

Sur une Nouvelle Famille de Clathrates Minéraux Isotypes des Hydrates de Gaz et de Liquides. Interprétation des Résultats Obtenus

CHRISTIAN CROS, MICHEL POUCHARD, ET PAUL HAGENMULLER

Service de Chimie Minérale Structurale de la Faculté des Sciences de Bordeaux associé au C.N.R.S., 351, cours de la Libération, 33-TALENCE, France

Received July 13, 1970

The thermal degradation of the alkali silicides and germanides of formula $MeSi$ and $MeGe$ ($Me = Na, K, Rb, Cs$) leads to intermediate phases having the clathrate structure of the gas and liquid hydrates. The alkali atoms occupy holes in a distorted silicon or germanium lattice; a radius intermediate between the ionic and metallic radii accounts for the experimental results, involving a certain localization of the peripheral s electron. This conclusion is confirmed by the magnetic and electric properties.

Introduction

Au cours des dernières années nous avons repris de manière systématique les travaux antérieurs, fragmentaires et contradictoires, de Hohmann (1), et de Klemm et Schäfer (2, 3) relatifs à la dégradation thermique des siliciures et germaniures alcalins de formule $MeSi$ ou $MeGe$ ($Me = Na, K, Rb, et Cs$). Cette décomposition mène au silicium ou au germanium, mais nous sommes parvenus à isoler une série de phases intermédiaires pauvres en métal alcalin, dont la quasi-totalité a pu être classée en deux types structuraux distincts *A* et *B*. Une étude aux rayons X menée en collaboration avec J. S. Kasper a montré que les structures de ces phases étaient identiques à celles de deux familles de clathrates: les hydrates de gaz et les hydrates de liquides (4-8). La grande inertie chimique de ces phases contraste avec l'extrême réactivité des composés de départ qui, contenant les ions Si_4^{4-} et Ge_4^{4-} , sont extrêmement sensibles à la vapeur d'eau atmosphérique, au point d'en être parfois pyrophoriques.

I. Les Siliciures et Germaniures Alcalins de type Clathrate: Structures, Données Expérimentales

I. 1. Structures

Les structures des phases de type *A* sont isotypes de celles des hydrates de gaz de formule générale $M_X(H_2O)_{46}$ ($M =$ molécule intersticielle), dont les plus connus sont l'hydrate de chlore $(Cl_2)_8(H_2O)_{46}$ et l'hydrate d'argon $Ar_8(H_2O)_{46}$ (9).

Les atomes de silicium ou de germanium constituent deux types de polyèdres complexes dont les atomes de métal alcalin occupent le centre. Le premier type de polyèdre est un dodécaèdre pentagonal comportant 12 faces pentagonales régulières et 20 sommets. Le second type est un polyèdre à 14 faces comportant 12 faces pentagonales et 2 faces hexagonales, le nombre de sommets y est égal à 24.

La maille élémentaire, de symétrie cubique, est formée par la juxtaposition de deux dodécaèdres pentagonaux et 6 polyèdres à 14 faces. La Fig. 1 représente l'arrangement de ces polyèdres sur la face avant de la maille élémentaire. Le nombre total d'atomes de silicium ou de germanium est égal à 46.

Les atomes de métal alcalin, au nombre de huit, se placent au centre de ces deux polyèdres. Ils occupent donc deux sortes de sites: sites de type 1 de coordinence 20, correspondant au centre des dodécaèdres et sites de type 2 de coordinence 24, correspondant au centre des polyèdres à 14 faces. Cette différence de coordination se traduit par le fait que les sites de type 2 sont légèrement plus volumineux que les sites de type 1.

La formule relative à une telle structure s'écrit donc Me_8Si_{46} si tous les sites disponibles sont occupés par des atomes de métal alcalin et Me_6Si_{46} si les sites les plus petits demeurent vacants.

Les structures des phases de type *B* sont isotypes de celles des hydrates de liquides de formule générale $M_X(H_2O)_{136}$ ($M =$ molécules intersticielles) tels que $(CCl_4)_8(H_2S)_{16}(H_2O)_{136}$ (10).

Les atomes de silicium ou de germanium occupent,

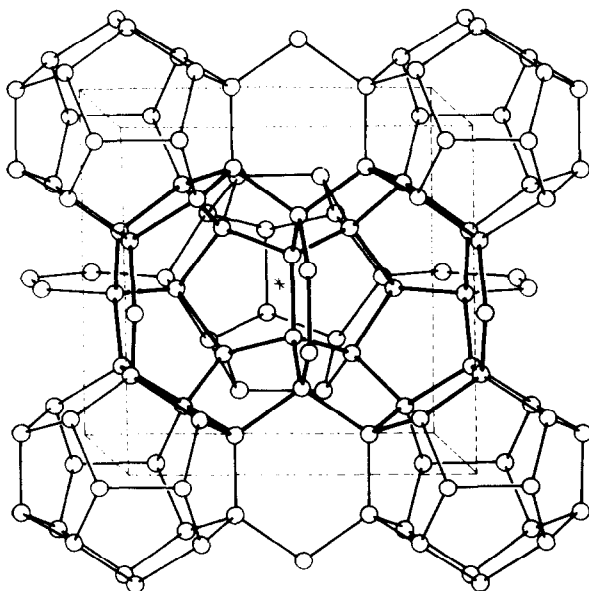


FIG. 1. Arrangement des polyèdres sur la face avant des structures de type $\text{Me}_8\text{Si}_{46}$.

comme dans la phase précédente, les sommets de deux types de polyèdres complexes, les atomes de métal alcalin se placent au centre de ceux-ci. Le premier type de polyèdre est encore un dodécaèdre pentagonal, le second un polyèdre à 16 faces comportant 12 faces pentagonales et 4 faces hexagonales, dont le nombre de sommets est égal à 28.

La maille élémentaire, de symétrie cubique, est formée par la juxtaposition de 16 dodécaèdres pentagonaux et 8 polyèdres à 16 faces. La Fig. 2

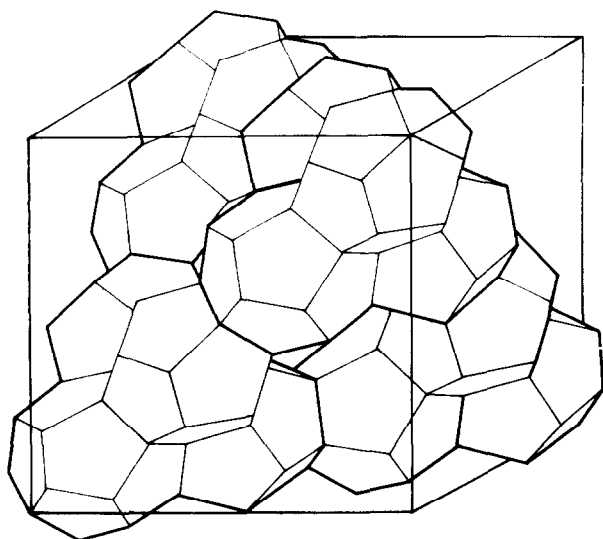


FIG. 2. Arrangement des polyèdres dans les structures de type $\text{Me}_{24}\text{Si}_{136}$.

représente l'arrangement des dodécaèdres pentagonaux dans la maille élémentaire. Le nombre total d'atomes de silicium ou de germanium est égal à 136.

Les atomes de métal alcalin, au nombre de 24, se placent au centre de ces polyèdres. Ils occupent donc deux sortes de sites: sites de type 1 où la coordinence est 20, correspondant au centre des dodécaèdres pentagonaux et sites de type 2 où la coordinence est 28, correspondant au centre des polyèdres à 16 faces. Cette différence de coordinence se traduit par le fait que les sites de type 2 sont nettement plus volumineux que les sites de type 1.

Les phases de types *A* et *B* possèdent donc des structures très voisines l'une de l'autre. Elles se différencient seulement par la taille relative des sites disponibles.

I. 2. Données Expérimentales

Les données expérimentales relatives à ces phases sont rassemblées au Tableau I.

Selon la nature du métal alcalin considéré, nous obtenons le plus souvent l'un ou l'autre des types structuraux. Dans le cas particulier du système silicium-sodium, nous observons la formation d'une phase de type *A* et d'une phase de type *B*.

Une étude analytique et thermopondérale a permis de déterminer la valeur *X* du coefficient de l'élément alcalin dans les formules des phases obtenues. L'expérience montre que *X* peut varier au sein d'un type structural donné avec la nature du métal alcalin, mais aussi avec la température de préparation. C'est le cas en particulier du siliciure de sodium $\text{Na}_X\text{Si}_{136}$ qui présente un large domaine de composition ($3 \leq X \leq 11$).

Les valeurs observées du paramètre a_0 de la maille élémentaire relative aux diverses phases obtenues ne varient pratiquement pas avec la nature du métal alcalin considéré, pour un type de phase donné. Par contre, le remplacement des atomes de silicium par des atomes de germanium provoque une variation assez sensible du paramètre observé.

Nous avons porté au Tableau I les valeurs des températures de décomposition commençante, sous une pression de 10^{-5} Torr, des siliciures et germaniures étudiés.

II. Interprétation Cristallochimique des Résultats Obtenus

Stackelberg et Müller (11) ont montré que dans le cas des hydrates des gaz et des liquides, les résultats obtenus pouvaient s'expliquer de manière cohérente en faisant intervenir les dimensions des molécules interstitielles. C'est la taille de ces dernières qui

TABLEAU I

		Me	Formule	a_0 (Å)	Temp. de décomp.
Phases de type Me_xSi_{46}	Siliciures	Na	Na_8Si_{46}	10.19	450°C
		K	K_7Si_{46}	10.26	530°C
		Rb	Rb_5Si_{46}	10.27	530°C
	Germaniures	K	K_8Ge_{46}	10.66	400°C
		Rb	Rb_xGe_{46}	10.70	370°C
	Phases de type Me_xSi_{136}	Siliciures	Na	Na_xSi_{136} ($3 < X < 11$)	14.62
Cs			Cs_7Si_{136}	14.64	500°C
Germaniures		Na	Na_xGe_{136}	15.4	350°C

impose en effet la nature de la phase formée, le taux de remplissage des sites disponibles et la stabilité thermique.

Cette propriété bien particulière qui semble inhérente à la nature même des ces structures de type clathrate a pu être étendue au cas des siliciures et germaniures alcalins étudiés et nous avons pu ainsi interpréter nos résultats expérimentaux.

Une difficulté provient de notre ignorance du "rayon d'insertion" que nous devons attribuer aux atomes alcalins considérés. Ce rayon dépend en effet de leur structure électronique. Nous pouvons cependant nous baser sur les données du Tableau II où nous avons porté les valeurs des rayons ioniques, covalents et métalliques des métaux alcalins.

Connaissant la nature de la phase obtenue, le taux de remplissage des sites disponibles et la stabilité thermique, il est possible de déterminer avec une bonne approximation les valeurs de ces "rayons d'insertion." Nous avons établi pour cela un diagramme de corrélation (Fig. 3) sur lequel nous

avons porté en ordonnée les valeurs des "rayons libres" relatifs aux divers sites disponibles dans les deux structures; ce rayon libre est la distance moyenne du centre de la lacune aux sommets de silicium ou de germanium, déduction faite du rayon covalent correspondant. Nous avons désigné par $r_1(A)$ et $r_2(A)$ les "rayons libres" des sites 1 et 2 des structures de type A (Me_xSi_{46}) et par $r_1(B)$ et $r_2(B)$ ceux des sites 1 et 2 des structures de type B (Me_xSi_{136}).

II. 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 Na_xSi_{136}). Ce résultat ne permet pas de choisir entre les trois types de rayon envisagés pour cet élément.

La phase Na_8Si_{46} devrait a priori être moins stable que la phase Na_xSi_{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: Na_8Si_{46} apparaît à température plus basse que Na_xSi_{136} lors de la pyrolyse sous argon de $NaSi$ (410°C au lieu de 430°C), 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 $r(Na)$. Elle ne permet donc pas de faire un choix entre le rayon métallique (1.90 Å) et le

TABLEAU II

Élément alcalin	Rayon ionique ^a	Rayon covalent ^b	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

^a d'après L. H. Ahrens (12).

^b d'après L. Pauling.

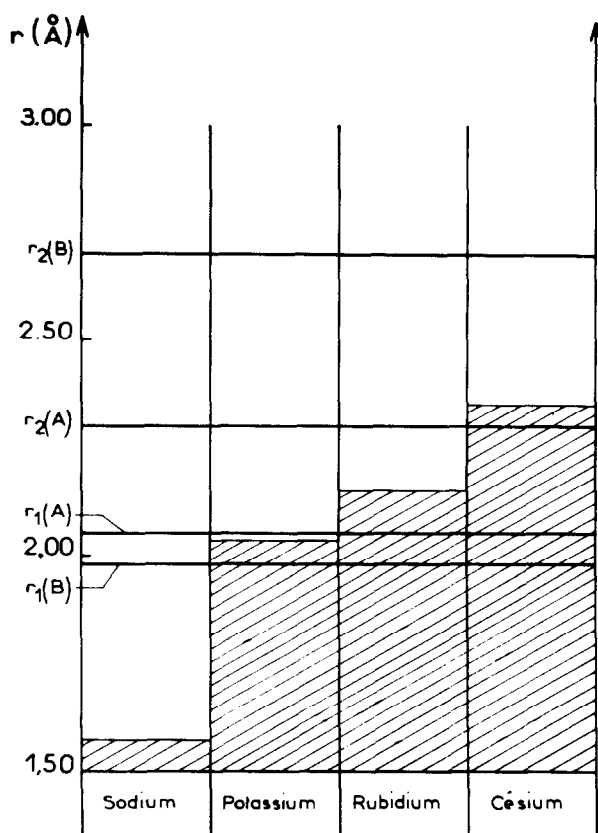


FIG. 3. Diagramme de corrélation précisant la nature de la phase formée en fonction du "rayon d'insertion" du métal alcalin dans le cas du silicium.

rayon covalent (1.57 Å) qui sont les plus proches du rayon du site B_1 (1.98 Å).

Le remplissage des cages au sein de la phase $\text{Na}_8\text{Si}_{46}$ est total. Il n'en est pas de même pour $\text{Na}_X\text{Si}_{136}$, 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 types 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 $\text{Na}_X\text{Si}_{136}$ ($3 \leq X \leq 11$) qui se conçoit assez facilement à partir du diagramme de la Fig. 3 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 (10).

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 cages les plus petites. 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 $r(\text{Rb})$ 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" ($r = 2.15 \text{ Å}$)

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 $r(\text{Cs})$ 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 valeurs 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.

II. 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 \AA) sont plus longues que les liaisons Si-Si (2.35 \AA). 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 siliciures, nous avons cependant établi un diagramme de corrélation analogue à celui utilisé précédemment pour les siliciures, Fig. 4.

Le sodium, dont le "rayon d'insertion" $r(\text{Na})$ 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, alors que $\text{Na}_x\text{Ge}_{46}$ n'a pas pu être mise en évidence, du moins par pyrolyse sous vide de NaGe .

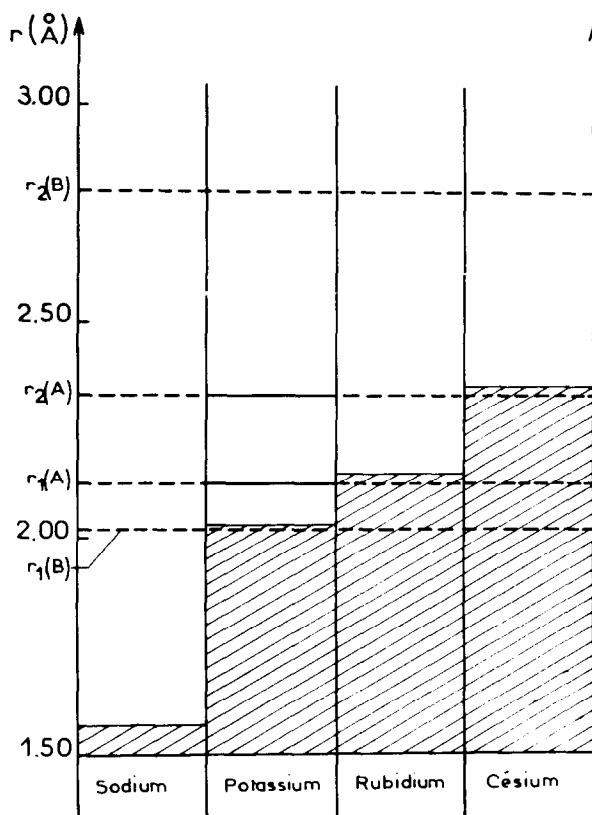


FIG. 4. Diagramme de corrélation précisant la nature de la phase formée en fonction du "rayon d'insertion" du métal alcalin dans le cas du germanium.

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 $r(\text{Rb})$ 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 avons dû nous limiter à des hypothèses en raison du mauvais état de cristallisation de la phase obtenue.

La valeur du "rayon d'insertion" du césium $r(\text{Cs})$ 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 $X = 6$.

II. 3. Conclusions

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

- (a) la nature des phases formées;
- (b) le taux de remplissage des lacunes disponibles;
- (c) 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'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 a pu être précisé par une étude systématique des propriétés magnétiques et électriques.

III. Propriétés Physiques

Nous avons déterminé les propriétés physiques des siliciures et germaniures alcalins de type clathrate en vue de préciser la structure électronique des atomes alcalins insérés.

Nous avons étudié la variation en fonction de la température de la conductivité électrique, du pouvoir thermoélectrique et de la susceptibilité magnétique de quelques phases caractéristiques. 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 (celle-ci est de l'ordre 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).

III. 1. Conductivité Electrique du Silicium et des Métaux Alcalins

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. 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.

La conductivité σ s'exprime alors par la relation

$$\sigma = ne\mu_e + p\mu_{\square}$$

où 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_{\square} formés dans la bande de valence.

Lorsqu'aucune impureté n'intervient (semi-conducteur intrinsèque) $n = p$ et σ s'écrit

$$\sigma = ne(\mu_e + \mu_{\square}).$$

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 Extrinsic 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. Les valeurs (δE_D) ont pu être évaluées à 0.03 eV environ dans le cas du silicium.

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

$$\sigma = B \exp(-\delta E_D/kt).$$

Dans ces conditions la courbe représentant $\log \sigma = f(1/T)$ possèdera un aspect voisin de celle que nous avons représentée à la Fig. 5.

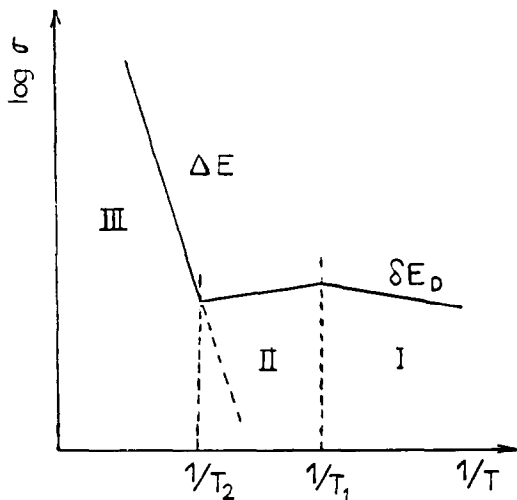


FIG. 5. Courbe représentant $\log \sigma = f(1/T)$.

On peut la diviser en trois secteurs :

Secteur I. A basse température la conductivité est conditionnée par le passage des électrons du niveau donneur à la bande de conduction (région extrinsèque).

Secteur II. 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 par les phonons (région d'épuisement).

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).

Conductivité Electrique des Métaux 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. Ces deux phénomènes se retrouvent d'ailleurs simultanément dans le cas des métaux alcalins tels que le sodium.

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 Fig. 6 concerne précisément le sodium (13).

Les zones de Brillouin sont considérablement modifiées lorsqu'on dilate la maille du sodium métallique (A) en éloignant les divers atomes (B).

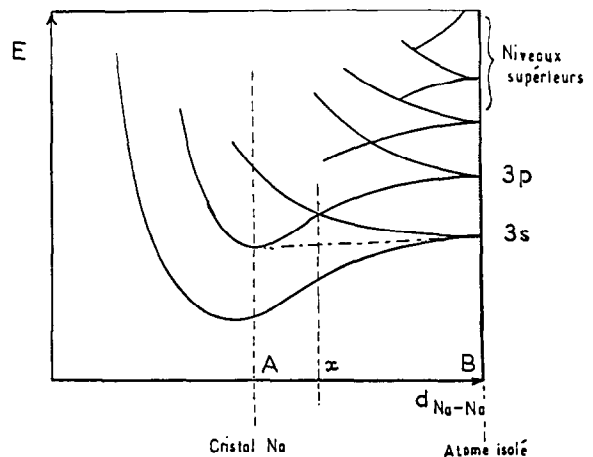


FIG. 6. Relation entre la configuration des zones de Brillouin relatives à un cristal et les niveaux énergétiques de l'atome isolé (N2).

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.

III. 2. Conductivité Électrique et Pouvoir Thermo-électrique des Phases $\text{Me}_x\text{Si}_{146}$ et $\text{Me}_x\text{Si}_{136}$ ($\text{Me} = \text{Na}, \text{K}$)

Les phases $\text{Me}_x\text{Si}_{146}$ 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 :

(A). 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.

(B). 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 interstitielles.

(C). 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 $1e^-$ pour 6 atomes de silicium dans la phase $\text{Na}_8\text{Si}_{146}$. Les interactions entre atomes alcalins, distants d'environ 5.10 \AA 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,

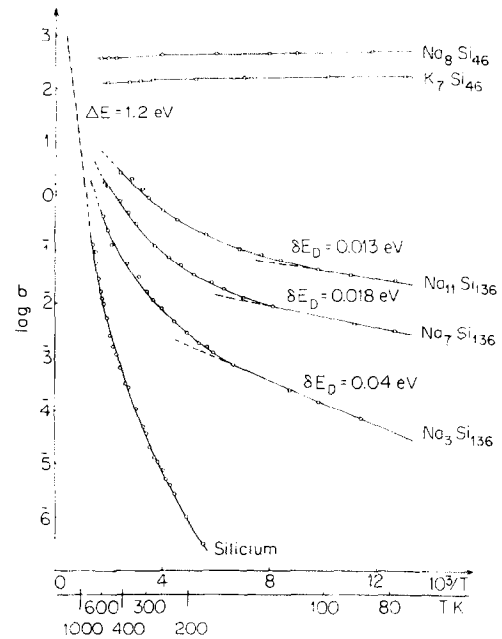


FIG. 7. Variation du logarithme de la conductivité en fonction de $10^3/T$ (cas des siliciures).

d'un réseau métallique lacunaire dilaté, celui des atomes alcalins.

Les courbes de conductivité des phases $\text{Me}_x\text{Si}_{146}$ et $\text{Me}_x\text{Si}_{136}$ de la Fig. 7 font apparaître nettement deux régions : (a) un domaine de basses températures où la conductivité est due essentiellement aux impuretés (Na, K); (b) un domaine de hautes températures qui correspond au mécanisme intrinsèque de conductivité.

Conduction à Basse Température. La comparaison des courbes relatives aux phases $\text{Si}, \text{Na}_x\text{Si}_{136}, \text{Na}_8\text{Si}_{146}, \text{K}_7\text{Si}_{146}$ 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 $\text{Na}_x\text{Si}_{136}$ s'enrichit en sodium. Elles s'annulent même pour les phases $\text{Na}_8\text{Si}_{146}$ et $\text{K}_7\text{Si}_{146}$, 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 pratiquement à moitié remplie, et d'autre part à l'excitation d'électrons provenant de cette bande dans la bande anti-liante du silicium, Fig. 8.

C'est ce dernier phénomène qui explique l'allure des courbes de conductivité des phases $\text{Na}_x\text{Si}_{136}$ à

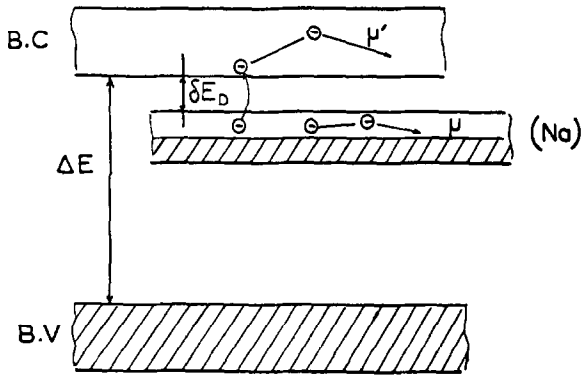


FIG. 8. Conduction électronique dans les bandes relatives au sodium et au silicium (bande anti-liante).

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 III.

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 K_7Si_{46} dont la conductivité était suffisamment

TABLEAU III

Phases	Na_3Si_{136}	Na_7Si_{136}	$Na_{11}Si_{136}$	Na_8Si_{46}	K_7Si_{46}
E_D (eV)	0.04	0.018	0.013	0.000 (métal)	0.000 (métal)

élevée, Fig. 9. Elle confirme le caractère métallique de cet échantillon dont le coefficient α faible et négatif varie linéairement de $-2\mu V/K$ à $77^\circ K$ à $-8\mu V/K$ à $300^\circ K$. Cette variation est en bon accord avec la relation proposée par Ioffe (14) 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

$$\sigma = n' e\mu + B \exp(-\delta E_D/kT) + A \exp(-\Delta E/2kT)$$

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_xSi_{46} et Me_xSi_{136} exclut malheureusement une étude à température plus élevée. Les siliciures Na_8Si_{46} et K_7Si_{46} conservent encore à 550 K leur caractère métallique.

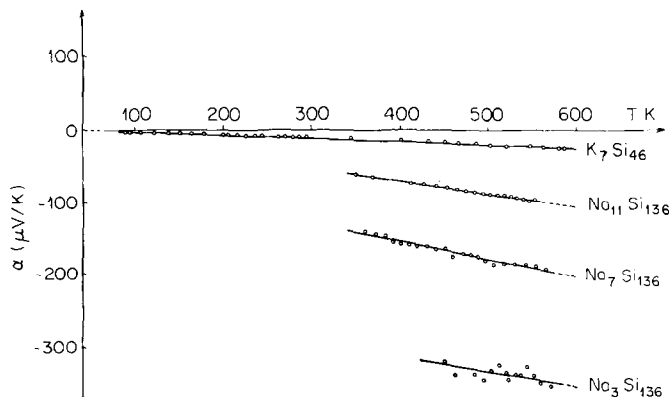


FIG. 9. Variation avec la température des coefficients de Seebeck relatifs aux siliciures.

Les courbes relatives aux variations thermiques du coefficient de Seebeck ont été tracées pour divers échantillons, Fig. 9. Elles confirment cette évolution. L'apparition progressive de la semi-conductivité intrinsèque conserve à α le signe négatif, mais entraîne un accroissement de sa valeur absolue, qui peut dépasser $300 \mu\text{V/K}$ dans le cas de $\text{Na}_3\text{Si}_{136}$.

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.

III. 3. Susceptibilité Magnétique des Phases

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

La susceptibilité totale χ_T des phases $\text{Me}_x\text{Si}_{46}$ et $\text{Me}_x\text{Si}_{136}$ sera la somme de quatre termes:

1. la susceptibilité diamagnétique des atomes ou des ions présents dans le réseau, χ_{dia} ;

2. la susceptibilité magnétique correspondant à un incrément de structure par suite de la formation des cages siliciées, χ_{struct} ;

3. la susceptibilité paramagnétique de type Pauli des électrons délocalisés dans les diverses bandes, χ_{Pauli} ;

4. la susceptibilité paramagnétique des électrons qui peuvent rester localisés sur certains atomes alcalins particulièrement isolés: χ_{lang} .

$$\chi_T = \chi_{\text{Dia}} + \chi_{\text{struct}} + \chi_{\text{Pauli}} + \chi_{\text{lang}}$$

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 χ_{struct} , Fig. 10. L'extrapolation obtenue pour $X=0$ des susceptibilités expérimentales χ_θ obtenues à 265 K pour les divers échantillons de $\text{Na}_x\text{Si}_{136}$, conduit à une valeur

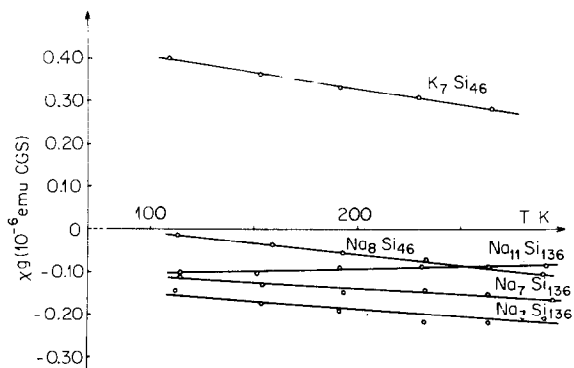


FIG. 10. Susceptibilité magnétique des siliciures.

voisine de $-0.30 \times 10^{-6} \text{ emu cgs/g}$, valeur plus élevée que celle qui caractérise le silicium élémentaire lui-même ($\chi = -0.19 \times 10^{-6} \text{ emu cgs/g}$), validant ainsi l'utilisation de l'incrément de structure χ_{struct} qui rend compte de l'exaltation du diamagnétisme des électrons engagés dans des liaisons cycliques.

Seul K_7Si_{46} 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 χ_{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 anti-liante).

III. 4. Propriétés Electriques et Magnétiques de la Phase K_8Ge_{46}

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 eV environ.

La phase K_8Ge_{46} possède à basse température une conductivité électrique σ importante, dont la variation thermique correspond à une énergie d'activation très faible (0.01 eV), Fig. 11. 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 K_7Si_{46} et K_8Ge_{46} 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 peut être souillé, lors de sa purification par lavage à l'acide chlorhydrique dilué, de traces d'hydrure polymère $(\text{GeH})_n$ 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, Fig. 12.

Ces valeurs ne permettent pas d'envisager une conductivité de type métallique pour K_8Ge_{46} .

Si on considère cependant que la conductivité métallique de K_7Si_{46} résulte de l'élargissement de la

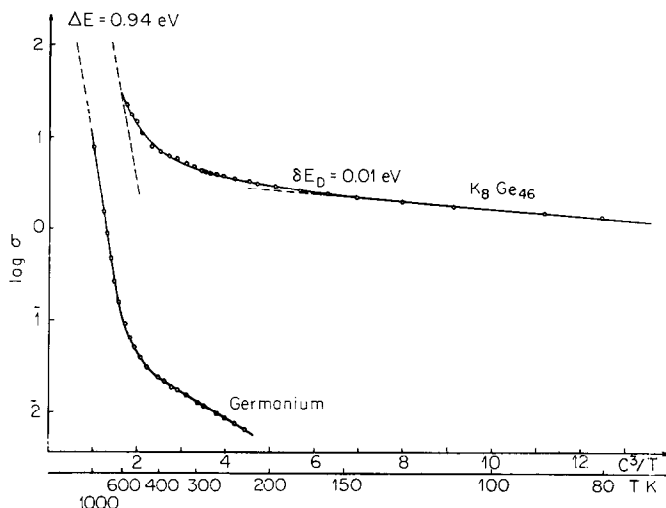


FIG. 11. Variation du logarithme de la conductivité en fonction de $10^3/T$ (cas du germaniure K_8Ge_{46}).

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} ,

$$(K-K)_{Si} = 5.13 \text{ \AA},$$

$$(K-K)_{Ge} = 5.33 \text{ \AA},$$

$$(K-K)_{\text{metal}} = 4.70 \text{ \AA}.$$

La courbe représentant les variations thermiques de la susceptibilité est très proche de celle de Na_8Si_{46} , Fig. 13.

III. 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 aisée que le nombre de sites alcalins occupés est plus grand et la température plus élevée.

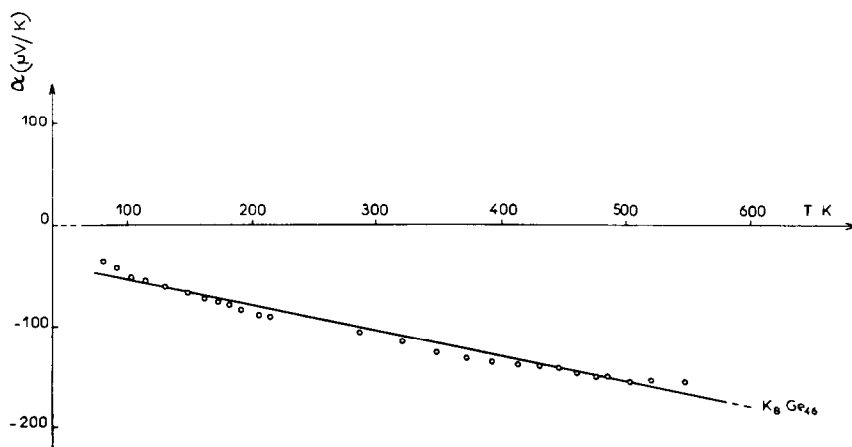
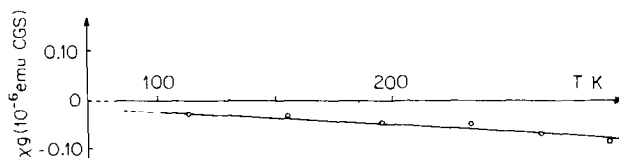


FIG. 12. Variation avec la température du coefficient de Seebeck relatif au germaniure K_8Ge_{46} .

FIG. 13. Susceptibilité magnétique du germaniure K_8Ge_{46} .

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

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. 14.

L'étude des propriétés physiques des siliciures alcalins de type clathrate confirme donc l'étude cristallographique: Les électrons périphériques s des atomes alcalins sont partiellement localisés au sein des cavités.

Bibliographie

1. E. HOHMANN, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **257**, 113 (1948).
2. W. KLEMM, *Proc. Chem. Soc. London*, 329 (1958).
3. R. SCHÄFER, ET W. KLEMM, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **312**, 214 (1961).
4. C. CROS, M. POUCHARD, ET HAGENMULLER, *C. R. Acad. Sci. Paris*, **260**, 4764 (1965).
5. J. S. KASPER, P. HAGENMULLER, M. POUCHARD, ET C. CROS, *Science*, **150** (n3104), 1713 (1965).
6. C. CROS, M. POUCHARD, P. HAGENMULLER, ET J. S. KASPER, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **7**, 2737 (1968).
7. P. HAGENMULLER, R. NASLAIN, M. POUCHARD, ET C. CROS, "The Alkali Metals," The Chemical Society, London, 1967.
8. C. CROS, thèse de doctorat d'état, Bordeaux, 1970.
9. L. PAULING, ET R. MARSH, *Proc. Nat. Acad. Sci.* **38**, 112 (1952).
10. W. F. CLAUSSEN, *J. Chem. Phys.* **19**, 259 et 1425 (1951).
11. M. VON STACKELBERG ET H. R. MÜLLER, *Z. Electrochem.* **58** (n7), 25 (1954).
12. L. H. AHRENS, *Geochim. Cosmochim. Acta* **2**, 155 (1952).
13. R. C. EVANS, "Chimie et Structure Cristalline," Dunod, Paris, 1954.
14. A. F. IOFFE, "Physics of Semiconductors," Academic Press Inc., New York, 1960.

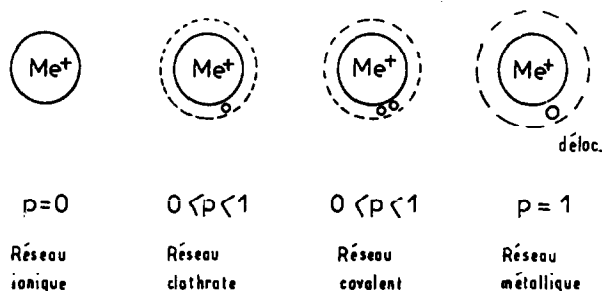


FIG. 14. Probabilité de présence électronique au voisinage de l'atome alcalin.