chambre de mesure et à la corrosion due à l'air atmosphérique. En effet aucune évolution du pic n'est observée après que le cristal soit resté à l'air pendant plusieurs jours. Il semble hasardeux de donner une conclusion définitive sur la nature de ce fluor de surface; il est toutefois intéressant de noter que son énergie de liaison est similaire à celles observées dans le cas de l'intercalation dans le graphite du fluor et de groupements  $\text{HF}_2^-$  par fluoration à basse température (47). Signalons la relative instabilité thermique de cette espèce; en effet ce pic disparaît totalement quand le cristal est retraité sous vide à 350°C (voir Fig.52-c). La disparition de ce pic peut être expliquée en utilisant deux hypothèses :

- le fluor adsorbé à la surface est éliminé par simple désorption après chauffage sous vide,

- le fluor adsorbé réagit à la surface du cristal à cette température pour donner des fluorures métalliques. Cette hypothèse est renforcée par la diminution progressive de l'intensité de ce pic lorsque  $T_{\text{F}_2}$  augmente, celui-ci devenant très faible quand le cristal est traité sous fluor à  $T_{\text{F}_2} = 100^\circ\text{C}$ .

F1s

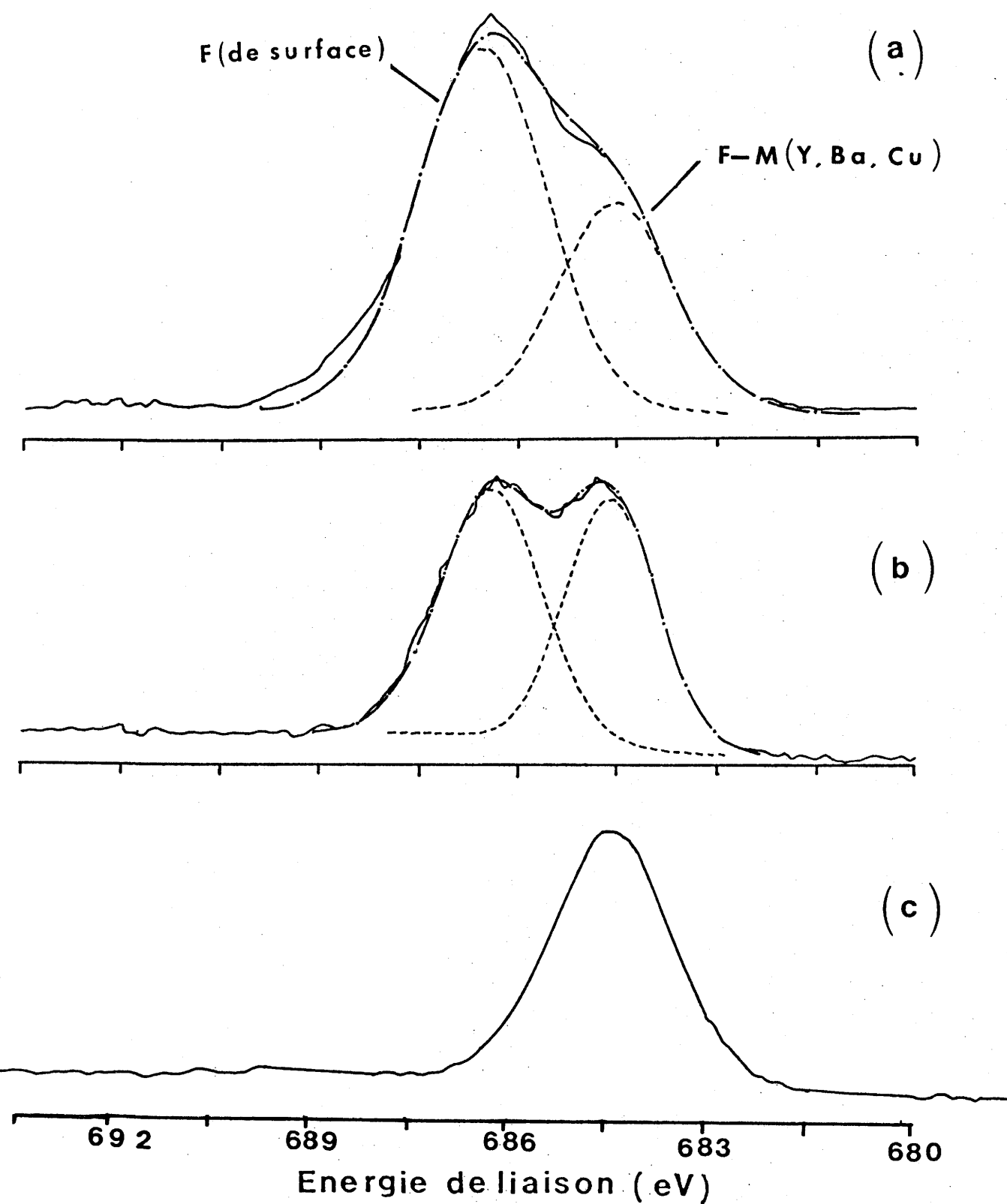


Fig.52 - Spectres XPS du niveau F1s d'un cristal YBaCuO : (a) traité à  $T_{F_2} = 20^\circ\text{C}$ ; (b) traité à  $T_{F_2} = 100^\circ\text{C}$ ; (c) traité à  $T_{F_2} = 20^\circ\text{C}$  puis retraité sous vide à  $350^\circ\text{C}$ .

un troisième pic Fls situé à haute énergie ( $E_b = 689$  eV) correspond à des liaisons F-C beaucoup plus covalentes, telles celles observées dans le cas de polymères perfluorés comme le teflon (PTFE) (49), dans les fluorures de graphite  $(CF)_n$  et  $(C_2F)_n$  (48). La formation de ce type de liaison est vraisemblablement due à la décomposition du carbonate à la surface par le fluor gazeux. Cette hypothèse a été confirmée en effectuant diverses séries d'expériences :

i) le pic correspondant aux liaisons C-F de surface est systématiquement observé après traitement sous fluor des cristaux laissés longtemps à l'air,

ii) quand la surface du cristal de l'oxyde de départ est exempte de carbonate, aucun pic correspondant à une liaison F-C n'est observé après traitement sous fluor,

iii) quand de la poudre de graphite est ajoutée intentionnellement lors de la réaction de fluoration, un pic Fls situé à environ  $E_b = 689$  eV est systématiquement observé.

La présence de liaisons F-C similaires à celles du teflon par exemple, peut également être amenée à jouer un rôle dans l'amélioration de la stabilité de ces matériaux vis-à-vis de la dégradation atmosphérique.

### III-3-3- Etude de la stabilité thermique de la couche passivante

Une analyse a été réalisée sur un cristal préalablement fluoré à  $T_{F_2} = 20^\circ C$ , puis retraité sous vide à  $350^\circ C$ . Cette étude a été effectuée afin de rendre compte de



l'évolution des propriétés supraconductrices (conductivité et magnétisme) précédemment observée. En effet, un traitement sous vide à 350°C d'oxyde YBaCuO conduit à la disparition de ses propriétés supraconductrices; par contre un traitement similaire effectué après fluoration, montre que les propriétés supraconductrices de l'échantillon ne sont pas affectées et qu'en outre l'effet Meissner est amélioré (54). Nous avons précédemment montré par spectroscopie Auger que l'épaisseur et la composition de la couche de fluoration n'étaient pas sensiblement modifiées par un tel traitement (Cf chapitre I-4-1-b).

Aucun changement n'intervient dans les spectres XPS des niveaux Y3d et Ba3d après traitement, et seules subsistent les composantes correspondant aux liaisons Y-F et Ba-F. Cet exemple constitue une preuve supplémentaire de l'effet protecteur de la couche de fluorure de surface et permet d'expliquer que l'amélioration des caractéristiques supraconductrices des matériaux traités dans ces conditions est rendue possible par encapsulage des grains.

### **III-4- Conclusions**

Le traitement sous fluor à basse température  $T_{F_2} = 100^\circ\text{C}$  a permis une modification totale de la surface du cristal de YBaCuO. Ce phénomène est observé même si la surface des cristaux de départ présente une quantité importante de carbonate de dégradation.

A partir de cette étude plusieurs observations peuvent être retenues :

- les oxydes métalliques disparaissent complètement de la surface et sont substitués par des fluorures. En effet des pics correspondant à des liaisons Y-F, Ba-F et Cu-F ont été clairement mis en évidence par XPS à la fois au niveau des énergies des liaisons du fluor et de celles des cations (Y, Ba et Cu),

- les pics correspondant aux fluorures métalliques persistent même si l'échantillon est laissé à l'air.

- une importante contribution de fluor de surface a été observée spécialement quand la fluoration est effectuée à température ambiante. Ce pic disparaît complètement quand le produit est traité sous vide à 350°C,

- le pic Fls qui apparaît à haute énergie selon certaines conditions expérimentales, a été attribué à la formation de fluorure de carbone,

- enfin, l'effet protecteur de la couche de fluorure formée reste effectif après un traitement thermique sous vide à 350°C.

REFERENCES 3ème PARTIE

- 1 - J.G. BEDNORZ et K.A. MÜLLER,  
Z. Phys., B64, 189 (1986).
- 2 - M.K. WU, J.R. ASHBURN et al.,  
Phys. Rev. Lett., 58, 908 (1986).
- 3 - F.P. OKAMURA, S. SUENO et al. ,  
Mat. Res. Bull., 22, 1081 (1987).
- 4 - P. HERMANN, N. KUBICKI et al.  
Phys. Stat. Solidi (b), 142, K53 (1987).
- 5 - H. IHARA, N. TERADA et al.,  
Jap. J. Appl. Phys., 26, L 1413 (1987).
- 6 - J.M. TARASCON, Y. LE PAGE et al.,  
Phys. Rev., B37, 9382 (1988).
- 7 - Z. YONG, Z. HAN et al.  
Solid State Commun., 67, 31 (1988).
- 8 - Y. SAITO, T. NOJI et al.,  
Jap. J. Appl. Phys., 26, L 832 (1987).
- 9 - S.H. PAWAR, H.T. LOCKHANDE et al.,  
Solid State Commun., Vol. 67, 47 (1988).
- 10 - S.R. OVSHINSKY, R.T. YOUNG et al.,  
Phys. Rev. Lett., 58, 2579 (1987).
- 11 - R.N. BHARGAWA, S.P. HERKO et al.,  
Phys. Rev. Lett., 59, 1468 (1987).
- 12 - A.R. THOMPSON, R.E. BOTTO et al.,  
Inorg. Chem., 27, 15 (1988).
- 13 - R. HERRMANN, N. KUBICKI et al.,  
Phys. Stat. Solidi, B 146, K25 (1988).
- 14 - N.P. BANSAL, A.L. SANDKUNTL et al.,  
Appl. Phys. Lett., 52, 838 (1988).
- 15 - J.S. KIM, J.S. SWINNEA et al.,  
Solid State Commun., 66, N°3, 287 (1988).
- 16 - U.R.K. RAO, A.K. TAYAGI et al.,  
Solid State Commun., 67, 385 (1988).

- 17 - U.R.K. RAO, A.K. TAYAGI et al.,  
J. Phys., 31, N°1, L79 (1988).
- 18 - A.K. TYAGI, S.J. PATWE et al.,  
Solid State Commun., 65, N°10, 1149 (1988).
- 19 - M.X. REN, R.Y. RU et al.,  
Solid State Commun., 64, N°3, 315 (1987).
- 20 - P.K. DAVIES, J.A. STUART, D. WHITE, C. LEE, P.M. CAHIKIN,  
M.J. NAUGHTON, R.C. YU et R.L. EHRENKAUFER,  
Solid State Commun., Vol. 64, N°12, 1441 (1987).
- 21 - C. PERRIN, O. PENA et al.,  
Physica C, 153-155, 934 (1988).
- 22 - J.R. LAGRAFF, E.C. BEHRMAN et al.,  
Phys. Rev. B, 39, N°1, 347 (1989).
- 23 - M. DRIFFORD et J. LAMBARD,  
Journée sur les nouveaux matériaux supraconducteurs,  
Saclay, juin 1988.
- 24 - Y. HAKURAKU et F. SUMIYOSHI,  
Appl.Phys. Lett. 52, 18 (1988).
- 25 - S.A. SUNSHINE, T. SIEGRIST et al.,  
Phys. Rev. Lett., B38, 893 (1988).
- 26 - R. CYWINSKI, S.H.KILCOYNE et al.,  
J. Solid State Commun., 67, N°4, 355 (1988).
- 27 - J.M. DANCE, A. TRESSAUD et al.,  
Solid State Ionics, 32-33, 1188 (1989).
- 28 - K. KOJIMA, K. OHBAYASHI et al.,  
Jap. J. Appl., 26, L 766 (1987).
- 29 - E. WAONG, B.L. RAMAKRISHNA,  
Solid State Commun., 66, 171 (1988).
- 30 - G.J. BOWDEN, P.R. ELLISTON et al.,  
J. Phys.C 20, L 545 (1987).
- 31 - G. DEMAZEAU,  
Thèse Université de Bordeaux I (1973).
- 32 - J. GRANNEC, J. PORTIER et al.,  
J. Inorg. Nucl. Chem. Suppl. p. 119 (1976).
- 33 - J.M. DANCE,  
Mat. Res. Bull., 16, 599 (1981).

- 34 - P.K. GALLAGHER, Cr.S. GRADER et al.,  
Mat. Res. Bull., 23, 1491 (1989).
- 35 - J.G. THOMPSON, B.G. HYDE et al.,  
Mat. Res. Bull., 222, 1715 (1987).
- 36 - S.L. QIU, M.W. RYCKMAN et al.,  
Phys. Rev., B37, N°7, 3747 (1988).
- 37 - S. MYRHA, J.C. RIVIERE et al.,  
Z. Phys., B72, 413 (1988).
- 38 - P. STEINER, Y. KINSINGER et al.,  
Z. Phys., B67, 19 (1987).
- 39 - P.C. HEALY, S. MYHRA et al.,  
Phil. Mag.B, 58, 257 (1988).
- 40 - S. CANTARINI et J.W. RABALAIS,  
J. Electr. Spectrosc. Relat. Phenom., 35, 191 (1985).
- 41 - N.S. MELNTYRE, S. SANDER et al.,  
J. Vac. Sci. Technol., 18, 714 (1981).
- 42 - I. IWAZUMI, I. NAKAI et al.,  
Solid State Commun., 65, N°3, 213 (1988).
- 43 - D.M. HILL, Y. GAO et al.,  
Phys. Rev., B37, 511 (1988).
- 44 - W. HERZOG, M. SCHWAZ et al.,  
Z. Phys., B71, 19 (1988).
- 45 - Y. UWAMINO, A. TSUGE et al.,  
Bull. Chem. Soc. Jpn, 59, 2263 (1986).
- 46 - J.C. KLEIN, G.P. LI et al.,  
Appl. Spectrosc., 38, N°5, 729 (1984).
- 47 - T. MALLOUK et N. BARTLETT,  
J. Chem. Soc. Chem. Commun., p. 103 (1983).
- 48 - H. TOUHARA, Y. GOTO et al.,  
Synth. Met., 23, 461 (1988).
- 49 - " Practical Surface Analysis "  
D. BRIGGS and M.P. SEAU Ed. Wiley (1984).
- 50 - " Hand book of X-ray Photoelectron Spectroscopy ",  
C.D. WAGBER, W.H. RIGGS et al.,  
Perkin-Elmer, Corp. (1978).
- 51 - P.K. DAVIES, J.A. STUART et al.,  
Solid State Commun., 64, N°12, 1441 (1987).

- 52 - H.H. WANG, A.M. KINI et al.,  
Inorg. Chem., 27, N°1 (1988).
- 53 - A.S. BARRIERE, B. DESBAT et al.,  
Thin.Solid.Films, 170, 259 (1989).
- 54 - A. TRESSAUD, B. CHEVALIER et al.,  
Modern Physics Letters B 2 N°10, 1183 (1988).

## CONCLUSIONS GENERALES

Diverses voies de synthèse ont été mises en oeuvre afin de préparer de nouveaux composés d'intercalation graphique à base de fluorures métalliques et également afin d'étudier le processus de passivation d'oxydes supraconducteurs à haut  $T_c$ .

En ce qui concerne les composés d'intercalation, l'insertion a été effectuée selon deux méthodes : par voie gazeuse, en mettant le graphite en présence de vapeurs du fluorure à insérer, et par voie liquide, en solubilisant le fluorure concerné dans HF anhydre saturé en fluor.

L'intercalation du fluorure de chrome, réalisée dans l'acide fluorhydrique anhydre, conduit à un composé de stade 2 de formule générale  $C_{21}CrF_{4,5}$ . Les analyses par diffraction X ont permis de montrer que l'épaisseur de l'espèce insérée entre les plans graphitiques était en bon accord avec la hauteur d'un octaèdre  $CrF_6$  mesurée entre deux faces parallèles. Cette hypothèse a été confirmée par un calcul théorique de l'intensité des réflexions (001).

Les études magnétiques et la spectroscopie d'absorption au seuil K ont montré que le chrome inséré possède le degré d'oxydation +IV.

La maille correspondant à l'espèce intercalée présente une symétrie hexagonale avec une orientation de  $40^\circ$  par rapport au réseau du graphite. Une étude comparative par RPE a montré que l'environnement octaédrique du chrome est distordu.

cette hypothèse est corroborée par la présence de deux pics F1s dans l'enveloppe XPS indiquant l'existence de deux types de fluor.

L'étude des propriétés optiques de ce matériau a mis en évidence un transfert de charge de  $0,5 e^-$  par groupement inséré. Cette valeur permet d'expliquer le rapport F/Cr = 4,5 obtenu à la fois par analyse chimique et par simulation du diffractogramme X. La contraction des liaisons C-C intracouches a été calculée à partir du modèle de PIETRONERO et al. Cette contraction a été confirmée expérimentalement par spectroscopie Raman qui a montré un déplacement du mode de vibration  $E_{2g}^2$  de la liaison C-C vers les hautes fréquences.

En ce qui concerne le CIG à base de fluorure de rhodium, un mécanisme d'intercalation a été proposé; il met en jeu une intercalation d'ions  $(HF_2)^-$  suivie d'une réaction d'échange avec le fluorure de rhodium. Les mesures magnétiques ont mis en évidence que le rhodium présent dans l'espèce insérée est trivalent. Les résultats d'une étude XPS ont permis en outre d'envisager une coïntercalation d'ions  $HF_2^-$ . La présence de deux espèces insérées entre les couches graphitiques est probablement responsable du désordre structural observé sur monocristal.

Une augmentation de la conductivité électrique selon le plan (a,b) d'un facteur de 5 par rapport à celle du graphite a été observée. Une telle amélioration rappelle celle précédemment annoncée par d'autres composés d'intercalation, notamment ceux à base de fluorures d'arsenic.



L'effet de la fluoration par le fluor gazeux a été étudié sur diverses séries d'oxydes supraconducteurs et plus particulièrement sur l'oxyde  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  en raison de l'intérêt que cette méthode apporte à la passivation de ce matériau.

La réaction de  $\text{YBaCuO}$  avec le fluor à haute température entraîne la formation d'une phase amorphe paramagnétique dans laquelle le cuivre se trouve à l'état d'oxydation +III. Cette phase cristallise à partir de  $T_{\text{F}_2} = 350^\circ\text{C}$  pour donner un composé de type fluorure et  $\text{BaF}_2$ .

A basse température ( $T_{\text{F}_2} < 100^\circ\text{C}$ ), la fluoration de l'oxyde conduit à une couche de fluorure (ou oxyfluorure) amorphe qui a été caractérisée par spectroscopie d'électrons Auger et par microscopie électronique par transmission. Cette couche protège l'oxyde de départ des échanges pouvant intervenir avec l'atmosphère et limite notamment le processus de carbonatation. Le traitement sous fluor ne nuit pas à la supraconductivité de ce matériau; au contraire une légère augmentation du diamagnétisme et de la température critique a été mise en évidence quand l'oxyde est traité sous fluor à  $T_{\text{F}_2} = 100^\circ\text{C}$ .

L'amélioration de l'état de surface de ces matériaux après traitement sous fluor a été suivi par RPE.

Une étude par XPS a montré que les oxydes métalliques sont substitués par des fluorures à la surface et que l'effet protecteur de cette couche de fluorure reste effectif après différents traitements thermiques. Dans l'enveloppe du

pic Fls, une composante de fluor de surface a été observée lorsque la fluoration est effectuée à température ambiante. Cette contribution pourrait être due à des espèces telles que  $F_2$ ,  $HF_2^-$  ou  $F_2^-$ . En outre, la présence de fluorure de carbone observée dans certaines conditions expérimentales pourrait également jouer un rôle déterminant dans la passivation de ces matériaux.

**A N N E X E**

**SPECTROMETRIE D'EMISSION DES ELECTRONS**

**ESCA et AUGER**

**A N N E X E**

**SPECTROMETRIE D'EMISSION DES ELECTRONS**

**ESCA et AUGER**

## A-1- INTRODUCTION

L'interaction des rayonnements avec la matière libère des électrons issus des niveaux atomiques ionisés. A la sortie du matériau irradié, certains de ces électrons possèdent une énergie pouvant être directement reliée à celle de leur niveau d'origine. Par leur spectrométrie, on peut donc les utiliser pour caractériser les atomes ainsi que pour mesurer leurs niveaux d'énergie. On obtient de cette façon des renseignements sur l'état de liaison des atomes dans le matériau. Au moment de leur émission, les électrons ont en général une énergie faible et sont fortement absorbés par la matière. Ceux qui arrivent à sortir de l'échantillon pour être mesurés ne peuvent donc provenir que d'une pellicule superficielle très mince : la spectrométrie des électrons sera donc une méthode d'analyse chimique des surfaces ou couches très minces superficielles. Ces caractéristiques ont valu à cette technique un développement très rapide au cours des dernières années, en particulier dans le domaine des matériaux et des interfaces.

Selon la nature du rayonnement excitateur, on observe l'émission des rayonnements électroniques suivants :

- l'excitation par rayonnement X provoque l'émission de photoélectrons et d'électrons Auger,

- l'excitation par rayonnement électronique provoque l'émission d'électrons secondaires et d'électrons Auger.

Les photoélectrons (lorsque le rayonnement excitateur est monochromatique) et les électrons Auger, transportent une énergie caractéristique utilisable pour l'analyse spectrométrique. Cela amène à distinguer deux techniques :

- \* l'ESCA (Electron Spectrometry for Chemical Analysis) qui utilise l'excitation par rayons X monochromatiques et s'intéresse essentiellement aux photoélectrons (1,2),

- \* la spectrométrie des électrons Auger proprement dite, qui utilise l'excitation par électrons et qui est généralement combinée avec la diffraction des électrons de faible énergie (3).

## **A-2- SPECTROMETRIE DES PHOTOELECTRONS - ESCA**

### **A-2-1- Principe**

L'excitation primaire à un niveau X est faite par des photons qui perdent toute leur énergie  $h\nu_0$  dans l'interaction. L'énergie cinétique  $E'$  de l'électron quittant l'atome sera donc  $E' = h\nu_0 - W_x$  [ $W_x$  : énergie du niveau électronique d'origine (énergie de liaison d'un électron dans son niveau)]. Si le rayonnement incident est monochromatique, on aura donc au départ, des électrons ayant tous une énergie bien définie et caractéristique du niveau d'origine. Avant d'atteindre la surface d'un échantillon solide, ces électrons auront à subir des pertes d'énergie aléatoires par interaction avec les

atomes qui se trouvent dans leur chemin. Ils devront en outre fournir le travail d'extraction ( $e\phi$ ) pour quitter la surface ( $\phi$ : potentiel interne moyen de l'ordre de quelques volts). Leur énergie cinétique à la surface sera donc donnée par la relation :

$$E_{\max} = E_0 - W_x - e\phi$$

Cette relation exprime l'énergie des électrons provenant d'une couche superficielle dont l'épaisseur est inférieure à leur libre parcours moyen  $L_n$ . Les électrons qui sont émis d'une plus grande profondeur perdent une fraction plus ou moins importante de leur énergie par interactions avec les autres atomes qui se trouvent dans leur trajet vers la surface. Le spectre d'énergie des électrons à leur sortie de l'échantillon sera donc dissymétrique. Si on emploie un rayonnement rigoureusement monochromatique d'énergie  $E_0$ , et si on connaît le travail d'extraction  $e\phi$ , on atteint directement l'énergie  $W_x$  des niveaux électroniques des atomes se trouvant dans la couche de matériau d'épaisseur  $L_n$ . Pour une énergie de l'ordre du keV,  $L_n$  est de l'ordre de quelques dizaines d'Angströms ainsi que l'indique la figure 53-a qui représente le libre parcours moyen des électrons, dans le cas de l'aluminium, en fonction de leurs énergies de niveaux (4). On dispose ainsi d'une méthode qui, outre l'identification des atomes, permet l'étude de leurs liaisons.

## A-2-2- Instrumentation

### \* Montage d'ESCA

La figure 52-b représente le schéma de montage classique d'un appareillage ESCA. Le rayonnement issu d'un tube à rayons X 1 irradie l'échantillon 2. Les électrons émis sont focalisés par lentille électronique 3 sur la pente d'entrée d'un spectromètre 4 à secteur magnétique cylindrique ou sphérique. Les échantillons sélectionnés par le spectromètre passent dans la fente de sortie et sont reçus sur un multiplicateur d'électrons 5. Le signal est amplifié puis enregistré en fonction du champ dispersif du spectromètre pour fournir le spectre  $I(E)$  des électrons émis par l'échantillon.

### \* Rayonnement primaire d'excitation

On utilise la raie  $K_\alpha$  émise par l'élément de l'anticathode, la raie est sélectionnée par monochromateur.

Le choix de l'anticathode dépend de l'énergie  $W_x$  étudiée. On a intérêt à choisir l'élément le plus léger compatible avec l'excitation du niveau pour diverses raisons :

- la section efficace d'ionisation d'un niveau X est maximale lorsque le taux d'excitation  $U_x = \frac{E_0}{W_x}$  est juste supérieur à 1.  $E_0$  est approximativement proportionnel au carré du numéro atomique de l'élément de l'anticathode,

- le rapport pic caractéristique sur fond continu est plus grand pour les éléments légers,

- la résolution relative  $\frac{\delta E}{E}$  étant une constante de



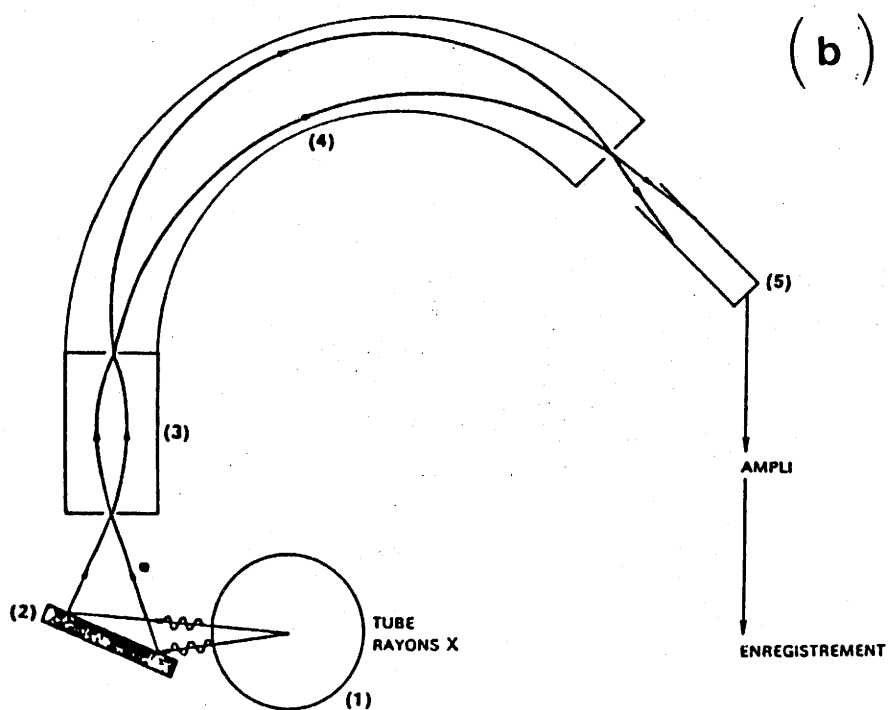
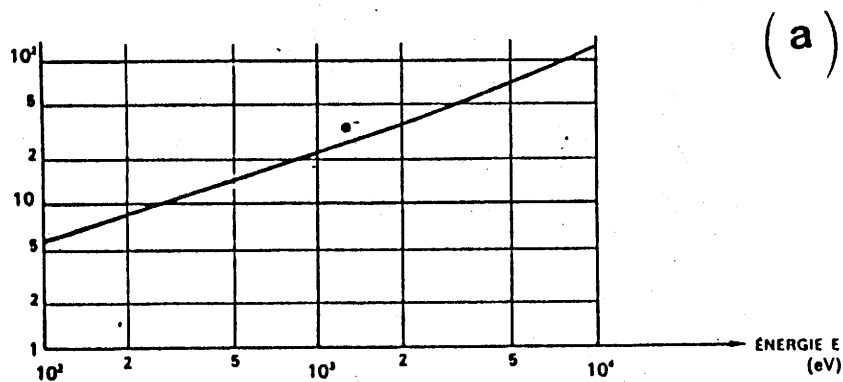


Fig.53 - a) Libre parcours moyen des électrons dans l'aluminium

b) Schéma de principe d'un appareil ESCA.

l'appareil déterminée par le spectromètre, la résolution absolue  $\delta E$  est d'autant meilleure que  $E$  est faible.

\* Spectromètre

On utilise en général un spectromètre cylindrique ou sphérique à secteur magnétique d'angle  $\pi/2$  avec un grand rayon (de l'ordre du mètre) pour atteindre une résolution relative de l'ordre de  $10^{-4}$ . La réalisation de spectromètres sphériques à focalisation ponctuelle permet d'améliorer encore les performances.

\* Echantillon

L'échantillon à étudier peut être solide, liquide ou gazeux. Dans le premier cas, les énergies des photoélectrons couramment utilisées sont de l'ordre de KeV. L'épaisseur analysée est donc de quelques dizaines d'Angströms. Un excellent vide, de l'ordre de  $10^{-7}$  torr, est nécessaire pour limiter la contamination qui gêne l'analyse.

**A-3- SPECTROMETRIE DES ELECTRONS AUGER**

**A-3-1- Electrons Auger**

Au lieu d'être émise directement sous forme de rayonnement X, l'énergie  $\Delta W$  libérée par la transition YX (voir figure 54), peut être utilisée pour éjecter un deuxième électron d'un niveau Y', ce dernier ayant une énergie

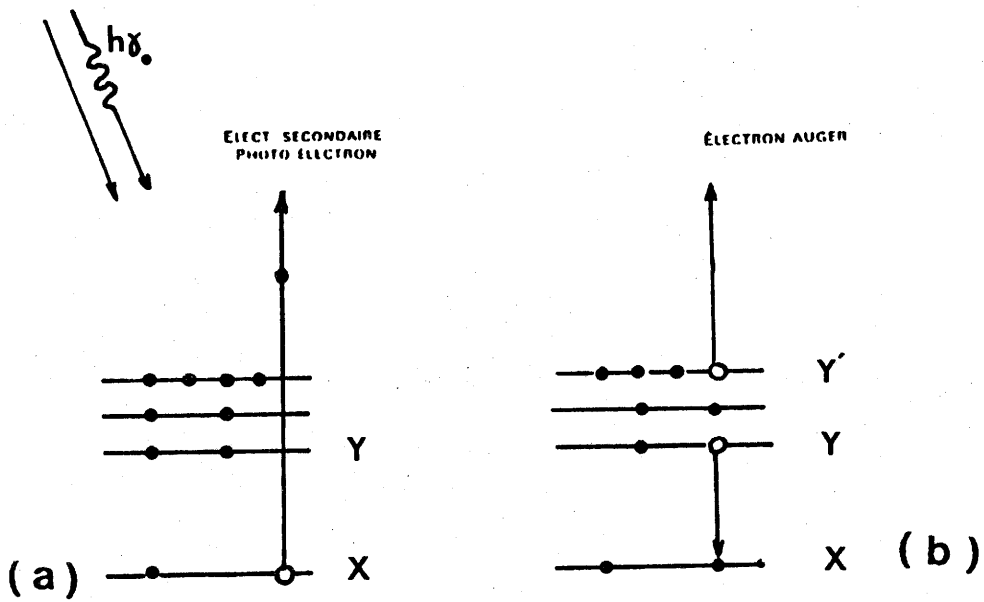


Fig.54 - Excitation et désexcitation d'un atome

a) Excitation niveau X

b) Désexcitation par émission d'électrons Auger, transition XYY'.

inférieure à  $\Delta W$ . Le surplus d'énergie se retrouve sous forme d'énergie cinétique de cet électron. Il y a donc transition sans émission photonique. En plus du premier électron (électron secondaire ou photoélectron), il y a éjection d'un deuxième électron situé à un niveau supérieur : c'est la conversion interne ou effet Auger; l'électron correspondant est appelé électron Auger.

L'effet Auger met donc en jeu trois niveaux d'énergie :

- niveau X d'excitation, origine du photoélectron ou électron secondaire,
- niveau Y, origine de la désexcitation,
- niveau Y', origine de l'électron Auger.

On note cette transition double :  $XY Y'$  (exemple :  $KL_1L_3$ )

### A-3-2- Energie de l'électron Auger

L'énergie cinétique de l'électron Auger est égale à l'énergie libérée par la transition YX diminuée de l'énergie  $W'_{Y'}$ , nécessaire pour éjecter l'électron du niveau Y'.  $W'_{Y'}$  est l'énergie de seconde ionisation au niveau Y' et est supérieure à  $W_{Y'}$ , énergie de première ionisation au même niveau; en première approximation, pour un atome de numéro atomique Z on a donc :

$$W'_{Y'}(Z) = W_{Y'}(Z+1) \quad (5)$$

où  $W_{Y'}(Z+1)$  est l'énergie de première ionisation au niveau Y' de l'atome de numéro atomique immédiatement supérieur,

c'est-à-dire  $(Z+1)$ . L'énergie  $E'$  de l'électron Auger ( $XY Y'$ ) à son point d'émission s'écrit :

$$E' = W_X - W_Y - W_{Y'}(Z+1)$$

Pour sortir de la surface d'un échantillon solide, l'électron Auger doit en plus fournir le travail d'extraction  $e\phi$ , où  $\phi$  est le potentiel interne moyen du solide. L'énergie  $E$  mesurée à la sortie devient donc :

$$E = W_X - W_Y - W_{Y'}(Z+1) - e\phi$$

Cette relation n'est valable que pour des électrons provenant de la surface d'un solide. Les électrons Auger, produits en profondeur, subiront des pertes d'énergie par interaction avec les atomes qui sont sur leur parcours vers la surface. L'énergie cinétique d'un électron Auger est donc caractéristique de l'atome qui se produit uniquement dans le cas où ce dernier est situé à la surface. D'autre part, cette énergie est en général faible, souvent quelques dizaines d'électronvolts seulement; ces électrons n'ont qu'un faible parcours dans la matière et ne peuvent donc provenir que des couches superficielles de l'échantillon. La spectrométrie des électrons Auger sera donc aussi une méthode d'analyse de surfaces.

### **A-3-3- Instrumentation**

#### **\* Schéma du montage**

D'après ce qui précède, l'analyse de spectres Auger nécessite de travailler en ultravide de  $10^{-9}$  à  $10^{-10}$  torr, car

la moindre couche de contamination masquerait entièrement le spectre caractéristique des éléments de surface. La figure 55-a représente le schéma de principe d'un spectromètre Auger. L'adjonction d'une grille de retardement  $G_1$  supplémentaire, permet d'améliorer la résolution ultravide en énergie qui peut atteindre ainsi  $5.10^{-3}$ . La quatrième grille  $G_4$  limite l'induction capacitive entre les grilles de modulation  $G_2$  et  $G_3$  et le collecteur. Le signal étant faible, il est nécessaire d'employer une électronique très sensible, sous forme d'un amplificateur synchrone à détection de phase (ampli "lock in"); cet appareil sélectionne dans le signal qu'il reçoit du collecteur, la composante alternative qui a la même fréquence et la même phase qu'un signal de référence qu'on lui applique [ $\nu_0$  si l'on veut mesurer  $I(E)$  et  $2\nu_0$  si l'on veut mesurer  $dI/dE$ ]. Le signal ainsi amplifié est appliqué en Y d'un enregistreur X-Y, le potentiel de retardement étant appliqué en X; on obtient ainsi un spectre  $I(E)$  ou  $dI/dE$  suivant le cas, comme représenté dans la figure 55-b.

#### \* Echantillons

Les échantillons doivent essentiellement supporter l'ultravide et présenter une surface non contaminée. Cette dernière condition peut être satisfaite de plusieurs manières, suivant l'étude entreprise :

- clivage ou fracture dans le vide de l'appareil : c'est la méthode idéale pour analyser les couches atomiques internes dans les solides,

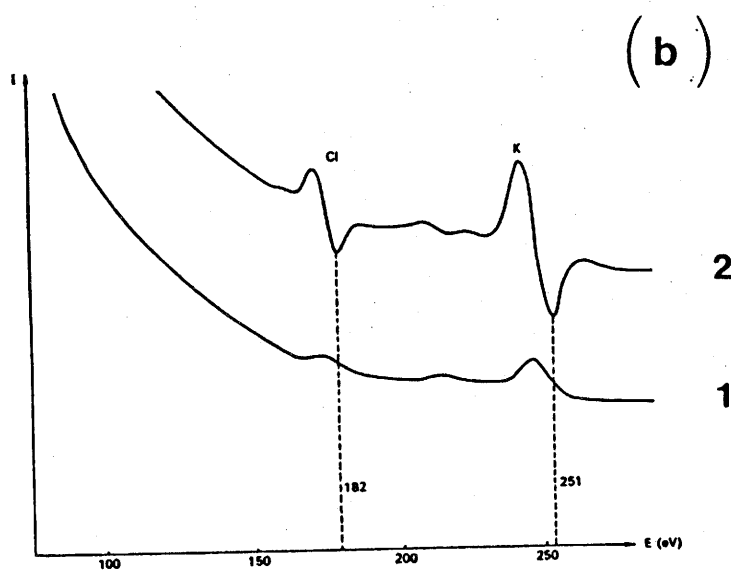
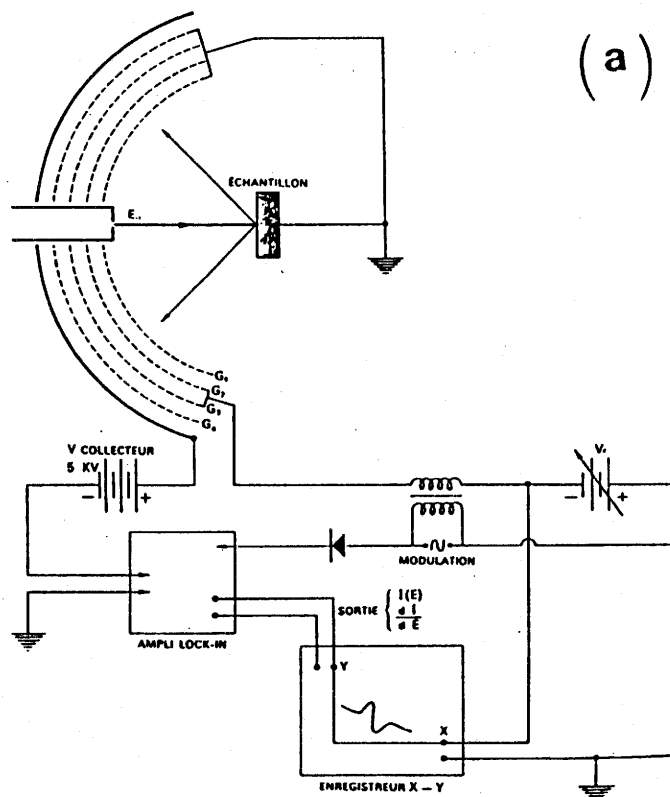


Fig.55 - a) Schéma d'un spectromètre à électrons Auger à potentiel retardateur associé à un diffracteur d'électrons lents.

- b) Spectre Auger de Cl-K dans l'ultraviolet,  
 (1) Spectre  $I(E)$  (dérivée première)  
 (2) Spectre  $\frac{dI}{dE}$  (dérivée seconde).

- attaque par bombardement ionique,
- attaque par dissolution électrolytique ou chimique.

Les deux dernières techniques risquent de fausser l'analyse par introduction d'ions étrangers et par modification de l'état chimique de la surface; elles sont donc à employer avec précaution.



REFERENCES ANNEXES

- 1 - K. SIEGBAHN, C. NORDLING et al.,  
ESCA, atomic molecular and solid state structure studied  
by means of electron spectroscopy in Nova Acta Regia. Soc.  
Sci., Upsaliensis, Serv. IV, vol. 20 (1967).
- 2 - K. SIEGBHAN, C. NORDLING et al.,  
ESCA applied to free molecules, Amsterdam (1969).
- 3 - C.D. WAGNER,  
The role of Auger lines in photoelectron spectroscopy in  
Hand book of X-Ray and Ultraviolet, Photoelectron  
Spectroscopy (D. BRIGGS, Ed.) p. 249, London (1977).
- 4 - D.A. SHIRLEY,  
Electron. Spectroscopy Proc. Int. Conf. Asihomar,  
California (1971).
- 5 - E.H.S. BURHUP,  
The Auger effect and other radiation less transitions,  
Univ. Press, Cambridge (1952).

### LISTE DES FIGURES

Fig.1 - Unité de fluoration.

Fig.2 - Montage pour l'intercalation dans HF anhydre.

Fig.3 - Unité horizontale de fluoration.

Fig.4 - a) Structure hexagonale du graphite.  
b) Feuillet graphitique ou graphène.

Fig.5 - Représentation des séquences d'empilements graphitiques obtenues pour différents stades après intercalation ( $I_c$  : période suivant l'axe c du composé d'intercalation).

Fig.6 - Structure des couches insérées de type  $MF_6$  (d'après N. BARTLETT (29)).

Fig.7 - Comparaison entre les diffractogrammes observé (a) et calculé (b) d'un composé d'intercalation graphite-fluorure de chrome de stade 2.

Fig.8 - Représentation schématique du modèle choisi pour le calcul des intensités théoriques.

Fig.9 - a) Cliché de précession à 300K d'un monocristal  $C_{21}CrF_{4,5}$ .  
b) Représentation schématique du réseau réciproque.

Fig.10- Orientation relative des deux sous-réseaux graphène et intercalat (a) dans l'espace réciproque, (b) dans l'espace direct.

- Fig.11 - a) Variation thermique de l'inverse de la susceptibilité du composé  $C_{21}CrF_{4,5}$ .  
 b) Variation de l'aimantation du composé  $C_{21}CrF_{4,5}$  en fonction du champ appliqué à différentes températures.
- Fig.12 - Spectres d'absorption X au seuil K du chrome de quelques composés fluorés de degrés d'oxydation différents : a)  $CrF_3$ , b)  $Na_2CrF_6$ , c)  $C_{21}CrF_{4,5}$ .
- Fig.13 - Comparaison entre (a) le spectre RPE expérimental et (b) le spectre simulé.
- Fig.14 - Spectre de réflectance optique du composé  $C_{21}CrF_{4,5}$  (oooo) résultats expérimentaux, ( \_\_\_\_\_ ) simulation théorique.
- Fig.15 - Spectres Raman : (a) graphite naturel, (b) composé d'intercalation  $C_{21}CrF_{4,5}$ .
- Fig.16 - Spectre XPS du niveau Cls du composé  $C_{21}CrF_{4,5}$
- Fig.17 - Spectres XPS des niveaux électroniques : (a) Cr2p du composé d'intercalation  $C_{21}CrF_{4,5}$  (b) Cr2p de  $CrO_2$ , (c) Fls de  $C_{21}CrF_{4,5}$ .
- Fig.18 - Spectre de diffraction X du composé  $C_{6,1}F(RhF_5)_{0,006}$  de stade 3.
- Fig.19 - Diffractogrammes X des composés d'intercalation obtenus après immersion du mélange HOPG- $RhF_5$  dans HF anhydre pendant (a) 5 mn, (b) 2 jours.
- Fig.20 - Spectre XPS du niveau Rh3d (a)  $C_{30}RhF_{3,3}(HF_2)_{1,3}$ , (b)  $RhF_3$ .

- Fig.21 - Spectres XPS du niveau Fls (a)  $C_{28}RhF_{3,3}(HF_2)_{1,3}$ ,  
(b)  $RhF_3$ .
- Fig.22 - Spectre XPS du niveau Cls du  $C_{28}RhF_{3,3}(HF_2)_{1,3}$ .
- Fig.23 - Diffractogrammes X de CIG à base de fluorure de rhodium obtenus à partir : (a) de cristaux naturels (stade 1), (b) de HOPG (stade 2).
- Fig.24 - Représentation schématique du cliché de précession à 300 K d'un monocristal de CIG-fluorure de rhodium (stade 1).
- Fig.25 - Spectre de réflectance optique du composé  $C_{28}RhF_{3,3}(HF_2)_{1,3}$  (••••) résultats expérimentaux; (—) simulation théorique.
- Fig.26 - Spectre Raman du composé d'intercalation  $C_{28}RhF_{3,3}(HF_2)_{1,3}$ .
- Fig.27 - Structure de l'oxyde supraconducteur  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ .
- Fig.28 - Evolution des spectres de diffraction X avec la température de fluoration : (a)  $T_{F_2} < 100^\circ C$  ;  
(b)  $120^\circ C < T_{F_2} < 165^\circ C$ ; (c)  $T_{F_2} = 180^\circ C$ ; (d)  $T_{F_2} = 550^\circ C$ .
- Fig.29 - Spectres de diffraction X de  $Bi_2CaSr_2Cu_2O_{8+\delta}$ :  
(a) avant traitement sous fluor ; (b)  $T_{F_2} = 20^\circ C$  ;  
(c)  $T_{F_2} = 100^\circ C$ .
- Fig.30 - Profils Auger d'une céramique  $YBaCuO$  ayant subi différents traitements; (a) avant traitement ;  
(b)  $T_{F_2} = 20^\circ C$  ;  $T_{F_2} = 100^\circ C$ .

Fig.31 - Profils Auger de cristaux YBaCuO ayant subi différents traitements; (a)  $T_{F_2} = 20^\circ\text{C}$ ; (b)  $T_{F_2} = 100^\circ\text{C}$ ; (c) échantillon (a) chauffé sous vide à  $350^\circ\text{C}$ ; (d) échantillon (a) chauffé sous air à  $550^\circ\text{C}$ ; (e) échantillon (b) chauffé sous air à  $550^\circ\text{C}$ .

Fig.32 - Profils Auger d'une céramique  $\text{Bi}_4\text{Ca}_3\text{Sr}_3\text{Cu}_4\text{O}_{16+\delta}$  ayant subi différents traitements : (a) avant traitement ; (b) traitée sous fluor à  $T_{F_2} = 20^\circ\text{C}$ ; (c) traitée sous fluor à  $T_{F_2} = 100^\circ\text{C}$ .

Fig.33 - a) Image de microscopie électronique par transmission d'un cristal traité à  $T_{F_2} = 100^\circ\text{C}$ .  
b) Spectre de diffraction électronique de la couche fluorée de surface.

Fig.34 - Résistivité électrique  $\rho_{120\text{K}}$  d'une céramique YBaCuO : ( ) non traitée; (--) traitée sous fluor à  $T_{F_2} = 100^\circ\text{C}$ .

Fig.35 - a) Evolution de l'aimantation d'une céramique YBaCuO traité sous fluor à différentes températures : (') non traitée; (—)  $T_{F_2} = 20^\circ\text{C}$   
(- - -)  $T_{F_2} = 100^\circ\text{C}$ , (---)  $T_{F_2} = 150^\circ\text{C}$ .  
b) Variation thermique de l'aimantation d'une céramique traitée sous fluor à  $T_{F_2} = 180^\circ\text{C}$ .

Fig.36 - Evolution de l'aimantation d'une céramique  $\text{Bi}_4\text{Ca}_3\text{Sr}_3\text{Cu}_4\text{O}_{16+\delta}$  : (—) non traitée; (---) traitée à  $T_{F_2} = 20^\circ\text{C}$ .

Fig.37 - Spectres RPE à  $T = 4,2\text{ K}$  d'un oxyde YBaCuO chauffé à  $500^\circ\text{C}$  sous différentes conditions : (a) oxygène; (b) air; (c) vide.

- Fig.38 - Evolution des spectres RPE à  $T=293K$  d'un oxyde  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  en fonction de  $T_{F_2}$  : (a) préparé à l'air ; (b) traité à  $T_{F_2}=20^\circ C$ ; (c) traité à  $T_{F_2}=120^\circ C$ .
- Fig.39 - Evolution du spectre RPE d'un oxyde  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  en fonction de  $T_{F_2}$  : (d)  $T_{F_2} = 160^\circ C$ ; (e)  $T_{F_2} = 160^\circ C$  puis laissé à l'air; (f)  $T_{F_2} = 550^\circ C$ ; (g) spectre RPE de  $Na_3CuF_6$ .
- Fig.40 - Evolution des spectres RPE de  $Bi_4Ca_3Sr_3Cu_4O_{16+\delta}$  avec la température de fluoration : (a) céramique traitée à  $T_{F_2} = 20^\circ C$ ; (b) céramique traitée à  $T_{F_2} = 100^\circ C$ ; (c) poudre traitée à  $T_{F_2} = 100^\circ C$ .
- Fig.41 - Spectres de diffraction X d'une poudre de  $YBaCuO$  : (a) fraîchement préparée; (b) laissée à l'air pendant 10 mois.
- Fig.42 - Spectres Auger d'un cristal  $YBaCuO$  : (a) fraîchement préparé; (b) laissé à l'air pendant 6 mois.
- Fig.43 - Mise en évidence par spectroscopie Auger de la passivation d'un cristal  $YBaCuO$  par fluoration : (a) cristal laissé à l'air pendant 6 mois; (b) cristal traité sous fluor à  $T_{F_2} = 100^\circ C$  puis laissé à l'air pendant 6 mois.
- Fig.44 - Spectre XPS d'un cristal  $YBaCuO$  laissé à l'air.
- Fig.45 - Spectres XPS d'un cristal  $YBaCuO$  de départ : (a) niveau  $Y3d$ , (b) niveau  $Ba3d$ .
- Fig.46 - Spectres XPS d'un cristal  $YBaCuO$  de départ : (a) niveau  $Cu2p$  ; (b) niveau  $O1s$ .
- Fig.47 - Spectre XPS d'un cristal  $YBaCuO$  traité à  $T_{F_2} = 100^\circ C$ .

- Fig.48 - a) Spectre XPS du niveau Y3d d'un cristal traité à  $T_{F_2} = 100^\circ C$ ; (b) Energie de liaison Y3d dans  $YF_3$ .
- Fig.49 - a) Spectre XPS du niveau Ba3d d'un cristal traité à  $T_{F_2} = 100^\circ C$ ; (b) Energies de liaison Ba3d dans  $BaF_2$  et  $BaCO_3$ .
- Fig.50 - Spectre XPS du niveau Cu2p d'un cristal YBaCuO traité à  $T_{F_2} = 100^\circ C$ .
- Fig.51 - a) Spectre XPS du niveau Fls d'un cristal YBaCuO traité à  $T_{F_2} = 100^\circ C$ ; (b) Energies de liaisons Fls dans différents composés fluorés.
- Fig.52 - Spectres XPS du niveau Fls d'un cristal YBaCuO : (a) traité à  $T_{F_2} = 20^\circ C$ ; (b) traité à  $T_{F_2} = 100^\circ C$ ; (c) traité à  $T_{F_2} = 20^\circ C$  puis retraité sous vide à  $350^\circ C$ .
- Fig.53 - a) Libre parcours moyen des électrons dans l'aluminium  
b) Schéma de principe d'un appareil ESCA.
- Fig.54 - Excitation et désexcitation d'un atome  
a) Excitation niveau X  
b) Désexcitation par émission d'électrons Auger, transition  $XY Y'$ .
- Fig.55 - a) Schéma d'un spectromètre à électrons Auger à potentiel retardateur associé à un diffracteur d'électrons lents.  
b) Spectre Auger de Cl-K dans l'ultraviolet,  
(1) Spectre  $I(E)$  (dérivée première)  
(2) Spectre  $\frac{dI}{dE}$  (dérivée seconde).

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1 - Composés fluorés d'intercalation graphitique.

Tableau 2 - Conductivité électrique à température ambiante de composés d'insertion du graphite avec des fluorures.

Tableau 3 - Comparaison entre intensités observées et calculées de composé d'intercalation graphite-fluorure de chrome.

Tableau 4 - Comparaison entre la conductivité calculée par le modèle de Blinowski-Rigaux ( $\sigma_{opt}$ ) et la conductivité déterminée expérimentalement ( $\sigma_{exp}$ ).

Tableau 5 - Energies de liaison des différents niveaux électroniques des composés :  $C_{21}CrF_{4,5}$ ,  $CrO_2$ .

Tableau 6 - Energies de liaison des différents niveaux électroniques des composés :  $C_{28}RhF_{3,3}(HF_2)_{1,3}$  ;  $RhF_3$  ;  $C_x(HF_2)_y$ .

Tableau 7 - Enthalpie de formation de quelques oxydes et fluorures.



Tableau 8 - Composition et prise de masse ( $\frac{\Delta m}{m}$ ) d'oxyde YBaCuO en fonction de la température de fluoration  $T_{F_2}$ .

Tableau 9 - Energies de liaison des différents niveaux électroniques :

- d'un cristal YBaCuO laissé à l'air,
  - d'un cristal YBaCuO traité sous fluor à  $T_F = 100^\circ\text{C}$ .
- 2

Tableau 10 - Energies de liaison  $E_b$  (eV) de quelques fluorures et oxydes.

Tableau 11 - Energie de liaison du niveau  $F_{1s}$  des cristaux YBaCuO traité sous fluor à différentes températures.

Vu et approuvé  
Talence, le  
Le Président de  
l'Université de Bordeaux I