



HAL
open science

Sur de nouveaux siliciures et germaniures alcalins à structure clathrate : étude cristallographique et physique

Christian Cros

► **To cite this version:**

Christian Cros. Sur de nouveaux siliciures et germaniures alcalins à structure clathrate : étude cristallographique et physique. Matériaux. Université Sciences et Technologies - Bordeaux I, 1970. Français. NNT : 1970BORUS291 . tel-00599431

HAL Id: tel-00599431

<https://theses.hal.science/tel-00599431>

Submitted on 9 Jun 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.

N° d'ordre . 291

THÈSE

PRÉSENTÉE

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE BORDEAUX

POUR OBTENIR LE GRADE DE

DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Christian CROS

**Sur quelques nouveaux siliciures et germaniures alcalins
à structure clathrate : étude cristallographique et physique**

Soutenu le 8 mai 1970, devant la Commission d'Examen :

MM. R. CALAS	<i>Président</i>
P. HAGENMULLER	} <i>Examineurs</i>
A. MICHEL	
M. POUCHARD	

— 1970 —

Université
de
BORDEAUX

FACULTE DES SCIENCES

Doyens honoraires :

M. BRUS

M. CALAS

Doyen :

M. VALADE

Professeurs honoraires :

M. KASTLER..... Professeur à la Sorbonne

M. PISOT..... Professeur à la Sorbonne

Melle JOSIEN..... Professeur à la Sorbonne

M. MILLOUX

M. DANGEARD

M. CAU

M. GENEVOIS

M. SCHOELLER

M. AVEL

Professeurs :

M. ROUSSET..... Physique générale

M. ROGER..... Mécanique rationnelle

M. WEILL..... Anatomie comparée et embryogénie

M. DUFRESNOY..... Mathématiques générales

M. LAFON..... Physiologie générale

M. BOUNHIOL..... Biologie animale

M. SERVANT..... Physique

M. CALAS..... Chimie organique

M. GAY..... Cristallographie et minéralogie

M. PACAULT..... Chimie physique

M. DAVID.....	Physiologie végétale
M. BLAIZOT.....	Physiologie de la nutrition
M. COLMEZ.....	Méthodes mathématiques de la physique
M. CAMBAR.....	Biologie animale
M. VIGNEAUX.....	Géologie
M. PANOUSE.....	Zoologie
M. ARZELIES.....	Physique (détaché à la Faculté des Sciences du Maroc)
M. RIBEREAU-GAYON.....	Oenologie et chimie agricole
M. RISS.....	Mathématiques
M. GUIZONNIER.....	Physique
M. HAGET.....	Zoologie expérimentale
M. SEMIROT.....	Astronomie
M. CHASTEL.....	Physique nucléaire
M. HAGENMULLER.....	Chimie minérale
M. CREAC'H.....	Biologie animale
M. LOUDETTE.....	Mécanique physique
M. PATY.....	Chimie
M. BORDES.....	Préhistoire
M. SECHET.....	Botanique
M. BAGANAS.....	Mathématiques
M. VALENTIN.....	Radioélectricité
M. ENNOUCHI.....	Géologie
M. EYME.....	Botanique
M. RUAMPS.....	Physique électronique
M. FRAINNET.....	Chimie organique
M. HOARAU.....	Chimie physique
M. MARCHAND.....	Chimie
M. LALANDE.....	Chimie appliquée
M. GOTTIS.....	Géologie dynamique
M. LEMANCEAU.....	Chimie
M. CARDO.....	Psychophysiologie
M. ROCH.....	Physique
M. BELLON.....	Chimie (détaché à la Faculté des Sciences du Maroc)

M. CLASTRE.....	Cristallographie physique
M. JOUSSOT-DUBIEN.....	Chimie
M. VALADE.....	Chimie organique
M. SURDIN.....	Automatique
M. LABOUESSE.....	Biochimie
Melle LAFFITTE.....	Physique
M. CLIN.....	Géologie
M. DESTRIAU.....	Chimie
M. BOTHOREL.....	Chimie
M. BLONDEL.....	Mathématiques
M. LASCOMBE.....	Chimie
M. RIMPAULT.....	Physique théorique
M. ANDRE.....	Zoologie et physiologie animale
M. SOURISSEAU.....	Chimie
M. LOCHET.....	Physique
M. VINDT.....	Biologie végétale
M. REGNIER.....	Mathématiques
M. PETIT.....	Physique corpusculaire
M. BARAUD.....	Chimie biologique
M. EMBERGER.....	Géologie
M. CHARRU.....	Physique
M. SIMONOFF.....	Chimie physique
M. BARETS.....	Biologie animale
M. PINEAU.....	Chimie
M. LEVEQUE.....	Géologie approfondie
M. BOUSSEAU.....	Physique
M. MENNRATH.....	Physique
M. BOUAS-LAURENT.....	Chimie organique
M. RIBEREAU-GAYON P.....	Chimie œnologie
Melle DUTRIEU.....	Physiologie animale
M. MOYES.....	Géologie
M. AUROUZE.....	Hydrogéologie
M. N.....	Calcul infinitésimal
M. N.....	Informatique

Maître de conférences honoraire :

M. DE PUYMALY

Maîtres de conférences :

Mme PETIT.....	Physique
M. BERNET.....	Génétique
M. FRESNEL.....	Mathématiques
M. LUTZ.....	Botanique
M. MOULINES.....	Chimie
M. POUCHARD.....	Chimie minérale
M. SARDOS.....	Physique
M. DUMERY.....	Mécanique
M. DRESS.....	Mathématiques
M. GARNIER.....	Biophysique
M. MENDES FRANCE.....	Mathématiques
M. LESCA.....	Mathématiques
M. ARTOLA.....	Mathématiques
M. MARTINET.....	Mathématiques
M. BOUARD.....	Biologie végétale
M. MINNAERT.....	Physique théorique
M. ABGRALL.....	Physique théorique
M. BOISSEAU.....	Biologie générale
M. NASLAIN.....	Chimie minérale
M. ONILLON.....	Chimie minérale
M. HOGBE.....	Mathématiques
M. DAMEY.....	Mathématiques

Conseiller Administratif :

M. LLORENS.

A Monsieur le Professeur Paul HAGENMULLER,

Hommage de ma profonde
et respectueuse reconnaissance.

A Monsieur Michel POUCHARD

Témoignage de ma sincère amitié.

A la mémoire de mon père

A ma mère,

A ma famille,

A tous ceux qui me sont chers,

Témoignage de ma profonde affection.

SUR QUELQUES NOUVEAUX SILICIURES ET GERMANIURES ALCALINS

=====

A STRUCTURE CLATHRATE : ETUDE CRISTALLOCHIMIQUE ET PHYSIQUE.

=====

Ce travail a été effectué au Service de Chimie Minérale Structurale associé au C.N.R.S., sous la direction de M. le Professeur HAGENMULLER.

Nous exprimons notre profonde gratitude à notre Maître pour l'accueil qu'il nous a réservé, les conseils qu'il nous a prodigués et l'intérêt soutenu qu'il a porté à notre travail.

Monsieur le Professeur CALAS, Doyen Honoraire de la Faculté des Sciences de BORDEAUX, a bien voulu nous faire l'honneur de présider notre jury de Thèse. Nous le prions de bien vouloir agréer l'expression de notre respectueuse reconnaissance.

Monsieur le Professeur MICHEL, Directeur du Centre d'Etudes de Chimie Métallurgique du C.N.R.S., a accepté de venir juger notre travail. Qu'il nous soit permis de lui adresser nos plus vifs remerciements.

Monsieur le Professeur POUCHARD a dirigé nos recherches et nous a toujours entouré d'une amicale sollicitude. Nous lui exprimons ici toute notre reconnaissance.

Nous tenons à remercier bien sincèrement le Dr. J.S. KASPER, du Research and Development Center de la General Electric, pour l'intérêt soutenu qu'il a porté à ce travail, particulièrement lors de l'étude structurale.

Nous remercions MM. CASALOT et GALY pour l'aide qu'il nous ont apportée lors des études physiques et structurales.

Nous exprimons notre vive reconnaissance à tous nos camarades du laboratoire, chercheurs, techniciens et mécaniciens, qui nous ont apporté leur concours précieux et amical au cours de la réalisation de ce travail.

Nous remercions enfin Monsieur le Directeur Général du Centre National de la Recherche Scientifique pour l'aide matérielle dont il nous a fait bénéficier, qui nous a permis de mener à bien nos recherches.

S O M M A I R E

INTRODUCTION - TRAVAUX ANTERIEURS

Chapitre 1 - PREPARATION DES SILICIURES ET GERMANIURES ALCALINS DE TYPES
MeSi et MeGe (Me = Na, K, Rb, Cs)

I - 1) APPAREILLAGES UTILISES

I - 1.1 - BOITE SECHE SOUS ARGON

I - 1.2 - ENCEINTES REACTIONNELLES

I - 1.3.- FOUR A SYNTHESSES

I - 2) PRODUITS DE DEPART

I - 2.1 - LE SILICIUM ET LE GERMANIUM

I - 2.2 - LES METAUX ALCALINS

I - 3) MODE OPERATOIRE

I - 4) LES PRODUITS OBTENUS

I - 4.1 - MORPHOLOGIE

I - 4.2 - IDENTIFICATION DES MATERIAUX FORMES

I - 4.3 - STRUCTURE DES SILICIURES ET GERMANIURES ALCALINS
DE TYPE MeSi ou MeGe

I - 4.4 - PROPRIETES CHIMIQUES

Chapitre II - ETUDE DE LA DEGRADATION THERMIQUE DES SILICIURES ET
GERMANIURES ALCALINS DE TYPE MeSi ou MeGe (Me = Na, K, Rb, Cs).
MISE EN EVIDENCE DE PHASES INTERMEDIAIRES.

II - 1) METHODES GENERALES

II - 1.1 - PYROLYSE SOUS VIDE

II - 1.2 - PYROLYSE SOUS ARGON

II - 1.3 - REMARQUES CONCERNANT L'EMPLOI DE CES DEUX
METHODES

II - 2) DEGRADATION THERMIQUE DES SILICIURES ALCALINS

II - 2.1. DEGRADATION THERMIQUE DE NaSi

II - 2.1.1 - Pyrolyse sous argon

II - 2.1.2 - Pyrolyse sous vide

II - 2.2 - DEGRADATION THERMIQUE DE KSi

II - 2.2.1 - Pyrolyse sous argon

II - 2.2.2 - Pyrolyse sous vide

II - 2.3 - DEGRADATION THERMIQUE DE RbSi

II - 2.4 - DEGRADATION THERMIQUE DE CsSi

II - 3) DEGRADATION THERMIQUE DES GERMANIURES ALCALINS

II - 3.1 - DEGRADATION THERMIQUE DE NaGe

II - 3.2 - DEGRADATION THERMIQUE DE KGe

II - 3.3 - DEGRADATION THERMIQUE DE RbGe

II - 3.4 - DEGRADATION THERMIQUE DE CsGe

Chapitre III - ETUDE CHIMIQUE, ANALYTIQUE ET RADIOCRISTALLOGRAPHIQUE
DES PHASES OBTENUES. IDENTIFICATION STRUCTURALE DES PHASES A
ET B.

III - 1) ASPECT DES PRODUITS OBTENUS

III - 2) PROPRIETES CHIMIQUES

III - 3) ETUDE ANALYTIQUE

III - 3.1 - PURIFICATION CHIMIQUE

III - 3.2 - DOSAGE CHIMIQUE

III - 4) DEGRADATION THERMIQUE. DOSAGE PONDERAL

III - 4.1 - STABILITE THERMIQUE

III - 4.2 - DOSAGE PONDERAL

III - 4.3 - DEGRADATION THERMIQUE MENAGEE

III - 5) ETUDE RADIOCRISTALLOGRAPHIQUE

III - 5.1.- INDEXATION DES SPECTRES OBTENUS

III - 5.2 - IDENTIFICATION STRUCTURALE DES PHASES OBTENUES

III - 6) DENSITES CALCULEES ET MESUREES DES PHASES ETUDIEES

Chapitre IV - STRUCTURES DES SILICIURES ET GERMANIURES ALCALINS DE
TYPE CLATHRATE : ETUDE DE QUELQUES CAS PARTICULIERS.

IV - 1) DESCRIPTION GENERALE DES PHASES DE TYPE $\text{Me}_x\text{Si}_{46}$ (ou $\text{Me}_x\text{Ge}_{46}$)

IV - 2) DESCRIPTION GENERALE DES PHASES DE TYPE $\text{Me}_x\text{Si}_{136}$ (ou $\text{Me}_x\text{Ge}_{136}$)

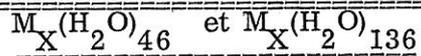
IV - 3) ETUDE STRUCTURALE DE QUELQUES PHASES PARTICULIERES

IV - 3.1 - CAS DES PHASES DE TYPE $\text{Me}_x\text{Si}_{46}$ ou $\text{Me}_x\text{Ge}_{46}$

IV - 3.2 - CAS DES PHASES DE TYPE $\text{Me}_x\text{Si}_{136}$ ou $\text{Me}_x\text{Ge}_{136}$

Chapitre V - INTERPRETATION CRISTALLOCHIMIQUE DES RESULTATS EXPERI-
MENTAUX OBTENUS.

V - 1) PROPRIETES PARTICULIERES DES CLATHRATES DE TYPES



V - 2) INTERPRETATION DES RESULTATS EXPERIMENTAUX

V - 2.1 - CAS DES SILICIURES

V - 2.2 - CAS DES GERMANIURES

Chapitre VI - LES RESEAUX DE TYPE CLATHRATE DANS LE CADRE DES
STRUCTURES A MOTIFS TETRAEDRIQUES.

VI - 1) LE TETRAEDRE, UNITE DE BASE DES STRUCTURES DES
COMPOSES A MOTIFS TETRAEDRIQUES

VI - 2.1 - LA VARIETE DIAMANT

VI - 2.2 - LA VARIETE "LONSDALEITE"

VI - 3) L'ORIENTATION DES TETRAEDRES DANS LES DIVERSES
VARIETES ALLOTROPIQUES DES COMPOSES A MOTIFS TETRAEDRIQUES

VI - 3.1 - LES DIVERSES ORIENTATIONS POSSIBLES DE DEUX
TETRAEDRES CONSECUTIFS

VI - 3.2 - ORIENTATION DE TETRAEDRES DANS UNE CHAINE

VI - 3.3 - FORMATION DES VARIETES ALLOTROPIQUES PAR
EVOLUTION DES ARRANGEMENTS TETRAEDRIQUES

Cas de la variété diamant

Cas de la variété "Lonsdaleite"

Cas des structures de type clathrate

VI - 4) COMPARAISON ENTRE LES VARIETES CLATHRATE, DIAMANT
ET LONSDALEITE DES COMPOSES A MOTIFS TETRAEDRIQUES

Chapitre VII - PROPRIETES PHYSIQUES DES SILICIURES ET GERMANIURES ALCALINS
DE TYPE CLATHRATE.

VII - 1) METHODES EXPERIMENTALES

VII - 1.1 - CONDUCTIVITE ELECTRIQUE

VII - 1.2 - POUVOIR THERMOELECTRIQUE

VII - 1.3 - SUSCEPTIBILITE MAGNETIQUE

VII - 2) RESULTATS EXPERIMENTAUX

VII - 2.1 - CONDUCTIVITE ELECTRIQUE

VII - 2.2 - POUVOIR THERMOELECTRIQUE

VII - 2.3 - SUSCEPTIBILITE MAGNETIQUE

VII - 3) INTERPRETATION DES RESULTATS

VII - 3.1 - CONDUCTIVITE DU SILICIUM

Conductivité intrinsèque

Conductivité extrinsèque

VII - 3.2 - CONDUCTIVITE ELECTRIQUE DES METAUX ALCALINS

VII - 3.3 - CONDUCTIVITE ET POUVOIR THERMOELECTRIQUE

DES PHASES $\text{Me}_X\text{Si}_{46}$ et $\text{Me}_X\text{Si}_{136}$ (Me = Na, K)

Conductivité à basse température

Conductivité à haute température

VII - 3.4 - SUSCEPTIBILITE MAGNETIQUE DES PHASES $\text{Me}_X\text{Si}_{46}$ et $\text{Me}_X\text{Si}_{136}$ (Me = Na, K)

VII - 3.5 - PROPRIETES ELECTRIQUES DE LA PHASE K_8Ge_{46}

VII - 3.6 - CONCLUSIONS

CONCLUSIONS GENERALES

INTRODUCTION - TRAVAUX ANTERIEURS
=====

Les premiers travaux relatifs aux combinaisons des métaux alcalins avec le silicium ou le germanium datent du milieu du siècle dernier. SAINTE-CLAIRE DEVILLE (1857) (1), WINKLER (1864) (2) puis VIGOUROUX (1896) (3) (4), qui entreprirent les premières recherches dans cette voie ne décelèrent en fait aucune réaction entre le silicium et le sodium.

MOISSAN (1902) (5) (6), après avoir réalisé la synthèse d'un siliciure de lithium auquel il attribua la formule Li_6Si_2 , montra que le silicium réagissait sous vide avec le sodium ou le potassium pour former de petites quantités de siliciures difficiles à séparer des produits de départ, et qu'il ne put identifier.

Les premiers essais concernant les germaniures alcalins donnèrent en revanche des résultats beaucoup plus concluants. En 1930 DENNIS et SKOW (7) après avoir porté à 1000° C un mélange équimoléculaire de germanium et de sodium dans un creuset de fer isolèrent un germaniure de sodium correspondant à la formule NaGe . Selon ZINTL et KAISER (8) ainsi que JOHNSON et WEATLEY (9), ce germaniure serait légèrement soluble dans l'ammoniac liquide.

NOVOTNY et SCHEIL (1943) (10) annoncèrent l'obtention d'un siliciure de sodium de formule NaSi_2 lors de la réduction de la silice par le sodium métallique.

C'est à HOHMANN (1948) (11) cependant que revient le mérite d'avoir entrepris une première étude des systèmes silicium - métaux alcalins et germanium - métaux alcalins, travail difficile et délicat compte tenu des moyens dont disposait l'auteur et de la réactivité des produits formés. En opérant dans des bombes d'acier, sous atmosphère d'argon, HOHMANN réussit à faire la synthèse d'une série de siliciures et de germaniures alcalins de formules générales MeSi et MeGe ($\text{Me} = \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}$ et Cs).

Ces siliciures et germaniures étaient caractérisés par une très grande réactivité chimique, leur hydrolyse donnant lieu à des réactions violentes par libération de silanes et de germanes.

Ces composés s'avéraient thermiquement peu stables, mais leur pyrolyse ménagée conduisait à la formation de phases intermédiaires pauvres en élément alcalin auxquelles HOHMANN attribuait les formules MeSi_8 et MeGe_4 . Seuls apparemment le

siliciure de sodium NaSi et le germaniure de sodium NaGe se décomposaient directement en leurs éléments sans formation de composés intermédiaires.

Ces travaux furent repris quelques années plus tard par SCHÄFER et KLEMM (1961) (12), (13) qui attribuèrent aux phases obtenues par dégradation thermique des siliciures et germaniures alcalins les formules KSi_6 , RbSi_6 , CsSi_8 , KGe_4 , RbGe_4 et CsGe_4 . Selon ces auteurs ces diverses phases étaient caractérisées par des spectres de poudre voisins, les raies observées s'indexaient approximativement dans le système cubique avec un paramètre proche de 13,4 Å dans le cas des siliciures et de 14 Å dans celui des germaniures. Pas plus que HOHMANN ces auteurs n'ont mis en évidence de phase pauvre en sodium.

La diversité des résultats obtenus pour les composés du silicium et du germanium malgré les similitudes que présentaient les phases MeSi et MeGe, la variété de comportement des composés MeSi ainsi que les contradictions entre les données de HOHMANN d'un part et celles de SCHÄFER et KLEMM d'autre part nous ont incité à reprendre ces travaux. Il paraissait logique de recourir à la thermolyse des siliciures MeSi et des germaniures MeGe dont l'existence, la composition et les structures étaient parfaitement déterminées.

L'expérience acquise au laboratoire pour la manipulation des métaux alcalins, notamment lors de la synthèse de borures inédits (14), (15), (16) nous permettait d'espérer des résultats satisfaisants grâce à l'utilisation de produits très purs dans des conditions excluant pratiquement toute contamination.

Nous avons volontairement renoncé à l'étude des systèmes silicium - lithium et germanium - lithium. Dans ces derniers, le comportement du lithium se rapproche beaucoup plus de celui des éléments alcalino-terreux que de celui de ses homologues alcalins, ne serait-ce qu'à cause de sa faible volatilité (17), (18), (19), (20).

CHAPITRE I

PREPARATION DES SILICIURES ET GERMANIURES ALCALINS DE TYPES

Me Si et Me Ge (Me = Na, K, Rb, Cs)

Les siliciures alcalins NaSi, KSi, RbSi et CsSi ainsi que les germaniures alcalins NaGe, KGe, RbGe et CsGe ont été préparés par synthèse directe en bombe métallique selon une méthode qui dérive de celle de HOHMANN.

I - 1) - APPAREILLAGES UTILISES

I - 1.1 - BOITE SECHE SOUS ARGON

Les métaux alcalins et les échantillons de siliciures et de germaniures obtenus sont très réactifs vis à vis de la vapeur d'eau atmosphérique ; nous avons donc effectué toutes nos manipulations à l'intérieur d'une boîte à gants de haute étanchéité, de marque "SEAVOM", sous atmosphère d'argon soigneusement desséchée. Ce dispositif, d'un emploi très commode, permet de limiter dans toute la mesure du possible l'action de l'oxygène et de la vapeur d'eau atmosphérique.

I - 1.2 - ENCEINTES REACTIONNELLES

Nous avons effectué nos synthèses à l'intérieur de tubes scellés métalliques ou de bombes démontables.

La figure I 1 représente les deux types de réacteurs utilisés, l'un et l'autre fabriqués au laboratoire. Le type A est constitué par un corps de bombe en acier doux dont la fermeture est assurée par un bouchon qu'on enfonce à la presse hydraulique avant la soudure qui est réalisée au chalumeau oxyacétylénique. Ce dispositif très simple permet d'atteindre des températures relativement élevées (1000° C) sans risque de fuites. Le type B est une bombe démontable à fermeture rapide, en acier inoxydable 18 / 8. La fermeture est assurée par un joint sphérique maintenu en contact avec une surface conique par l'intermédiaire d'un bouchon fileté comportant trois vis de serrage. Ce réacteur dont la mise en œuvre est plus rapide que le précédent, puisqu'il n'exige pas de soudure, ne peut être utilisé à température supérieure à 800° C, les déformations susceptibles de se produire au-delà risquant d'empêcher l'ouverture de la bombe après réaction.

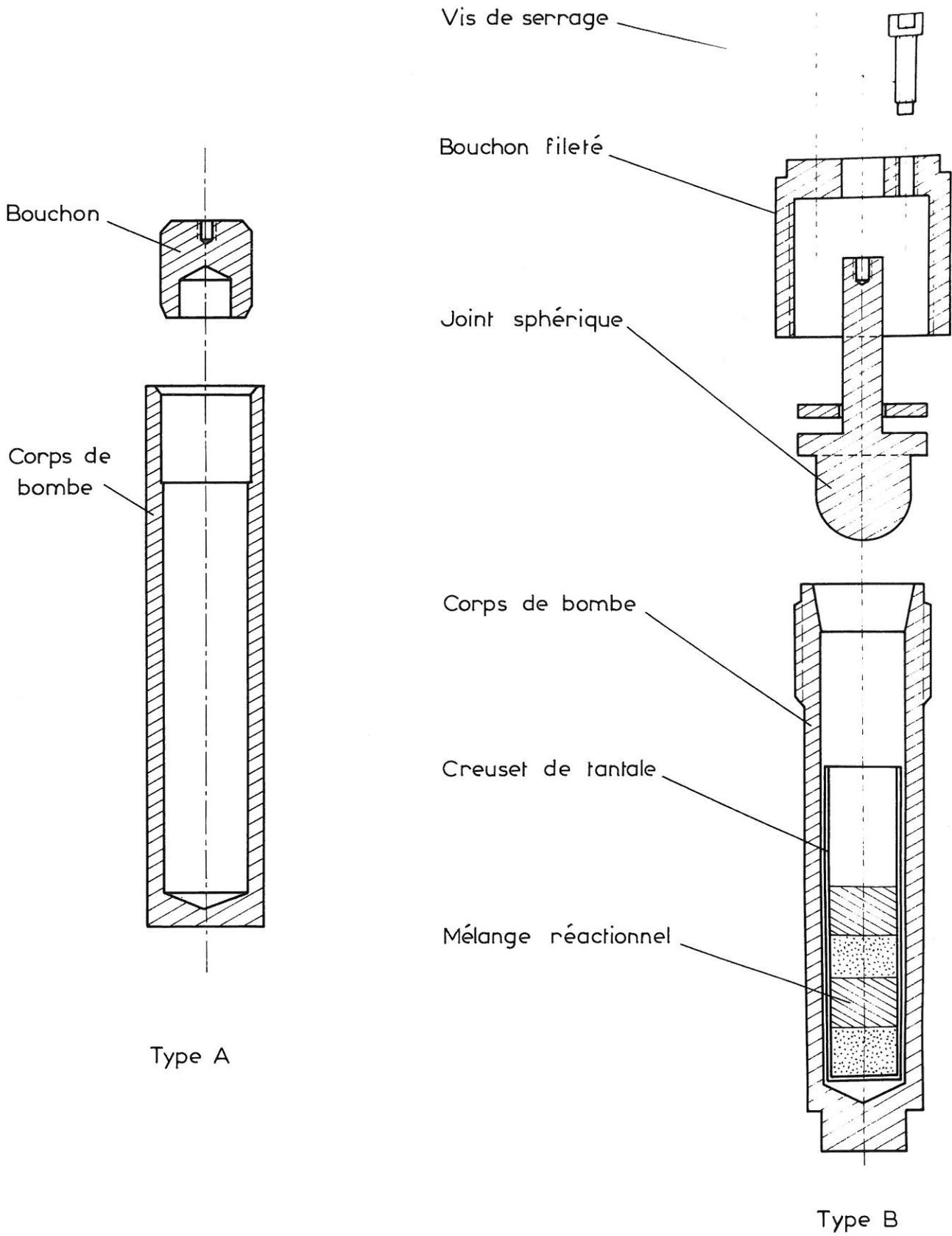


Fig. I 1 — Types de réacteurs

Un creuset intermédiaire protège dans les deux dispositifs les parois du réacteur contre la corrosion par le silicium ou le germanium. Nous avons utilisé un creuset de tantale, ce matériau s'étant révélé sans action avec les mélanges réactionnels au-dessous de 1000° C.

I - 1.3 - FOUR A SYNTHESSES

Les synthèses des siliciures et germaniures alcalins s'effectuent dans un four électrique vertical représenté sur la figure I 2. Pour éviter l'oxydation du réacteur on introduit une atmosphère d'argon dans le tube-laboratoire.

I - 2) - PRODUITS DE DEPART

I - 2.1 - LE SILICIUM ET LE GERMANIUM

Le silicium que nous avons utilisé couramment titre 99,9 %. Il contient quelques impuretés métalliques, particulièrement du fer, qui pouvaient être gênantes pour les études physiques que nous projetions. C'est pourquoi nous avons été amenés, lorsque nous préparions les produits destinés à ces mesures, à utiliser un matériau nettement plus pur : Si à 99,999 % de pureté (SCHUCHARDT) ou même à 99,999999 % (α INORGANICS).

Le germanium employé est de qualité semi-conductrice. Son titre est de 99,999 % (SCHUCHARDT ou COFRAMET).

I - 2.2 - LES METAUX ALCALINS

Le sodium provient de pains de sodium commercial livrés sous une couche protectrice d'huile minérale. Les quantités voulues sont prélevées par découpage au scalpel d'un morceau de sodium à l'intérieur de la boîte sèche. A condition d'opérer rapidement, cette méthode permet d'obtenir un sodium exempt d'oxyde ou d'hydroxyde.

Le potassium est obtenu par distillation du potassium commercial sous vide secondaire.

Le rubidium et le césium sont préparés par réduction des chlorures correspondants par le calcium métallique selon la méthode mise au point par HACKSPILL (21), (22). Cette préparation est suivie d'une purification par distillation sous vide secondaire.

Le potassium, le rubidium et le césium métalliques sont conservés sous vide à l'intérieur de petites ampoules de verre scellées.

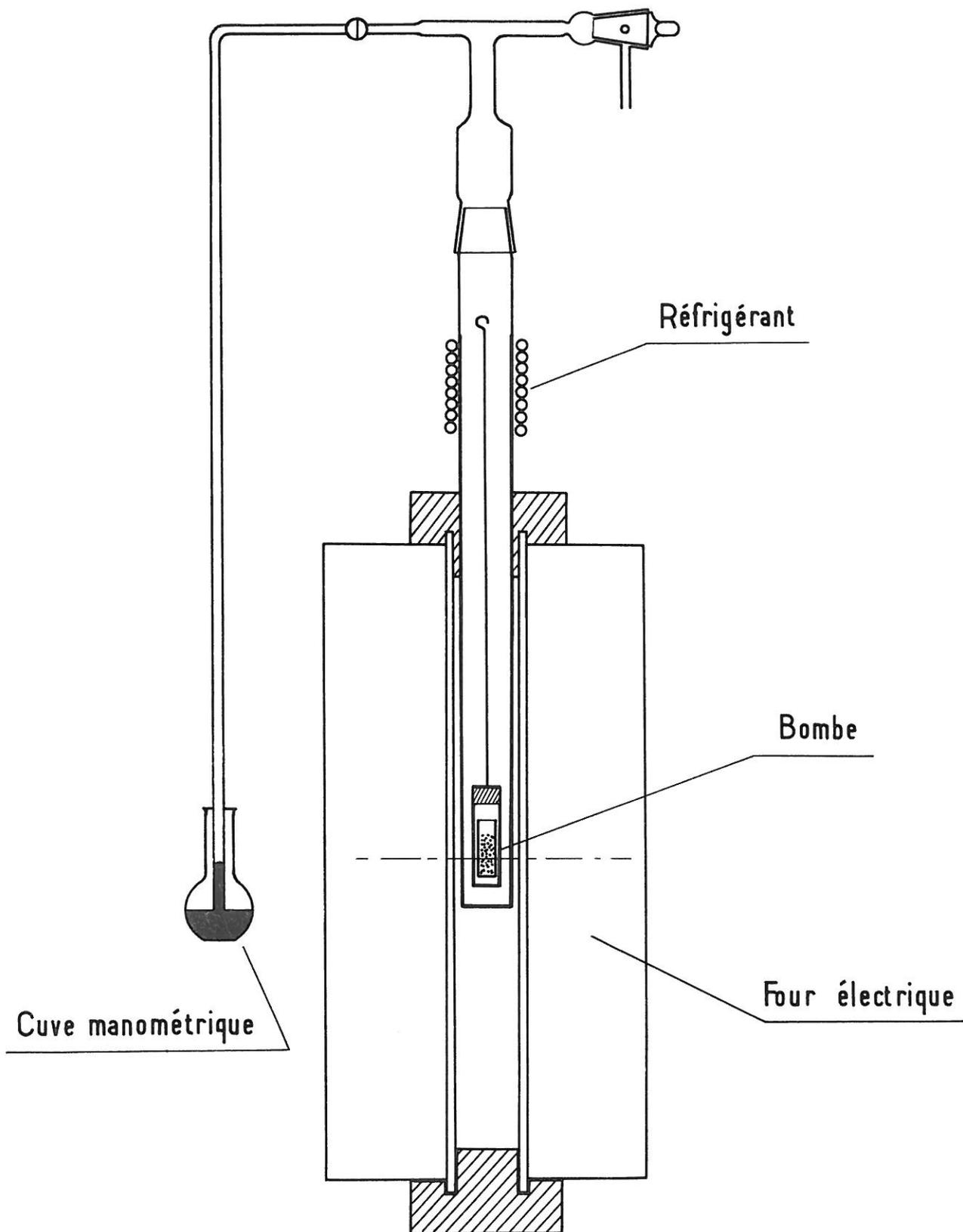


Fig. I 2- Four à synthèses

I - 3) - MODE OPERATOIRE

Des quantités connues de silicium ou de germanium (de 3 à 5 g) finement pulvérisées et de métal alcalin en excès sont disposées en couches successives dans le creuset de tantale. Ce dernier est placé à l'intérieur d'une bombe qui est immédiatement fermée.

L'ensemble est porté à la température de réaction dans le four que nous avons décrit. L'expérience a montré qu'une durée de chauffe de 24 heures est suffisante dans tous les cas pour obtenir une réaction complète à 700° C.

Après refroidissement la bombe est récupérée et ouverte en boîte à gants, par tronçonnage ou dévissage selon le cas. Le métal alcalin en excès est éliminé par distillation sous vide secondaire à 300° C pendant 48 heures environ.

Les produits obtenus sont broyés finement dans un mortier de corindon avant d'être échantillonnés en petits tubes contenant environ 1000 à 1500 mg de siliciure ou de germaniure, qu'on scelle soigneusement. Les échantillons ainsi préparés se conservent indéfiniment.

I - 4) - LES PRODUITS OBTENUS

I - 4.1 - MORPHOLOGIE

Les siliciures et les germaniures alcalins de type MeSi ou MeGe sont obtenus sous forme de cristaux brillants de taille variable. NaSi en particulier a été préparé en longues aiguilles fines de 1 cm de long.

Une fois broyés, ces produits se présentent sous forme de poudres microcristallines de couleur variable : NaSi est gris clair, KSi gris foncé, RbSi violet foncé et CsSi rouge violacé. NaGe est gris clair ; KGe, RbGe et CsGe sont gris foncé.

I - 4.2 - IDENTIFICATION DES MATERIAUX FORMES

Les produits formés sont identifiés sur spectres de poudre (diagrammes Debye-Scherrer).

Le métal alcalin en excès s'éliminant totalement par distillation sous vide, l'absence de silicium (ou de germanium) non combiné est vérifiable sur les spectres de rayons X. Dans tous les cas la totalité des raies obtenues s'indexe à l'aide des paramètres déterminés par BUSMANN (23) et WITTE et SCHNERING (24) à la suite d'études sur monocristal. Nous n'avons donc pas jugé nécessaire d'effectuer une étude analytique plus complète des matériaux obtenus.

Les tableaux I 1, I 2, I 3, I 4, I 5, I 6, I 7 et I 8 donnent les dépouillements des spectres Debye-Scherrer des siliciures et des germaniures alcalins obtenus.

TABLEAU I 1 - Spectre Debye-Scherrer du siliciure de sodium NaSi

$d_{\text{obs.}} (\text{\AA})$	$I_{\text{obs.}}$	hkl	$d_{\text{obs.}} (\text{\AA})$	$I_{\text{obs.}}$
5,52	50	110	1,594	2
5,30	30	200	1,577	2
4,99	30	$20\bar{2}$	1,556	2
4,84	10	$00\bar{2}$	1,537	2
4,38	30	111	1,520	2
4,24	15	$11\bar{2}$	1,500	1
3,420	20	$31\bar{1}$	1,475	10
3,276	10	112 - 020	1,459	5
3,176	60	$11\bar{3}$	1,436	4
3,113	10	310	1,416	3
3,035	10	$40\bar{2}$	1,393	2
2,971	10	$31\bar{3}$	1,368	1
2,887	60	$22\bar{1}$	1,355	1
2,784	20	$220 - 20\bar{4}$	1,343	1
2,738	30	$22\bar{2}$	1,337	2
2,653	80	400 - 311	1,277	3
2,511	100	$221 - 31\bar{4}$	1,255	2
2,430	15	$004 - 00\bar{4}$	1,245	1
2,306	10	023	1,218	1
2,244	20	$51\bar{3}$	1,205	2
2,227	20	$42\bar{2}$	1,192	2
2,189	35	222	1,153	2
2,143	10	$42\bar{3}$	1,138	2
2,102	15	$514 - 31\bar{5}$	1,114	2
2,064	2	420	1,056	2
2,042	20	131	1,048	2
2,003	12	$602 - 11\bar{5}$	1,034	2
1,987	12	$42\bar{4}$	1,026	2
1,955	1	$024 - 02\bar{4}$	1,017	2
1,914	3	$33\bar{1} - 51\bar{5}$	1,005	2
1,887	8	$313 - 421$	0,9898	2
1,872	1	$12\bar{3}$	0,9660	2
1,833	4	$22\bar{5}$	0,8964	2
1,707	8	115 - $13\bar{3}$	0,8721	2
1,676	15	$02\bar{5} - 02\bar{5}$	0,8075	2
1,654	2	$714 - 62\bar{1}$	0,7918	2
1,635	2	$224 - 040$		
1,618	17	314		

TABLEAU I 2 - Spectre Debye-Scherrer du siliciure de potassium KSi

$d_{\text{obs.}} (\text{Å})$	$I_{\text{obs.}}$	hkl	$d_{\text{obs.}} (\text{Å})$	$I_{\text{obs.}}$	hkl
6,20	20	200	1,576	12	800
5,55	40	210	1,549	15	811 - 741
5,08	20	211	1,517	8	821 - 742
3,612	40	222	1,484	8	822 - 660
3,470	70	320	1,438	3	832 - 654
3,346	50	321	1,401	3	841
3,132	40	400	1,368	15	920 - 760
3,042	8	410	1,359	15	921 - 761
2,952	80	411 - 330	1,328	3	930 - 851
2,822	10	420	1,299	3	932 - 763
2,736	100	421	1,253	3	1010 - 942
2,673	20	332	1,229	3	1021 - 884
2,565	30	422	1,201	3	1031 - 952
2,511	15	430	1,166	3	1041 - 960
2,464	30	510 - 431	1,150	3	1042
2,334	70	520 - 432	1,141	3	1110 - 954
2,307	10	521	1,124	5	1120 - 1051
2,225	8	440	1,032	3	1221 - 1070
2,155	40	530 - 433	1,030	3	1152 - 1071
2,060	2	610	0,9783	5	1163 - 992
2,000	2	620	0,9266	3	1340 - 1254
1,967	8	621 - 540	0,9056	3	
1,940	8	541	0,8788	3	
1,883	2	622	0,8465	3	
1,873	20	630 - 542	0,8317	3	
1,854	20	631	0,8168	3	
1,816	5	444	0,8110	3	
1,779	8	710 - 550	0,8044	5	
1,728	20	720 - 641	0,7962	3	
1,713	20	721 - 633	0,7918	3	
1,683	15	642	0,7856	3	
1,612	15	650 - 643	0,7811	3	
1,599	8	732 - 651	0,7736	3	

TABLEAU 13 - Spectre Debye-Scherrer du siliciure de rubidium RbSi

$d_{\text{obs.}} (\text{Å})$	$I_{\text{obs.}}$	hkl	$d_{\text{obs.}} (\text{Å})$	$I_{\text{obs.}}$	hkl
6,53	2	200	1,875	3	444
5,84	1	210	1,838	3	710 - 550
5,32	2	211	1,786	5	720 - 641
3,735	60	222	1,768	10	721 - 633
3,579	70	320	1,739	8	642
3,456	60	321	1,693	3	731
3,229	30	400	1,668	5	650 - 643
3,150	5	410	1,652	5	732 - 651
3,048	90	411 - 330	1,628	5	800
2,824	100	421	1,600	15	811 - 741
2,758	15	332	1,568	5	821 - 742
2,646	15	422	1,538	8	822 - 660
2,599	5	430	1,479	3	832 - 654
2,544	15	510 - 431	1,460	5	841 - 744
2,408	20	520 - 432	1,428	2	920 - 760
2,380	3	521	1,408	8	921 - 761
2,297	3	440	1,371	5	930 - 851
2,229	20	530 - 433	1,342	5	932 - 763
2,169	3	610	1,294	5	1010 - 942
2,111	3	620	1,272	3	1021 - 854
2,031	15	621 - 540	1,245	3	1031 - 952
2,005	20	541	1,203	5	1041 - 960
1,965	2	622	1,189	3	1042
1,938	30	630 - 542	1,179	3	1110 - 954
1,914	20	631	1,165	10	1121 - 1051

TABLEAU I 4 - Spectre Debye-Scherrer du siliciure de césium CsSi

$d_{\text{obs.}} (\text{Å})$	$I_{\text{obs.}}$	hkl	$d_{\text{obs.}} (\text{Å})$	$I_{\text{obs.}}$	hkl
6,80	5	200	1,941	5	444
6,10	5	210	1,903	5	710 - 550
5,48	5	211	1,857	5	720 - 641
3,867	90	222	1,832	25	721 - 633
3,712	70	320	1,801	5	642
3,580	70	321	1,733	2	650 - 643
3,360	50	400	1,709	10	732 - 651
3,275	3	410	1,682	2	800
3,161	90	411 - 320	1,659	15	811 - 741
2,940	100	421	1,623	3	821 - 742
2,879	15	332	1,585	5	822 - 660
2,750	15	422	1,534	2	832
2,702	3	430	1,418	3	841 - 744
2,640	15	510 - 431	1,463	2	920
2,495	20	520 - 432	1,452	5	921 - 761
2,476	2	521	1,418	5	930
2,373	5	440	1,390	3	932 - 763
2,314	15	530 - 433	1,338	3	1010 - 942
2,253	5	610	1,316	3	1021 - 854
2,182	5	620	1,250	3	1022 - 666
2,106	20	621 - 540	1,244	2	1041 - 960
2,079	40	541	1,230	3	1042
2,035	2	622	1,224	3	1110 - 954
2,011	60	630 - 542	1,200	5	1121 - 1051
1,989	20	631	1,148	3	1141 - 875

TABLEAU 15 - Spectre Debye-Scherrer du germaniure de sodium NaGe

$d_{\text{obs.}} (\text{Å})$	$I_{\text{obs.}}$	hkl	$d_{\text{obs.}} (\text{Å})$	$I_{\text{obs.}}$	hkl
5,58	100	$11\bar{1}$	2,477	50	$410 - 12\bar{3}$
5,32	40	200	2,378	5	302
5,13	40	$20\bar{2}$	2,288	20	$51\bar{3}$
4,94	20	$00\bar{2}$	2,262	10	$50\bar{4}$
4,41	80	111	2,238	15	312
4,32	80	$11\bar{2}$	2,210	80	$51\bar{1}$
3,80	1	102	2,182	10	
3,41	15	$31\bar{2}$	2,163	30	
3,25	2	$11\bar{3}$	2,139	40	
3,13	2	310	2,096	6	
3,044	15	$31\bar{3}$	2,072	70	
2,897	15	121	2,033	80	
2,790	30	$41\bar{2} - 22\bar{2}$	1,934	2	
2,753	5	022	1,910	2	
2,666	60	$41\bar{3} - 400$	1,882	2	
2,627	3	$21\bar{4}$	1,862	2	
2,577	30	$32\bar{1} - 113$	1,778	2	
2,538	15	221	1,712	5	

TABLEAU I 6 - Spectre Debye-Scherrer du germaniure de potassium KGe

$d_{\text{obs.}} (\text{Å})$	$I_{\text{obs.}}$	hkl	$d_{\text{obs.}} (\text{Å})$	$I_{\text{obs.}}$	hkl
6,30	41	200	1,802	18	710 - 550
5,63	81	210	1,750	21	720 - 641
5,14	60	211	1,735	22	721 - 633
3,667	4	222	1,703	10	642
3,512	41	320	1,682	16	650 - 643
3,391	26	321	1,655	9	732 - 651
3,173	34	400	1,634	16	800
3,102	6	410	1,627	12	811 - 741
2,992	42	411 - 330	1,595	9	821 - 742
2,771	58	421	1,570	6	822 - 660
2,712	6	332	1,534	2	832 - 654
2,595	41	422	1,506	2	841 - 744
2,561	6	430	1,386	15	920 - 760
2,493	40	510 - 431	1,376	15	921 - 761
2,363	100	520 - 432	1,347	2	930 - 851
2,321	16	521	1,314	2	932 - 763
2,252	2	440	1,271	2	1010 - 942
2,180	38	530 - 433	1,244	2	1021 - 854
2,091	12	610	1,230	2	1022 - 666
2,064	8	620	1,219	2	1031 - 952
1,919	13	622	1,182	2	1041 - 960
1,898	14	630 - 542	1,168	2	1042
1,877	14	631	1,157	2	1110 - 954
1,839	10	444			

TABLEAU 17 - Spectre Debye-Scherrer du germaniure de rubidium RbGe

$d_{\text{obs.}} (\text{Å})$	$I_{\text{obs.}}$	hkl	$d_{\text{obs.}} (\text{Å})$	$I_{\text{obs.}}$	hkl
6,53	20	200	1,859	10	710 - 550
5,90	40	210	1,802	30	721 - 633
5,38	15	211	1,756	10	642
3,806	5	222	1,680	10	650 - 643
3,644	60	320	1,643	10	800
3,510	50	321	1,619	10	811 - 741
3,287	40	400	1,586	5	821 - 742
3,195	3	410	1,551	5	822 - 660
3,105	80	411 - 330	1,501	3	832 - 654
2,873	100	421	1,464	3	841 - 744
2,788	3	332	1,425	30	921 - 761
2,688	30	422	1,392	3	930 - 851
2,577	30	510 - 431	1,357	3	932 - 763
2,446	80	520 - 432	1,313	3	1010 - 942
2,412	3	521	1,284	3	1021 - 854
2,326	3	440	1,260	3	1031 - 952
2,257	50	530 - 433	1,222	3	1041 - 960
2,042	10	541	1,202	3	1042
1,959	20	630 - 542	1,177	9	1121 - 1051

TABLEAU I 8 - Spectre Debye-Scherrer du germaniure de césium CsGe

$d_{\text{obs.}}^{\circ}$ (Å)	I _{obs.}	hkl	$d_{\text{obs.}}^{\circ}$ (Å)	I _{obs.}	hkl
3,905	20	222	1,740	8	650 - 643
3,751	30	320	1,726	5	732 - 651
3,601	30	321	1,697	10	800
3,377	20	400	1,674	20	811 - 741
3,279	5	410	1,665	5	733
3,173	80	411 - 330	1,602	8	822 - 660
2,993	100	421	1,476	8	830 - 661
2,882	8	332	1,469	8	920 - 760
2,761	15	422	1,433	7	930 - 851
2,710	3	430	1,403	5	932 - 763
2,653	15	510 - 431	1,332	4	1020 - 862
2,514	40	520 - 432	1,297	3	1031 - 952
2,320	30	530 - 433	1,264	2	1040 - 864
2,117	5	621 - 540	1,243	5	1042
2,092	10	541	1,232	2	1110 - 954
2,023	20	630 - 542	1,218	2	1020 - 1050
2,004	15	631	1,213	2	1021 - 1051
1,921	5	710 - 550	1,160	5	1141 - 875
1,864	8	720 - 641	1,149	3	1062
1,846	15	721 - 633	1,127	5	1211 - 1150
1,813	10	642	1,112	4	1152 - 1071

I - 4.3 - STRUCTURE DES SILICIURES ET GERMANIURES ALCALINS DE TYPE MeSi ou MeGe

Les structures des siliciures et des germaniures alcalins de type MeSi ou MeGe ont été déterminées par WITTE et SCHNERING (NaSi et NaGe) et par BUSMANN (KSi, RbSi, CsSi, KGe, RbGe, CsGe).

Dans le tableau I 9, nous avons rassemblé les données radiocristallographiques relatives à ces phases.

NaSi et NaGe cristallisent dans le système monoclinique, mais ne sont pas isotopes. Tous les autres siliciures ou germaniures cristallisent en revanche dans le système cubique et présentent des structures identiques.

Les figures I 3, I 4 et I 5 représentent les structures des trois types de phases observées.

D'une façon générale, ces structures de type ionique sont caractérisées par la présence de tétraèdres isolés de silicium ou de germanium de formules Si_4^{4-} et Ge_4^{4-} , régulièrement disposés dans la maille élémentaire. Ces tétraèdres sont entourés par des ions alcalins qui assurent la neutralité électrique.

La différence existant entre les structures de siliciures et germaniures des métaux alcalins lourds (K, Rb et Cs) et celles du siliciure de sodium NaSi et du germaniure de sodium NaGe s'expliquerait selon HEWAIDY, BUSMANN et KLEMM (25) par des considérations de rayons ioniques. Si le rapport $R = r_{\text{Me}^+} / r_{\text{Si}_4^{4-}}$ ou $r_{\text{Me}^+} / r_{\text{Ge}_4^{4-}}$ est compris entre les valeurs 0,61 et 0,77, on doit obtenir une structure de type KGe. Si ce rapport est inférieur à 0,61, il se forme des phases de type structural différent. C'est le cas de NaSi et NaGe, pour lesquels le rapport R est égal à 0,46 et 0,45 respectivement.

I - 4.4 - PROPRIETES CHIMIQUES DES SILICIURES ET GERMANIURES ALCALINS DE TYPE MeSi ou Me Ge

L'existence d'entités anioniques isolées confère à ces phases une très grande réactivité chimique vis-à-vis des composés à hydrogène mobile. Ils doivent donc être manipulés à l'abri de l'humidité atmosphérique.

Les siliciures de potassium, de rubidium et de césium réagissent avec la vapeur d'eau en formant des silanes gazeux qui brûlent à l'air d'une manière violente. Le siliciure de sodium NaSi est nettement moins réactif toutefois que ses homologues.

L'hydrolyse des germaniures alcalins est un peu moins vive que celle des siliciures. Elle s'accompagne de la formation d'un hydrure polymérisé $(\text{GeH})_n$, de couleur brune, amorphe aux rayons X.

TABLEAU I 9 - Données radiocristallographiques
 relatives aux siliciures et germaniures alcalins de type MeSi ou MeGe
 (d'après WITTE et SCHNERING (*) et BUSMANN (**))

NaSi [*]	Système : monoclinique Paramètres : $a = 12,19 \text{ \AA}$, $b = 6,55 \text{ \AA}$, $c = 11,78 \text{ \AA}$, $\beta = 119^\circ 0$ Groupe spatial : C 2/c (C_{2h}^6) Densité calculée : $d_{\text{calc.}} = 1,76$ Densité observée : $d_{\text{obs.}} = 1,77$ Nombre de motifs par maille : Z = 16
NaGe [*]	Système : monoclinique Paramètres : $a = 12,33 \text{ \AA}$, $b = 6,70 \text{ \AA}$, $c = 11,42 \text{ \AA}$, $\beta = 119^\circ 9$ Groupe spatial : P 2 ₁ /c (C_{2h}^5) Densité calculée : $d_{\text{calc.}} = 3,14$ Densité observée : $d_{\text{obs.}} = 3,09$ Nombre de motifs par maille : Z = 16
KSi ^{**}	Système : cubique Paramètre : $a = 12,62 \text{ \AA}$ Groupe spatial : P $\bar{4} 3 n$ (T_d^4) Densité calculée : $d_{\text{calc.}} = 1,78$ Densité observée : $d_{\text{obs.}} = 1,76$ Nombre de motifs par maille : Z = 32
KGe ^{**}	Système : cubique Paramètre : $a = 12,78 \text{ \AA}$ Groupe spatial : P $\bar{4} 3 n$ (T_d^4) Densité calculée : $d_{\text{calc.}} = 2,85$ Densité observée : $d_{\text{obs.}} = 2,78$ Nombre de motifs par maille : Z = 32
RbSi ^{**}	Système : cubique Paramètre : $a = 13,04 \text{ \AA}$ Groupe spatial : P $\bar{4} 3 n$ (T_d^4) Densité calculée : $d_{\text{calc.}} = 2,72$ Densité observée : $d_{\text{obs.}} = 2,73$ Nombre de motifs par maille : Z = 32

RbGe**	Système : cubique \circ Paramètre : $a = 13,19 \text{ \AA}$ Groupe spatial : $P \bar{4} 3 n$ (T_d^4) Densité calculée : $d = 3,66$ Densité observée : $d_{\text{calc.}}^{\text{obs.}} = 3,63$ Nombre de motifs par maille : $Z = 32$
CsSi**	Système : cubique \circ Paramètre : $a = 13,50 \text{ \AA}$ Groupe spatial : $P \bar{4} 3 n$ (T_d^4) Densité calculée : $d = 3,48$ Densité observée : $d_{\text{calc.}}^{\text{obs.}} = 3,48$ Nombre de motifs par maille : $Z = 32$
CsGe**	Système : cubique \circ Paramètre : $a = 13,67 \text{ \AA}$ Groupe spatial : $P \bar{4} 3 n$ (T_d^4) Densité calculée : $d = 4,28$ Densité observée : $d_{\text{calc.}}^{\text{obs.}} = 4,28$ Nombre de motifs par maille : $Z = 32$

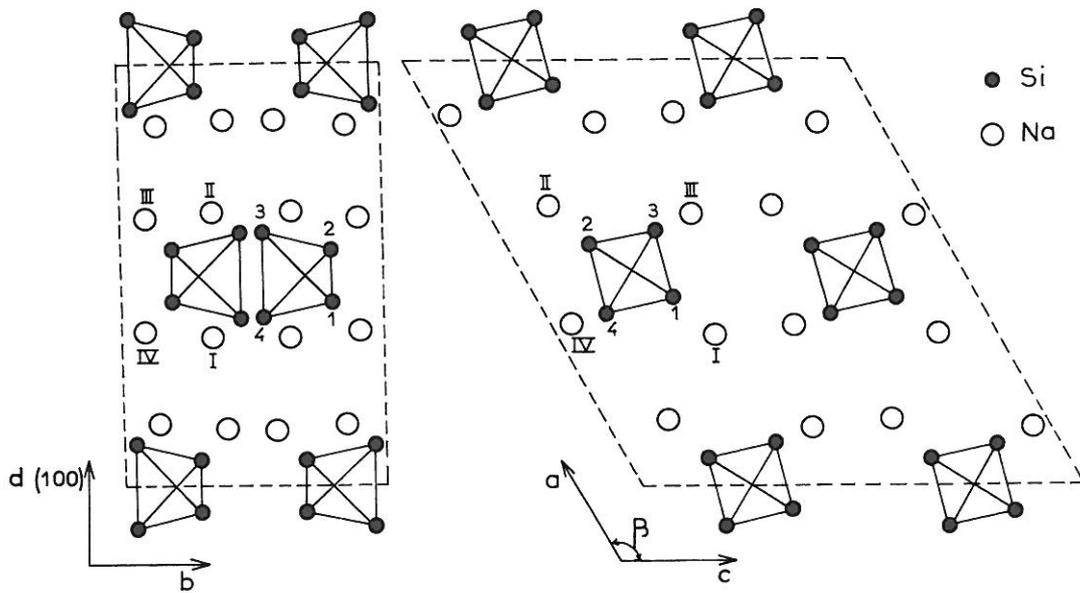


Fig. I 3 — Projection de la structure de NaSi sur les plans (100) et (010) (d'après Witte et Schnering)

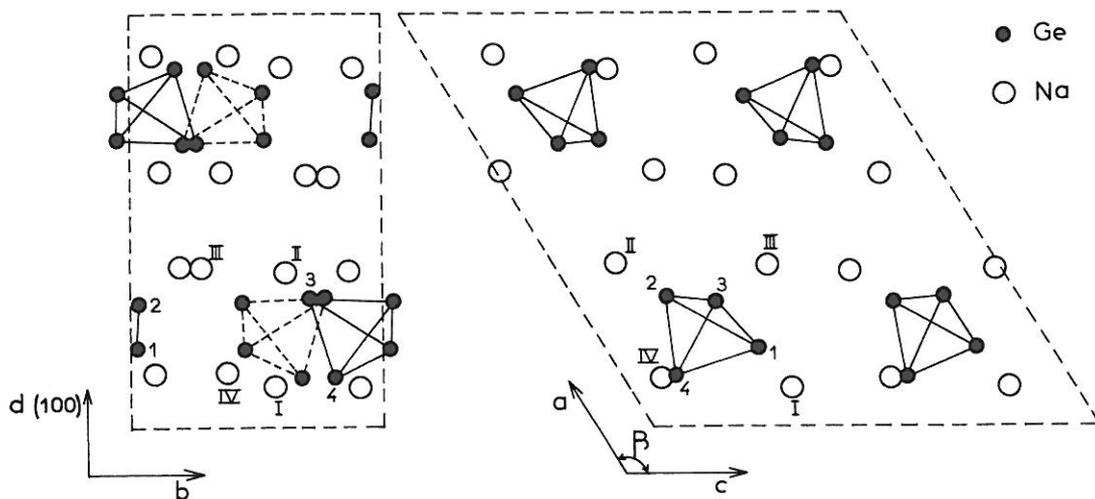


Fig. I 4 — Projection de la structure de NaGe sur les plans (100) et (010) (d'après Witte et Schnering)

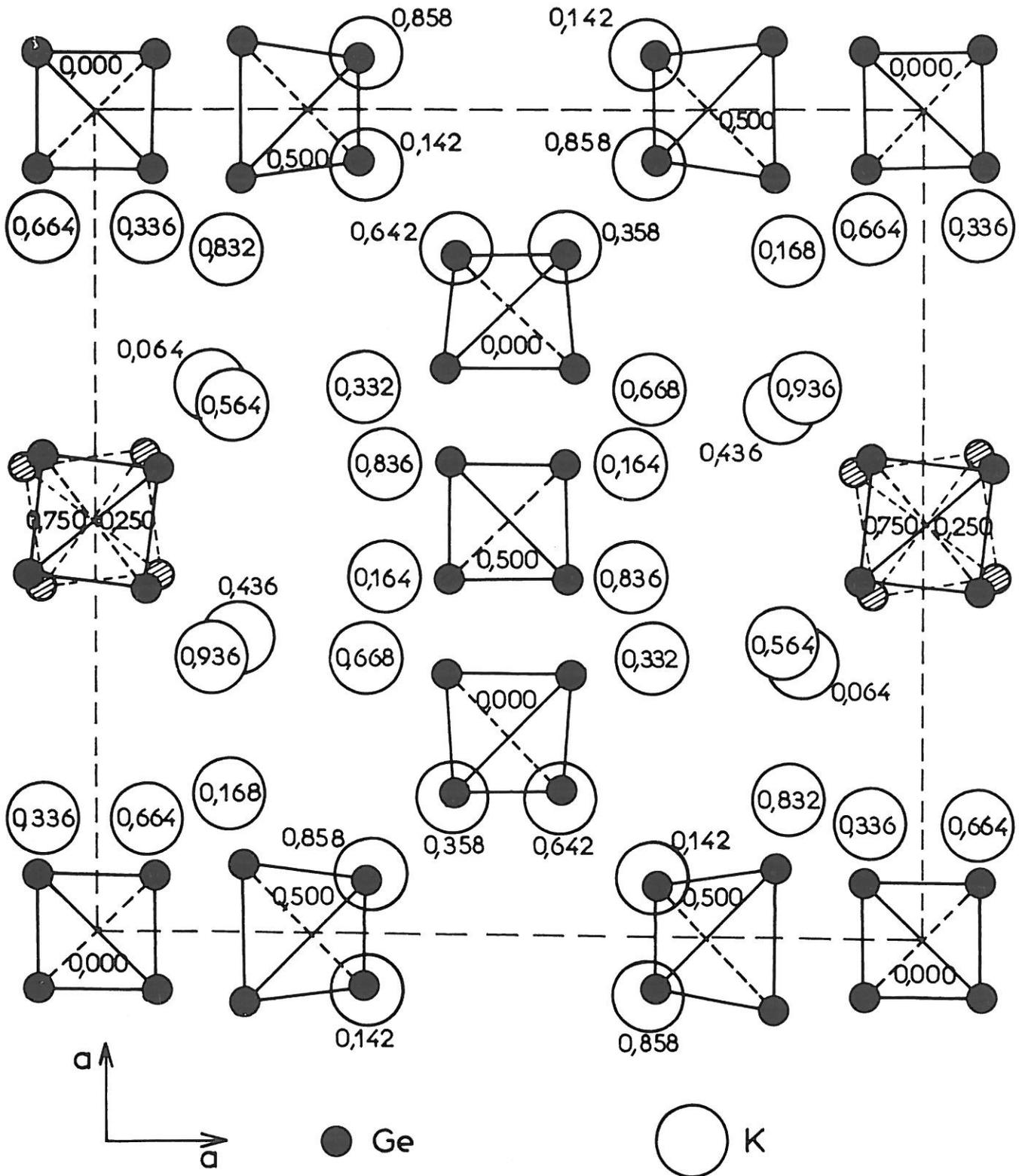


Fig. I 5 — Projection de la structure de KGe sur le plan 100 (d'après BUSMANN)

CHAPITRE II

ETUDE DE LA DEGRADATION THERMIQUE DES SILICIURES ET
GERMANIURES ALCALINS DE TYPE MeSi ou MeGe (Me = Na, K, Rb, Cs).
MISE EN EVIDENCE DE PHASES INTERMEDIAIRES.

II - 1) - METHODES GENERALES UTILISEES

Nous procédons par pyrolyses isothermes.

Les échantillons (1 à 1,5 g) sont chauffés à une température que nous maintenons constante pendant toute la durée de la pyrolyse. La réaction qui s'effectue avec libération de métal alcalin peut être suivie visuellement en observant le dépôt qui se forme sur les parois du tube - laboratoire.

La nature des produits de pyrolyse obtenus est déterminée par analyse radiocristallographique.

Nous avons mis au point deux méthodes de dégradation thermique ; l'une est effectuée sous vide poussé, l'autre sous courant d'argon sec.

II - 1.1 - PYROLYSE SOUS VIDE

L'appareillage que nous avons utilisé est représenté à la figure II 1.

Il est essentiellement constitué par un tube - laboratoire en verre pyrex, ce matériau s'étant avéré utilisable dans tout le domaine de température étudié qui est compris entre 300 et 550° C.

Ce tube - laboratoire est fermé à une extrémité par un rodage conique qui permet l'introduction de l'échantillon. Il comporte une tubulure latérale qui est en communication avec un dispositif de pompage à vide secondaire muni d'une vanne - papillon permettant l'amorçage rapide d'un vide poussé (10^{-5} torr). L'autre extrémité du tube - laboratoire est placée à l'intérieur d'un four électrique horizontal dont la température est réglée automatiquement avec une précision de $\pm 5^\circ$ C.

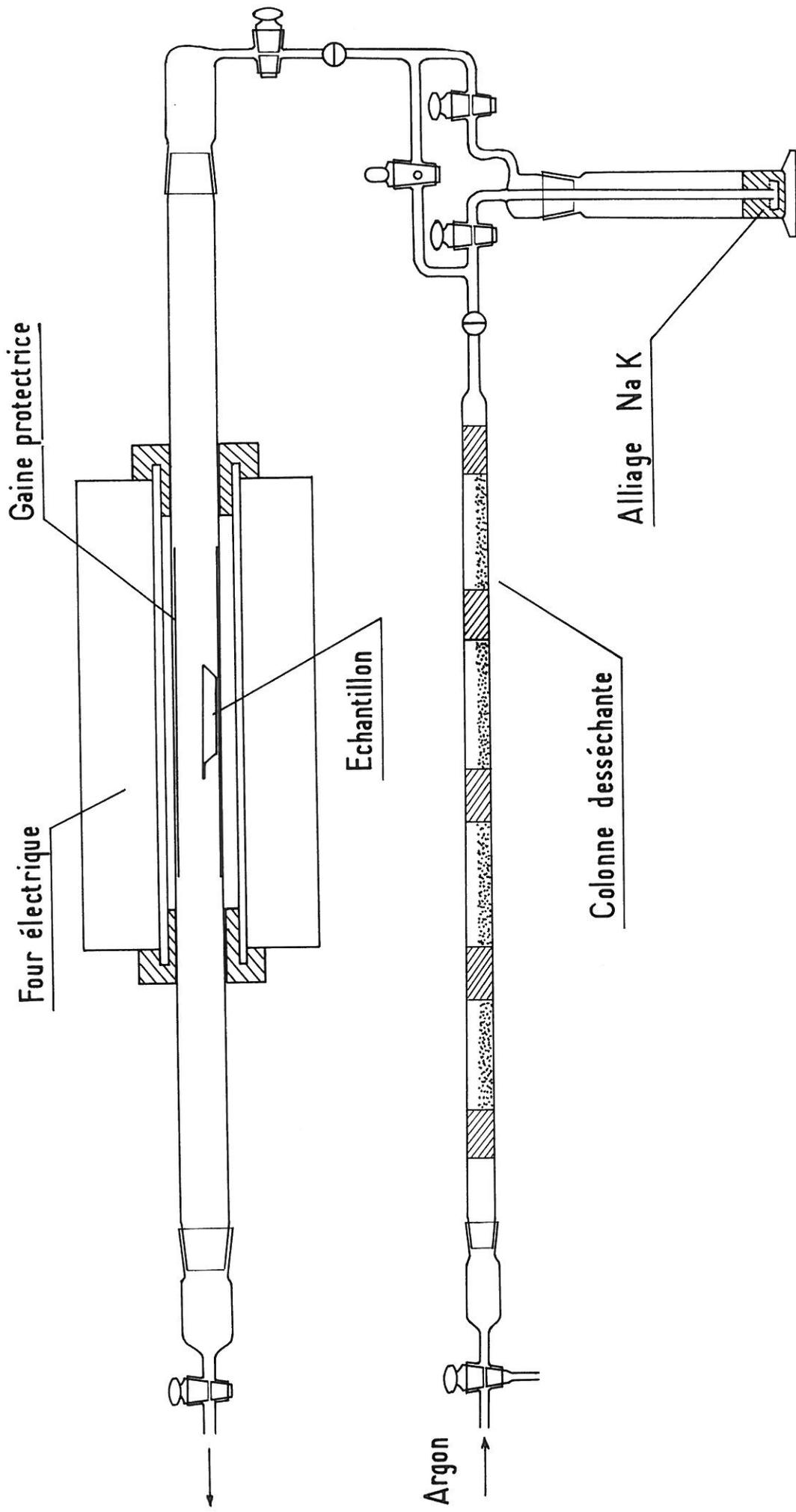


Fig. II 1 – Appareillage utilisé pour les pyrolyses sous argon

L'échantillon est placé en couche mince à l'intérieur d'une nacelle d'alumine à fond plat. Il est préparé en boîte à gants sous atmosphère d'argon. Un petit tube porte - échantillon bouché aux deux extrémités permet le transport de la nacelle de la boîte sèche au dispositif de pyrolyse. L'échantillon est introduit à l'intérieur du four aussi rapidement que possible sous un courant d'argon sec. Le vide est alors établi par l'intermédiaire de la pompe primaire seule puis par ouverture de la vanne papillon qui permet d'obtenir un vide secondaire. Cette opération qui est réalisée dans un temps très court (5 mn environ) permet de limiter au minimum les risques d'hydrolyse par la vapeur d'eau atmosphérique.

Le four est alors chauffé lentement jusqu'à la température de pyrolyse.

La dégradation thermique est généralement effectuée en deux étapes. La première, qui est la plus longue, dure de 48 à 60 heures selon la température de décomposition. La pyrolyse est alors arrêtée, le produit récupéré, broyé en boîte-sèche et homogénéisé. Le tube-laboratoire ayant été nettoyé et séché, l'échantillon est à nouveau soumis à une dégradation thermique dont la durée est de 24 heures environ. Cette méthode permet d'améliorer le rendement de la réaction en évitant les phénomènes d'enrobement. Le résidu de pyrolyse est ensuite récupéré et échantillonné.

II - 1.2 - PYROLYSE SOUS ARGON

L'appareillage utilisé est représenté à la figure II 2.

Il est essentiellement constitué par un tube-laboratoire en verre pyrex bouché aux deux extrémités par des rodages coniques, dont l'un permet l'introduction de l'échantillon et l'autre celle d'un courant d'argon sec. Une mince feuille d'acier enroulée sous forme de gaine assure la protection du tube-laboratoire contre les vapeurs de métal alcalin, particulièrement le sodium. Ce dispositif n'était pas nécessaire lorsque la pyrolyse était effectuée sous vide, car les vapeurs métalliques libérées allaient se déposer très loin de la zone chaude du tube, dont la corrosion était ainsi évitée.

L'argon utilisé, de qualité ultra-pure, est desséché par passage à travers une longue colonne remplie d'anhydride phosphorique pulvérulent et un barboteur contenant un alliage liquide sodium-potassium. Ce dernier s'est révélé très efficace pour absorber les dernières traces d'humidité et d'oxygène.

La préparation et l'introduction des échantillons s'effectuent de la même manière que précédemment. Tout au long de la pyrolyse un très lent courant d'argon circule dans l'appareil.

Selon la température nous opérons en deux ou trois étapes, nettement plus longues que dans le cas précédent, les réactions étant plus lentes (150 à 200 heures). Un spectre Debye-Scherrer permet de suivre le degré d'avancement de la réaction après chacune de ces étapes.

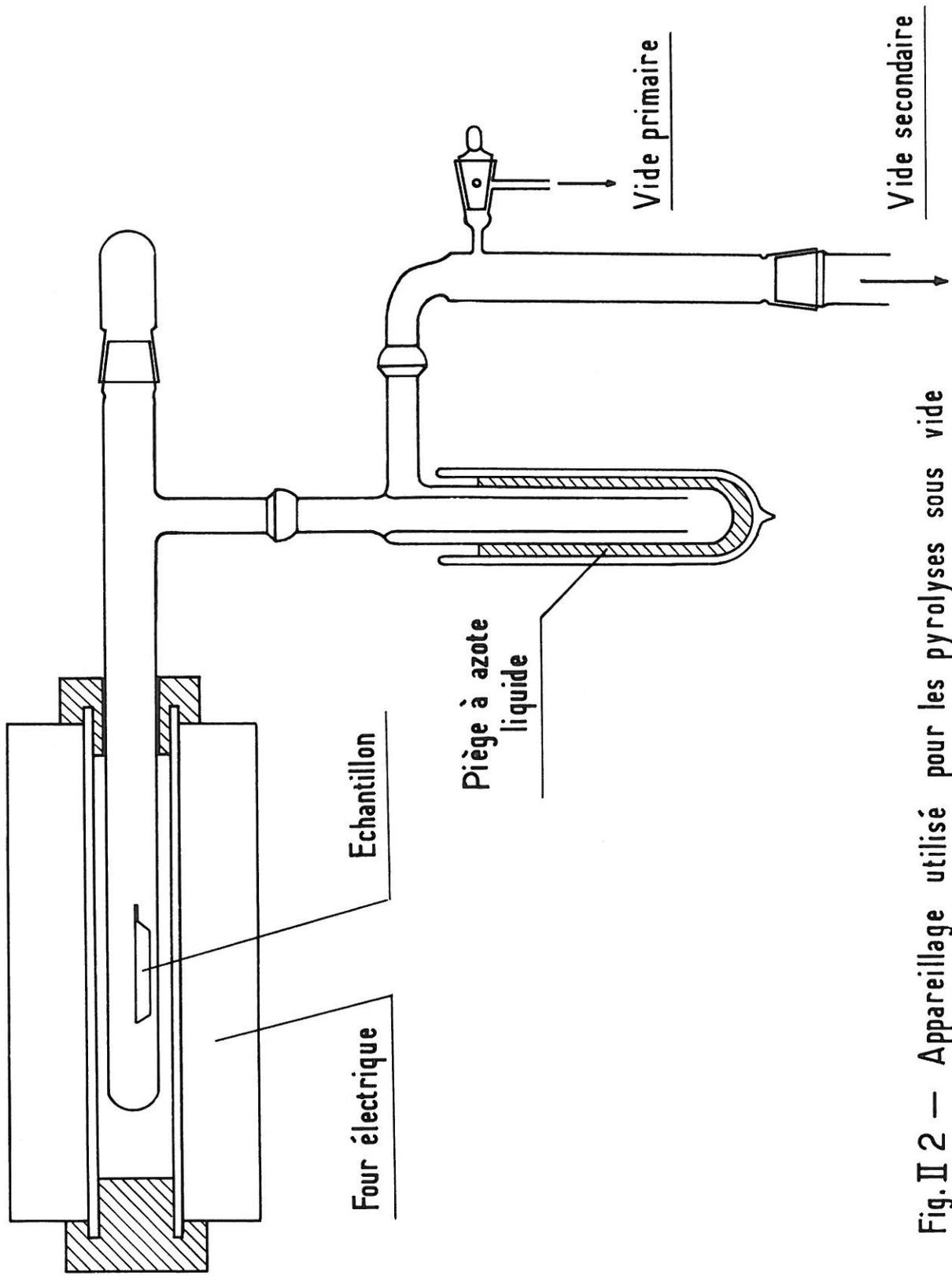


Fig. II 2 — Appareillage utilisé pour les pyrolyses sous vide

II - 1.3 - REMARQUES CONCERNANT L'EMPLOI DE CES DEUX METHODES

Vu l'extrême réactivité des siliciures et germaniures de départ vis-à-vis de la vapeur d'eau atmosphérique, la première méthode qui est relativement simple, s'est avérée commode dans tous les cas. Elle présente généralement le maximum d'efficacité et de rapidité. L'expérience montre que la décomposition du produit de départ est toujours complète même pour des températures relativement basses (320° C).

La pyrolyse sous argon est en revanche d'un emploi moins commode et présente certains inconvénients :

- Elle est nettement plus longue que la précédente (plusieurs semaines, au lieu de quelques jours).
- Lorsqu'elle n'est pas très prolongée, elle donne lieu à des réactions incomplètes.
- Elle est difficile à mettre en œuvre avec des produits aussi réactifs que les siliciures de rubidium et de césium.
- Elle possède cependant un avantage par rapport à la précédente, qui est d'ailleurs la contre-partie de ces inconvénients : permettant une pyrolyse beaucoup plus ménagée, elle est susceptible de laisser apparaître des phases intermédiaires, au domaine d'existence limité, dont on n'observerait pas la formation par pyrolyse sous vide.

II - 2) - DEGRADATION THERMIQUE DES SILICIURES ALCALINS

II - 2.1 - DEGRADATION THERMIQUE DE NaSi

Nous avons résumé nos résultats expérimentaux à l'aide de diagrammes qui représentent la nature des phases formées et leurs proportions relatives dans le résidu de pyrolyse en fonction de la température du traitement thermique. Nous portons en ordonnée l'intensité relative de la raie la plus intense qui caractérise chacune des phases en présence.

II - 2.1.1 - Pyrolyse sous argon

La figure II 3 donne les résultats obtenus lors de la pyrolyse sous argon de NaSi.

NaSi commence à se décomposer sous argon à partir de 410° C.

Si les pyrolyses sont effectuées à des températures comprises entre 410 et 420° C, le spectre Debye-Scherrer du résidu de pyrolyse montre qu'au siliciure NaSi s'est substituée une phase nouvelle que nous désignons par la lettre A.

A partir de 420° C une autre phase de nature différente, que nous désignons par B, coexiste avec A. Le mélange (A + B) est d'autant plus riche en B que la température est plus élevée.

A partir de 450° C les raies du silicium élémentaire apparaissent dans le résidu de pyrolyse.

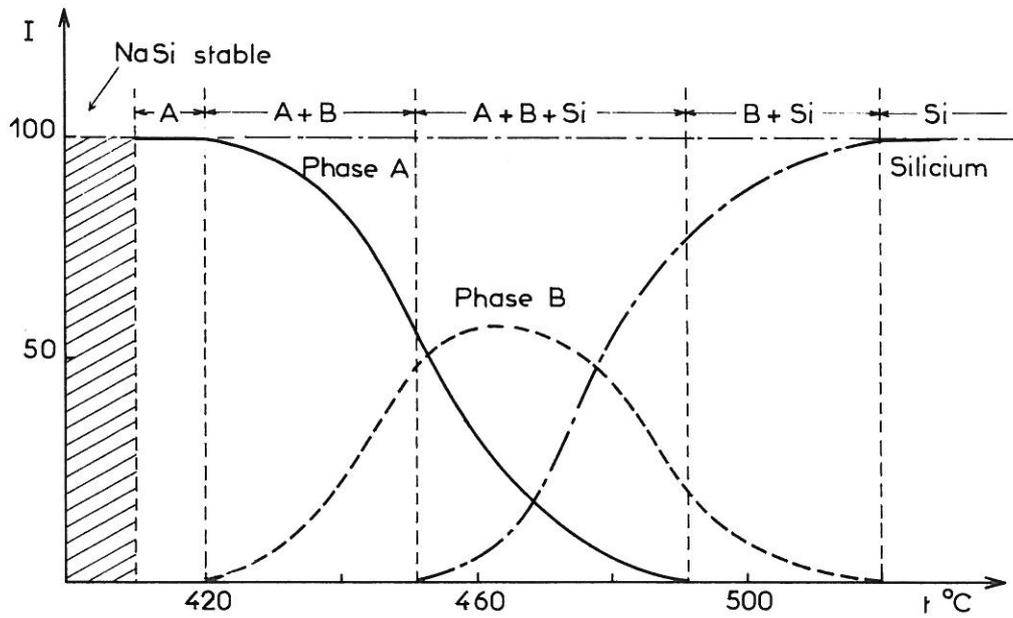


Fig. II 3 _ Dégradation thermique de NaSi sous argon

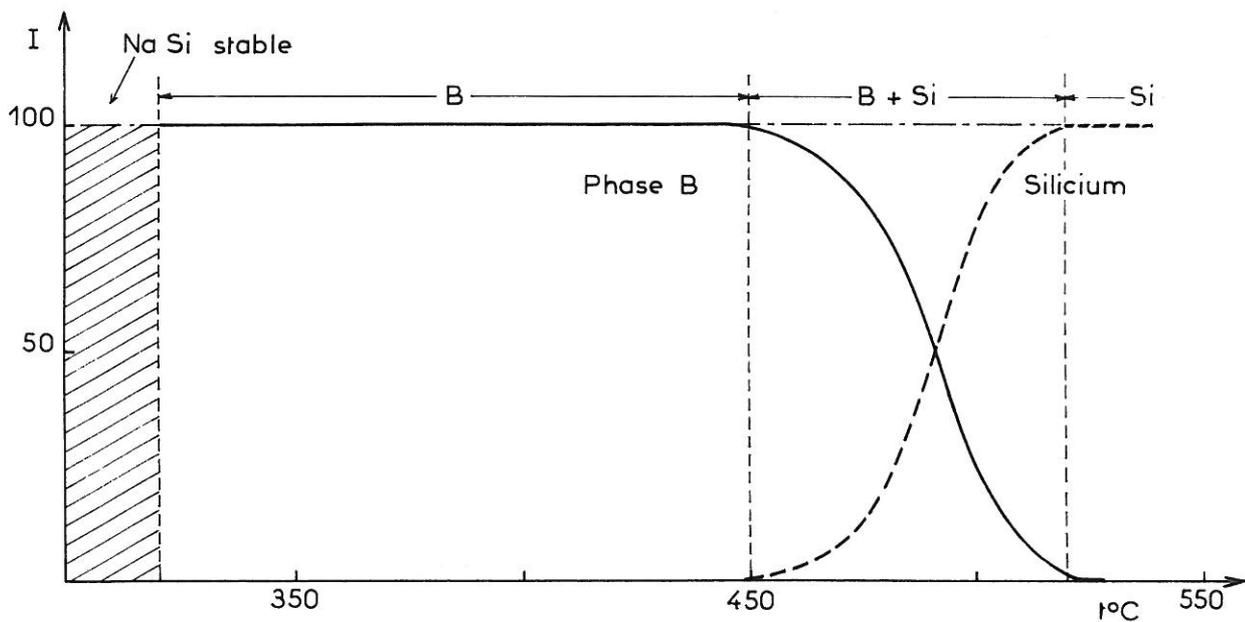


Fig. II 4 _ Dégradation thermique de Na Si sous vide

De 450 à 490° C, coexistent les trois phases A, B et Si, le mélange étant d'autant plus riche en silicium que la température est plus élevée.

De 490 à 520° C, ne subsistent plus que B et le silicium.

Au-dessus de 520° C, le silicium est la seule phase présente dans les résidus de pyrolyse.

Nous pouvons donc isoler par cette méthode une phase intermédiaire A dans un étroit domaine de température (410-420° C). Nous mettons en évidence une seconde phase B dont la structure est nettement différente de celle de la phase A.

Il est nécessaire de préciser ici que les conditions expérimentales à basse température ne permettent pas d'obtenir un véritable équilibre. Celui-ci excluerait bien entendu la présence simultanée de trois phases solides et une phase gazeuse, phénomène que nous observons entre 450 et 490° C.

II - 2.1.2 - Pyrolyse sous vide

La figure II 4 résume les résultats obtenus lors de la pyrolyse sous vide du siliciure NaSi.

NaSi commence à se décomposer sous vide à 320° C. Pour des pyrolyses effectuées à des températures comprises entre 320 et 450° C, l'étude par diffraction X des résidus obtenus montre qu'au siliciure NaSi s'est substituée la seule phase B. La phase A qui se formait sous argon n'apparaît plus, sinon à l'état de traces à basse température. Cette diversité de résultats illustre d'ailleurs le fait que nous ne travaillons pas dans des conditions d'équilibre.

Entre 450 et 520° C, le silicium coexiste avec la phase B, le mélange B + Si étant d'autant plus riche en silicium que la température est plus élevée.

Au-dessus de 520° C, le silicium est la seule phase présente dans le résidu de pyrolyse.

Par cette méthode nous pouvons donc isoler à son tour la phase B, et ce dans un large domaine de température (320 - 450° C).

* II - 2.2 - DEGRADATION THERMIQUE DE KSi

II - 2.2.1 - Pyrolyse sous argon

La figure II 5 résume les résultats obtenus lors de la pyrolyse sous argon du siliciure KSi.

KSi commence à se décomposer sous argon à 420° C.

L'étude radiocristallographique des résidus de pyrolyse obtenus à des températures comprises entre 420 et 480° C montre qu'au siliciure KSi s'est substituée

une phase dont le spectre Debye-Scherrer est très voisin de celui de la phase A obtenue lors de la pyrolyse de NaSi.

De 480 à 580° C le silicium élémentaire coexiste avec cette phase de type A, le mélange étant d'autant plus riche en silicium que la température est plus élevée.

Au-dessus de 580° C le silicium est la seule phase présente dans le résidu de pyrolyse de KSi.

Cette méthode permet donc d'isoler une phase de type A dans l'intervalle de température de 420 à 480° C. Aucune phase de type B n'a pu être mise en évidence même sous forme de traces.

II - 2.2.2 - Pyrolyse sous vide

La figure II 6 résume les résultats obtenus lors de l'étude de la dégradation thermique de KSi sous vide.

Comme NaSi, la phase KSi commence à se décomposer sous vide à 320° C.

De 320 à 480° C, les résidus de pyrolyse obtenus sont uniquement constitués par la phase de type A, mise en évidence par pyrolyse sous argon.

De 480 à 580° C, le silicium élémentaire coexiste avec cette phase A, le mélange A + Si étant d'autant plus riche en silicium que la température est plus élevée.

Au-dessus de 580° C, le silicium est la seule phase présente dans les résidus de pyrolyse.

La décomposition thermique sous vide ou sous argon du siliciure de potassium KSi permet donc d'isoler une phase dont le type structural est le même que celui de la phase A obtenue lors de la pyrolyse sous argon de NaSi. Nous n'avons pu par contre mettre en évidence de phase de type B analogue à celle qui apparaît lors de la dégradation de NaSi sous vide.

Comme celle de NaSi, la cinétique de décomposition de KSi dépend donc des conditions expérimentales dans le domaine de température envisagé. Si la tension de dissociation de KSi permet à la décomposition de se réaliser dès 320° C sous vide secondaire, elle n'est pas suffisante pour que la réaction se produise sous atmosphère d'argon. Il faut atteindre des températures nettement plus élevées (420° C) pour que la dissociation, thermodynamiquement possible, se produise effectivement en présence d'argon.

II - 2.3 - DEGRADATION THERMIQUE DE RbSi

Pour les raisons définies plus haut seule la pyrolyse sous vide est possible sans risque d'oxydation.

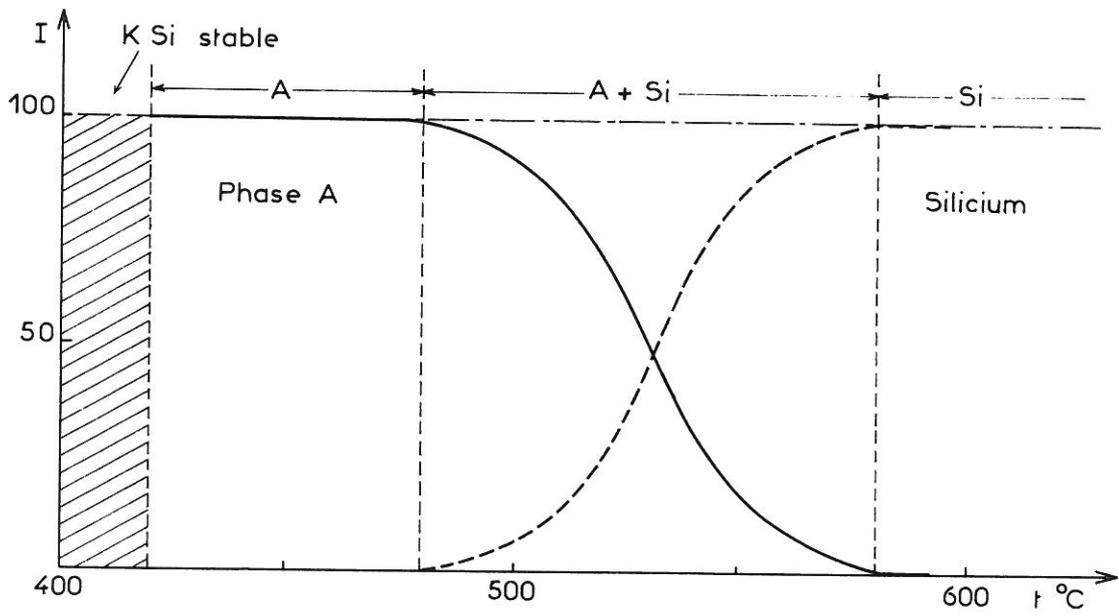


Fig. II 5 - Dégradation thermique de K Si sous argon

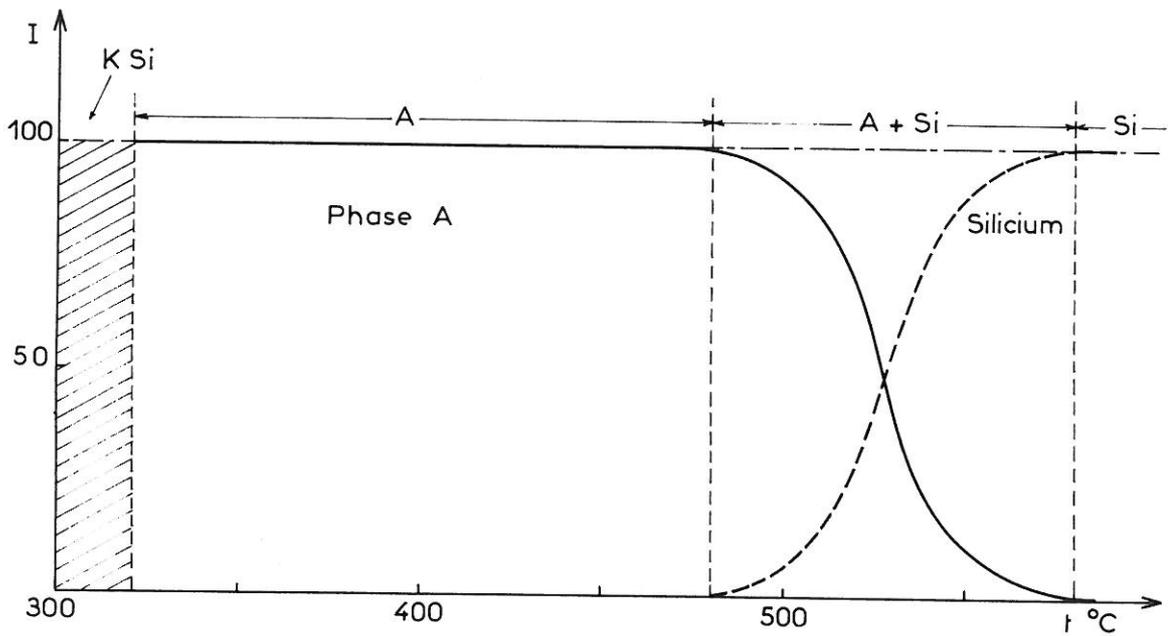


Fig. II 6 - Dégradation thermique de K Si sous vide

La figure II 7 résume les résultats obtenus lors de l'étude de la dégradation thermique du siliciure de rubidium.

RbSi commence à se décomposer sous vide à 320° C.

Pour des pyrolyses effectuées à des températures comprises entre 320 et 470° C on observe dans les résidus obtenus la présence d'une seule phase de type A.

De 470 à 550° C le silicium élémentaire coexiste avec la phase de type A, le mélange étant d'autant plus riche en silicium que la température est plus élevée.

Au-dessus de 550° C le silicium est la seule phase présente dans le résidu de pyrolyse.

La dégradation thermique sous vide de RbSi permet donc d'isoler une phase intermédiaire de type A dans l'intervalle de température de 320 à 470° C.

La formation d'une phase de type B, analogue à celle que nous obtenons lors de la pyrolyse de NaSi sous vide n'a pas pu être observée.

II - 2.4 - DEGRADATION THERMIQUE DE CsSi

Pour la même raison que pour RbSi, seule la dégradation thermique sous vide a été étudiée.

La figure II 8 résume les résultats obtenus.

CsSi commence à se décomposer sous vide à 320° C.

Des pyrolyses effectuées à des températures comprises entre 320 et 470° C permettent de mettre en évidence la formation d'une phase intermédiaire dont le type structural est identique à celui de la phase B obtenue lors de la pyrolyse sous vide de NaSi.

De 470° C à 550° C le silicium élémentaire coexiste avec cette phase de type B, le mélange étant d'autant plus riche en silicium que la température est plus élevée.

Au-dessus de 550° C le silicium est la seule phase présente dans le résidu de pyrolyse de CsSi.

La dégradation thermique sous vide de CsSi permet donc d'isoler une seule phase intermédiaire de type B. Aucune phase de type A n'a pu être observée lors de la pyrolyse, même en très faible quantité. Ce résultat distingue CsSi de KSi et de RbSi dont la dégradation sous vide donnait naissance au contraire à une phase de type A.

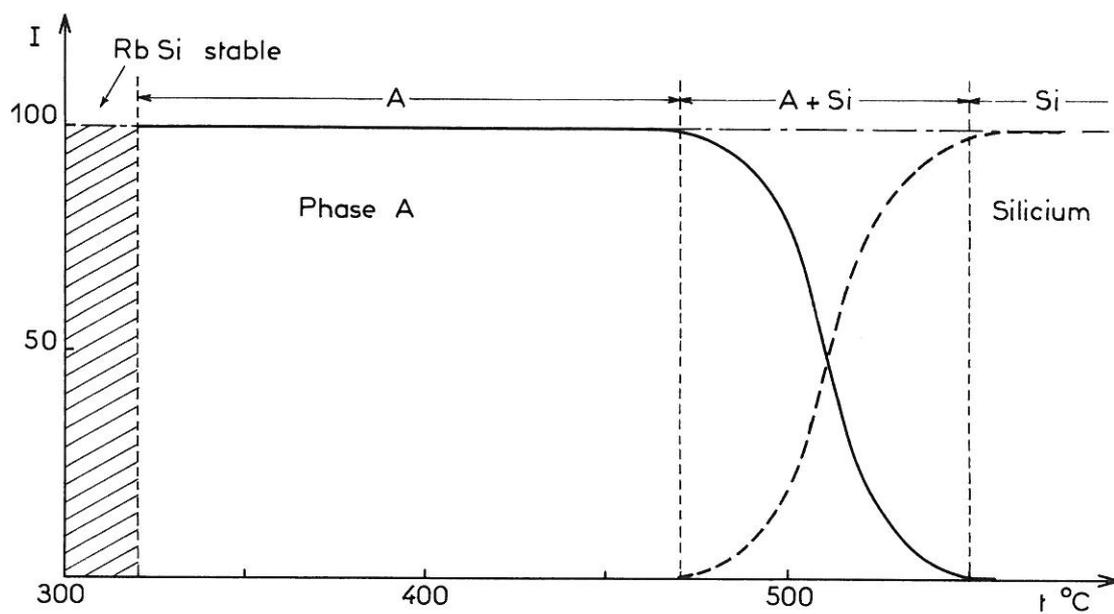


Fig. II 7 _ Dégradation thermique de RbSi sous vide

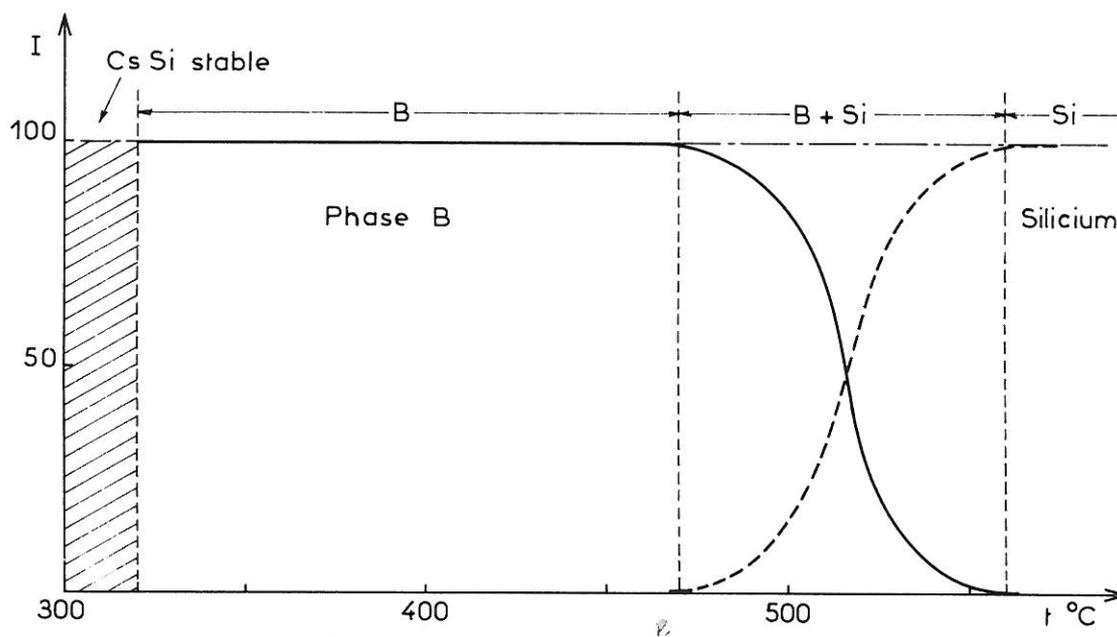


Fig. II 8 _ Dégradation thermique de CsSi sous vide

II - 3) - DEGRADATION THERMIQUE DES GERMANIURES ALCALINS

II - 3.1 - DEGRADATION THERMIQUE DE NaGe

La figure II 9 résume les résultats obtenus lors de la pyrolyse de NaGe sous vide.

NaGe commence à se décomposer sous vide à 320° C.

L'étude radiocristallographique des résidus de pyrolyse obtenus à des températures comprises entre 320 et 330° C montre qu'au germaniure NaGe s'est substitué un mélange de germanium élémentaire en faible quantité et d'une phase dont le type structural diffère à la fois de celui de A et de B et que nous avons désigné par A'.

A partir de 330° C les raies caractéristiques d'une phase de type B apparaissent dans le mélange obtenu.

Au-dessus de 400° C, le germanium est la seule phase présente dans le résidu de pyrolyse.

La dégradation thermique sous vide du germaniure NaGe permet donc d'isoler pratiquement une phase A' nouvelle mélangée à de petites quantités de germanium élémentaire. Elle permet de mettre en évidence une phase de type B. Enfin la formation d'une phase de type A n'a jamais pu être observée.

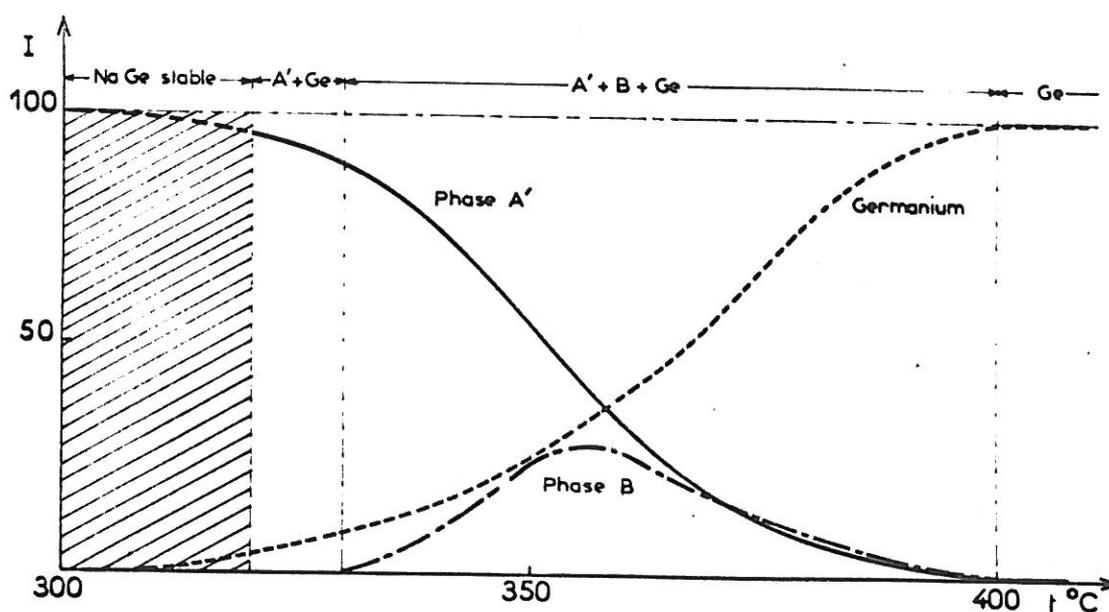


Fig. II 9 — Dégradation thermique de Na Ge sous vide

II - 3.2 - DEGRADATION THERMIQUE DE KGe

La figure II 10 résume les résultats obtenus lors de la pyrolyse de KGe sous vide.

KGe commence à se décomposer sous vide à 320° C.

Des pyrolyses effectuées à des températures comprises entre 320 et 380° C donnent naissance à une phase unique dont le spectre Debye-Scherrer s'apparente à ceux des phases de type A obtenues dans le cas des siliciures alcalins.

De 380° C à 470° C le germanium élémentaire coexiste avec la phase A, le mélange étant d'autant plus riche en germanium que la température est plus élevée.

Au-dessus de 470° C, le germanium est la seule phase présente dans les résidus de pyrolyse.

La dégradation thermique du germaniure KGe, sous vide, permet donc d'isoler une phase de type A dans l'intervalle de température de 320° C à 380° C. Aucune formation d'une phase de type B, isotype de celle que nous obtenons dans le cas précédent n'a pu être mise en évidence.

La dégradation thermique de KGe diffère donc sensiblement de celle de NaGe. Des comportements très divers avaient déjà été observés pour NaSi et KSi.

II - 3.3 - DEGRADATION THERMIQUE DE RbGe

La figure II 11 résume les résultats obtenus. Le germaniure de rubidium RbGe commence à se décomposer sous vide à 320° C.

Des pyrolyses effectuées à des températures comprises entre 320 et 370° C donnent naissance à une phase intermédiaire de type A.

De 370° C à 430° C, le germanium élémentaire coexiste avec la phase de type A.

Au-dessus de 430° C, le germanium est la seule phase présente dans le résidu de pyrolyse.

Comme pour RbSi et KGe, la dégradation thermique du germaniure RbGe permet donc d'isoler une phase de type A.

La formation d'une phase de type B n'a jamais été observée.

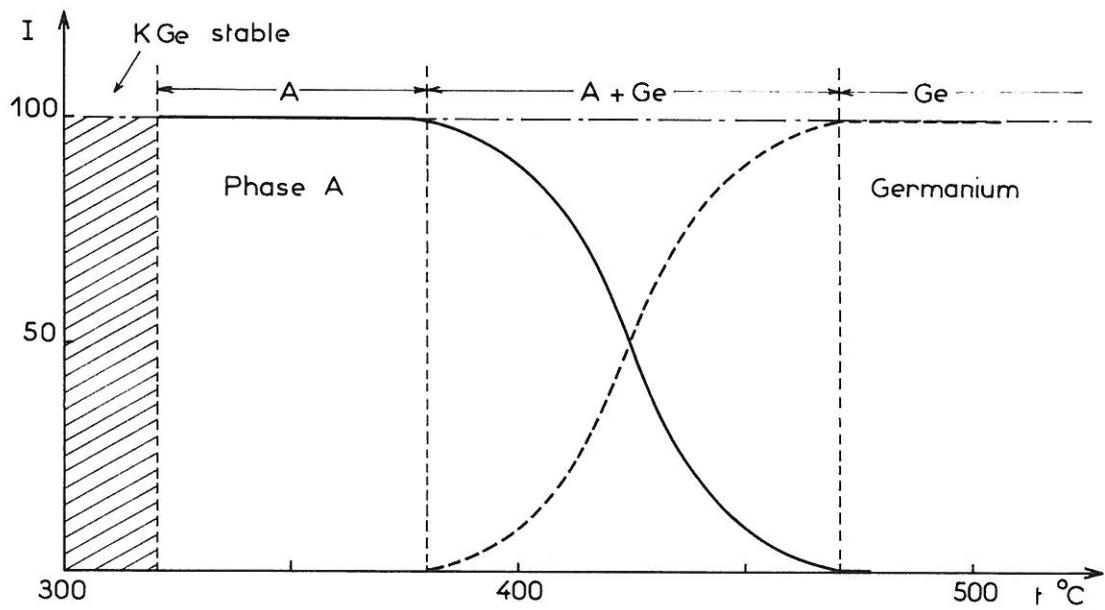


Fig. II 10 — Dégradation thermique de KGe sous vide

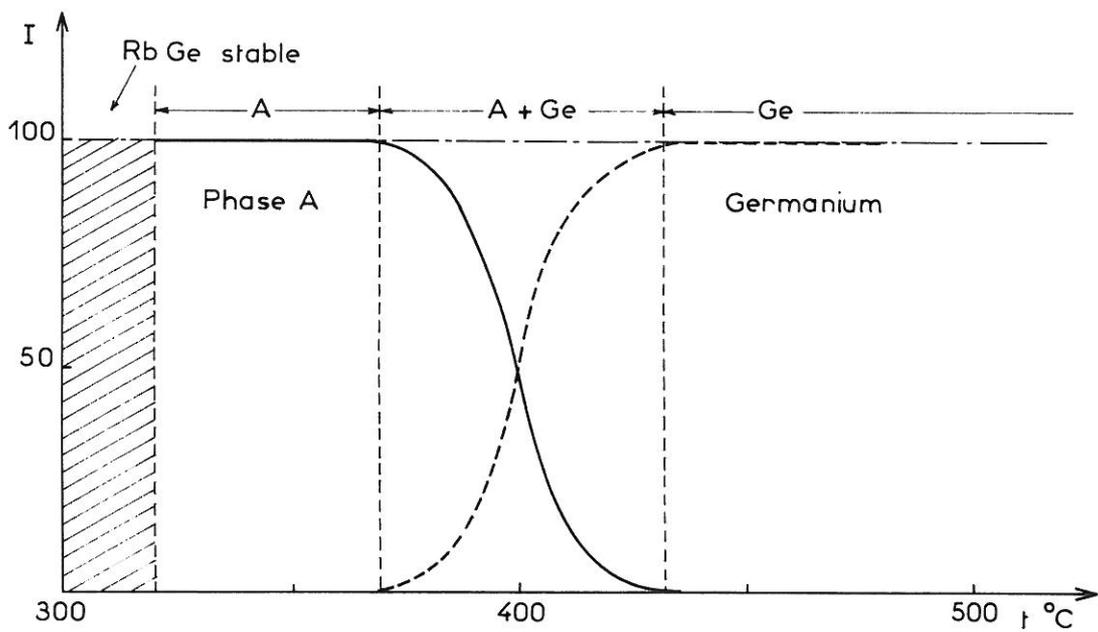


Fig. II 11 — Dégradation thermique de RbGe sous vide

II - 3.4 - DEGRADATION THERMIQUE DE CsGe

La décomposition thermique de CsGe sous vide commence à 310° C.

Des pyrolyses effectuées à des températures comprises entre 320 et 380° C, donnent des résidus très mal cristallisés au sein desquels nous n'avons pas pu identifier la nature exacte de la phase formée.

A partir de 380° C, le germanium élémentaire apparaît dans le produit obtenu.

Au-dessus de 440° C, le germanium est la seule phase présente dans le résidu de pyrolyse.

L'étude générale de la dégradation thermique des siliciures et germaniures alcalins de formule MeSi ou MeGe, a donc permis d'isoler ou de mettre en évidence une série de phases intermédiaires, pauvres en métal alcalin, que nous avons pu classer en trois types structuraux : A, B et A'.

Le tableau II 1 rassemble les résultats obtenus. Les phases effectivement isolées à l'état pur ont été soulignées.

TABLEAU II 1 - Types structuraux des phases intermédiaires obtenues par pyrolyse des siliciures et germaniures alcalins de types MeSi et MeGe.

Métal alcalin	Siliciures		Germaniures		
	<u>A</u>	<u>B</u>	-	B	A'
Sodium	<u>A</u>	<u>B</u>	-	B	A'
Potassium	<u>A</u>	-	<u>A</u>	-	-
Rubidium	<u>A</u>	-	<u>A</u>	-	-
Césium	-	<u>B</u>	?	?	?

Les siliciures MeSi sont nettement plus stables que leurs homologues du germanium. Les phases intermédiaires susceptibles de se former apparaissent dans des domaines de température nettement plus restreints que ceux observés pour les siliciures correspondants. La formation de germanium élémentaire s'observe en effet à des températures relativement basses. C'est pourquoi nous n'avons pas effectué de pyrolyse sous argon des germaniures alcalins.

Il faut mentionner qu'au moins à basse température les dégradations ne conduisent pas à un équilibre. La présence simultanée de trois phases solides en équilibre avec une phase vapeur ne pourrait se justifier par exemple qu'à une température et une pression rigoureusement définies ($v = 0$).

CHAPITRE III

ETUDE CHIMIQUE, ANALYTIQUE ET RADIOCRISTALLOGRAPHIQUE

DES PHASES OBTENUES.

IDENTIFICATION STRUCTURALE DES PHASES A ET B.

III - 1) - ASPECT DES PRODUITS OBTENUS

Les siliciures et les germaniures obtenus se présentent sous forme de poudres fines, dont la couleur varie du gris-bleuté au gris-noir.

III - 2) - PROPRIETES CHIMIQUES

Contrairement aux siliciures et aux germaniures alcalins de départ qui sont caractérisés par une très grande réactivité, les phases obtenues -relativement inertes- ont un comportement chimique qui rappelle celui du silicium ou du germanium.

Les produits de décomposition peuvent être manipulés à l'air sans inconvénient. Les siliciures ne sont pas hydrolysés par l'eau ou par les acides dilués ou même concentrés. Seuls, l'acide fluorhydrique et le mélange HF - HNO₃ sont susceptibles de les attaquer, avec formation d'acide fluosilicique H₂SiF₆ et de fluorure de silicium SiF₄ par destruction du réseau silicié. Pour la même raison les solutions alcalines les dissolvent facilement avec formation de silicates.

Les germaniures ne sont pas attaqués davantage par l'eau et les solutions d'acide chlorhydrique. Mais les oxydants tels que l'acide nitrique ou l'eau oxygénée les dissolvent rapidement à ébullition avec formation de germanates solubles.

III - 3) - ETUDE ANALYTIQUE

=====

L'étude analytique a pour but de déterminer les formules chimiques correspondant à chacune des phases étudiées. Elle est effectuée sur plusieurs échantillons préparés autant que possible à des températures diverses.

L'expérience montre cependant que lorsqu'elle est effectuée à basse température la décomposition du produit de départ n'est pas toujours absolument complète. Pour éliminer les dernières traces de constituant initial, nous avons soumis les produits de réaction à une purification chimique préalable, qui permet également de dissoudre des impuretés qui, malgré les précautions prises, ont pu se former par oxydation en cours de manipulation (silicates ou germanates).

III - 3.1 - PURIFICATION CHIMIQUE DES PHASES OBTENUES

Nous procédons par lavage à l'aide de solutions acides. Dans le cas des siliciures nous employons l'acide nitrique, dans le cas des germaniures l'acide chlorhydrique.

Nous utilisons le dispositif représenté à la figure III 1. L'échantillon provenant de la pyrolyse (600 à 800 mg) est placé à l'intérieur d'un petit tube coudé comportant un rodage conique qui s'adapte sur l'une des deux tubulures latérales d'un ballon de verre. La seconde tubulure latérale permet de faire circuler dans l'appareil un lent courant d'argon. Enfin la tubulure centrale surmontée d'une petite ampoule sert à introduire l'eau ou les solutions acides dans le ballon. Au départ on laisse couler dans le ballon environ 50 cc d'eau. L'échantillon est versé progressivement. S'il contient encore des traces de siliciure ou de germaniure de départ, celles-ci sont hydrolysées. Après l'introduction de 10 cc environ d'acide dans le ballon, la solution est portée à l'ébullition pendant quelques minutes. Après refroidissement, le résidu solide est récupéré par décantation sur creuset filtrant, lavé abondamment à l'eau et séché sous vide à 200° C. Dès lors, l'échantillon peut être conservé indéfiniment à l'air libre et se prêter à l'analyse chimique.

Dans le cas des siliciures, cette méthode permet d'éliminer pratiquement la plupart des impuretés dues à une décomposition incomplète ou à une oxydation, qui sont solubles en milieu nitrique. Par contre lorsqu'un germaniure préparé à basse température n'est que partiellement décomposé, l'hydrolyse de la phase MeGe résiduelle entraîne la formation de l'hydrure polymérisé $(GeH)_n$ signalé, qui ne peut pas être séparé du résidu de traitement acide.

La purification des échantillons par lavage est donc plus efficace dans le cas des siliciures que dans le cas des germaniures. Mais il est évident également que, s'il n'est pas absolument possible d'éviter toute oxydation superficielle en cours de manipulation, on a intérêt du moins à éliminer totalement le composé de départ par un traitement thermique suffisamment prolongé.

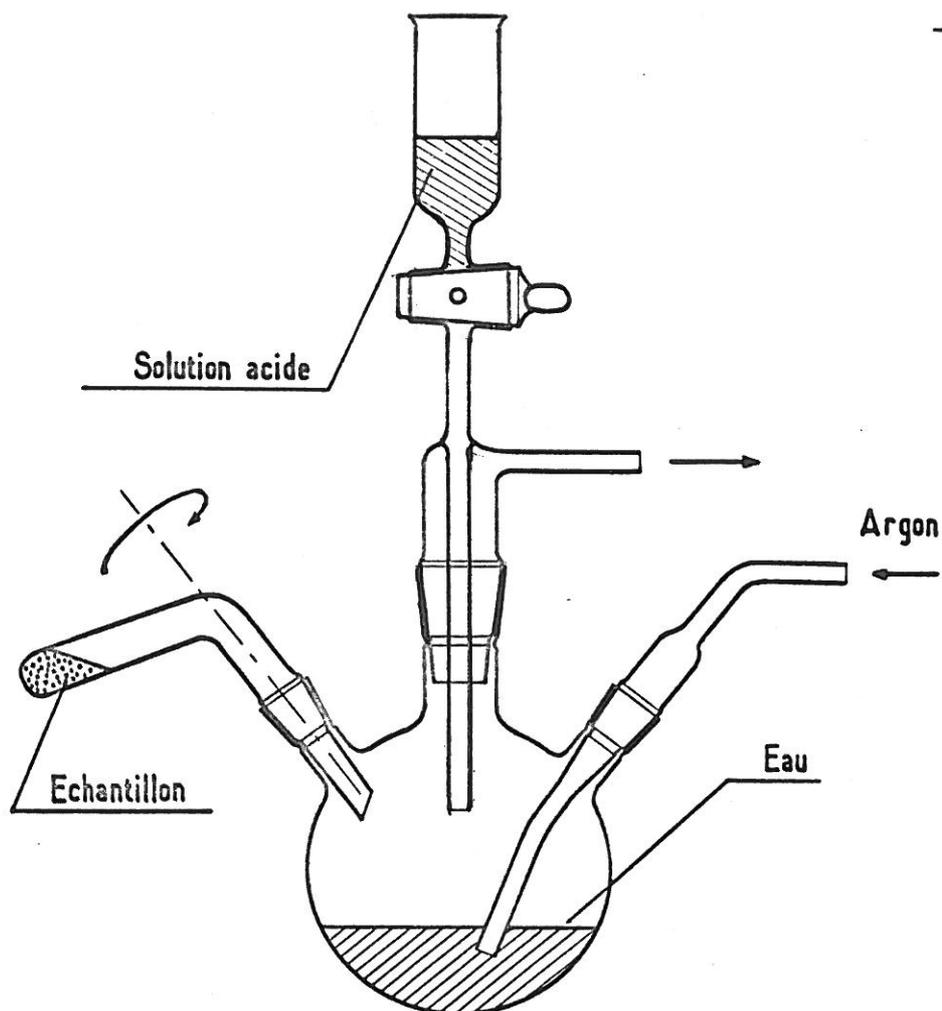


Fig. III 1 - Dispositif utilisé pour le lavage des siliciures et germaniures alcalins obtenus

III - 3.2 - DOSAGE CHIMIQUE

Cas des siliciures

La détermination du taux de métal alcalin a été effectuée par spectrophotométrie de flamme après mise en solution par un mélange d'acide fluorhydrique et d'acide nitrique en creuset de platine. Cette méthode, qui convient très bien dans le cas du sodium et du potassium, est moins précise cependant dans le cas du rubidium et du césium.

Le taux de silicium est déterminé sur une partie aliquote de l'échantillon par précipitation de la silice en milieu acide fort après attaque par une solution diluée de carbonate de sodium ou par fusion alcaline du siliciure étudié.

Cas des germaniures

Les germaniures alcalins sont facilement dissous à l'aide d'une solution diluée d'eau oxygénée à chaud.

Le taux de métal alcalin est déterminé par spectrophotométrie de flamme.

La teneur en germanium, difficile à connaître avec précision, est obtenue soit par différence soit par colorimétrie du complexe germanomolybdique (26).

Résultats obtenus

Le tableau III 1 rassemble les résultats obtenus lors de l'étude analytique des siliciures alcalins obtenus par pyrolyse.

Le tableau III 2 reproduit les données relatives aux germaniures. Les phases préparées par dégradation thermique de RbGe et CsGe n'ont pas fait l'objet d'un dosage chimique par suite de leur mauvais état de cristallisation et de la présence après lavage de petites quantités de l'hydrure (GeH)_n qui fausse considérablement les résultats obtenus. Il semble en effet qu'il ne soit pas possible d'obtenir une dégradation complète de RbGe ou de CsGe sans que soit dépassé le stade du composé intermédiaire et qu'apparaissent de faibles quantités de germanium élémentaire ; les échantillons étudiés en étaient exempts, mais contenaient encore un peu de RbGe ou de CsGe.

L'étude analytique montre que les phases A et B ne sont pas caractérisées par un rapport Me / Si ou Me / Ge rigoureusement identique. Ce dernier varie légèrement pour un type de phase donné, avec le métal alcalin envisagé. Il peut varier également pour une même phase avec la température de préparation. C'est ce qui se passe en particulier pour le siliciure de sodium de type B.

Ce comportement est caractéristique de phases susceptibles de comporter un domaine d'homogénéité. Nous avons écrit provisoirement leurs formules chimiques sous la forme Me_xSi ou Me_xGe , x étant égal au rapport Me / Si ou Me / Ge.

III - 4) - DEGRADATION THERMIQUE. DOSAGE PONDERAL

III - 4.1 - STABILITE THERMIQUE

Nous avons étudié la stabilité thermique des siliciures et germaniures alcalins obtenus.

L'appareillage employé est identique à celui dans lequel nous avons effectué les pyrolyses sous vide des siliciures et germaniures de types MeSi et MeGe, mais le tube-laboratoire est en verre "vycor", matériau qui permet d'atteindre une température de 800° C.

TABLEAU III 1 - Etude analytique des siliciures alcalins de types A et B.

Elément alcalin	Phase étudiée (temp. de prép.)	Me %	Si %	Total	Me / Si	Formule
Sodium	A (430° C)	11,4	88,2	99,6	0,158	Na _{0,16} Si
	B (340° C)	5,8	93,1	98,9	0,076	Na _{0,08} Si
	B (380° C)	4,9	94,0	98,9	0,064	Na _{0,06} Si
	B (445° C)	1,8	97,9	99,7	0,022	Na _{0,02} Si
Potassium	A (360° C)	16,0	82,3	98,3	0,140	K _{0,14} Si
	A (400° C)	16,5	81,9	98,4	0,145	K _{0,14} Si
	A (440° C)	16,8	81,4	98,2	0,148	K _{0,15} Si
Rubidium	A (340° C)	22,9	75,3	98,2	0,099	Rb _{0,10} Si
	A (450° C)	24,1	74,6	98,7	0,106	Rb _{0,11} Si
Césium	B (350° C)	18,4	80,4	98,8	0,048	Cs _{0,05} Si
	B (450° C)	18,7	80,2	98,9	0,049	Cs _{0,05} Si

TABLEAU III 2 - Etude analytique des germaniures alcalins.

Elément alcalin	Phase étudiée (temp. de prép.)	Me %	Ge % = 100 - Na %	Me / Ge	Formule
Sodium	A' (325° C)	7,2	92,8	0,244	Na _{0,25} Ge
Potassium	A (340° C)	7,3	92,7	0,146	K _{0,15} Ge
	A (380° C)	7,7	92,3	0,156	K _{0,16} Ge

Pour chacune des phases obtenues, nous déterminons une température de décomposition commençante à partir de laquelle le silicium ou le germanium élémentaires commencent à apparaître sous pression réduite de 10^{-5} torr.

Les résultats observés sont rassemblés aux tableaux III 3a et III 3b.

D'une façon générale les phases obtenues sont thermiquement peu stables ; elles se dissocient à des températures à peine supérieures à celles de leur formation. Les siliciures alcalins sont plus stables cependant que les germaniures correspondants.

III - 4.2 - DOSAGE PONDERAL

Nous avons mis au point une méthode d'analyse thermopondérale des siliciures étudiés consistant à déterminer la variation de poids lors d'une dissociation totale de l'échantillon considéré. Cette méthode a permis de vérifier les valeurs de x dans les formules $Me Si_x$.

Une telle étude n'a pas pu être étendue aux germaniures alcalins. Le germanium élémentaire commence en effet à se volatiliser à une température relativement basse ($550^\circ C$), propriété qui faussait naturellement les résultats obtenus.

Les échantillons de siliciures ont été portés à $750^\circ C$ pendant 24 heures. Le tableau III 4 résume les résultats obtenus.

D'une manière générale, les valeurs de x déterminées par voie thermopondérale confirment bien les résultats de l'étude analytique (cf. tableau III 1). Un spectre de rayons X montre que le résidu de pyrolyse à $750^\circ C$ est dans tous les cas constitué de silicium très pulvérulent, sans trace apparente d'impureté.

III - 4.3 - DEGRADATION THERMIQUE MENAGEE

Nous avons effectué des thermolyses sous vide à des températures inférieures à celles où le silicium ou le germanium élémentaire sont susceptibles d'apparaître. Nous avons étudié en particulier le comportement de plusieurs échantillons de siliciures de sodium $Na Si_x$ de type B, soumis à une telle pyrolyse (Fig. III 2).

Le taux de sodium d'un échantillon de siliciure correspondant à la formule $Na_{0,08}Si$, préparé dans les mêmes conditions à $330^\circ C$, diminue de façon continue jusqu'à une valeur très faible à laquelle correspondrait sensiblement la formule $Na_{0,02}Si$. Ce n'est qu'à $450^\circ C$ que commence à apparaître le silicium élémentaire.

TABLEAU III 3a - Température de décomposition sous pression de 10^{-5} torr des siliciures alcalins étudiés.

Elément alcalin	Phase étudiée (temp. de prép.)	Température de décomposition
Sodium	A (430° C)	450° C
	B (340° C)	450° C
	B (380° C)	450° C
	B (445° C)	450° C
Potassium	A (360° C)	530° C
	A (400° C)	530° C
	A (440° C)	530° C
Rubidium	A (340° C)	530° C
	A (450° C)	530° C
Césium	B (350° C)	500° C
	B (450° C)	500° C

TABLEAU III 3b - Température de décomposition des germaniures alcalins étudiés.

Elément alcalin	Phase étudiée	Température de décomposition
Sodium	A' (325° C)	350° C
Potassium	A (370° C)	400° C

TABLEAU III 4 - Analyse thermopondérale des siliciures alcalins.

Elément alcalin	Phase étudiée	Me %	Si % = 100 - Na %	Me / Si	Formule
Sodium	A (430° C)	12, 2	87, 9	0, 169	$\text{Na}_{0,17}\text{Si}$
	B (340° C)	6, 3	93, 7	0, 081	$\text{Na}_{0,08}\text{Si}$
	B (380° C)	5, 6	94, 4	0, 071	$\text{Na}_{0,07}\text{Si}$
	B (445° C)	1, 6	98, 4	0, 020	$\text{Na}_{0,02}\text{Si}$
Potassium	A (360° C)	16, 3	83, 7	0, 143	$\text{K}_{0,14}\text{Si}$
	A (400° C)	16, 7	83, 3	0, 148	$\text{K}_{0,15}\text{Si}$
	A (440° C)	17, 2	82, 8	0, 152	$\text{K}_{0,15}\text{Si}$
Rubidium	A (340° C)	23, 5	76, 5	0, 101	$\text{Rb}_{0,10}\text{Si}$
	A (450° C)	24, 1	75, 9	0, 104	$\text{Rb}_{0,10}\text{Si}$
Césium	B (350° C)	18, 9	81, 1	0, 049	$\text{Cs}_{0,05}\text{Si}$
	B (450° C)	19, 5	80, 5	0, 051	$\text{Cs}_{0,05}\text{Si}$

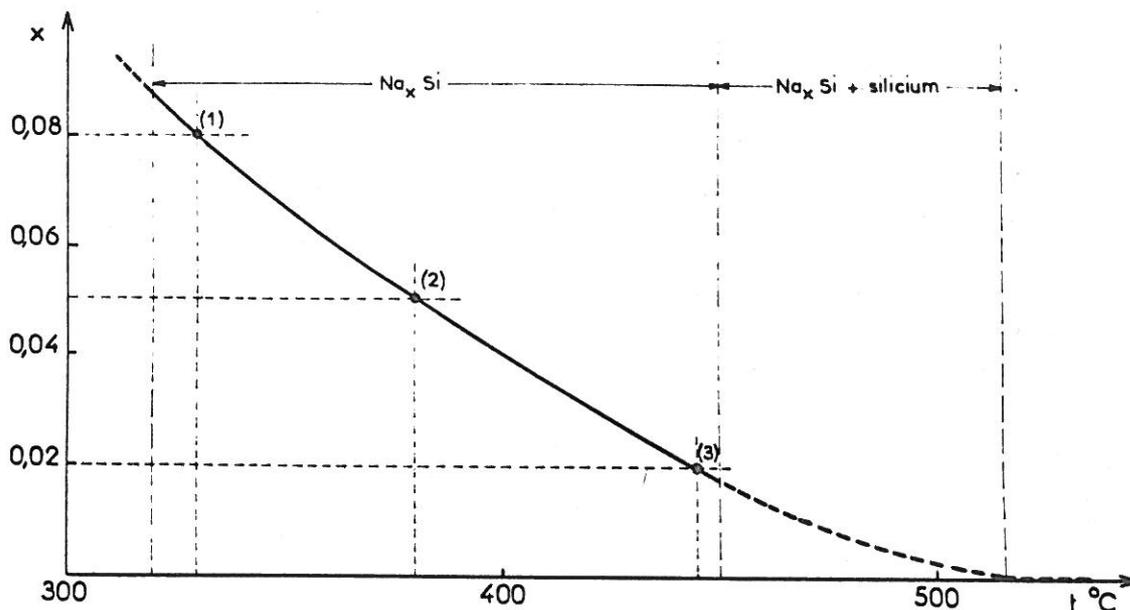


Fig. III 2 — Dégradation thermique ménagée du siliciure de sodium Na_xSi de type B

Un second échantillon de formule $\text{Na}_{0,05}\text{Si}$ préparé à 380°C , garde une composition constante jusqu'à 380°C . Ce n'est qu'au-delà de cette température que la valeur de x diminue et ce de la même manière que l'échantillon précédent.

Enfin un troisième échantillon que nous formulons $\text{Na}_{0,02}\text{Si}$ et qui est préparé à 445°C , garde une composition constante jusqu'à une température de 445°C , mais se dissocie avec formation de silicium à partir de 450°C .

Le siliciure Na_xSi de type B est donc caractérisé par un vaste domaine d'existence, dont la limite inférieure dépend de la température à laquelle est soumis l'échantillon.

Si nous effectuons une étude analogue sur les autres siliciures et germaniures alcalins, un tel comportement n'apparaît plus de manière sensible. Le siliciure de sodium de type A ($\text{Na}_{0,17}\text{Si}$) conserve une valeur de x pratiquement constante jusqu'à la température à laquelle apparaît le silicium. Il en est de même pour le siliciure de potassium de type A également qui s'obtient cependant dans un très large intervalle de température ($320 - 480^\circ\text{C}$). Il semble donc que les phases de type A n'aient que des domaines d'homogénéité très limités, bien que leur formule semble différer assez sensiblement d'un élément alcalin à l'autre.

III - 5) - ETUDE RADIOCRISTALLOGRAPHIQUE DES PHASES OBTENUES

Nous avons effectué cette étude à partir des spectres de poudre, la méthode utilisée excluant naturellement la préparation de monocristaux.

D'une façon générale les spectres obtenus sont caractérisés par un très grand nombre de raies fines et bien distinctes lorsque nous avons affaire aux siliciures et germaniures des métaux alcalins les plus légers (sodium et potassium). Par contre, ceux qui correspondent aux composés du rubidium et du césium sont de mauvaise qualité même après des recuits prolongés et présentent des raies larges et floues noyées dans un fond-continu important. Il semble que la cristallisation soit d'autant plus mauvaise que l'élément alcalin est plus lourd.

III - 5.1 - INDEXATION DES SPECTRES OBTENUS

Toutes les raies observées des phases de type A ($\text{Na}_{0,17}\text{Si}$, $\text{K}_{0,15}\text{Si}$, $\text{Rb}_{0,10}\text{Si}$, $\text{K}_{0,16}\text{Ge}$ et Rb_xGe) ont pu être indexées dans un système cubique simple avec un paramètre a_0 voisin de 10,25 Å dans le cas des siliciures et de 10,68 Å dans le cas des germaniures.

Toutes les raies observées des phases de type B, Na_xSi ($0,02 < x < 0,08$), $\text{Cs}_{0,05}\text{Si}$ et Na_xGe , ont été indexées dans un système cubique à faces centrées et un paramètre a_0 voisin de 14,64 Å dans le cas des siliciures et de 15,40 Å dans le cas des germaniures.

Le tableau III 5 rassemble les résultats obtenus. Nous remarquons que la valeur du paramètre a_0 correspondant à un siliciure ou à un germaniure de type donné ne varie pratiquement pas avec la nature du métal alcalin considéré. Les siliciures de sodium et de césium de type B par exemple ont des paramètres très voisins : 14,62 et 14,64 Å.

Par contre, le remplacement des atomes de silicium par des atomes de germanium provoque un accroissement sensible du paramètre observé. Par exemple, le siliciure et le germaniure de potassium de type A possèdent des paramètres qui sont respectivement de 10,26 et de 10,66 Å.

On est tenté d'en déduire que la structure est imposée par un réseau tridimensionnel de silicium ou de germanium, dans lequel les atomes alcalins sont insérés, sans que leur taille modifie sensiblement la structure d'hôte.

Le germaniure de sodium $\text{Na}_{0,25}\text{Ge}$ (ou NaGe_4) de type A' est caractérisé par un spectre Debye-Scherrer assez différent de ceux des phases précédentes. Diverses tentatives d'indexation ont été entreprises. Les résultats les meilleurs ont été obtenus en choisissant un système hexagonal et des paramètres $a = 14,96$ Å et $c = 11,81$ Å.

TABLEAU III 5 - Paramètre a_o correspondant aux deux types de phases A et B.

	Type A	a_o	Type B	a_o
Siliciures	$Na_{0,17}Si$	10,19 Å	$Na_{0,08}Si$	14,62 Å
	$K_{0,15}Si$	10,26 Å	$Na_{0,05}Si$	14,62 Å
	$Rb_{0,10}Si$	10,27 Å	$Na_{0,02}Si$	14,62 Å
	-	-	$Cs_{0,05}Si$	14,64 Å
Germaniures	$K_{0,16}Ge$	10,66 Å	$Na_x Ge$	15,40 Å
	$Rb_x Ge$	10,70 Å		

III - 5.2 - IDENTIFICATION STRUCTURALE DES PHASES OBTENUES

Comme nous le verrons par la suite, les structures des phases A et B ont été identifiées en coopération avec J. S. KASPER de la General Electric (27). Elles sont isotypes des hydrates des gaz et des "liquides". Ceux-ci sont caractérisés par un réseau tridimensionnel déformé de glace dans les lacunes duquel s'insèrent des molécules très diverses (Cl_2 , Br_2 , H_2S , CO_2 , CH_4 , C_2H_6), ou même les atomes de certains gaz rares (A, Kr, Xe). Ce sont des clathrates.

Dans les structures des siliciures et des germaniures obtenus, le silicium ou le germanium forment des réseaux analogues à ceux de la glace au sein des hydrates, les atomes de métal alcalin retenus dans les vastes lacunes du réseau jouant cette fois le rôle des molécules interstitielles ou des atomes de gaz rares. Les liaisons de la structure d'accueil, qui dans les hydrates étaient assumées par les atomes d'hydrogène simultanément liés à deux voisins oxygène, sont dans le cas de nos composés de simples liaisons covalentes Si-Si ou Ge-Ge.

Comme nous le verrons plus loin, les phases de type A possèdent des structures identiques à celles des hydrates de gaz de formule générale $M_x(H_2O)_{46}$, dans laquelle X peut prendre les valeurs 6 ou 8 selon les dimensions de la molécule insérée. Les plus connus de ces hydrates sont l'hydrate de chlore $(Cl_2)_8(H_2O)_{46}$ ou $(Cl_2)(H_2O)_{5,75}$, dont la structure a été déterminée par PAULING et MARSCH (28) et l'hydrate d'argon $A_8(H_2O)_{46}$.

Les phases de type B ont des structures analogues à celles des hydrates des "liquides" de formule générale $M_x(H_2O)_{136}$, dans laquelle X est le plus souvent égal à 8, mais peut atteindre la valeur 24 pour les hydrates doubles. L'hydrate de propane et d'hydrogène sulfuré de formule $(C_3H_8)_8(H_2S)_{16}(H_2O)_{136}$ appartient à cette catégorie.

Les paramètres de la maille élémentaire des deux types d'hydrates sont de l'ordre de 12 et de 17 Å (29) à (35).

Nous n'avons pu mettre en évidence en revanche de phase isotype du germaniure de sodium NaGe_4 de type A'. Dans les systèmes Na-Sn, K-Sn, Na-Pb et K-Pb des phases de formules NaSn_4 , KSn_4 , NaPb_4 et KPb_4 ont bien été obtenues, mais aucune donnée structurale n'a encore été publiée (36), (37), (38), (39). La détermination de la structure de type A' eût donc exigé que nous disposions de monocristaux, ce qui ne pouvait être le cas dans nos conditions opératoires. Le germaniure de sodium NaGe_4 est plus riche en métal alcalin que les autres phases étudiées ($x=0,25$ au lieu de 0,17), l'analogie de propriétés laisse cependant supposer qu'il s'agit toujours d'un clathrate.

Les formules des siliciures et germaniures alcalins de types A et B peuvent donc s'écrire sous leurs formes générales $\text{Me}_x\text{Si}_{46}$ (avec $X = 46x$) et $\text{Me}_x\text{Si}_{136}$ (avec $X = 136x$). Désormais, nous adopterons cette formulation qui permet de bien différencier les deux types structuraux des phases obtenues (tab. III 6).

TABLEAU III 6 - Formules relatives aux phases A et B.

Elément alcalin	Silicium		Germanium	
	type A	type B	type A	type B
Sodium	$\text{Na}_X\text{Si}_{46}$ ($X \approx 8$)	$\text{Na}_X\text{Si}_{136}$ ($3 \leq X \leq 11$)	-	$\text{Na}_X\text{Ge}_{136}$
Potassium	K_XSi_{46} ($X \approx 7$)	-	KGe_{46} ($X \approx 8$)	-
Rubidium	$\text{Rb}_X\text{Si}_{46}$ ($X \approx 5$)	-	$\text{Rb}_X\text{Ge}_{46}$	-
Césium	-	$\text{Cs}_X\text{Si}_{136}$ ($X \approx 7$)	?	?

Les tableaux III 7 à III 15 donnent les dépouillements des spectres Debye-Scherrer des divers siliciures et germaniures étudiés. Les distances réticulaires observées ont été déterminées à partir de diagrammes Debye-Scherrer obtenus en utilisant une anticathode de cuivre, les intensités relatives ont été mesurées par planimétrie à partir des diffractogrammes correspondants.

TABLEAU III 7 - Spectre Debye-Scherrer du siliciure $\text{Na}_8\text{Si}_{46}$

$d_{\text{obs.}}^{\circ}$ (Å)	$I_{\text{obs.}}$	hkl	$d_{\text{obs.}}^{\circ}$ (Å)	$I_{\text{obs.}}$	hkl
7,13	7	110	1,254	2	811 - 741
5,06	4	200	1,236	5	820 - 644
4,53	25	210	1,226	2	821 - 742
4,14	12	211	1,217	3	653
3,211	3,5	310	1,200	4	822 - 660
2,928	32	222	1,194	5	830
2,813	35	320	1,188	1	831 - 750
2,712	100	321	1,168	1	662
2,540	8	400	1,139	2	840
2,463	22	410	1,079	1	850 - 843
2,395	15	411 - 330	1,074	1	930 - 851
2,273	2	420	1,040	1	844
2,218	12	421	1,029	1	941 - 853
2,196	4	332	1,019	1	1000 - 860
2,074	1	422	0,9999	1	1020 - 862
2,034	3	430	0,9897	1	950 - 943
1,993	1,5	510 - 431	0,9506	1	953
1,898	7	520 - 432	0,9127	1	
1,745	50	530 - 433	0,8941	2	
1,718	15	531	0,8875	2	
1,696	18	600 - 442	0,8807	8	
1,672	4	610	0,8615	2	
1,651	38	611 - 532	0,8326	1	
1,609	8	620	0,8272	1	
1,589	6	621 - 540	0,8190	1	
1,515	1	630 - 542	0,8134	1	
1,499	1	631	0,8114	1	
1,469	1	444	0,8038	6	
1,440	1	710 - 550	0,8014	6	
1,386	3	721 - 633	0,7965	8	
1,337	2	730	0,7917	8	
1,303	2	650 - 643	0,7820	2	
1,293	4	732 - 651	0,7756	10	

TABLEAU III 8 - Spectre Debye-Scherrer du siliciure K_7Si_{46}

$d_{obs.} (\text{Å})$	$I_{obs.}$	hkl	$d_{obs.} (\text{Å})$	$I_{obs.}$	hkl
7,19	4	110	1,456	2	444
5,23	1	200	1,397	5	721 - 633
4,55	5	210	1,350	1	730
4,18	3	211	1,308	5	732 - 651
3,241	3	310	1,267	5	811 - 741
2,957	36	222	1,248	1	820 - 644
2,843	43	320	1,239	1	821 - 742
2,736	100	321	1,229	1	653
2,561	14	400	1,212	4	822 - 660
2,486	18	410	1,196	4	830
2,415	8	411 - 330	1,179	3	662
2,293	4	420	1,149	4	840
2,236	2	421	1,109	4	921 - 761
2,182	2	332	1,080	2	850 - 843
2,092	2	422	1,045	2	844
2,052	2	430	1,035	2	941 - 853
2,008	3	510 - 431	0,9964	1	
1,906	4	520 - 432	0,9774	1	
1,812	2	440	0,9153	2	
1,758	33	530 - 433	0,9009	2	
1,733	11	531	0,8941	2	
1,709	15	600 - 442	0,8876	4	
1,667	32	611 - 532	0,8616	2	
1,622	5	620	0,8391	2	
1,603	4	621 - 540	0,8179	1	
1,531	2	630 - 542	0,7979	2	
1,513	3	631	0,7793	2	

TABLEAU III 9 - Spectre Debye-Scherrer du siliciure $\text{Rb}_5\text{Si}_{46}$

$d_{\text{obs.}} (\text{Å})$	$I_{\text{obs.}}$	hkl	$d_{\text{obs.}} (\text{Å})$	$I_{\text{obs.}}$	hkl
7,25	9	110	1,604	4	621 - 540
5,15	0,5	200	1,546	6,2	622
4,60	10,3	210	1,529	8,3	630 - 542
4,10	1	211	1,477	2	444
3,624	5,2	220	1,411	6,7	720 - 641
3,244	17,5	310	1,397	6,2	721 - 633
2,957	67	222	1,312	4	650 - 643
2,838	72	320	1,304	5	732 - 651
2,736	100	321	1,264	2	811 - 741
2,564	25	400	1,211	2	822 - 660
2,483	16	410	1,194	2	831 - 750
2,418	7,3	411 - 330	1,178	2	662
2,292	4,6	420	1,147	2	840
2,239	1,5	421	1,059	1	
2,007	8	510 - 431	0,9968	2	
1,905	8	520 - 432	0,9862	2	
1,815	6,5	440	0,9786	1	
1,759	43	530 - 433	0,9482	2	
1,735	13	531	0,9005	1	
1,711	17	600 - 442	0,8872	2	
1,665	31	611 - 532	0,8570	2	
1,622	9	620	0,8393	1	

TABLEAU III 10 - Spectre Debye-Scherrer du siliciure $\text{Na}_7\text{Si}_{136}$

$d_{\text{obs.}} (\text{Å})$	$I_{\text{obs.}}$	hkl	$d_{\text{obs.}} (\text{Å})$	$I_{\text{obs.}}$	hkl
8,46	8	111	1,471	2	933 - 771
5,17	25	220	1,415	3	951 - 773
4,41	63	311	1,364	3	953
4,21	38	222	1,335	3	1042
3,656	23	400	1,278	2	1131 - 971
3,351	13	331	1,255	3	1060 - 846
2,984	24	422	1,242	2	1133 - 973
2,815	62	511 - 333	1,219	1,5	1200 - 884
2,584	33	440	1,187	8	1222 - 1064
2,473	68	531	1,175	2	1153 - 975
2,438	7	442	1,067	5	
2,313	12	620	1,056	3	
2,227	10	533	1,049	2	
2,205	0,5	622	1,034	6	
2,112	0,5	444	1,026	1,5	
2,050	6	711 - 551	1,006	2	
1,955	1	642	0,9957	2	
1,904	12	731 - 553	0,9877	2	
1,828	2	800	0,9542	2	
1,786	34	733	0,9093	2	
1,775	1	820 - 644	0,9012	3	
1,723	100	822 - 660	0,8959	3	
1,689	32	751 - 555	0,8876	4	
1,678	1,5	662	0,8827	6	
1,635	4	840	0,8248	5	
1,605	13	911 - 753	0,7895	3	
1,594	10	842	0,7861	3	

TABLEAU III 11 - Spectre Debye-Scherrer du siliciure Cs₇Si₁₃₆*

d _{obs.} (Å)	I _{obs.}	hkl	d _{obs.} (Å)	I _{obs.}	hkl
8,30	15	111	-	0	531
5,06	10	220	2,039	8	711 - 551
-	0	311	1,960	5	642
4,15	10	222	1,903	10	731 - 553
3,601	15	400	1,774	15	733
3,305	15	331	1,717	100	822 - 660
2,950	25	422	1,690	15	751 - 555
2,796	85	511 - 333	1,420	5	951 - 773
2,579	20	440	1,190	8	1222 - 1064

TABLEAU III 13 - Spectre Debye-Scherrer du germaniure Na_XGe₁₃₆*

d _{obs.} (Å)	I _{obs.}	hkl	d _{obs.} (Å)	I _{obs.}	hkl
8,82	15	111	2,154	17	551
5,43	20	220	2,002	13	731 - 553
4,64	30	311	1,885	40	733
4,42	25	222	1,812	100	822 - 660
3,814	17	400	1,776	38	751 - 555
3,483	18	331	1,730	13	840
3,126	24	422	1,689	36	753 - 911
2,942	70	511 - 333	1,679		842
2,708	25	440	1,546	5	933 - 771
2,588	80	531	1,508	5	1020 - 862
2,426	18	630	1,486	5	951 - 773
2,336	12	533	1,406	5	1042

TABLEAU III 12 - Spectre Debye-Scherrer du germaniure NaGe_4

$d_{\text{obs.}}^{\circ}$ (Å)	$I_{\text{obs.}}$	hkl	$d_{\text{obs.}}^{\circ}$ (Å)	$I_{\text{obs.}}$
12,8	56	100	1,727	10
7,47	4,5	110	1,682	9
6,47	24	200	1,665	3
4,89	36	210	1,641	8
4,30	3	300	1,620	17
3,761	8	103	1,547	2
3,592	28	310	1,513	2
3,490	35	302 - 113	1,435	9
3,368	11	203	1,362	3
3,075	7	213	1,350	6
2,916	43	303	1,333	1
2,834	100	410	1,276	2
2,715	37	223	1,259	1
2,659	51	313	1,253	1
2,505	13	403 - 330	1,237	2
2,339	9	502 - 323	1,203	3
2,300	2,5	332 - 413	1,179	3
2,168	2,5	503 - 600	1,126	3
2,112	3,4	333	1,115	5
2,081	26	520 - 423	1,039	2
2,041	11	225 - 610	1,030	2
1,974	26	006	1,011	2
1,899	30	116 - 603	0,9897	2
1,879	13	433 - 440	0,9628	2
1,842	53	523	0,9449	2
1,773	6	702 - 532	0,9353	2

TABLEAU III 14 - Spectre Debye-Scherrer du germaniure K_8Ge_{46}

$d_{obs.}$ (Å)	$I_{obs.}$	hkl	$d_{obs.}$ (Å)	$I_{obs.}$	hkl
7,43	3	110	1,308	5	811 - 741
5,30	9,5	200	1,290	1,5	820 - 644
4,73	25	210	1,280	4	821 - 742
4,31	32	211	1,253	4	822 - 660
3,361	2,8	310	1,236	4	831 - 750
3,047	31	222	1,221	2	661
2,933	48	320	1,189	1,5	840
2,820	100	321	1,175	1	910 - 833
2,638	4,3	400	1,169	1	753
2,561	32	410	1,148	4	921 - 761
2,492	16	411 - 330	1,129	3	850 - 843
2,310	5,2	421	1,123	4	940 - 851
2,257	10	332	1,075	5	941 - 853
2,181	2	422	1,044	2	1020 - 862
2,120	5,5	430	1,034	3	950 - 943
2,092	1,2	510 - 431	1,014	1	1031 - 952
1,967	10	520 - 432	0,9932	2	953
1,819	55	530 - 433	0,9504	5	1121 - 1051
1,793	18	531	0,9346	3	1131 - 971
1,766	21	600 - 442	0,9275	2	
1,744	5	610	0,9205	2	
1,722	34	611 - 532	0,9012	1	
1,679	6,5	620	0,8483	2	
1,656	5,2	621 - 540	0,8400	2	
1,533	1,2	444	0,8329	3	
1,457	1,5	720 - 641	0,8278	3	
1,444	2	721 - 633	0,8090	1	
1,396	1,5	720 - 641	0,7909	5	
1,361	1	650 - 643	0,7823	4	
1,349	2,5	732 - 651	0,7761	3	
1,319	0,5	810 - 740			

La figure III 3 représente les diffractogrammes des siliciures de sodium et de potassium ($\text{Na}_8\text{Si}_{46}$ et K_7Si_{46}) et du germaniure de potassium K_8Ge_{46} .

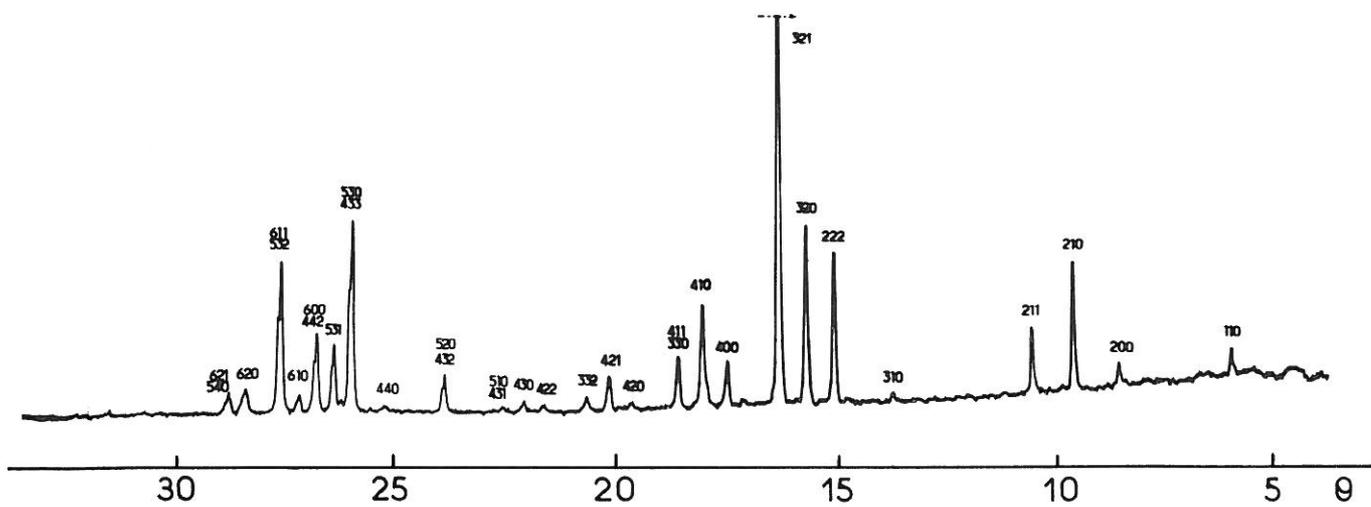
La figure III 4 donne les diffractogrammes de quatre échantillons de siliciure de sodium $\text{Na}_X\text{Si}_{136}$ obtenus à des températures différentes, correspondant à diverses valeurs de X. Dans le dernier cas, le siliciure est mélangé à du silicium élémentaire.

La figure III 5 reproduit les diffractogrammes du germaniure NaGe_4 et du germanium élémentaire.

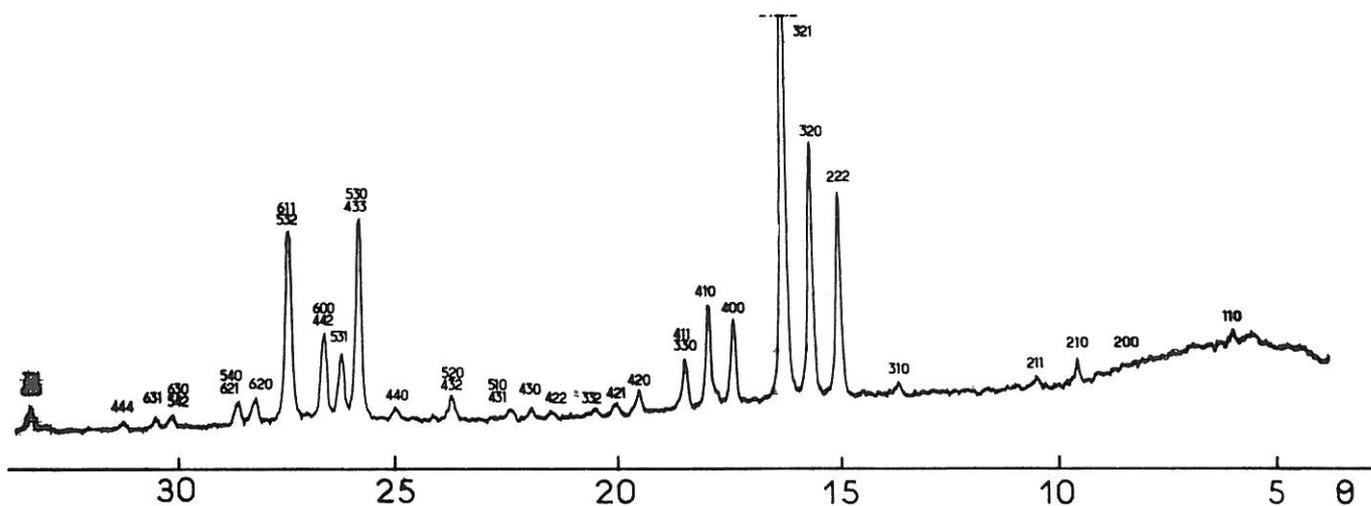
Aucune variation des intensités relatives des raies de diffraction n'a été mise en évidence en fonction de la température de préparation sauf pour le siliciure $\text{Na}_X\text{Si}_{136}$. Cette exception ne saurait nous surprendre, car dans ce dernier cas seulement la valeur du taux d'insertion X varie de manière appréciable avec la température de préparation. A chaque valeur de X correspond un certain ensemble de valeurs mesurées indépendamment de la méthode de préparation mais caractéristique de la composition. C'est ainsi qu'un échantillon de siliciure $\text{Na}_X\text{Si}_{136}$ préparé à 445° C par exemple, pour lequel X est voisin de 3, est caractérisé par des intensités observées identiques à celles mesurées sur un second échantillon de même composition préparé à 340° C par exemple, puis pyrolysé à 445° C dans les mêmes conditions de pression.

TABLEAU III 15 - Spectre Debye-Scherrer du germaniure $\text{Rb}_X\text{Ge}_{46}$.

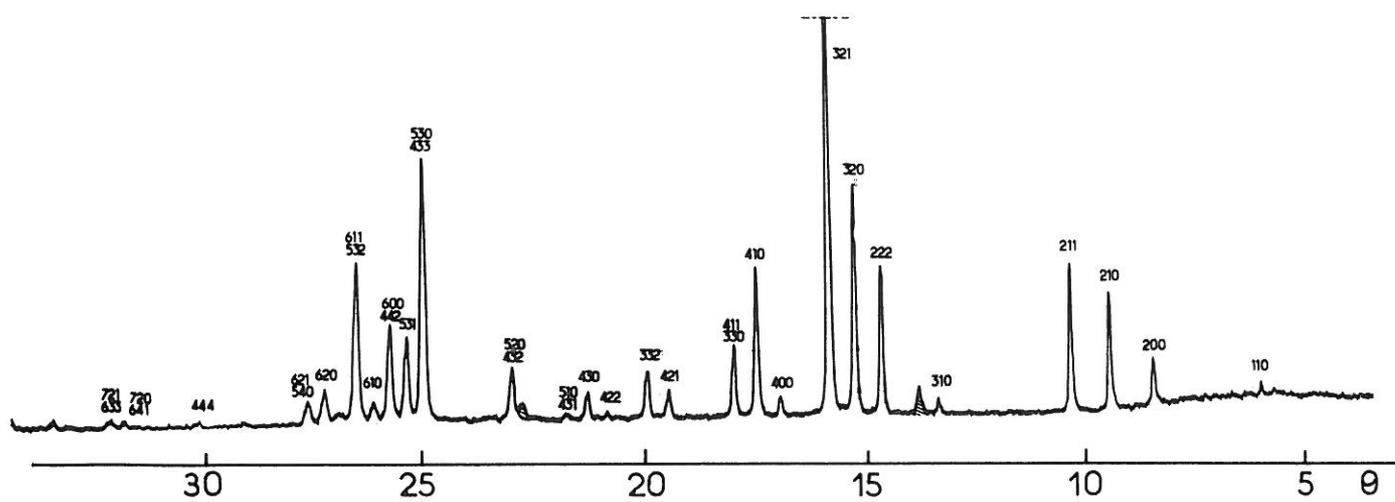
$d_{\text{obs.}} (\text{Å})$	$I_{\text{obs.}}$	hkl	$d_{\text{obs.}} (\text{Å})$	$I_{\text{obs.}}$	hkl
5,38	2	200	1,796	20	531
4,37	5	211	1,784	15	600 - 442
3,299	5	310	1,737	40	611 - 532
3,080	20	222	1,691	8	620
2,974	80	320	1,666	2	621 - 540
2,855	100	321	1,362	4	732 - 651
2,680	3	400	1,317	5	811 - 741
2,593	20	410	1,280	4	821 - 742
2,518	5	411 - 330	1,262	5	822 - 660
2,279	5	421	1,245	5	831 - 750
2,150	5	430	1,143	4	850 - 843
1,992	6	520 - 432	1,124	3	930 - 851
1,838	60	530 - 433	1,075	4	941 - 853



Diffractogramme de $\text{Na}_8\text{Si}_{46}$



Diffractogramme de K_7Si_{46}



Diffractogramme de K_8Ge_{46}

Fig. III 3

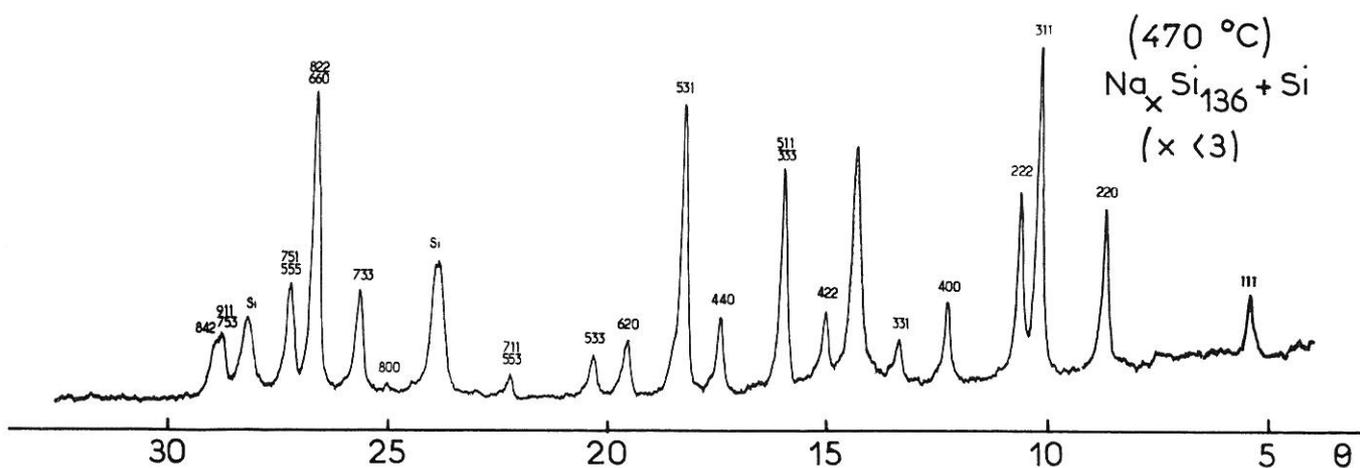
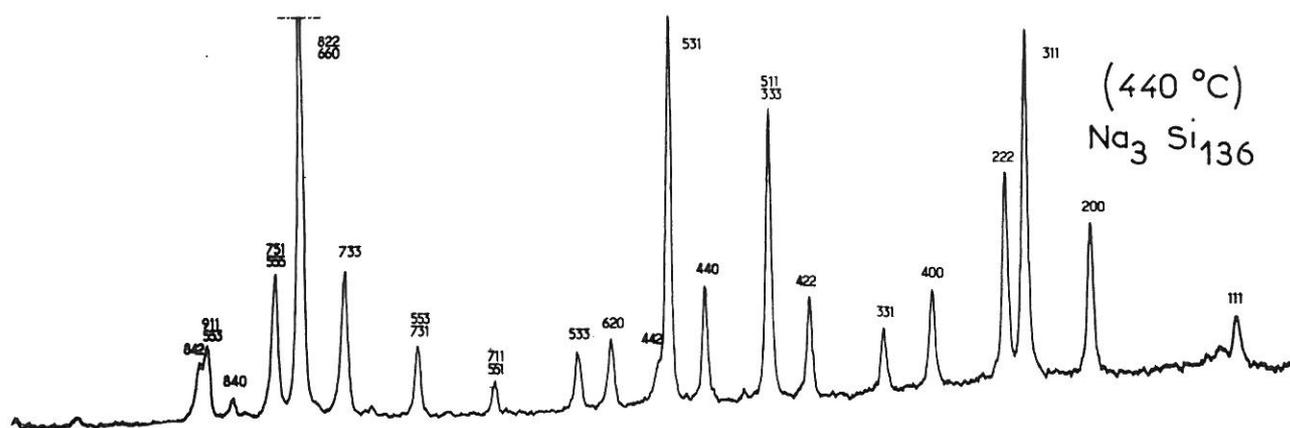
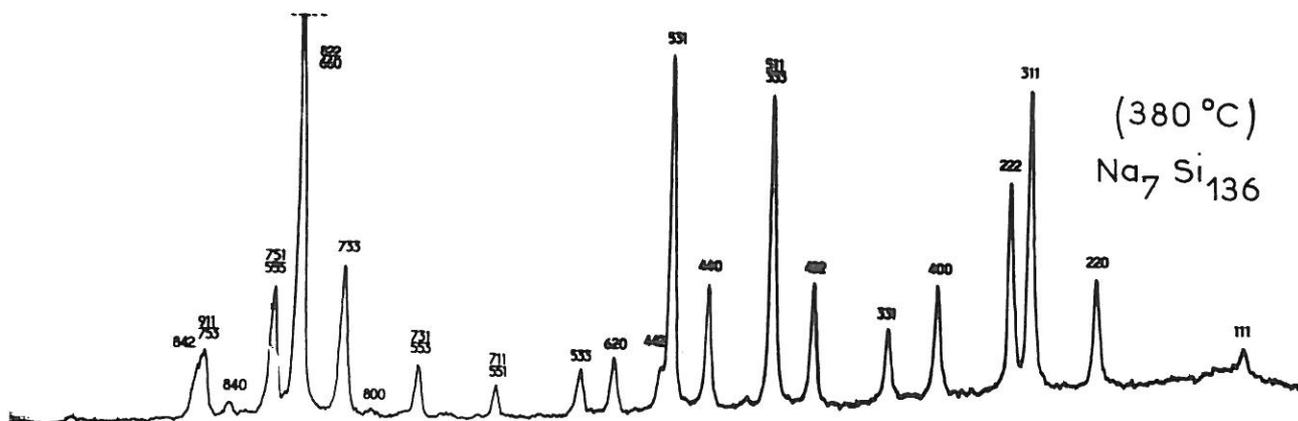
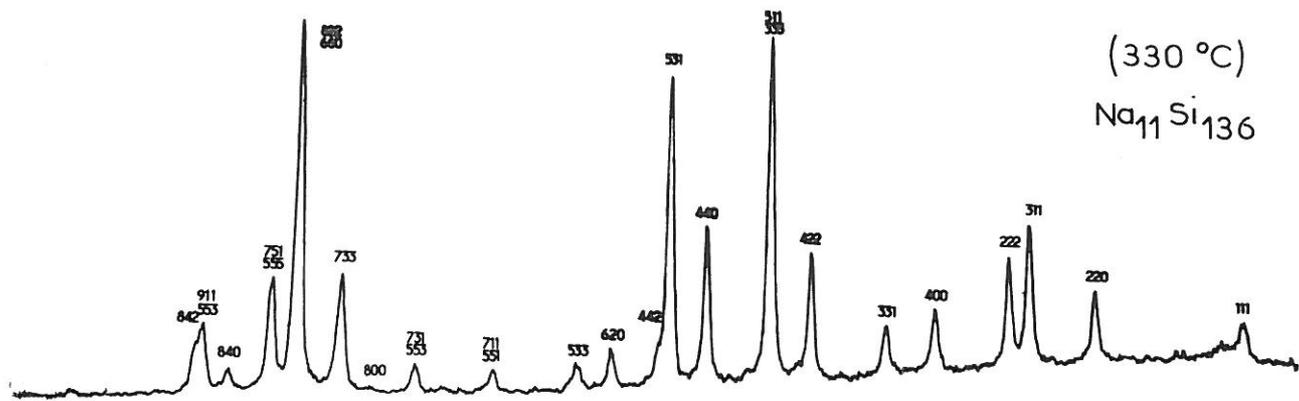


Fig. III 4

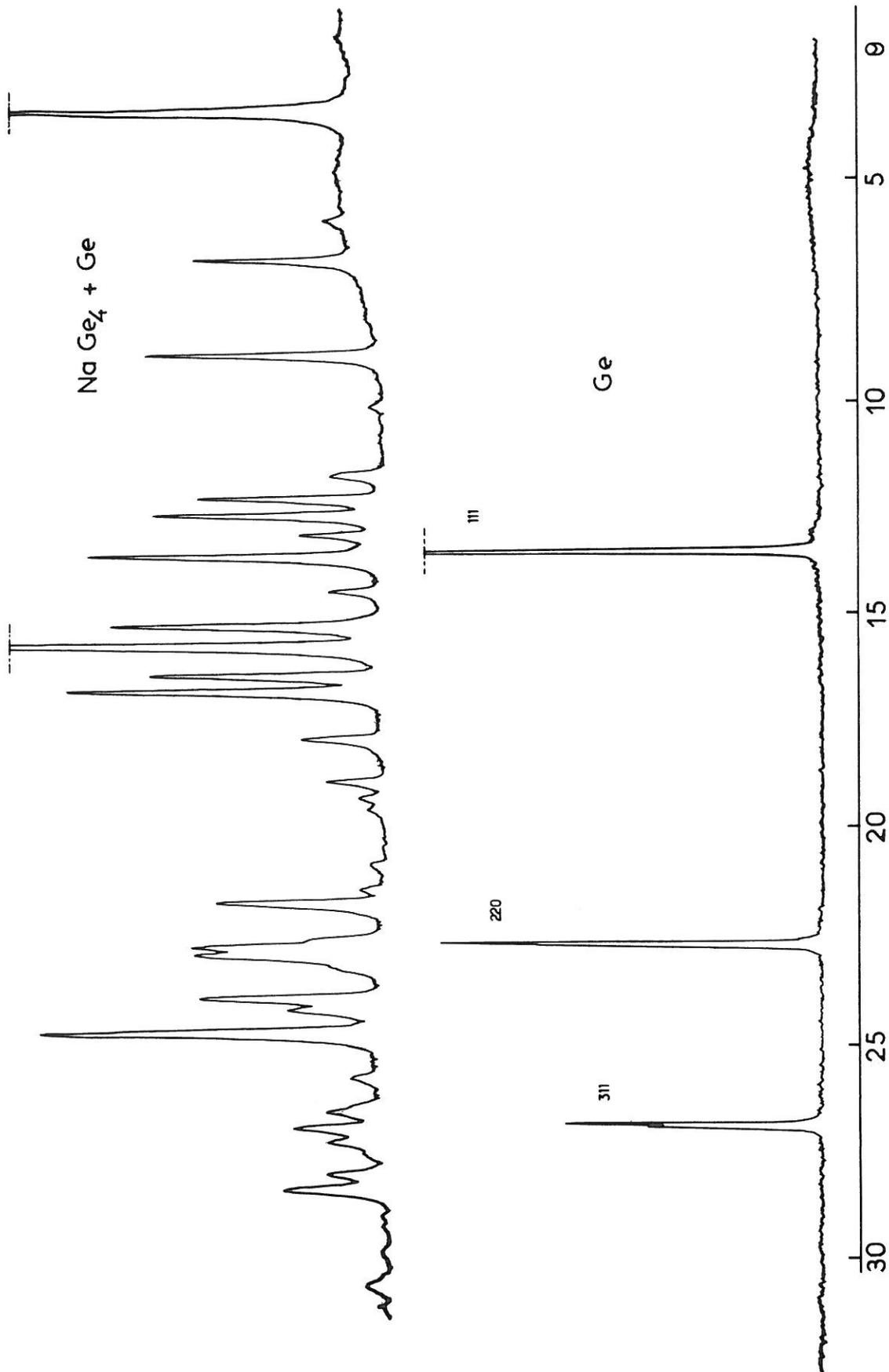


Fig. III 5 — Diffractogrammes de NaGe₄ et du germanium

Sur la figure III 6 nous avons représenté les variations en fonction de X des intensités dues à diverses familles de plans réticulaires de $\text{Na}_X\text{Si}_{136}$. Nous avons extrapolé les courbes obtenues, dans l'intervalle $0 \leq X \leq 3$.

Si nous nous reportons à la figure III 4 nous constatons que les siliciures préparés dans le domaine de température qui va de 450 à 520° C sont caractérisés par des valeurs de X inférieures à 3, mais sont mélangés à des quantités croissantes de silicium élémentaire. La variation des intensités observées se poursuit en effet de façon continue au-delà de 450° C. Il semble que par extrapolation on puisse obtenir vers 500° C une phase qui ne contient plus que des traces de sodium ($X \approx 0$).

Le taux d'insertion X varie donc pour $\text{Na}_X\text{Si}_{136}$ entre une limite supérieure voisine de 11 pour laquelle près de la moitié des sites disponibles est occupée par des atomes de sodium et une limite inférieure très proche de zéro correspondant à un réseau pratiquement exempt de sodium. Dans ce dernier cas nous aboutissons en fait à une nouvelle variété allotropique du silicium stabilisée par des traces de sodium.

III - 6) - DENSITES MESUREES ET CALCULEES DES PHASES ETUDIEES

Les densités ont été déterminées par une méthode picnométrique très précise, ne nécessitant que de faibles quantités de produit (40).

Le tableau III 16 rassemble les résultats expérimentaux obtenus. La densité du germaniure de sodium NaGe_4 a été déterminée par extrapolation à partir de mélanges contenant du germanium élémentaire.

Connaissant les paramètres des mailles élémentaires de nos phases, nous avons tracé les droites représentant la variation avec X de la densité calculée (fig. III 7 à III 10).

Si nous reportons sur ces droites les valeurs des densités mesurées pour des compositions connues, nous constatons que l'accord est en général assez bon. La détermination de la densité expérimentale permet de vérifier avec une bonne approximation les valeurs analytiques de X, mais sans destruction de l'échantillon.

Seule la densité mesurée du germaniure de potassium est nettement plus faible que la densité calculée pour la composition K_8Ge_{46} . Nous pouvons imputer cette anomalie à la présence dans l'échantillon de petites quantités d'hydrure (GeH_n) qui se sont formées lors de la purification. Nous avons alors déterminé la densité d'un échantillon obtenu à plus haute température, contenant un peu de germanium élémentaire, mais exempt d'hydrure. La densité mesurée est alors de $5,10 \pm 0,01$. Compte tenu de ces résultats nous pouvons attribuer à la densité de K_XGe_{46} une valeur voisine de 4,90, relativement proche de la densité calculée ($d = 4,98$).

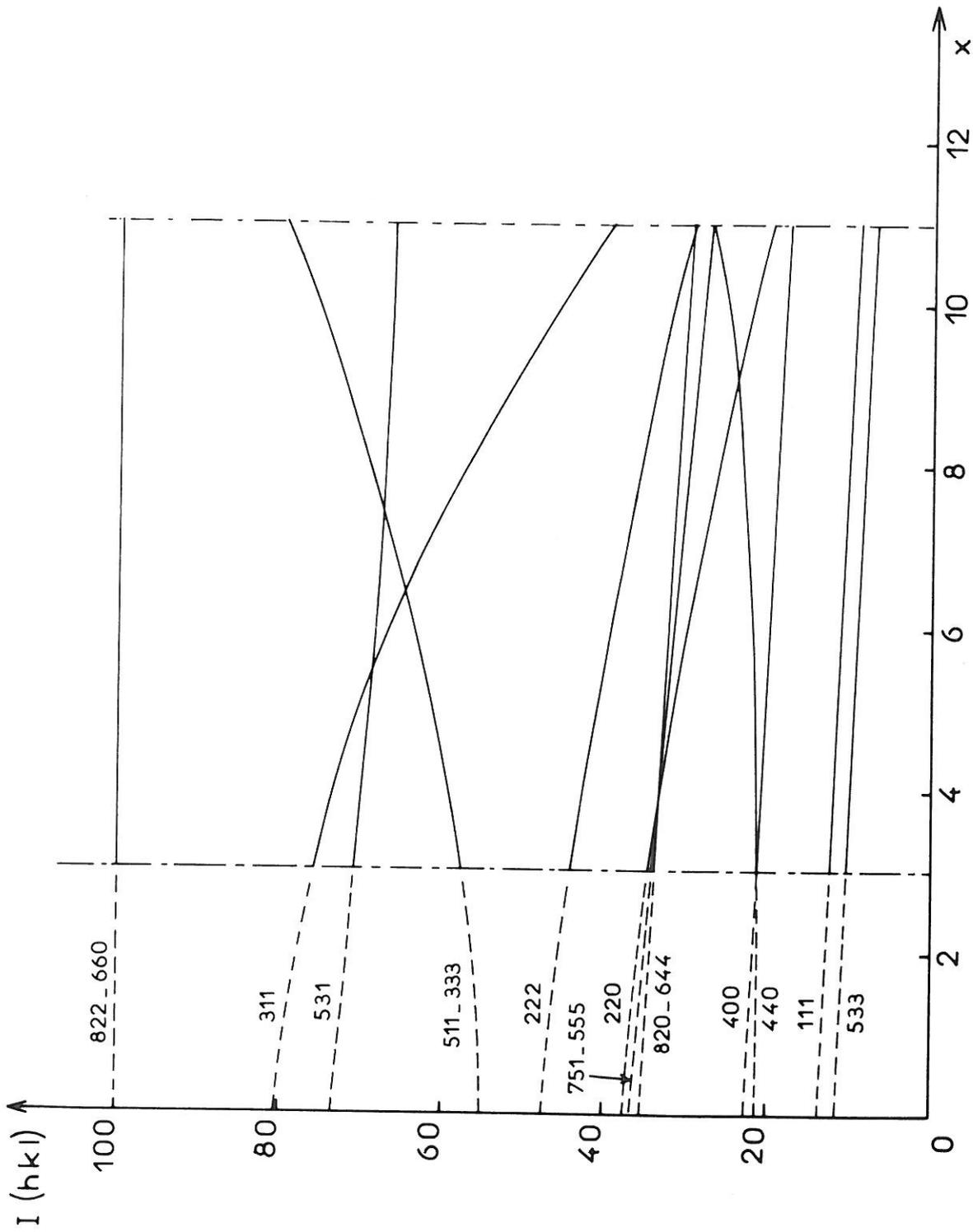


Fig. III 6 — Variation des intensités relatives des raies de diffraction pour les phases de composition $Na_x Si_{136}$

TABLEAU III 16 - Densité observée des siliciures et germaniures alcalins étudiés.

Elément alcalin	Siliciures	d ^{obs.} (± 0, 01)	Germaniures	d ^{obs.}
Sodium	$\text{Na}_X\text{Si}_{46}$ (X ≈ 28)	2, 27		
	$\text{Na}_X\text{Si}_{136}$ (X ≈ 11)	2, 12	NaGe_4	4, 36*
	$\text{Na}_X\text{Si}_{136}$ (X ≈ 7)	2, 08		
	$\text{Na}_X\text{Si}_{136}$ (X ≈ 3)	2, 03		
Potassium	K_XSi_{46} (X ≈ 7)	2, 355	K_XGe_{46} (X ≈ 8)	4, 90**
Rubidium	$\text{Rb}_X\text{Si}_{46}$ (X ≈ 5)	2, 58		
Césium	$\text{Cs}_X\text{Si}_{136}$ (X ≈ 7)	2, 45		

* valeur extrapolée à partir de mélanges $\text{Na} \cdot \text{Ge}_4 + \text{Ge}$

** valeur corrigée par suite de la présence d'hydrure $(\text{GeH})_n$

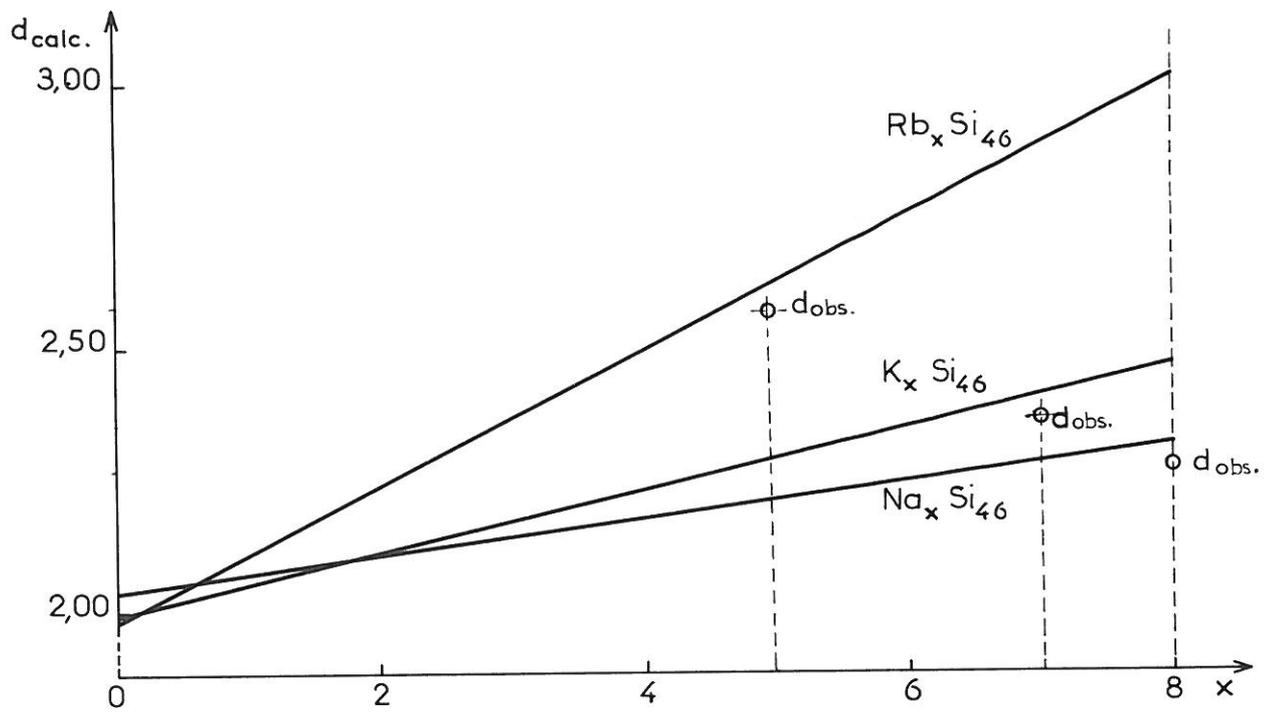


Fig. III 7 — Densité calculée des siliciures alcalins de type $\text{Me}_x \text{Si}_{46}$

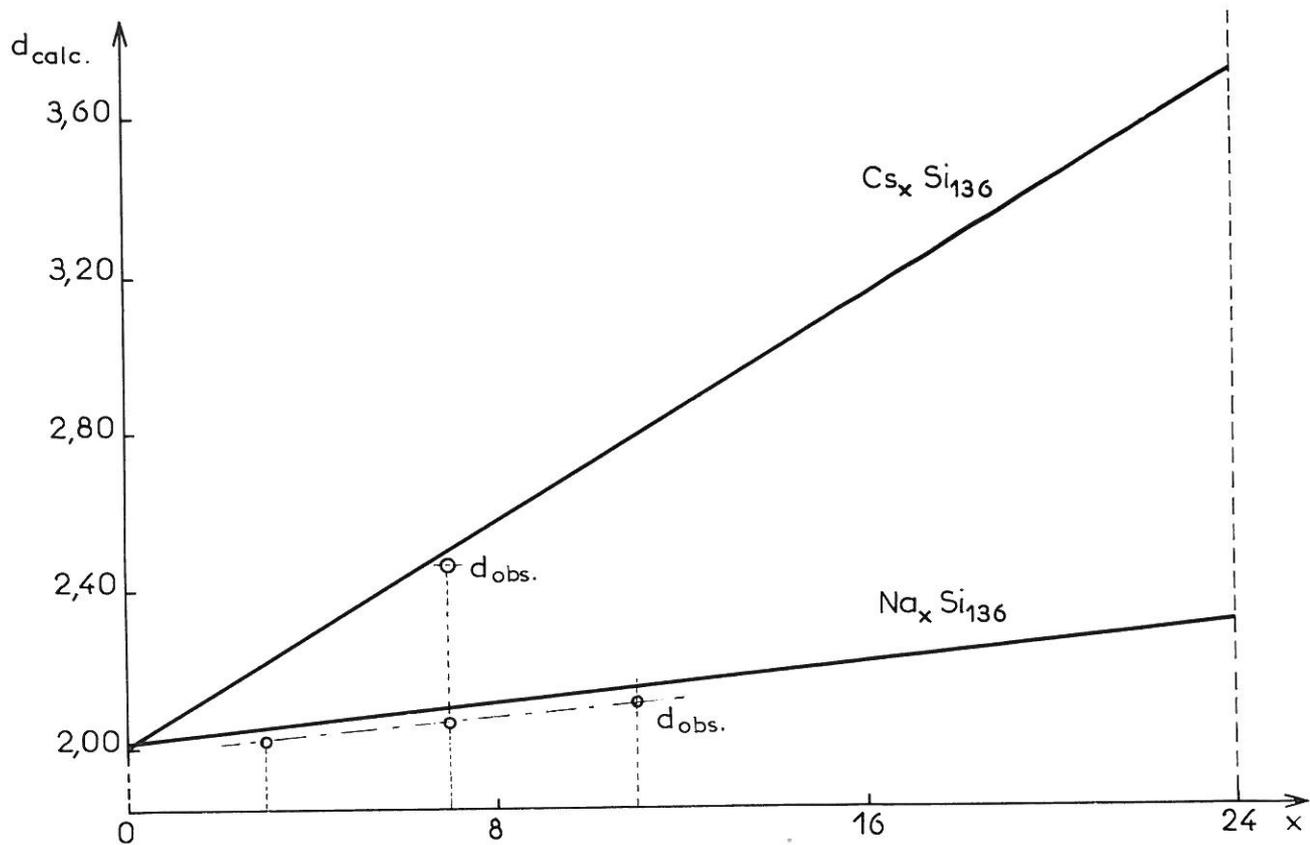


Fig. III 8 — Densité calculée des siliciures alcalins de type $\text{Me}_x \text{Si}_{136}$

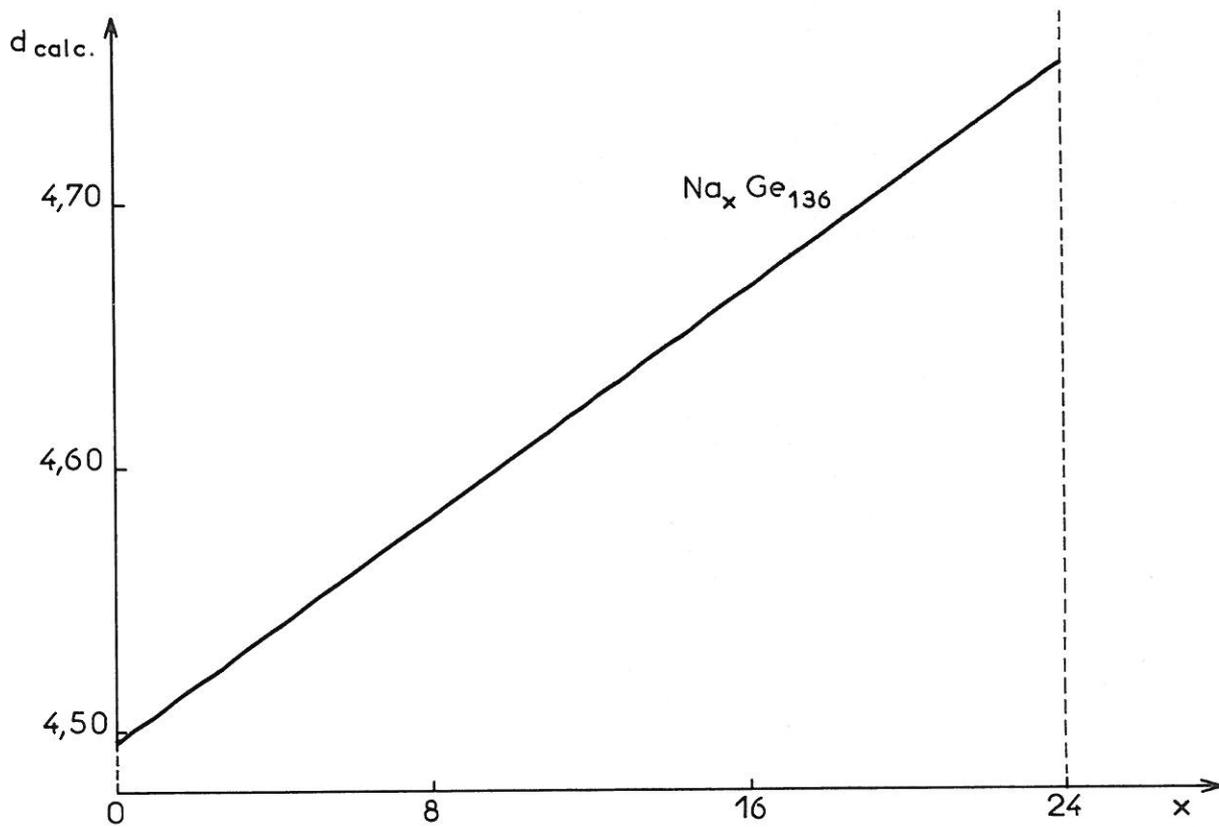


Fig. III 9 — Densité calculée pour le germaniure de sodium $Na_x Ge_{136}$

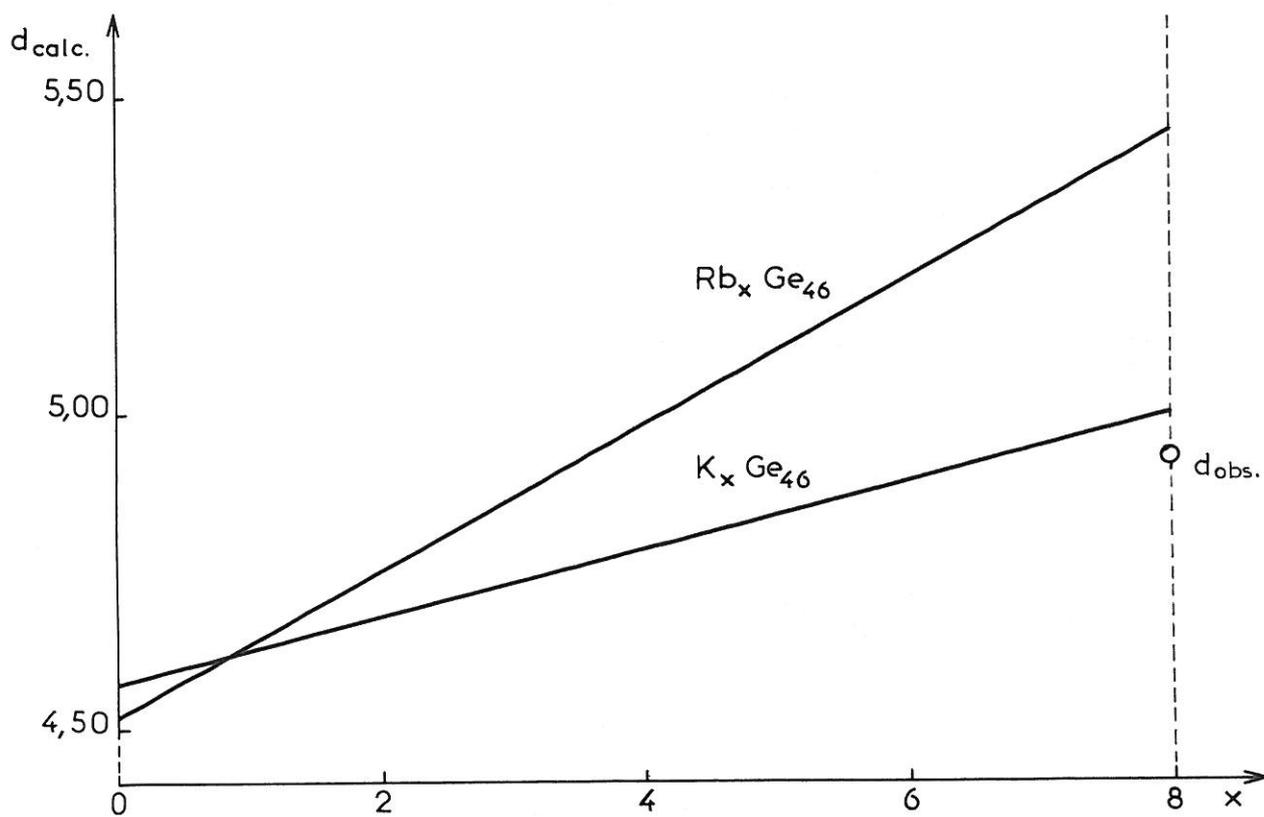


Fig. III 10 — Densité calculée des germaniures alcalins de type $Me_x Ge_{46}$

CHAPITRE IV

STRUCTURES DES SILICIURES ET GERMANIURES ALCALINS DE

TYPE CLATHRATE : ETUDE DE QUELQUES CAS PARTICULIERS .

Les deux phases de type A et B se présentent comme un assemblage assez complexe de polyèdres dont les atomes de silicium ou de germanium occupent les sommets et les atomes alcalins le centre.

Le polyèdre de base, commun à ces deux structures est le dodécaèdre pentagonal (fig. IV 1). Il est caractérisé par la présence de 12 faces pentagonales régulières, 20 sommets et 30 arêtes formant entre elles des angles de 108° . Au point de vue des symétries il possède en particulier six axes d'ordre 5 passant par le centre des faces pentagonales, 10 axes d'ordre 3 passant par les 20 sommets du polyèdre et 15 axes d'ordre 2 passant par le centre des arêtes.

Un assemblage de tels polyèdres, par suite de l'existence d'axes d'ordre 5 ne saurait constituer à lui seul une structure stable. La formation d'un réseau cristallin exige leur combinaison avec d'autres polyèdres, un peu différents, susceptibles de remplir l'espace résiduel (41).

Les structures des deux types de phases $\text{Me}_X\text{Si}_{46}$ et $\text{Me}_X\text{Si}_{136}$ (dans lesquelles le germanium peut remplacer le silicium) représentent les deux cas particuliers les plus fréquents de tels arrangements.

IV - 1) - DESCRIPTION GENERALE DES PHASES DE TYPE $\text{Me}_X\text{Si}_{46}$ (ou $\text{Me}_X\text{Ge}_{46}$)

Dans les réseaux des phases de type $\text{Me}_X\text{Si}_{46}$ (ou $\text{Me}_X\text{Ge}_{46}$), les dodécaèdres pentagonaux se combinent avec des polyèdres à 14 faces (fig. IV 2). Ces derniers comportent 12 faces pentagonales et 2 faces hexagonales, 24 sommets et 36 arêtes formant entre elles des angles de 108° s'il s'agit d'une face pentagonale et de 120° s'il s'agit d'une face hexagonale.

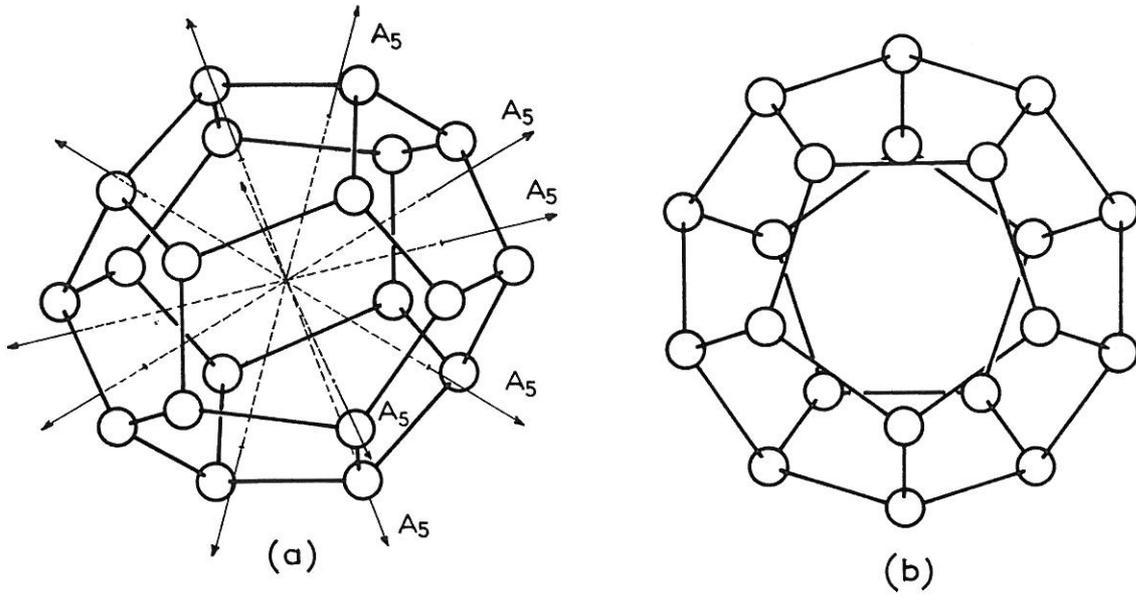


Fig. IV 1 - Le dodécaèdre pentagonal, polyèdre de base des structures de type clathrate

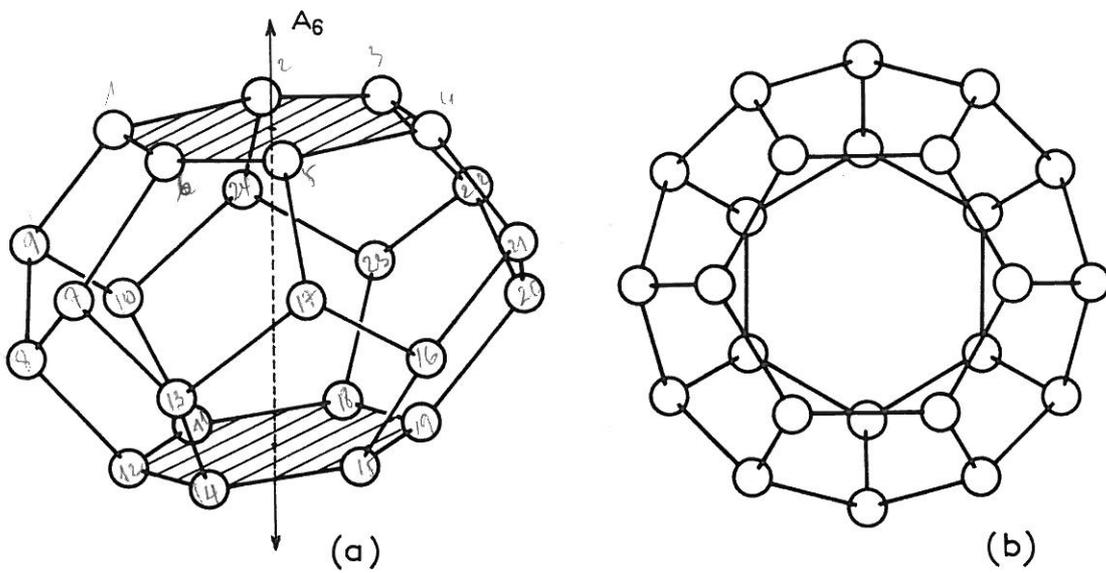


Fig. IV2 - Le polyèdre à 14 faces, caractéristique des structures de type Me_xSi_{46}

La maille élémentaire correspondant à cette structure est cubique. Elle est formée par la juxtaposition de huit polyèdres qui se répartissent en deux dodécaèdres pentagonaux et six polyèdres à 14 faces.

Afin de mieux visualiser la structure, nous allons d'abord situer les atomes de métal alcalin (Me) qui se placent, comme nous l'avons dit, au centre des divers polyèdres (fig. IV 3).

Deux atomes Me_1 , occupant le centre des dodécaèdres pentagonaux se situent sur les sommets et le centre du cube élémentaire. Six atomes Me_2 , occupant le centre des polyèdres à 14 faces, se placent sur les faces du cube élémentaire en position $1/4$, $1/2$ et $1/2$, $1/4$.

Pour obtenir la structure complète, il faut imaginer qu'autour des atomes Me_1 et Me_2 se placent les polyèdres correspondants. Sur la figure IV 4 nous avons représenté l'arrangement des polyèdres sur la face avant de la maille. La figure IV 5 représente la photographie de cette structure.

Le nombre total d'atomes de silicium ou de germanium qui se placent au sein de la maille élémentaire est égal à 46, le nombre d'atomes de métal alcalin à 8, ce qui correspond à une formule Me_8Si_{46} . L'expérience montre que ces structures peuvent présenter un certain déficit en métal alcalin, résultat conforme à la formulation adoptée Me_XSi_{46} .

Si nous nous intéressons à la coordination des divers types d'atomes, nous ferons d'emblée une remarque très importante : les atomes de silicium ou de germanium sont tétracoordinés ; chacun d'eux est entouré par quatre homologues situés sur les sommets d'un tétraèdre quasi régulier.

Les dodécaèdres pentagonaux sont isolés les uns des autres. Leurs douze faces pentagonales sont en contact avec 12 faces pentagonales appartenant chacune à un polyèdre à 14 faces.

Les polyèdres à 14 faces mettent en commun leurs faces hexagonales. Ils forment ainsi des files de polyèdres qui se développent parallèlement aux trois axes de référence du cube élémentaire. Ils mettent également en commun huit de leurs faces pentagonales, les quatre dernières étant en contact avec les dodécaèdres pentagonaux.

Les atomes de métal alcalin Me_1 et Me_2 sont entourés respectivement par 20 et 24 atomes de silicium ou de germanium. Cette différence de coordination se traduit par le fait que le site de type 2 (qu'occupent les atomes Me_2) est plus volumineux que le site de type 1 (où se trouvent les atomes Me_1).

Nous pouvons faire abstraction du réseau de silicium ou de germanium et envisager le sous-réseau constitué par les atomes alcalins eux-mêmes, sous-réseau dont l'agencement est important pour la compréhension ultérieure des propriétés électroniques. Chaque atome Me_1 est entouré par 12 atomes Me_2 situés aux sommets d'un icosaèdre dont les faces sont constituées par des triangles isocèles mais non équilatéraux (fig. IV 6).

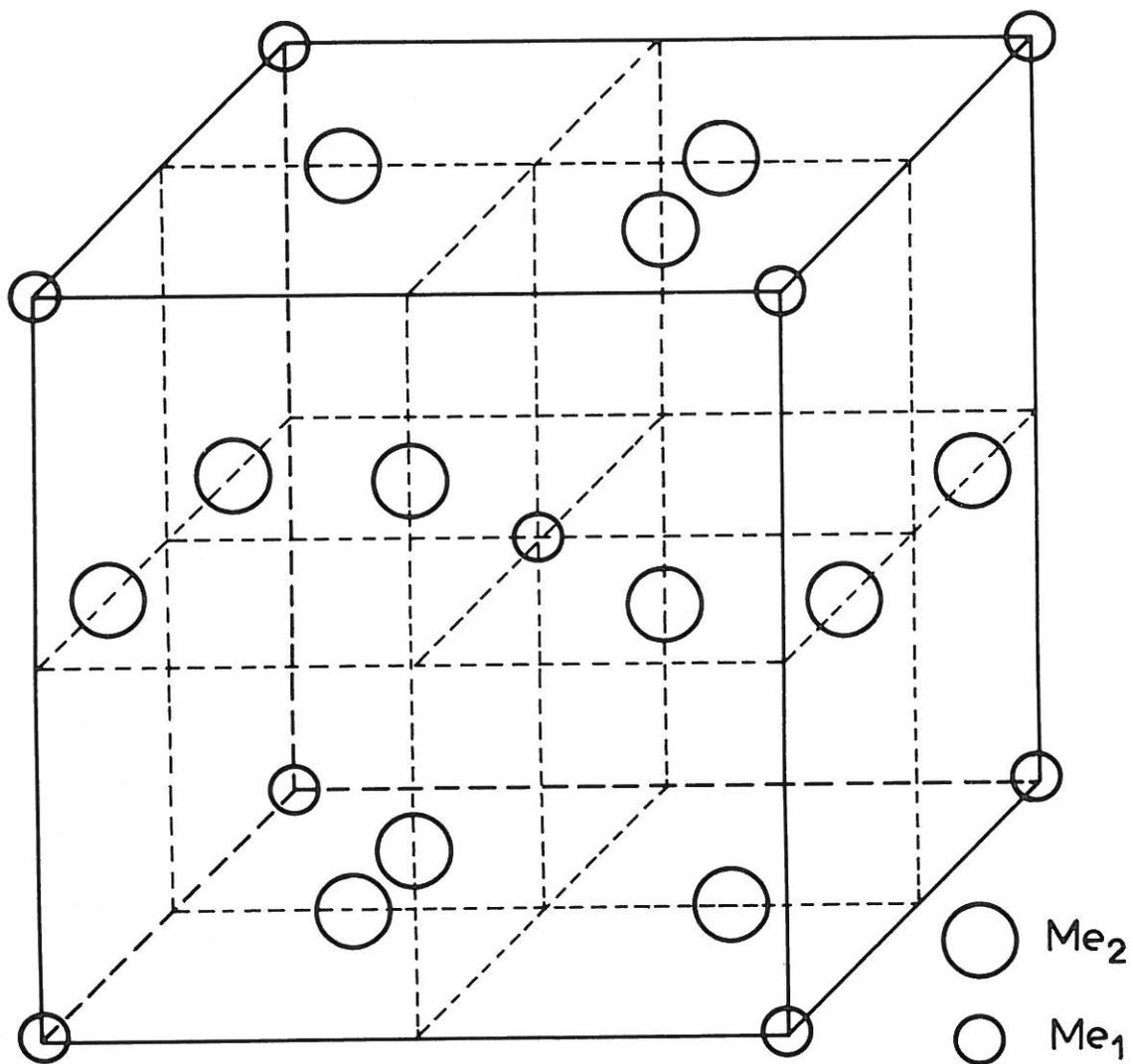


Fig. IV 3 — Arrangement des atomes Me₁ et Me₂ dans les structures de type Me₈Si₄₆

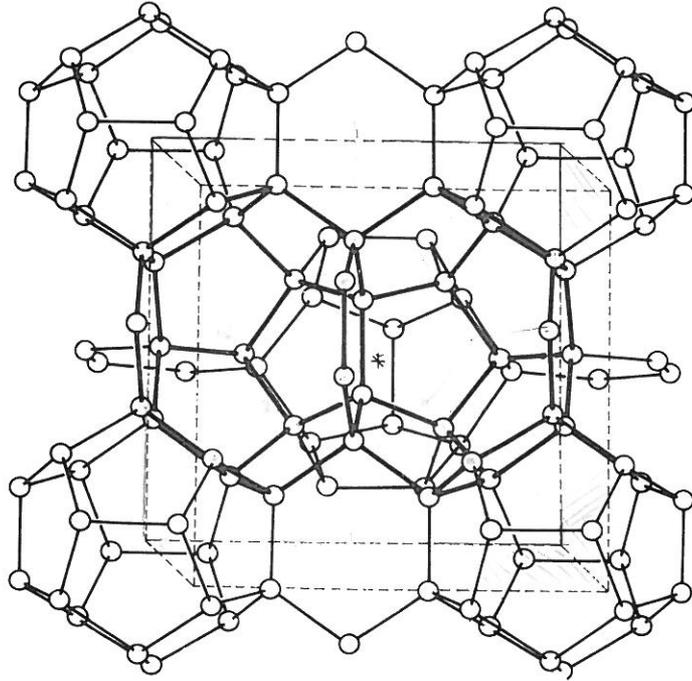


Fig. IV 4 — Arrangement des polyèdres sur la face avant des structures de type $\text{Me}_8 \text{Si}_{46}$

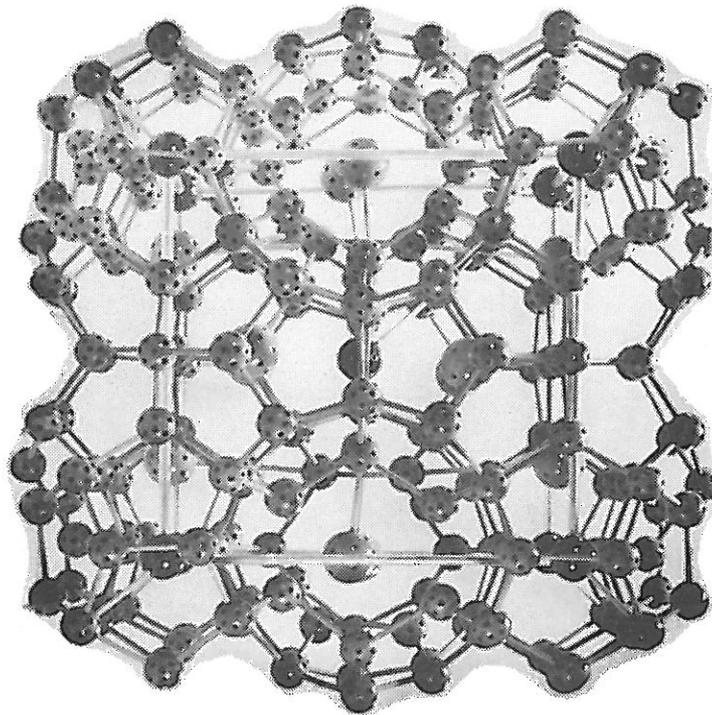


Fig. IV 5 — Structure de type $\text{Me}_8 \text{Si}_{46}$

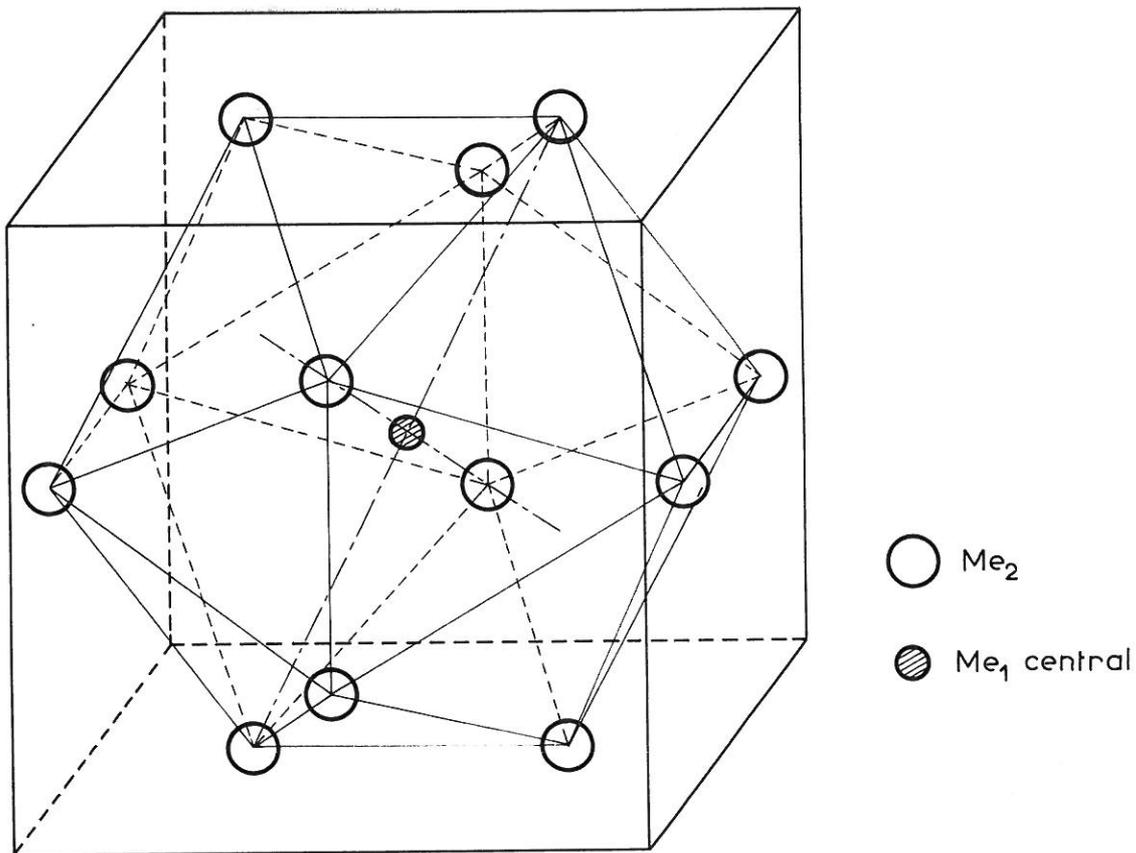


Fig. IV 6 – Environnement alcalin des atomes Me₁ dans Me₈Si₄₆

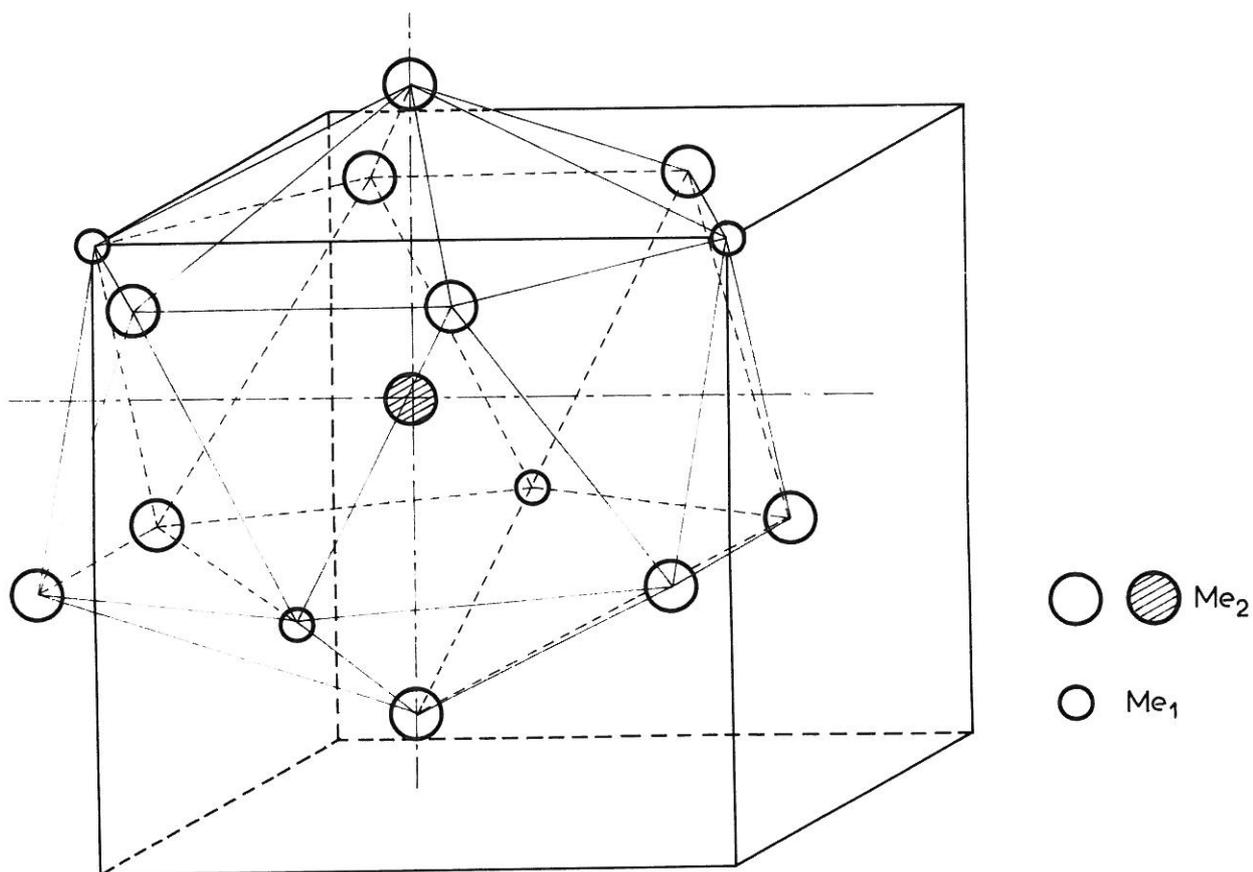
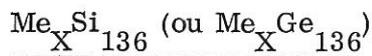


Fig. IV 7 – Environnement alcalin des atomes Me₂ dans Me₈Si₄₆

Chaque atome Me_2 est entouré par 10 atomes Me_2 et par 4 atomes Me_1 situés aux sommets d'un polyèdre complexe comportant 24 faces triangulaires (fig. IV 7).

IV - 2) - DESCRIPTION GENERALE DE LA STRUCTURE DES PHASES DE TYPE



Dans les phases de type $Me_X Si_{136}$ les dodécaèdres pentagonaux sont combinés avec des polyèdres à 16 faces comportant 12 faces pentagonales et 4 faces hexagonales, pour un total de 28 sommets reliés entre eux par 42 arêtes (fig. IV 8).

La maille élémentaire correspondant à ce type de structure est cubique. Elle est formée par la juxtaposition de 24 polyèdres qui se répartissent en 16 dodécaèdres pentagonaux et 8 polyèdres à 16 faces.

Afin de mieux comprendre la structure, nous allons d'abord situer, comme dans le cas précédent, les atomes de métal alcalin qui s'insèrent au centre des divers polyèdres.

Seize atomes Me_1 , occupant le centre des dodécaèdres pentagonaux, se répartissent sur les sommets et les arêtes d'un tétraèdre régulier dont le centre coïnciderait avec celui de la maille élémentaire et dont l'arête serait égale à 1,06 a_0 (fig. IV 9).

Huit atomes Me_2 , occupant le centre des polyèdres à 16 faces, se répartissent dans la maille élémentaire comme le feraient les atomes de carbone dans une structure de type diamant (fig. IV 10).

Sur la figure IV 11 nous avons représenté les positions des 24 atomes alcalins présents dans la maille élémentaire.

Pour en déduire la structure complète, il faut entourer chaque atome Me_1 d'un dodécaèdre pentagonal et chaque atome Me_2 d'un polyèdre à 16 faces. Nous avons représenté à la figure IV 12 l'arrangement des dodécaèdres dans la maille élémentaire et à la figure IV 13 la photographie de la structure.

La maille élémentaire de ce type de structure comporte 136 atomes de silicium ou de germanium et 24 atomes de métal alcalin. Sa formule s'écrit donc $Me_{24} Si_{136}$. Si on la compare à la maille des phases de type $Me_8 Si_{46}$, nous constatons qu'elle contient trois fois plus d'atomes alcalins, son volume étant sensiblement triplé.

L'expérience montre que la structure de type $Me_{24} Si_{136}$ est souvent déficitaire en atomes alcalins, c'est pourquoi nous avons adopté la formulation plus générale $Me_X Si_{136}$.

Comme dans le cas précédent nous constatons que chaque atome de silicium ou de germanium est entouré par quatre homologues qui occupent les sommets d'un tétraèdre pratiquement régulier.

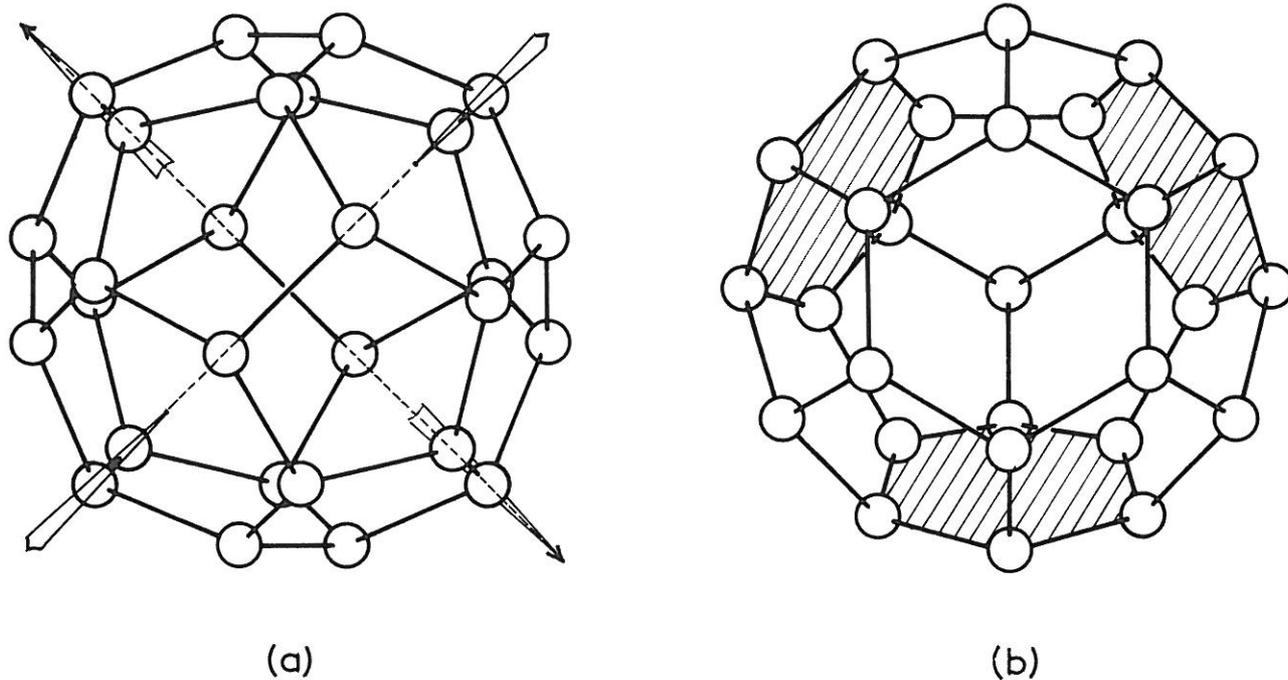


Fig. IV 8 — Le polyèdre à 16 faces caractéristique des structures de type $\text{Me}_x \text{Si}_{136}$

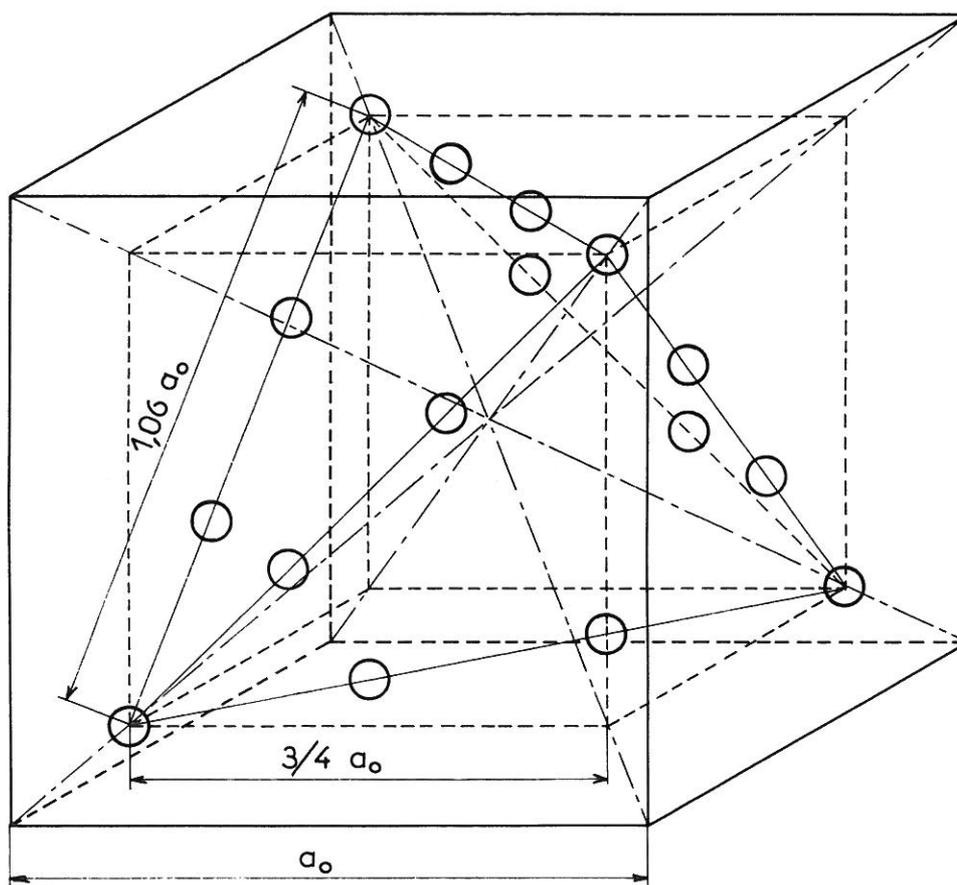


Fig. IV 9 — Arrangement des atomes Me_1 dans $\text{Me}_{24} \text{Si}_{136}$

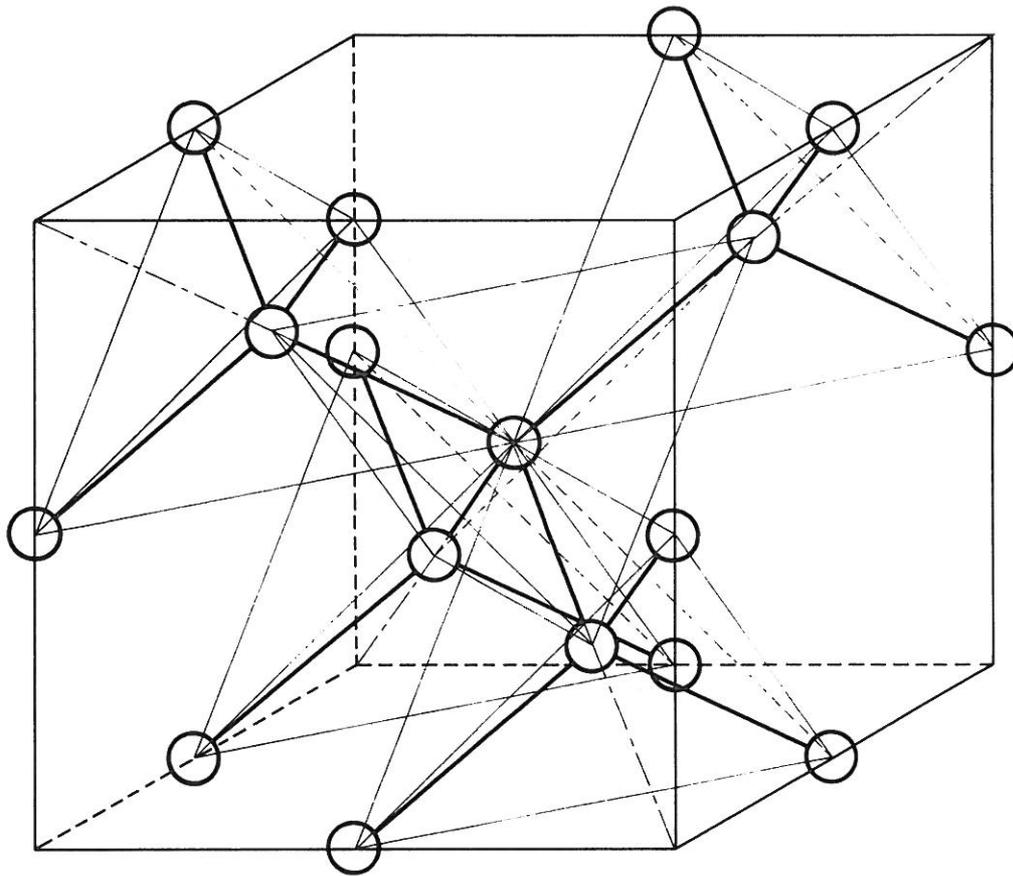


Fig. IV 10 — Arrangement des atomes Me₂ dans Me₂₄ Si₁₃₆

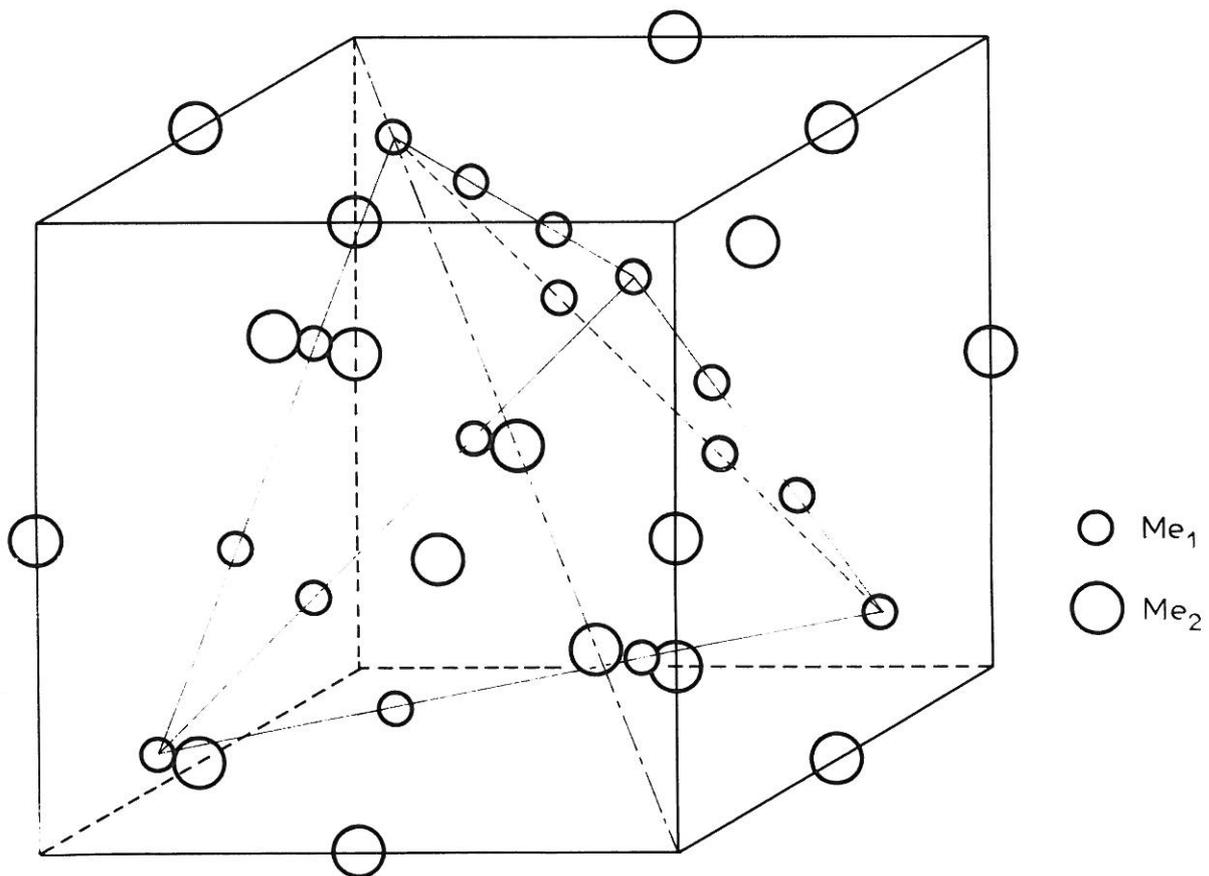


Fig. IV 11 — Arrangement des atomes Me dans Me₂₄ Si₁₃₆

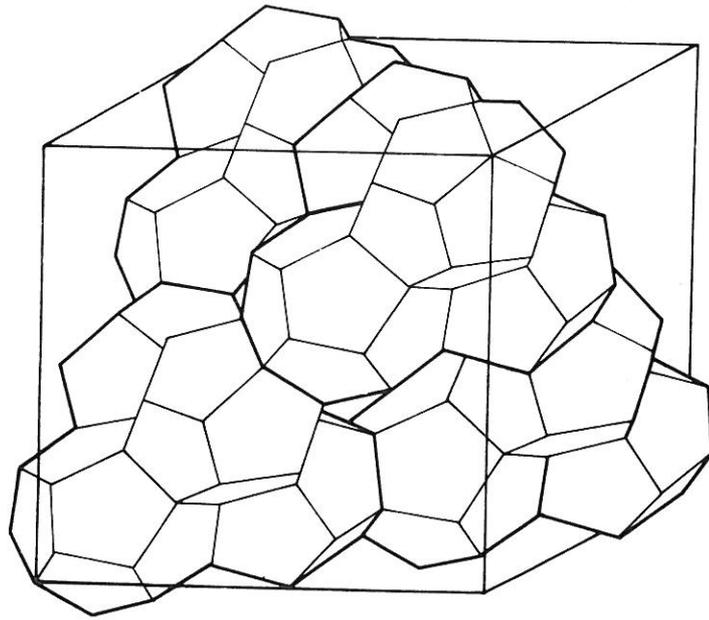


Fig. IV 12 _ Arrangement des polyèdres dans
les structures de type $\text{Me}_{24}\text{Si}_{136}$

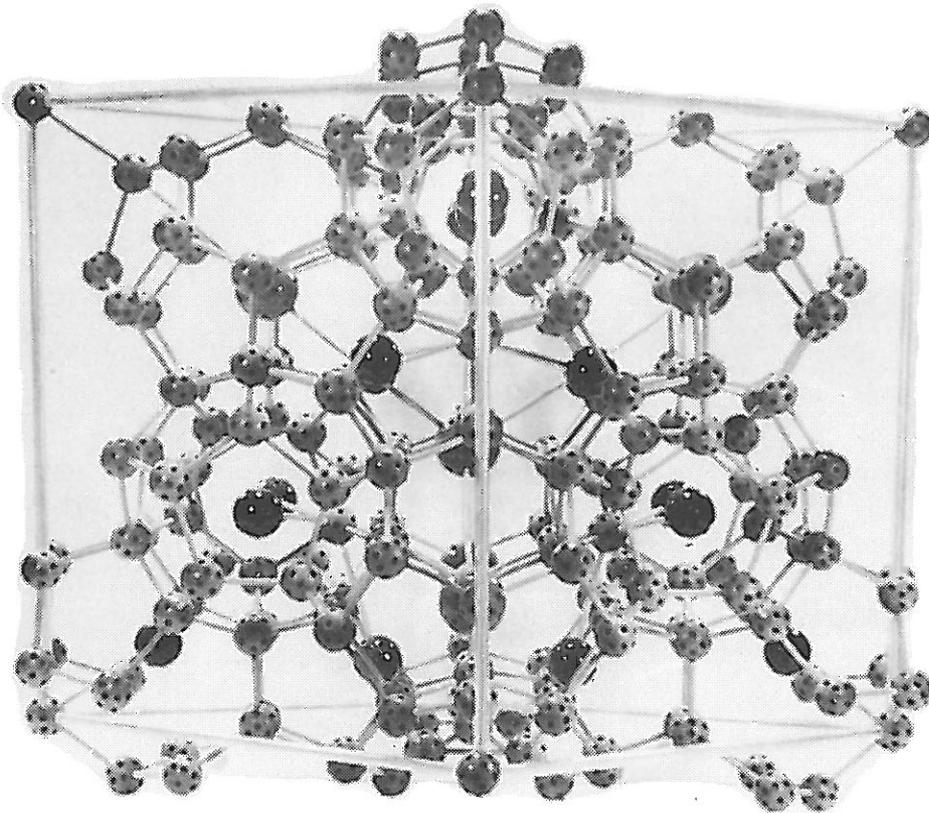


Fig. IV 13 _ Structure de type $\text{Me}_{24}\text{Si}_{136}$

Les dodécaèdres pentagonaux ne sont pas isolés comme dans les phases $\text{Me}_x\text{Si}_{46}$. Ils mettent en commun six de leurs faces pentagonales constituant ainsi un réseau géant tridimensionnel. Ils partagent en outre leurs six dernières faces pentagonales avec des polyèdres à 16 faces. Ils sont donc entourés par six dodécaèdres pentagonaux et par six polyèdres à 16 faces.

Les polyèdres à 16 faces mettent en commun leurs faces hexagonales. Ils constituent une sorte de réseau géant de type diamant. Ils partagent la totalité de leurs 12 faces pentagonales avec des dodécaèdres. Chaque polyèdre à 16 faces est donc entouré par quatre homologues et par 12 dodécaèdres pentagonaux.

Les atomes de métal alcalin Me_1 et Me_2 sont entourés respectivement par 20 et 28 atomes de silicium ou de germanium. Cette différence de coordination se traduit par une variation assez importante des dimensions des sites correspondants.

Si nous faisons abstraction du réseau de silicium ou de germanium nous pouvons déterminer le sous-réseau que constituent les atomes alcalins.

Chaque atome Me_1 est entouré de six homologues et de six atomes Me_2 , situés sur les sommets d'un icosaèdre irrégulier (fig. IV 14).

Enfin chaque atome Me_2 est entouré de 4 homologues situés aux sommets d'un tétraèdre régulier et de 12 atomes Me_1 situés aux sommets d'un polyèdre à 8 faces qui est un hexatétraèdre régulier (fig. IV 15).

IV - 3) - ETUDE STRUCTURALE DE QUELQUES PHASES PARTICULIERES

IV - 3.1 - CAS DES PHASES DE TYPE $\text{Me}_x\text{Si}_{46}$ (ou $\text{Me}_x\text{Ge}_{46}$)

Les structures ont été déterminées par isotypie avec les hydrates de gaz correspondants sur la base des spectres de poudre. La concordance des résultats justifiait notre hypothèse. Une étude effectuée récemment par d'autres auteurs sur monocristal est venue nous en apporter une confirmation définitive.

Etude structurale du siliciure de sodium $\text{Na}_8\text{Si}_{46}$

Cette étude a été entreprise en nous basant sur l'isotypie existant entre la structure de cette phase et celle de l'hydrate de chlore $(\text{Cl}_2)_8(\text{H}_2\text{O})_2$.

Le tableau IV 1 rassemble les données cristallographiques relatives à $\text{Na}_8\text{Si}_{46}$. La valeur de la densité calculée $d = 2,316$ est en bon accord avec celle de la densité mesurée $d = 2,27 \pm 0,01$.

Dans le tableau IV 2 sont comparées les valeurs des intensités calculées et observées. Le facteur de reliabilité obtenu

$$R = \frac{\sum |I_{\text{obs.}} - I_{\text{calc.}}|}{\sum |I_{\text{obs.}}|}$$

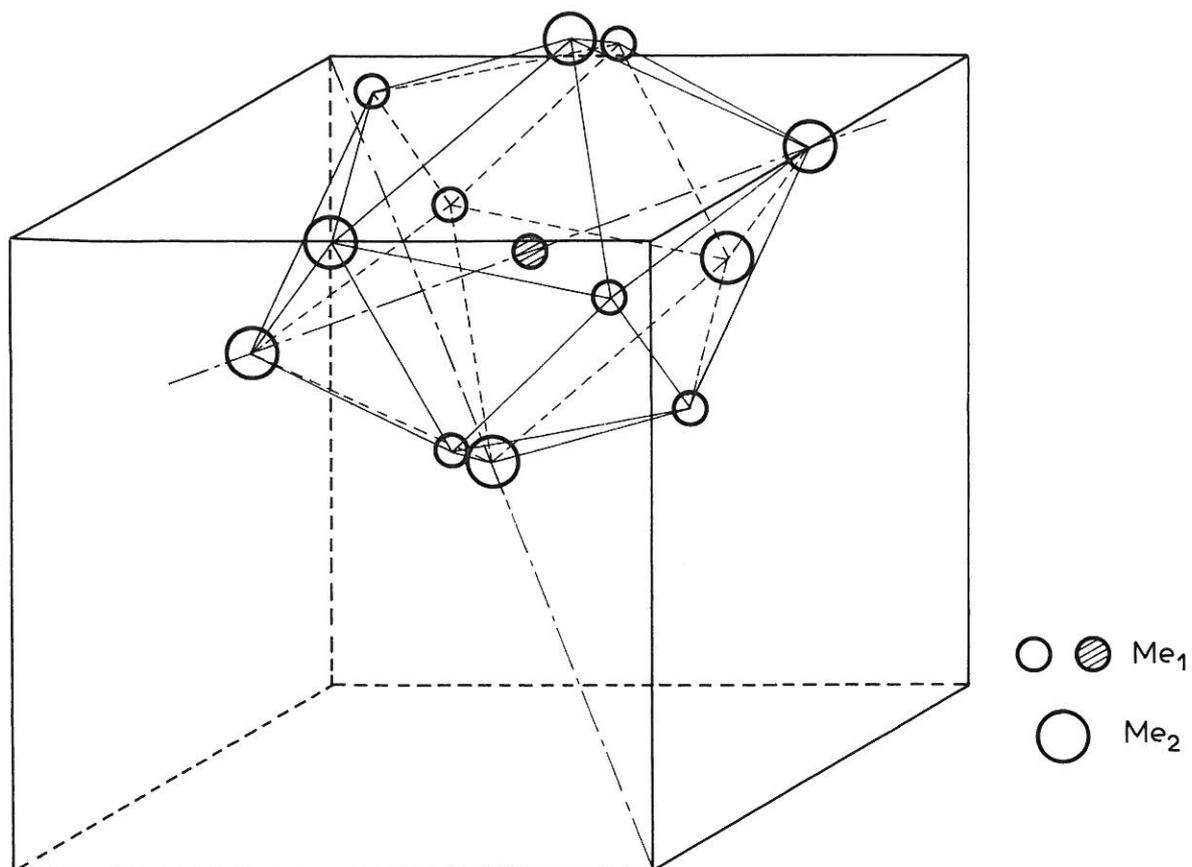


Fig. IV 14 — Environnement alcalin des atomes Me₁ dans Me₂₄Si₁₃₆

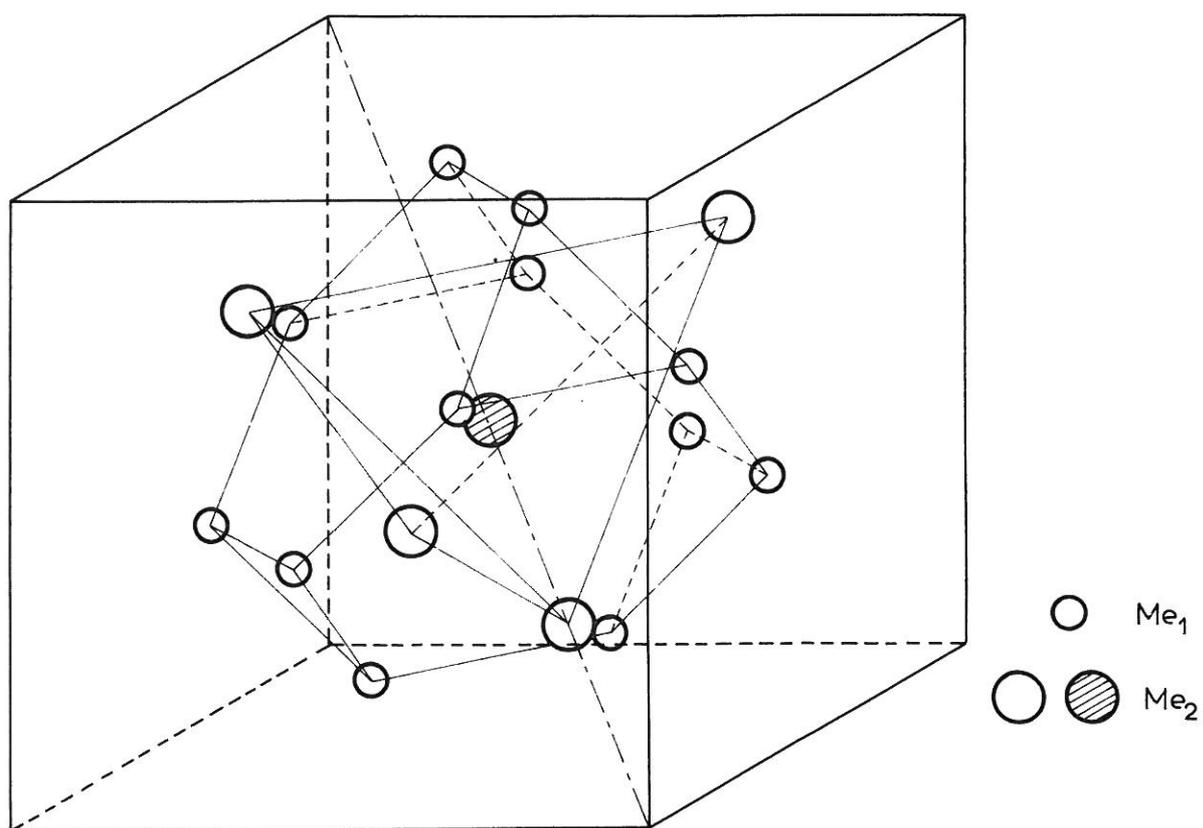
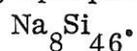


Fig. IV 15 — Environnement alcalin des atomes Me₂ dans Me₂₄Si₁₃₆

TABLEAU IV 1 - Données cristallographiques relatives à la phase

Système cubique :	$a_0 = 10,19 \pm 0,02 \text{ \AA}$		
Groupe d'espace :	$P m \bar{3} n \quad (O_n^3)$		
Densité observée :	$d_{\text{obs.}} = 2,27 \pm 0,01$		
Densité calculée :	$d_{\text{calc.}} = 2,316$		
Positions atomiques :	x	y	z
6 Si ₁ en 6 (c)	1/4	0	1/2
16 Si ₂ en 16 (i)	0,183	0,183	0,183
24 Si ₃ en 24 (k)	0	0,310	0,116
2 Na ₁ en 2 (a)	0	0	0
6 Na ₂ en 6 (d)	1/4	1/2	0

est égal à 0,11 en attribuant à X la valeur 8. Le coefficient d'agitation thermique B relatif à tous les atomes est égal à 1 \AA^2 .

Sur la figure IV 16 sont représentés les divers types d'atomes de silicium et de métal alcalin dans leurs positions cristallographiques particulières (cf tableau IV 1).

Les distances interatomiques ont été déterminées ainsi que les angles de liaisons (tableau IV 3).

Chaque atome de silicium Si₁ est entouré tétraédriquement par quatre atomes Si₃ distants de 2,37 Å. Deux des liaisons Si₃ - Si₁ - Si₃ forment un angle γ égal à $109^\circ 36'$, les deux autres un angle $\zeta = 109^\circ 44'$.

Chaque atome de silicium Si₂ est entouré tétraédriquement par trois atomes Si₃ et un atome Si₂ placés respectivement à 2,37 et 2,36 Å. Les angles de liaisons sont $\beta = 111^\circ 06'$ et $\theta = 107^\circ 46'$.

Enfin chaque atome de silicium Si₃ est entouré tétraédriquement par deux atomes Si₂, un atome Si₃ et un atome Si₁ situés respectivement à 2,37, 2,37 et 2,36 Å. Les angles de liaisons prennent alors les valeurs $\alpha = 106^\circ 45'$, $\delta = 125^\circ 12'$ et $\varphi = 106^\circ 15'$.

TABLEAU IV 2 - Comparaison entre les intensités observées et calculées pour le siliciure de sodium $\text{Na}_8\text{Si}_{46}$.

hkl	I _{obs.}	I _{calc.}	hkl	I _{obs.}	I _{calc.}
110	7	4	510	1,5	2
200	4	2	431		
210	25	19	520	7	9
211	12	12	432		
220	0	0,05	521	0	0,003
310	3,5	2	440	0	1
222	32	33	530	50	54
320	35	33	433		
321	100	100	531	15	18
400	8	9	600	18	21
410	22	22	442		
411	15	12	610	4	4
330					
420	2	2	532	38	43
421	12	6	620	8	7
332	4	3	621	6	6
422	1	1	540		
430	3	3	541	1	1
			622	0	0,1

TABLEAU IV 3 - Distances interatomiques et angles de liaisons dans la phase $\text{Na}_8\text{Si}_{46}$.

Distances interatomiques	Angles de liaisons
$d_1 = \text{Si}_1 - \text{Si}_3 = 2,37 \text{ \AA}$	$\alpha = \text{Si}_3 - \text{Si}_3 - \text{Si}_2 = 106^\circ 45'$
$d_2 = \text{Si}_2 - \text{Si}_3 = 2,37 \text{ \AA}$	$\beta = \text{Si}_3 - \text{Si}_2 - \text{Si}_3 = 111^\circ 06'$
$d_3 = \text{Si}_3 - \text{Si}_3 = 2,36 \text{ \AA}$	$\gamma = \text{Si}_3 - \text{Si}_1 - \text{Si}_3 = 109^\circ 36'$
$d_4 = \text{Si}_2 - \text{Si}_2 = 2,36 \text{ \AA}$	$\delta = \text{Si}_1 - \text{Si}_3 - \text{Si}_3 = 125^\circ 12'$
$\text{Na}_1 - \text{Si}_2 = 3,23 \text{ \AA}$	$\epsilon = \text{Si}_3 - \text{Si}_1 - \text{Si}_3 = 109^\circ 24'$
$\text{Na}_1 - \text{Si}_3 = 3,37 \text{ \AA}$	$\varphi = \text{Si}_1 - \text{Si}_3 - \text{Si}_2 = 106^\circ 15'$
$\text{Na}_2 - \text{Si}_1 = 3,60 \text{ \AA}$	$\theta = \text{Si}_3 - \text{Si}_2 - \text{Si}_2 = 107^\circ 46'$
$\text{Na}_2 - \text{Si}_2 = 3,79 \text{ \AA}$	
$\text{Na}_3 - \text{Si}_3 = 3,41 \text{ \AA}$	
$\text{Na}_1 - \text{Na}_1 = 8,83 \text{ \AA}$	
$\text{Na}_1 - \text{Na}_2 = 5,70 \text{ \AA}$	
$\text{Na}_2 - \text{Na}_2 = 5,10 \text{ \AA}$	
$\text{Na}_2 - \text{Na}_2 = 6,24 \text{ \AA}$	
$r_1 = 2,05 \text{ \AA}$	
$r_2 = 2,23 \text{ \AA}$	

Les diverses distances Si-Si observées sont voisines de celles qui existent dans le silicium de type diamant ($d = 2,35 \text{ \AA}$). De même les angles de liaisons s'écartent assez peu de la valeur qui caractérise l'hybridation sp^3 du silicium élémentaire : $109^\circ 28'$.

Chaque atome Na_1 est entouré par huit atomes Si_2 distants de $3,23 \text{ \AA}$, disposés aux sommets d'un cube, et par 12 atomes Si_3 distants de $3,37 \text{ \AA}$ placés aux sommets d'un icosaèdre.

Chaque atome Na_2 est entouré par quatre atomes Si_1 distants de $3,60 \text{ \AA}$ situés aux sommets d'un tétraèdre régulier, par huit atomes Si_2 distants de $3,79 \text{ \AA}$ et par douze atomes Si_3 distants de $3,41 \text{ \AA}$.

Les diverses distances Na-Na observées sont toutes relativement grandes : la distance minimale Na_2-Na_2 est de $5,10 \text{ \AA}$. La connaissance des plus courtes distances Na_1-Si et Na_2-Si permet de déterminer le "rayon libre" r caractéristique de chacun des sites : $r_1 = 2,05 \text{ \AA}$ et $r_2 = 2,23 \text{ \AA}$. Celui-ci s'obtient en déduisant de la plus courte distance Na_1-Si ou Na_2-Si le rayon atomique du silicium élémentaire.

Etude structurale du siliciure de potassium K_7Si_{46}

L'étude analytique montre que cette phase comporte un léger déficit en atomes alcalins puisque X est voisin de 7. Ce déficit affectant de façon inégale les deux types de sites du réseau, la détermination des intensités calculées est donc plus complexe que celle de Na_8Si_{46} . Nous avons attribué à chacun des sites 1 et 2 des coefficients de remplissage α et β tels que $2\alpha + 6\beta = X$.

Le tableau IV 4 rassemble les données structurales relatives à cette phase.

TABLEAU IV 4 - Données cristallographiques relatives à la phase K_7Si_{46} .

Système cubique :	$a_0 = 10,26 \begin{matrix} + \\ - \end{matrix} 0,02 \text{ \AA}$		
Groupe d'espace :	$P m \bar{3} n \quad (O_n^3)$		
Densité observée :	$d_{obs.} = 2,355 \begin{matrix} + \\ - \end{matrix} 0,010$		
Densité calculée :	$d_{calc.} = 2,415$		
Positions atomiques :	x	y	z
6 Si_1 en 6 (c)	1/4	0	1/2
16 Si_2 en 16 (i)	0,182	0,182	0,182
24 Si_3 en 24 (k)	0	0,308	0,122
2 αK_1 en 2 (a)	0	0	0
6 βK_2 en 6 (d)	1/4	1/2	0
	$\alpha = 0,80$	$\beta = 0,91$	

Au tableau IV 5 sont comparées les intensités observées et calculées. Le meilleur accord a été obtenu en attribuant à α et β les valeurs respectives 0,80 et 0,91, coefficients qui correspondent à $X = 7,2$.

Le calcul semble donc montrer que le nombre d'atomes de potassium au sein du réseau est légèrement inférieur à 8, résultat qui vérifie bien les données expérimentales.

$$\text{Le facteur de reliabilité obtenu } R = \frac{\sum |I_{\text{obs.}} - I_{\text{calc.}}|}{\sum |I_{\text{obs.}}|} \text{ est égal à } 0,06.$$

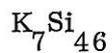
TABLEAU IV 5 - Comparaison des intensités observées et calculées pour le siliciure de potassium K_7Si_{46} .

hkl	$I_{\text{obs.}}$	$I_{\text{calc.}}$	hkl	$I_{\text{obs.}}$	$I_{\text{calc.}}$
110	4	4	510	3	1
200	1	1	431		
210	5	5	520	4	4
211	3	2	432		
220	0	0,3	521	0	0,1
310	3	3	440	2	1
222	36	32	530	33	35
320	43	44	433		
321	100	100	531	11	11
400	14	12	600	15	15
410	18	17	442		
411	8	7	610	0	1
330					
420	4	3	611	32	30
421	2	2	532		
332	2	1	620	5	5
422	2	1	621	4	4
430	2	2	540		

Les distances interatomiques ont été déterminées, ainsi que les angles de liaisons (tab. IV 6). Si nous comparons les valeurs obtenues avec celles du tableau IV 3 nous constatons qu'il n'existe que de faibles différences. Seule la distance Si_3-Si_3 augmente légèrement (6 %). Tout ce que nous avons dit concernant l'environnement des atomes de silicium et du métal alcalin dans le cas du siliciure de sodium Na_8Si_{46} reste valable ici (cf. fig. IV 16).

Connaissant les diverses distances $K_1 - Si$ et $K_2 - Si$, nous pouvons déterminer les "rayons libres" r_1 et r_2 relatifs aux deux types de sites ; leurs valeurs sont respectivement égales à 2,05 et 2,28 Å. Elles sont donc très voisines de celles qui ont été calculées dans Na_8Si_{46} .

TABLEAU IV 6 - Distances interatomiques et angles de liaisons dans la phase



Distances interatomiques	Angles de liaisons
$d_1 = Si_1 - Si_3 = 2,37 \text{ \AA}$	$\alpha = Si_3 - Si_3 - Si_2 = 105^\circ 11'$
$d_2 = Si_2 - Si_3 = 2,35 \text{ \AA}$	$\beta = Si_3 - Si_2 - Si_3 = 111^\circ 53'$
$d_3 = Si_3 - Si_3 = 2,49 \text{ \AA}$	$\gamma = Si_3 - Si_1 - Si_3 = 112^\circ 31'$
$d_4 = Si_2 - Si_2 = 2,43 \text{ \AA}$	$\delta = Si_1 - Si_3 - Si_3 = 123^\circ 47'$
$K_1 - Si_2 = 3,23 \text{ \AA}$	$\epsilon = Si_3 - Si_1 - Si_3 = 107^\circ 58'$
$K_1 - Si_3 = 3,39 \text{ \AA}$	$\psi = Si_1 - Si_3 - Si_2 = 108^\circ 13'$
$K_2 - Si_1 = 3,63 \text{ \AA}$	$\theta = Si_3 - Si_2 - Si_2 = 106^\circ 54'$
$K_2 - Si_2 = 3,82 \text{ \AA}$	
$K_2 - Si_3 = 3,47 \text{ \AA}$	
$K_1 - K_1 = 8,88 \text{ \AA}$	
$K_1 - K_2 = 5,73 \text{ \AA}$	
$K_2 - K_2 = 5,13 \text{ \AA}$	
$K_2 - K_2 = 6,28 \text{ \AA}$	
$r_1 = 2,05 \text{ \AA}$	
$r_2 = 2,28 \text{ \AA}$	

Etude structurale du siliciure de rubidium Rb_5Si_{46}

Les données analytiques concernant cette phase montrent que la valeur de X est voisine de 5, ce qui signifie que 38 % environ des sites de la structure demeurent vacants. Comme dans le cas précédent nous avons attribué à chacun des sites disponibles un coefficient de remplissage α et β .

Le tableau IV 7 rassemble les données radiocristallographiques concernant cette phase.

TABLEAU IV 7 - Données cristallographiques relatives à la phase Rb_5Si_{46} .

Système cubique :	$a_0 = 10,27 \pm 0,02 \text{ \AA}$		
Groupe d'espace :	$P m \bar{3} n (O_n^3)$		
Densité observée :	$d_{obs.} = 2,58 \pm 0,01$		
Densité calculée :	$d_{calc.} = 2,640$		
Positions atomiques :			
	x	y	z
6 Si_1 en 6 (c)	1/4	0	1/2
16 Si_2 en 16 (i)	0,183	0,183	0,183
24 Si_3 en 24 (k)	0	0,304	0,119
2 αRb_1 en 2 (a)	0	0	0
6 βRb_2 en 6 (d)	1/4	1/2	0
	$\alpha = 0,09$	$\beta = 0,85$	

Au tableau IV 8 sont comparées les intensités observées et calculées. Le meilleur accord a été obtenu en attribuant à α et β les valeurs respectives 0,09 et 0,85, valeurs qui correspondraient à $X = 5,3$. Le facteur de reliabilité R est alors égal à 0,07.

Le calcul montre donc que le taux de remplissage des sites de type 1 est très faible, ce qui signifie que les atomes de rubidium n'occupent pratiquement que les lacunes les plus volumineuses. Ce résultat distingue nettement cette phase des siliciures de sodium et de potassium dans lesquels les atomes de métal alcalin occupent d'une manière égale, ou du moins comparable les deux types de sites.

TABLEAU IV 8 - Comparaison entre les intensités observées et calculées pour
le siliciure de rubidium Rb Si_{546}

hkl	I _{obs.}	I _{calc.}	hkl	I _{obs.}	I _{calc.}
110	9	6,8	530 }	43	47,5
200	0,5	0,4	433 }		
210	10,3	6,4	531	13	9,7
211	1	0,8	600 }	17	13,6
220	5,2	7,1	442 }		
310	17,5	17,5	611 }	31	31
222	67	67	532 }		
320	72	73	620	9	7,8
321	100	100	621 }	4	3,3
400	25	26,2	540 }		
410	16	15,5	622	6,2	5,9
411 }	7,3	6,3	630 }	8,3	10
330 }					
420	4,6	4,8	444	2	2,1
421	1,5	1,2	720 }	6,7	6,2
510 }	8	10,2	641 }		
431 }					
520 }	8	10,8	721 }	6,2	5,5
432 }					
440	6,5	6	633 }	5	4,4
			552 }		
			731 }		
			651 }		

Les distances interatomiques ont été déterminées, ainsi que les angles de liaisons (tab. IV 9). Les valeurs obtenues sont voisines de celles qu'on observe pour les siliciures de sodium et de potassium.

Les "rayons libres" r_1 et r_2 relatifs aux deux sites du rubidium sont respectivement de 2,07 et de 2,29 Å.

TABLEAU IV 9 - Distances interatomiques et angles de liaisons dans la phase Rb_5Si_{46} .

Distances interatomiques	Angles de liaisons
$d_1 = Si_1 - Si_3 = 2,42 \text{ \AA}$	$\alpha = Si_3 - Si_3 - Si_2 = 106^\circ 27'$
$d_2 = Si_2 - Si_3 = 2,35 \text{ \AA}$	$\beta = Si_3 - Si_2 - Si_3 = 110^\circ 10'$
$d_3 = Si_3 - Si_3 = 2,44 \text{ \AA}$	$\gamma = Si_3 - Si_1 - Si_3 = 112^\circ 18'$
$d_4 = Si_2 - Si_2 = 2,37 \text{ \AA}$	$\delta = Si_1 - Si_3 - Si_3 = 123^\circ 51'$
$Rb_1 - Si_2 = 3,26 \text{ \AA}$	$\epsilon = Si_3 - Si_1 - Si_3 = 108^\circ 06'$
$Rb_1 - Si_3 = 3,35 \text{ \AA}$	$\varphi = Si_1 - Si_3 - Si_2 = 106^\circ 16'$
$Rb_2 - Si_1 = 3,63 \text{ \AA}$	$\theta = Si_3 - Si_2 - Si_2 = 108^\circ 46'$
$Rb_2 - Si_2 = 3,82 \text{ \AA}$	
$Rb_2 - Si_3 = 3,48 \text{ \AA}$	
$Rb_1 - Rb_1 = 8,89 \text{ \AA}$	
$Rb_1 - Rb_2 = 5,74 \text{ \AA}$	
$Rb_2 - Rb_2 = 5,14 \text{ \AA}$	
$Rb_2 - Rb_2 = 6,29 \text{ \AA}$	
$r_1 = 2,07 \text{ \AA}$	
$r_2 = 2,29 \text{ \AA}$	

Etude structurale du germaniure de potassium K_8Ge_{46}

Les déterminations analytiques semblent indiquer que la valeur de X est voisine de 8, c'est-à-dire que tous les sites disponibles de la structure sont occupés par des atomes de potassium.

Le tableau IV 10 rassemble les données structurales relatives à cette phase.

TABLEAU IV 10 - Données cristallographiques relatives à la phase K_8Ge_{46} .

Système cubique :	$a_0 = 10,66 \pm 0,01 \text{ \AA}$		
Groupe d'espace :	$P m \bar{3} n (O_n^3)$		
Densité observée :	$d_{obs.} = 4,90 \pm 0,10$		
Densité calculée :	$d_{calc.} = 4,960$		
Positions atomiques :	x	y	z
6 Ge_1 en 6 (c)	1/4	0	1/2
16 Ge_2 en 16 (i)	0,184	0,184	0,184
24 Ge_3 en 24 (k)	0	0,314	0,120
2 αK_1 en 2 (a)	0	0	0
6 βK_2 en 6 (d)	1/4	1/2	0
	$\alpha = 1,00$	$\beta = 1,00$	

Au tableau IV 11 sont comparées les valeurs des intensités observées et calculées dans l'hypothèse d'une composition stœchiométrique K_8Ge_{46} . Le facteur de reliabilité R est égal à 0,18, valeur qui est nettement supérieure à celles que nous obtenons dans les cas précédents.

Pour essayer d'améliorer l'accord entre les valeurs observées et calculées, nous avons été amenés à émettre l'hypothèse selon laquelle il y aurait dans la structure un double déficit qui affecterait légèrement non seulement le potassium, mais également le germanium. En prenant une formule $K_{7,4}Ge_{45}$ correspondant à un rapport K/Ge égal à 0,164, c'est-à-dire très proche de la valeur expérimentale (0,160), le facteur de reliabilité R diminue nettement et devient égal à 0,125 (42). Il est difficile de savoir si ce résultat qui correspond à une optimisation du facteur de reliabilité, reflète bien un tel phénomène, compte tenu du nombre limité des réflexions hkl mesurées sur diagramme de poudre. Quoi qu'il en soit nous avons établi que les deux types de sites relatifs au potassium sont également occupés, comme c'était le cas pour le siliciure de potassium.

TABLEAU IV 11 - Comparaison entre les intensités observées et calculées
pour le germaniure de potassium K_8Ge_{46}

hkl	I _{obs.}	I _{calc.}	hkl	I _{obs.}	I _{calc.}
110	3	2,2	531	18	17
200	9,5	8,8	600 } 442 }	21	22
210	25	37	610	5	4
211	32	17	611 } 532 }	34	37
220	0	0,05	620	6,5	6
310	2,8	2,5	621 } 540 }	5,2	5,1
222	31	27	444	1,2	1,4
320	48	33	720 } 641 }	1,5	1,4
321	100	100	721 } 633 }	2	2
400	4,3	4,9	552 }		
410	32	26	730	1,5	1,3
411 } 330 }	16	12	650 } 643 }	1	1,5
420	0	0,3	732 } 651 }	2,5	2,9
421	5,2	8,9	811 } 741 }	5	6,3
332	10	7,3	554 }		
422	2	1,0	820 } 644 }	1,5	1,3
430	5,5	5,5			
510 } 431 }	1,2	1,3			
520 } 432 }	10	10			
530 } 433 }	55	54			

Les distances interatomiques ont été déterminées, ainsi que les angles de liaisons (tab. IV 12).

TABLEAU IV 12 - Distances interatomiques et angles de liaisons dans la phase K_8Ge_{46}

Distances interatomiques	Angles de liaisons
$d_1 = Ge_1 - Ge_3 = 2,41 \text{ \AA}$	$\alpha = Ge_3 - Ge_3 - Ge_2 = 105^\circ 51'$
$d_2 = Ge_2 - Ge_3 = 2,49 \text{ \AA}$	$\beta = Ge_3 - Ge_2 - Ge_3 = 105^\circ 50'$
$d_3 = Ge_3 - Ge_3 = 2,56 \text{ \AA}$	$\gamma = Ge_3 - Ge_1 - Ge_3 = 110^\circ 17'$
$d_4 = Ge_2 - Ge_2 = 2,43 \text{ \AA}$	$\delta = Ge_1 - Ge_3 - Ge_3 = 124^\circ 52'$
$K_1 - Ge_2 = 3,40 \text{ \AA}$	$\epsilon = Ge_3 - Ge_1 - Ge_3 = 109^\circ 05'$
$K_1 - Ge_3 = 3,58 \text{ \AA}$	$\varphi = Ge_1 - Ge_3 - Ge_2 = 107^\circ 21'$
$K_2 - Ge_1 = 3,77 \text{ \AA}$	$\theta = Ge_3 - Ge_2 - Ge_2 = 106^\circ 59'$
$K_2 - Ge_2 = 3,96 \text{ \AA}$	
$K_2 - Ge_3 = 3,56 \text{ \AA}$	
$K_1 - K_1 = 9,23 \text{ \AA}$	
$K_1 - K_2 = 5,96 \text{ \AA}$	
$K_2 - K_2 = 5,33 \text{ \AA}$	
$K_2 - K_2 = 6,53 \text{ \AA}$	
$r_1 = 2,15 \text{ \AA}$	
$r_2 = 2,32 \text{ \AA}$	

Comme pour les distances Si-Si au sein des siliciures, les diverses distances Ge-Ge observées sont très voisines ; elles diffèrent assez peu de celles qui existent dans le germanium élémentaire ($d = 2,45 \text{ \AA}$). De même les valeurs des angles de liaisons sont en moyenne très proches de celle qui caractérise les structures de type diamant ($109^\circ 28'$).

Nous avons calculé les "rayons libres" r_1 et r_2 relatifs aux deux types de sites : $r_1 = 2,15 \text{ \AA}$ et $r_2 = 2,32 \text{ \AA}$.

GALLMEIER, SCHÄFER et WEISS ont préparé récemment par action de la vapeur de potassium sur le corps simple correspondant vers 700° C des monocristaux du siliciure K_XSi_{46} , du germaniure K_XGe_{46} et du stannure K_XSn_{46} .

L'étude cristallographique sur monocristal conduit à des résultats qui confirment parfaitement ceux que nous avons publiés antérieurement à partir des diagrammes de poudre. Une seule différence apparaît : la valeur de X est dans tous les cas égale à 8. Cette légère divergence peut aisément s'expliquer par la diversité des modes de synthèse utilisés, la dégradation thermique tendant à favoriser le départ du potassium volatil.

Dans le tableau IV 13 nous avons rassemblé les données cristallographiques relatives à ces phases, telles que viennent de les publier GALLMEIER, SCHÄFER et WEISS (43), (44).

IV - 3.2 - CAS DES PHASES DE TYPE $\text{Me}_X\text{Si}_{136}$ (ou $\text{Me}_X\text{Ge}_{136}$)

Etude structurale du siliciure de sodium $\text{Na}_X\text{Si}_{136}$

L'expérience montre que le siliciure de sodium $\text{Na}_X\text{Si}_{136}$ peut être obtenu avec un large domaine d'existence. Des siliciures pour lesquels X est compris entre 3 et 11 ont pu être isolés, mais il semble que la valeur de X puisse devenir plus faible encore et tendre vers zéro, comme nous l'avons vu au chapitre III, lorsque la phase est mélangée au silicium élémentaire.

Dans tous les cas les phases obtenues sont largement non-stœchiométriques et caractérisées par un faible taux d'occupation des sites disponibles : moins de 50 % dans le cas du siliciure le plus riche, 12 % lorsque $X = 3$. Nous avons donc été amenés comme nous l'avons fait précédemment pour certains siliciures de type $\text{Me}_X\text{Si}_{46}$, à attribuer à chacun des sites 1 et 2 des coefficients de remplissage α et β , tels que $16\alpha + 8\beta = X$.

Les calculs ont été effectués sur la base d'une isotypie entre les structures de ces phases $\text{Na}_X\text{Si}_{136}$ et celles de leurs homologues hydratés. Nous avons entrepris cette étude pour deux phases correspondant à deux valeurs différentes du taux d'insertion X : $\text{Na}_{11}\text{Si}_{136}$ et $\text{Na}_3\text{Si}_{136}$. Pour chacune d'elles, nous avons déterminé la répartition la plus probable des atomes de métal alcalin dans les deux types de sites du réseau.

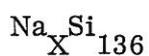
Le tableau IV 14 reproduit les données cristallographiques relatives à ces phases.

Au tableau IV 15 sont comparées les valeurs des intensités observées et calculées pour les deux siliciures étudiés. Les facteurs de reliabilité R prennent respectivement les valeurs 0,07 et 0,09.

TABLEAU IV 13 - Données structurales relatives aux phases K_8Si_{46} , K_8Ge_{46} et K_8Sn_{46}
 (d'après GALLMEIER, SCHAFER et WEISS)

	K_8Si_{46}	K_8Ge_{46}	K_8Sn_{46}
Système	cubique	cubique	cubique
Paramètre	$a_0 = 10,30^+ - 0,01 \text{ \AA}$	$a_0 = 10,71^+ - 0,01 \text{ \AA}$	$a_0 = 12,03^+ - 0,01 \text{ \AA}$
Groupe d'espace	$P m \bar{3} n (O_h^3)$	$P m \bar{3} n (O_h^3)$	$P m \bar{3} n (O_h^3)$
Densité calculée	2,40	4,94	5,40
Densité observée	2,39	-	5,20
Positions atomiques	6 Si en 6 (c) $1/4 \ 0 \ 1/2$ 16 Si en 16 (i) x x x $x = 0,185$ 24 Si en 24 (k) 0 y z $y = 0,306, z = 0,118$ 2 K en 2 (a) 0 0 0 6 K en 6 (d) $1/4 \ 1/2 \ 0$	6 Ge en 6 (c) $1/4 \ 0 \ 1/2$ 16 Ge en 16 (i) x x x $x = 0,183$ 24 Ge en 24 (k) 0 y z $y = 0,312, z = 0,120$ 2 K en 2 (a) 0 0 0 6 K en 6 (d) $1/4 \ 1/2 \ 0$	6 Sn en 6 (c) $1/4 \ 0 \ 1/2$ 16 Sn en 16 (i) x x x $x = 0,183$ 24 Sn en 24 (k) 0 y z $y = 0,310, z = 0,118$ 2 K en 2 (a) 0 0 0 6 K en 6 (d) $1/4 \ 1/2 \ 0$
Coefficient de reliabilité	0,108	0,105	0,154

TABLEAU IV 14 - Données cristallographiques relatives à la phase



	$\text{Na}_{10}\text{Si}_{136}$	$\text{Na}_3\text{Si}_{136}$
Système cubique :	$a_0 = 14,62 \pm 0,02 \text{ \AA}$	$a_0 = 14,62 \pm 0,02 \text{ \AA}$
Groupe d'espace :	F d 3 m (O_h^7)	F d 3 m (O_h^7)
Densité observée :	$2,12 \pm 0,01$	$2,03 \pm 0,01$
Densité calculée :	2,150	2,055
Positions atomiques :		
8 Si ₁ en 8 (a)	0 0 0, 1/4 1/4 1/4	0 0 0, 1/4 1/4 1/4
32 Si ₂ en 32 (e)	x x x, x = - 0,094	x x x, x = - 0,094
96 Si ₃ en 96 (g)	x x z, x = -0,058, z=0,246	x x z, x=-0,058, z=0,246
16 α Na ₁ en 16 (c)	1/8 1/8 1/8	1/8 1/8 1/8
8 β Na ₂ en 8 (b)	1/2 1/2 1/2, 3/4 3/4 3/4	1/2 1/2 1/2, 3/4 3/4 3/4
α	0,46	0,075
β	0,33	0,03

TABLEAU IV 15 - Comparaison entre les intensités observées et calculées pour

le siliciure $\text{Na}_{11}\text{Si}_{136}$

hkl	$\text{Na}_{11}\text{Si}_{136}$		$\text{Na}_3\text{Si}_{136}$	
	I _{obs.}	I _{calc.}	I _{obs.}	I _{calc.}
111	8	9,4	11	13,5
220	16	22	33	39
311	33	34	73	70
222	25	23,5	45	43
400	16	12	21	15,7
331	10,5	9,2	12,5	10,3
422	27	30	19	22,7
511 - 333	79	82	57	62
440	32	34	21	24
531	67	72	72	78
442	6,5	6	7	5
620	7	4,2	12	7,2
533	6	7,8	11	13,5
622	0	-	0	-
444	0	-	0	-
711 - 551	4,5	5	6	5,8
642	1	1	0	-
731 - 553	6	7	13	15,7
800	0	-	2,3	1,8
733	30	32	35	35,6
820 - 644	0	-	0,5	0,3
822 - 660	100	100	100	100
751 - 555	29	26	34	30
662	1	1	1,6	1
840	4	6	4	3
911 - 753	16	15	16	15,8
842	9	9	12	10

Les calculs montrent que les coordonnées réduites relatives aux atomes de silicium ne subissent aucune modification appréciable lorsque X varie, autrement que le réseau de silicium n'est pas affecté par les variations du taux de sodium ins.

Les valeurs déterminées pour les coefficients α et β montrent que dans les deux cas, les deux types de sites sont occupés par des atomes de sodium d'une manière sensiblement égale.

Les distances interatomiques ont été calculées ainsi que les angles de liaisons (tab. IV 16).

TABLEAU IV 16 - Distances interatomiques et angles de liaisons dans la phase $\text{Na}_x\text{Si}_{136}$

Distances interatomiques	Angles de liaisons
$d_1 = \text{Si}_1 - \text{Si}_2 = 2,38 \text{ \AA}$	$\alpha = \text{Si}_2 - \text{Si}_1 - \text{Si}_2 = 109^\circ 27'$
$d_2 = \text{Si}_2 - \text{Si}_3 = 2,34 \text{ \AA}$	$\beta = \text{Si}_1 - \text{Si}_2 - \text{Si}_3 = 106^\circ 45'$
$d_3 = \text{Si}_3 - \text{Si}_3 = 2,40 \text{ \AA}$	$\gamma = \text{Si}_2 - \text{Si}_3 - \text{Si}_3 = 108^\circ 31'$
$d_4 = \text{Si}_3 - \text{Si}_3 = 2,32 \text{ \AA}$	$\delta = \text{Si}_3 - \text{Si}_2 - \text{Si}_3 = 112^\circ 03'$
$\text{Na}_1 - \text{Si}_1 = 3,16 \text{ \AA}$	$\epsilon = \text{Si}_2 - \text{Si}_3 - \text{Si}_3 = 105^\circ 15'$
$\text{Na}_1 - \text{Si}_2 = 3,26 \text{ \AA}$	$\varphi = \text{Si}_3 - \text{Si}_3 - \text{Si}_3 = 108^\circ 44'$
$\text{Na}_1 - \text{Si}_3 = 3,35 \text{ \AA}$	$\theta = \text{Si}_3 - \text{Si}_3 - \text{Si}_3 = 117^\circ 42'$
$\text{Na}_2 - \text{Si}_2 = 3,95 \text{ \AA}$	$\eta = \text{Si}_3 - \text{Si}_3 - \text{Si}_3 = 121^\circ 47'$
$\text{Na}_2 - \text{Si}_3 = 3,97 \text{ \AA}$	
$\text{Na}_2 - \text{Si}_3 = 3,85 \text{ \AA}$	
$\text{Na}_1 - \text{Na}_1 = 5,17 \text{ \AA}$	
$\text{Na}_1 - \text{Na}_2 = 6,06 \text{ \AA}$	
$\text{Na}_2 - \text{Na}_2 = 6,33 \text{ \AA}$	
$r_1 = 1,98 \text{ \AA}$	
$r_2 = 2,67 \text{ \AA}$	

Sur la figure IV 17 sont représentés les divers types d'atomes de silicium et de métal alcalin dans leurs positions cristallographiques particulières (cf. tab. IV 14).

Chaque atome de silicium Si_1 est entouré tétraédriquement par quatre atomes Si_2 distants de 2,38 Å. L'angle des liaisons $Si_2 - Si_1 - Si_2$ prend la valeur $\alpha = 109^\circ 27'$.

Chaque atome Si_2 est entouré tétraédriquement par trois atomes Si_3 et par un atome Si_1 respectivement distants de 2,34 et de 2,38 Å. L'angle des liaisons $Si_1 - Si_2 - Si_3$ est $\beta = 106^\circ 45'$, celui des liaisons $Si_3 - Si_2 - Si_3$ $\delta = 112^\circ 03'$.

Chaque atome Si_3 est entouré tétraédriquement par trois autres atomes Si_3 distants de 2,40 et 2,32 Å et par un atome Si_2 distant de 2,34 Å. L'angle des liaisons $Si_2 - Si_3 - Si_3$ prend les valeurs $\gamma = 108^\circ 31'$ ou $\zeta = 105^\circ 15'$. Enfin les angles de liaisons $Si_3 - Si_3 - Si_3$ sont $\varphi = 108^\circ 44'$, $\eta = 121^\circ 47'$ et $\theta = 117^\circ 42'$.

Les diverses distances Si-Si déterminées sont voisines de celles qui existent dans le silicium élémentaire de type diamant (2,35 Å) ; les angles de liaisons Si-Si-Si s'écartent assez peu de la valeur $109^\circ 28'$ qui caractérise l'environnement tétraédrique au sein du silicium.

Chaque atome Na_1 est entouré par 20 atomes de silicium : deux atomes Si_1 , six atomes Si_2 et douze atomes Si_3 ; les distances $Na_1 - Si_1$, $Na_1 - Si_2$ et $Na_1 - Si_3$ sont respectivement égales à 3,16, 3,26 et 3,35 Å. Chaque atome Na_2 est entouré par 28 atomes de silicium répartis en quatre atomes Si_2 et 24 atomes Si_3 , les distances $Na_2 - Si_2$ étant égales à 3,95 Å et les distances $Na_2 - Si_3$ à 3,97 et 3,85 Å. Toutes les distances Na - Na sont relativement grandes ; elles sont comparables à celles qu'on observe au sein du réseau des siliciures alcalins de type $Me_X Si_{46}$ (cf. tab. IV 3, IV 6, IV 9).

Nous avons déterminé les "rayons libres" des deux types de lagunes par la même méthode que précédemment. Les valeurs sont $r_1 = 1,98$ Å et $r_2 = 2,67$ Å. Le premier type est légèrement plus petit qu'au sein des phases $Me_X Si_{46}$, le second, ainsi qu'il était à prévoir, nettement plus élevé.

Les deux structures que nous venons de décrire et que nous avons précisées sur la base de quelques exemples particuliers présentent entre elles de grandes analogies. Elles sont caractérisées par des réseaux covalents de silicium ou de germanium, formés par la juxtaposition de deux types de polyèdres, dont l'un, le dodécaèdre pentagonal leur est commun. L'arrangement structural est tel que chaque atome de silicium ou de germanium est situé au centre d'un tétraèdre analogue à celui qui existe dans les structures du silicium ou du germanium élémentaires.

La disposition de ces tétraèdres permet la formation de "cages" au sein desquelles s'insèrent les atomes alcalins. Ces derniers sont relativement éloignés les uns des autres. Ils ne sont pas liés au réseau, au sens classique de la liaison chimique, si bien que celui-ci, pour un type de phase donné, ne varie pas avec la nature du métal alcalin considéré. L'étude des propriétés physiques permettra de préciser dans quel état électronique se trouve l'élément alcalin.

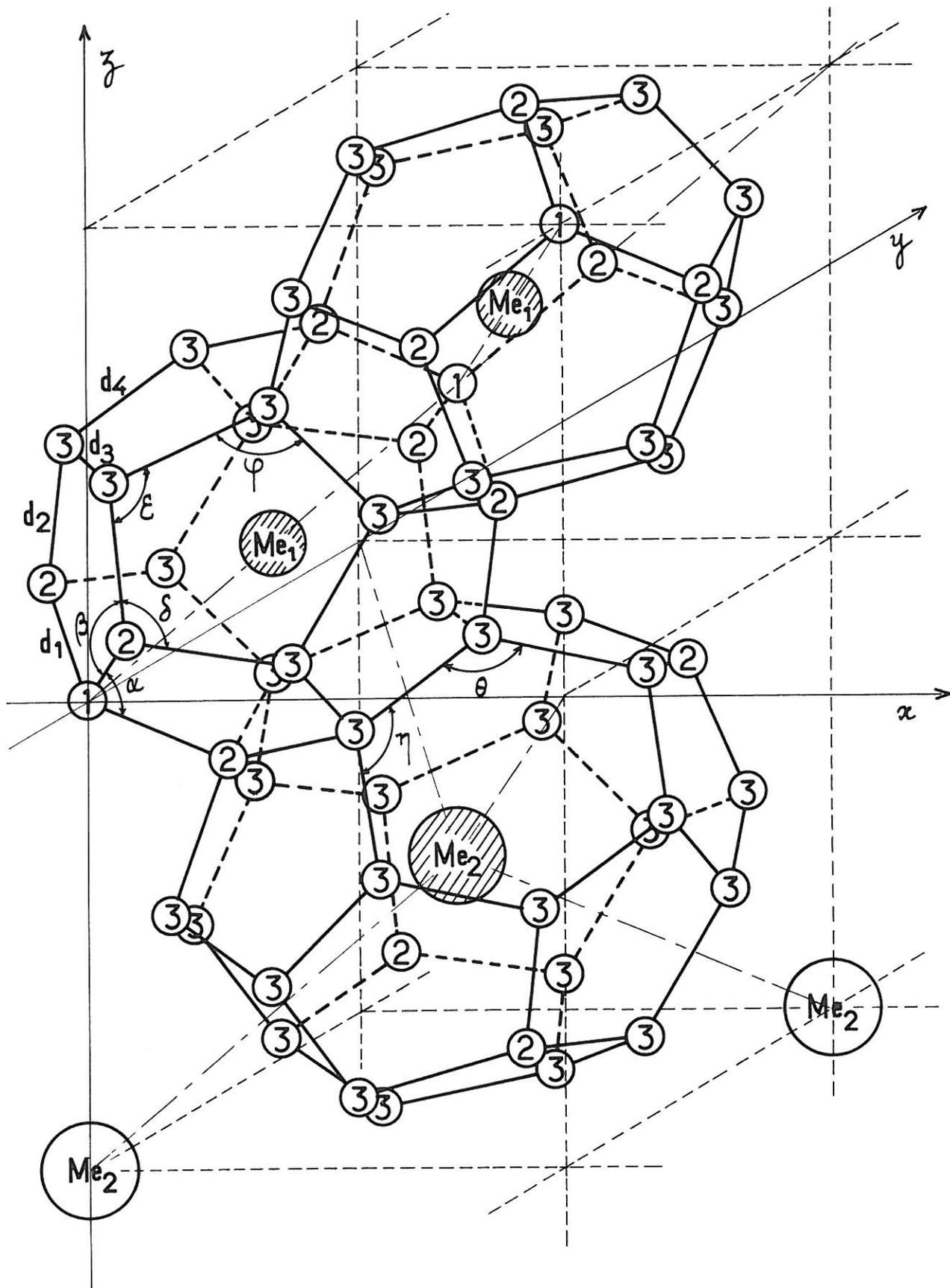


Fig. IV 17 - Structure de type $\text{Me}_x\text{Si}_{136}$: distances et angles caractéristiques

Les deux types structuraux diffèrent par la taille relative des diverses cages disponibles. La structure de type $\text{Me}_X\text{Si}_{136}$ est caractérisée en particulier par la présence de sites nettement plus volumineux que ceux qui existent dans le réseau de type $\text{Me}_X\text{Si}_{46}$.

CHAPITRE V

INTERPRETATION CRISTALLOCHIMIQUE DES RESULTATS

EXPERIMENTAUX OBTENUS.

Les siliciures et germaniures alcalins que nous avons décrits présentent des caractères bien particuliers qui sont inhérents à la nature même de leur structure. Nous allons essayer d'interpréter nos données expérimentales à la lumière de ces propriétés typiques pour des phases de type "clathrate".

V - 1) - PROPRIETES PARTICULIERES DES CLATHRATES DE TYPE $M_X(H_2O)_{46}$

ET $M_X(H_2O)_{136}$

On appelle "clathrates" (du terme grec κληθρα qui signifie la cage) des phases dont le réseau tridimensionnel ("structure d'accueil") comporte des lacunes de grande taille où se trouvent retenues une ou plusieurs espèces de molécules intersticielles plus ou moins complexes. Ces dernières, qui ne sont pratiquement pas liées chimiquement au réseau, ne peuvent s'en échapper sans que soit détruit l'édifice cristallin (45) (46). Il existe de nombreux "clathrates" ; leurs réseaux sont constitués par des molécules très diverses (hydroquinone, phénol, etc...), mais la plupart d'entre eux sont caractérisés par un réseau de glace et sont donc considérés comme des hydrates. Parmi ces derniers, les "hydrates de gaz" et les "hydrates de liquides" constituent des familles bien connues dont nombre d'exemples ont été depuis longtemps étudiés (47) à (54).

Ces hydrates sont considérés comme des "clathrates vrais", c'est-à-dire que le phénomène d'encagement y est pratiquement parfait, les interactions existant entre le réseau et les molécules encagées apparaissant tout à fait négligeables (55) (56).

Les termes d' "hydrate de gaz" et d' "hydrate de liquides" sont cependant bien impropres. Ils permettent de différencier de manière pour le moins arbitraire les composés de formules $M_X(H_2O)_{46}$ et $M_X(H_2O)_{136}$. L'hydrate de brome est en effet classé

parmi les "hydrates de gaz" et l'hydrate de propane parmi les "hydrates de liquides", bien que le brome soit liquide à la température ordinaire alors que le propane est gazeux.

Ces hydrates présentent des caractéristiques particulières dont l'origine est demeurée longtemps inexpliquée, mais qui a pu être élucidée dès que leurs structures ont pu être déterminées :

- pour une phase de type donné, le paramètre de la maille élémentaire ne varie pratiquement pas avec la nature de la molécule intersticielle .
- la nature de la phase formée, ainsi que le remplissage relatif des deux types de sites, ne dépend que des dimensions de la molécule engagée.
- la stabilité thermique d'une phase de type donné est d'autant plus grande que le rayon de la molécule insérée est plus proche de celui du site qu'elle occupe.

Les tableaux V 1 et V 2 montrent comment varient la température de dissociation et la valeur du paramètre de la maille élémentaire des phases $M_X(H_2O)_{46}$ et $M_X(H_2O)_{136}$ en fonction de la taille de la molécule insérée (29).

La figure V 1 représente le diagramme de corrélation entre la nature de la phase formée, le remplissage relatif des divers types de sites et les dimensions de la molécule intersticielle (29).

V - 2) - INTERPRETATION DES RESULTATS EXPERIMENTAUX

Pour interpréter les résultats obtenus lors de l'étude des siliciures et germaniures alcalins de structure "clathrate", nous allons établir un diagramme semblable à celui que nous venons de signaler pour les hydrates. Nous portons en ordonnée les valeurs moyennes des "rayons libres" de chacune des "cages" du réseau, tels que nous les avons déterminés lors de l'étude structurale (fig. V 2 et 3).

Nous avons désigné par $r_1(A)$ et $r_2(A)$ les valeurs des "rayons libres" des sites 1 et 2 au sein des phases Me_XSi_{46} (ou Me_XGe_{46}) et par $r_1(B)$ et $r_2(B)$ celles des sites 1 et 2 dans les phases Me_XSi_{136} (ou Me_XGe_{136}). Nous avons divisé les diagrammes en quatre parties qui correspondent aux quatre métaux alcalins considérés.

Une difficulté provient de notre ignorance du "rayon" que nous pouvons attribuer aux atomes alcalins insérés. Ce rayon dépend en effet de leur structure électronique. Les distances Me-Si et Me-Ge observées impliquent l'absence de véritables liaisons entre les atomes alcalins et le réseau dans lesquels ils s'insèrent. Nous verrons par la suite que les propriétés électriques et magnétiques ne permettent pas davantage de déterminer en toute rigueur le degré de délocalisation des électrons périphériques s qui varie avec la composition.

TABLEAU V 1 - Stabilité thermique des hydrates de type $M_X(H_2O)_{46}$ (X = 6 ou 8)
(d'après STACKELBERG et MULLER)

Molécule insérée	"Rayon" de la molécule	Temp. de décomposition (p = 1 bar)	a_o (Å)
Hydrates de formule générale $M_8(H_2O)_{46}$			
Ar	1,75 Å	- 42,8° C	
CH ₄		- 29,0° C	
Kr	1,90 Å	- 27,8° C	
Xe	2,20 Å	- 3,4° C	11,97 Å
C ₂ H ₄		- 13,4° C	
C ₂ H ₆		- 15,8° C	
N ₂ O	2,48 Å	- 19,3° C	12,03 Å
PH ₃		- 6,4° C	
C ₂ H ₂		- 15,4° C	
CO ₂	2,35 Å	- 24° C	12,04 Å
CH ₃ F			
H ₂ S	2,05 Å	+ 0,35° C	12,00 Å
AsH ₃		+ 1,8° C	
H ₂ Se	2,20 Å	+ 8,0° C	12,06 Å
Cl ₂	2,59 Å	+ 9,6° C	12,03 Å
C ₂ H ₅ F		+ 3,7° C	
CH ₃ Cl	2,53 Å	+ 7,5° C	12,00 Å
SO ₂	2,50 Å	+ 7,0° C	11,94 Å
ClO ₂		+ 15° C	
Hydrates de formule générale $M_6(H_2O)_{46}$			
CH ₃ Br	2,67 Å	11,1° C	12,01 Å
CH ₃ SH	2,75 Å	10,0° C	12,12 Å
Br ₂	2,84 Å		12,01 Å

TABLEAU V 2 - Stabilité thermique des hydrates de types $M_8(H_2O)_{46}$ et $M_8(H_2S)_{16}(H_2O)_{136}$
(d'après STACKELBERG et MULLER)

Molécule insérée	"Rayon" de la molécule	Temp. de décomposition (p = 1 bar)	a_o (Å)
Hydrates de formule générale $M_8(H_2O)_{136}$			
C_3H_8	3,03 Å		17,44 Å
$(CH_3)_2O$	3,25 Å		17,53 Å
$(CH_3)_3CH$	3,10 Å		17,30 Å
C_2H_5Cl	3,34 Å		
C_2H_5Br	3,04 Å		17,31 Å
CH_2Cl_2			
CH_3I			
CH_3CHCl_2	3,22 Å		17,30 Å
$CHCl_3$			
Hydrates doubles de formule $M_8(H_2S)_{16}(H_2O)_{136}$			
COS	2,74 Å	0° C	17,30 Å
C_3H_8	3,14 Å	+ 8° C	17,40 Å
CH_3Br	2,67 Å		17,31 Å
C_2H_5Cl	3,10 Å	7,2° C	17,26 Å
$(CH_3)_2S$	3,36 Å	14° C	17,39 Å
C_2H_5Br	3,24 Å	13° C	17,26 Å
CH_2Cl_2	3,04 Å	14° C	17,28 Å
CH_3I	2,85 Å	14,2° C	17,37 Å
CS_2	3,10 Å	8° C	17,30 Å
$CHCl_3$	3,22 Å	16,3° C	17,29 Å
$n C_3H_7Br$	3,40 Å		17,42 Å
CCl_4	3,34 Å	17,3° C	17,46 Å
C_6H_6	3,45 Å	3,5° C	17,48 Å
$CH_2Cl - CH_2Cl$			17,51 Å
CCl_3Br	3,43 Å	11,3° C	17,57 Å
CCl_3NO_2		13° C	17,60 Å

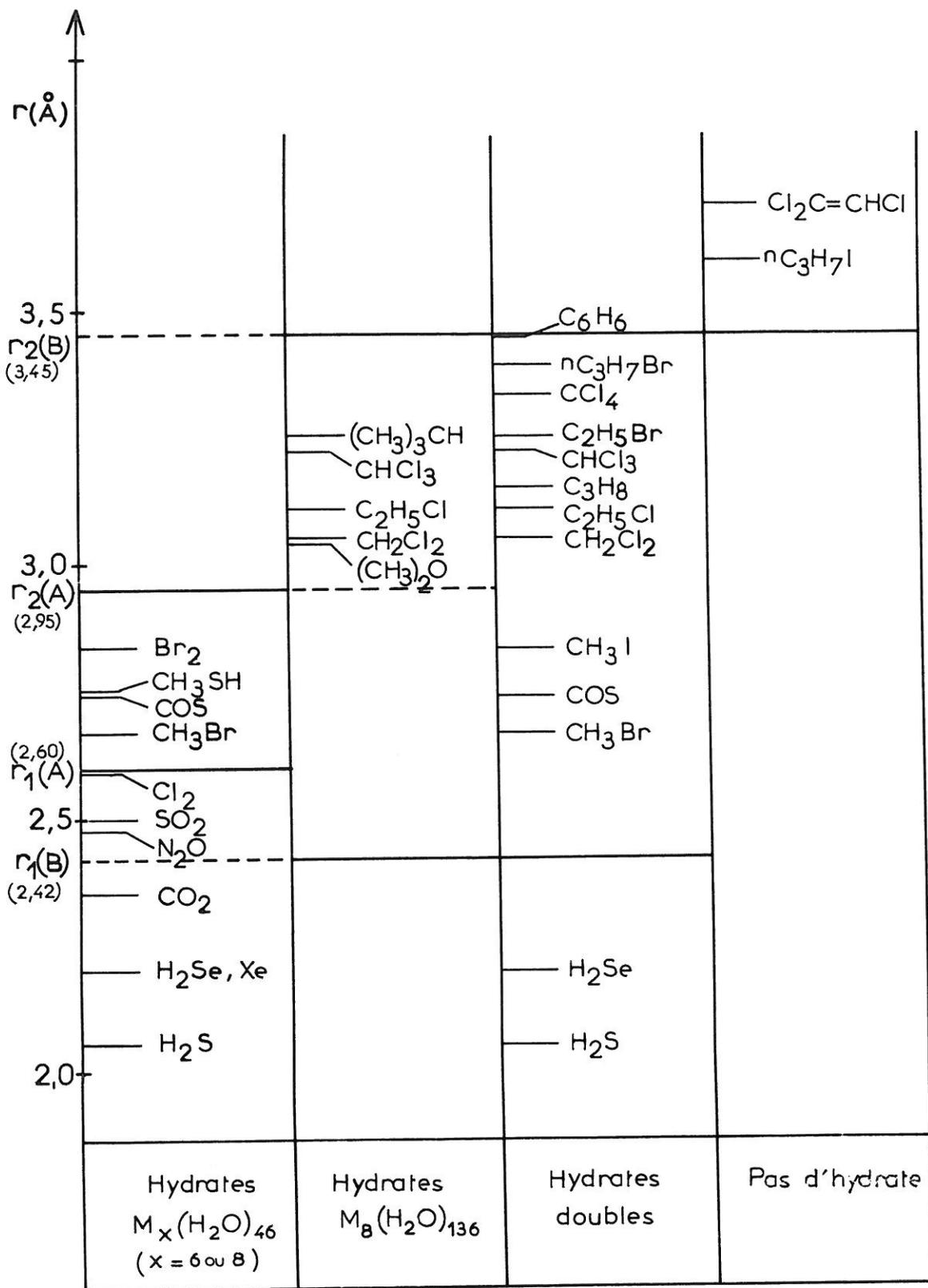


Fig. V 1 - Comparaison du "rayon" des molécules interstitielles avec celui des sites disponibles dans la structure des hydrates (d'après STACKELBERG et MÜLLER)

Le tableau V 3 donne les valeurs des rayons ioniques, "covalents" et métalliques des atomes de métal alcalin d'après AHRENS (57). Il eut été intéressant de tenir compte également du rayon de "Van der Waals" des atomes non ionisés, mais les interpolations auxquelles nous eussions été contraints pour les déterminer rendaient ces valeurs tout à fait illusoires.

TABLEAU V 3 - Valeurs des rayons ioniques, "covalents" et métalliques des métaux alcalins.

Métal alcalin	rayon ionique *	rayon "covalent" *	rayon métallique
Lithium	0,68 Å	1,23 Å	1,55 Å
Sodium	0,97 Å	1,57 Å	1,90 Å
Potassium	1,33 Å	2,03 Å	2,35 Å
Rubidium	1,47 Å	2,16 Å	2,48 Å
Césium	1,67 Å	2,35 Å	2,67 Å

* d'après AHRENS.

Connaissant la nature des phases formées, le taux de remplissage des "cages" et la stabilité thermique, nous pouvons déterminer avec une bonne approximation un "rayon d'insertion" pour chaque élément alcalin. Nous allons voir que les résultats expérimentaux s'interprètent d'une manière assez cohérente à condition d'attribuer à ces "rayons d'insertion" des valeurs proches de celles des "rayons covalents".

V - 2.1 - CAS DES SILICIURES

Le sodium, qui est relativement petit peut s'insérer simultanément dans les deux types de "cages" des deux structures, même lorsque varie le taux d'insertion global (cas de $\text{Na}_8\text{Si}_{136}$). Ce résultat ne permet pas de choisir entre les trois types de rayon envisagés pour cet élément.

La phase $\text{Na}_8\text{Si}_{46}$ devrait à priori être moins stable que la phase $\text{Na}_8\text{Si}_{136}$, le "rayon d'insertion" du sodium, quelle que soit la valeur choisie, étant nécessairement plus proche du "rayon libre" du site B_1 que de celui de A_1 . C'est effectivement ce qu'indique l'expérience : $\text{Na}_8\text{Si}_{46}$ apparaît à température plus basse que $\text{Na}_8\text{Si}_{136}$ lors de la pyrolyse sous argon de NaSi , il ne se forme pas lors de la pyrolyse sous vide qui est beaucoup plus brutale. Nous n'avons pas observé de différence notable en revanche entre les températures de décomposition commençante qui se situent toutes deux vers 450° C. Cette remarque ne donne aucun renseignement quant au "rayon d'insertion" du sodium $r(\text{Na})$. Elle ne permet donc pas de faire un choix entre le rayon métallique (1,90 Å) et le rayon covalent (1,57 Å) qui sont les plus proches du rayon du site B_1 (1,98 Å).

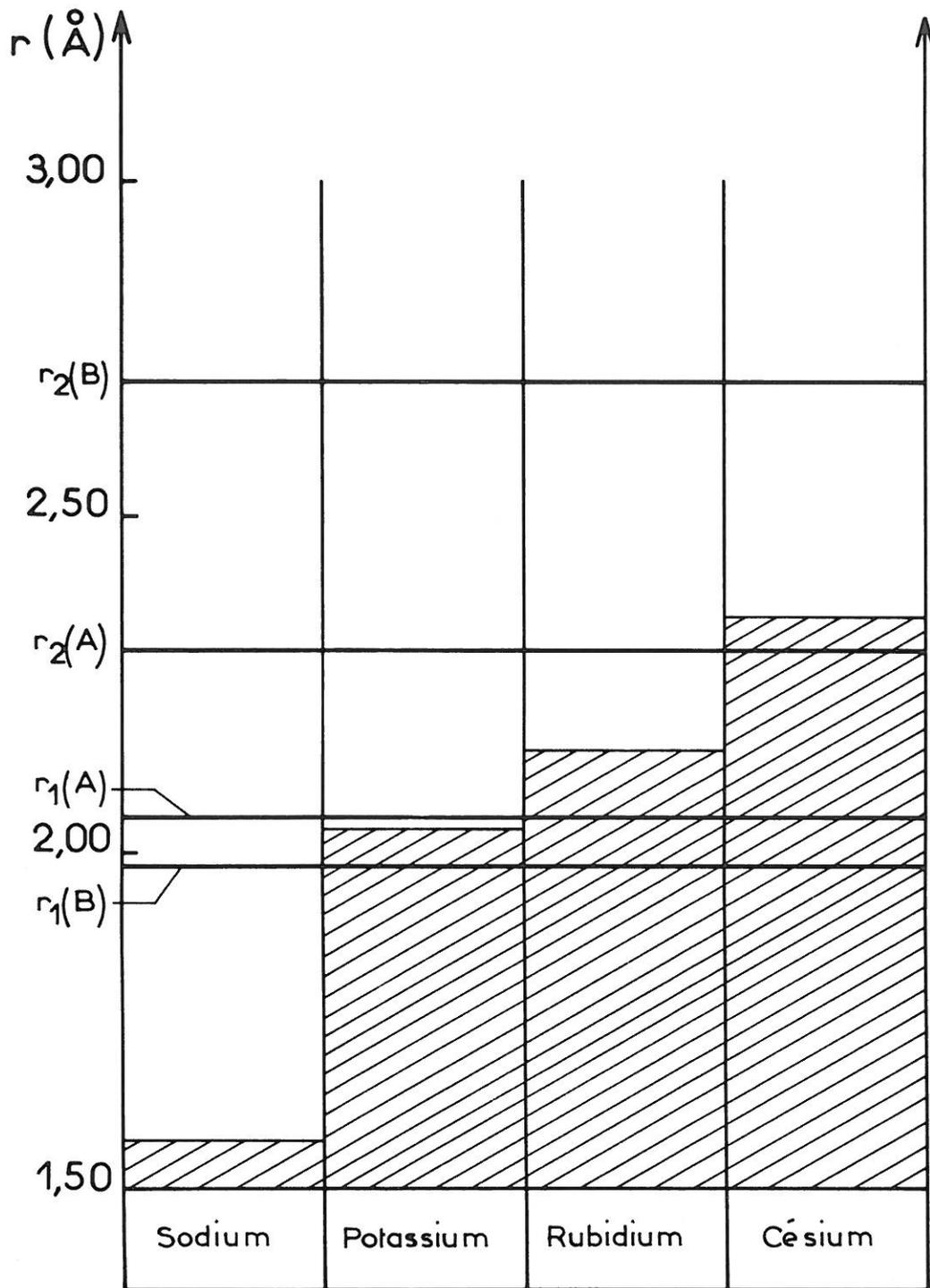


Fig. V 2 _ Diagramme de corrélation précisant la nature de la phase formée en fonction du "rayon d'insertion" du métal alcalin dans le cas du silicium.

Le remplissage des cages au sein de la phase $\text{Na}_X\text{Si}_{136}$ est total. Il n'en est pas de même pour $\text{Na}_X\text{Si}_{46}$, phase pour laquelle on devrait s'attendre à une formule $\text{Na}_{24}\text{Si}_{136}$ si les deux types de lacunes étaient occupés, ou bien $\text{Na}_{16}\text{Si}_{136}$ si les lacunes de type 2 restaient vacantes. L'expérience a montré que la valeur de X dépendait de la température de préparation et qu'elle variait de manière continue entre une limite supérieure égale à 11 pour laquelle 50 % environ des lacunes sont occupées, et une limite inférieure égale à 3 pour laquelle un site sur huit seulement contenait du sodium. L'étude structurale concluait à une occupation sensiblement égale des cages. Ce résultat semble indiquer que la présence de quelques atomes de sodium dans les sites les plus petits est suffisante pour stabiliser la structure, d'autres atomes de cet élément pouvant également s'insérer dans les sites les plus volumineux.

La facilité avec laquelle la presque totalité des atomes de sodium peut quitter le réseau de $\text{Na}_X\text{Si}_{136}$ sans que ce dernier ne soit détruit, pourrait s'expliquer assez aisément par une différence de valeur importante entre "rayon d'insertion" $r(\text{Na})$ et "rayons libres" des deux types de lacunes. Mais on devrait s'attendre alors à une libération préférentielle des sites de type 2, les plus volumineux, résultat que ne confirme nullement l'expérience. D'autre part puisque les cages dodécaédriques ne retiennent pas le sodium au sein de $\text{Na}_X\text{Si}_{136}$, on explique mal pourquoi il n'en est pas de même pour $\text{Na}_8\text{Si}_{46}$ qui ne présente pas de domaine d'existence apparent.

La formation d'une phase $\text{Na}_X\text{Si}_{136}$ ($3 \ll X \ll 11$) qui se conçoit assez facilement à partir du diagramme de la figure V 2 est cependant inhabituelle pour un clathrate. C'est la première fois en effet qu'on observe la formation d'une phase de ce type dont tous les atomes interstitiels sont de petite taille. Si on se reporte par exemple à la figure V 1, on constate que la molécule d'hydrogène sulfuré -relativement petite- peut s'insérer dans les 16 lacunes dodécaédriques de l'hydrate correspondant pour former un hydrate double, à condition que les autres lacunes soient occupées par des molécules de grande taille comme dans $(\text{H}_2\text{S})_{16}(\text{C}_2\text{H}_6)_8(\text{H}_2\text{O})_{136}$. Mais lorsque H_2S est seul, il donne naissance au clathrate de formule $(\text{H}_2\text{S})_8(\text{H}_2\text{O})_{46}$. D'autre part, la facilité avec laquelle on peut faire varier par élévation de température le nombre X d'atomes de sodium inséré est une propriété bien particulière, qui n'a jamais été observée dans le cas des hydrates de type clathrate.

L'expérience montre que les atomes de potassium, nettement plus volumineux que ceux de sodium donnent naissance, que ce soit sous vide ou sous argon, à une seule phase de type K_XSi_{46} dans laquelle la valeur de X n'est que très légèrement inférieure à 8.

Ce résultat s'explique assez facilement si on attribue au "rayon d'insertion" du potassium $r(\text{K})$ une valeur comprise entre les rayons libres des deux types de lacunes mis en évidence au sein du réseau. Seule cette hypothèse justifie la quasi-saturation des deux sites disponibles. Elle est compatible avec la valeur du "rayon covalent" du potassium; celle du rayon métallique supposerait en revanche un taux d'insertion X inférieur ou égal à 6.

La taille plus grande des atomes de potassium, encagés dans les lacunes voisines de leur dimension propre, semblait devoir entraîner une stabilité thermique plus grande que celle observée pour le composé du sodium. Effectivement, alors que $\text{Na}_8\text{Si}_{46}$ commence à se décomposer sous vide à 450° C, son homologue K_7Si_{46} est stable jusqu'à 530° C.

Dans le cas du rubidium, on observe exclusivement la formation d'une phase $\text{Rb}_X\text{Si}_{46}$, pour laquelle X est voisin de 5, les atomes de rubidium occupant essentiellement les sites les plus volumineux.

Si le rayon d'insertion du rubidium r (Rb) est compris entre les valeurs des rayons libres des sites 1 et 2 de la structure de type $\text{Me}_X\text{Si}_{46}$, on doit s'attendre à obtenir une phase $\text{Rb}_X\text{Si}_{46}$ dont la valeur de X est au plus égale à 6 puisque les deux sites les plus petits restent vacants. Les résultats expérimentaux s'expliquent bien en attribuant au "rayon d'insertion" du rubidium une valeur voisine de celle du "rayon covalent" ($r = 2,15 \text{ \AA}$).

Vu la taille du rubidium on s'attendrait à une structure relativement stable. L'expérience montre en effet que $\text{Rb}_5\text{Si}_{46}$ commence à se décomposer sous vide à une température voisine de 530° C.

Les atomes de césium, qui sont très volumineux, donnent naissance à une phase de type $\text{Cs}_X\text{Si}_{136}$ isotype de celle qu'on obtient dans le cas du sodium, dans laquelle X est égal à 7.

Si on attribue au "rayon d'insertion" du césium r (Cs) une valeur supérieure à celle du "rayon libre" de la cage la plus volumineuse du réseau de $\text{Me}_X\text{Si}_{46}$, mais inférieure à celle de la cage la plus spacieuse de $\text{Me}_X\text{Si}_{136}$, il faut s'attendre à obtenir une phase de type $\text{Cs}_X\text{Si}_{136}$, dans laquelle les atomes de césium n'occuperaient que les huit lacunes les plus grosses. Malheureusement, la mauvaise qualité des spectres obtenus ne nous a pas permis de vérifier par une étude structurale s'il en était bien ainsi.

La valeur du "rayon covalent" est parfaitement compatible en tout cas avec cette hypothèse, le "rayon métallique" ne l'excluant d'ailleurs pas rigoureusement. L'utilisation du rayon ionique n'expliquerait pas le changement de phase observé par passage du rubidium au césium.

V - 2.2 - CAS DES GERMANIURES

Si nous remplaçons, dans les phases étudiées, les atomes de silicium par des atomes de germanium, nous obtenons des réseaux identiques, mais légèrement dilatés. En effet les liaisons Ge-Ge (2,44 Å) sont plus longues que les liaisons Si-Si (2,35 Å). Une conséquence de cet accroissement des distances interatomiques est l'augmentation légère des "rayons libres" des cages au sein des réseaux germaniés.

Bien que les données expérimentales et structurales relatives aux germaniures alcalins soient moins nombreuses et moins précises que celles concernant les

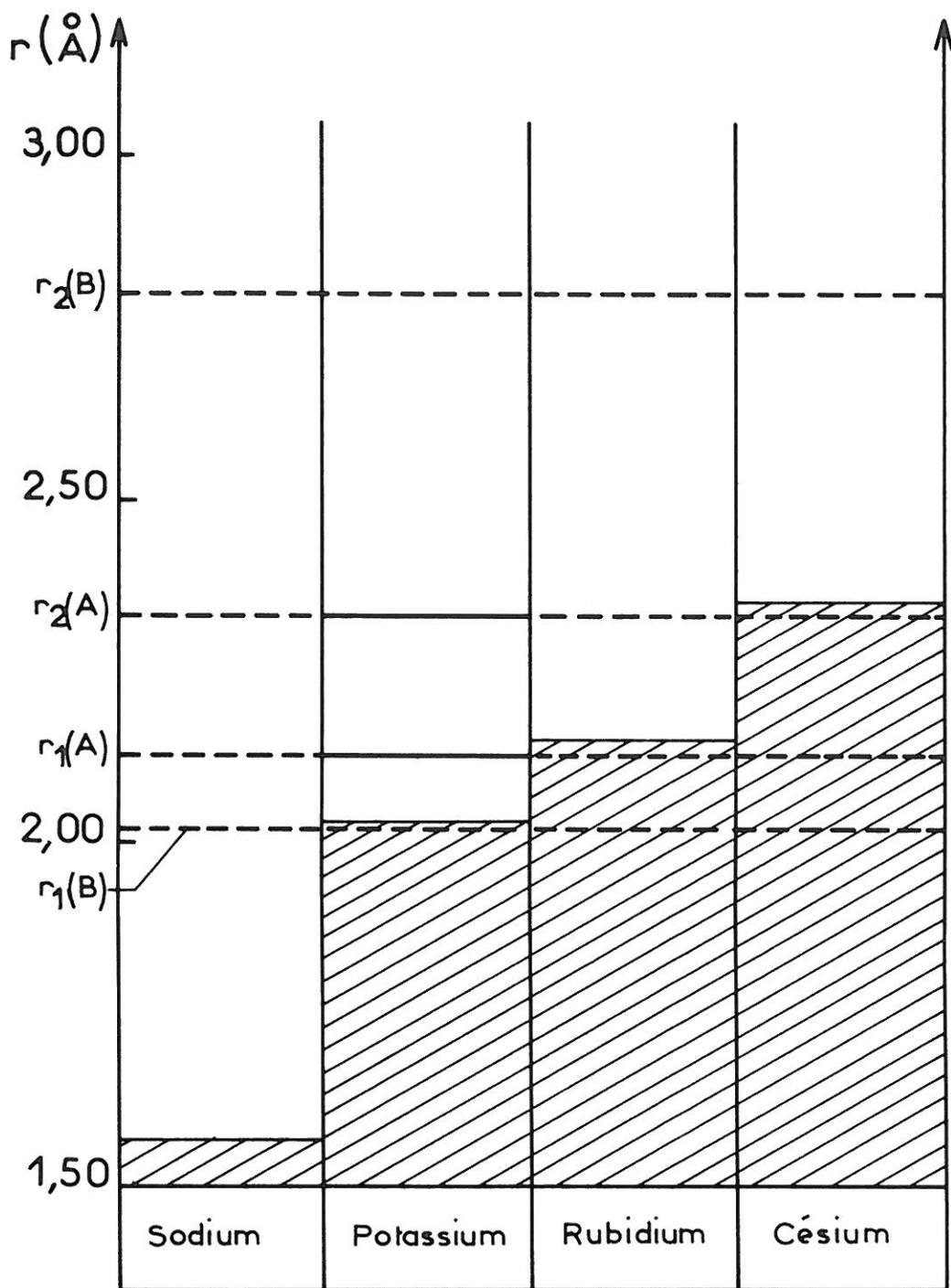


Fig. V 3 – Diagramme de corrélation précisant la nature de la phase formée en fonction du "rayon d'insertion" du métal alcalin dans le cas du germanium

siliciures, nous avons cependant établi un diagramme de corrélation analogue à celui utilisé précédemment pour les siliciures (fig. V 3).

Le sodium, dont le "rayon d'insertion" r (Na) est en tout état de cause inférieur aux "rayons libres" r_1 (A) et r_1 (B) des divers types de cages possibles peut donc donner naissance aussi bien à $\text{Na}_X\text{Ge}_{136}$ qu'à $\text{Na}_X\text{Ge}_{46}$, dans lesquels toutes les lacunes peuvent être occupées. La stabilité thermique de la phase $\text{Na}_X\text{Ge}_{136}$ devrait cependant être plus grande que celle de la phase $\text{Na}_X\text{Ge}_{46}$, conformément à la remarque faite pour les homologues siliciés.

L'expérience montre que le germaniure $\text{Na}_X\text{Ge}_{136}$ se forme effectivement, en même temps qu'une phase de type différent NaGe_4 , alors que $\text{Na}_X\text{Ge}_{46}$ n'a pas pu être mise en évidence, du moins par pyrolyse sous vide de NaGe .

La valeur du taux d'insertion X relatif à cette phase n'a pas pu être précisé, pas plus que la répartition des atomes de sodium dans les deux types de lacunes, celle-ci étant vraisemblablement statistique.

Dans le cas du potassium, nous obtenons précisément le second type de phase. Nous avons pu en effet isoler le germaniure K_XGe_{46} avec une valeur de X très proche de 8.

Un tel résultat s'explique assez facilement si on admet que le "rayon d'insertion" du potassium r (K) est inférieur aux "rayons libres" des deux types de lacunes observées au sein de ce réseau. Le "rayon covalent" convient particulièrement : il est en effet inférieur au "rayon libre" des lacunes dodécaédriques dans K_XGe_{46} , mais légèrement supérieur à celui que comporterait la phase $\text{K}_X\text{Ge}_{136}$. Or celle-ci n'a pas pu être mise en évidence.

Le rubidium donne naissance à une phase de type $\text{Rb}_X\text{Ge}_{46}$, pour laquelle le taux d'insertion n'a pas pu être déterminé.

Selon que la valeur du rayon d'insertion du rubidium r (Rb) est supérieur ou inférieur à celle du "rayon libre" r_1 (A), nous devons nous attendre à obtenir une phase du type $\text{Rb}_X\text{Ge}_{46}$ pour laquelle X prend les valeurs 6 ou 8.

Pour le césium enfin, nous devons nous limiter à des hypothèses.

La valeur du "rayon d'insertion" du césium r (Cs) est sans doute très proche de celle du "rayon libre" r_2 (A). Si elle est supérieure à cette limite, on peut prévoir une phase de type $\text{Cs}_X\text{Ge}_{136}$ avec X au plus égal à 8, comme c'était le cas pour le silicium. Si elle est inférieure à cette limite, on obtiendra une phase de type $\text{Cs}_X\text{Ge}_{46}$ avec $X < 6$. La mauvaise qualité des spectres Debye-Scherrer obtenus ne nous a malheureusement pas permis de préciser la nature de cette phase.

Il existe donc un parallélisme très étroit non seulement entre les structures des siliciures et germaniures alcalins de type clathrate et celles de leurs homologues hydratés, mais également entre les facteurs qui semblent régir la formation de ces phases. Si ces règles sont moins évidentes, cela tient d'une part au fait que l'encombrement d'un atome alcalin, dont l'état électronique est mal connu, est plus difficile à définir que celui d'une molécule, d'autre part au fait que nos phases ne sont pas obtenues dans des conditions d'équilibre. Une certaine prudence s'impose donc quant aux interprétations.

L'encombrement de l'atome intersticiel intervient d'une manière essentielle. C'est sa taille qui impose :

- la nature des phases formées,
- le taux de remplissage des lacunes disponibles,
- la stabilité thermique.

Lorsqu'un atome est trop gros pour pouvoir s'insérer dans les lacunes les plus volumineuses on n'observe plus de phases de type clathrate. Il semble également que lorsqu'un atome est trop petit par rapport aux sites dans lesquels il est susceptible de s'insérer, il ne donne pas naissance à une structure stable. C'est sans doute la petite taille du lithium qui explique que cet élément ne forme pas à notre connaissance de siliciures ou de germaniures de type clathrate.

L'analogie des structures de nos phases avec celles des hydrates d'insertion nous a amenés à justifier les données expérimentales d'une manière aussi quantitative que possible. L'expérience montre que la notion de "rayon covalent" est la plus commode pour caractériser l'encombrement des atomes alcalins par rapport aux sites disponibles. Cette constatation ne signifie aucunement que les éléments alcalins sont liés au réseau par une liaison covalente. Elle implique toutefois une certaine localisation des électrons périphériques s au voisinage des atomes alcalins, autrement dit que ceux-ci ne sont pas totalement ionisés dans les conditions de leur formation. Ce point ne pourra être précisé que par une étude systématique des propriétés magnétiques et électriques.

La structure des phases obtenues explique leur faible réactivité chimique. Alors que les phases MeSi et MeGe sont fortement réductrices en présence de traces d'eau, le caractère réducteur des atomes alcalins ne se manifeste qu'après destruction préalable des cages qui les entourent. Cette propriété rapproche d'ailleurs nos composés des hydrates d'insertion au sein desquels les molécules insérées sont également protégées dans une certaine mesure contre l'action de leurs réactifs habituels.

Pour que de telles phases puissent se former, il faut que les espèces chimiques qui en constituent les réseaux d'accueil présentent un caractère structural bien particulier. L'environnement tétraédrique du silicium, du germanium et de l'oxygène implique des liaisons covalentes avec hybridation sp^3 . Ces liaisons ne doivent toutefois pas être contraignantes au point que l'insertion d'atomes ou de molécules étrangères au sein du réseau ne puisse entraîner une distorsion du réseau, celle-là même qui donne naissance aux cages structurales. Le chapitre suivant nous permettra de préciser ce point.

CHAPITRE VI

LES RESEAUX DE TYPE CLATHRATE DANS LE CADRE DES

STRUCTURES A MOTIFS TETRAEDRIQUES

Les deux réseaux de type clathrate étudiés aux chapitres précédents sont caractérisés par des tétraèdres très proches de ceux du silicium et du germanium élémentaires, mais légèrement déformés. Les distances Si - Si ou Ge - Ge, ainsi que les angles de liaisons, ont en effet des valeurs voisines.

Aux atomes insérés près, ces deux réseaux peuvent donc être considérés comme de véritables variétés allotropiques du silicium et du germanium, c'est-à-dire comme des variantes de réseaux dans lesquels chaque atome comporte un environnement tétraédrique. Les enchaînements de tétraèdres s'y répartissent de manière à former un réseau tridimensionnel.

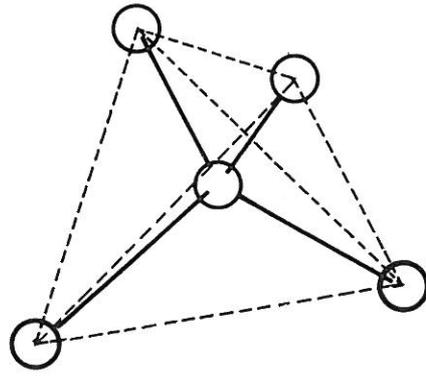
Les deux types de réseau clathrate que nous avons décrits existent non seulement pour la glace (hydrates d'insertion) et pour nos composés du silicium et du germanium, mais également pour l'étain, (44) ou la silice (dans la mélanophlogite (58), (59)). La mélanophlogite est une variété naturelle de silice qu'on trouve près de certains volcans et dont la structure est isotype de celle des hydrates $M_X(H_2O)_{46}$. Les molécules interstitielles sont des chaînes organiques soufrées, qui occupent les tunnels formés par l'empilement des polyèdres à 14 faces.

VI - 1) - LE TETRAEDRE, UNITE DE BASE DES STRUCTURES DES COMPOSES A

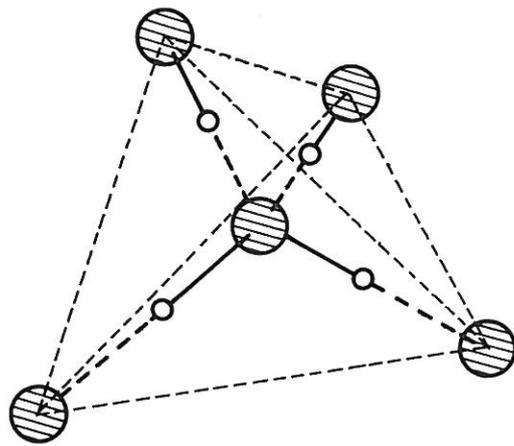
MOTIFS TETRAEDRIQUES

Nous avons représenté à la figure V 1 les tétraèdres caractéristiques du silicium élémentaire, de la glace et de la silice sous ses formes tridymite β et cristobalite β .

Toutes ces structures ont en commun l'hybridation sp^3 de l'atome situé au centre du motif tétraédrique.

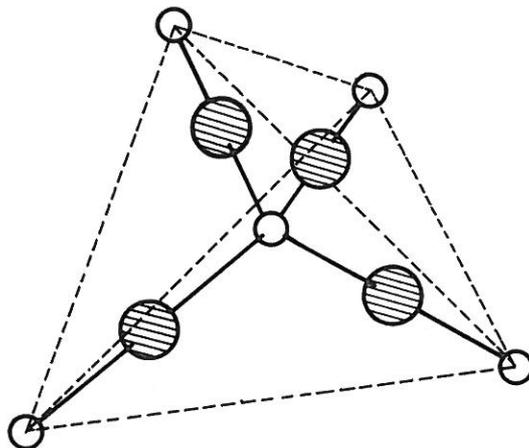


Si



H₂O

 Oxygène
 Hydrogène



SiO₂

 Silicium
 Oxygène

Fig. VI 1 - Les motifs tétraédriques au sein du silicium ,
de la glace et de la silice (tridymite β et cristobalite β)

VI - 2) - LES DEUX VARIETES CLASSIQUES DES COMPOSES A MOTIFS TETRAEDRIQUES

Selon la disposition des tétraèdres dans l'espace, les structures à motifs tétraédriques existent sous plusieurs formes allotropiques dont deux sont bien connues, la première est la structure de type diamant, la seconde celle de type "lonsdaleite" (60).

Cette dernière est une variété hexagonale du carbone, isotype de la wurtzite à ce détail près que tous les atomes sont de même nature. Cette variété que l'on s'est efforcé de préparer depuis très longtemps, a été récemment synthétisée sous pression élevée (61) (62).

Elle a d'ailleurs été découverte à l'état naturel dans un météorite du Canyon Diablo aux Etats-Unis.

VI - 2.1 - LA VARIETE DIAMANT

La figure VI 2 représente la structure de la variété diamant. Dans cette structure, les atomes de carbone se répartissent selon un double réseau cubique à faces centrées, dont l'un est décalé par rapport à l'autre (translation $1/4 \ 1/4 \ 1/4$). Les tétraèdres sont constitués par un seul type d'atomes. Toutes les distances C - C sont identiques ; l'angle des liaisons est égal à $109^{\circ}28'$. A ce type de structure appartiennent, outre le diamant, les éléments de la colonne IV B (Si, Ge, Sn α). Certains composés binaires, la blende (ZnS β), le carborundum (SiC β), la silice (cristobalite β) et la glace cubique (à -180° C) sont caractérisés par une disposition analogue des tétraèdres, ces derniers étant alors constitués par plusieurs sortes d'atomes (cf. figure VI 1).

VI - 2.2 - LA VARIETE "LONSDALEITE"

La figure VI 3 représente la structure de la variété "lonsdaleite".

Les atomes de carbone se répartissent selon un double réseau hexagonal compact, dont l'un est décalé par rapport à l'autre (translation $0 \ 0 \ 3/8$). Le rapport c/a est égal à 1,633. Comme dans la variété diamant, les tétraèdres présents dans cette structure sont réguliers. Certains composés binaires, la wurtzite (ZnS 2H), le carborundum (SiC 2H), la glace hexagonale (H₂O I) et la silice (tridymite β) sont caractérisés par une disposition des tétraèdres analogue à celle qui existe dans la "lonsdaleite".

Dans ces deux variétés (diamant et "lonsdaleite"), la compacité est la même, ce qui se traduit par un volume atomique moyen égal et une densité égale.

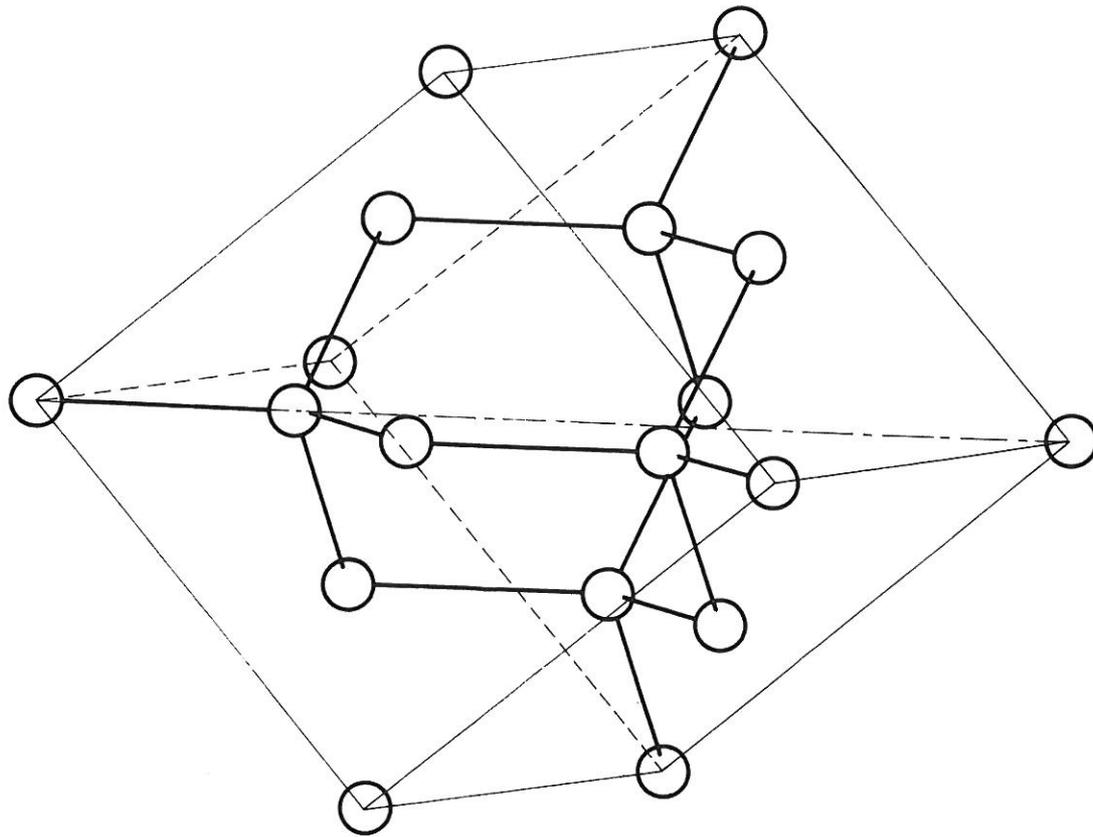


Fig. VI 2 — Structure de la variété diamant

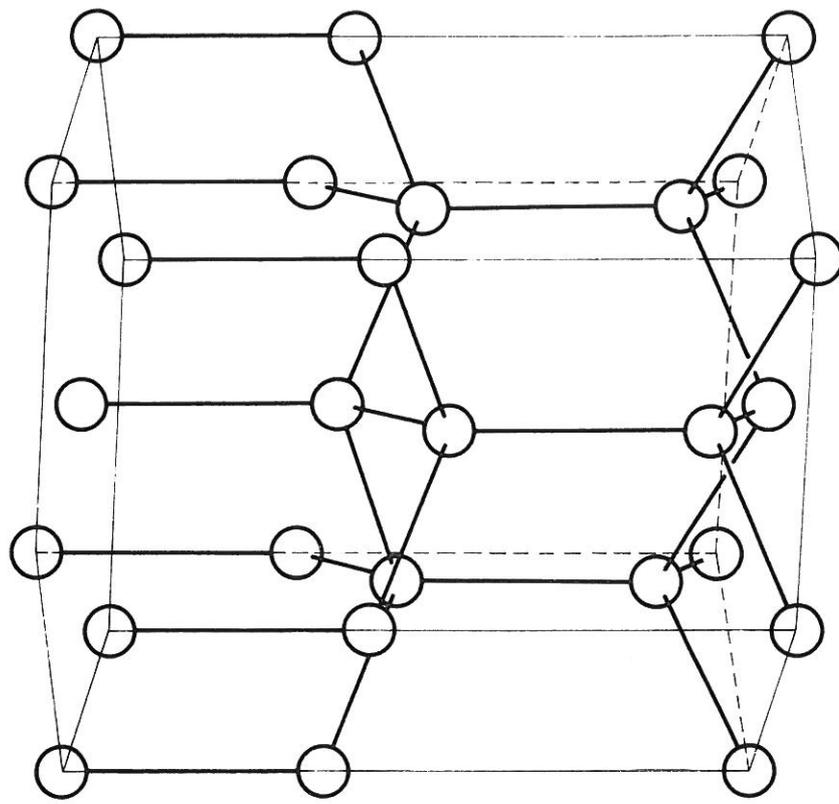


Fig. VI 3 — Structure de la variété "lonsdaleite"

VI - 3) - L'ORIENTATION DES TETRAEDRES DANS LES DIVERSES VARIETES

ALLOTROPIQUES DES COMPOSES A MOTIFS TETRAEDRIQUES

Le tétraèdre constituant le polyèdre de base de ces structures, nous décrirons ces dernières en considérant leur disposition dans l'espace.

En modifiant cette disposition, il est possible de retrouver non seulement toutes les variétés allotropiques connues des composés à motifs tétraédriques, mais aussi d'inclure dans cette famille les structures de type clathrate.

VI - 3.1. LES DIVERSES ORIENTATIONS POSSIBLES DE DEUX TETRAEDRES CONSECUTIFS

Si nous considérons deux tétraèdres consécutifs, nous constatons qu'il existe de nombreuses façons de les disposer l'un par rapport à l'autre.

La première consiste à leur donner une orientation quelconque.

La seconde consiste à faire apparaître un centre de symétrie situé au milieu de la liaison qui joint le centre des deux tétraèdres (fig. VI 4a). Si nous faisons une projection de la figure obtenue sur un plan perpendiculaire à l'axe de la liaison considérée, nous obtenons une configuration dans laquelle les six liaisons restantes sont "décalées" l'une par rapport à l'autre de 60° (position staggered) (fig. VI 5a).

La troisième enfin consiste à faire apparaître dans la figure un plan de symétrie passant par le milieu de la liaison qui joint les centres des deux tétraèdres (fig. VI 4b). Si nous faisons une projection de la figure obtenue sur un plan perpendiculaire à cet axe de liaison, nous obtenons une disposition dans laquelle les six liaisons restantes se superposent (position eclipsed) (fig. VI 5b).

VI - 3.2 - ORIENTATION DES TETRAEDRES DANS UNE CHAINE

Considérons maintenant un enchaînement de plus de deux tétraèdres. Ces derniers peuvent prendre des positions diverses les uns par rapport aux autres, l'ensemble formant une chaîne qui se développe dans l'espace. Plusieurs cas sont possibles.

1° - les tétraèdres possèdent une orientation quelconque les uns par rapport aux autres.

2° - les tétraèdres sont tous en position "décalée"

3° - les tétraèdres sont tantôt en position "décalée" tantôt en position "éclipsée"

4° - les tétraèdres sont tous en position "éclipsée".

A chacun de ces cas, correspond une variété allotropique possible des composés à motifs tétraédriques.

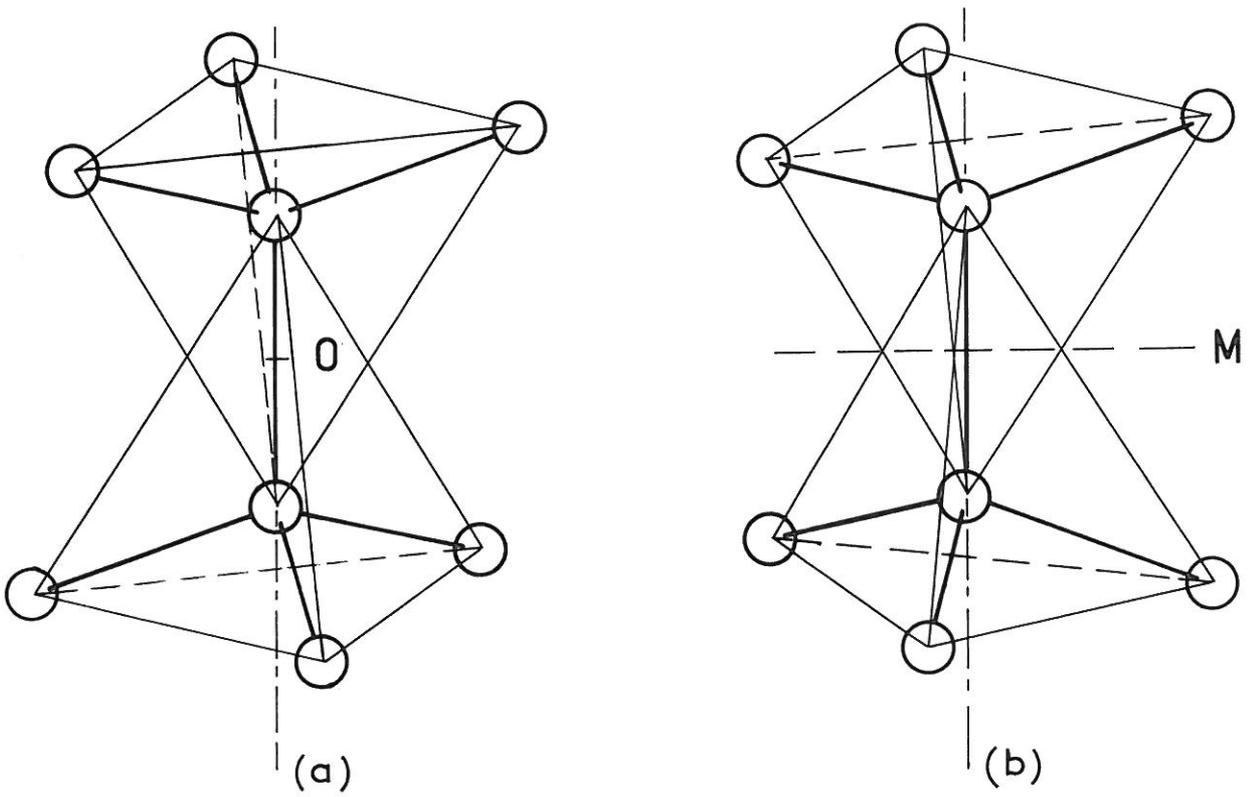


Fig. VI 4 - Les deux dispositions possibles de deux tétraèdres consécutifs

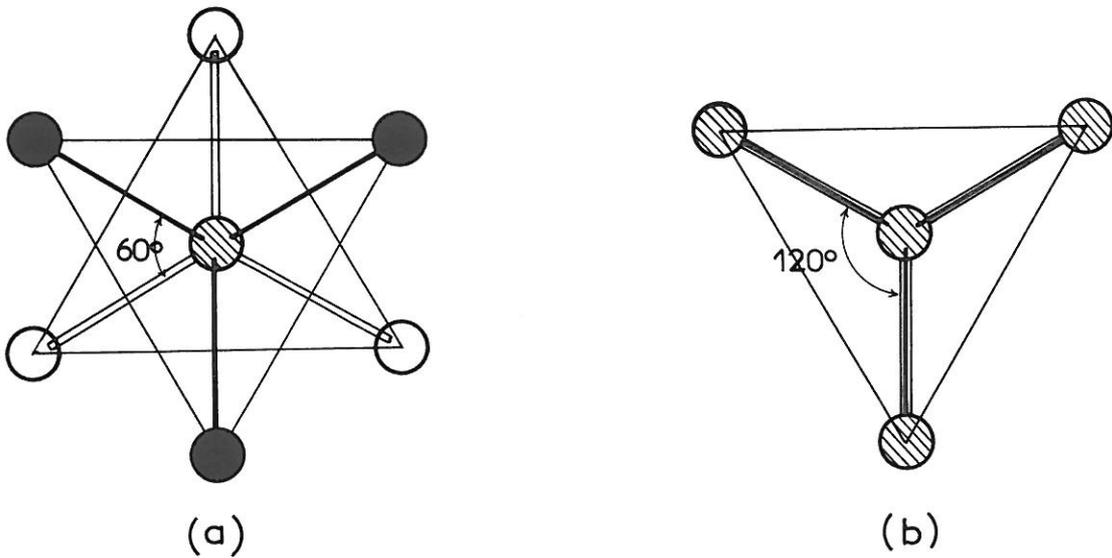


Fig. VI 5 - Projections sur le plan médian des arrangements relatifs à deux tétraèdres consécutifs en position "décalée" (a) et "éclipsée" (b)

VI - 3.3 - FORMATION DE VARIETES ALLOTROPIQUES PAR EVOLUTION DES ARRANGEMENTS TETRAEDRIQUES

Cas du silicium et du germanium amorphes

RICHTER, GLOCKER et BREITLING (63), (64), (65) ont obtenu par distillation et condensation du silicium ou du germanium, sur une paroi froide, un dépôt solide, amorphe aux rayons X, qu'ils considèrent comme une variété allotropique de l'élément considéré. L'absence de périodicité de la structure s'explique par la disposition quelconque des tétraèdres autour des liaisons qui les unissent (fig. VI 6). Au bout d'un certain temps ces tétraèdres s'organisent spontanément, le silicium ou le germanium de type diamant apparaît.

Cas de la variété diamant

Dans ce cas, les tétraèdres consécutifs sont deux à deux en position "décalée" (fig. VI 7).

Cette disposition laisse apparaître des chaînes bien connues, de périodicité $a_0 \sqrt{2}$ (fig. VI 9a). Ces chaînes se répartissent dans les trois directions de l'espace et forment un réseau tridimensionnel compact dans lequel existent des lacunes de faibles dimensions.

Cas de la variété de type "lonsdaleite"

Les tétraèdres consécutifs sont alternativement en position "décalée" et en position "éclipsée" (fig. VI 8). Cette disposition entraîne la formation de chaînes représentées à la figure VI 9b. Ces dernières se développent parallèlement à l'axe c de la maille élémentaire en laissant entre elles des canaux très étroits.

Cas intermédiaires entre les variétés de types diamant et "lonsdaleite"

Alors que dans le cas précédent il y avait autant de tétraèdres en position "décalée" qu'en position "éclipsée", il existe des structures de symétrie hexagonale ou rhomboédrique, intermédiaires entre les précédentes et dans lesquelles les tétraèdres en position "décalée" sont plus nombreux que ceux qui sont en position "éclipsée". Ces variétés intermédiaires se rencontrent en particulier pour le sulfure de zinc et le carborundum dont il existe plus de 70 variétés.

Les structures possibles sont très nombreuses. Nous ne signalerons que deux d'entre elles, les plus simples. Il existe une variété 4H dans laquelle 6 tétraèdres sur 8 sont en position "décalée"; le paramètre c y est double de celui de la variété 2H (le symbole 2H désignant la variété "lonsdaleite"). Une variété 6H est telle que 10 tétraèdres sur 12 sont en position décalée ; le paramètre c est triple de celui de la variété 2H. Nous avons représenté sur les figures VI 10a et b les arrangements des chaînes à motifs tétraédriques qui apparaissent dans les structures des variétés 4H et 6H du carborundum (66) à (70).

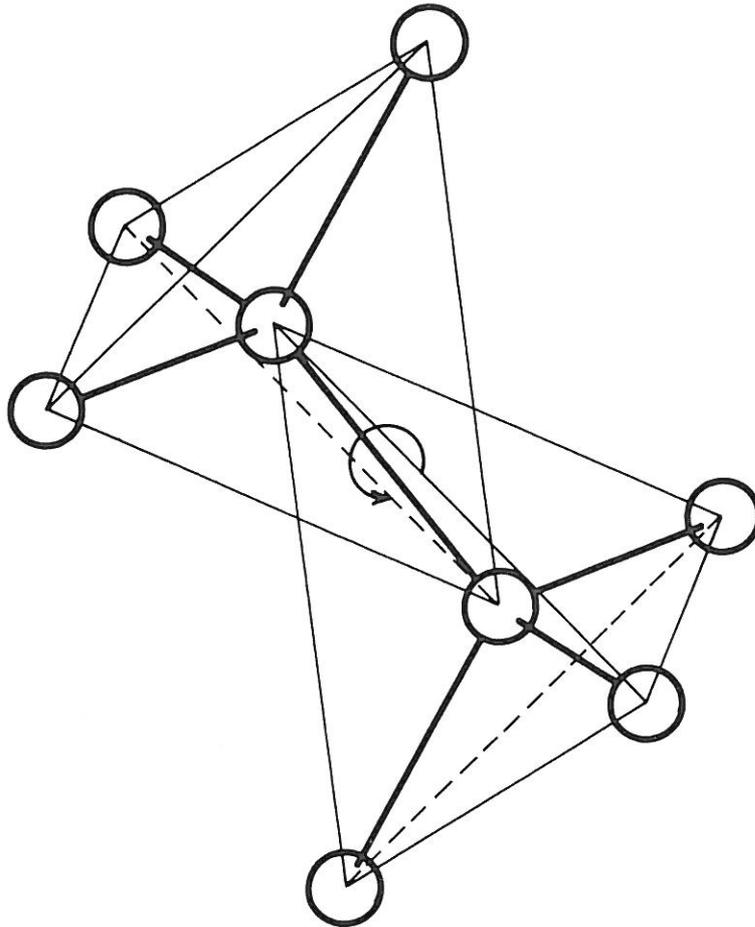


Fig. VI 6 — Libre rotation des tétraèdres dans la structure du germanium amorphe (d'après FURST, GLOCKER et RICHTER)

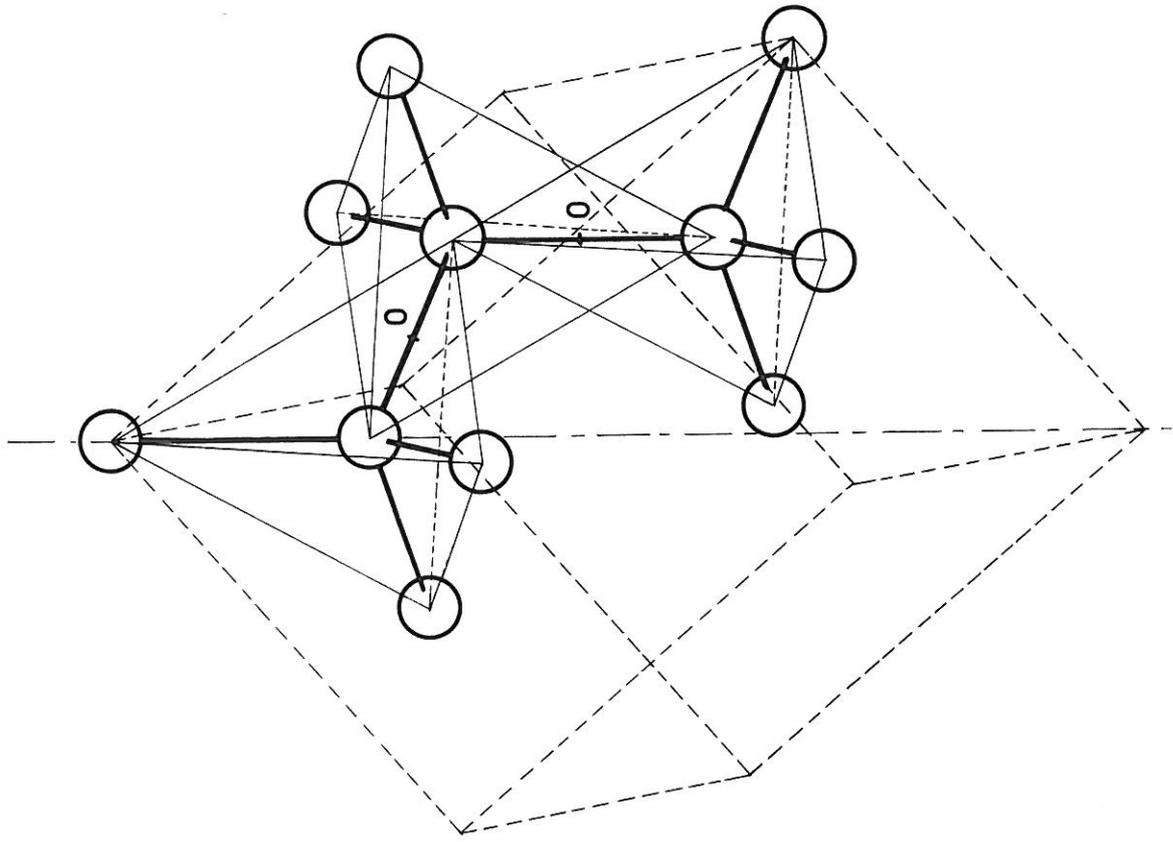


Fig. VI7 – Disposition de trois tétraèdres consécutifs
dans les structures de type diamant

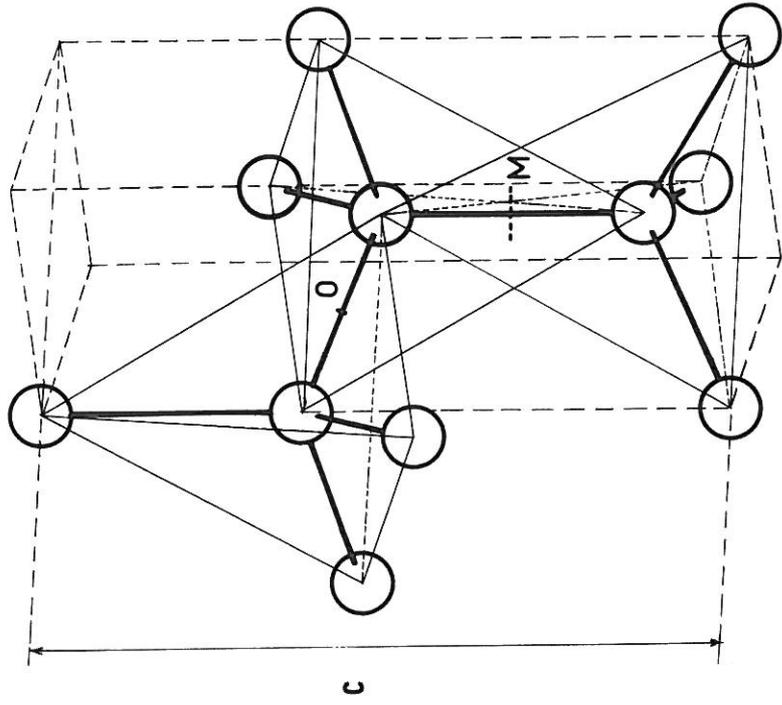


Fig. VI8 – Disposition de trois tétraèdres consécutifs
dans les structures de type « lonsdaleite »

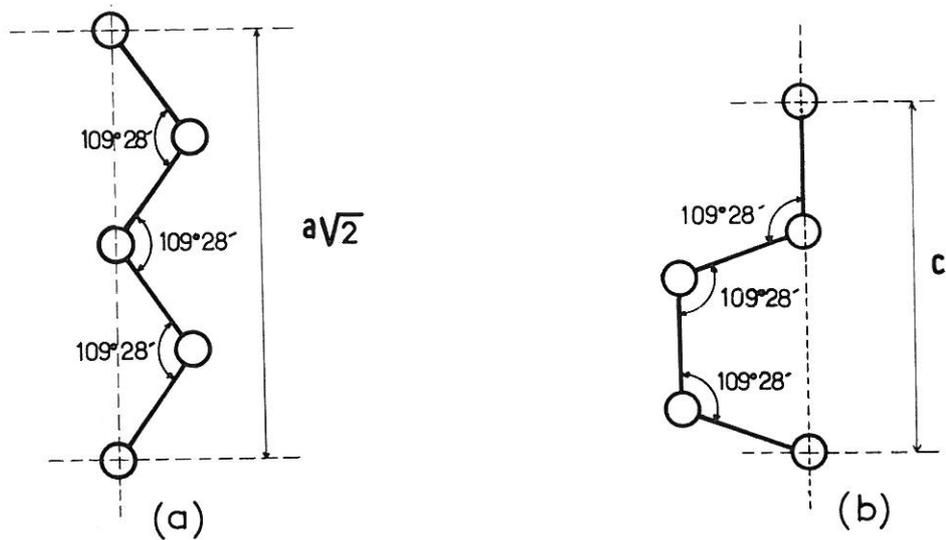


Fig. VI 9 - Chaînes caractéristiques des structures de types diamant (a) et "lonsdaleite" (b)

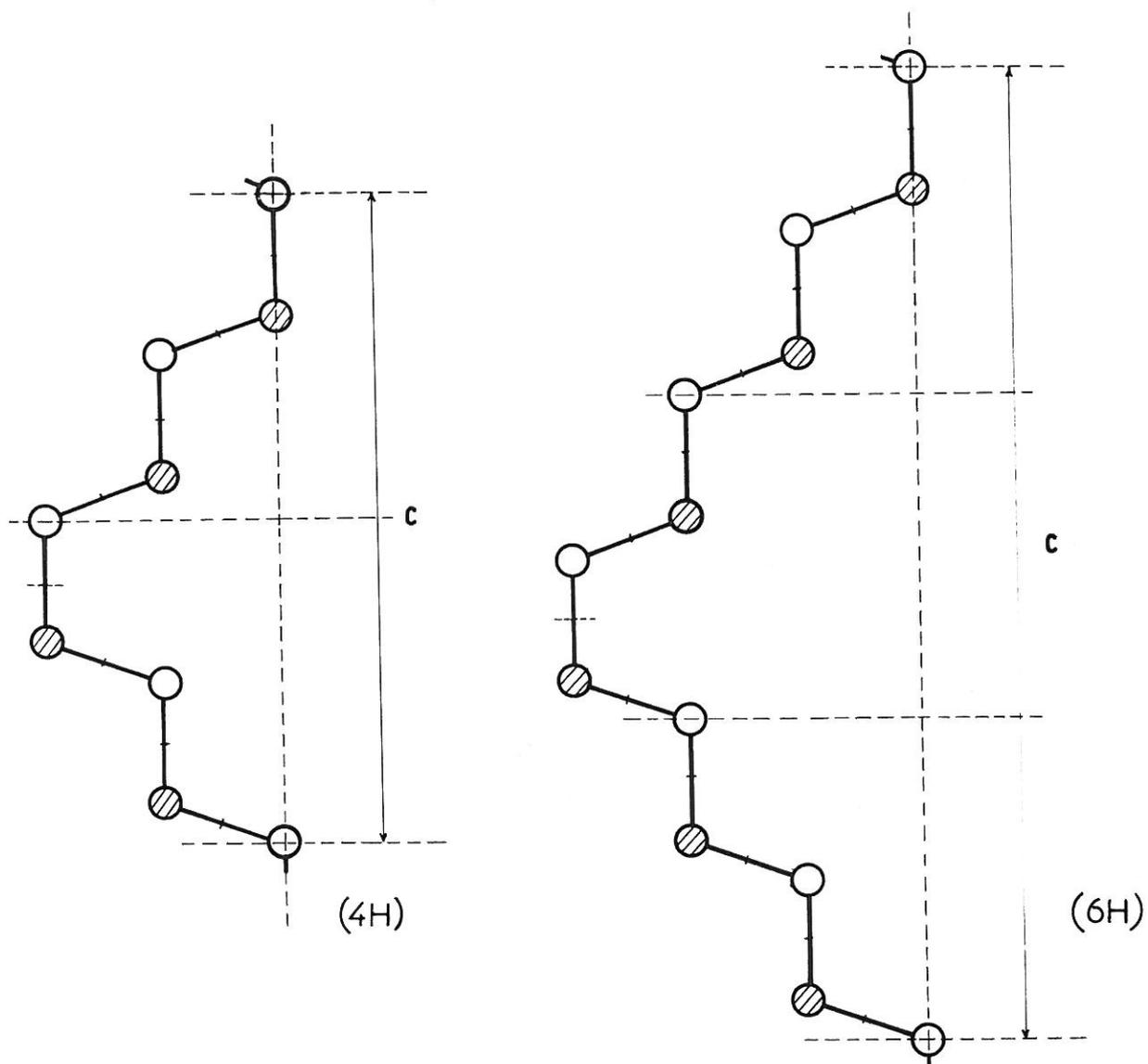


Fig. VI 10 - Chaînes caractéristiques des variétés 4H et 6H du siliciure de carbone SiC

Cas des structures de type clathrate

Tous les tétraèdres sont en position "éclipsée" dans les structures de type clathrate.

Si nous imaginons en effet une succession de trois tétraèdres en position "éclipsée" (fig. VI 11), nous constatons un véritable enroulement des chaînes sur elles-mêmes, celles-ci formant une face pentagonale légèrement ouverte lorsque les angles de liaisons sont de $109^{\circ}28'$. Cette face devient un pentagone régulier lorsque l'angle de liaison passe à 108° (fig. VI 12).

Dans l'espace, une telle disposition engendre la formation d'un dodécaèdre pentagonal dont toutes les faces sont constituées de pentagones réguliers. La genèse de ce dodécaèdre pentagonal, qui est le polyèdre de base de nos deux structures clathrates, se conçoit donc assez facilement. Le dodécaèdre, une fois formé, se combine avec d'autres polyèdres à peine différents, à 14 ou 16 faces comportant 12 faces pentagonales et 2 ou 4 faces hexagonales. L'ensemble forme des réseaux tridimensionnels dans lesquels les tétraèdres sont les uns par rapport aux autres en position "éclipsée".

Dans ces conditions, les deux réseaux de type clathrate que nous avons obtenus, peuvent être considérés comme de véritables variétés allotropiques des composés à motifs tétraédriques.

Ce dodécaèdre pentagonal est aussi le polyèdre de base d'une autre famille de clathrates : les hydrates des sels quaternaires d'ammonium alcoylés. Les réseaux de glace caractéristiques de ces hydrates (il en existe deux variétés) sont analogues à ceux que nous avons décrits. A côté du dodécaèdre pentagonal apparaissent des polyèdres à 14 et 15 faces. Ce dernier possède 12 faces pentagonales et 3 faces hexagonales ; c'est un polyèdre intermédiaire entre ceux à 14 et 16 faces que nous décrivons au début du chapitre IV.

L'existence du dodécaèdre pentagonal n'est probablement pas limité aux familles que nous avons citées. Elle est sans doute à la base de certains ensembles structuraux qui apparaissent au sein de l'eau liquide. PAULING (71) affirme que cette dernière comporte une structure proche de celle de l'hydrate de méthane. JEFFRAY (72) pense que ce dodécaèdre existe dans l'eau, mais qu'il se fait et se défait constamment par suite de l'agitation thermique.

VI - 4) - COMPARAISON ENTRE LES VARIETES CLATHRATE, DIAMANT ET

"LONSDALEITE" DES COMPOSES A MOTIFS TETRAEDRIQUES

Si nous comparons les structures de type clathrate avec celles de types diamant et "lonsdaleite", nous constatons que la différence d'enchaînement comporte une conséquence importante. Alors que dans les deux dernières structures les tétraèdres laissent entre eux des lacunes très restreintes, la compacité du réseau étant d'ailleurs la même, au sein des clathrates apparaissent par contre des lacunes très

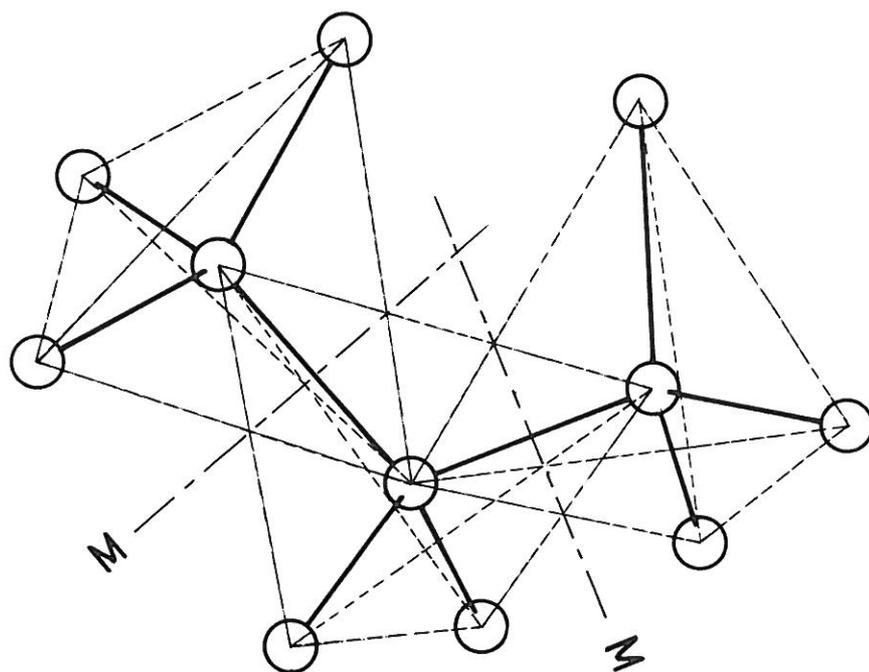


Fig. VI 11 – Disposition de trois tétraèdres consécutifs
(position "éclipsée")

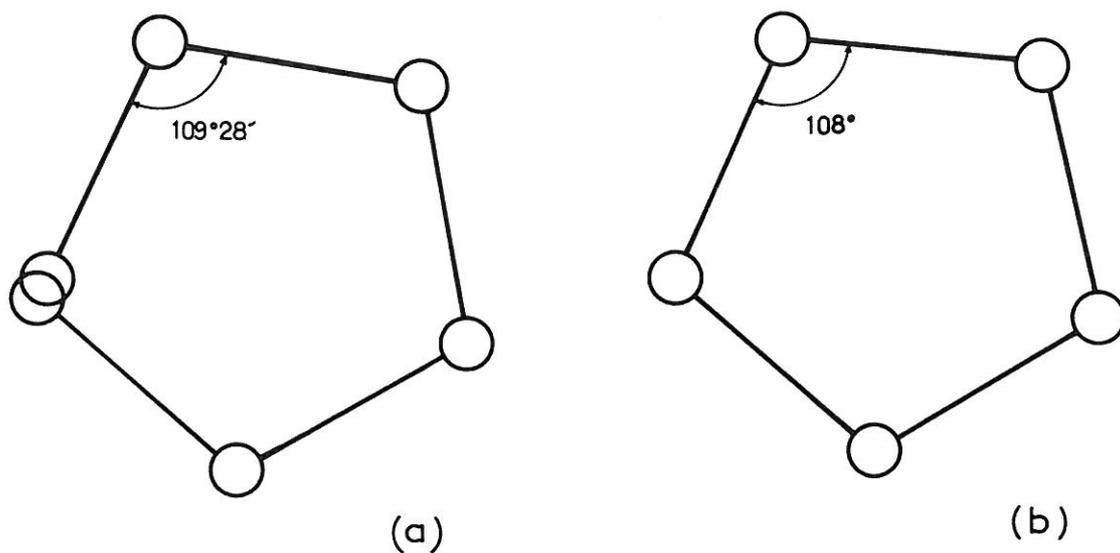


Fig. VI 12 – Enroulement d'une chaîne (a) et formation
d'une face pentagonale (b)

volumineuses. Celles-ci impliquent une compacité bien moindre. Nous avons comparé au tableau VI 1 le volume atomique moyen du silicium et du germanium dans les réseaux de types clathrate et diamant.

L'existence de ces lacunes explique que les clathrates soient beaucoup moins stables que les réseaux de type diamant ou lonsdaleite : on ne les a jamais observés à l'état pur, c'est à dire totalement exempts d'atomes ou de molécules intersticielles, sinon peut être dans le cas de la mélanophlogite (59).

Les atomes insérés, qui doivent avoir des dimensions convenables, comme nous l'avons vu au chapitre précédent, stabilisent les réseaux dans lesquels ils se situent en jouant le rôle de véritables clés de voûte structurales.

L'exemple du comportement du siliciure $\text{Na}_x\text{Si}_{136}$ est significatif. Le réseau reste stable tant qu'il subsiste quelques atomes de sodium, mais dès qu'on enlève les dernières traces de métal alcalin, on provoque l'effondrement de l'édifice cristallin et l'apparition de silicium de type diamant. La transformation clathrate \rightarrow silicium s'effectue alors par simple rotation des tétraèdres autour de la liaison médiane.

Nous voyons donc que les structures de type clathrate mises en évidence dans ce travail s'intègrent de manière logique à une famille structurale importante, celle des composés à motifs tétraédriques. On peut les considérer comme des variétés allotropiques particulières stabilisées par la présence d'atomes intersticiels.

TABLEAU VI 1 - Comparaison du volume atomique moyen relatif au silicium et au germanium dans les réseaux de types diamant et clathrate.

Silicium (diamant) $12,05 \text{ cm}^3/\text{At. gr.}$	Germanium (diamant) $13,65 \text{ cm}^3/\text{At. gr.}$
Siliciures (clathrate)	Germaniures (clathrate)
$\text{Na}_8\text{Si}_{46}$ $13,84 \text{ cm}^3/\text{At. gr.}$	K_8Ge_{46} $15,85 \text{ cm}^3/\text{At. gr.}$
K_7Si_{46} $14,13 \text{ cm}^3/\text{At. gr.}$	$\text{Rb}_X\text{Ge}_{46}$ $16,04 \text{ cm}^3/\text{At. gr.}$
$\text{Rb}_5\text{Si}_{46}$ $14,17 \text{ cm}^3/\text{At. gr.}$	$\text{Na}_X\text{Ge}_{136}$ $16,17 \text{ cm}^3/\text{At. gr.}$
$\text{Na}_X\text{Si}_{136}$ $13,84 \text{ cm}^3/\text{At. gr.}$	
$\text{Cs}_7\text{Si}_{136}$ $13,89 \text{ cm}^3/\text{At. gr.}$	

CHAPITRE VII

PROPRIETES PHYSIQUES DES SILICIURES ET GERMANIURES ALCALINS DE

TYPE CLATHRATE

La détermination des propriétés physiques des siliciures et germaniures de type clathrate a été entreprise dans le but de déterminer la structure électronique des atomes alcalins insérés dans ces réseaux.

Nous avons étudié la conductivité électrique, le pouvoir thermoélectrique et la susceptibilité magnétique de quelques phases caractéristiques. Les mesures ont été effectuées dans un intervalle de température aussi large que possible et qui est le plus souvent compris entre 77 et 600 K. Elles ont été réalisées au laboratoire à l'aide d'appareillages mis au point antérieurement par CASALOT (73) et POUCHARD (74).

VII - 1) - METHODES EXPERIMENTALES

=====

VII - 1.1 - CONDUCTIVITE ELECTRIQUE

La conductivité électrique se définit à partir de la densité de courant \mathcal{J} et du champ électrique E par l'expression :

$$\sigma = \frac{\mathcal{J}}{E} = \frac{d I}{d S} \cdot \frac{\partial l}{\partial V}$$

ou d I représente l'intensité du courant traversant une surface d S. Le champ électrique E est égal au gradient du potentiel dans la direction du courant.

Nous avons utilisé une méthode dite des "quatre pointes" qui consiste à appliquer quatre pointes équidistantes sur la surface d'un échantillon homogène. Le courant passe par les deux pointes extrêmes, la tension est mesurée entre les pointes centrales (73).

Dans ce cas, la conductivité caractéristique de l'échantillon correspond à

l'expression $\sigma = b + \frac{I}{V}$. Dans cette expression b est une constante, le second terme comportant la forme bien connue de la loi d'OHM.

VII - 1.2 - POUVOIR THERMOELECTRIQUE (effet Seebeck)

Lorsqu'il existe une différence de température d T à la surface de contact de deux matériaux différents, il en résulte une f. e. m. d V telle que :

$$d V = \alpha d T$$

dans laquelle α est le coefficient de Seebeck des deux composés ou la "f. e. m. thermique".

Dans la méthode utilisée la différence de température ΔT se mesure entre les deux extrémités de l'échantillon appliquées contre deux blocs de cuivre dont l'un est à la température T et l'autre à la température T', à l'aide de deux thermocouples cuivre-constantan de caractéristiques connues.

La détermination des coefficients de Seebeck de l'échantillon par rapport au cuivre et au constantan (α_{X-Cu} et α_{X-Co}) permet de calculer la valeur du pouvoir thermoélectrique absolu α_X de l'échantillon.

La connaissance du signe de α_X permet de déduire la nature des porteurs de charges (électrons ou trous).

VII - 1.3 - SUSCEPTIBILITE MAGNETIQUE

Lorsqu'on place une substance de masse m dans un champ magnétique \vec{H} , elle acquiert une aimantation \vec{J} telle que $\vec{J} = \chi \vec{H}$. Dans cette expression χ est la susceptibilité magnétique de la substance.

Si le champ \vec{H} est uniforme, la substance n'est soumise à aucune force, mais la présence d'un gradient de champ $\frac{\partial \vec{H}}{\partial x}$ dans une direction donnée entraîne la création selon cet axe d'une force magnétique:

$$F = m \chi \vec{H} \cdot \frac{\partial \vec{H}}{\partial x} = m \chi P \text{ avec } P = \vec{H} \cdot \frac{\partial \vec{H}}{\partial x}$$

La détermination de F permet de connaître la valeur de χ .

Nous avons utilisé pour cette mesure une balance magnétique de type FARADAY.

VII - 2) - RESULTATS EXPERIMENTAUX

VII - 2.1 - CONDUCTIVITE ELECTRIQUE

La figure VII 1 a représente la variation du logarithme de la conductivité en fonction de l'inverse de la température pour quelques-uns des siliciures étudiés. Nous y joignons la courbe relative à un échantillon de silicium élémentaire obtenu par dégradation thermique sous vide à 700° C du siliciure $Na_X Si_{136}$.

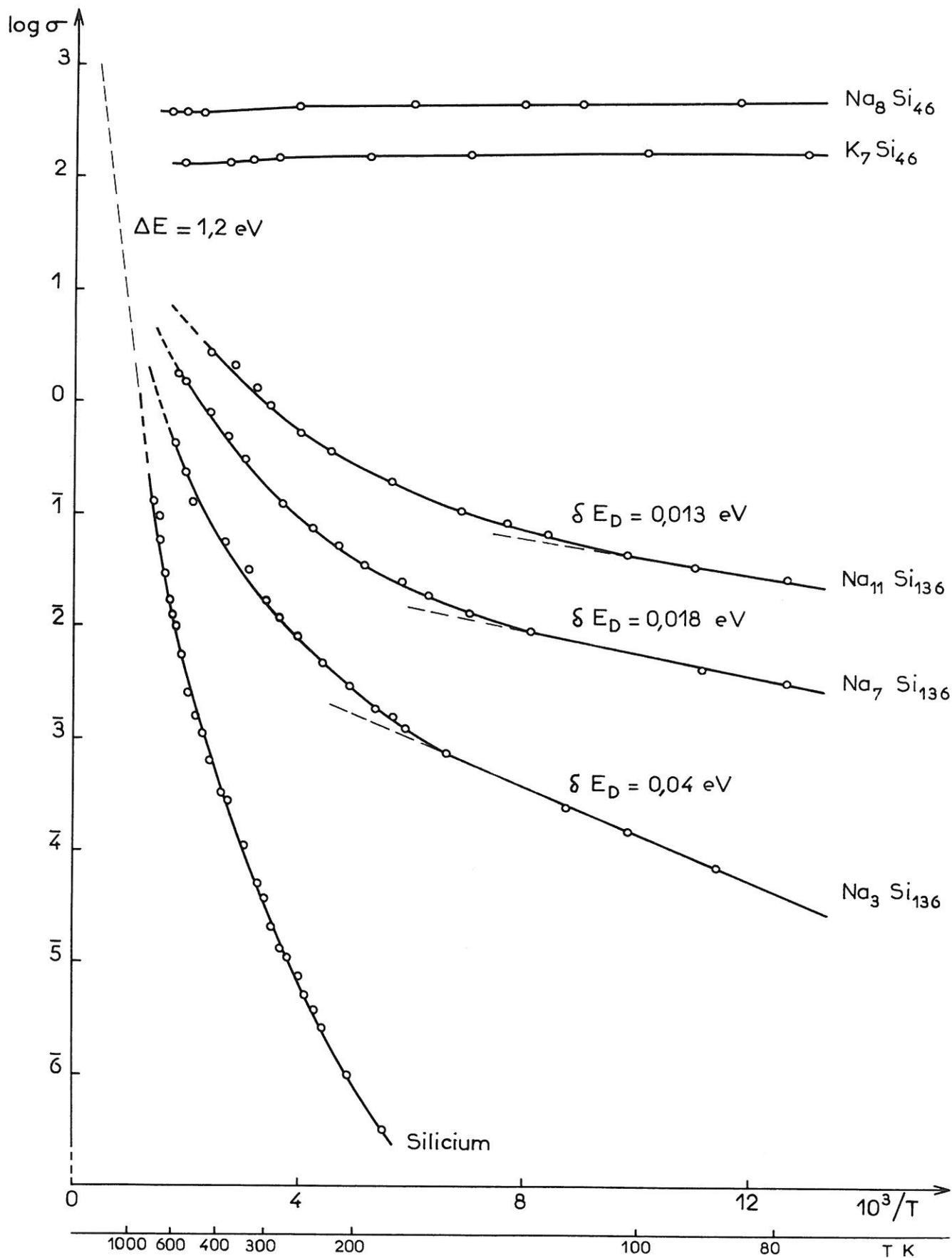


Fig. VII 1a - Variation du logarithme de la conductivité en fonction de $10^3/T$ (cas des siliciures)

La figure VII 1 b représente la variation du logarithme de la conductivité en fonction de l'inverse de la température, relative au germaniure de potassium K_8Ge_{46} et à un échantillon de germanium élémentaire obtenu par dégradation thermique de K_8Ge_{46} sous vide à 700° C.

VII - 2.2 - POUVOIR THERMOELECTRIQUE

Les figures VII 2 a et b représentent l'évolution en fonction de la température du coefficient de Seebeck α correspondant à ces mêmes échantillons.

VII - 2.3 - SUSCEPTIBILITE MAGNETIQUE

La figure VII 3 a et b montre comment varie la susceptibilité magnétique χ_g des siliciures et germaniures alcalins en fonction de la température.

VII - 3) - INTERPRETATION DES RESULTATS

Les diverses mesures électriques ont été effectuées sur des barreaux comprimés, puis frittés ; la faible stabilité thermique de ces phases limite la température de frittage à 400° C environ, température trop faible pour conférer à nos échantillons une compacité importante (elle est le plus souvent voisine de 75 %). Dans ces conditions, l'interprétation des résultats des mesures électriques doit être effectuée avec beaucoup de prudence, de nombreux phénomènes parasites, tels que les résistances aux joints de grains, pouvant perturber les données relatives au matériau lui-même. Il va de soi que les valeurs absolues des conductivités électriques sont fortement entachées d'erreur. Seule, l'allure de leur variation thermique apporte une donnée acceptable.

L'obtention de séries de matériaux de structures voisines et de mode de préparation identique permet cependant d'effectuer sur barreaux frittés des études comparatives dans le but de relier les propriétés électriques aux paramètres structuraux ou chimiques (taux d'insertion, nature de l'élément alcalin inséré). Ces résultats sont complétés par des données magnétiques.

VII - 3.1 - CONDUCTIVITE DU SILICIUM

La théorie des bandes distingue essentiellement trois types de matériaux : les métaux, les isolants et les semi-conducteurs (fig. VII 4), selon le taux de remplissage et les dispositions respectives des zones de BRILLOUIN (75).

Les électrons d'un semi-conducteur devront acquérir une énergie d'activation ΔE avant de pouvoir disposer de niveaux vacants dans la bande de conduction, la bande de valence dont ils proviennent étant parfaitement remplie. Cette énergie ΔE sera fournie par l'agitation thermique. La probabilité $f(E_i)$ d'occupation d'un niveau d'énergie E_i est en effet donnée par une fonction de distribution de FERMI-DIRAC :

$$f(E_i) = \frac{1}{1 + \exp \frac{E_i - E_F}{k T}}$$

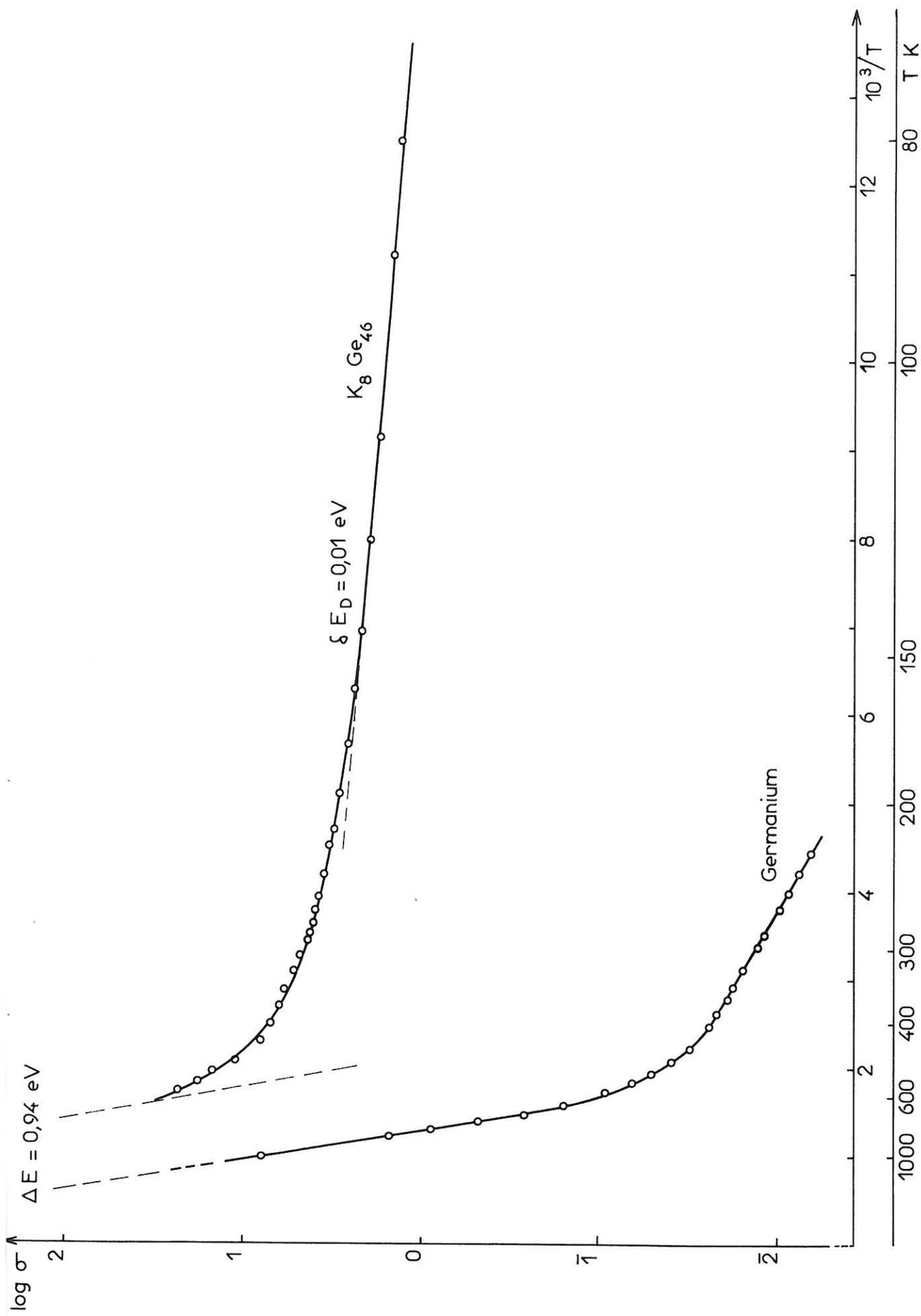


Fig. VIII 1b — Variation du logarithme de la conductivité en fonction de $10^3/T$

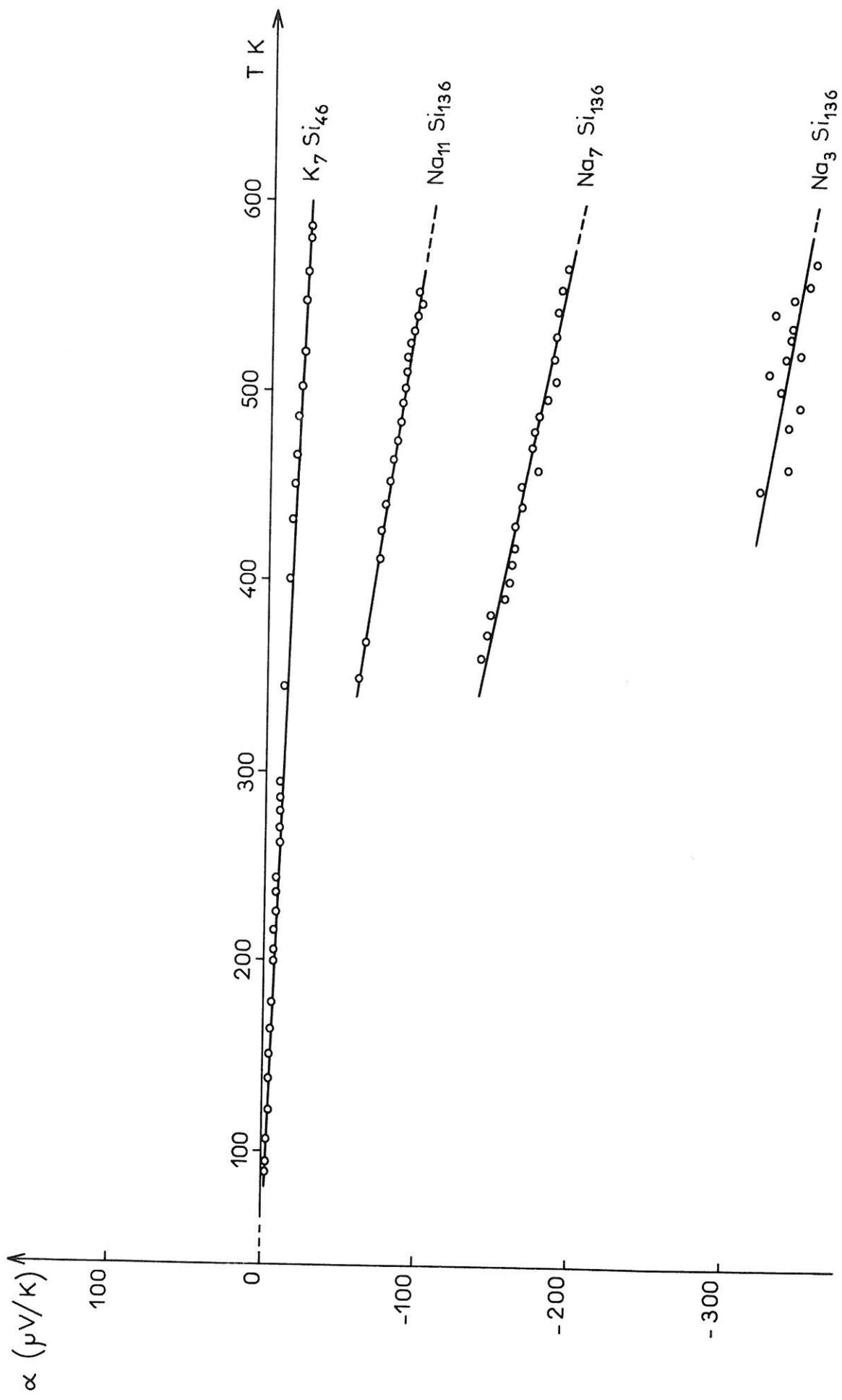


Fig. VII 2a — Coefficients de Seebeck relatifs aux siliciures

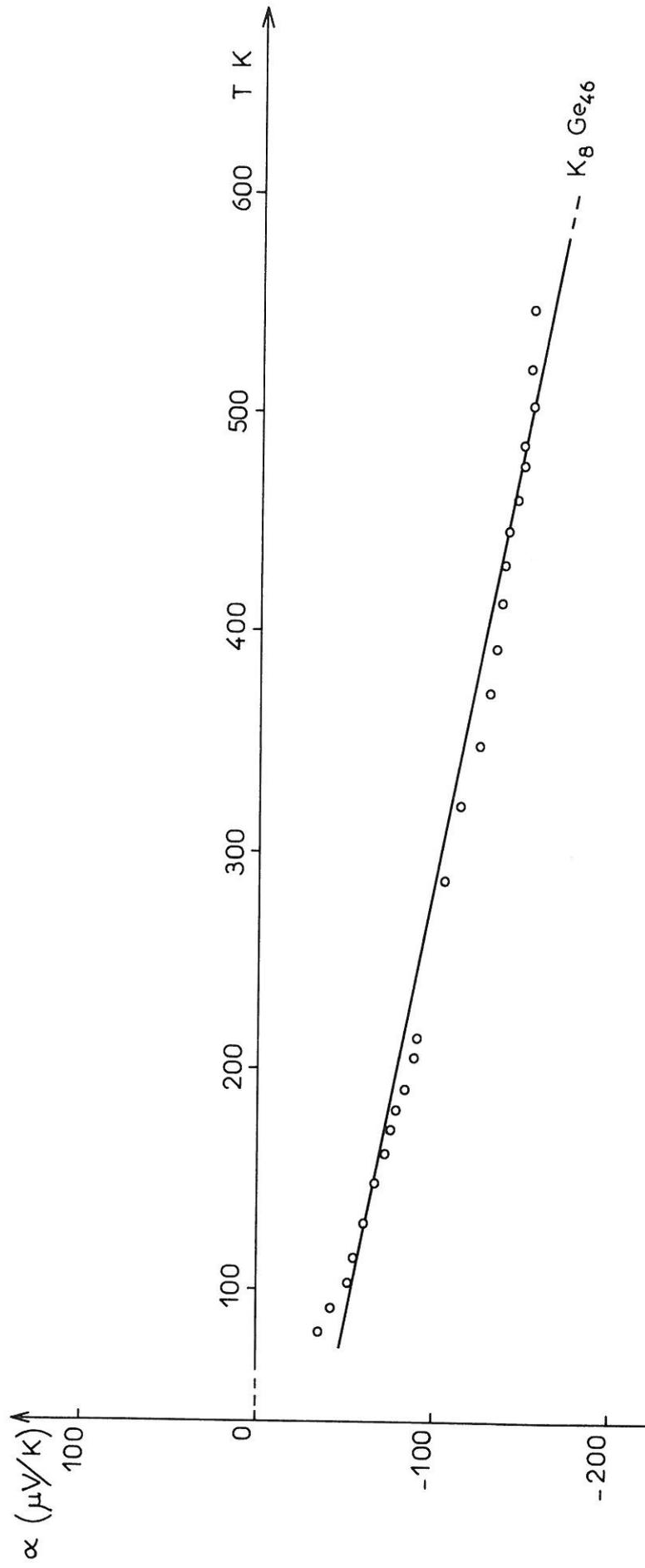


Fig. VII 2 b — Coefficients de Seebeck relatifs au germaniure K_8Ge_{46}

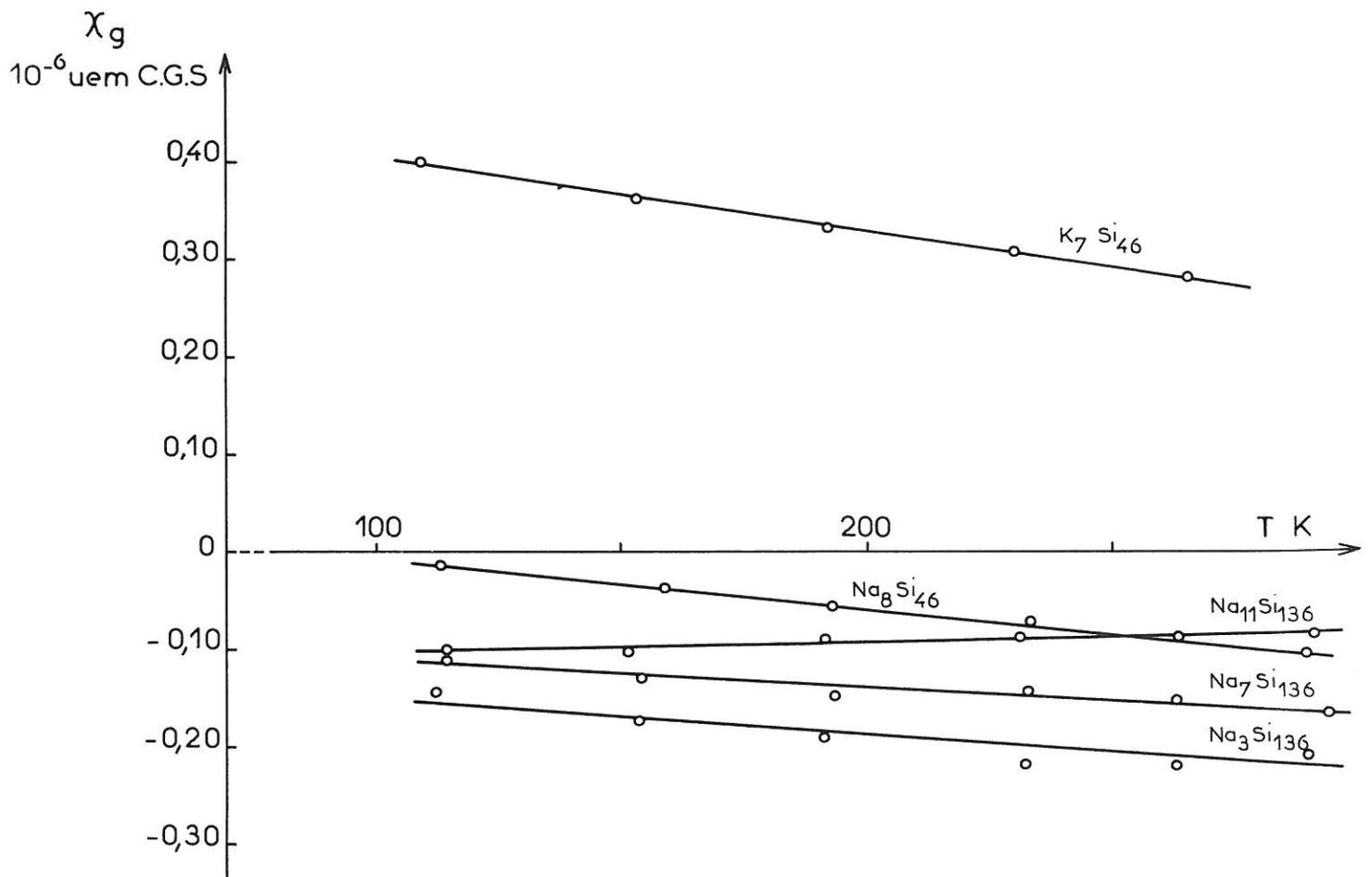


Fig. VII 3 a _ Susceptibilité magnétique des siliciures

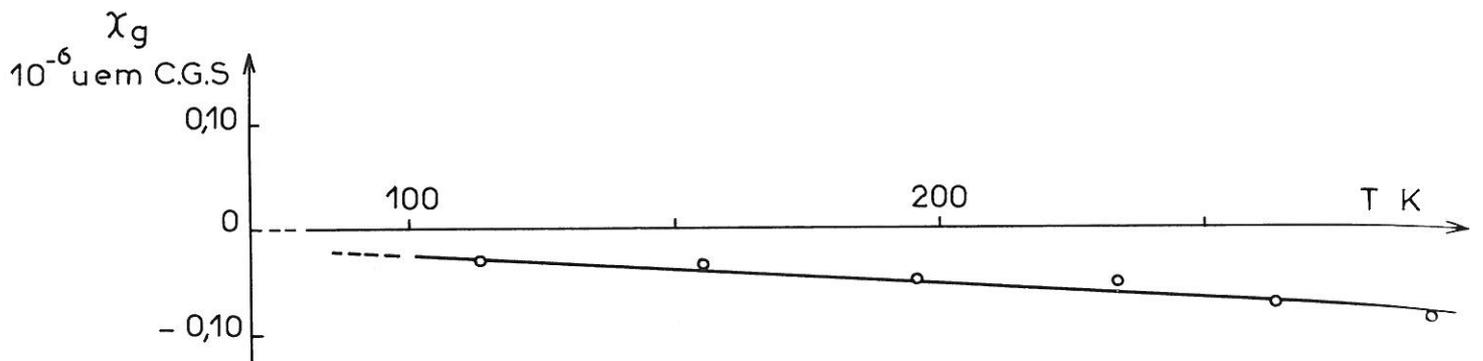


Fig. VII 3 b _ Susceptibilité magnétique du germaniure
 $K_8 Ge_{46}$

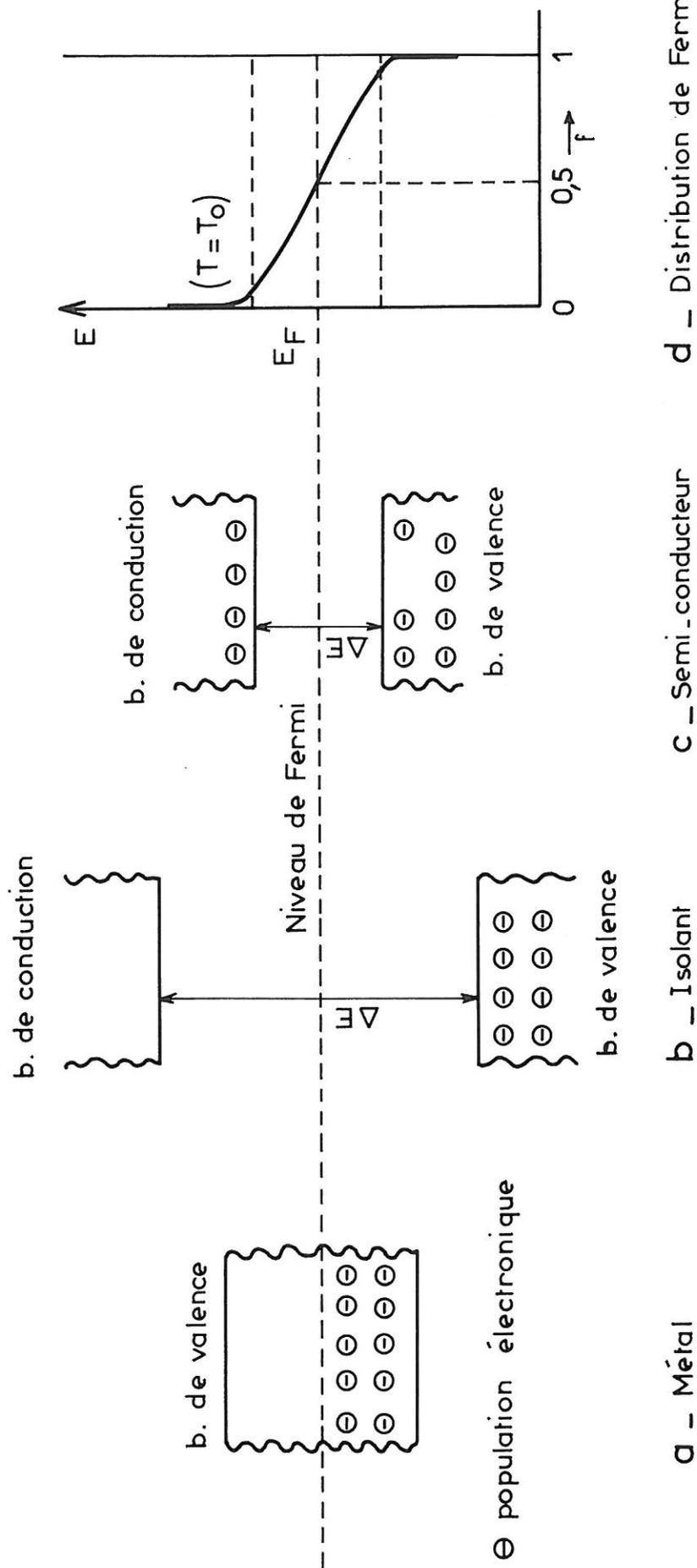


Fig. VII 4 — Schémas de bandes des métaux, isolants et semi conducteurs (d'après Rodot)

où E_F représente le niveau FERMI, k la constante de BOLTZMANN et T la température absolue. Une telle fonction est représentée par la figure VII 4 d.

Conductivité intrinsèque du silicium

Les états liants (bande de valence) et anti-liants (bande de conduction) du silicium sont séparés par une énergie ΔE voisine de 1,10 eV (76). Le nombre d'électrons susceptibles de passer à basse température de la bande de valence à la bande de conduction est relativement faible. Un tel transfert entraîne cependant une double conductivité, celle des électrons disposant dans la bande de conduction pratiquement vide de niveaux énergétiques voisins, et celle des états vacants ou trous dans la bande de valence primitivement remplie (fig. VII 5).

La conductivité σ s'exprime alors par la relation :

$$\sigma = n e \mu_e + p e \mu_p$$
 ou n représente le nombre d'électrons de charge e et de mobilité μ_e présents dans la bande de conduction et p le nombre de trous, de mobilité μ_p formés dans la bande de valence.

Lorsqu'aucune impureté n'intervient (semi-conducteur intrinsèque)

$n = p$ et σ s'écrit :

$$\sigma = n e (\mu_e + \mu_p)$$

Le nombre croissant n d'électrons susceptibles d'atteindre la bande de conduction par élévation de température permet de représenter la variation de σ par l'expression :

$$\sigma = A \exp -\Delta E/2kT$$

relation dans laquelle on admet que le niveau de FERMI est équidistant du haut de la bande de valence et du bas de la bande de conduction. ΔE est la largeur de la bande interdite.

Conductivité extrinsèque du silicium

La conductivité électrique d'un semi-conducteur tel que le silicium dépend fortement en fait de la nature et du nombre d'impuretés présentes au sein de son réseau. Celles-ci peuvent être de deux types : donneur ou accepteur d'électrons. Lorsque leur taux est faible, elles constituent dans la structure de bande des niveaux d'impuretés situés soit à proximité du bas de la bande de conduction (niveaux donneurs) soit un peu au dessus de la bande de valence (niveaux accepteurs).

Les énergies d'activation permettant aux électrons de passer d'un niveau donneur à la bande de conduction (δE_D) ou de la bande de valence au niveau accepteur (δE_A) sont relativement faibles (fig. VII 6). Les valeurs δE_D ont pu être évaluées à 0,03 eV environ dans le cas du silicium.

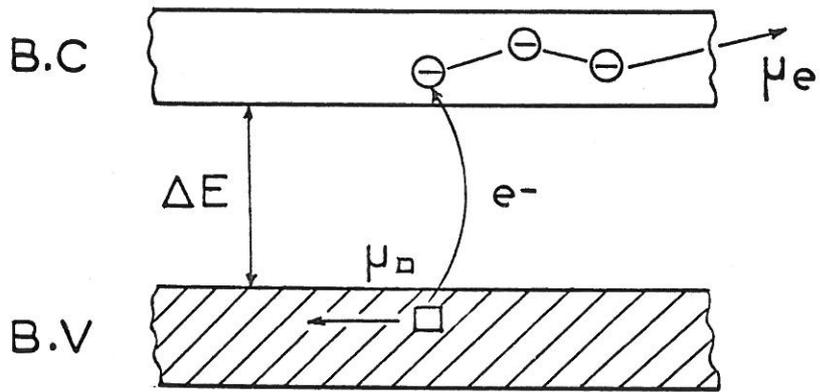


Fig. VII 5

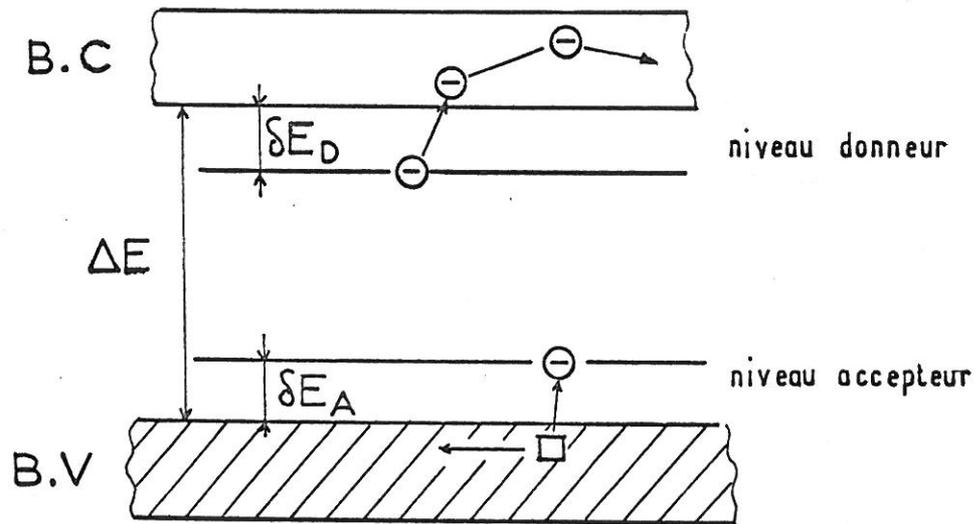


Fig. VII 6

La variation thermique de la conductivité électrique σ d'un échantillon de silicium ainsi dopé à l'aide d'un élément donneur s'exprimera par l'expression

$$\sigma = B \exp^{-\delta E_D/k T}$$

Dans ces conditions la courbe représentant $\log \sigma = f(1/T)$ possèdera un aspect voisin de celle que nous avons représentée à la figure VII 7.

On peut la diviser en trois secteurs :

- A basse température (secteur I) la conductivité est conditionnée par le passage des électrons du niveau donneur à la bande de conduction (région extrinsèque).
- A la température T_1 tous les électrons de ce niveau auront une énergie suffisante pour passer dans la bande de conduction ; leur nombre dans cette bande n'augmentera donc plus avec la température, du moins jusqu'à T_2 , et la conductivité, dans le secteur II diminuera légèrement avec T par suite de la diffusion des électrons dans les phonons (région d'épuisement).
- Dans le secteur III, le nombre d'électrons présents dans la bande de conduction augmente à nouveau avec T, l'énergie thermique devenant suffisante pour exciter les électrons de la bande de valence dans la bande de conduction (région intrinsèque).

VII - 3,2 - CONDUCTIVITE ELECTRIQUE DES METAUX ALCALINS

Une conductivité métallique est due soit au chevauchement de zones de BRILLOUIN inégalement remplies, soit simplement au remplissage partiel d'une bande, permettant aux électrons une certaine mobilité dans le cristal entier (fig. VII 4a). Ces deux phénomènes se retrouvent d'ailleurs simultanément dans le cas des métaux alcalins tels que le sodium (fig. VII 8).

SEITZ et JOHNSON ont montré qu'on pouvait aisément relier la configuration des zones de BRILLOUIN relatives à un cristal aux niveaux énergétiques de l'atome isolé ; l'exemple de la figure VII 9 concerne précisément le sodium (77).

Les zones de BRILLOUIN sont considérablement modifiées lorsqu'on dilate la maille du sodium métallique (A) en éloignant les divers atomes (B). Au delà d'une certaine dispersion correspondant à une distance interatomique x , les bandes 3s et 3p se séparent, subissant conjointement un rétrécissement important.

On conçoit aisément que dans le cas d'un tel cristal hypothétiquement dilaté, les électrons de conduction voient leur mobilité diminuer au fur et à mesure du rétrécissement de la bande 3s. Il en résulte une localisation accrue des électrons 3s au voisinage de chaque atome.

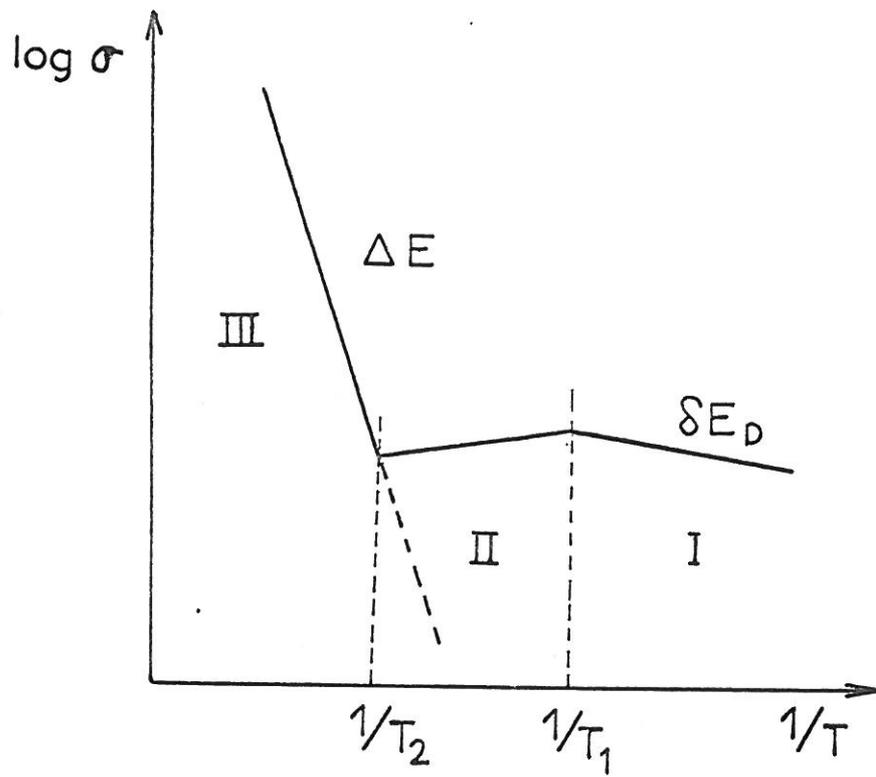


Fig. VII 7

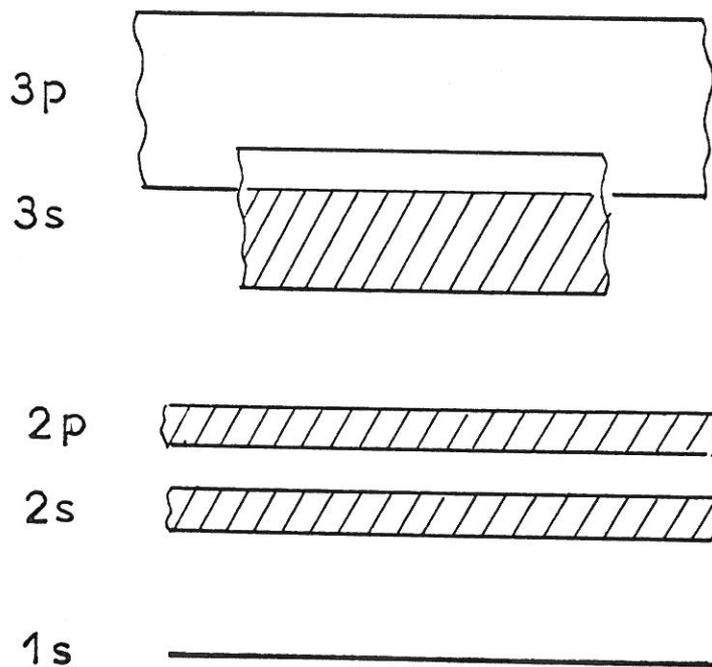


Fig. VII 8

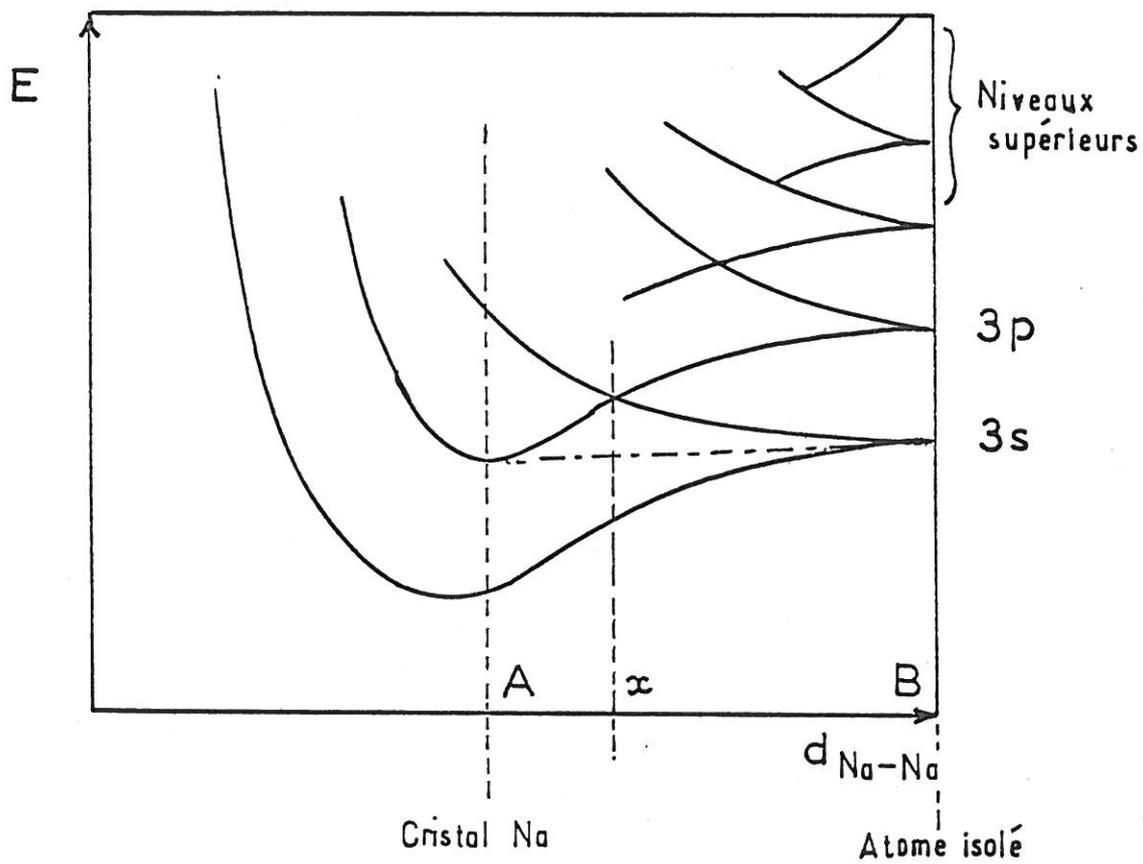


Fig. VII 9

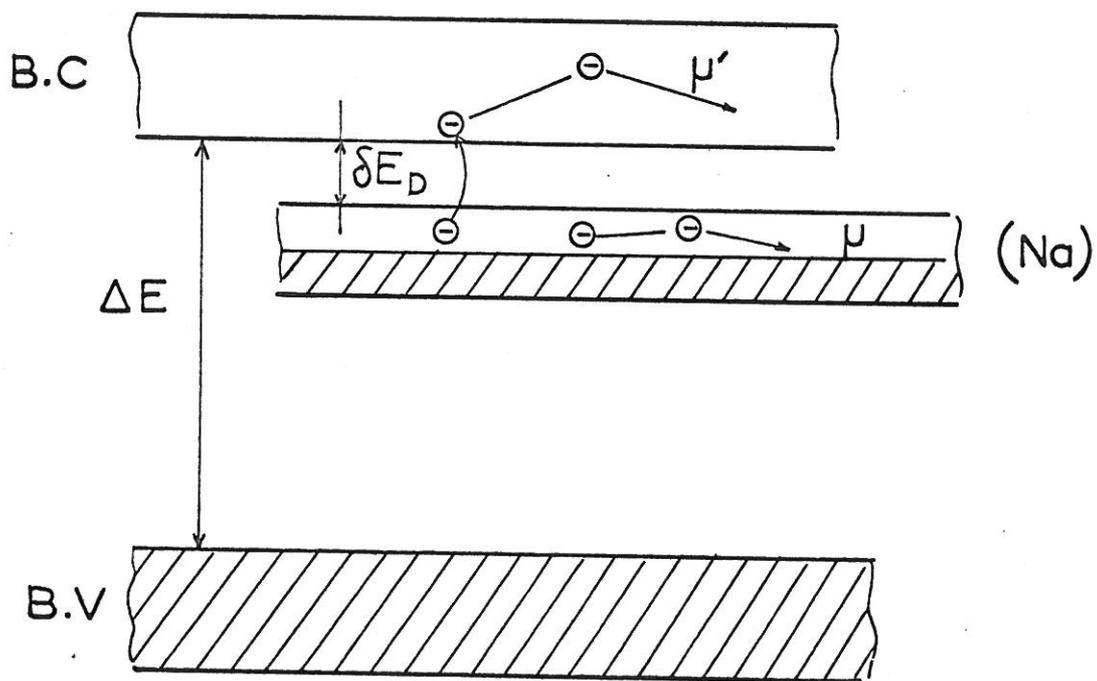


Fig. VII 10

VII - 3.3 - CONDUCTIVITE ELECTRIQUE ET POUVOIR THERMOELEC-
TRIQUE DES PHASES $\text{Me}_X\text{Si}_{46}$ et $\text{Me}_X\text{Si}_{136}$ (Me = Na, K)

Les phases $\text{Me}_X\text{Si}_{46}$ et $\text{Me}_X\text{Si}_{136}$, formées d'un réseau covalent d'atomes de silicium tétracoordinés comme dans le cas du silicium élémentaire, peuvent être considérées en première approximation comme un silicium de type n c'est à dire fortement dopé en impuretés donneurs d'électrons. Nous ferons cependant les remarques suivantes :

- si le réseau de type diamant du silicium élémentaire impose 4 liaisons Si-Si identiques, correspondant à des énergies de liaison identiques, et par là même à une seule bande liante et une seule bande anti-liante, la faible distorsion des tétraèdres siliciés au sein des phases étudiées implique des énergies de liaison Si-Si de valeurs distinctes, avec éclatement des bandes précédentes. Nous négligerons cependant un tel phénomène qui ne semble pas essentiel pour les propriétés que nous étudions, en considérant un réseau régulier d'atomes de silicium.

- les impuretés introduites dans le réseau silicié ne sont pas substitutionnelles comme le phosphore ou l'arsenic introduit habituellement dans le silicium dopé de type n, mais intersticielles.

- le taux en impuretés -dans notre cas des atomes alcalins- est beaucoup plus élevé que dans le silicium dopé, le taux en électrons excédentaires disponibles pouvant atteindre sensiblement $1 e^-$ pour 6 atomes de silicium dans la phase $\text{Na}_8\text{Si}_{46}$. Les interactions entre atomes alcalins, distants d'environ 5,10 Å dans les deux types de structure ne peuvent donc être négligées. Le niveau d'impuretés donneur doit donc être remplacé par une bande d'impuretés dont la largeur sera fonction de la distance moyenne Me-Me, grandeur faisant intervenir non seulement les distances interatomiques, mais encore les taux de remplissage des sites considérés.

Notre modèle supposera donc la superposition au réseau covalent formé par les atomes de silicium, d'un réseau métallique lacunaire dilaté, celui des atomes alcalins.

Les courbes de conductivité des phases $\text{Me}_X\text{Si}_{46}$ et $\text{Me}_X\text{Si}_{136}$ de la figure VII 1 a font apparaître nettement deux régions :

- un domaine de basses températures où la conductivité est due essentiellement aux impuretés (Na, K)

- un domaine de hautes températures qui correspond au mécanisme intrinsèque de conductivité.

Conduction à basse température

La comparaison des courbes relatives aux phases Si, Na_XSi₁₃₆, Na₈Si₄₆ et K₇Si₄₆ (fig. VII 1a) montre clairement qu'à température donnée la conductivité électrique σ augmente rapidement avec le taux en atomes alcalins insérés.

Les énergies d'activation caractéristiques d'un comportement semi-conducteur diminuent simultanément lorsque la phase Na_XSi₁₃₆ s'enrichit en sodium. Elles s'annulent même pour les phases Na₈Si₄₆ et K₇Si₄₆, dont le comportement est apparemment celui d'un métal.

La conductivité mesurée peut correspondre d'une part à la mobilité d'électrons dans la bande d'impuretés à moitié remplie sensiblement, puisque le nombre de niveaux est égal à celui des électrons disponibles, et d'autre part à l'excitation d'électrons provenant de cette bande dans la bande anti-liante du silicium (fig. VII 10).

C'est ce dernier phénomène qui explique l'allure des courbes de conductivité des phases Na_XSi₁₃₆ à basse température. L'accroissement du taux d'atomes alcalins insérés entraîne l'élargissement de la bande d'impuretés dont le corollaire est une diminution de l'énergie δE_D nécessaire au passage dans les bandes anti-liantes. Cette diminution apparaît nettement sur nos courbes expérimentales (tableau VII 1).

Phases	Na ₃ Si ₁₃₆	Na ₇ Si ₁₃₆	Na ₁₁ Si ₁₃₆	Na ₈ Si ₄₆	K ₇ Si ₄₆
E _D (eV)	0, 04	0, 018	0, 013	0, 000 (métal)	0, 000 (métal)

Il en est de même pour l'accroissement de la conductivité σ . Celle-ci résulte de l'augmentation avec X du nombre d'électrons disponibles ainsi d'ailleurs que de la mobilité μ au sein de la bande d'impuretés.

Le recouvrement de la bande d'impuretés des éléments alcalins avec la bande anti-liante du silicium pour un taux d'ionisation élevé explique l'apparition d'un mécanisme de conduction métallique.

L'étude du coefficient de SEEBECK α n'a été effectuée à basse température que sur l'échantillon K₇Si₄₆ dont la conductivité était suffisamment élevée (fig. VII 2a). Elle confirme le caractère métallique de cet échantillon dont le coefficient α faible et négatif varie linéairement de - 2 V/° à 77 K à - 8 V/° à 300 K. Cette variation est en bon accord avec la relation proposée par IOFFE (78) pour les conducteurs métalliques

$$\alpha = \frac{\pi^2 k^2 T}{e \mu}$$

où μ représente le potentiel chimique assimilable dans notre cas à l'énergie de FERMI.

Conduction à haute température

A la conductivité extrinsèque de l'échantillon vient se superposer à plus haute température une conductivité intrinsèque, dès lors que l'agitation thermique permet aux électrons de la bande de valence de passer dans la bande de conduction :

$$\sigma = n' e \mu + B \exp^{-\delta_{ED}/kT} + A \exp^{-\Delta E/2kT}$$

où n' est le nombre d'électrons mobiles au sein de la bande d'impuretés et μ leur mobilité.

Les courbes relatives aux variations thermiques des conductivités σ se redressent alors, tendant asymptotiquement vers une droite de même pente qui caractérise la conductivité intrinsèque du silicium pur ($\Delta E = 1,10$ eV). La faible stabilité thermique des phases $Me_X Si_{46}$ et $Me_X Si_{136}$ exclut malheureusement une étude à température plus élevée. Les siliciures $Na_8 Si_{46}$ et $K_7 Si_{46}$ conservent encore à 550 K leur caractère métallique.

Les courbes relatives aux variations thermiques du coefficient de SEEBECK ont été tracées pour divers échantillons (fig. VII 2a). Elles confirment cette évolution. L'apparition progressive de la semi-conductivité intrinsèque conserve à α le signe négatif, mais entraîne un accroissement important de sa valeur absolue, qui peut dépasser 300 $\mu V/^\circ$ dans le cas de $Na_3 Si_{136}$.

On sait que d'une manière générale l'évolution vers un caractère métallique se traduit par une diminution de α . Celle-ci résulte ici soit d'un accroissement de X, soit d'une diminution de la température.

VII - 3.4 - SUSCEPTIBILITE MAGNETIQUE DES PHASES $Me_X Si_{46}$ et $Me_X Si_{136}$ (Me = Na, K)

La susceptibilité totale χ_T des phases $Me_X Si_{46}$ et $Me_X Si_{136}$ sera la somme de quatre termes :

- la susceptibilité diamagnétique des atomes ou des ions présents dans le réseau : χ_{DIA} .
- la susceptibilité magnétique correspondant à un incrément de structure par suite de la formation des cages siliciées : χ_{STRUCT} .
- la susceptibilité paramagnétique de type PAULI des électrons délocalisés dans les diverses bandes : χ_{PAULI}
- la susceptibilité paramagnétique des électrons qui peuvent rester localisés sur certains atomes alcalins particulièrement isolés : χ_{LANG} .

$$\chi_T = \chi_{DIA} + \chi_{STRUCT} + \chi_{PAULI} + \chi_{LANG}$$

Seul le dernier terme varie avec la température.

Le diamagnétisme total, pratiquement indépendant de la température, observé sur la quasi-totalité des échantillons étudiés, montre le caractère prédominant des deux premiers termes χ_{DIA} et $\chi_{\text{STRUCT.}}$ (fig. VII 3a). L'extrapolation obtenue pour $X = 0$ des susceptibilités expérimentales χ_g obtenues à 265 K₋₆ pour les divers échantillons de Na₇Si₁₃₆, conduit à une valeur voisine de $-0,30 \cdot 10^{-6}$ u. e. m CGS/gr., valeur plus élevée que celle qui caractérise le silicium élémentaire lui-même ($\chi = -0,19 \cdot 10^{-6}$ u. e. m CGS/gr.), validant ainsi l'utilisation de l'incrément de structure $\chi_{\text{STRUCT.}}$ qui rend compte de l'exaltation du diamagnétisme des électrons engagés dans des liaisons cycliques.

Seul K₇Si₄₆ présente un léger paramagnétisme caractérisé par une faible variation thermique. Ce comportement particulier, vérifié sur de nombreux échantillons ne saurait s'expliquer que par l'intervention du quatrième terme $\chi_{\text{LANG.}}$; il implique une faible localisation d'électrons 4s au voisinage du potassium.

L'étude magnétique confirme en tous cas que les électrons périphériques des atomes alcalins sont largement délocalisés soit à l'intérieur du sous-réseau correspondant (bande s), soit même à plus haute température dans le sous-réseau du silicium (bande antiliante).

VII - 3.5 - PROPRIETES ELECTRIQUES ET MAGNETIQUES DE LA PHASE K₈Ge₄₆

Le germanium élémentaire présente des propriétés semi-conductrices très voisines de celles du silicium. Sa bande de conduction n'est séparée de sa bande de valence que par une bande interdite de 0,75 e V environ (76).

La phase K₈Ge₄₆ possède à basse température une conductivité électrique σ importante, dont la variation thermique correspond à une énergie d'activation très faible (0,01 e V) (fig. VII 1b). Au-delà de 300 K, le caractère semi-conducteur intrinsèque apparaît lentement et, comme dans le cas des dérivés du silicium tend à rendre la courbe $\log \sigma = f(1/T)$ asymptotique à celle relative au germanium pur.

La comparaison des conductivités électriques σ des phases K₇Si₄₆ et K₈Ge₄₆ montre que le siliciure est plus conducteur que le germaniure correspondant. L'inversion de cette propriété pour le silicium et le germanium élémentaires jette cependant un doute sur la pureté de l'échantillon étudié qui, comme nous l'avons mentionné, peut être souillé de traces d'hydrure polymère (GeH)_n particulièrement isolant. Cependant les mesures du coefficient de SEEBECK α confirment ces résultats, les valeurs absolues de α étant bien supérieures dans le cas du germaniure ($\alpha = 100 \mu\text{V}/^\circ$ à 270 K - fig. VII 2b).

Ces valeurs ne permettent pas d'envisager une conductivité de type métallique pour K₈Ge₄₆.

Si on considère cependant que la conductivité métallique de K_7Si_{46} résulte de l'élargissement de la bande s du potassium, les distances K-K, plus importantes dans la phase K_8Ge_{46} pourraient entraîner un rétrécissement de cette bande et expliquer le caractère plutôt semi-conducteur de K_8Ge_{46} .

$$(K - K)_{Si} = 5,13 \text{ \AA}$$

$$(K - K)_{Ge} = 5,33 \text{ \AA}$$

$$(K - K)_{m\acute{e}tal} = 4,70 \text{ \AA}$$

La courbe représentant les variations thermiques de la susceptibilité est très proche de celle de Na_8Si_{46} (fig. VII 3b).

VII - 3.5 - CONCLUSIONS

Les propriétés électroniques des phases étudiées peuvent s'interpréter en première approximation par le mécanisme classique de la semi-conduction, comportant à basse température un domaine extrinsèque caractéristique des impuretés présentes et à température plus élevée un domaine intrinsèque dû au réseau silicié ou germanié lui-même. Cependant les quantités importantes d'atomes alcalins interstitiels, qui jouent le rôle de donneurs entraînent des interactions métal-métal et élargissent ainsi les niveaux s correspondants en une véritable bande d'impuretés dont la largeur est fonction de ces interactions, c'est-à-dire des distances Me - Me et de la concentration en alcalin. Le passage des électrons s dans la bande anti-liante du silicium ou du germanium est d'autant plus aisé que le nombre de sites alcalins occupés est plus grand et la température plus élevée.

La structure électronique des atomes alcalins peut être rattachée en fait aux développements du chapitre V.

Dans le métal alcalin la cohésion structurale peut s'expliquer par une interaction coulombienne entre cations métalliques qui se repoussent et électrons collectifs s. Dans un échantillon de sodium ou de potassium, la probabilité de présence d'un électron collectif au voisinage du cation Me^+ est égale à 1 ($p = 1$), alors qu'elle est nulle dans un composé ionique ($p = 0$).

L'empilement cationique du métal détermine ainsi un "rayon métallique" nécessairement supérieur au "rayon ionique" des structures dans lesquelles existent cations et anions.

En revanche, dans nos clathrates, les électrons s des atomes alcalins sont partiellement délocalisés à très basse température, puisqu'ils n'occupent qu'une bande très étroite. Au fur et à mesure que la température augmente, leur mobilité s'accroît au sein du sous-réseau alcalin, ainsi que leur tendance à en échapper pour passer dans le sous-réseau du silicium ou du germanium à l'état d'électrons quasi-libres. Il en résulte naturellement une grande difficulté pour apprécier l'encombrement réel de l'atome alcalin inséré. Le "rayon d'insertion" devra être

de toute manière intermédiaire entre le rayon ionique correspondant au départ de l'électron s et le rayon métallique. Ce résultat explique que le "rayon covalent" de PAULING qui possède précisément une valeur intermédiaire ait pu servir lors de l'étude structurale antérieure de critère stérique (fig. VII 11).

Bien entendu, comme nous l'avons dit précédemment, la concordance entre les "rayons d'insertion" des éléments alcalins au sein de nos phases de type clathrate avec les "rayons covalents" n'implique aucunement l'existence de liaisons Na-Si de type covalent, mais une simple probabilité de présence électronique au voisinage de l'ion Na^+ .

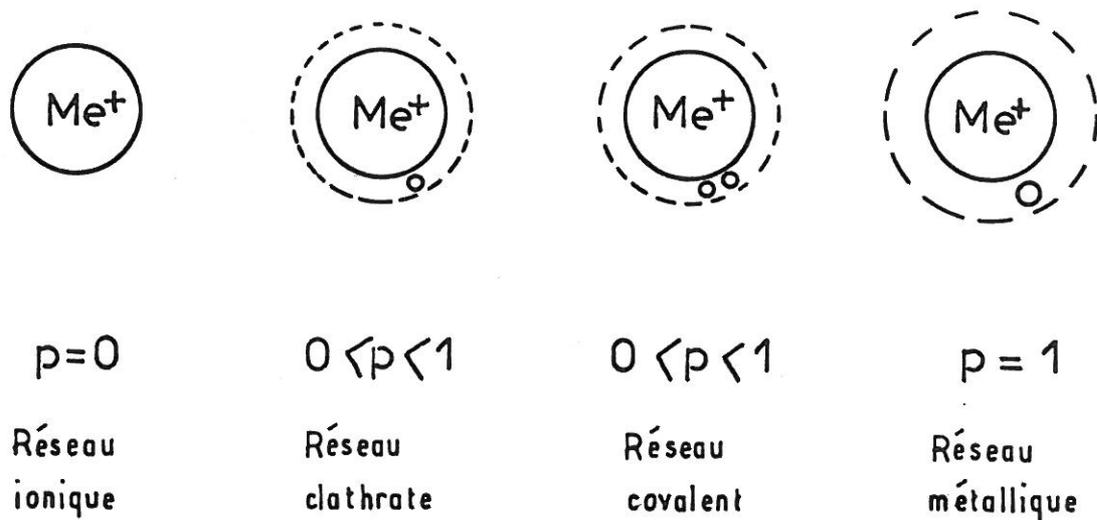


Fig. VII 11

CONCLUSIONS GENERALES

Reprenant de manière approfondie et systématique les travaux antérieurs relatifs à la dégradation thermique des siliciures et germaniures alcalins de types MeSi et MeGe, qui contenaient beaucoup d'invéraisemblances et de contradictions, nous sommes parvenus à isoler une série de phases pauvres en métal alcalin dont les structures ont pu être classées en trois types structuraux A, B et A'.

L'étude chimique de ces phases caractérisait d'emblée des composés de type "clathrate". Alors que les siliciures et germaniures de départ possédaient une très grande réactivité chimique, à tel point qu'il était impossible de les manipuler à l'air sans qu'ils se détériorent instantanément, ces phases sont caractérisées par une remarquable inertie chimique : elles se comportent en fait d'une manière très voisine de celle du silicium ou du germanium élémentaires.

Les formules des phases obtenues ont été déterminées. Elles sont généralement non-stœchiométriques, la composition pouvant varier avec la nature du métal alcalin, mais aussi avec la température de préparation.

Thermiquement peu stables, elles se décomposent sous vide avec départ de métal alcalin, à température relativement basse.

L'étude cristallographique, effectuée à partir de spectres de poudre a permis de déterminer la structure cristalline et la localisation des atomes dans le réseau pour les phases A et B. Ces structures sont analogues à celles des hydrates de "gaz" et de "liquides" de type clathrate. Le réseau de silicium ou de germanium, de type covalent, comporte en effet la même structure d'accueil que celle de la glace au sein de ces hydrates. Les atomes de métal alcalin qui s'insèrent

partiellement ou totalement dans les "cages" du réseau jouent le rôle des molécules intersticielles ou des atomes de gaz rares dans les hydrates. La répartition des atomes alcalins entre les divers types de sites possibles a été précisée toutes les fois que l'état de cristallisation le permettait.

La phase $\text{Na}_X\text{Si}_{136}$, qui possède un large domaine d'existence a pu être obtenue jusqu'au voisinage de $X = 0$, les traces de sodium résiduel stabilisant alors une véritable variété allotropique du silicium.

Nous avons pu interpréter quelques unes des propriétés de nos phases (composition, distribution des atomes intersticiels, stabilité thermique) à l'aide de considérations structurales en comparant le "rayon libre" des lacunes disponibles avec un "rayon d'insertion" que nous avons essayé de définir d'abord au moyen de considérations cristallographiques, ensuite à partir de propriétés électriques et magnétiques. Sa valeur est proche de celle du "rayon covalent", sans qu'il faille voir autre chose dans ce résultat qu'une simple coïncidence.

Pour des faibles taux d'impuretés les propriétés physiques à basse température rappellent celles des semi-conducteurs extrinsèques de type n, les électrons périphériques s jouant le rôle de porteurs. Lorsque le nombre d'atomes alcalins présents est suffisamment élevé, l'élargissement de la bande s, puis son recouvrement avec la bande anti-liante du silicium entraînent une conduction métallique. A température plus élevée, on retrouve les propriétés de semi-conduction intrinsèque du silicium ou du germanium. Les électrons périphériques des atomes alcalins ont donc d'autant plus tendance à quitter le sous-réseau alcalin pour passer dans celui du silicium ou du germanium que le taux d'insertion et la température sont plus élevés.

A l'aide de considérations stéréochimiques nous nous sommes efforcés de rattacher nos phases au groupe plus général des réseaux à motifs tétraédriques, groupe dans lequel elles correspondent à une disposition particulière des tétraèdres constitutifs. Celle-ci demande à être stabilisée par la présence d'atomes ou de molécules intersticielles de taille convenable qui jouent le rôle de clés de voûte et dont l'arrachement provoque l'effondrement de l'édifice cristallin.

Il n'est pas déraisonnable de penser que des siliciures et germaniures de type clathrate puissent se former avec d'autres éléments que les métaux alcalins, à condition que leurs "rayons d'insertion" aient les valeurs voulues. D'un autre côté on peut envisager l'extension de réseaux de type clathrate à d'autres structures covalentes caractérisées par l'hybridation sp^3 .

BIBLIOGRAPHIE

=====

- (1) SAINTE-CLAIRE DEVILLE, Ann. Chim. physique, (3), 49, 63, (1857).
- (2) C. WINKLER, Z. prakt. Chem., 91, 197, (1864).
- (3) E. VIGOUROUX, C.R. Acad. Sci. Paris, 123, 116, (1896).
- (4) E. VIGOUROUX, Ann. Chim. Physique, (7), (12), 156, (1897).
- (5) H. MOISSAN, Bull. Soc. Chim., (3) 27, 1204, (1902).
- (6) H. MOISSAN, C. R. Acad. Sci. Paris, 134, 1083, (1902).
- (7) L. DENNIS et N.S. SKOW, J. Amer. Chem. Soc., 52, 2369, (1930).
- (8) E. ZINTL et H. KAISER, Z. anorg. Chem., 211, 120, (1933).
- (9) W.C. JOHNSON et A.C. WEATLEY, Z. anorg. Chem., 216, 282, (1934).
- (10) H. NOVOTNY et E. SCHEIL, Z. Metallkunde, 38, 76, (1947).
- (11) E. HOHMANN, Z. anorg. Chem., 257, 113, (1948).
- (12) R. SCHÄFER et W. KLEMM, Z. anorg. allg. Chem., 312, 214, (1961).
- (13) W. KLEMM Proc. Chem. Soc., 329, (1958).
- (14) P. HAGENMULLER et R. NASLAIN, C.R. Acad. Sci. Paris, 257,
1994, (1963).

- (15) R. NASLAIN et J. ETOURNEAU, C.R. Acad. Sci. Paris, 263, 484, (1966).
- (16) R. NASLAIN et J.S. KASPER, J. of Solid State Chem. 1, 150, (1970).
- (17) W. KLEMM et M. STRUCK, Z. anorg. Chem., 278, 117, (1955).
- (18) H. BÖHM, Z. Metallkunde, 50, 44, (1959).
- (19) MASDUPUY, Ann. Chim. , (3), 2, 527, (1957).
- (20) H. SCHÄFER, H. AXEL et A. WEISS, Z. Naturforschg, 20b, 1302, (1963).
- (21) L. HACKSPILL, C. R. Acad. Sci. Paris, 141, 106, (1905).
- (22) L. HACKSPILL, Bull. Soc. Chim., (4), 9, 446, (1911).
- (23) E. BUSMANN, Z. anorg. allg. Chem., 314, 90, (1961).
- (24) J. WITTE et H. G. SCHNERING, Z. anorg. allg. Chem., 327, 260, (1964).
- (25) I.F. HEWAIDY, E. BUSMANN et W. KLEMM, Z. anorg. allg. Chem., 328, 283, (1964).
- (26) G. CHARLOT, Les méthodes de la Chimie Analytique, Ed. Masson, (1961).
- (27) J.S. KASPER, P. HAGENMULLER, M. POUCHARD et C. CROS, Science, 150, N° 3104, 1713-14, (1965).
- (28) L. PAULING et R.E. MARSH, Proc. N.A.S., 38, 112, (1952)
- (29) M. von STACKELBERG et H.R. MÜLLER, J. Chem. Phys., 19, 1319, (1951).
- (30) H.R. MÜLLER et M. von STACKELBERG, Naturwissenschaften, 39, 20-21, (1952).
- (31) W.F. CLAUSSEN, J. Chem. Phys., 19, 259 et 1425, (1951).
- (32) M. von STACKELBERG et H.R. MÜLLER, Z. Electroch., 58, 25, (1954).
- (33) M. von STACKELBERG et W. MEINHOLD, Z. Electroch., 58, 40, (1954).
- (34) M. von STACKELBERG et H. FRÜHBUSS, Z. Electroch., 58, 99, (1954).

- (35) M. von STACKELBERG et W. JAHNS, Z. Electroch., 58, 162, (1954).
- (36) W. HUME-ROTHERY, J. Chem. Soc., 131, 947, (1928).
- (37) MATHEWSON, Z. anorg. Chem., 50, 172, (1906).
- (38) SMITH, Z. anorg. Chem., 56, 129, (1908).
- (39) GILDE, Z. anorg. Chem., 284, 142, (1956).
- (40) L. RABARDEL, M. POUCHARD et P. HAGENMULLER, Brevet C.N.R.S. n° 72.118.
- (41) G.A. JEFFREY, Dechema Monograph, 47, 849, 860, (1962).
- (42) C. CROS, M. POUCHARD, P. HAGENMULLER et J.S. KASPER, Bull. Soc. Chim., 7, 2737, (1968).
- (43) J. GALLMEIER, H. SCHÄFER et A. WEISS; Z. Naturforschg, 22 b, 1080, (1967).
- (44) J. GALLMEIER, H. SCHÄFER et A. WEISS, Z. Naturforsch, 24 b, 665, (1969).
- (45) V.M. BHATNAGER, Indian J. Appl. Chem., 25, 2-3, 101, (1962).
- (46) H.M. POWEL, Non-stoichiometric compounds, chap. 7, Academic Press (1964).
- (47) Sir H. DAVY, Phil. Trans. Roy. Soc. London, 101, 1, (1811).
- (48) H. ROOZEBOOM, Z. physical. Chem., 2, 452, (1888).
- (49) R.M. BARRER, Non-stoichiometric compounds, chap. 6, Academic Press (1964).
- (50) M. FARADAY, Quart. J. Sci., 15, 71, (1823).
- (51) P. VILLARD, C.R. Acad. Sci., Paris, 106, 1602, (1888).
- (52) P. VILLARD, Ann. Chim., 11, 292, (1897).
- (53) R. de FORCRAND, C.R. Acad. Sci. Paris, 134, 991, (1902).
- (54) R. de FORCRAND, C.R. Acad. Sci. Paris, 135, 959, (1902).
- (55) J.A. JEFFREY, 144th Meeting A.C.S., Div. Water and Waste Chem., Los Angeles (1963).
- (56) R.K. Mc MULLAN, M. BONAMICO and G.A. JEFFREY, J. of Chem. Phys., 39, 12, 3295, (1963).
- (57) L.H. AHRENS, Geoch. et Cosmochim. Acta, 2, 155, (1952).

- (58) B. KAMB, Science, 148, 232, (1964).
- (59) Nouveau Traité de Chimie Minérale, tome VIII, p. 88, MASSON, (1965).
- (60) E. PARTHE, R. YVON et R.H. DEITCH, Acta Cryst., B 25, 1164, (1969).
- (61) F.P. BUNDY et J.S. KASPER, J. Chem. Phys., 46, 3437, (1967).
- (62) C. FRONDEL et U.B. MARVIN, Nature, Lond, 214, 587, (1967).
- (63) O. FÜRST, R. GLOCKER et H. RICHTER, Z. Naturforsch., 4a, 540, (1949).
- (64) H. RICHTER et O. FÜRST, Z. Naturforsch., 6a, 38, (1951).
- (65) H. RICHTER et G. BREITLING, Z. Naturforsch., 13a, 988, (1958).
- (66) H. JAGODZINSKI et H. ARNOLD, Silicon Carbide, PERGAMON PRESS, (1960).
- (67) A. TAYLOR et JONES, Silicon Carbide, PERGAMON PRESS, (1960).
- (68) P.T.B. SHAFFER, Acta Cryst., B 25, 477, (1969).
- (69) Nouveau traité de Chimie Minérale, tome V, MASSON, (1962).
- (70) C. FRONDEL et C. PALACHE, Am. Miner., 35, 29, (1950).
- (71) L. PAULING, The Nature of the Chemical Bond, Cornell University Press, 473, (1960).
- (72) G. A. JEFFREY, Chem. and Engineering News, 39, 40, (1961).
- (73) A. CASALOT, Thèse de Doctorat ès-Sciences, BORDEAUX, (1968).
- (74) M. POUCHARD, Thèse de Doctorat ès-Sciences, BORDEAUX, (1966).
- (75) M. RODOT, Les matériaux semi-conducteurs, DUNOD, (1965).
- (76) Tables de constantes U.I.C.P.A., PERGAMON PRESS, (1961).
- (77) R.C. EVANS, Chimie et structure cristalline, DUNOD, (1954).
- (78) A.F. IOFFE, Physico of Semiconductors, ACADEMIC PRESS INC, (1960).

Vu et approuvé,

BORDEAUX, le

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

J. VALADE.