

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE MENTOURI-CONSTANTINE
FACULTE DES SCIENCES EXACTES
DEPARTEMENT DE PHYSIQUE

N° d'ordre :.....
Série :.....

THESE

Présentée pour Obtenir le Diplôme de Doctorat En Sciences
En Physique

Spécialité :
Cristallographie

Intitulée

Synthèse et caractérisation de matériaux hybrides
« Organique-inorganique »

PAR

Ouahida BOUBEKKA

Soutenue le : .././2011

Devant le jury :

Président :	B. BOUDINE	Prof.	Université Mentouri-Constantine
Rapporteur :	Z. OULI	Prof.	Université Mentouri-Constantine
Examineurs :	A. BOULTIF	Prof.	Université Mentouri-Constantine
	A. AMIRA	M. C. A	Université de Jijel
	A. NOURI	Prof.	Université d'Oum-El-Bouaghi
	M. ZAABAT	Prof.	Université d'Oum-El-Bouaghi

Remerciements

Ce travail a été effectué au laboratoire de cristallographie de l'université de Constantine sous la direction de Monsieur Z. OUILI, Professeur au département de physique de l'université Mentouri de Constantine. Il a dirigé ce travail avec beaucoup de sérosité. Je tiens le remercier, et lui exprime ma profonde reconnaissance pour toute son aide scientifique, ses conseils et surtout pour ses hautes qualités humaines qui ont permis la réalisation de ce mémoire.

Je tiens à exprimer mes remerciements à Monsieur B. BOUDINE, Professeur au département de physique de l'université Mentouri de Constantine, pour m'avoir fait l'honneur de présider ce jury.

Je tiens à exprimer mes vifs remerciements à Monsieur A. BOULTIF, Professeur au département de physique de l'université Mentouri de Constantine qui a bien voulu juger ce travail et participer à ce jury. Je voudrais adresser mes remerciements les plus respectueux à Messieurs A. AMIRA, Maître de conférences au département de physique de l'université de Jijel, A. NOUIRI et M. ZAABAT, Professeurs à l'université d'Oum- El-Bouaghi pour avoir accepté d'examiner cette thèse et participer au jury.

Je tiens à exprimer mes remerciements à Monsieur K.A. Tnio et Mme. H. Alliouche, pour m'avoir accueilli dans le laboratoire de chimie organique, et leurs travaux dans l'élaboration des échantillons.

Enfin, je tiens à remercier tous mes collègues qui m'ont aidé de près ou de loin à mettre cette thèse en forme.

Sommaire

Introduction générale	1
------------------------------------	---

Chapitre I

Matériaux hybrides

1- Définitions et généralités	3
1.1- Les hybrides de classe I.....	4
1.2- Les hybrides de classe II	4
2- Hybrides interstratifiés et dispersés	5
3- Méthodes de synthèse de phyllosilicates hybrides	6
3.1- Synthèse des hybrides de classe I	6
3.1.1- Synthèse par intercalation	6
3.1.2- Synthèse par polymérisation in situ	9
3.1.3- Synthèse par précipitation	11
3.2- Synthèse d'hybrides de classe II	11
3.2.1- Synthèse « post creation » d'hybrides de classe II	11
3.2.2- Synthèse « ab initio » d'hybrides de classe II	12
4- Bilan sur les méthodes de synthèse	14
5- Applications des particules greffées par une couronne de polymère	15

Chapitre II

Matériaux organiques et inorganiques

1- Matériaux organiques	20
1.1- Polymères conducteurs	20
1.1.1- Introduction	20
1.1.2- les polymères conducteurs et leurs propriétés	21
1.1.3- Les Mécanismes de conductivité électrique	23
1.1.4- Désordre	28

1.1.5- Généralités sur la polyaniline	29
1.1.5.1- La polyaniline.....	30
1.1.5.2- Les propriétés physico-chimiques du polyaniline.....	35
1.1.6- Applications des polymères conducteurs.....	36
1.1.6.1- Les batteries.....	36
1.1.6.2- Le blindage électromagnétique	37
1.1.6.3- Les condensateurs	37
1.1.7- Synthèse de la polyaniline	38
1.1.8- Polymérisation oxydative radicalaire de l'aniline	38
1.1.9- Synthèse de différents types de polyaniline	39
1.1.9.1- Synthèse du polyaniline émerldine sel	39
1.1.9.2- Préparation du polyaniline émerldine base	39
1.1.9.3- Préparation de Leucoemerldine base	40
1.1.9.4- La préparation de Pergraniline base	40
1.1.9.5- Préparation de Pernigraniline sel	40
2- Les matériaux inorganiques	41
2.1- Les dichalcogénures de métaux de transition du groupe VB	41
2.1.1- Polytypisme.....	42
2.1.2- Synthèse et paramètres structuraux des MSe_2 ($M = V, Nb$)	44
2.1.2.1- Mode opératoire	45
2.1.3- Paramètres structuraux.....	45
2.1.4- Etude de l'instabilité structurale dans les MSe_2	45
2.1.5- Compétition entre les O.D.C. et la supraconductivité.....	46
2.1.6- Effets du désordre sur la supraconductivité et sur l'O.D.C.: études de l'irradiation et de l'intercalation	47
2.2- Les composés intermétalliques type A15	49
2.2.1- Aspects expérimentaux	49
2.2.2- Les propriétés supraconductrices de Nb_3Sn	50
2.2.3- Supraconductivité et concentration en électrons	51

Chapitre III
Techniques d'analyses

1. Diffraction des RX	53
1.1- Loi de bragg	54
1.2- Définition d'une poudre	57
1.3- Diffractomètre Bragg- Brentano	57
1.4- Position des raies de diffraction	59
2- Microscopie électronique à balayage (MEB)	60
3- Spectroscopie Infrarouge à transformée de Fourier	61
3.1- Absorption infrarouge	62
3. 2- Préparation d'échantillons	62
4. Spectroscopie U. V-Visible	62
4.1- Source	62
4.2- Monochromateur	62
4.3- Diviseur de faisceau ou photomètre	63
4.4- Détecteur	63
5. Mesure par quatre pointes	63

Chapitre IV
Synthèse et caractérisation des matériaux hybrides
« organique- inorganique »

Introduction	65
1- Synthèse de la polyaniline	66
2- Elaboration des composés inorganiques	66
2.1- Le composé NbSe ₂	66
2-1.1- Mode opératoire	66
2.1.2 Paramètres structuraux	67
2. 2- Le supraconducteur Nb ₃ Sn	68
2. 3- Le supraconducteur SnNb ₅ Se ₉	68
2.3.1- Indexation du diagramme de rayons X	69

2.3.2- Analyse semi-quantitative au microscope électronique à balayage (M. E. B)..	75
2.3.3- Formulation chimique de nouvelle phase	75
2.3.4- Existence de la supraconductivité	76
3- Synthèses des matériaux hybrides	77
3.1- Montage de synthèse	78
3.2- Etude structurale des matériaux résultants	79
3.2.1- Diffraction X du matériau hybride PANI/ NbSe ₂	81
3.2.2- Diffraction X du matériau hybride PANI/ Nb ₃ Sn	82
3.2.3- Diffraction X du matériau PANI/SnNb ₅ Se ₉	83
3.3- Taille des grains	84
3.4- Morphologie des produits résultants	86
3.5- Spectroscopie infrarouge	90
3.6- Spectroscopie d'U.V Visible	93
3.7- Propriétés électriques	96
4- Conclusion	98
Conclusion générale	99
Références	101

Introduction générale

INTRODUCTION

Un matériau hybride est un système dans lequel coexistent à la fois des espèces organiques et inorganiques. Certains hybrides, les plus représentatifs, sont issus et dérivent de l'industrie des peintures et des polymères, où des pigments inorganiques ou des agents de charge sont dispersés dans des composants organiques (solvants, tensioactifs, polymères) afin d'améliorer les propriétés optiques et mécaniques. Cependant le concept de matériaux hybrides "organique- inorganique" est apparu seulement très récemment avec la naissance de la chimie douce [1] qui a décalé la recherche vers des nanocomposites plus sophistiqués et des structures originales. C'est dans ce cadre qui s'inscrit la synthèse de matériaux hybrides "organique-inorganique". On peut citer, par exemple, l'utilisation de matériaux hybrides dans des domaines comme l'opto-électronique [2], les systèmes catalytiques [3], le domaine médical ou pharmaceutique [4].

L'intérêt de ces matériaux composites réside dans la combinaison des propriétés apportées, d'une part, par la matrice polymère (facilité de mise en oeuvre...), et d'autre part, par celles du matériau inorganique (dureté, couleur...). Néanmoins, la simple incorporation de ces matériaux inorganiques ne permet pas une bonne dispersion dans la matrice de polymère. Pour dépasser ces inconvénients, des efforts constants sont menés depuis un peu plus de 10 ans pour lier de manière covalente des particules inorganiques et des chaînes de polymères. Cette association covalente permet une excellente synergie des propriétés de ces différents matériaux, associant par exemple les propriétés optiques, thermiques et/ou électriques des particules inorganiques et les propriétés physico-chimiques des matériaux polymères, tout en minimisant les problèmes de dispersion et de compatibilité.

En premier lieu, il convient de présenter les familles de composés utilisés dans ces travaux pour former de nouvelles phases. Nous nous sommes intéressés, tout d'abord, aux composés inorganiques (NbSe_2 , Nb_3Sn et le composé ternaire SnNb_5Se_9). Il s'agit de trois composés supraconducteurs dont on veut améliorer la supraconductivité en les incorporant dans une matrice polymère.

Les polymères sont généralement reconnus comme étant de bons isolants. En effet, les polymères classiques tels que le polyéthylène et le polystyrène présentent des conductivités électroniques très faibles qui varient entre 10^{-9} et 10^{-18} S/cm. Il va sans dire que cette propriété isolante des polymères a su être mise à profit pour l'enrobage de fils électroniques ou pour l'isolation de certains dispositifs électroniques. Bien qu'ils soient isolants, les polymères peuvent, sous certaines conditions, présenter des propriétés électroniques et optiques remarquables. Ces matériaux, comportant un système de doubles liaisons conjuguées, ont la capacité de transporter des charges électroniques : on les appelle les polymères conducteurs. La description des mécanismes de transport électronique et des propriétés mécaniques de ces mélanges fait appel à des mentions dont on détaillera l'essentiel dans le chapitre II. Dans cet axe, on fait une étude approfondie sur la polyaniline et ses propriétés.

En effet, La polyaniline est un polymère constitué d'unités amine et imine qui est surtout étudié et utilisé pour ses qualités de conducteur électronique. Ce polymère peut être préparé selon deux méthodes, l'une chimique [5-6] et l'autre électrochimique [7-8]. Chacune consiste à oxyder l'aniline en milieu acide.

L'objectif de ce travail consiste à synthétiser le mélange organique-inorganique, et d'autre part, à apporter les conditions opératoires et la compréhension des relations existantes entre la structure et la morphologie du nouveau matériau résultant.

Cette étude se divise en quatre parties s'effectue de la manière suivante : Le premier chapitre est consacré à la présentation générale des matériaux hybrides, sont exposées les différentes méthodes de synthèse et le domaine d'application. Dans le deuxième chapitre, nous avons donné une image, de manière plus précise, sur des composés inorganiques et des polymères conducteurs notamment du point de vue de leurs propriétés de conduction électronique. Dans le troisième chapitre, nous donnons une description des techniques expérimentales utilisées. Enfin, les résultats obtenus à partir de la diffraction des rayons X, la microscopie électronique à balayage, la spectroscopie infrarouge, la spectroscopie ultra-violet et les propriétés électriques par la méthode des quatre pointes.

Chapitre I

Matériaux hybrides

Chapitre I

Matériaux hybrides

1- Définitions et généralités

De nos jours, les polymères occupent une part très importante de notre quotidien. Autre fois, avec le développement des matériaux polymères dans des domaines à fortes valeurs ajoutées comme l'optique, l'électronique ou les biomatériaux, les polymères généralement disponibles ne sont pas suffisants pour répondre aux exigences de ces secteurs. Il est alors nécessaire de développer de nouveaux matériaux présentant des propriétés exceptionnelles et avec une grande facilité de mise en œuvre (souvent apportée par la composante polymère). Pour arriver à concilier tous ces aspects, il est courant, pour arriver au produit voulu, de combiner les propriétés de différents matériaux, qu'ils soient organiques ou inorganiques. C'est dans ce cadre que s'inscrit la synthèse de matériaux hybrides organiques/inorganiques. En effet, la synergie entre les propriétés optiques, thermiques et/ou électriques des particules inorganiques et les propriétés physico-chimiques des matériaux polymères ouvre un large champ d'applications pour ces objets. On peut citer par exemple l'utilisation de matériaux hybrides dans des domaines comme l'opto-électronique[3], les systèmes catalytiques[4], le domaine médical ou pharmaceutique[5]. La notion de (nano)matériaux hybrides est de plus en plus utilisée et il est parfois difficile d'identifier ce que ces termes représentent. Cette notion regroupe une multitude de matériaux et structures qu'il convient de définir. Ces matériaux peuvent prendre différentes "formes" comme le montre la figure (1), selon l'application visée. Cette appellation regroupe, aussi bien des copolymères dont l'un des blocs est obtenu à partir d'un monomère "inorganique" et l'autre bloc est un polymère purement organique, que des réseaux poreux (méso- et nanométriques). Une part importante des matériaux hybrides est représentée par la modification chimique de particules ou surfaces inorganiques par des molécules organiques.

Sanchez [9] définit un matériau hybride comme un matériau constitué d'au moins une phase organique et d'une phase inorganique, dans lequel au moins l'une de ces phases a une dimension comprise entre le dixième et la centaine de nanomètre. Il apparaît donc que l'hybride de Sanchez est un nanocomposite organique/inorganique de Kelly. En outre, Sanchez distingue deux types d'hybrides en fonction du mode d'arrangement entre les constituants:

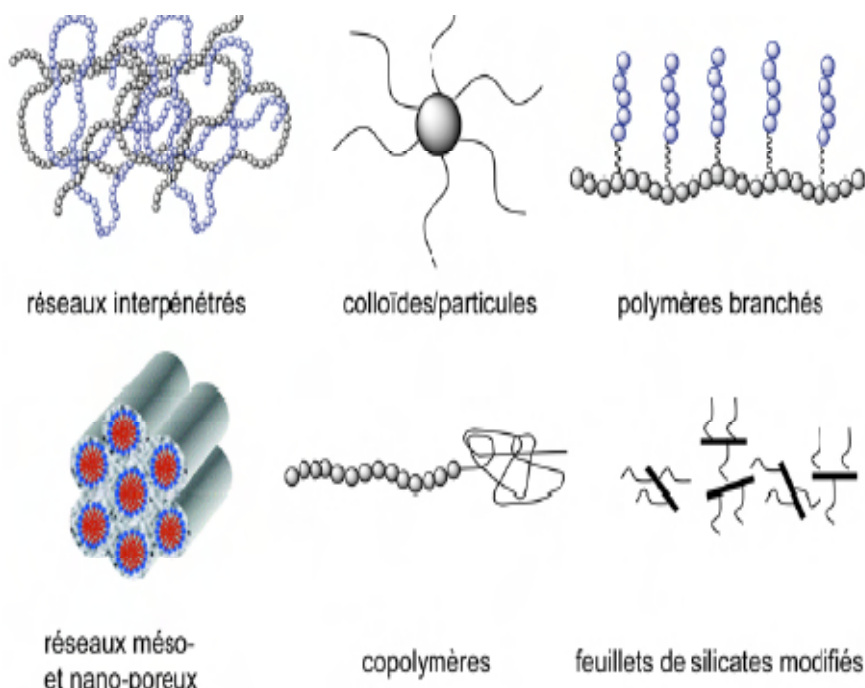


Figure I-1: Exemples de matériaux hybrides organiques/inorganiques [10]

- **Les hybrides de classe I** sont des matériaux dans lesquels les interactions organique/ inorganique sont faibles (de type Van der Waals, ou électrostatiques)

- **Les hybrides de classe II** sont des matériaux dans lesquels les interactions organique/ inorganique sont fortes (de type covalentes, ou iono-covalentes).

L'utilisation du terme "hybride" est intrinsèquement plus précise que celle de "nanocomposite", et permet d'apprécier le mode d'interaction entre la phase organique et la phase inorganique. C'est pourquoi nous emploierons cette terminologie dans la suite de notre étude pour désigner les matériaux étudiés.

Préalablement à la description des différentes méthodes de synthèses conduisant à la formation de phyllo silicates hybrides, nous nous proposons de préciser le cadre d'emploi du terme hybride ainsi que de décrire les différents modes d'organisation possibles des matériaux hybrides lorsque leur partie inorganique se présente sous la forme d'empilements de feuillets, pour sa, on prendre un exemple bibliographique sur la méthode de synthèse le matériau phyllosilicate hybride.

2- Hybrides interstratifiés et dispersés

Pour les hybrides dans lesquels la phase inorganique est constituée d'empilements de feuillets, on va pouvoir distinguer, en plus du mode de cohésion entre les phases, trois types de conformations distinctes, voir Figure 2:

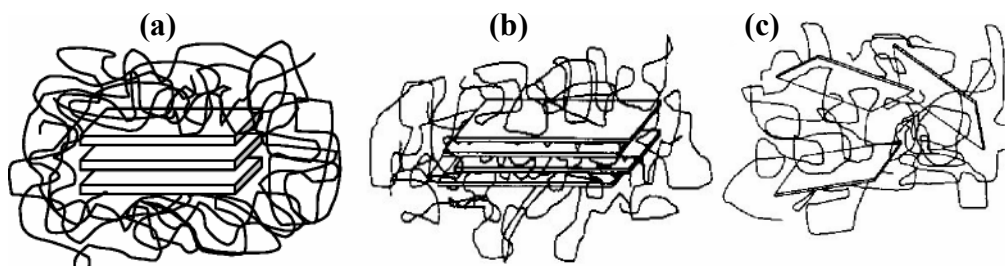


Figure I-2: Nanocomposite (a), hybride interstratifié (b), et hybride dispersé (c) [11].

(a)- la phase organique ne pénètre pas dans l'espace interfoliaire (entre les feuillets de l'empilement), et enchâsse la phase inorganique. Comme il n'y a pas -stricto sensu- d'interactions physiques entre les phases organique et inorganique, ce matériau ne peut être qualifié d'hybride. C'est plutôt un nanocomposite.

(b)- la phase organique pénètre dans l'espace interfoliaire, et la cohérence entre les feuillets inorganiques est conservée sur toute l'étendue de l'empilement. Comme le matériau semble être composé d'une alternance régulière de feuillets inorganiques et de feuillets organiques: c'est un hybride interstratifié [12].

(c)- la phase organique pénètre dans l'espace interfoliaire, mais il n'existe plus d'ordre à longue distance entre les feuillets inorganiques. Comme ces derniers semblent être dispersés dans la matrice organique: c'est un hybride dispersé [12].

Nous sommes désormais en mesure de différencier quatre types d'hybrides lamellaires, en fonction à la fois du mode d'interaction physique responsable de leur cohésion (hybride de classe I et II), ainsi que de leur type de conformation structurale (interstratifié ou dispersé).

Il convient maintenant de s'intéresser aux méthodes de synthèse qui sont employées pour réaliser des matériaux lamellaires hybrides. Plus particulièrement, nous nous intéresserons aux méthodes de synthèses conduisant à la formation de phyllosilicates hybrides, matériaux qui sont structurellement proches de ceux que nous voulons réaliser.

3- Méthodes de synthèse de phyllosilicates hybrides

D'une manière très générale, il existe deux façons de réaliser des phyllosilicates hybrides:

- soit de partir d'empilements de feuillets phylliteux déjà existants et de les faire interagir avec la phase organique pour former le matériau hybride.
- soit faire interagir la phase organique au moment de la formation des feuillets eux-mêmes.

Les stratégies qui offrent l'avantage de pouvoir s'affranchir de la synthèse des feuillets de phyllosilicates peuvent être qualifiées de méthodes "post creation". Tandis que celles qui consistent à réaliser directement un hybride à partir d'un assemblage moléculaire peuvent être qualifiées de méthodes "ab initio".

3.1- Synthèses des hybrides de classe I

Comme il l'a été précisé, dans les hybrides de classe I la cohésion entre les phases organique et inorganique est assurée par des interactions faibles (de type Van der Waals, ou électrostatiques) [9]. Ce mode de cohésion favorise l'utilisation de méthodes de synthèse post creation (comme l'intercalation, ou la polymérisation in situ [13, 14, 15]), dans lesquelles la matrice inorganique est déjà formée.

3.1.1- Synthèse par intercalation

Cette méthode de synthèse post creation consiste en l'intercalation directe de molécules organiques de taille variable, mais non chargées, entre les lamelles inorganiques déjà formées. Pour atteindre cet objectif, la matrice inorganique est plongée dans un solvant organique. Le solvant pénètre alors dans l'espace interfoliaire du phyllosilicate (entraînant l'apparition d'une suspension plus ou moins stable) si l'enthalpie de formation de l'interstratification est supérieure à l'entropie de dispersion des deux parties dans le solvant [16-17].

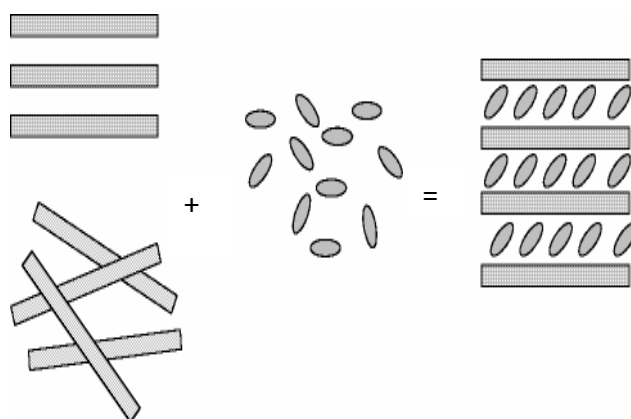


Figure I-3: Intercalation de petites molécules organiques dans un phyllosilicate[11].

Cette condition dépend principalement de la nature des feuillets inorganiques, ainsi que de la taille et la concentration des molécules organiques utilisées. Si cette condition est remplie, une évaporation lente de l'excès de solvant permet d'obtenir l'hybride interstratifié (voir Figure 2). Si le phyllosilicate étudié fait parti des smectites, et si le solvant est polaire, les feuillets pourront même complètement s'exfolier [12]. Bien que cet état ne soit accessible qu'à peu de phyllosilicates et qu'il dépende aussi du solvant utilisé, il favorise néanmoins grandement l'adsorption des molécules organiques à la surface des feuillets. Dès lors, l'évaporation lente d'une partie du solvant provoque le ré-empilement des feuillets dispersés, donc la formation d'un hybride interstratifié (voir Figure. I-3).

L'intercalation de molécules organiques de petite taille (alcools, esters, alkylamines, etc.) est facilement réalisable par cette méthode [18, 19]. En effet, du fait de leur petite taille ces molécules organiques peuvent pénétrer facilement dans l'interfeuille. Elles sont alors stabilisées sur la surface chargée des feuillets des phyllosilicates par liaison hydrogène. Les hybrides obtenus sont parfaitement interstratifiés, et leur distance basale varie en fonction de la taille de la molécule organique utilisée [18-20].

Avec les smectites, on peut réaliser de la même manière des hybrides interstratifiés avec des molécules organiques de grande taille [18, 19]. En effet, en tirant parti de leur propriété de dispersion en solvant polaire, il est possible de faire adsorber directement des polymères à leurs surfaces. Ce qui a été réalisé, par exemple avec de la montmorillonite et du polyvinylalcool (PVA) [20] et du polyoxoéthylène (PEO) [21].

Cependant, l'intercalation directe de molécules organiques volumineuses est plus délicate par cette méthode si les feuillets phylliteux ne peuvent s'exfolier. Car leur pénétration dans l'espace interfoliaire est limitée par la capacité de gonflement intrinsèque du phyllosilicate considéré (capacité qui dépend de la nature des feuillets qui le composent [22]).

Toutefois, pour favoriser l'intercalation de molécules d'encombrement stérique important, on peut utiliser la méthode de "substitution d'hôte" ("host displacement" en anglais) [23]. Cette méthode en deux étapes, consiste à écarter préalablement les feuillets par une molécule de petite taille (dite "spacer"), puis à substituer le "spacer" par la molécule souhaitée. L'interfeuille, déjà écarté, peut alors accommoder plus facilement la molécule volumineuse, voir Figure I-3.4. Cette stratégie a par exemple permis d'insérer dans l'interfeuille de la kaolinite de la p-nitroaniline et du vinyl-2-pyrrolidone par substitution d'acétate d'ammonium, ainsi que des polymères comme le polyéthylène glycol (PEG) ou le polyvinylpyrrolidone (PVP) par substitution avec, respectivement, du DMSO et du méthanol (alors que l'intercalation directe de ces deux espèces est impossible [24-25]).

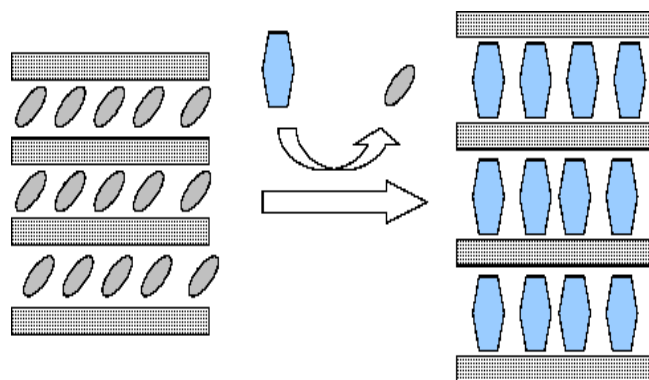


Figure I-4 : Intercalation par substitution d'hôte[11].

3.1.2- Synthèse par polymérisation in situ

Bien que présentant les avantages d'être une méthode directe et d'être relativement simple à mettre en œuvre, l'intercalation est néanmoins peu opérante pour la synthèse d'hybrides polymères/phyllosilicates. Dans ce cas en effet, l'intercalation est limitée à la fois par la capacité de gonflement de la matrice inorganique [22], mais surtout par l'encombrement stérique du polymère lui-même. De sorte qu'il est très difficile d'intercaler des polymères de fort poids moléculaire [26].

Pour y remédier, il faut employer une méthode post création alternative: la synthèse par polymérisation in situ.

La polymérisation in situ est une méthode de synthèse en deux étapes, voir Figure I-5:

- la première étape consiste à intercaler le monomère dans l'interfeuillet du phyllosilicate. Cette étape peut être réalisée en utilisant une des stratégies d'intercalation développées précédemment (l'intercalation directe, ou substitution d'hôte).

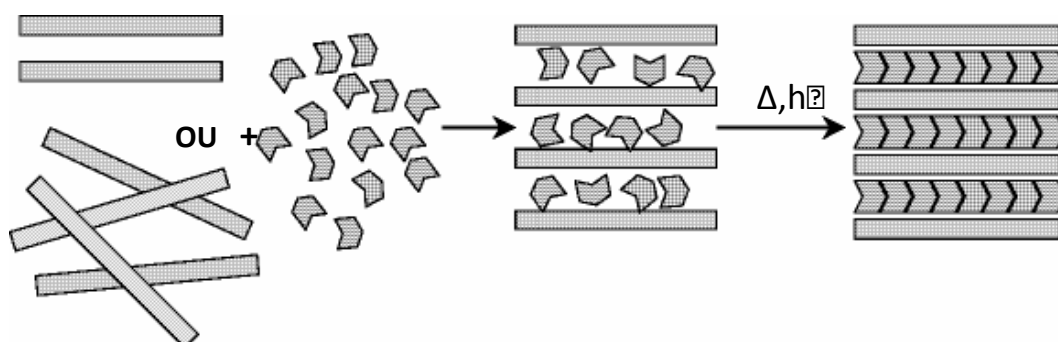


Figure I-5 : polymérisation in situ de monomère dans matériau inorganique lamellaire [11].

- une fois les monomères insérés dans l'espace interfoliaire, leur polymérisation est activée thermiquement, chimiquement, ou même par traitement UV [13, 14, 27-28].

En contrôlant la concentration initiale en monomère et le degré de polymérisation, il est possible aussi bien d'obtenir des hybrides interstratifiés que dispersés.

La polymérisation in situ, a été originellement développée par le centre de recherche de Toyota pour faire des matériaux microcomposites dispersés ; en l'occurrence, pour fortement disperser de la montmorillonite dans une matrice de nylon 6 [29, 30], Figure 6.

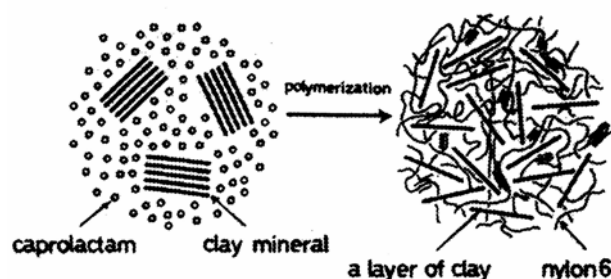


Figure I-6: Première synthèse de microcomposites par polymérisation in situ réalisée au centre de recherche de Toyota[11].

Les résultats obtenus par Okada et Kojima [31, 32] sont rassemblés dans le Tableau 1. Ils comparent les propriétés mécaniques d'un nylon 6 pur, d'un microcomposite classique obtenu par cisaillement à chaud de nylon 6 et de montmorillonite, et d'un microcomposite obtenu par polymérisation in situ.

Tableau I-1 : Propriétés mécaniques comparées de différents microcomposites, obtenues par Okada et Kojima [31, 32].

Echantillon	m. montmorillonite	résistance rupture(MPa)	Module d'oung(GPa)	résilience (Kj/m ²) test de Charpy
On peut	0	69	1,1	6,2
mc. classique	5,0	61	1,0	5,9
mc. polym. in situ	4,2	107	2,1	6,1

A l'heure actuelle, cette méthode de synthèse est utilisée extensivement [13] pour faire des hybrides, ou des microcomposites, fortement dispersés dans des matrices organiques extrêmement variées (époxy, polypropylène, polyéthylène téréphtalate, etc.) [20, 23, 33] pour des applications de pointe (mécaniques, ignifuge, étanchéité aux gaz, etc.) [20, 23, 33-34].

3.1.3- Synthèses par précipitation

Il est aussi possible de former directement des hybrides à faible cohésion entre les phases organique et inorganique sans utiliser un phyllosilicate déjà formé, c'est à dire de former des hybrides de classe I en employant une stratégie ab initio.

La stratégie consiste à faire précipiter un assemblage moléculaire homogène à partir d'une solution (contenant les précurseurs des feuilletts phylliteux) en présence de la phase organique souhaitée. L'emploi de polymères hydrosolubles (par exemple: le polyvinylalcool (PVA), l'hydroxyethylcellulose (HEC), le polyacrylonitrile (PACN)) est donc particulièrement adapté pour réaliser des hybrides de classe I par cette méthode [23, 35, 36]. En contrôlant la teneur en phase organique dans la solution, il est aussi bien possible d'obtenir un hybride interstratifié, qu'un hybride dispersé [35, 36].

Cette méthode permet en outre de contrôler précisément la pureté et les teneurs initiales des différents constituants. Ce qui assure à la fois de leur bonne homogénéité dans la solution, ainsi que de la qualité de l'hybride obtenu (tant au niveau de sa composition que de sa répartition).

3.2- Synthèses d'hybrides de classe II

Dans les hybrides de classe II la cohésion entre les phases organique et inorganique n'est plus assurée par des interactions faibles comme précédemment, mais par des interactions fortes (de type ionique, ou covalente) [9]. D'une façon générale, la réalisation de matériaux ayant ce type de cohésion est favorisée par l'emploi de méthodes ab initio. Cependant, dans certaines conditions, de tels hybrides peuvent aussi être créés en utilisant des stratégies post creatione.

3.2.1- Synthèses post creatione d'hybrides de classe II

Il est possible d'employer les stratégies développées précédemment (l'intercalation, l'intercalation par substitution d'hôte, voire la polymérisation in situ) pour réaliser des hybrides de classe II, sous réserve d'utiliser des molécules organiques cationiques.

Dans ces stratégies -qualifiées d'échange- les molécules cationiques (typiquement les alkylammoniums, le polydiallyldiméthyl-ammonium (PDDA), le polyvinylbenzylammonium (PVBA)) doivent préalablement échanger les cations compensateurs de l'interfeuille du phyllosilicate. Puis elles se stabilisent aux feuillets phylliteux chargés négativement ([37, 38]) par interactions ioniques.

Néanmoins, le nombre limité de molécules organiques cationiques restreint grandement le nombre d'hybrides pouvant ainsi être réalisés. Ces hybrides sont cependant d'un grand intérêt, car présentent des propriétés de conduction ioniques très anisotropes [23, 39].

Un autre type de synthèse post création d'hybrides de classe II, consiste à faire réagir des trialkoxysilanes ($\text{RSi}(\text{OR}')_3$) sur les sites SiOH à la surface des feuillets, et conséquemment de lier de façon covalente des groupements alkyls aux feuillets.

Néanmoins, si cette stratégie donne de bons résultats dans les silicates lamellaires riches en sites SiOH comme dans les magaadites [40-41], ou la kenyaite [42], elle reste marginale dans le cas des phyllosilicates [43] puisque les sites SiOH sont des défauts structuraux dans les couches tétraédriques de silicium, et sont donc peu nombreux.

3.2.2-Synthèses ab initio d'hybrides de classe II

Comme on l'a vu précédemment, cette stratégie de synthèse consiste à réaliser l'hybride directement, sans partir de feuillets phylliteux déjà formés. La difficulté d'une telle méthode réside donc dans la réalisation du phyllosilicate lui même, puisque qu'elle se fait dans la nature à fortes températures et pressions qui ne sont pas favorables à la réalisation d'un matériau hybride [38,12].

Toutefois, on peut synthétiser des argiles autrement qu'en reproduisant en laboratoire les conditions rencontrées dans la nature. En effet, il est possible d'y parvenir en utilisant des conditions plus douces, comme le montre le Tableau 2 [35, 36, 44-45].

D'une manière générale, l'ensemble des méthodes employées relèvent toutes de la même stratégie basée sur la chimie sol-gel [46], qui consiste à faire condenser un assemblage moléculaire homogène à partir d'une solution contenant les précurseurs de l'hybride.

Tableau I-2 : Conditions de synthèses ab initio d'hybrides de classe II.

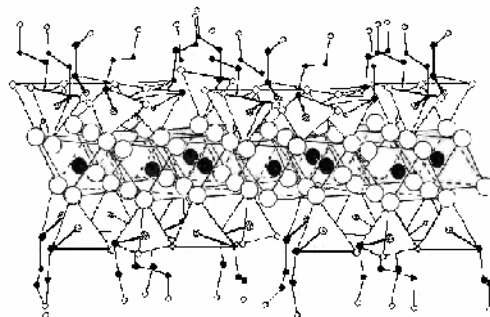
Méthode	références	Temperature	Maturati	condensation par:
sol-gel	[47-48]	Ambiante	24h	ajout NaOH
sol-gel en	[49, 50]	50°C	2-5 jours	ajout NaOH
Precipitation	[35, 36, 44]	Ambiante	2-5 jours	catalyse par LiF
Autoclave	[51-45]	T>150°C, P>1atm	1-5 jours	catalyse par NH ₄ F, ou LiF

Les précurseurs, sels hydratés pour la couche octaédrique du phyllosilicate, et organo-alcoxysilanes pour les couches tétraédriques ainsi que pour la phase organique, sont typiquement dissous dans une solution alcoolique. La solution de précurseurs étant homogène, la formation d'un matériau hybride est obtenue, soit par catalyse, soit par précipitation en augmentant le pH par ajout de soude. Les différences entre les méthodes résident dans leur maturation (ou non) en température, voire en autoclave (Tableau I-2).

En se condensant sur la couche octaédrique pour former une couche tétraédrique, l'organo-alcoxysilane (RSi(OR')₃) lie donc de façon covalente le groupement organique qu'il porte aux feuillets phylliteux.

Pour accommoder les contraintes stériques liées à la présence de radicaux organiques, ainsi que pour créer le moins de contraintes structurelles défavorables à l'organisation du matériau, les groupements organiques s'orientent en pointant vers l'interfeuille, comme le montre la Figure I-7. C'est comme s'il y avait "greffage" du radical organique à la surface du phyllosilicate.

Ces hybrides de classe II sont composés d'une alternance régulière de feuillets inorganiques et organiques. Ils sont donc, par synthèse, interstratifiés.

**Figure I-7**: Lamelle de phyllosilicate hybride[11].

En plus de permettre la réalisation de matériaux interstratifiés homogènes, cette méthode présente l'avantage de permettre le contrôle en amont de tous les paramètres de Synthèse: la nature et la teneur des précurseurs de la couche octaédrique, la nature et la teneur de l'organoalcooxysilane (précurseur des couches tétraédriques), ainsi que leur pureté.

4- Bilan sur les méthodes de synthèse

Nous pouvons maintenant établir un bilan comparatif entre les méthodes de synthèses de phyllosilicates hybrides venant d'être présentées.

Les stratégies de synthèse post creatione présentent l'avantage intrinsèque d'affranchir l'expérimentateur de la synthèse des feuilletts phylliteux. Elles sont de plus relativement simples à mettre en œuvre et permettent l'exploration d'un vaste domaine d'hybrides par l'emploi de molécules organiques de toute taille. Ces stratégies sont néanmoins plutôt adaptées à la réalisation d'hybrides de faible cohésion organique/inorganique (hybrides de classe I), qu'ils soient interstratifiés ou dispersés. Elles sont de plus limitées à la fois par la taille de la molécule organique utilisée, mais aussi par la capacité de gonflement du phyllosilicate voulant être hybridé.

Les stratégies de synthèse ab initio offrent la possibilité de contrôler précisément tous les paramètres de synthèse. Elles conduisent donc à la formation de matériaux hybrides d'une grande homogénéité et d'une grande pureté. Cependant, bien que permettant la création d'hybrides de classe I comme de classe II, cette méthode est plutôt adaptée à la réalisation d'hybrides de forte cohésion organique/inorganique (hybrides de classe II). Mais cette voie de

Synthèse ne permet la réalisation que d'hybrides interstratifiés (hybrides dans lesquels la taille des radicaux organiques utilisés semble en outre être un facteur de synthèse limitant).

Pour achever ce bilan, nous avons rassemblé dans le Tableau. I-3 les différentes stratégies de synthèses d'hybrides accessibles en fonction du mode de synthèse et du type d'hybride à réaliser:

Tableau I-3: Présentation des différentes stratégies de synthèse d'hybrides, en fonction du mode de synthèse et du type d'hybride à réaliser.

	hybrides de classe I	hybrides de classe II
Méthode post creation	- intercalation - substitution d'hôte - polymérisation in situ	- échange par des molécules organiques cationiques
Méthode abinitio	- précipitation	- sol-gel - sol-gel en température - précipitation

5- Applications des particules greffées par une couronne de polymère

La gamme des applications rapportées dans la littérature pour ce genre d'objets est aussi étendue qu'il existe d'objets. Une particule de silice recouverte d'une couronne de Polystyrène (PS) n'aura évidemment pas les mêmes applications qu'une particule ferromagnétique recouverte de la même couronne organique. De même une particule de silice recouverte de PS ne répondra pas aux mêmes attentes que la même particule de silice recouverte de poly(oxyde d'éthylène) (POE). Les applications dépendent de la nature et de la forme du cœur inorganique ainsi que de la nature de la couronne organique. Shenhar et Coll.[52] ont illustré dans une revue un certain nombre de ces applications comme rapportées dans la figure (I-8).

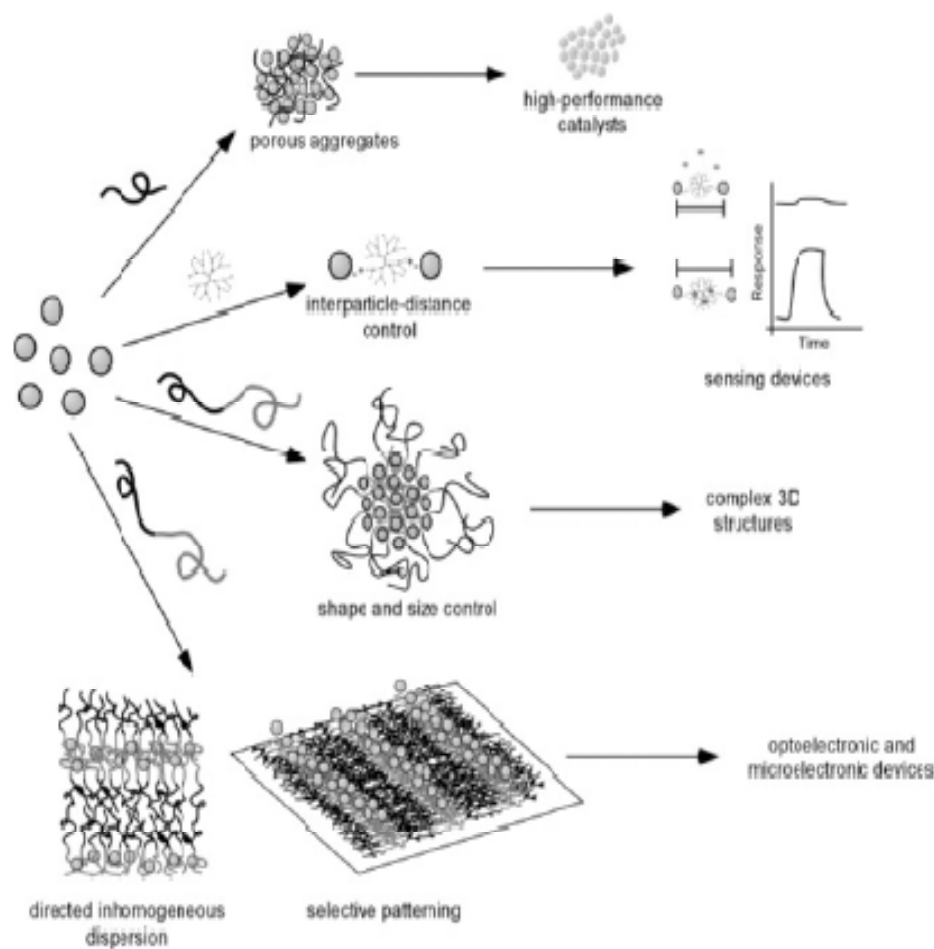


Figure I-8 : Quelques exemples d'assemblage de matériaux hybrides et leurs possibles applications (figure extraite de l'article de Shenhar)[10].

Quel que soit le type de greffage des chaînes de polymères (assemblage macromoléculaire ou covalent) les principales applications des matériaux hybrides sont les suivantes :

- Transfert de phase
- Capteurs
- Sonde pour IRM
- Matériaux à usage médical
- Vectorisation de médicaments
- Phase stationnaire pour chromatographie
- Système catalytique pour ATRP
- Renforcement de matrice polymère

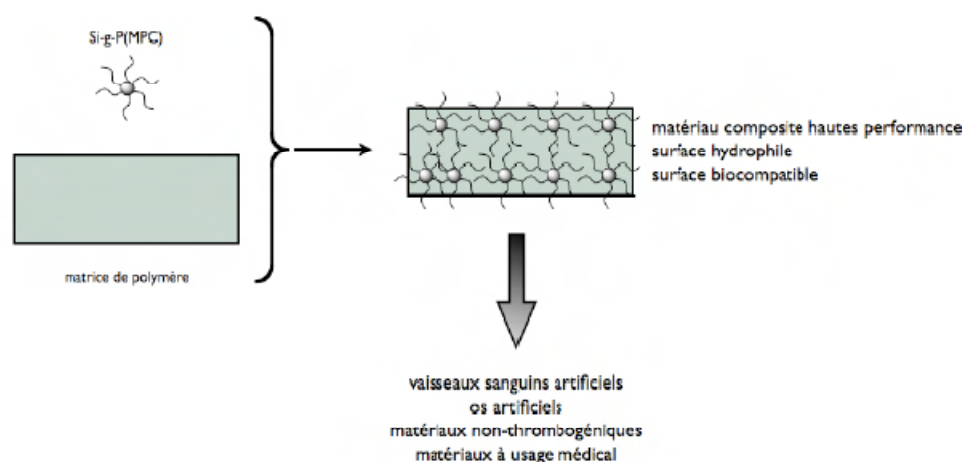


Figure I-9 : propriétés et applications de particules de silice greffées par poly (2-méthacryloyloxyéthyle phosphorylcholine)[10].

Ainsi, on retrouve l'utilisation de nanoparticules de silice greffées par du poly(méthacrylate de méthoxytri(éthylene glycol)) comme catalyseur de transfert de phase grâce à la LCST des chaînes de polymère (LCST à 48°C dans l'eau)[53]. Cette utilisation de polymères thermosensibles à la surface de nanoparticules se retrouve également dans le domaine des capteurs thermosensibles. Le domaine du biomédical est très demandeur de ces matériaux hybrides.

On retrouve par exemple des matériaux hybrides utilisés comme capteur chimique, pour la reconnaissance de molécules cibles. L'intérêt de greffer ici des chaînes de polymères est d'accroître la sensibilité de détection de traces de molécules cibles, pour ensuite les séparer simplement du milieu dans lequel elles se trouvent afin de les analyser. Cette application a été illustrée par Smith et Coll[54]. Dans un schéma repris dans la figure(I-9). Les particules utilisées dans ce système sont des particules ferromagnétiques, ce qui permet une extraction simplifiée des objets hybrides par aimantation des particules lors du lavage.

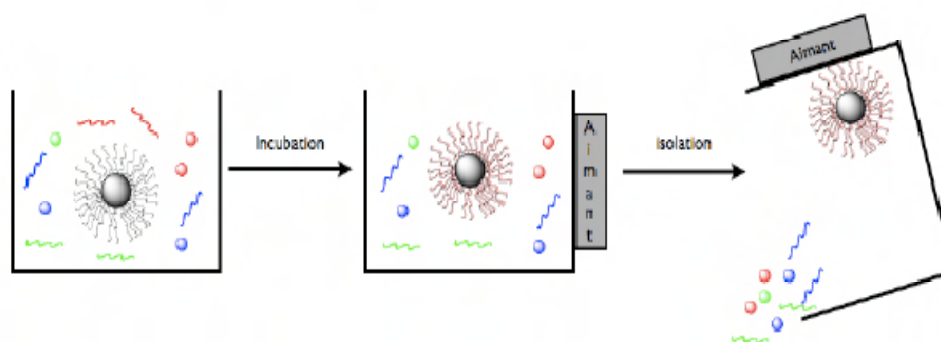


Figure I-10: Extraction de molécules cibles à l'aide de nanoparticules hybrides[10]

Les matériaux hybrides sphériques trouvent leur application également dans la synthèse de sphères creuses de polymères. Ces capsules sont utilisées dans le transport contrôlé de médicaments, ou de produits cosmétiques. Ces nanocapsules protègent la molécule du milieu jusqu'à l'endroit où celle-ci doit être délivrée. Généralement ces sphères creuses de polymères sont obtenues par la formation de micelles de copolymères à blocs [55], par polymérisation en émulsion[56] ou par des techniques dites de "layer-by-layer"[57]. L'utilisation de supports durs comme des nanoparticules de silice, couplée à des techniques de PRC permet l'obtention de capsules parfaitement sphériques et de taille contrôlée [58, 59]. Une fois la structure core/shell obtenue, et après réticulation de la couronne organique, le cœur de silice est détruit par ajout d'HF par exemple, afin d'obtenir une capsule creuse.

Les matériaux hybrides sont aussi étudiés pour la préparation de sonde pour IRM [60]. Ici le cœur du matériau est généralement un oxyde de fer, choisi pour ses propriétés magnétiques. L'immobilisation d'un ligand (TEDETA) à la surface de résines de Wang fonctionnalisées par Figure 10: Utilisation de nanoparticules greffées pour la synthèse de système catalytique d'ATRP des chaînes de PVDM a montré son intérêt dans la synthèse de PMMA. [61-62]. Les auteurs ont montré, que grâce à ce système il était alors facile de retirer en fin de polymérisation 96% du cuivre introduit en début de polymérisation.

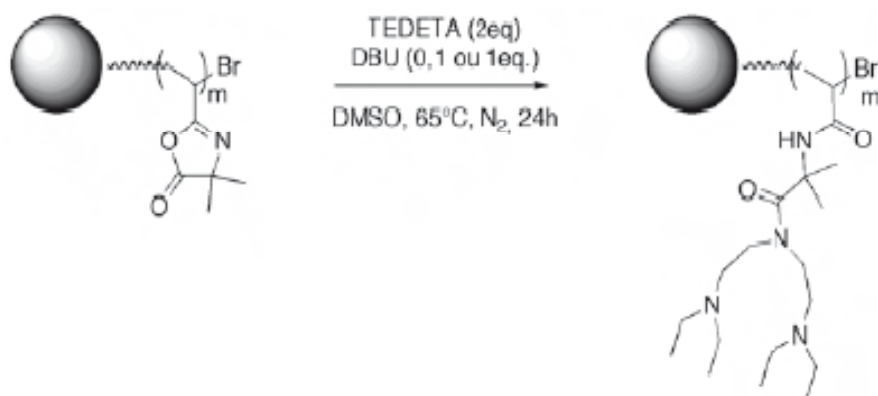


Figure I-11 : Utilisation de nanoparticules greffées pour la synthèse de système catalytique d'ATRP [10]

Chapitre II

Matériaux organiques-inorganiques

Chapitre II

Matériaux organiques et inorganiques

1-Matériaux organiques

1.1- Polymères conducteurs

1.1.1- Introduction

La science des polymères commença véritablement dans les années vingt à partir des travaux du chimiste allemand Hermann Staudinger qui prouva le concept de macromolécule, ainsi que du chimiste belge Leo Hendrick Baekeland, qui synthétise pour la première fois une macromolécule industrielle [63]. Depuis une multitude de polymères furent synthétisés et étudiés dans le but de répondre à des applications spécifiques. Actuellement, les matériaux polymères occupent une place importante dans la vie de tous les jours. En effet, les plastiques nous sont maintenant devenus indispensables. Que ce soit comme biens de consommation courants ou comme matériaux de hautes technologies, les polymères répondent aux besoins actuels dans des domaines variés. L'utilisation répandue des polymères est due à leur facilité de mise en œuvre, à leurs propriétés mécaniques variées, ainsi qu'à leur légèreté et leur malléabilité. De plus, ils sont souvent moins coûteux que les matériaux traditionnels tels que les matériaux et les céramiques.

Les polymères sont généralement reconnus comme étant de bons isolants. En effet, les polymères classiques tels que le polyéthylène et le polystyrène présentent des conductivités électroniques très faibles qui varient entre 10^{-9} et 10^{-18} S/Cm. Il va sans dire que cette propriété isolante des polymères a su être mise à profit pour l'enrobage de fils électroniques ou pour l'isolation de certains dispositifs électroniques. Bien qu'ils soient isolants, les polymères peuvent sous certaines conditions présenter des propriétés électroniques et optiques remarquables. Ces matériaux, comportant un système de doubles liaisons conjuguées, ont la capacité de transporter des charges électroniques : on les appelle les polymères conducteurs.

1.1.2- Les polymères conducteurs et leurs propriétés

L'étude des premiers polymères conducteurs débuta en 1977 avec les travaux de Heeger, MacDiarmid et Shirakawa[64]. En traitant le polyacétylène avec des vapeurs d'iode, ces chercheurs remarquèrent une hausse considérable de la conductivité électronique du matériau allant jusqu'à 10^5 S/Cm. Dès lors, toute une gamme de polymères conducteurs furent synthétisés. Parmi ceux-ci, on note les polyacétylènes [64-65], les poly(paraphénylènes)[66-67], les poly(phénylènevinylènes)[68], les polythiophènes [69-70], les polypyrroles[71-72] ainsi que les polyanilines[73-74] (figure1). Maintenant, ces polymères sont très étudiés, autant dans les laboratoires académiques qu'industriels, afin de mettre au point les matériaux les plus performants. Mentionnons que Heeger, MacDiarmid et Shirakawa ont reçu le prestigieux prix Nobel 2000 de chimie pour leurs travaux.

La principale caractéristique de ces « métaux synthétiques » est la présence d'un système π -conjugué sur leur chaîne principale. La présence de liaisons doubles et de liaisons simples alternées, en plus de nombreuses interactions inter-chaînes, induit une grande rigidité au sein de ces matériaux, rendant leur caractérisation difficile. En effet, la plupart des polymères conducteurs sont insolubles et infusibles. Cette difficulté, nuisible à la mise en œuvre des polymères conducteurs, fut résolue en partie par l'incorporation de substituant flexibles sur la chaîne principale des polymères, favorisant ainsi les interactions entre polymère et le solvant et en diminuant les interactions inter-chaînes [75-76]. De cette façon, les polymères conducteurs purent faire leur place dans le domaine de l'électro-optique. Plusieurs d'entre eux sont présentement utilisés dans des dispositifs particuliers tels que des batteries ultra-légères [77], des transistors organiques [78], des écrans électrochromes [79], des diodes électroluminescentes[80], des guides d'ondes[81], des revêtement antistatiques[82], etc.

Toutefois, un autre obstacle, beaucoup plus fondamental, est venu ralentir le développement des polymères conducteurs. Il s'agit du manque de la compréhension exacte du mécanisme de la conduction électrique dans les matériaux. Tel que mentionné plus haut, les polymères conducteurs présentent un système π -conjugué le long de leur chaîne principale. Cependant, il reste difficile de comprendre la relation entre la structure chimique des unités de répétition du polymère et ses propriétés électriques.

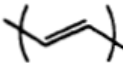
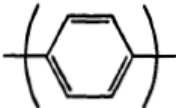
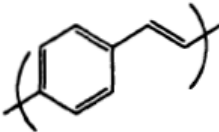
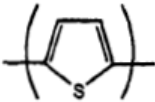
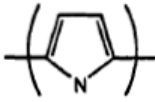
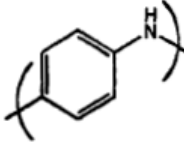
Polymère	Unité de répétition	Conductivité à l'état dopé (S/cm)
polyacétylène		10^2-10^5
poly(paraphénylène)		10^3
poly(phénylènevinylène)		10^2-10^4
polythiophène		10^1-10^3
polypyrrole		10^1-10^3
polyaniline		$1-10^2$

Figure II-1: Structure chimique de certains polymères conducteurs[83]

1.1.3- Les Mécanismes de conductivité électrique

Les propriétés électriques des matériaux sont déterminées par leur structure électronique. La théorie qui permet d'expliquer la structure électronique d'un matériau est la théorie des bandes [84-85] figure (2). A l'état solide, les électrons sont placés dans les orbitales moléculaires, qui forment un continuum d'énergie. L'orbitale moléculaire de plus haute énergie occupée par les électrons (HOMO) est appelée la bande de valence, tandis que l'orbitale moléculaire de plus basse énergie inoccupée (LUMO) est appelée la bande de conduction. La zone comprise entre la bande de valence et la bande de conduction est appelée la bande interdite (E_g). La théorie des bandes stipule que la conductivité électrique d'un solide dépend de la façon dont les bandes de valence et de conduction sont remplies par les électrons. Le facteur crucial, qui détermine le remplissage des bandes de valence et de conduction, est la largeur de la bande interdite. Dans le cas d'un isolant, la bande interdite est très large ($E_g > 3\text{eV}$) rendant impossible le passage des électrons de la bande de valence à la bande de conduction. Ainsi, la bande de valence reste complètement pleine et les électrons ne peuvent se mouvoir sous l'application d'un champ électrique. Dans un semi-conducteur, les électrons peuvent se déplacer lorsqu'on applique un champ puisque les bandes de valence et de conduction ne se pas complètement pleines ou complètement vides. En effet, la bande interdite est étroite ($0.5\text{eV} < E_g < 3.0\text{eV}$) et un certain nombre d'électrons sont promus dans la bande de conduction. Finalement, la conductivité électrique très élevée des métaux s'explique par l'absence de la bande interdite. Ainsi, les bandes de valence et de conduction ne forment qu'une seule bande, où les électrons peuvent circuler librement lors de l'application d'un champ électrique.

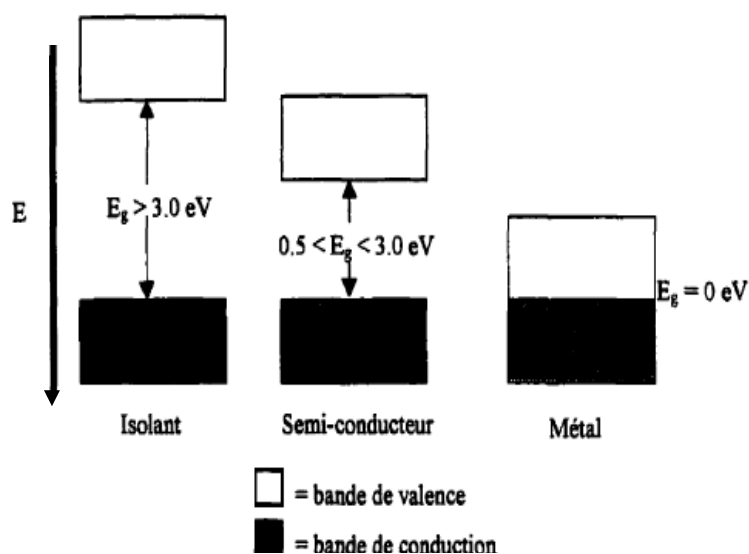


Figure II-2: Représentation des bandes de valence et de conduction pour un isolant, un semi-conducteur et un métal, ainsi que la bande interdite (E_g) pour chacun d'eux [83].

Bien que la théorie des bandes en partie le principe de la conductivité électrique des polymères conducteurs, elle n'en dévoile pas tous les aspects. Pour bien comprendre les phénomènes électroniques impliqués dans ces polymères organiques, il faut faire intervenir la notion de polarons et de bipolarons.

A l'état neutre, les polymères qui possèdent un système de liaison doubles conjuguées sont des isolants. Pour que ces matériaux deviennent de bons conducteurs électriques, ils doivent d'abord subir un changement de leur état d'oxydation. Le traitement que l'on fait subir à un matériau pour changer son état d'oxydation est communément appelé dopage. Il existe principalement deux types de dopage : le dopage de type « p », caractérisé comme étant une oxydation, et le dopage de type « n », caractérisé comme étant une réduction (figure II-3). Lors d'un dopage de type « p », il y a formation de un ou deux radicaux cations par unité tétramère, respectivement appelées polaron positif et bipolaron positif. Dans un dopage de type « n », il y a formation de un ou deux anions par unité tétramère, appelés respectivement polaron négatif et bipolaron négatif. La formation d'un polaron ou d'un bipolaron dépend du degré de dopage du matériau.

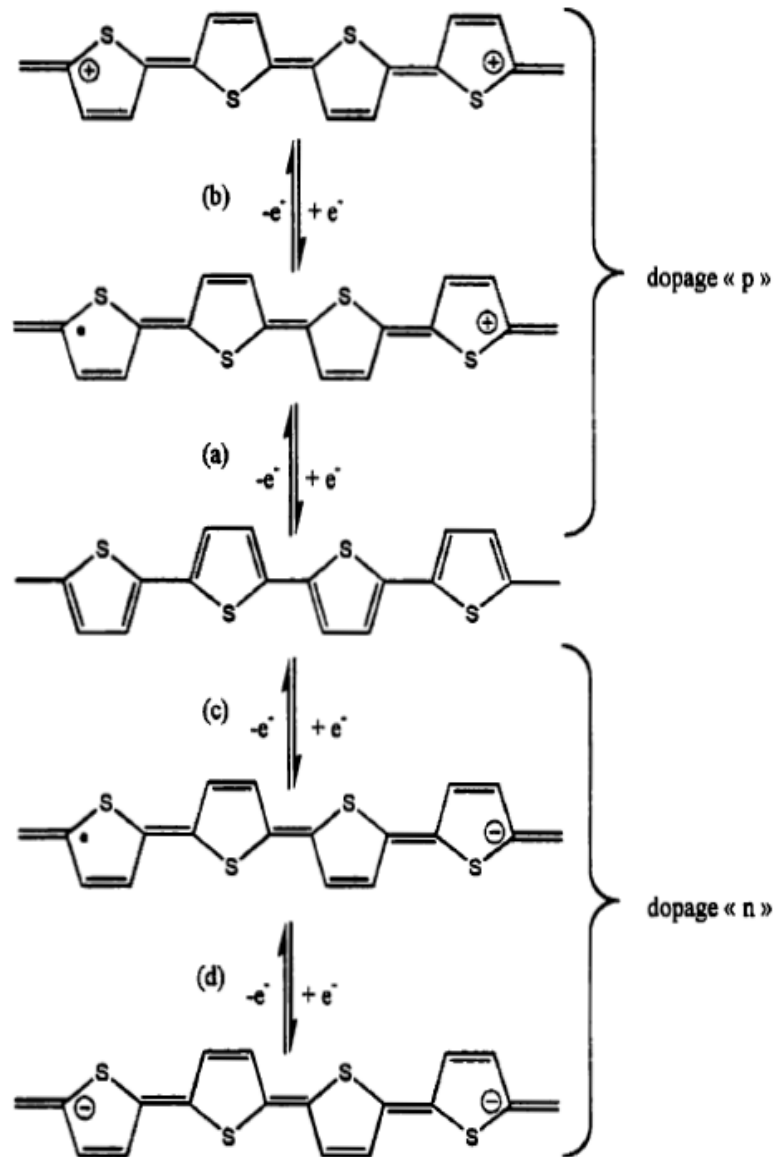


Figure II-3 : Formation (a) d'un polaron positif et (b) d'un bipolaron positif lors d'un dopage de type « p » et formation (c) d'un polaron négatif lors d'un dopage [83]

Ainsi, un faible degré de dopage entraîne la formation de polarons, tandis qu'un degré de dopage élevé entraîne la formation de bipolarons.

L'association des niveaux d'énergie intermédiaires avec les différentes espèces chargées créées lors du dopage est très complexe, mais tout de même possible. Lors d'une première oxydation, un électron est retiré de la bande de valence du polymère conjugué et un polaron positif est créé. Le niveau d'énergie associé à ce polaron positif, partiellement délocalisé le long de la chaîne polymère, est représenté par un orbital liant déstabilisé dont l'énergie est plus élevée que l'énergie de la bande de valence du matériau (Figure 3b). En d'autres mots, le niveau d'énergie de ce radical cation se situe dans la bande interdite. En effectuant une deuxième oxydation sur le polymère, il peut produire deux phénomènes différents, soit la formation d'un deuxième polaron sur une autre unité tétramère, soit la formation d'un bipolaron. Dans le second cas, un électron non-apparié se trouvant sur le plus haut niveau d'énergie est élevé, et ainsi, un bipolaron est formé. Il n'y a aucun électron sur les deux niveaux d'énergie situés entre la bande de valence et la bande de conduction. Le bipolaron positif est constitué de deux trous électroniques dans la bande de valence (Figure II-3c). Tel que mentionné plus tôt, les trous électroniques dans la bande de valence vont permettre la conduction électronique au sein du matériau. En effectuant un dopage de type « n », le polymère se trouve réduit. Lors d'une première réduction, il y a formation d'un polaron négatif. Les électrons associés à cet état excité sont situés dans la bande interdite sur deux niveaux d'énergie distincts (figure II-3b). Si on effectue une seconde réduction sur le polymère, les deux niveaux d'énergie situés dans la bande interdite sont remplis avec les électrons engendrés par la forte réduction. Dans les deux cas, ces électrons ont une énergie telle qu'ils pourront atteindre la bande de conduction et permettre des conductivités électroniques élevées.

Le mécanisme de la conduction électronique au sein des polymères conducteurs peut finalement se résumer par la formation des polarons et des bipolarons lors du dopage. Ces espèces chargées ont la capacité de se mouvoir le long de la chaîne polymère par un réarrangement des liaisons doubles et simples au sein du système conjugué. Ainsi, les électrons peuvent être transportés tout au long des chaînes polymères et entre celles-ci.

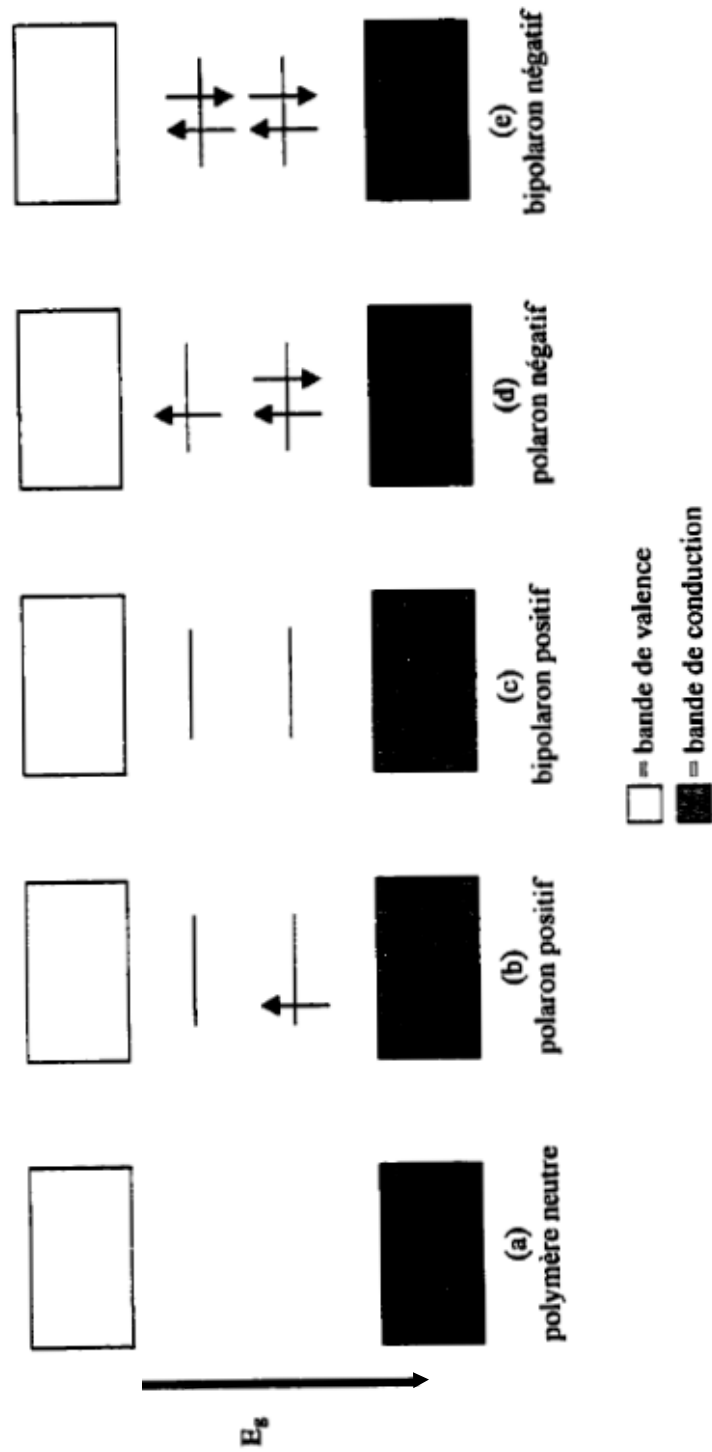


Figure II-4 Niveaux d'énergie associés (a) au polymère neutre, (b) au polaron positif, (c) au bipolaron positif, (d) au polaron négatif et (e) au bipolaron négatif

1.1.4- Désordre

Un troisième concept important pour la physique des polymères conducteurs, après avoir cité du dopage et de structure conjuguée, est la notion de désordre. Le désordre a pour effet d'induire une localisation des états électroniques qui particulièrement drastique à une dimension, puisqu'elle survient quelle que soit l'intensité du potentiel de désordre.

Les causes de désordre sont multiples et se manifestent à différentes échelles. On parlera de désordre homogène lorsque l'on se place à l'échelle moléculaire et désordre hétérogène pour les échelles microscopiques et macroscopiques.

Les causes de désordre homogène sont de deux types ; le désordre chimique (défauts de polymérisation, défauts de conjugaison, bouts de chaîne) et le désordre de conformation (rotation des cycles autour des liaisons intercycles).

Le désordre hétérogène fait, quant à lui, intervenir la notion de grains conducteurs ou d'îlots métalliques. On décrit le système par une alternance de zones fortement conductrices (parce que bien dopées et/ou bien ordonnées) et de zones isolantes (parce que peu dopées et/ou amorphes). Une même macromolécule peut sembler appartenir partiellement à chacune de ces régions.

L'organisation du matériau, donc la quantité et le type de défauts rencontrés est déterminante quant à la conduction. Le mode de synthèse chimique et la mise en forme interviennent de façon critique dans l'existence d'un ordre partiel au sein des PCEI. En générale, pour des PCEI « classique », la conductivité croît quand la température augmente, reflétant la conduction par sauts caractéristique des matériaux désordonnés à l'état localisé. A l'inverse, certains modes de préparation conduisant à une structure plus ordonnée du matériau permettent d'obtenir des polymères qui présentent certaines caractéristiques de l'état métallique [77].

1.1.5- Généralités sur la polyaniline

Le polyaniline est un polymère constitué d'unités amine et imine qui est surtout étudié et utilisé pour ses qualités de conducteur électronique. Ce polymère peut être préparé selon deux méthodes, l'une chimique [86-87] et l'autre électrochimique [88]. Chacune consiste à oxyder l'aniline en milieu acide. Bien que la méthode électrochimique s'avère utile pour obtenir le polymère sous forme de films, on utilise généralement un oxydant chimique pour produire facilement de grandes quantités de polymère sous forme de poudre. Dans chacun des cas, le produit final est le résultat d'un couplage préférentiel tête-queue entre les molécules oxydées d'aniline [89].

C'est en 1862 que Letheby synthétisa pour la première fois le polyaniline par oxydation électrochimique de l'aniline dans une solution aqueuse acidifiée, ce qui donna lieu à la formation d'une poudre verte très foncée [90]. Evidemment, le produit synthétisé à cette époque ne fut pas reconnu comme une macromolécule mais on utilisa alors le polyaniline comme colorant. Green et Woodhead prouvèrent, dès 1910, les différents degrés d'oxydation du polyaniline alors considéré comme un octamère [91]. Le groupe de surveillance montra en 1968 les propriétés « rédox » du polyaniline et l'influence de l'eau sur sa conductivité [92]. La découverte des polymères conducteurs en 1977 créa un grand engouement au sein de la communauté scientifique pour la polyaniline de sorte qu'en 1989, Bridgestone-Seiko commercialisa pour la première fois une pile rechargeable ultra mince fabriquée avec une cathode de polyaniline [93]. En 1992, Cao et Coll trouvèrent que le contre-ion de l'acide utilisé pour doper le polyaniline permet d'obtenir un polymère électro-conducteur et soluble dans plusieurs solvants organiques ce qui permit d'alimenter la recherche sur le polyaniline jusqu'à nos jours [94]. À l'aube du XXI^e siècle, il y a toujours un intérêt marqué pour le polyaniline et les 7500 publications en 1999 sur ce polymère en témoignent. Parmi les polymères conducteurs connus, le polyaniline demeure le polymère le plus intéressant en raison de son faible coût de production, de son comportement électrochimique particulier et de sa bonne stabilité chimique et thermique.

1.5.1- La polyaniline

A l'état neutre, le polyaniline se distingue des autres polymères conducteurs puisqu'il peut exister sous trois formes distinctes dépendamment de son degré d'oxydation (figure II-5). Les différents états d'oxydation du polyaniline se directement reliés à la présence des atomes d'azote sur la chaîne principale ; ils jouent aussi un rôle fondamental dans le processus de dopage, et sont ainsi responsables des différentes propriétés physico-chimiques associées au polyaniline. Le polyaniline leucoéméraldine est la forme complètement réduite du polyaniline et ce dernier est alors uniquement constitué d'unités benzénoïde. Lorsque le polyaniline est partiellement oxydé (50% oxydé, 50% réduit), nous sommes en présence d'un polymère possédant autant d'unités benzénoïde que d'unité quinoïd. Dans ce cas, on nomme le polyaniline émerldine sel et base. Enfin, la polyaniline pernigraniline est le polymère complètement oxydé, possédant uniquement des unités quinoïd sur toute la chaîne polymères.

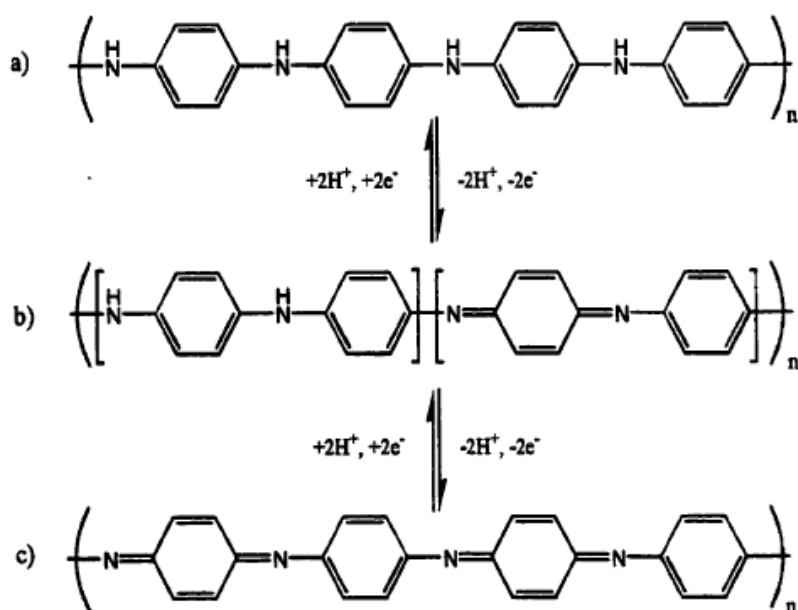


Figure II-5 : Les différentes formes du polyaniline à l'état neutre (a) leucoéméraldine, (b) émerldine base et (c) pernigraniline[83]

Bien que chacune de ces trois formes non conductrices du polyaniline soient bien connues dans la littérature [95-96], c'est le polyaniline émerldine base (PANI-EB) qui suscite le plus grand intérêt. En effet, c'est à partir du PANI-EB qu'il est possible de doper le polymère et d'obtenir un polymère électro- conducteur. Le dopage du polyaniline est très particulier. Généralement, le dopage des polymères conducteurs s'effectue par oxydation ou une réduction du polymère, impliquant un changement du nombre d'électrons, tel que montré précédemment. Or, le dopage du polyaniline est un dopage de type acide selon lequel le nombre d'électrons demeure le même. Donc, lorsqu'on traite le PANI-EB avec un acide capable de protoner les sites imine du polymère, il y a formation de charges partielles (figure II-6). Le bipolaron positif alors créé engendre une réorganisation électronique au sein du matériau et ainsi permet la délocalisation des électrons tout au long de la chaîne polymère. La présence des polarons positifs, suite au réarrangement des électrons, assure la complèxation ionique entre le polymère chargé positivement et le contre-ion de l'acide chargé négativement. Une fois dopé, la polyaniline est appelé émerldine sel (PANI-ES).

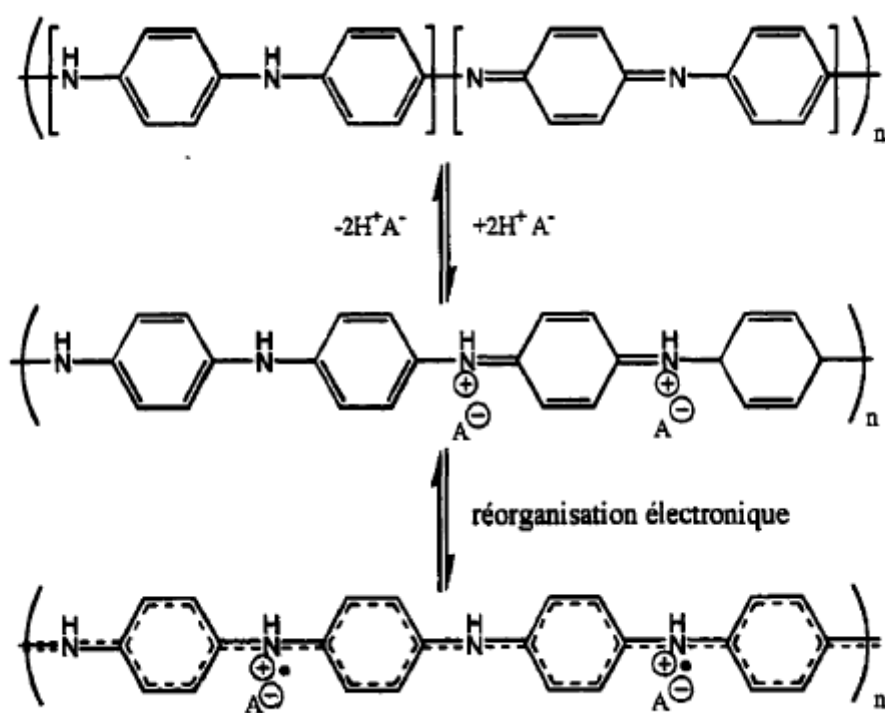


Figure II-6 : dopages de type acide du PANI-EB[83]

Lors du dopage des polymères conducteurs, il y a altération de leurs propriétés électriques et optiques. En effet, le passage de la forme isolante à la forme conductrice est accompagné par le changement de la couleur du polymère, qui peut facilement être caractérisée par spectroscopie UV/visible. Dans le cas de la polyaniline, la forme isolante émerldine base (10^{-10} S/ Cm) se présente comme une poudre de couleur bleu foncé, tandis que la forme conductrice émeraldine sel est vert forêt et peut conduire l'électricité jusqu'à des valeurs de 100S/Cm. Le spectre UV/visible de chacune de ces formes est très différent [97-98]. Tandis que le spectre de la forme émerldine base présente des maxima d'absorption à 330 et 635nm, celui de la forme émeraldine sel présente trois maxima distincts à 325, 410 et 635nm. D'ailleurs, l'apparition de la bande à 830 nm lors du dopage est une méthode qualitative qui permet de confirmer la forme conductrice de la polyaniline.

Tel que décrit précédemment, la conductivité électrique dans les polymères conducteurs est un processus de diffusion des charges entre les sites libres et les sites occupés sur le polymère.

Dans le cas du polyaniline, la conductivité électrique est fonction de deux facteurs étroitement liés l'un par rapport à l'autre : le degré d'oxydation et le degré de protonation du polymère. Pour obtenir un maximum de conductivité électrique, le polyaniline doit d'abord être oxydé à 50%, de sorte qu'il contienne un nombre égal d'unité quinoïde et benzénoïde. Ce principe est bien connu dans le milieu des polymères conducteurs [99]. Si le polymère est trop oxydé, la densité de charges est trop forte, ce qui empêche les électrons de se mouvoir jusqu'aux sites libres trop peu nombreux. Dans le cas contraire, où le polymère est trop faiblement oxydé, il y a peu de porteur de charge et le système ne peut être parfaitement délocalisé. Dans chacun de ces deux cas, une diminution de la conductivité en résulte. Le degré de protonation joue aussi un rôle important dans le processus de la conductivité électrique du polyaniline puisqu'il détermine la quantité de charges formées. En effet, il faut protoner chacun des sites imine, qui fonctionnalisent les unités quinoïde du polyaniline pour obtenir un maximum de conduction. Ce sont les groupements imine qui sont préférentiellement protonés lors du dopage, puisque leur basicité est plus forte que celle des groupements amine. Donc, le degré d'oxydation du polyaniline, qui se doit d'être de 50%, détermine le nombre de groupements imine sur le polymère. Si chacun des groupements imine est ensuite protoné, toutes les caractéristiques nécessaires sont réunies pour l'obtention d'une conductivité électrique maximale.

Evidemment, il existe d'autres facteurs qui peuvent influencer la conductivité électrique, dont le type d'acide utilisé, le taux de cristallinité, ainsi que le pourcentage d'humidité présent dans le polymère. Le dopage de type acide est inhérent aux polymères possédant propriétés acido-basiques. C'est la présence des atomes d'azote sur la chaîne du polyaniline permet ce type de propriété. Cette particularité de pouvoir conduire les électrons par un simple traitement acide est un avantage marqué du polyaniline par rapport aux autres polymères conducteurs. De cette façon, on peut passer d'un polyaniline isolant à une polyaniline conductrice, et revenir à un polyaniline isolant par un simple processus acido-basique réversible et contrôlé. D'ailleurs, cette propriété fut étudiée à plusieurs reprises dans littérature [100-101] et mise à profit pour la mise au point de méthodes d'analyse intéressantes [102-103] basées sur le changement de couleur du polymère.

Tel que décrit plus haut, le polyaniline peut exister sous trois états d'oxydation différents. Que ce soit chimiquement ou électrochimiquement, il est possible d'obtenir aisément le polyaniline sous la forme complètement réduite (leucoéméraldine), mi-oxydée (éméraldine base ou sel) et complètement oxydée (pernigraniline) (figure II-7). Bien que le polyaniline leucoéméraldine et la polyaniline pernigraniline soient des polymères très stable autant chimiques que thermiquement [104], il est possible de stabiliser chacune de ces formes par l'application d'un potentiel électrique convenable. Donc, le passage entre les différentes formes du polyaniline est possible en faisant varier le potentiel appliqué au système. Ainsi, s'il est placé en milieu acide, le polyaniline présente deux processus redox réversibles. Le premier correspond à la transition leucoéméraldine – éméraldine sel, tandis que le deuxième est le résultat de la transition éméraldine sel – pernigraniline. Chacune de ces réactions d'oxydo-réduction est accompagnée par un changement des propriétés optiques du polymère, puisque le polyaniline est électrochrome –changement de couleur sous l'application d'un potentiel électronique variable. La forme complètement réduite du polyaniline est de couleur bleu et présente un seul maximum d'absorption en spectroscopie UV/ visible à 345nm. D'autre part, la forme protonée mi-oxydée est de couleur vert et le spectre UV/ visible présente trois maxima d'absorption respectivement placés à 325, 410 et 830 nm. Finalement, la forme complètement oxydée a une apparence jaunâtre et possède trois maxima d'absorption en spectroscopie UV/ visible à 280, 327 et 530 nm [105]. Le comportement électrochrome du polyaniline est unique parmi les polymères conducteurs puisqu'il se manifeste par le passage de trois couleurs distinctes, soit le bleu, le vert et le jaune. Ce comportement particulier du polyaniline [82]. A conduit à la mise au point des fenêtres électrochromes [106-107].

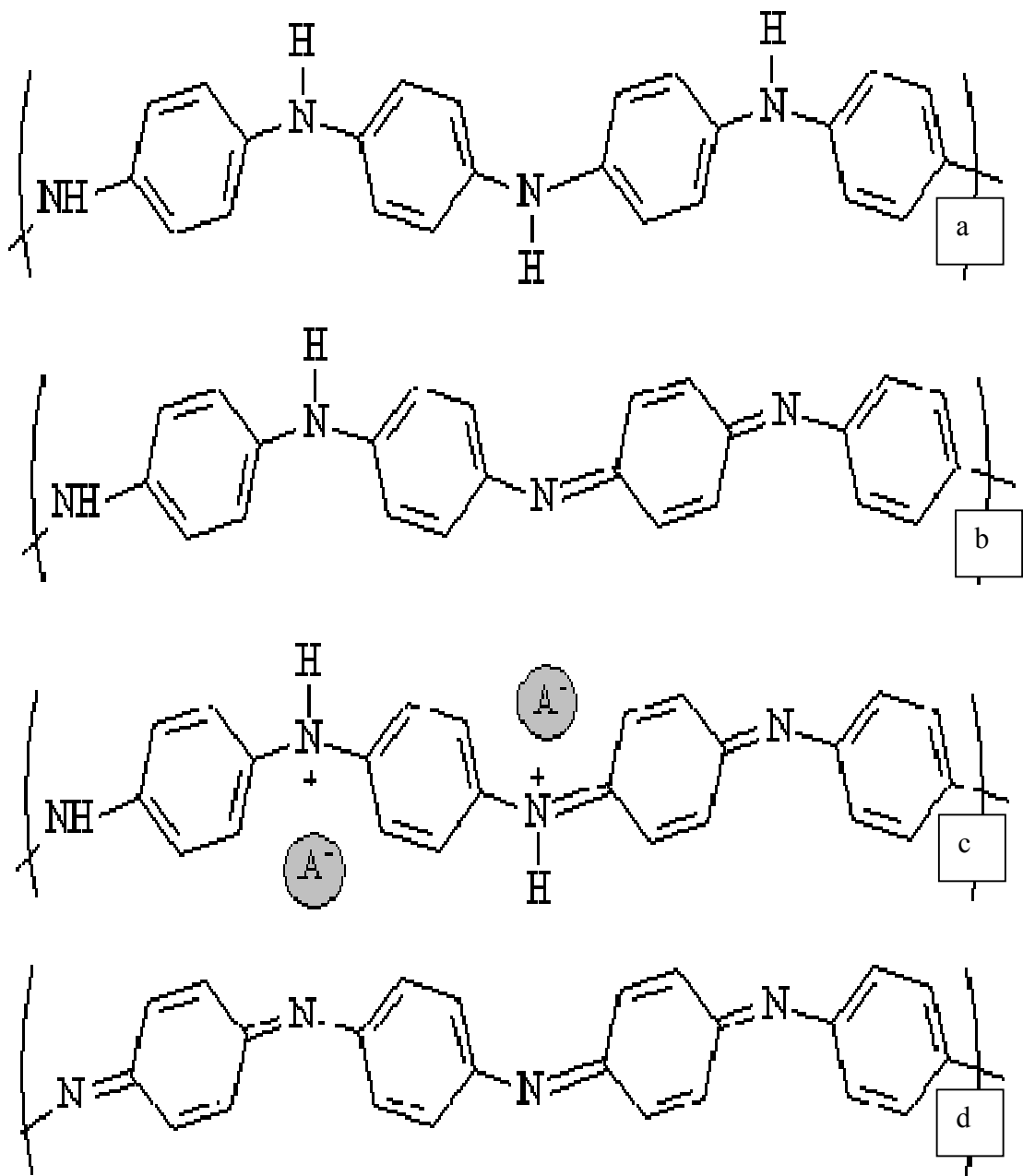


Figure II-7 : Représente différents types de polyaniline

1.5.2- Les propriétés physico-chimiques du polyaniline

Que se soit l'état neutre ou conducteur, le polyaniline est un polymère simple et peu coûteux à produire. Pour son utilisation industrielle, le polyaniline doit posséder une excellente stabilité à l'air et doit être facile à mettre en œuvre. La stabilité chimique et thermique du PANI-EB et PANI-ES furent démontrées à maintes reprises dans littérature [108-109], mais la mise en œuvre de ce polymère demeure difficile en raison de problèmes d'instabilité et d'insolubilité. Comme plus part des autres polymères conducteurs, le polyaniline possède un système π -conjugué aromatique qui rend sa structure très rigide. De plus, la présence de fortes interactions inter-chaînes accentue la rigidité du système, de sorte que le polyaniline est insoluble dans la plus part des solvants organiques. Il existe seulement quelques solvants capables de solubiliser le polymère, et ce dans de très faibles proportions. Parmi ceux-ci, on note le méthylpyrrolidinone [110], certains solvants aminés [111], ainsi que l'acide sulfurique concentré [112]. Dans les deux premiers cas, le polymère ne peut être dissout que sous la forme émerldine base puisqu'il y a déprotonation. Du polyaniline émerldine sel dans ces solvants plutôt basiques. La solubilité du PANI-EB dans le N-méthylpyrrolidinone permet de produire le polymère sous forme de film et de fibre [113], qu'on a pu doper une fois le solvant évaporé. Cependant, on nota la formation d'agrégats gélatineux lorsque les concentrations excèdent 4 à 6% de polyaniline dans ce solvant [114-115]. Il n'y a que dans l'acide sulfurique concentré qu'il est possible d'obtenir la polyaniline dissoute sous la forme émerldine sel. Il demeure très difficile de dissoudre la polyaniline protonée dans un autre solvant. Une des raisons associée à ce phénomène est taux de cristallinité très élevé du polymère lorsqu'il est dopé. Des études en diffraction des Rayon X confirmèrent un pourcentage de cristallinité très élevé de 50% pour le PANI-ES, comparativement à un taux quasiment nul pur le PANI-EB. Or, il est bien connu qu'il est plus difficile de dissoudre les structures cristallines que les structures amorphes les polymères.

Tel que mentionné plus haut, la polyaniline est un matériau ayant un caractère très rigide de sorte qu'il impossible de le fondre. En effet, la température de fusion du polymère est plus élevée que sa température de dégradation. De plus, il semble que la température de transition vitreuse soit elle aussi très élevée. Plusieurs travaux furent réalisés afin de caractériser cette transition, mais les résultats publiés sont peu convaincants et même contradictoires dans certains cas.

Il y a même quelques chercheurs qui affirment que cette transition au-delà de la température de dégradation du polymère [116]. Les seuls résultats valables furent obtenus à l'aide de l'analyse mécanique dynamique, qui montra la présence d'une transition de type α , associée à la transition vitreuse, qui varie en fonction du pourcentage de N-méthylpyrrolidinone résiduel dans les films de polyaniline [117-118]. De toute évidence, il semble que la température de transition vitreuse soit difficile à caractériser de sorte qu'on ne peut espérer observer un ramollissement du polymère.

Afin de résoudre les problèmes d'insolubilité et d'infusibilité reliés à la forte rigidité du polyaniline, on synthétisera plusieurs dérivés du polymère portant des substituants flexibles sur la chaîne principale. L'incorporation de groupement, tel que les groupements $-CH_3$, $-OCH_3$ et $-SO_3H$ en position 2 et 3 des cycles aromatiques, ainsi que sur les atomes d'azote du polymère, permet de dissoudre le polyaniline dans plusieurs solvants organiques et même dans l'eau [119-120]. Cette nouvelle stratégie entraîna la caractérisation de nouveaux matériaux, si bien qu'on identifia la température de transition vitreuse et la température de fusion pour plusieurs d'entre eux. De plus, la diffraction des Rayon X et la spectroscopie RMN vinrent aider à élucider les différentes structures des composés alors formés. On nota que présence de ces substituants flexibles entraîne la formation de structures lamellaires et de domaines cristallins liquides, ainsi que des comportements thermochromes [121]. Cependant, on nota rapidement une diminution importante de la conductivité électrique qui vint diminuer l'intérêt de modifier la structure de base du polyaniline [122-123].

1.6- Applications des polymères conducteurs

1-6.1- Les batteries

Bridgestone/Seiko ont utilisé, pour une des premières applications industrielles des polymères conducteurs, la polyaniline dopée comme constituant de batteries [124]. La polyaniline partiellement dopée était utilisée pour la réalisation de l'anode, la cathode est généralement réalisée en lithium ou un alliage lithium/aluminium. Au cours de l'utilisation (décharge), l'anode en polymère se dédope et relâche des anions dans l'électrolyte. A l'inverse des atomes de lithium sont oxydés sous forme de cations à la cathode, libérés dans l'électrolyte. Dans le même temps, ces processus entraînent le passage dans la charge (circuit externe) d'électrons de la cathode vers l'anode, créant ainsi un courant électrique.

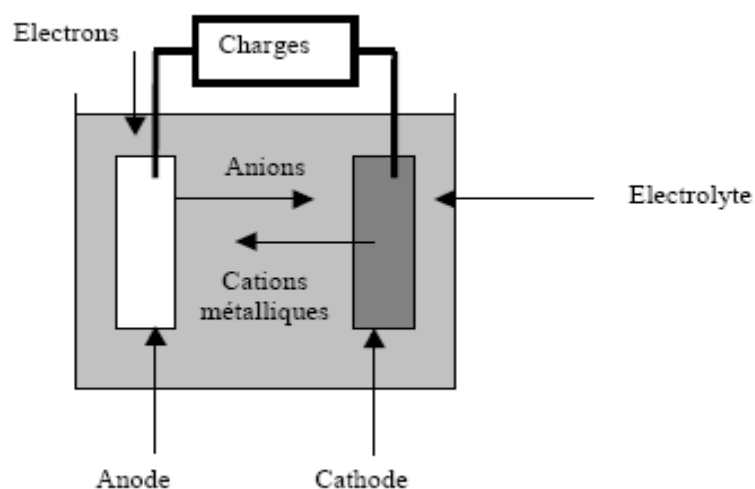


Figure II-8 : Schéma de principe d'une batterie au cours de la décharge [125]

Cette commercialisation fut stoppée en raison de la capacité de stockage trop faible par rapport aux systèmes inorganiques.

1.6.2- Le blindage électromagnétique

Les caractéristiques de certains polymères conducteurs, alliant une bonne conductivité (supérieure à 500 S/cm) et un constant diélectrique « faible » (inférieure à celle des métaux) permettent de les utiliser pour absorber les radiations électromagnétiques [126]. Une étude de Joo et al.[127], a mis en évidence l'efficacité de la PANI dopée dans une utilisation comme blindage électromagnétique.

1.6.3- Les condensateurs

Une autre application où les polymères conducteurs sont de plus en plus utilisés concerne les condensateurs métal- oxyde [128-129] (Tantale, aluminium). L'oxyde du métal constitue le diélectrique, le métal est une électrode et l'autre électrode étant traditionnellement réalisée en dioxyde de Manganèse (MnO₂). Dorénavant, le polymère conducteur remplace le dioxyde de manganèse car il possède une meilleure conductivité, assure de meilleurs contacts avec le diélectrique, ce qui permet d'obtenir une capacité quasi constante dans des gammes de fréquences plus élevées. De plus, la mise en œuvre par dépôt est facilement réalisable.

1.1.7- Synthèse de la polyaniline

Tous ces polymères sont préparés en général en solution, par l'action d'un réactif oxydant ou réducteur sur le motif monomère. Le polymère formé pourra être soluble dans le milieu de synthèse, ou apparaîtra sous forme d'un précipité. Dans le cas de polyaniline, il s'agit d'une polymérisation oxydative, en milieu aqueux, donnant un précipité.

La particularité de cette polyaniline, par rapport aux polymères les plus souvent étudiés (polyamide, polyesters,...), est tout a fait remarquable : c'est un polymère conducteur de l'électricité. De ce fait, il peut aussi s'obtenir par une autre avoie de synthèse : la voie électrochimique [64].

1.1.8- Polymérisation oxydative radicalaire de l'aniline

Il s'agit d'une réaction en milieu homogène, à savoir que le monomère, l'oxydant et le solvant de ces deux premiers réactifs constitue une seule et même phase.

La méthode la plus utilisée est l'oxydation du monomère aniline par le persulfate d'ammonium, en milieu aqueux acide H_2SO_4 , pour un pH de 1 à 3.

A priori, cette polymérisation oxydative requiert 2 électrons par molécule d'aniline. Le rapport oxydant/monomère devrait donc être 1:1. Mais une quantité inférieure d'oxydant sera souvent utilisée, pour éviter la dégradation oxydative du polymère formé (une suroxydation, en quelque sorte).

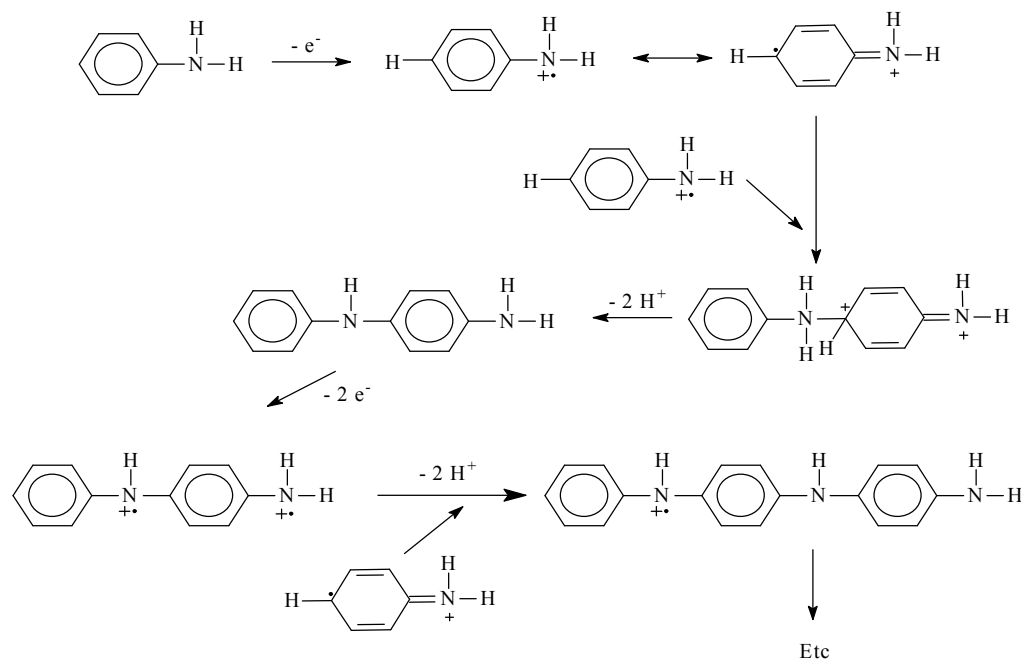


Figure II-9 : Représente le schéma de la polymérisation

1.1.9- Synthèse de différents types de polyaniline

1.1.9.1- Synthèse de la polyaniline émerldine sel

La polyaniline émerldine sel (PANI-ES) a été synthétisée par oxydation de l'aniline avec le persulfate d'ammonium dans une solution diluée d'acide chlorhydrique [130].

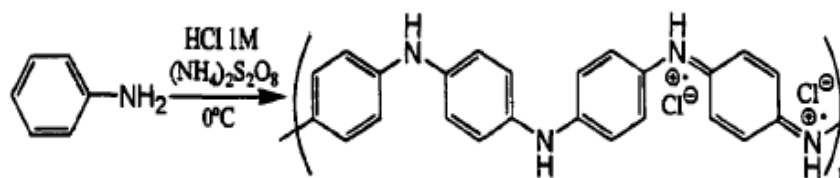


Figure II-10: Synthèse de PANI-ES

L'aniline (Aldrich) fraîchement bidistillé a été dissout de 5ml dans une solution de 62.5ml d'acide chlorhydrique, en a déjà été préparée (1M) puis refroidie dans un bain de glace à une température 4 C°. Deuxième solution contenant 11.4g de persulfate d'ammonium dans 62.5ml de HCl avec de concentration 1M a été ajouté goutte à goutte pendant 60min en gardant le mélange réactionnel sous agitation constante à une température 4 C°. Après l'addition de toute la solution de persulfate d'ammonium, le mélange de la réaction a été remué pour des 3 heures plus encore. Le PANI-HCl précipité a été rassemblé par l'intermédiaire de la filtration d'aspiration avec 1,0 M HCl suivis de trois 100 parties aliquotes de mL des 50%(v/v) mélanges de méthanol / eau pour enlever toutes les impuretés oligomères

1.9.2- Préparation de la polyaniline émerldine base

La polyaniline émerldine base (PANI-EB) a été obtenu le PANI-ES solution ammoniacale diluée.

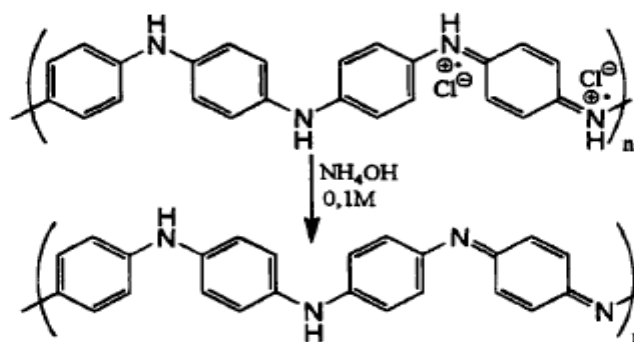


Figure II-11 : Synthèse de PANI-EB

La forme déprotonée du polyaniline a été obtenue en traitant le PANI-ES en suspension dans une solution 0.1M d'hydroxyde d'ammonium pendant 5h. Le PANI-EB de couleur bleu foncé en suspension a été récupéré par filtration et lavé avec l'eau distillée. Afin d'éliminer les oligomères formés pendant la polymérisation, le PANI-EB a été lavé avec du méthanol dans un Soxhlet pendant 24h. Le produit pur a été séché dans un four à vide à 60C° pendant 5 jours.

1.8.3- Préparation de Leucoemeraldine base

La poudre basse de Leucoemeraldine a été synthétisée en plaçant 0.5g de poudre de d'emeraldine base en mortier de verre et ajoutant 2,5 ml de phénylhydrazine, rectifiant alors le mélange avec un pilon de verre pour 5min. la boue a été alors remuée pour 1h avant de séparer par filtration le produit de leucoemeraldine, qui a été lavé avec de l'éthanol et séché par aspiration. Films de leucoemeraldine la base ont été préparées en permettant à des films de sel d'émerldine de se tenir dans 0,1 M aqueux M N₂H₄ pour 1h. Des films ont été normalement employés juste après le déplacement de la N₂H₄ solution, comme ils oxydent de nouveau rapidement en air.

1-8.4- La préparation de Pergraniline base

Des films de la base de perigraniline ont été préparés en plaçant des films d'emeraldine sel dans un soluté contenant 0,05 M (NH₄)₂SO₈ et 0,1 NaOH pour 1h. Des films ont été normalement employés juste après le déplacement de la solution de persulfate d'ammonium.

II-1-8.5- Préparation de Pernigraniline sel

Des films du sel de pernigraniline ont été préparés en plaçant des films d'émeraldine sel dans une solution contenant 0,05 M de (NH₄)₂SO₈ et 0.1HCl et les laisser pour 1h. Des films ont été normalement employés juste après le déplacement de la solution de persulfate d'ammonium.

2- Les matériaux inorganiques

En premier lieu, il convient de présenter les deux familles de composés utilisées dans ces travaux pour former de nouvelles phases. Nous nous sommes intéressés aux dichalcogénures des métaux de transition parce qu'ils représentent l'une des familles les plus riches au sein de l'ensemble des composés de basse dimensionnalité. Ces composés lamellaires sont apparus au fil des temps comme des matériaux-modèles à cause de leurs propriétés physiques et chimiques étonnantes. La supraconductivité, quant à elle, apparaît dans de nombreux métaux et alliages, et dans les composés intermétalliques de type A15 dont la phase Nb₃Sn est industriellement très utilisée. Ce sont ces importantes familles que nous présenterons ici.

2.1- Les dichalcogénures de métaux de transition du groupe VB

Les dichalcogénures des métaux de transition [131] ont pour formule MX₂ où M est un métal de transition du groupe IVB, VB ou VIB et X un chalcogène (S, Se ou Te). Dans ce travail, nous nous intéressons principalement aux diséléniures métalliques du groupe VB (Nb) [132]. Leur structure lamellaire résulte d'un empilement de feuillets bidimensionnels infinis comportant trois couches atomiques. Dans les feuillets, les forces de liaison sont covalentes, tandis qu'entre eux, existe une interaction faible du type Van der Waals. Les deux couches externes de chaque feuillet sont constituées d'atomes de sélénium en arrangement hexagonal-compact, tandis que la couche centrale est composée d'atomes métalliques. Selon la position relative des deux couches anioniques d'un feuillet Se-M-Se, le métal M (Nb) est entouré de six voisins sélénium soit en coordinence octaédrique pour un empilement AbC, ou en coordinence trigonale prismatique pour une séquence AbA [133](figure II-12a). Ainsi, on peut dire que les composés MSe₂ sont des solides résultant d'empilement de feuillets constitués par la condensation de prismes trigonaux (NbSe₂-2Ha) partageant des arêtes (figure II-12b).

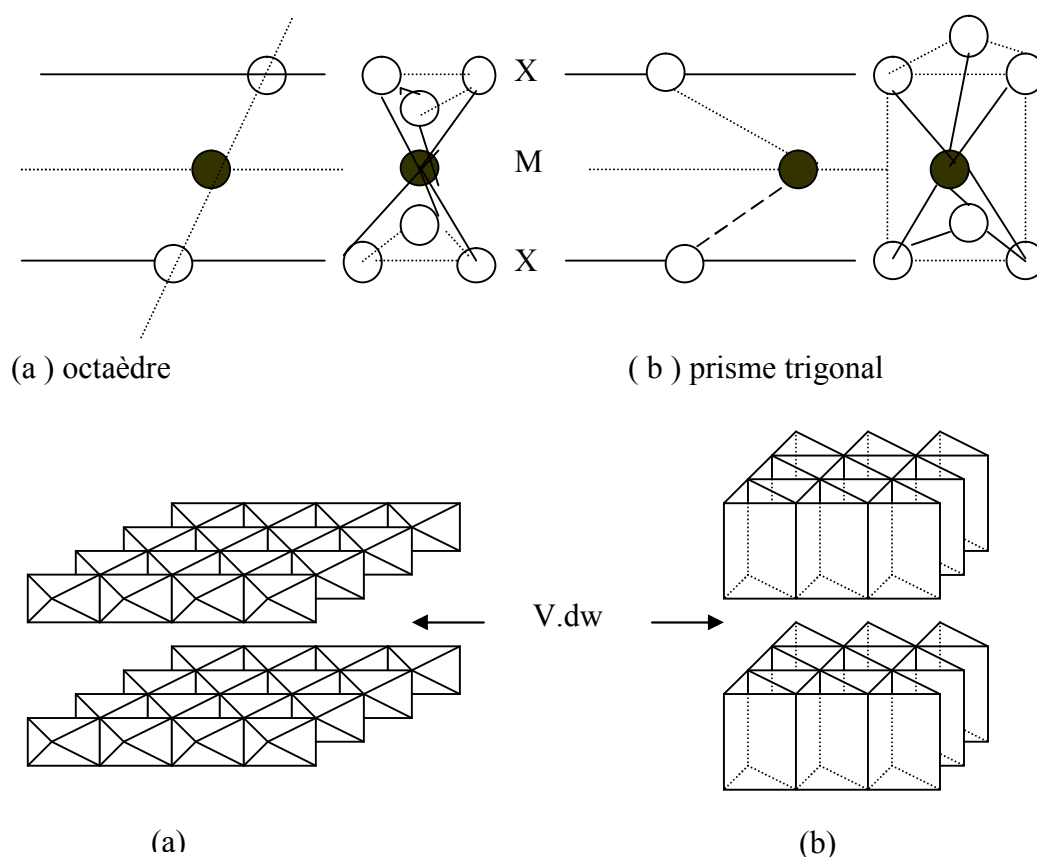


Figure II-12 : Représente une condensation des feuillets sous forme de :
 (a) – condensation octaédrique 1T- VSe_2
 (b) - condensation trigonale prismatique 2H- $NbSe_2$

2.1.1- Polytypisme

L'empilement des feuillets Se-M-Se selon l'axe c donne naissance à de nombreux polytypes qu'il est pratique alors de classer en se donnant deux repères :

- d'une part, la coordination exercée par l'élément de transition au sein des feuillets,
- d'autre part, l'ordre de succession des feuillets les uns par rapport aux autres.

Toutes les formes de polytypes possibles (notées selon la systématique de Ramsdell) résultent de glissements latéraux de feuillets, voire d'une alternance de feuillets octaédriques ou trigonaux prismatiques [134]. Ils sont répertoriés selon l'appellation 1T, 2H, 3R, 4H et 6R. Dans cette notation, le chiffre indique le nombre de sandwiches Se-M-Se par cellule élémentaire le long de l'axe c, et T, H, R indiquent respectivement les symétries trigonale, hexagonale ou rhomboédrique des mailles élémentaires.

Le métal est en site octaédrique dans la phase 1T, alors qu'il est respectivement en site trigonal prismatique ou en coordination mixte, octaédrique et trigonale prismatique, dans les polytypes 2Ha ou 2Hb, 3R, 4Ha ou 4Hb, 6R. Le cas de TaSe₂ est à cet égard le plus significatif avec des formes allant de 1T (type CdI₂) à 6R (mixte) en passant par 2H, 3R et 4H.

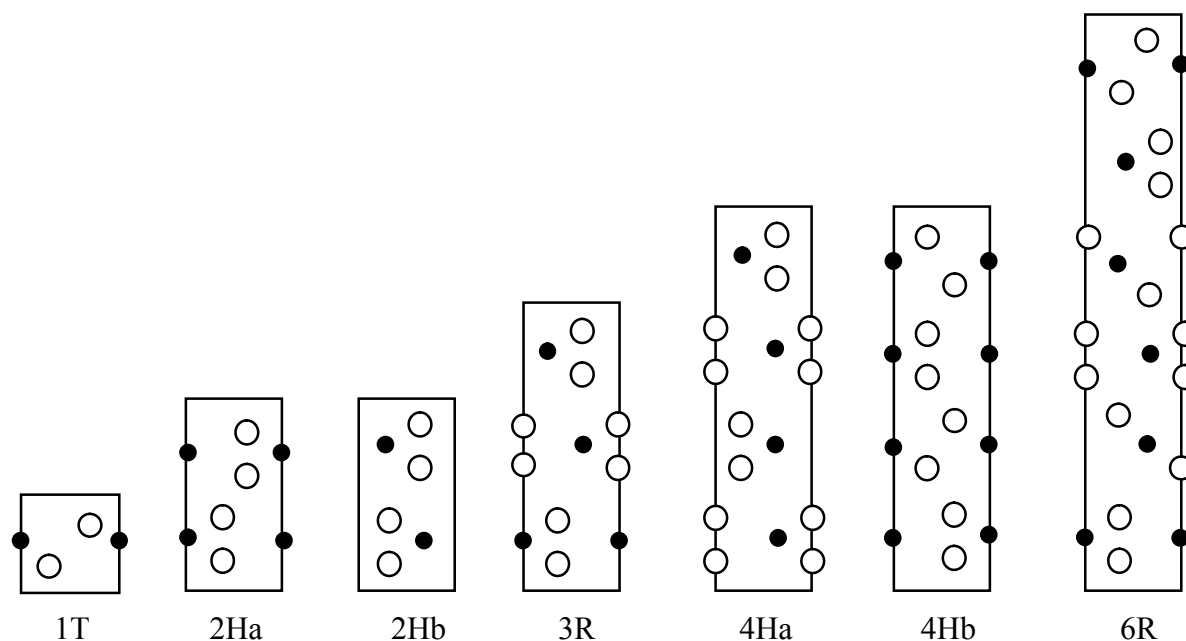


Figure II-13 : Divers polytypes de TaSe₂.

Pour les phases 1T et 2H, les cycles de chauffage diffèrent légèrement, mais les traitements préliminaires sont identiques. Pour la phase 1T, la température de 1373K est maintenue pendant 3 jours, suivie d'une trempe à l'eau glacée effectuée à partir d'une température supérieure à 1323 K, tandis que pour la phase 2H, le palier de 3 jours doit être à 1123 K, suivi d'une trempe depuis au moins 1000K [135]. Beaucoup de ces systèmes sont non-stœchiométriques. Ainsi dans le système Nb_{1+x}Se₂, pour $x > 0.02$, plusieurs polymorphes 2Ha, 2Hb, 4H, 3R peuvent être obtenus [136]. En effet, à 1173 K, le polytype 3R est obtenu pour $0.05 < x < 0.12$. A 1273 K, on synthétise les structures 3R pour $0.08 < x < 0.12$ et 2Ha pour $0.15 < x < 0.22$, par contre à 1373 K la phase 2Ha est obtenue pour $0.10 < x < 0.22$. Tandis que pour $x < 0.015$, les polytypes 2Ha, 2Hb, 4H sont possibles selon la température de synthèse utilisée (1053K, 1293K, 1173K). Il est à noter que le polytype 3R convient mieux pour un faible écart à la stœchiométrie que la forme 2Ha.

2.1.2- Synthèse et paramètres structuraux des MSe_2 ($M = Nb$)

La préparation des dichalcogénures lamellaires MSe_2 ($M = Nb$), est réalisée le plus souvent par action directe des éléments en tube de silice scellé sous vide primaire ou secondaire. Les éléments utilisés pour la synthèse sont des poudres de grande pureté. Le cycle de chauffage doit être bien précis pour les mélanges stœchiométriques, ou présentant un léger excès de quelques pour milles en chalcogène. Celui-ci, apparemment arbitraire, est en fait très logique: les étapes à basse température (700-800 K) sont destinées à consommer le maximum de chalcogène; le chauffage à haute température (1023-1173 K) favorise, quant à lui, une bonne cristallisation. Par ailleurs, il provoque la décomposition des trichalcogénures formés en très faibles quantités au cours de la montée en température. Plusieurs polytypes peuvent être obtenus suivant la composition et le mode opératoire.

Pour l'étude des propriétés physiques, la préparation de monocristaux de bonne qualité s'avère nécessaire. A partir des échantillons pulvérulents, il est possible par transport en phase gazeuse, d'obtenir des monocristaux [137]. Dans cette méthode de croissance cristalline, on réalise dans un four horizontal un gradient de température dans la direction longitudinale du tube. Cependant, un transport de la base à la partie supérieure du tube doit aussi être envisagé; ce gradient vertical est un gradient très faible, fonction du diamètre du tube, de là vient d'ailleurs tout son intérêt. Un cristal sera de qualité d'autant meilleure qu'il aura poussé dans un gradient thermique faible. En contre partie, un tel transport, dans des conditions plus proches de l'équilibre thermodynamique que celles habituellement réalisées, nécessitera des temps de réaction plus longs. Nous avons procédé en utilisant des ampoules scellées sous vide, de courte longueur (10 à 12 cm) mais d'un diamètre relativement important (14 à 20 mm). Nous prenons la précaution de répartir la poudre sur toute la longueur du tube. Un autre paramètre à ne pas négliger, est la qualité du vide réalisé lors du scellement de l'ampoule; un vide secondaire est préférable. Un vide poussé favorise en effet le transport, la vaporisation et la convection de l'agent de transport étant optimale, l'inhibition de la nucléation par les impuretés gazeuses est évitée.

2.1.2.1- Mode opératoire.

Seule l'utilisation d'éléments de départ de haute pureté (99.98% pour Nb; et 99.999 % pour le sélénium) a permis d'obtenir exclusivement la forme hexagonale. Les éléments en quantités stœchiométriques, plus un léger excès en sélénium de 0.1 mg/cm^3 , ont été placés dans des tubes de silice scellés sous vide (10^{-3} mbar) et chauffés à 1053 K pour NbSe₂ pendant trois semaines. Un programme spécial de montée en température a été utilisé pour garantir la stœchiométrie et la cristallinité des échantillons pulvérulents. A partir de ces poudres, il est possible d'obtenir des monocristaux de 2Ha-NbSe₂, par transport en phase gazeuse dans un gradient de température de 50 K autour de 1053K respectivement avec pour agent de transport l'iode [138].

2.1.3- Paramètres structuraux.

Le polytype de chaque phase a été confirmé par une étude radiocristallographique sur des échantillons pulvérulents. 2Ha-NbSe₂ cristallise dans le système hexagonal, ils ont pour groupe d'espace P6₃/mmc [139].

Tableau II-1 : Caractéristiques cristallographiques des MSe₂ (M = Nb).

Phases	2Ha-NbSe ₂
T(K) synthèse	1053
T(K) croissance	1053
a(nm)	0.3436(131)
c(nm)	1.2546(131)
symétrie	P6 ₃ /mmc
densité (g/cm ³)	6.454(131)

2.1.4- Etude de l'instabilité structurale dans les MSe₂.

Les diséléniures métalliques du groupe VB de métaux de transition sont bien connus pour présenter des transitions d'onde de densité de charge (O.D.C.) liées à leurs caractères bidimensionnels [140]. La température de transition d'O.D.C. incommensurables, T_d , on 33.5K pour 2Ha-NbSe₂. Alors que dans 2Ha-NbSe₂ cet état n'apparaît pas pour des températures supérieures à 1.3 K bien après l'établissement de l'état supraconducteur. La mise en évidence directe de l'existence de l'onde de densité de charge associée à une distorsion du

réseau (O.D.C./D.P.R.) dans les MSe_2 a été faite par diffraction électronique [140] et diffusion de neutrons [140]. En plus de ces méthodes de diffraction, cet état a été étudié à l'échelle microscopique par différentes techniques comme la diffusion Raman [140], l'ESCA [140], l'effet Mössbauer [140] et la R.M.N. [140].

La transition de phase de l'état normal à l'état incommensurable est une transition du second ordre, alors que la transition incommensurable-commensurable est du premier ordre [140]. C. Ayache et al. [141] pensent que la nature des O.D.C. change avec la force du couplage électron-phonon.

2.1.5- Compétition entre les O.D.C. et la supraconductivité.

Avant la découverte du phénomène O.D.C. la supraconductivité de $2Ha-NbSe_2$ a été largement étudiée [142] et son accroissement avec la pression (0.5 K/GPa) mentionné [142,143]. Les mesures de la température critique effectuées par Smith et al. Jusqu'à une pression de 14GPa, ont montré un accroissement rapide jusqu'à 3.5 GPa puis une quasi-invariance jusqu'à 14GPa, suggérant une transition structurale. Nous avons rassemblé les principaux résultats obtenus pour $2Ha-NbSe_2$.

Tableau II-2 : Caractéristiques et physiques de MSe_2 (M = Nb)

(1 Gpa = 10 kbar) Phases	$2Ha-NbSe_2$
T_d (K)	33.5(131)
T_{di} (K)	----
$\partial \ln T_d / \partial P$ (%/Kbar)	-1.0(131)
T_c (onset) (K)	7.12(131)
$\partial \ln T_c / \partial P$ (%/kbar)	0.70(131)
P(limite) (kbar)	36.(131)
T_c (limite) (K)	8.2(131)

2.1.6- Effets du désordre sur la supraconductivité et sur l'O.D.C.: études de l'irradiation et de l'intercalation

Les dichalcogénures de métaux de transition occupent une place de choix dans l'étude de ces problèmes : en effet, dans ces composés, la supraconductivité coexiste avec les ondes de densité de charge d'intensités différentes. Les irradiations aux neutrons ou aux électrons provoquent de nombreux déplacements d'atomes dans le cristal. Ainsi à chaque lacune créée dans le feuillet X-M-X correspond un atome interstitiel logé dans l'espace inter feuillet (appelé lacune de Van der Waals); ce sont des défauts de type Frenkel. Le désordre ainsi créé, provoque une modification importante des propriétés physiques de ces matériaux [144,145]. Les conditions locales d'écrantage autour d'un défaut modifient la répartition électronique et affectent l'onde de densité de charge. Au-delà d'une densité critique de défauts, les transitions de phase disparaissent et il ne subsiste plus qu'une structure désordonnée. Les résultats obtenus sur la phase supraconductrice 2Ha-NbSe_2 , démontre que la variation considérable de la température critique et l'inhomogénéité de la supraconductivité peuvent être associées à une faible concentration, de l'ordre de $10^{-3} \dots 10^{-2}$ défauts induits par l'irradiation. Ce composé ($T_c=7.12$ K) [142] a été irradié aux électrons dans un accélérateur de Van de Graff à 2.5 MeV. De tels électrons créent une distribution statistique homogène de petits défauts par déplacement des atomes du réseau par collision élastique [145].

Les propriétés supraconductrices ont été étudiées par des mesures de résistivité [146] à des densités de courant faibles ($< 0.1 \text{ Acm}^{-2}$). Un cryostat à l'hélium liquide permettant d'accéder à 2.2 K, a été utilisé et un champ magnétique variant de 0 à 1.85 T était disponible pour mesurer l'évolution du champ critique. La température a été mesurée avec une résistance " carbon-glass " calibrée à partir de la pression de vapeur de l'hélium liquide. Les courbes de résistivité à basse température de 2Ha-NbSe_2 sont présentées dans la (figure II-14a). Des transitions sont observées à une température bien séparée des valeurs de T_c typiques des matériaux non irradiés, très au-dessus dans le cas de 2Ha-TaS_2 et 2Ha-TaSe_2 . Ce résultat est montré plus clairement dans la (figure II-14b). Les courbes de résistivité dans la (figure II-14a) présentent une autre observation importante: les évolutions à très basse température de la résistivité sont représentatives d'une supraconductivité inhomogène [147].

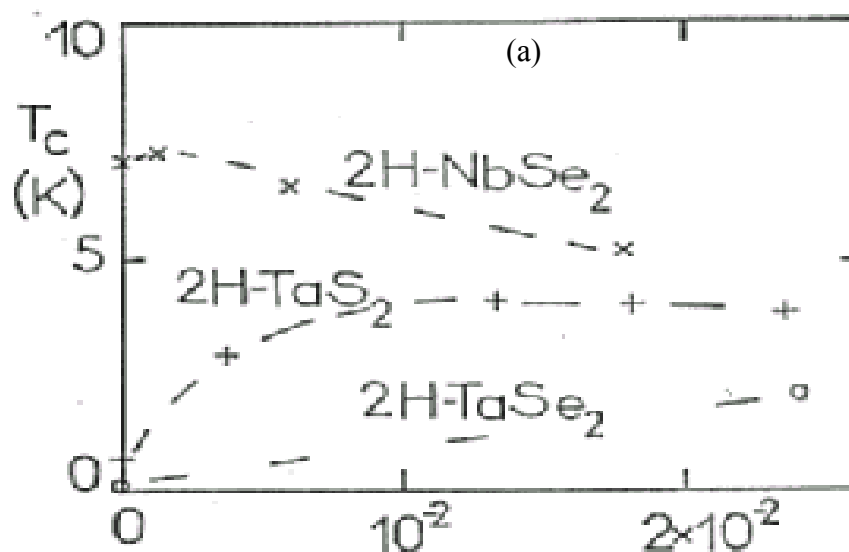


Figure II-14- a : Dépendance de T_c en fonction du taux de défauts d'irradiation.

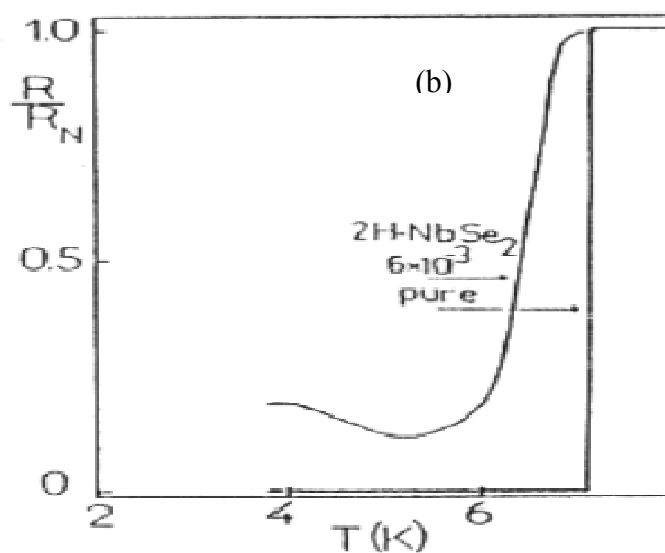


Figure II-4- b : Exemples de transitions supraconductrices dans $2H-NbSe_2$ non irradié et irradié.

Ces études ont aussi montré que l'irradiation, provoquant des défauts, perturbe l'O.D.C., les températures de transition sont déplacées vers de plus basses valeurs, et leurs intensités s'évanouissent [142]. Comme il est dit ci-dessus, les expériences sous pression ont mis en évidence la corrélation négative entre l'état d'onde de densité de charge et l'état

supraconducteur [140]. Alors, il n'est pas surprenant de voir un accroissement de la température critique quand la concentration de défauts d'irradiation augmente. De plus, le caractère inhomogène de la supraconductivité implique que la longueur de cohérence de l'O.D.C soit supérieure à celle de la supraconductivité.

2.2- Les composés intermétalliques type A15.

Depuis la découverte des composés supraconducteurs A-15, en 1954, plusieurs milliers de publications originales sont apparues traitant de ce sujet [148,149]. La véritable histoire de ces phases dites à haute température critique commença avec la synthèse de V_3Si ($T_c = 17K$) et de Nb_3Sn ($T_c = 18.3K$) [150]. Un aspect important des propriétés physiques de ces composés A-15 est la compétition apparente entre une supraconduction optimale et la stabilité structurale. Les deux phénomènes trouvent certainement leurs origines dans la structure électronique particulière des A-15. En effet les représentants de cette famille de composés dont la métallurgie est suffisamment maîtrisée pour pouvoir obtenir des échantillons de bonne qualité ont révélé des comportements intéressants et surtout des propriétés physiques originales, en particulier, on observe le ramollissement de certains modes de phonons dans V_3Si , Nb_3Sn , Nb_3Ge , etc...) [151].

2.2.1- Aspects expérimentaux.

Les A15 ont pour formule A_3B où A est toujours un élément de transition (Ti, V, Cr, Zr, Nb, Mo, Ta, W) et B peut être aussi bien un métal de transition qu'un élément issu des groupes principaux (Al, Si, P, Ga, Ge, As, In, Sn, Sb, Pb, Bi). Les atomes B forment un réseau cubique centré, tandis que les atomes A se répartissent en paires d'atomes sur les faces du cube formant trois familles de chaînes orthogonales non sécantes (figure II-15).

Cette disposition particulière des éléments A est l'une des caractéristiques principales de la structure A-15 et a inspiré les approches unidimensionnelles des propriétés physiques. La première mise en évidence, par Batterman et Barrett [152], d'une transition structurale dans ces composés est celle observée dans V_3Si par radiocristallographie. Ainsi au voisinage de 21K, juste φ ; au-dessus de T_c , la maille de V_3Si change de la symétrie cubique (O_h^3 , $Pm\bar{3}n$) à la symétrie tétragonale (D_{4h}^9). Le paramètre de la distorsion tétragonale ($\varepsilon = c/a - 1$) est positif.

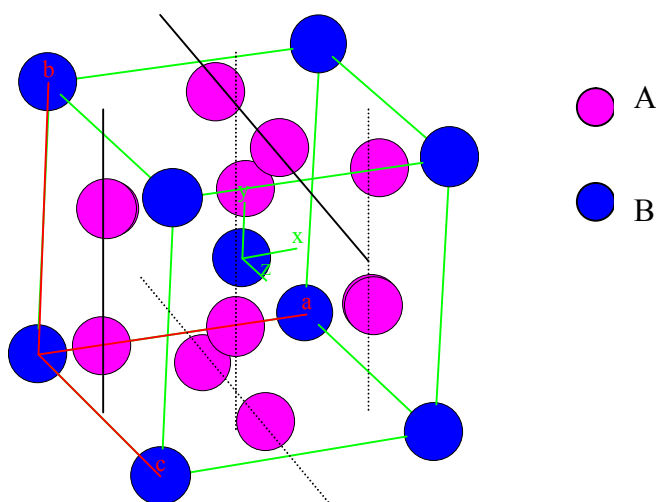


Figure II-15 : la structure des composés A_3B .

2.2.2- Les propriétés supraconductrices de Nb_3Sn

Les phases A-15, dans leur majorité, sont supraconductrices et on note qu'une quinzaine d'entre elles ont une température critique dépassant 10K. Les propriétés supraconductrices sont énormément influencées par la stœchiométrie et le degré d'ordre atomique. Le meilleur composé A-15 est Nb_3Ge ($T_c = 23.3$ K), Nb_3Sn est le matériau utilisé industriellement ($T_c = 18.3$ K), il permet la fabrication de fils supraconducteurs pour des champs magnétiques intenses. Les limites de stabilité de la phase V_3Ga sont bien connues maintenant [143] et la phase Nb_3Sn est stable à basse température. Les propriétés physiques des A-15 au vanadium et au niobium, et notamment leur haute température critique T_c , sont dues à la structure de ces matériaux, qui n'a pas d'équivalent dans des matériaux de stœchiométrie similaire. Il a été établi expérimentalement que pour tous les supraconducteurs A-15, la réduction de l'ordre atomique à longue distance engendre une diminution importante des températures critiques. L'origine physique essentielle de ce fait est liée indubitablement à la variation de la densité d'états électroniques. L'irradiation des phases Nb_3Sn et V_3Ga provoque une forte diminution mais comparable de leurs T_c par création d'un désordre anti-site [153,152].

Tous les composés A-15 connus sont des supraconducteurs de type II, le champ critique supérieur H_{c2} , et particulièrement sa valeur à température nulle $H_{c2}(0)$, est l'un des paramètres de base qui caractérisent ces matériaux.

On peut donner la relation suivante [153]:

$$H_{c2}(0) = \text{constante} \times \rho_0 \times V_{tc}$$

où V_{tc} est la chaleur spécifique électronique et ρ_0 la résistivité résiduelle de l'état normal, cette expression n'est pas directement applicable aux supraconducteurs à haut champ. Les courbes expérimentales du champ critique supérieur sont souvent déterminées par des mesures de résistivité [153].

Tableau II-3 : Caractéristiques cristallographiques et supraconductrices de Nb₃Sn.

Phases	Nb ₃ Sn
a(nm)	0.5291(130)
d(g/cm ³)	8.193(130)
Groupe d'espace	Pm3n
T _c (onset) (K)	18.3
$\partial H_{c2}/\partial T$ (T/K)	2.0
H _{c2} (0) (T)	24

2.2.3- Supraconductivité et concentration en électrons.

Il est possible, compte tenu du grand nombre de composés A-15 de connaître la variation de la température de transition supraconductrice T_c avec la concentration en électrons. La concentration en électrons de valence (CEV) est calculée comme suit:

$$CEV = (x_A \cdot V(A) + x_B \cdot V(B)) / (x_A + x_B)$$

où x_A et x_B sont les fractions molaires des atomes A et B, et $V(A)$ et $V(B)$ le nombre d'électrons de valence des atomes A et B. Par exemple pour Nb₃Sn où la configuration électronique du niobium et de l'étain sont respectivement :

$$\begin{array}{ccc} (4d^45s^1) & \text{et} & (4d^{10}5s^25p^2), \\ V(A)=5(4+1) & \text{et} & V(B)=4(2+2). \end{array}$$

Ainsi avec $x_A = 3$ et $x_B = 1$, CEV est égal à 4.75 électrons/atome. .

Alors on observe que le maximum de T_c apparaît pour des valeurs de la concentration en électrons de valence CEV comprises entre 4.7 et 6.5 el/at [154]. Dans les phases A15, la dépendance de la température critique vis-à-vis de CEV est particulièrement impressionnante.

Par la substitution (partielle) des atomes A, ou celle des atomes B, par des éléments avec des nombres d'électrons de valence différents, de nombreuses autres phases supraconductrices ayant des T_c différentes peuvent être obtenues. La (figure II-16) indique que les plus grandes valeurs de T_c correspondent à des valeurs de CEV comprises entre 4 et 5 el/at ou entre 6 et 7 el/at.

Exemple: distribution électronique des éléments de départ (cas de Nb_3Sn)



Donc:

CEV (Nb_3Sn) = 4.75 électrons / atome

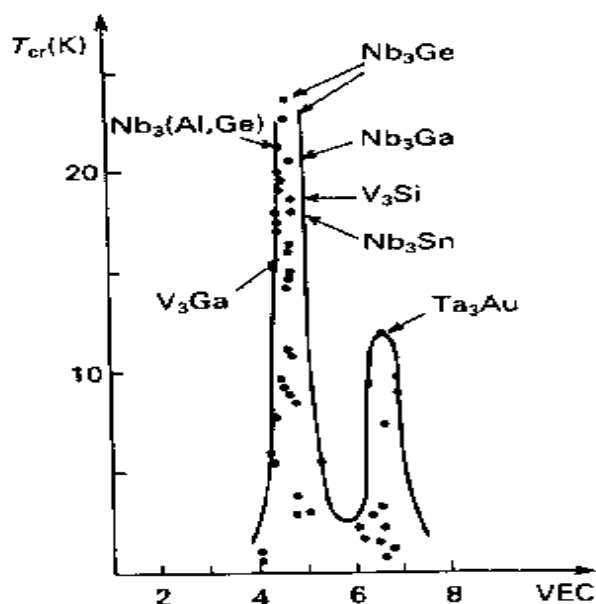


Figure II-16 : La variation de température critique en fonction du concentration d'électron à composé A-15

Chapitre III

Techniques d'analyses

Chapitre III **Techniques d'analyses**

Les échantillons sont caractérisés essentiellement par les techniques de diffraction des rayons X (DRX) pour l'identification des phases, le microscope électronique à balayage (MEB) pour examiner la microstructure, l'analyse spectroscopie par l'infrarouge pour donner les modes de vibrations et Raman. Les propriétés structurales, optiques et spectroscopiques d'un matériau sont intimement liées.

L'étude spécifique de leurs caractéristiques structurales permettra également d'optimiser leur mode d'élaboration en fonction des propriétés optiques et spectroscopiques recherchées. La complémentarité des méthodes structurales et optiques exposées ci-dessous sera mise en évidence par l'étude de poudres. Soulignons que la synthèse et l'étude de ce matériau pur constitue une partie importante de ce travail de thèse.

1- Diffraction des RX

La découverte des rayons X était un événement très important qui a bouleversé le sens des progressions scientifique, éventuellement dans le domaine de la cristallographie, car la diffraction des rayons X est une technique d'analyse non destructive pour l'identification et la détermination quantitative des différentes formes cristallines présentes dans un solide.

La diffraction des rayons X consiste à appliquer un rayonnement de la longueur d'onde des rayons X ($0.1 < \lambda < 10\text{nm}$) sur un échantillon argileux orienté ou non. Le rayonnement pénètre le cristal [155], il y a absorption d'une partie de l'énergie et excitation des atomes avec émissions de radiations dans toutes les directions. Les radiations émises par des plans atomiques qui sont en phase vont engendrer un faisceau cohérent qui pourra être détecté. La condition pour que les radiations soient en phase s'exprime par la loi de Bragg.

1.1- Loi de bragg

Si l'on calcule les directions dans lesquelles on a du signal, on s'aperçoit que l'on obtient une loi très simple : si l'on trace des plans imaginaires parallèles passant par les atomes, et si l'on appelle d la distance entre ces plans (ou « distance interréticulaire »), alors les interférences sont constructives si

$$2 \cdot d \cdot \sin(\theta) = n\lambda$$

Où θ est la moitié de la déviation, n est un nombre entier appelé « ordre de diffraction », et λ est la longueur d'onde des rayons X (souvenez-vous que l'on travaille en monochromatique). C'est la loi de bragg.

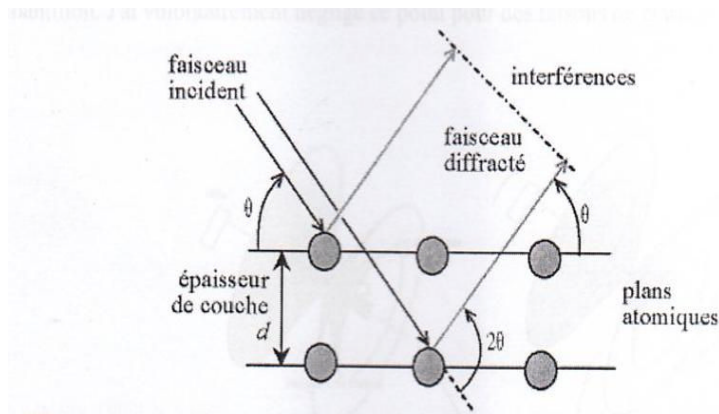


Figure III-1 : Loi de Bragg donnant les directions où les interférences sont constructives

Si le faisceau de rayons [156, 157] qui éclaire l'échantillon est ponctuel (ou tout du moins est un cylindre), il y a alors une symétrie de révolution autour de l'axe du faisceau. Les rayons diffractés forment donc des cônes dont l'axe est le faisceau incident. Dans le cas d'une chambre de Debye qui impressionnent le film sont les traces de ces cônes.

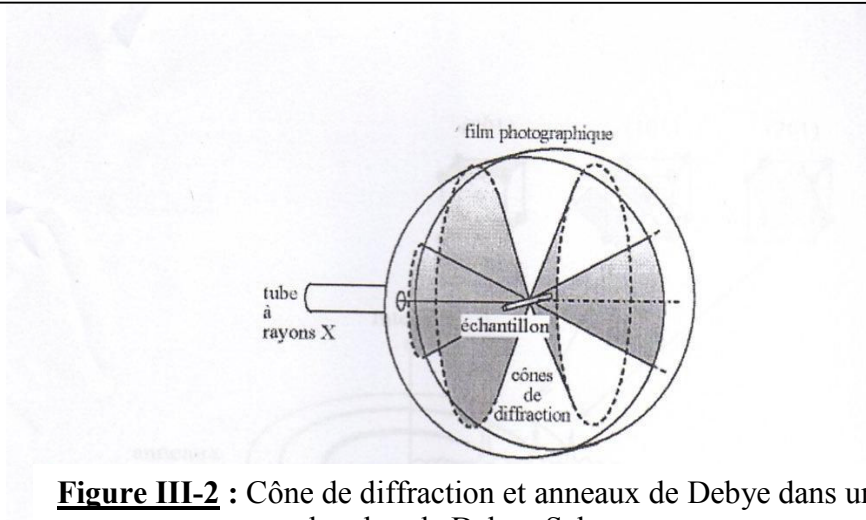


Figure III-2 : Cône de diffraction et anneaux de Debye dans une chambre de Debye-Scherrer

Dans le cas d'un diffractomètre de Bragg-Brentano, le détecteur de rayons X enregistre un maximum lorsqu'il se trouve sur un cône. (Sur l'image ci-dessous, les cônes devraient bien sûr être tronqué l'échantillon, car les rayons X sont absorbés par l'échantillon et le porte d'échantillon.

Par la loi de Bragg, on peut donc associer chaque pic à un plan atomique imaginaire. On sait que ces plans peuvent être désignés par des indices Miler (hkl). On peut donc de même associer ces indices (hkl) aux pics de diffraction. On parle d'indexation des pics.

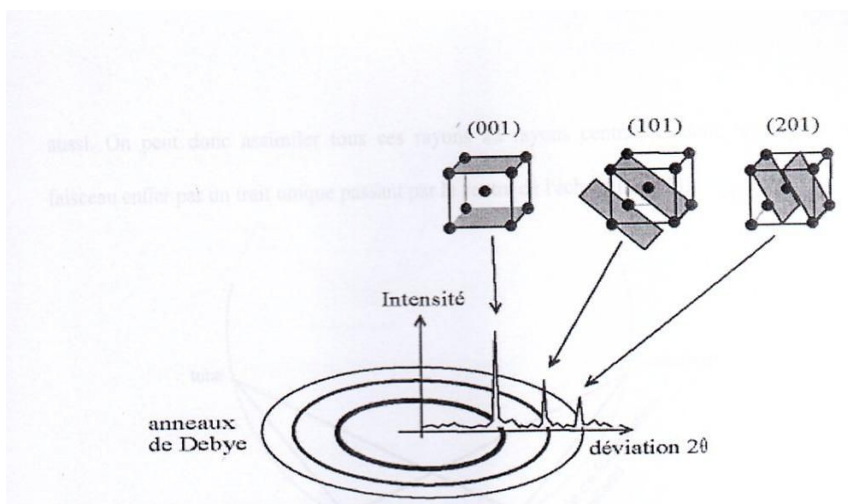


Figure III-3 : Indexation des pics : association d'un pic de diffraction et d'un plan (hkl) note : forme du faisceau incident

Dans le cas de Deby-Scherrer, le faisceau incident est un fin cylindre, le trait qui sert à le représenter dans ce document est donc pertinent.

Dans le cas d'un diffractomètre de Bragg-Brentano, le faisceau divergent et a une section rectangulaire (la fenêtre de sortie du tube est un rectangle d'environ 1cm de large pour 1mm de haut).

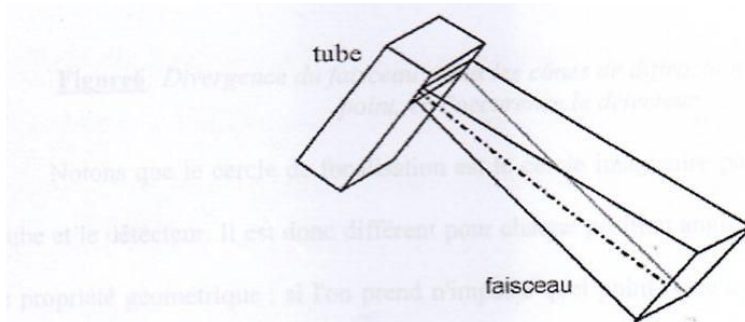


Figure III-4 : Divergence du faisceau : faisceau à section rectangulaire

Si l'on regarde le dispositif de profil, considère par approximation que l'échantillon, le tube et le détecteur se trouvent sur un cercle, appelé « cercle de focalisation Rowland », donc si le cône d'un des rayons incidents par détecteur, les cônes des autres rayons aussi. On peut donc assimiler tous au rayon central, et donc représenter le faisceau entier par un trait unique passant par le centre de l'échantillon [158].

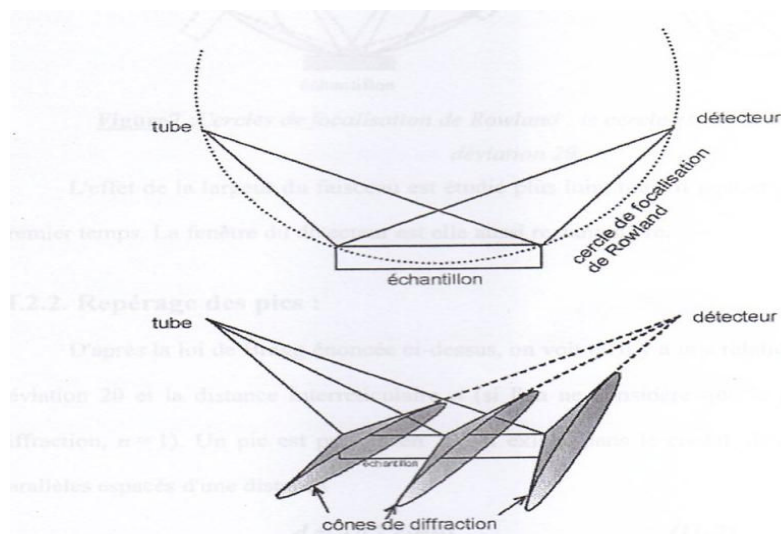


Figure III-5 : Divergence du faisceau : tous les cônes de diffraction passent par un même point, en l'occurrence le détecteur

Notons que le cercle de focalisation est le cercle imaginaire passant par l'échantillon, le tube et le détecteur. Il est donc différent pour chaque position angulaire. Ce cercle possède une propriété géométrique : si l'on prend n'importe quel point A de ce cercle, l'angle tube A - O - détecteur est toujours le même (et si O est le centre du cercle, il vaut la moitié de l'angle tube - O - détecteur, car les deux secteurs angulaires interceptent le même arc - propriétés classiques de la géométrie du cercle). Ceci explique pourquoi, en faisant l'approximation que la surface de l'échantillon épouse le cercle de Rowland, si un des points de l'échantillon est en condition de Bragg, tous les points le sont puisque les faisceaux ont la même déviation.

L'effet de la largeur du faisceau est étudié plus loin, mais il peut être négligé dans un premier temps. La fenêtre du détecteur est elle aussi rectangulaire.

1.2- La définition d'une poudre

La poudre se définit de façon plus précise en cristallographie comme un échantillon polycristallin qui par définition est formé d'un grand nombre de cristallites orientées aléatoirement les unes par rapport aux autres. Chaque cristallite est une entité monocristalline [159].

1.3. Diffractomètre Bragg- Brentano

C'est le montage le plus courant. L'échantillon se présente comme une plaquette ; cela peut être effectivement une plaquette solide, ou bien une coupelle remplie de poudre avec un niveau bien plan.

Dans la configuration dite «*θ*», l'échantillon est horizontal et immobile, le tube et détecteur de rayons X bougent symétriquement. Si 2θ est la déviation du faisceau, l'angle entre l'horizontale et le tube vaut donc θ de même que l'angle entre l'horizontale et le détecteur, d'où le nom du montage.

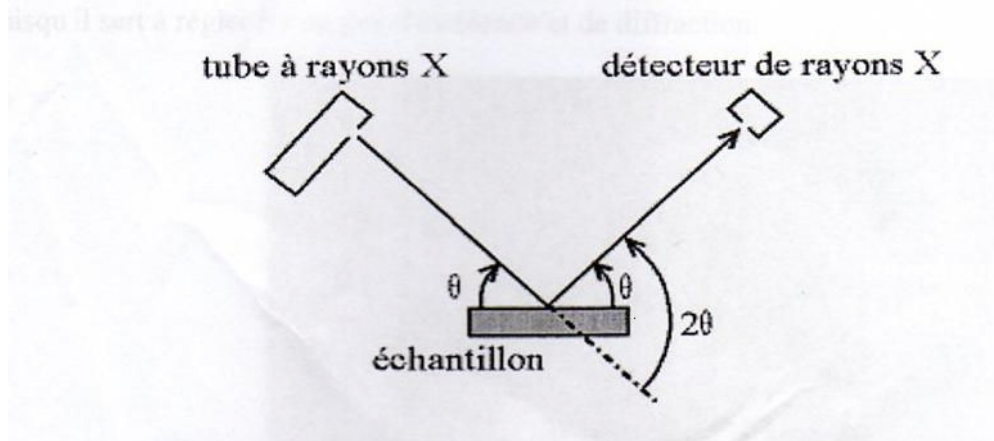


Figure III-6: Définition des angles dans le montage de Bragg-Brentano

Comme le tube à rayon X est la partie la plus lourde, on préfère souvent garder le tube fixe et faire bouger l'échantillon et le détecteur. On a alors le montage dit $(\theta, 2\theta)$, puisque le plan de l'échantillon fait un angle θ avec le faisceau incident, et le détecteur fait un angle 2θ avec le même faisceau.

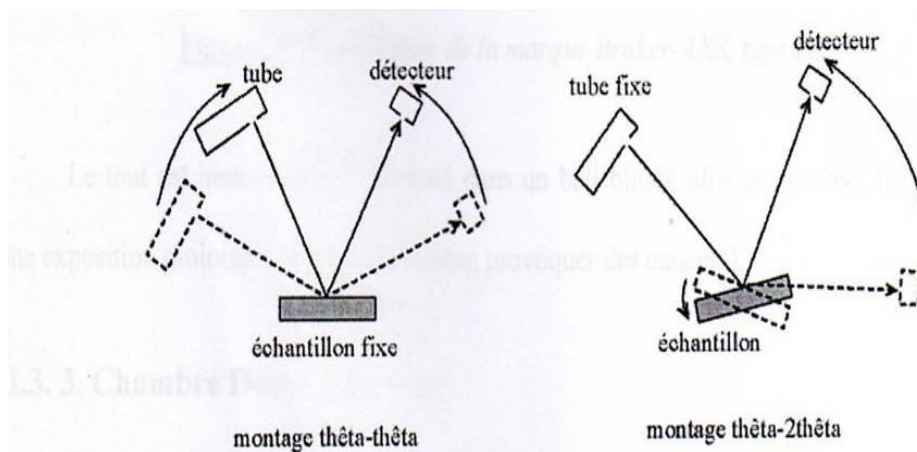


Figure III-7: Montage de θ et 2θ

Le montage de Bragg- Brentano présente l'avantage de récolter le plus l'intensité ; en effet, le faisceau sort divergent du tube, et du fait de la géométrie, il reconverge sur le détecteur. En effet, la convergence n'est pas parfaite (il faudrait un échantillon courbe et non pas plan), on parle donc de focalisation approchée (parafocussing).

Il y a au moins deux moteurs, un pour positionner le détecteur, et un pour le porte échantillon (θ , 2θ) ou pour le tube de rayons X (θ , 2θ). ce dispositif s'appelle un « goniomètre », puisqu'il sert à régler les angles d'incidence et de diffraction.

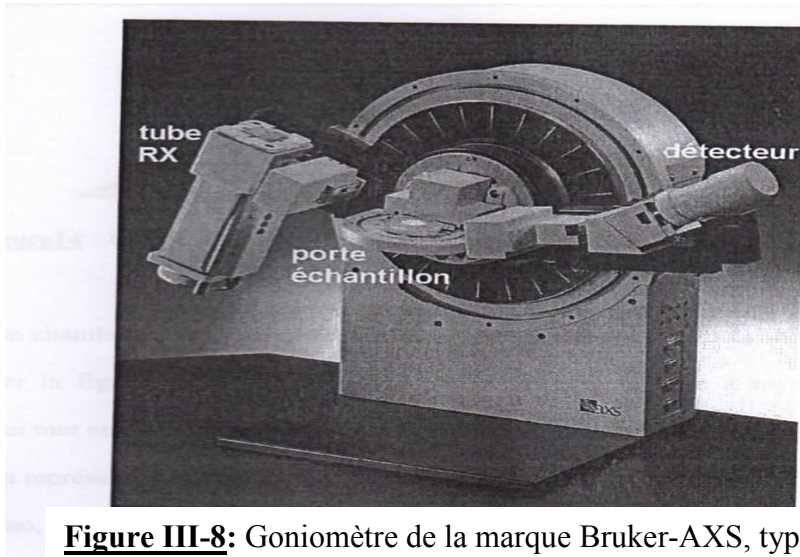


Figure III-8: Goniomètre de la marque Bruker-AXS, type D8

Le tout est bien entendu enfermé dans un bâti blindé afin de confiner les rayons X (une exposition prolongée aux rayons X peut provoquer cancers).

1.4-Position des raies de diffraction

Un diagramme de diffraction est caractéristique d'un composé. La position angulaire θ_{hkl} des raies de diffraction obéit à la relation de Bragg.

De la connaissance des angles, on déduit ainsi les distances inter-réticulaires d_{hkl} on peut alors déterminer qualitativement les phases en présence par comparaison des distances inter-réticulaires calculées avec celles stockées dans les bases de données (fichier JCPDS) par exemple) si le composé est déjà connu et répertorié.

2- Microscopie électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique repose sur le même principe que microscopie optique, à la différence près que le rayon incident est constitué par un faisceau d'électrons au lieu d'un rayon de lumière visible. La microscopie électronique à balayage (MEB) Figure permet d'obtenir une image réfléchi (agrandie jusqu'à 100000 fois ou plus) de l'échantillon, mettant en évidence des détails (l'effet profondeur) impossibles à déceler autrement et de dimension excessivement réduite. La technique par réflexion est devenue essentielle pour l'étude des matériaux. La technique d'analyse MEB est employée pour l'étude des métaux, des pierres, et autres matériaux, les clichés ont été réalisés sur un MEB à effet de champ Hitachi. Les échantillons ont été fixés à l'aide de colles conductrices sur des plots métalliques. Les échantillons ont ensuite été métallisés (recouvertes d'une fine couche 1-2nm métal) par pulvérisation de platine. Ce procédé permet d'augmenter l'intensité en électrons secondaires et d'éliminer des effets de charges (qui viendraient concurrencer et altérer le contraste topographique).

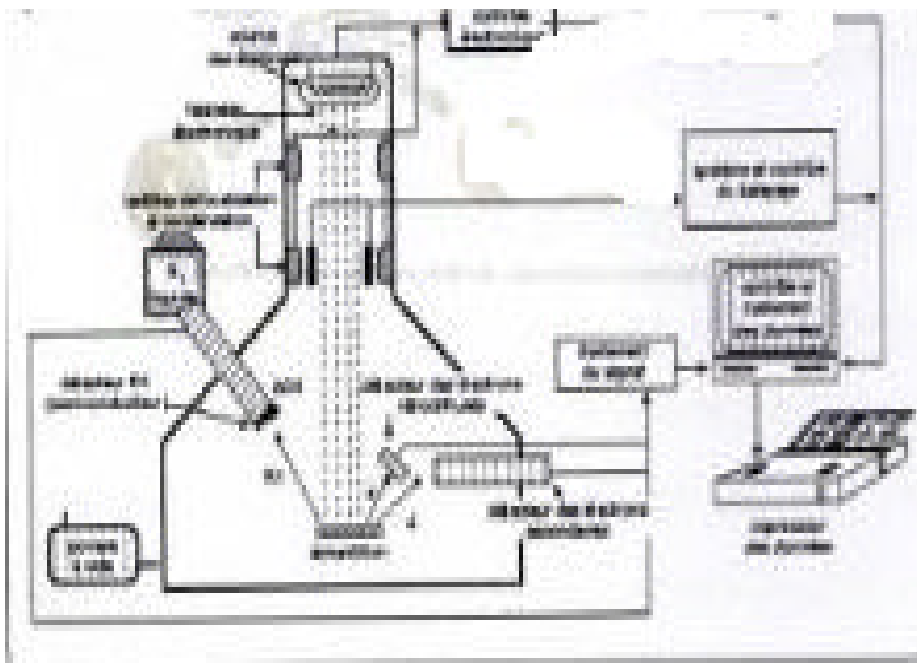


Figure III-9: Montage de Microscopie électronique à balayage

3- Spectroscopie Infrarouge à transformée de Fourier

La spectroscopie d'infrarouge permet de déterminer la présence de regroupements fonctionnels dans les molécules organiques. Le principe de cette méthode consiste à mesurer la quantité de lumière absorbée par un matériau en fonction de la longueur d'onde lors d'une interaction entre la radiation électromagnétique et la matière [160].

Le dispositif expérimental d'étude en spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier FTIR (Perkin-Elmer2000) utilisé est schématisé la figure . la région infrarouge se divise en trois parties : le proche IR(15600cm⁻¹- 600), le moyen IR (4000cm⁻¹-400cm⁻¹) et l'IR(400cm⁻¹-40cm⁻¹). Chacune de celles-ci dispose de sources, systèmes de détection et diviseurs de faisceaux spécifiques. La région située entre 4000cm⁻¹ et 100cm⁻¹ sera particulièrement analysée dans ce travail, car c'est dans cette région qu'ont lieu les vibrations fondamentales des molécules étudiées.

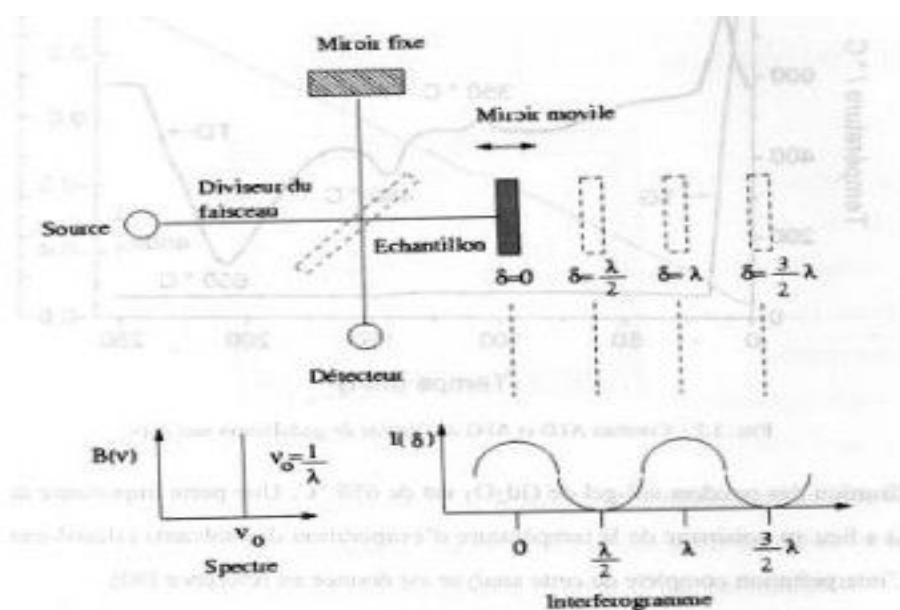


Figure III-10: Montage de Spectroscopie de l'infrarouge

3.1- Absorption infrarouge

L'ensemble des bandes observées dans un spectre infrarouge, permet l'identification de composés à partir tables de référence [161][162][163] comme c'est le cas par exemple de l'oxyde de lutécium synthétisé par voie Sol gel [164].

La figure montre, à titre d'exemple, le spectre d'infrarouge de poudre de Lu₂O₃ préparé par la réaction à l'état solide et par la Voie-Sol traitées à 1000C°.

3.2- Préparation d'échantillons

Bien que la spectroscopie FTIR soit utilisée depuis 1964[165] et que les spectrophotomètres soient devenus des instruments très performants, les méthodes de préparation d'échantillons posent encore certains problèmes. La préparation d'échantillon implique de prendre en compte l'intervalle optique d'étude (en Cm-1) [160].

consiste à mélanger 2g d'échantillon pulvérisé avec un excès de KBr (grade FTIR – Alfa Johnson Mathey). Le mélange (100 mg KBr /0.5mg-1 poudre), est ensuite comprimé sous forte pression afin de former une pastille translucide. Le choix du bromure de potassium est lié à large intervalle de transmission (43500cm-1-400cm). Les pastilles sont stockées avant analyse dans un dessiccateur car elles sont fortement hygroscopiques.

4. Spectroscopie U. V-Visible

L'étude des absorptions nécessite l'utilisation d'un appareil appelé spectromètre. La figure suivante représente le schéma de principe d'un spectromètre d'absorption UV- visible double faisceau. Il est constitué des éléments suivants :

4.1- Source

Le rôle de la source est de fournir la radiation lumineuse. Dans la région de l'UV (190 à 400 nm), la source est une lampe à décharge au deutérium.

Une lampe à filament de tungstène est utilisée pour la région allant de 350 à 800 nm.

4.2- Monochromateur

Le monochromateur a pour rôle de disperser le rayonnement polychromatique provenant de la source et d'obtenir des radiations monochromatiques.

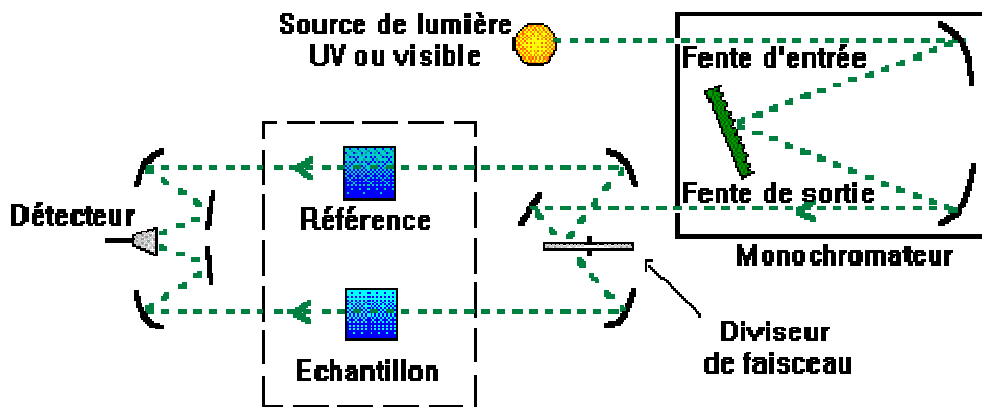


Figure III-11 : Schéma de principe d'un spectromètre d'absorption UV- visible double faisceau [166].

Les monochromateurs les plus utilisés sont composés en général d'une fente d'entrée, d'un dispositif de dispersion comme un prisme ou un réseau et d'une fente de sortie.

L'échantillon et le détecteur, placés juste derrière le monochromateur, ne seront donc traversés que par un domaine étroit de longueurs d'onde.

4.3- Diviseur de faisceau ou photomètre

La lumière monochromatique qui émerge du monochromateur est séparée en deux faisceaux qui traversent les compartiments de l'échantillon et de la référence.

4.4- Détecteur

Le détecteur est un tube photomultiplicateur qui convertit la lumière reçue en courant. Ce type de détecteurs est de plus en plus remplacé par des photodiodes (semi-conducteurs) plus sensibles. Le détecteur est relié à un enregistreur qui permet de tracer un spectre d'absorption de l'échantillon analysé.

5. Mesure par quatre pointes

La mesure de la conductivité d'un échantillon par application de la loi d'Ohm nécessite l'injection d'un courant dans l'échantillon. Dans le cas d'un dispositif permettant la mesure automatique de la résistance échantillons de nature très différente et présentant souvent des caractéristiques $I(V)$ non linéaires, la détermination d'une valeur appropriée du courant injecté doit répondre à des critères précis.

Dans le dispositif de mesures que nous avons conçu et mis au point, la mesure de la résistivité est effectuée suivant la méthode dite « des quatre pointes en ligne » - [167-168]. Le principe est le suivant : quatre pointes alignées sont mises en contact avec la surface de l'échantillon à analyser, un courant I est injecté entre les pointes des deux extrémités et une tension V est mesurée grâce aux deux autres pointes. Le rapport V/I est alors directement proportionnel à R_S par la relation :

$$R_S = V/I \cdot C_F$$

où C_F est un facteur de correction qui dépend de la taille de l'échantillon par rapport à l'espacement entre les pointes [169]. Lorsque la taille de l'échantillon que l'on mesure est très supérieure à l'espacement entre les pointes, on a $C_F = \pi/\ln 2 = 4,53$ [169]. La méthode 4 pointes ou méthode de Van der Pauw est utilisable pour mesurer la résistivité d'une couche mince. Il faut placer les 4 pointes près des bords de la couche à caractériser.

Soit un rectangle dont les côtés sont numérotés de 1 à 4 en partant du bord supérieur, et en comptant dans le sens des aiguilles d'une montre. On injecte le courant entre deux points du bord 1 et on mesure la tension entre les deux points du bord opposé (bord 3). Le rectangle pouvant ne pas être strictement un carré nous effectuons une deuxième mesure en injectant cette fois-ci le courant entre les deux points du bord 4, et comme précédemment nous mesurons ensuite la tension entre les deux points du bord opposé (bord 2). Il suffit ensuite de calculer à l'aide de la loi d'ohm, le rapport V/I pour chaque configuration de mesures.

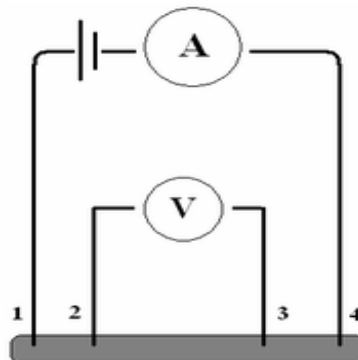


Figure III-12 : Schéma d'une mesure Quatre pointes

Chapitre IV

Synthèse et caractérisation de matériau hybride organique- inorganique

CHAPITRE IV

Synthèse et caractérisation de matériaux hybrides "organique- inorganique"

Introduction

Les matériaux hybrides "organique -inorganique" sont l'objet d'un intérêt immense, en permettant d'allier à la fois certaines propriétés d'un matériau inorganique et d'un polymère. Cette symbiose entre deux mondes de la chimie trop longtemps considérés comme antagonistes peut aussi amener des propriétés complètement nouvelles et ouvre un vaste champ d'investigations pour le chimiste. Sanchez [9] définit un matériau hybride comme un matériau constitué d'au moins une phase organique et d'une phase inorganique, dans la quel au moins l'une de ces phases a une dimension comprise entre dixième et la centaine de nanomètre. L'utilisation du terme hybride est intrinsèquement plus précise que celle de « nanocomposite », et permet d'apprécier le mode d'interaction entre la phase organique et la phase inorganique c'est pourquoi nous employons cette terminologie dans la suite de notre étude pour désigner les matériaux étudiés. Dans ce chapitre, on a étudiée la méthode de synthèse chaque matériau et les propriétés de chaque composites et les d'autre réaction.

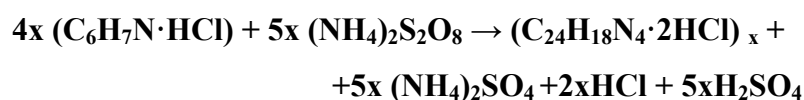
Nous avons étudié, dans le deuxième chapitre, les structures des dichalcogénures de métaux de transition, se résumant à un empilement de feuillets juxtaposés les uns sur les autres. Entre ces feuillets existe un espace vide qu'il est facile de remplir en introduisant de nombreux éléments (alcalins, métaux de transition,..) et même des molécules organiques. Les effets de cette intercalation sont extraordinaires dans la mesure où le paramètre c peut doubler, quadrupler ou même atteindre jusqu'à dix fois sa valeur initiale dans le cas d'intercalation d'amines [1].

Ainsi, nous pouvons nous demander ce que deviendrait une insertion, dans un réseau hôte métallique donc riche en électrons, d'un élément ou d'un ensemble d'éléments, riches eux aussi en électrons, donc métalliques, mais susceptibles de jouer le rôle d'accepteurs ou de donateurs d'électrons. Nous commencerons ce chapitre par un rappel de formes intercalées obtenues dans les dichalcogénures. Puis nous introduirons les tentatives de synthèse des matériaux de départ, inorganiques (NbSe_2 , SnNb_5Se_9) et organique (polyaniline), ensuite le mélange organique /inorganique envisagée, et enfin nous caractériserons les nouvelles phases obtenues.

1- Synthèse de la polyaniline

La polyaniline est un polymère constitué d'unités amine et imine qui est surtout étudié et utilisé pour ses qualités de conducteur électronique. Ce polymère peut être préparé selon deux méthodes, l'une chimique [5-6] et l'autre électrochimique [7-8]. Chacune consiste à oxyder l'aniline en milieu acide.

Polymérisation oxydante chimique d'aniline en utilisant HCl et $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_8$ peut être décrit par l'équation chimique suivante [170]:



2- Elaboration des composés inorganiques

2.1-Le composé NbSe₂

Dans ce travail, nous nous intéressons principalement aux disélinures métalliques du groupe VB (Nb). Chaque feuillet de cet empilement bidimensionnel de leur structure lamellaire est constitué par trois couches atomiques; deux couches de chalcogène (X), entre lesquelles se dessine une couche du métal M, pour prendre la forme X-M-X d'un sandwich.

2.1.1- Mode opératoire de NbSe₂

Comme on a déjà vu dans le chapitre (II), Seule l'utilisation d'éléments de départ de haute pureté (99.98% pour, Nb; et 99.999 % pour le sélénium) a permis d'obtenir exclusivement la forme hexagonale. Les éléments en quantités stœchiométriques, plus un léger excès en sélénium de 0.1 mg/cm³, ont été placés dans des tubes de silice scellés sous vide (10⁻³ mbar) et chauffés à 1053 K pour NbSe₂ pendant trois semaines. Un programme spécial de montée en température a été utilisé pour garantir la stœchiométrie et la cristallinité des échantillons pulvérulents. A partir de ces poudres, il est possible d'obtenir des monocristaux de 2Ha-NbSe₂, par transport en phase gazeuse dans un gradient de température de 50 K autour de 1053K et respectivement avec pour agent de transport l'iode [138].

2.1.2- Paramètres structuraux.

Le polytype de chaque phase a été confirmé par une étude radiocristallographique sur des échantillons pulvérulents. 2Ha-NbSe_2 cristallise dans le système hexagonal, ils ont pour groupe d'espace $P6_3/mmc$ [139].

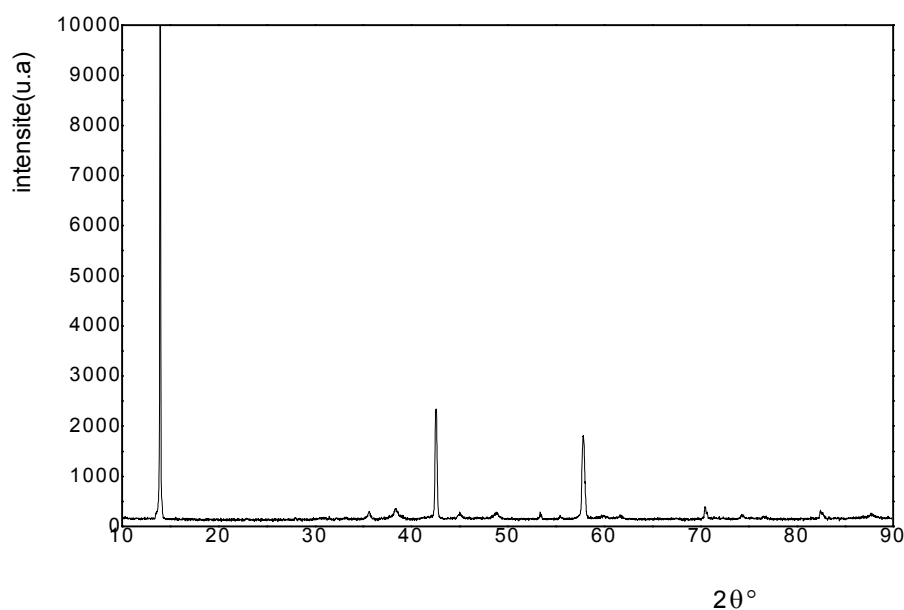


Figure IV-1 : spectre de diffraction de NbSe_2

Tableau II-1 : Caractéristiques cristallographiques des MSe_2 ($\text{M} = \text{Nb}$).

Phase	2Ha-NbSe_2
T(K) synthèse	1053
T(K) croissance	1053
a(nm)	0.3436(131)
c(nm)	1.2546(131)
symétrie	$P6_3/mmc$
densité (g/cm^3)	6.454(131)

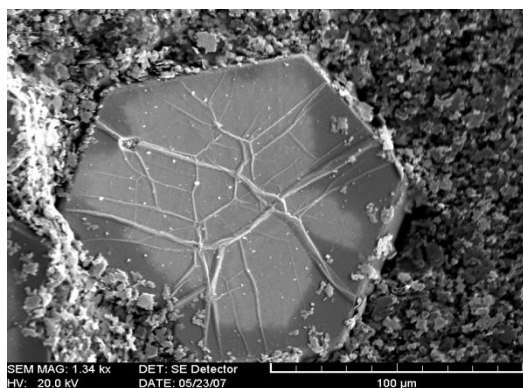


Figure IV- 2 : Image de composé NbSe₂

Les résultats par microscopie électronique à balayage (MEB) confirment le système hexagonal de la phase 2Ha-NbSe₂

2.2- Le supraconducteur Nb₃Sn

Depuis la découverte des composés supraconducteurs A-15, en 1954, plusieurs milliers de publications originales sont apparues traitant de ce sujet [148,149]. La véritable histoire de ces phases dites à haute température critique commença avec la synthèse de V₃Si (T_c= 17K) et de Nb₃Sn (T_c= 18.3K) [150].

2.3- Elaboration du composé SnNb₅Se₉

L'inclusion des chaînes de composé Nb₃Sn dans le polytype 2H-NbSe₂ de structure trigonal prismatique, a permis de réaliser la synthèse d'un dérivé nouveau [171] . le mélange est réalisé à partir de 5% où 6% de Nb₃Sn de pureté (99.9%) dans NbSe₂, la réaction est favorisée par un processus de transport en introduisant l' iode .

La préparation a été réalisée à 300C° (50C°/h) pendant 48h (2j)

- puis augmentée jusqu'à 400C° (50C°/h) pendant 72h (3j)

- ensuite terminée à 500C° (50C°/h) pendant 192h (8j)

Le mélange est placé dans un tube de silice scellé, sous vide de 10⁻³ mbar, puis réchauffé à température 600C° pendant 4 où 5 semaines, ensuite l'échantillon subit un refroidissement final par arrêt du four.

Pour caractériser les différents échantillons nouvellement obtenus, nous avons utilisé les techniques de caractérisation suivantes :

- Diffraction de Rayons X (D.R.X.).
- Microscopie Electronique à Balayage (M. E. B.).
- Les mesures de la susceptibilité magnétique en fonction de la température $\chi(T)$.

Avant d'exposer les résultats obtenus, on donne d'abord un mode d'emploi des appareillages utilisés et leurs caractéristiques.

2.3.1- Indexation du diagramme de rayon X

La détermination des paramètres de maille du diagramme de diffraction de poudre par le programme « affine » qui est basé sur un fichier d'entrée contenant les positions des raies 2θ à partir des raies de fitting et par un programme indexe qui s'accompagne d'un fichier de sortie en donnant les résultats de paramètre de maille et les indices des raies (hkl) à conduit au système orthorhombique, dont les paramètres :

$$a=13.58(235) \text{ \AA} \quad b=23.51(874) \text{ \AA} \quad c=55.22(351)\text{\AA}$$

Avec le groupe d'espace Pmmm [172]

On présente sur les tableaux (IV-2) et (IV-3), les résultats donné par le programme affine du mélange $\text{Nb}_3\text{Sn} / \text{NbSe}_2$, est réalisée à partir des deux composés Nb_3Sn et NbSe_2 . Avant d'exposer les résultats, il est nécessaire de déterminer les positions de *Bragg* 2θ des différentes raies de diffraction, utilisons le fitting des pics par une fonction analytique, le résultat est donné dans le tableau (1) qui résume les positions (2θ), les intensités intégrés, la largeur a mi-hauteur de la raie et les facteurs de qualité R_p , R_{pw} jugeant le fit.

La figure (2), représente les deux spectres de diffraction de (RX) de la phase Nb_3Sn montre clairement ses raies de diffraction caractéristiques. Dans le cas de NbSe_2 , les résultats des paramètres de maille : $a= 3.436 \text{ \AA}$ $c=12.546 \text{ \AA}$ est cristallise en deux groupes d'espace $pm3n$ [131] et $p6_3/mcm$ [131] .

Le tableau (IV-3), représente les résultats d'indexation de $\text{Nb}_3\text{Sn} / \text{NbSe}_2$ et le tableau (IV-4) représente les résultats de l'indexe de Nb_3Sn et NbSe_2 , ainsi que la comparaison par la fiche (ASTM) et la nouvelle phase $\text{Nb}_3\text{Sn} / \text{NbSe}_2$ résultante.

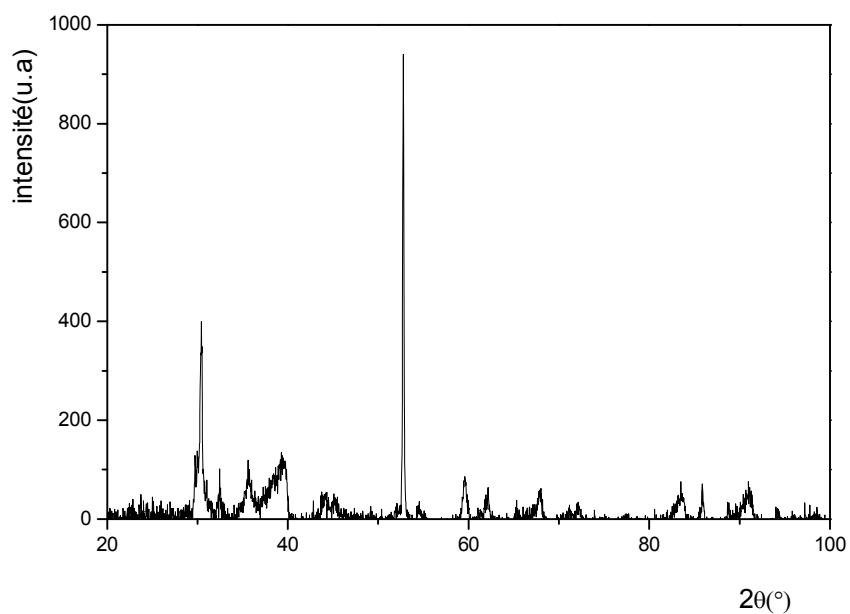


Figure IV-3 : Spectre de diffraction de RX de SnNb_5Se_9

Le spectre de diffraction de (R.X.) du composé Nb₃Sn (figure IV-4), ont confirmé les résultats des paramètres de maille et le groupe d'espace P3mn.

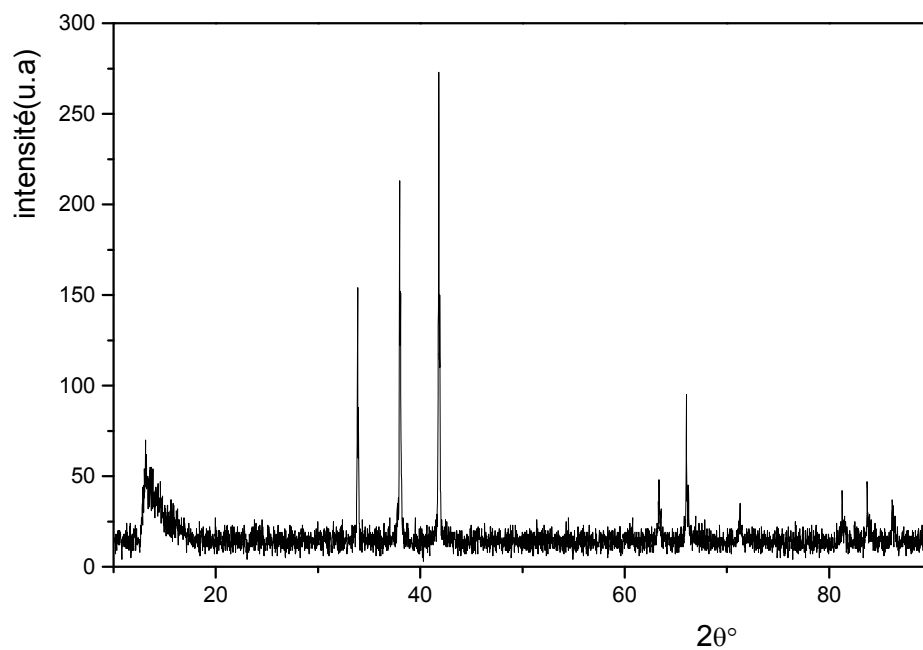


Figure 4 : Spectre de diffraction de RX de composé Nb₃Sn (Cérac)

Tableau IV-2: Résultat de fitting obtenu par le logiciel winploter pour Nb₃Sn/NbSe₂

Position (2θ°)	Intensité	Facteur de qualité	
		Rp (%)	Rwp (%)
12.818	15	13.5	16.8
29.752	27.6	12.4	17.6
30.016	38.6	13.6	22.6
30.414	78.0	13.6	22.6
31.462	16.2	13.6	22.6
32.474	12.6	43	51.3
35.598	67.8	17.6	22.2
35.740	57.1	17.6	22.2
38.914	31.5	13.5	17.8
39.132	17.1	9.9	12.6
43.735	4.7	17.3	20.3
44.007	19.2	53.2	71.5
52.783	148.2	3.1	4.0
54.978	9	7.8	7.9
59.604	24.4	10.9	16.6
61.883	20.3	54	64
62.162	5.3	11.0	15.4
83.517	17.5	13.8	184.4
85.855	14.0	9.5	18.4
90.416	21.3	24.7	30.2
91.170	21.3	52.4	63.2
100.657	6.3	6.5	7.3

Tableau IV-3 : Indexation de diagramme de diffraction de RX de la phase Nb₃Sn/NbSe₂
 paramètre de maille : a=13.58(235)Å° b = 23.51(874)Å° c =55.22(351)Å° V=17640.58 Å³
 déviation standards : 0.00137 0.00253 0.00347

H	k	l	d(obs)	d(cal)	2th(obs)	2th(cal)	2difth	intensité(%)
0	0	8	6,90077	6,90294	12,818	12,814	0.004	10
0	3	17	3,00045	3,00101	29,752	29,746	0.006	19
0	4	16	2,97466	2,97652	30,016	29,997	0.019	26
0	8	1	2,93663	2,93568	30,414	30,424	-0.010	53
0	8	5	2.84116	2.84092	31,462	31,465	-0.003	11
0	8	7	2,75489	2.75478	32,474	32.475	-0.001	9
2	7	12	2,51996	2.51986	35,598	35.600	-0.002	46
0	0	22	2,51028	2.51016	35.740	35.742	-0.002	21
4	3	16	2.31252	2.31282	38.914	38.909	0.005	12
0	0	24	2.30014	2.30098	39.132	39.117	0.015	13
0	4	25	2.06813	2.06783	43.735	43.742	-0.007	100
3	4	22	2.05598	2.05664	44.007	43.992	0.015	6
1	7	27	1.73298	1.73278	52.783	52.788	-0.005	19
0	1	33	1.66884	1.66922	54.978	54.964	0.014	14
1	8	30	1.54988	1.54998	59.604	59.600	0,004	4
0	7	33	1.49816	1.49792	61.883	61.894	-0.011	12
0	0	37	1.49211	1.49253	62.162	62.143	0.019	10
0	19	17	1.15662	1.15670	83.517	83.510	0.007	15
4	7	43	1.13101	1.13110	85.855	85.846	0.009	15
0	4	50	1.08543	1.08549	90.416	90.411	0,005	4
0	2	51	1.07832	1.07825	91.180	91.187	-0.007	4

Tableau IV-4 : diagramme de diffraction de RX de 2H-NbSe₂, Nb₃Sn et la nouvelle phase Nb₃Sn/NbSe₂

Phase Nb ₃ Sn/NbSe ₂		Phase 2H-NbSe ₂			Phase Nb ₃ Sn		
d (obs)	I(%)	d(obs)	I(%)	h k l	d(obs)	I(%)	h k l
6.90077	10	6.290	50	0 0 2			
3.00045	9						
2.97466	26	2.984	10	1 0 0			
2.93663	53						
2.84116	11						
2.75489	9						
2.51996	46						
2.51028	39						
2.31252	21						
2.06813	3						
2.05598	13						
1.73295	100						
1.66884	23	1.661	50	1 1 2			
1.54988	1	1.537	20	1 0 7	1.528	6	2 2 2
1.49816	14				1.468	20	3 2 0
1.49211	4				1.414	45	3 2 1
1.15662	12				1.155	16	4 2 1
1.13101	10						
1.08543	15						
1.07832	15						

Obtenue peut se décrire comme une superstructure de la maille orthohexagonale dérivée de la maille hexagonale de MSe_2 faisant une rotation autour de l'axe C ce qui baisse la symétrie vers le système orthorhombique.

2.3.2- Analyse semi-quantitative au microscope électronique à balayage (M. E. B)

Une d'autre technique d'analyse, la microscopie à balayage consiste à balayer la surface d'un échantillon avec un faisceau d'électrons. Cette méthode permettra l'analyse qualitative et quantitative au moyen de la microanalyse par dispersion d'énergie X (E.D.X.) des échantillons et d'avoir une image de la répartition de leurs éléments chimiques constituants. En pratique le (M.E.B) permet de donner une analyse semi-quantitative et aussi les compositions atomiques en pourcentage avec une précision absolue de l'ordre de 1 à 2 % et aussi la morphologie et la texture des grains. Il faut, toute fois, prendre des précautions particulières :

-le dosage doit être effectué sur une surface plane de l'échantillon

-l'utilisation de standards de composition bien connue contenant les éléments à doser.

Ce dosage peut être réalisé de façon satisfaisante sur un échantillon pulvérulent à condition de disposer de cristallites bien formés est bien orientés. Cependant, elle donne de meilleurs résultats sur des cristaux.

2.3.3- Formulation Chimique de nouvelle phase

De l'analyse de toutes ces données, on peut écrire la formule chimique de la nouvelle phase sous la forme suivante : BM_5Se_9 avec $B=Sn$, Ga et $M=V$, Nb ainsi le mélange $Nb_3Sn/NbSe_2$ conduit à la phase $SnNb_5Se_9$.

Tableau IV-5 : Analyse semi-quantitative.

Phase	$SnNb_5Se_9$
Sn(%)	6.6 (172)
Nb(%)	33.0 (172)
Ga(%)	-
V (%)	-
Se(%)	60.4 (172)

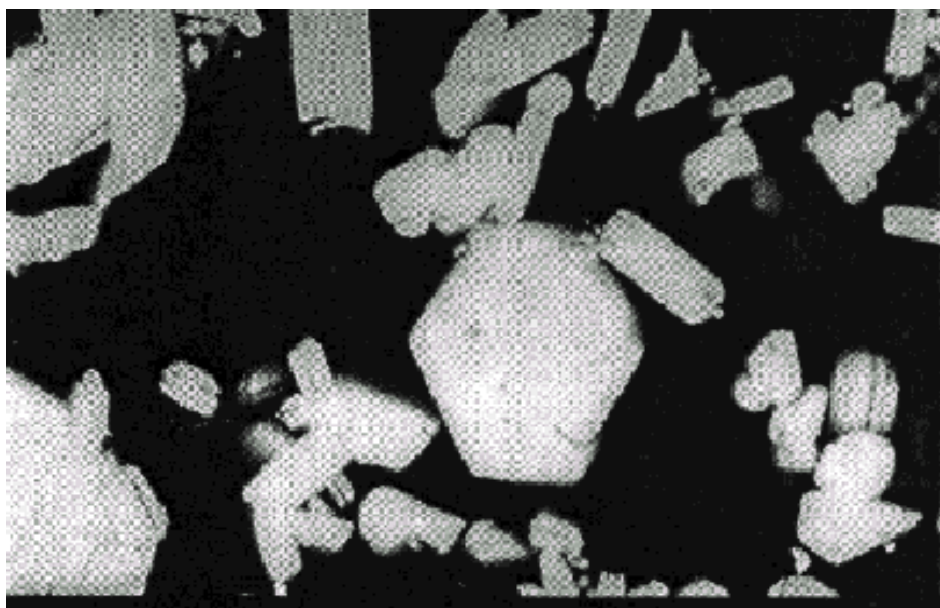


Figure IV-5 : Image de SnNb₅Se₉ obtenue par M.E.B. et la phase est complètement homogène

La figure représente une image de l'échantillon de la phase SnNb₅Se₉, qui, prise au M.E.B., montre une homogénéité dans cette phase et des plaquettes de grande taille (environ 20µm) de forme hexagonale.

2.3.4- Existence de la supraconductivité

Les propriétés magnétiques de SnNb₅Se₉ ont été étudiées à partir de la variation de la susceptibilité en fonction de la température. Les courbes sont représentées sur La figure (IV-6) et indiquent un comportement supraconducteur.

On observe, dans le domaine (2-25) K, les variations de la susceptibilité. Au-delà de ce domaine, la susceptibilité reste constante et indépendante de la température. On constate aussi une transition vers l'état supraconducteur à la température 17.5°k, mais aussi dans le domaine de variation on observe un accroissement des les valeurs de la susceptibilité en fonction de la température. On observe, pour différents échantillons de poudre, les composés SnNb₅Se₉ obtenus à partir de différentes compositions de mélange et des traitements.

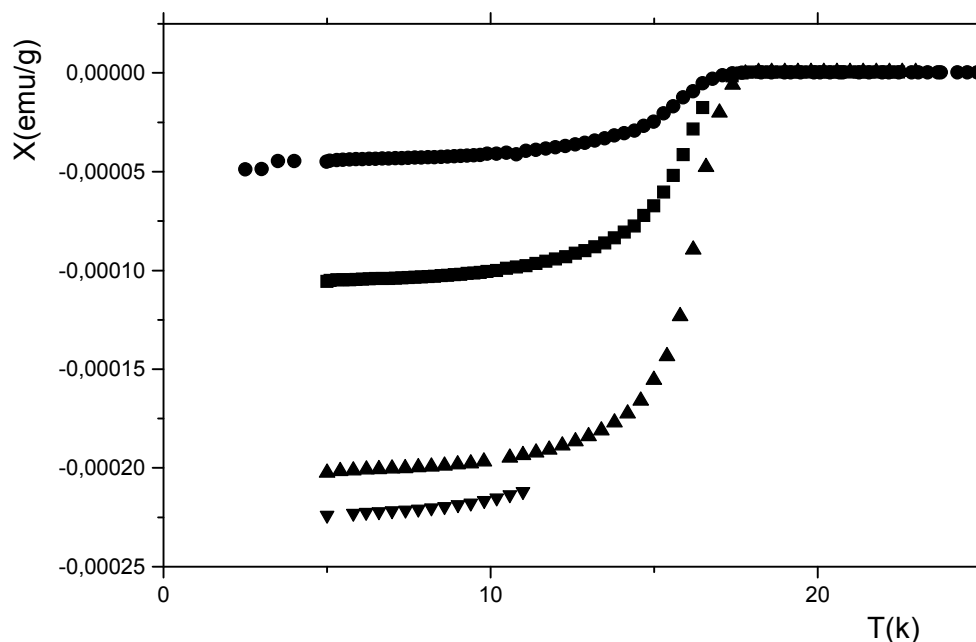


Figure IV-6 : représentant la susceptibilité des échantillons de poudres de divers température pour SnNb_5Se_9 dans le domaine zéro se refroidissant sous une force de champs de 0.01T. ● Synthétisée à partir de 5%de concentration de Nb_3Sn .

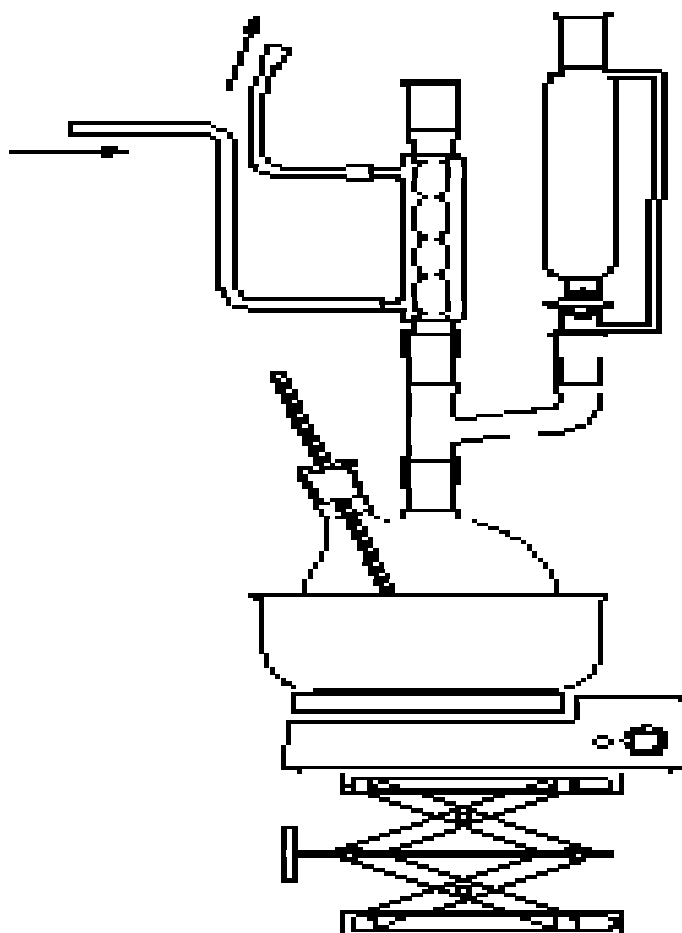
■ Synthétisée avec 6%de Nb_3Sn dans la masse. (▲et▼) Echantillon de poudre, synthétisée avec 5% dans la masse, avec une trempe de deux vitesses différentes.

3- Synthèses des matériaux hybrides

A partir de la méthode de polymérisation, nous avons synthétisé les mélanges : PANI/ NbSe_2 , PANI/ Nb_3Sn et le composé PANI/ SnNb_5Se_9 . Auparavant, on dissout 5ml d'aniline bitistillée dans l'acide chlorhydrique de molarité 1M. Le mélange est introduit dans un ballon de 250 ml, on ajoute alors directement 5% de (NbSe_2 , Nb_3Sn et SnNb_5Se_9). Les deux produits de départ on été mélangés par agitation thermique pendant 1h à une température de 4 °C. Une deuxième solution de persulfate d'ammonium, préparé au préalable, a été ajoutée goutte à goutte pendant 30 min en gardant le mélange réactionnel sous agitation constante à la température initiale. L'agitation demeure durant quatre heures jusqu'à ce que le mélange se soit transformé en solide pulvérulent jaune et vert. Le produit brut a été récupéré par filtration et lavé par 100 ml d'aliquote à (50 v/v) méthanol/ eau afin d'éliminer les oligomères pouvant être présents.

La réaction de polymérisation est beaucoup plus rapide en présence des oxydants tels que le persulfate (utilisé intensivement dans la synthèse de la polyaniline) et l'acide perchlorique ; mais dans ce cas, l'ion de sulfate et de perchlorate sont, en effet, incorporés à la matrice de polymère, réduisant la quantité efficace de PMo_{12} dans le matériel et réduisant, de ce fait, la capacité de l'électrode.

3.1- Montage de synthèse



3.2- Etude structurale des matériaux résultants

Les trois spectres de diffraction de RX réalisés ont permis d'obtenir les paramètres de maille à l'aide du programme dicvol04 [173]. Le système demeure orthorhombique. Les banques de données ICSD et JCPD confirment l'obtention de nouveaux matériaux.

La détermination des paramètres de maille du diagramme de diffraction de poudre est basée sur un fichier d'entrée contenant les positions des raies 2θ . A partir des raies de fitting et l'aide du programme INDEXE, les paramètres de maille et les indices des raies (hkl) ont conduit au système orthorhombique, dont les paramètres sont les suivants:

Tableau IV-6 :

PANI/NbSe ₂	PANI/Nb ₃ Sn	PANI/ SnNb ₅ Se ₉
a= 21.04682Å b= 6.16689 Å c = 3.07483Å V= 399.09Å ³	a=12.67472 Å b= 4.70193 Å c =3.22349 Å V= 192.11 Å ³	a= 7.01359 Å b= 3.40007 Å c = 2.50406 Å V= 59.71 Å ³

La figure (IV-3), représente le spectre de diffraction de (RX) de la phase PANI/SnNb₅Se₉ et montre clairement les raies de diffraction caractéristiques du nouveau matériau hybride.

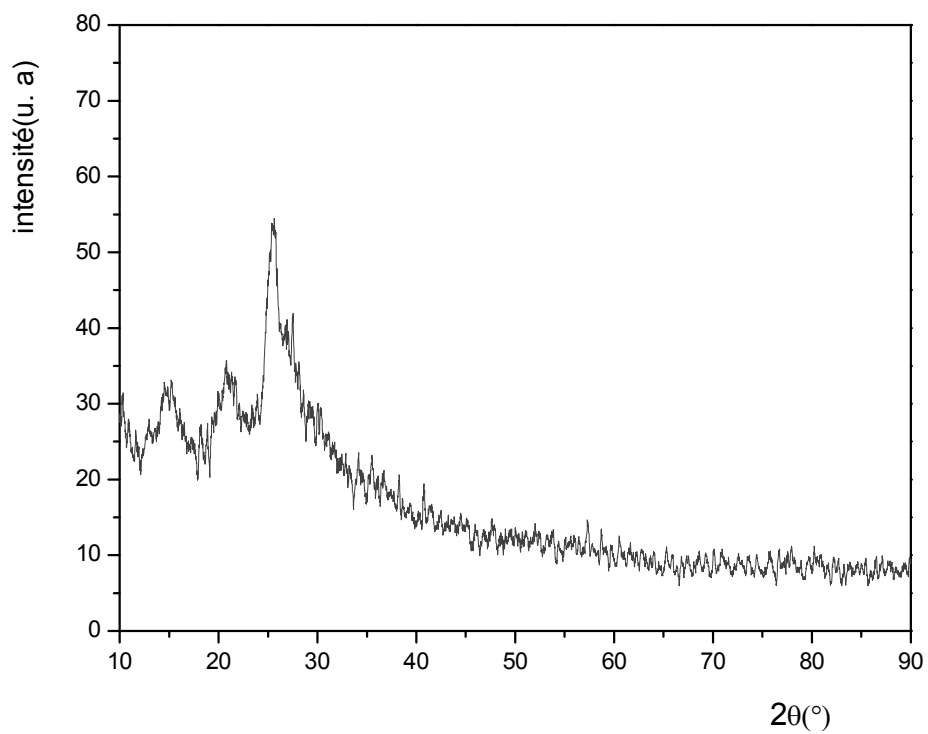


Figure IV-7 : Spectre de diffraction de RX de PANI pur

3.2.1- Diffraction X du matériau hybride PANI/ NbSe₂

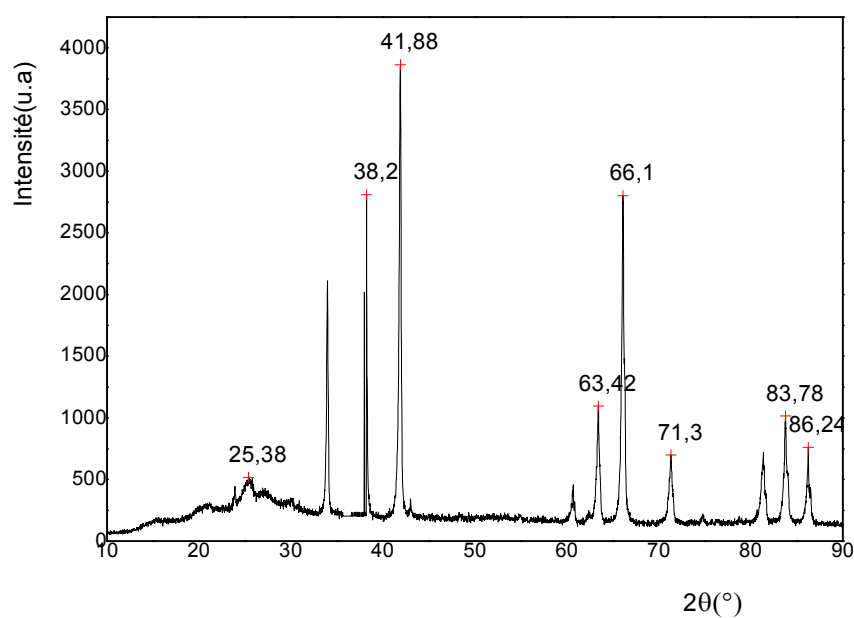
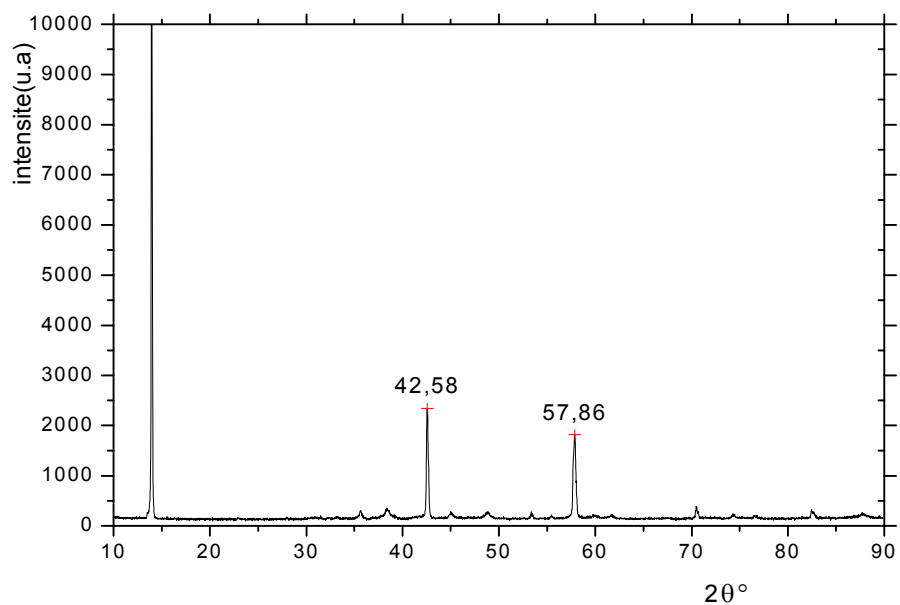


Figure IV-8: Spectre de diffraction de RX de composé NbSe₂ et du mélange PANI/ NbSe₂

3.2.2- Diffraction R. X du matériau hybride PANI/ Nb₃Sn

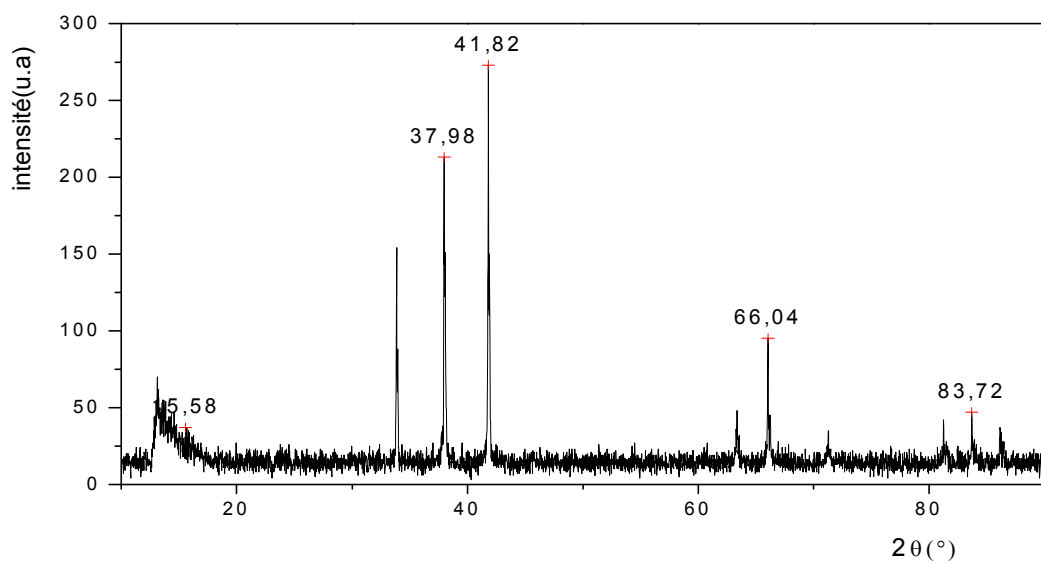
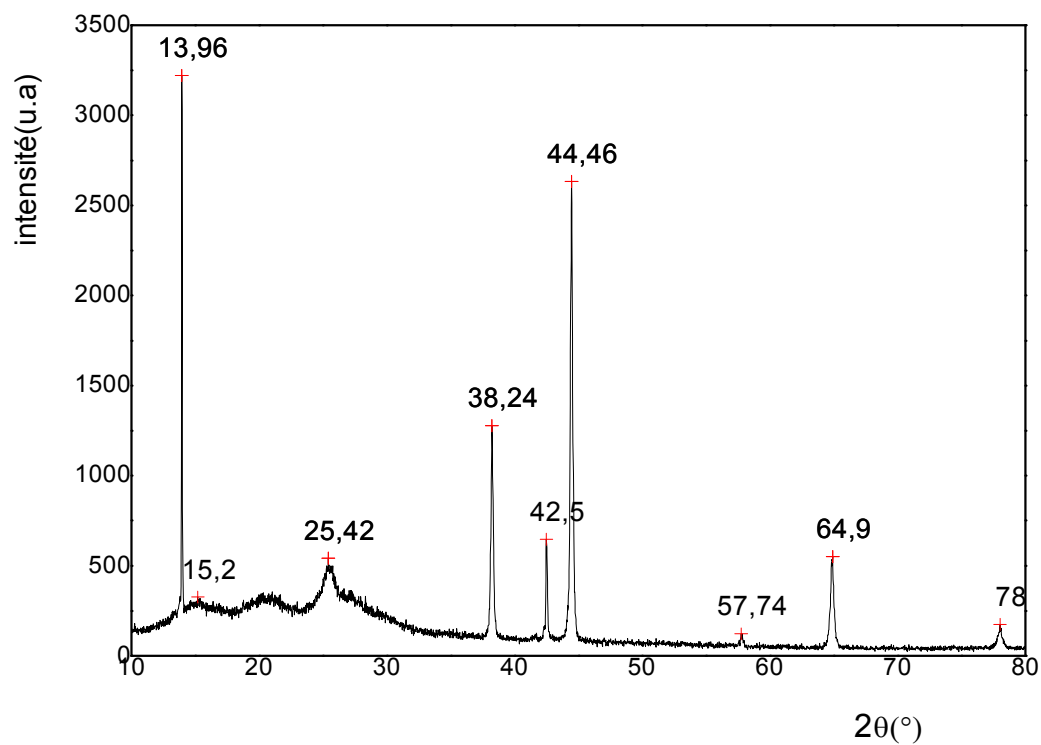


Figure IV-9 : Spectre de diffraction X de composé Nb₃Sn et le mélange PANI/Nb₃Sn

3.2.3- Diffraction R. X du matériau PANI/SnNb₅Se₉

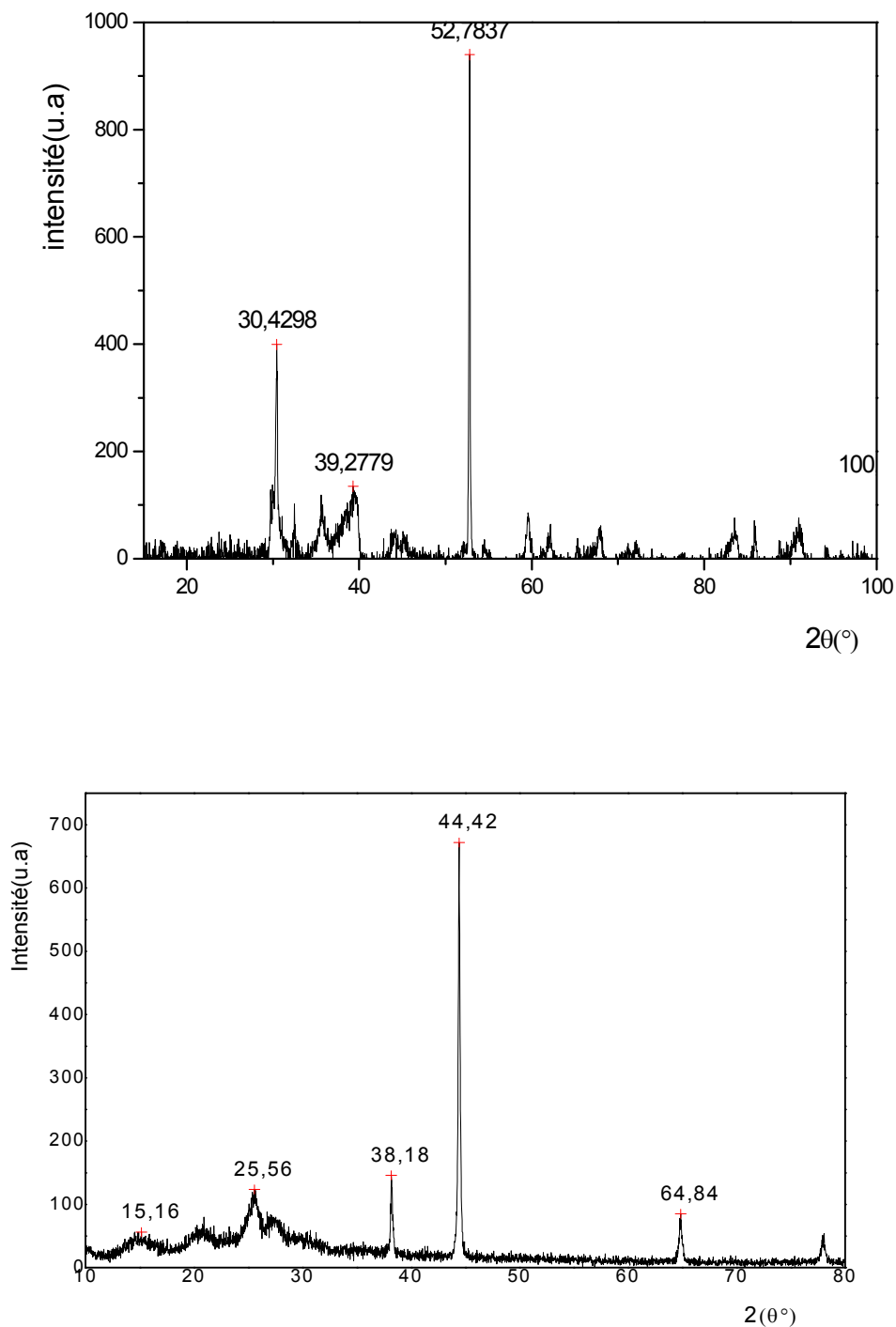


Figure IV-10 : Spectre de diffraction X du composé Sn Nb₅Se₉ et le mélange PANI/Sn Nb₅Se₉

3.3- Taille des grains

Cette étude a permis de déterminer la taille des grains des mélanges PANI/NbSe₂, PANI/Nb₃Sn et PANI/ SnNb₅Se₉ en utilisant loi de Scherrer $d = \frac{\beta\lambda}{\delta\cos\theta}$ [174], avec β : constante variant entre 0.9-1.0, δ largeur à mi-hauteur et θ position de la raie considérée. Les résultats sont reportés dans le tableau 7 .

Tableau IV-7: Taille des grains du mélange PANI/ NbSe₂

Centre	mi-hauteur	d(nm)
20.56	1.68	3.62
5.43	1.19	7.13
33.85	0.11	72.75
37.99	0.14	60.72
41.75	0.16	54.63
44.42	0.24	36.06
60.55	0.14	67.07
62.27	0.11	83.64
63.30	0.18	53.99
64.86	0.56	17.34
65.98	0.16	60.02

Tableau IV-8: Taille des grains du mélange PANI/Nb₃Sn

centre	mi hauteur	d(nm)
13.968	0.05	21.31
20.572	2.85	2.954
25.507	0.84	10.045
38.243	0.18	46.724
42.518	0.11	78.098
44.465	0.21	41.285
54.78	0.22	41.592
64.867	0.26	37.192
78.013	0.33	31.465
78.013	0.31	34.039

Tableau IV-9: Taille des grains du mélange du mélange PANI/Sn Nb₅Se₉

Centre	mi hauteur	d(nm)
15.05	2.32	3.44
20.76	2.86	2.94
25.52	0.97	8.73
38.20	0.19	44.57
44.43	0.21	41.11
64.83	0.42	23.33
77.96	0.34	31.16

Après les résultats des nouveaux matériaux, on remarque que la taille des grains varient entre (3.62et 83.64nm pour PANI/ NbSe₂, 2.95 et 78.09nm et 2,94 et 44,57nm) successivement pour les mélanges PANI/Nb₃Sn et PANI/Sn Nb₅Se₉.

3.4- Morphologie des produits résultants

Les photos ont été réalisées à l'université de Jijel. L'étude morphologique sur un échantillon de PANI pur montre que la forme de la surface est constituée par des grains de forme aplatie de taille 10 μ m. celle-ci est homogène et confirme les résultats obtenus par les spectres de diffraction X.

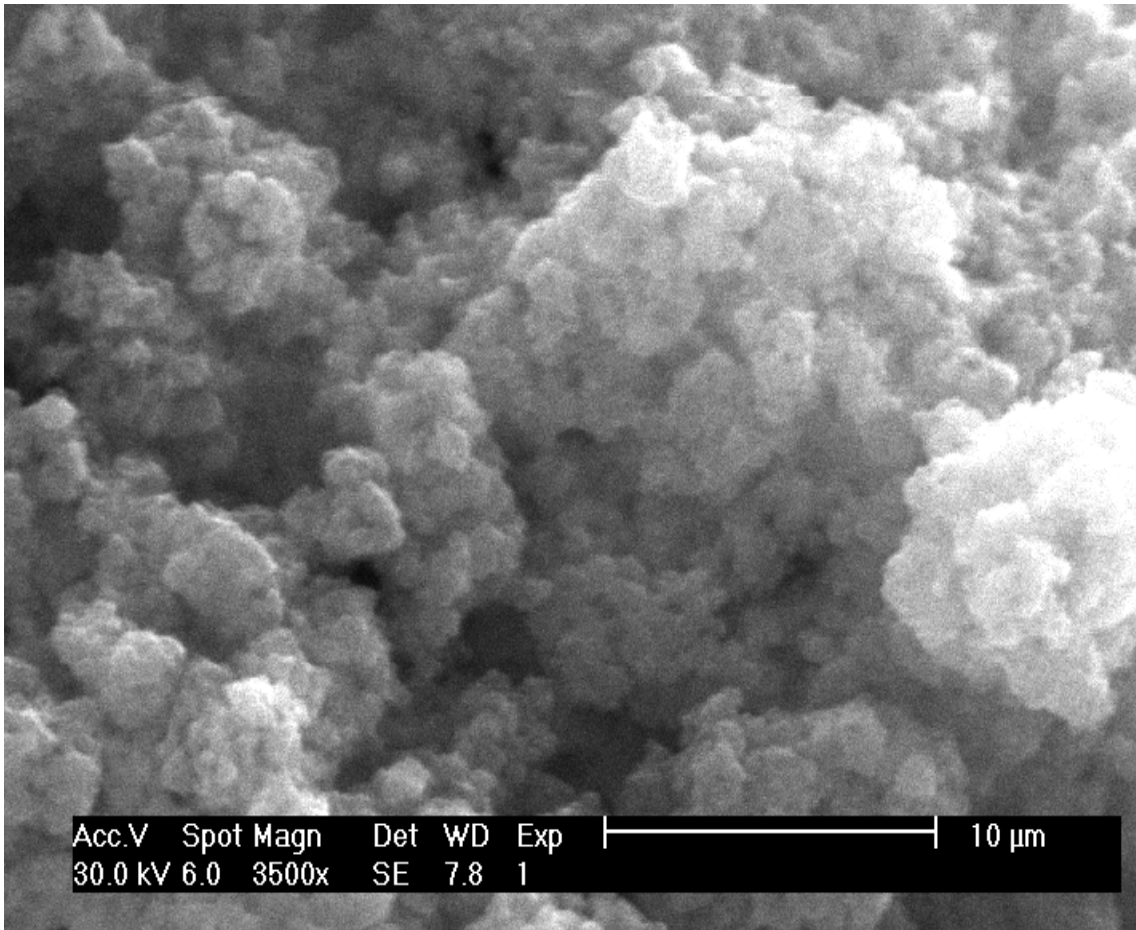


Figure IV-11 : Représente la photo de MEB de PANI

La photo de la figure (IV-11), représentant l'échantillon de PANI/ NbSe₂ est claire et homogène. Le contraste dans l'image est dû aux différences dans la dispersion de régions de la surface.

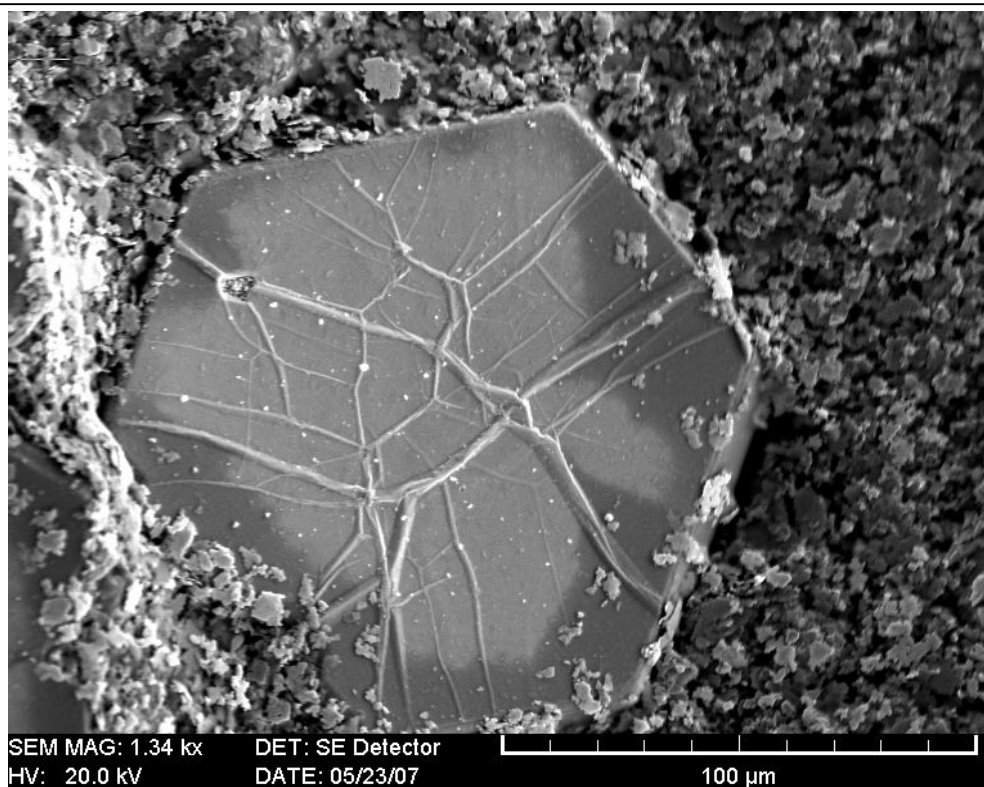


Figure IV-2 : Représente la photo de MEB de NbSe₂

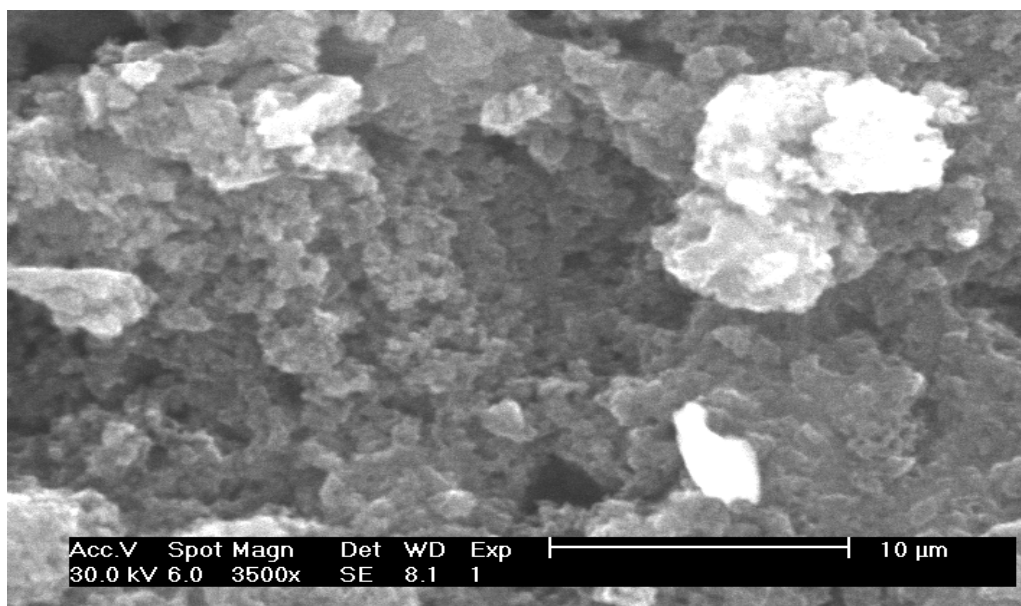


Figure IV-12: Représente la photo de MEB de PANI/NbSe₂.

La figure représente une image de l'échantillon de la phase NbSe_2 prise au M.E.B. Elle montre une homogénéité dans cette phase. Celle-ci est constituée par des plaquettes hexagonales de taille avoisinant $20\mu\text{m}$.

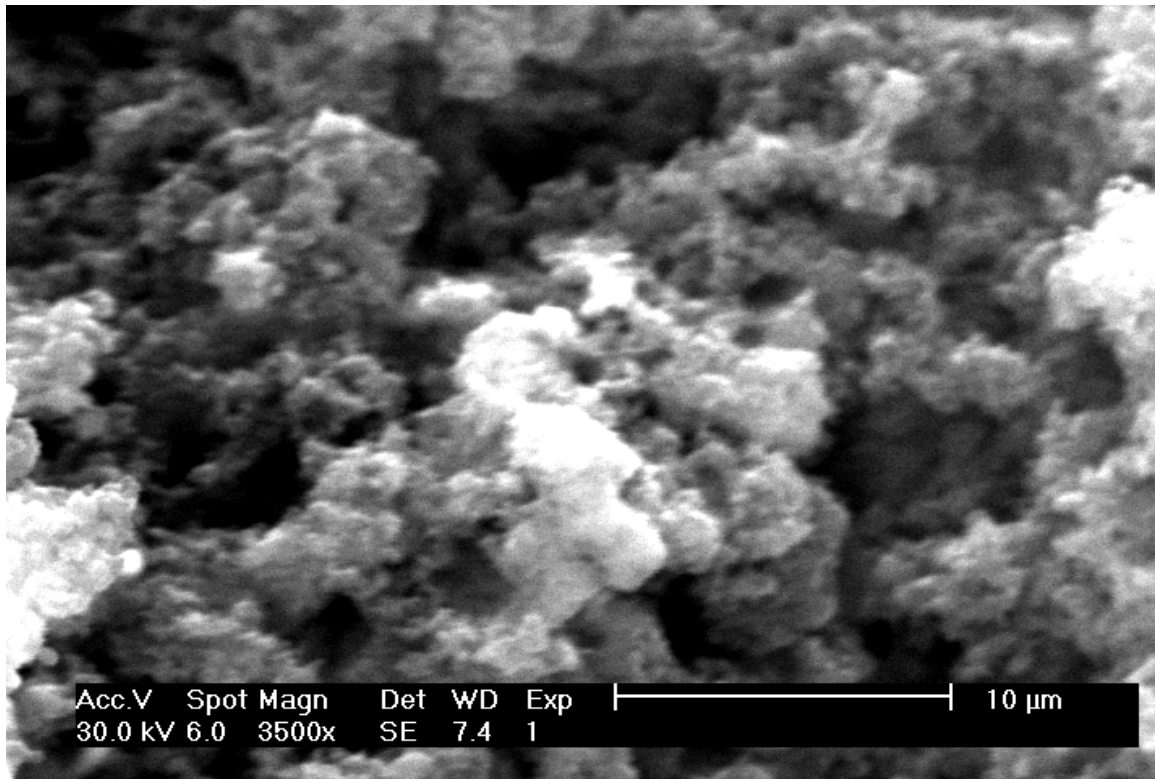


Figure IV-13 : Représente la photo de MEB de PANI/ Nb_3Sn

La photo de la figure (IV-13) représente l'échantillon de PANI/ SnNb_5Se_9 est claire et homogène. Le contraste dans l'image est aussi le résultat des différences dans la dispersion de régions de la surface.

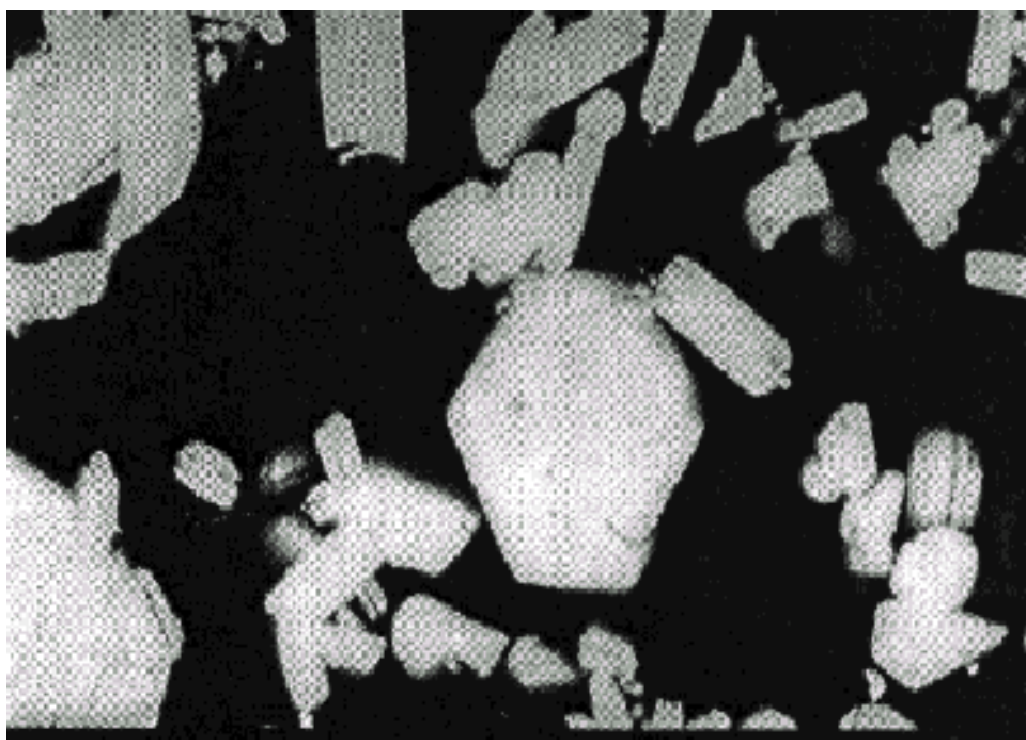


Figure IV-5 : Représente la photo de MEB de SnNb₅Se₉

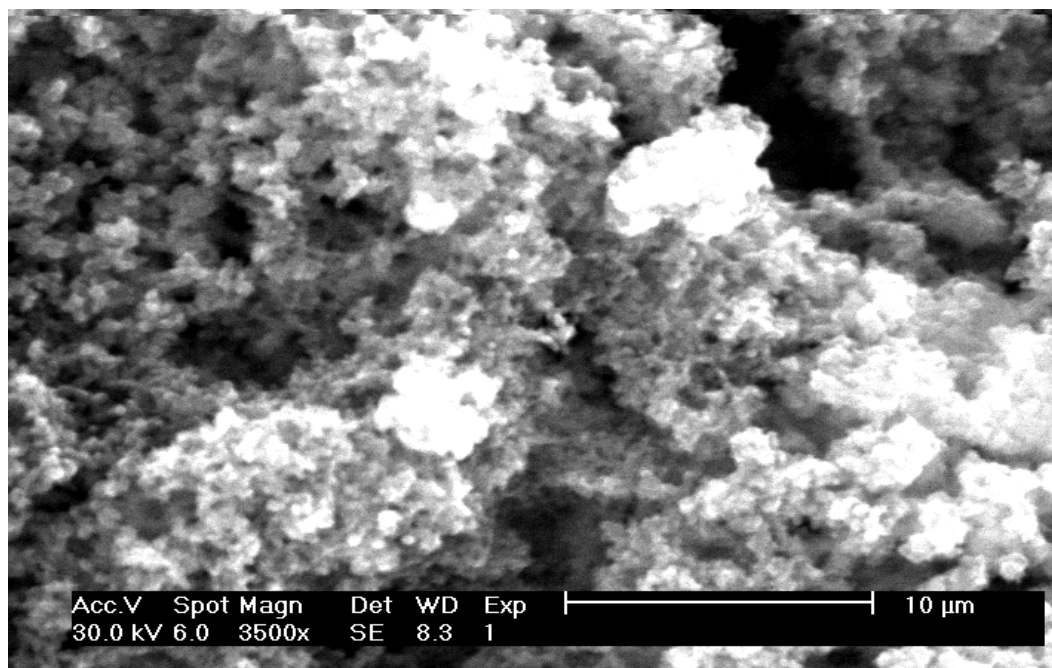


Figure IV-14: Représente la photo de MEB de PANI/ SnNb₅Se₉.

3.5- Spectroscopie infrarouge

L'analyse infrarouge a été effectuée sur des pastilles du composé pur et des mélanges. Le spectre (18) présente les bandes d'absorption dues à la vibration de groupements caractéristiques de la polyaniline sous la forme émeraude sel. On note, au préalable, que les bandes à 1559 et 1484 cm^{-1} [175] représentent un système benznoïde et quinoïde et celle à 1238 cm^{-1} représente le carboxyle. On observe dans les trois spectres 15, 16 et 17, l'apparition de bandes communes à 1639 cm^{-1} , qui implique la bande qui existe déjà dans le spectre (19), justifiant ainsi la présence de l'élément Nb. On observe aussi la disparition des pics caractéristiques de PANI dans les spectres (16) et (17), mais dans le spectre (15) ils subsistent dans le spectre relatif à PANI pur à 1492 cm^{-1} . D'autres bandes réapparaissent à nouveau à 1122.5 cm^{-1} , qui implique le degré de protonation de polymère. La bande à 1292 cm^{-1} , démontre une liaison entre le mélange. Enfin, dans l'intervalle supérieur à 2000 cm^{-1} , de nouvelles bandes apparaissent, ce qui confirme une réaction entre la phase organique et la phase inorganique.

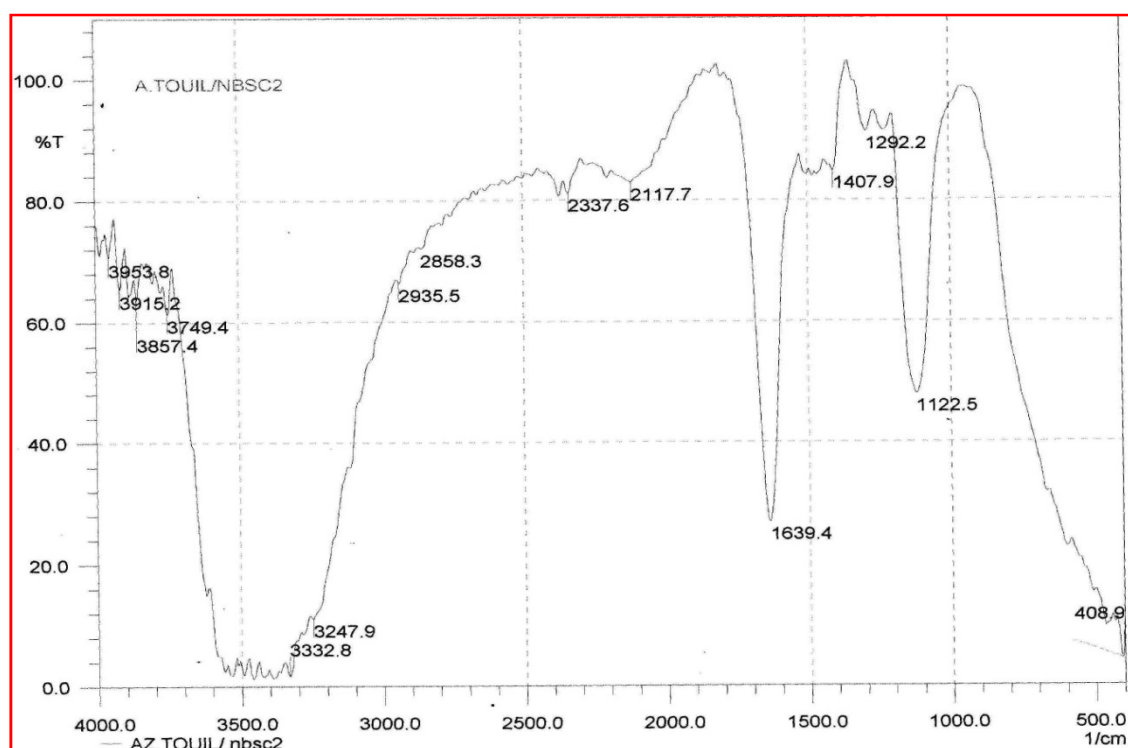


Figure IV-15 : Spectre de l'infrarouge de PANI /NbSe₂

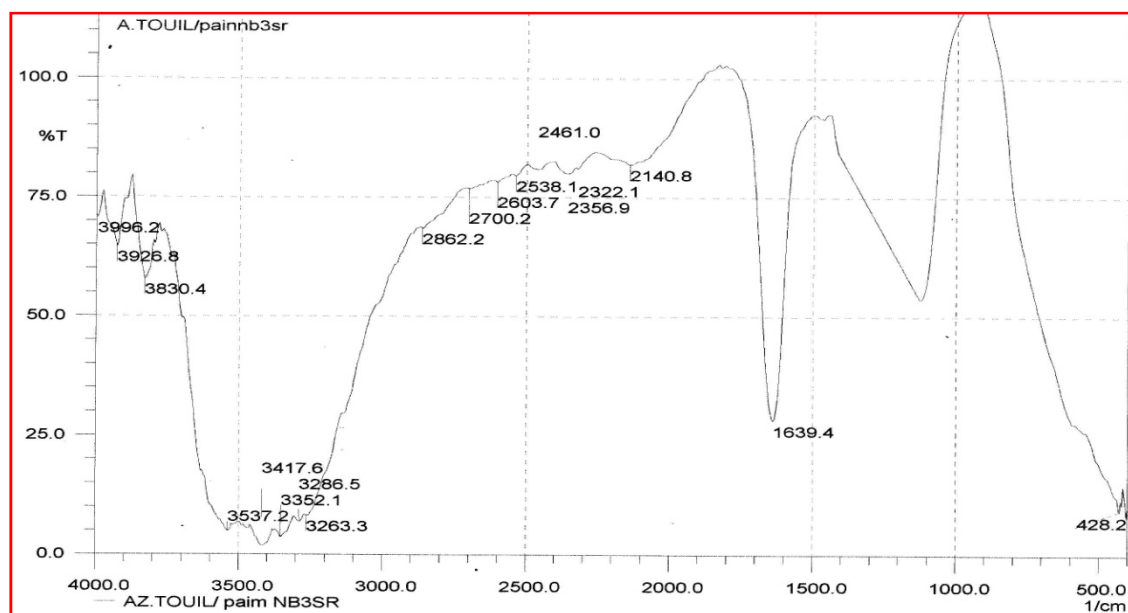
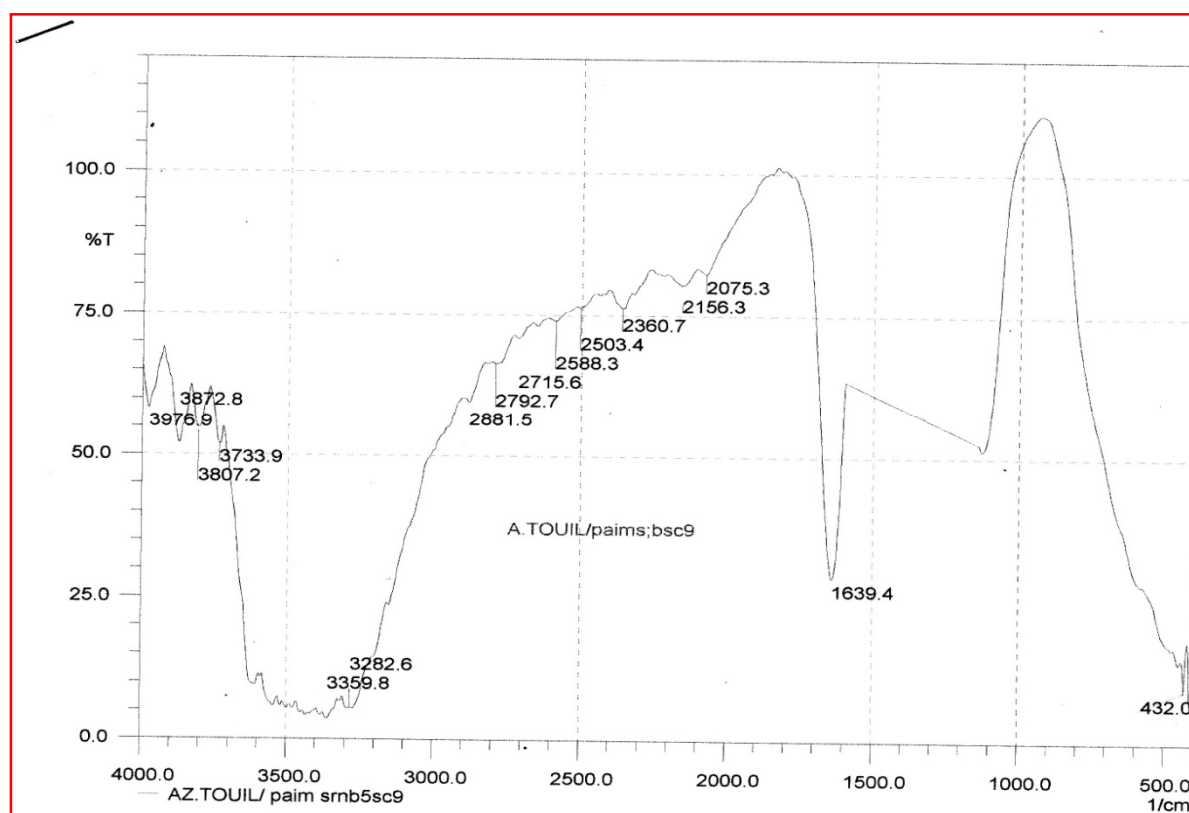


Figure IV-16 : Spectre de l'infrarouge PANI/ Nb₃Sn



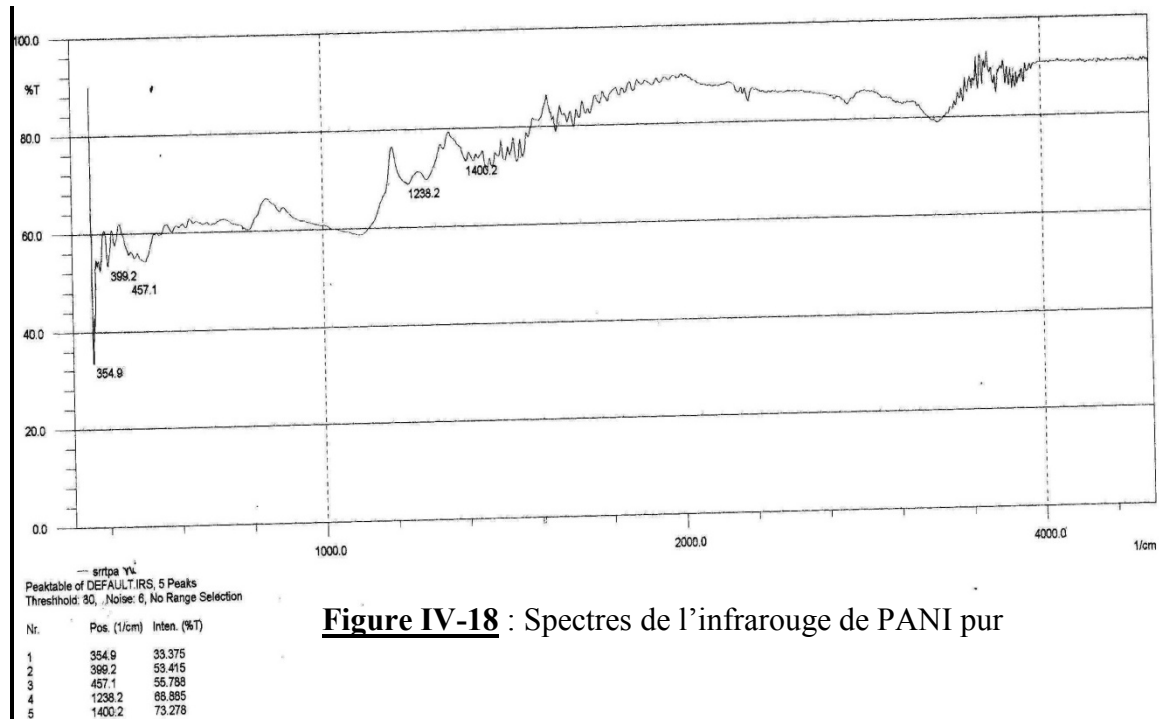


Figure IV-18 : Spectres de l'infrarouge de PANI pur

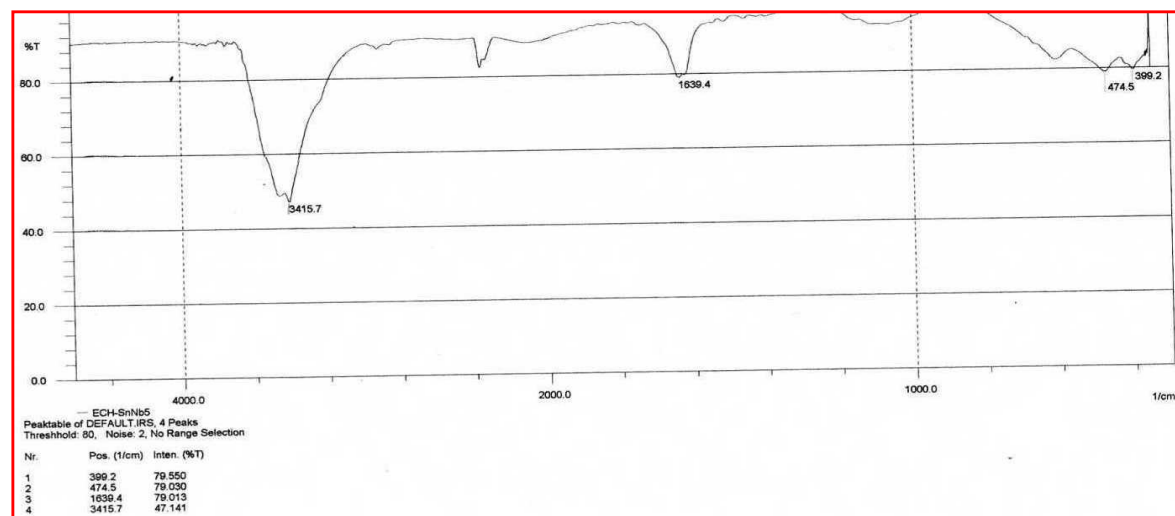


Figure IV-19 : Spectres de l'infrarouge du composé SnNb₅Se₉.

3.6- Spectroscopie d'U.V Visible

A la lumière des résultats relatifs à la polyaniline, il apparaît des spectres d'U.V visible d'absorptions typiques pour les différents états d'oxydation : le spectre de poly(leucomerldine), la forme complètement réduite, a seulement la transition $\pi \rightarrow \pi^*$ des cycles benzoïques vers (320nm) ; la forme semi oxydée, la poly(émerldine), possède une transition associée aux cycles quinoïques (620-650nm) en plus de la précédente; finalement, ces bandes sont déplacées de manière hypsochromique (300 et 514nm) dans les spectres de la forme complètement oxydée, la poly(pernigraniline)[176].

Les résultats ont été obtenus à partir de pastilles très minces, pour la première mesure. Nous avons, ensuite, dans une deuxième mesure, déposé les échantillons sous forme de poudre sur des lames de verre, puis nous avons procédé à un recuit. Dans la figure : (IV-20 et IV-21), nous observons les spectres d'absorption d'U.V- visible, pour les composés PANI/SnNb₅Se₉, PANI/Nb₃Sn. Sur cette figure, nous observons des bandes entre (300 et 400nm), qui implique la transition $\pi \rightarrow \pi^*$ du cycle benzoïque. Dans le cas du mélange PANI/NbSe₂, nous observons, seulement, une transition à 625nm, qui indique l'existence du cycle quinoïque. Dans le domaine entre 800 et 1100nm, nous observons, dans les trois spectres des transitions faibles qui résultent de délocalisation des électrons de la chaîne et aussi la propriété conductrice de PANI. Dans le cas de PANI/SnNb₅Se₉, nous remarquons la présence de trois maxima à (348, 504 et 615nm), montrant ainsi l'obtention d'un nouveau composé.

Le recuit est utilisé dans le but d'éliminer la phase organique. Ainsi, nous observons la disparition des transitions supérieures à 600nm, la seule transition, très faible, qui subsiste, se localise dans la région entre 300 et 517nm pour PANI/SnNb₅Se₉ à la température de 400C °.

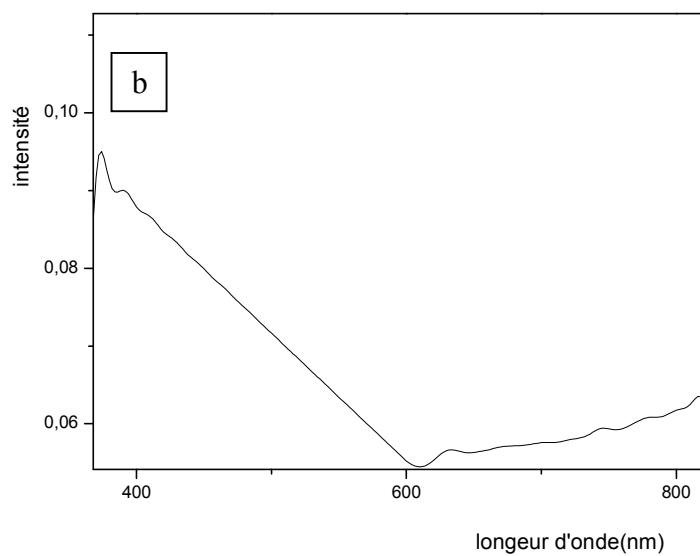
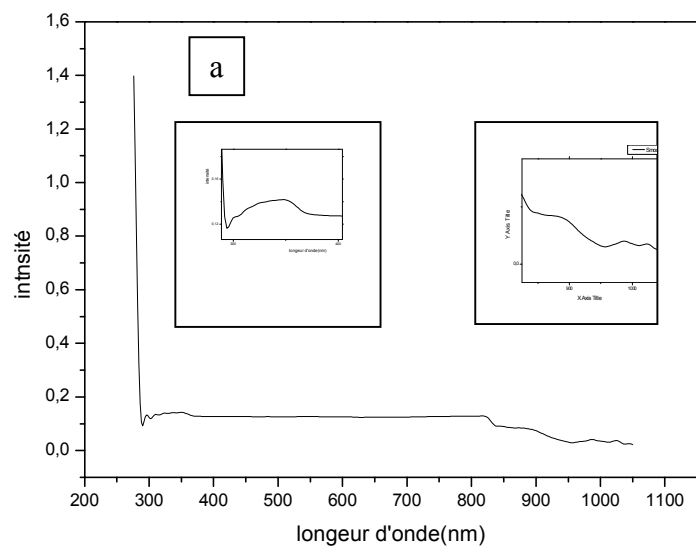


Figure IV-20 : Spectre de U.V des mélanges : a- PANI/SnNb₅Se₉, b- PANI/Nb₃Sn

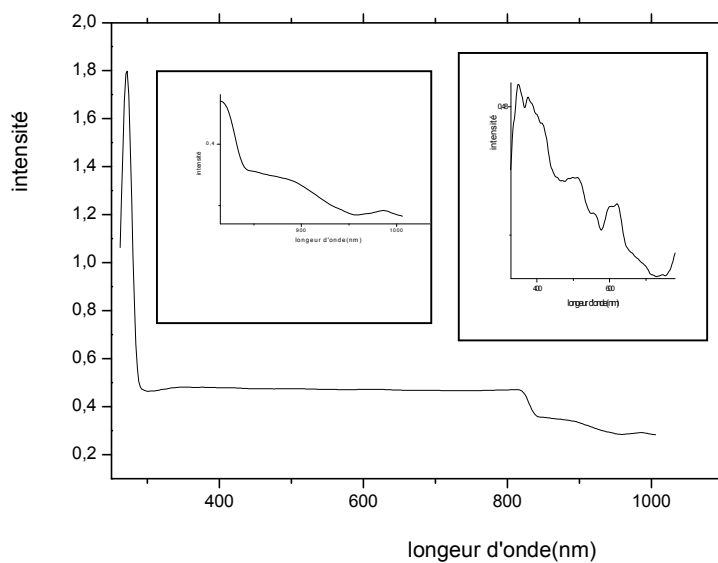


Figure IV-21 : Spectre de U.V de mélange PANI/NbSe₂

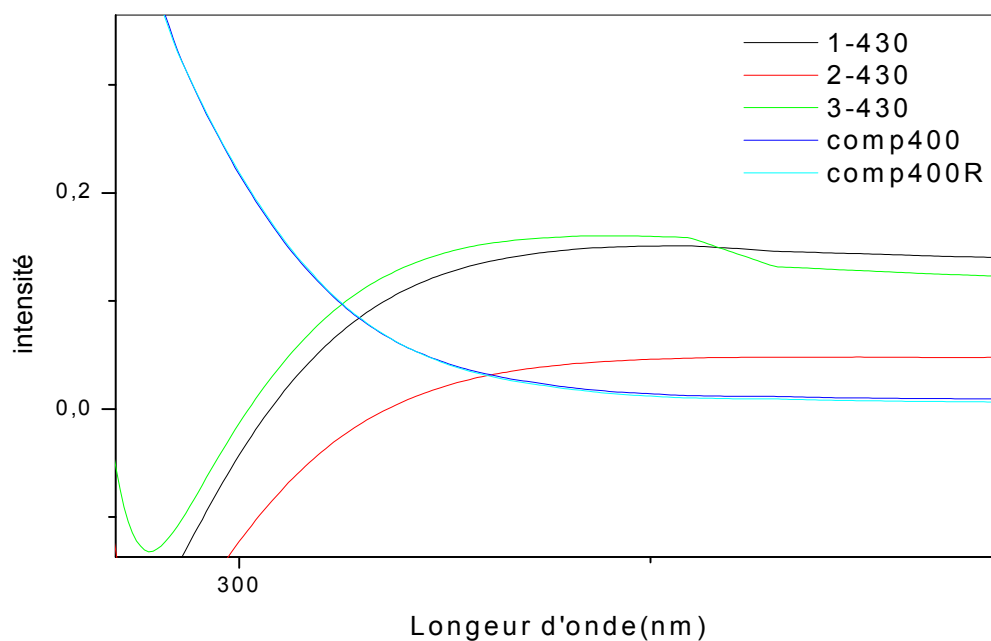


Figure IV-22 : Spectre de U.V-VIS de mélanges : (a), (b) et (c) à T= 400C° et 430 C°

3.7- Propriétés électriques

Les mesures électriques que nous avons effectuées sont principalement des caractéristiques courant-tension I(V). En variant les valeurs de tension de polarisation de 0 à 15V, on retrouve les valeurs de l'intensité de courant. Les échantillons pulvérulents sont préparés sous forme de pastilles très minces à une température ambiante. La résistance des échantillons est mesurée à température ambiante en utilisant la technique des quatre pointes. La conductivité est donnée par la relation suivante [177];

$$\sigma = 1/Ln2Rd$$

Les trois courbes obtenues montrent clairement la relation linéaire entre la tension et le courant, malgré sa faiblesse. Nous observons, également, dans la figure (IV-23), l'augmentation linéaire de la tension avec le courant, ce qui implique les caractéristiques ohmiques. Le calcul des valeurs de résistance d'échantillons est réalisé à partir de la pente de la courbe linéaire I(V) (figIV.23). Le calcul de la conductivité électrique dépend de la résistance électrique R, et la valeur trouvée, dans le cas de nos échantillons, est différente de celle obtenue dans la littérature qui est de 0.2 S/cm[178].

A partir de la relation $V/I = k \cdot \rho$, on calcule la résistivité électrique de trois composés, à partir de la relation $\rho = 1/R$ avec $k = \log 2/\pi$. Les valeurs très faibles des résistivités ($4 \cdot 10^{-3}$, $1.11 \cdot 10^{-3}$ et $2 \cdot 10^{-3} \Omega^{-1}$), par rapport à ceux de la polyaniline, sont liées à la méthode de préparation utilisée.

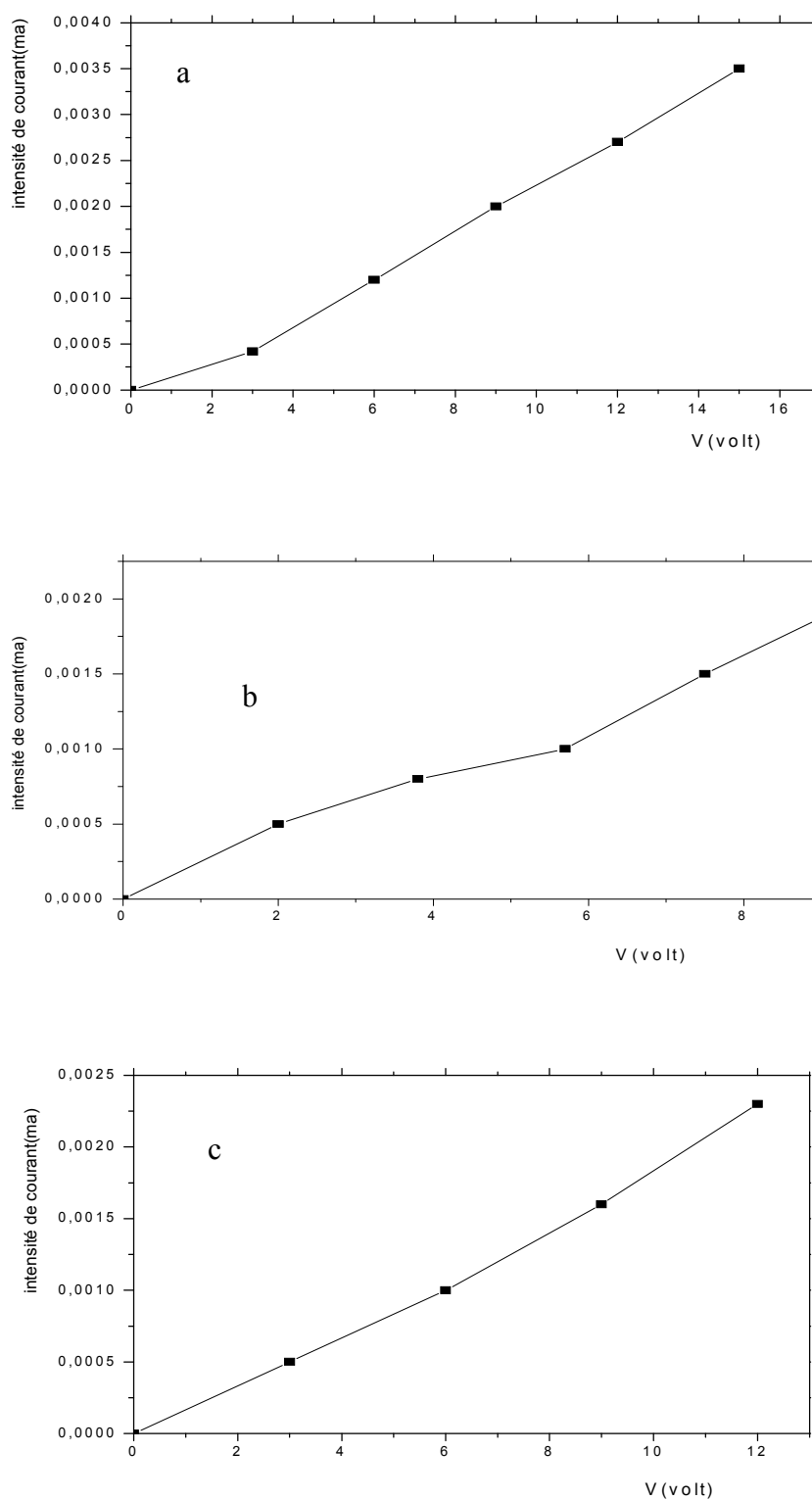


Figure IV-22: Comportement électrique des nouveaux mélanges : a -courbe de PANI/SnNb₅Se₉, b- PANI/Nb₃Sn et c- PANI/NbSe₂

4- Conclusion

Le présent travail repose sur deux familles de composés très connues : les dichalcogénures de métaux de transition, les supraconducteurs de type A15, d'une part, et les polymères, d'autre part, avec lesquels nous avons trouvé la possibilité de les mélanger pour construire de nouvelles phases hybrides organique/inorganique. L'addition d'un composé inorganique tels que NbSe₂, de la famille MX₂, Nb₃Sn de la famille A-15 et le composé ternaire SnNb₅Se₉ dans la matrice de polyaniline (polymère) est possible grâce à une méthode de synthèse particulière. L'étude réalisée en diffraction X établit que le spectre de PANI/NbSe₂, PANI/Nb₃Sn et PANI/SnNb₅Se₉ est le résultat de l'addition de deux composés. L'étude de la morphologie confirme l'étude structurale.

Conclusion générale

Conclusion générale

Les matériaux hybrides "organique -inorganique" sont l'objet d'un intérêt immense, en permettant d'allier à la fois certaines propriétés d'un matériau inorganique et d'un polymère. Cette symbiose, entre deux mondes de la chimie trop longtemps considérés comme antagonistes, peut aussi amener des propriétés complètement nouvelles et ouvre un vaste champ d'investigations. Dans ce travail, nous avons dispersé le matériau inorganique dans la matrice polymère conductrice, pour former des nouveaux systèmes hybrides de classe I. Au départ, nous avons choisi le composé inorganique 2H-NbSe₂ qui est chimiquement bien défini et dont les propriétés physiques on fait l'objet de nombreuses études, et Nb₃Sn qui est la phase A-15 industriellement utilisée pour ses nombreuses applications. Le composé ternaire supraconducteur SnNb₅Se₉ est le résultat de l'inclusion de chaînes supraconductrice de Nb₃Sn dans 2H-NbSe₂. Quant au composé organique, le choix s'est porté sur la polyaniline, particulièrement ses propriétés conductrices, dans un souci d'améliorer le comportement supraconducteur.

A partir de la méthode de polymérisation, nous avons réussi à synthétiser les mélanges suivants : PANI/NbSe₂, PANI/Nb₃Sn et le composé PANI/ SnNb₅Se₉. La caractérisation radiocristallographique montre clairement l'originalité de ces phases. L'affinement des paramètres de maille de ces nouveaux composés est réalisé à l'aide du programme dicvol04. La morphologie des mélanges résultants a été étudiée par microscopie électronique à balayage et a confirmé les résultats obtenus par la diffraction des rayons X.

Nous avons également montré que la taille des grains varient entre 3.62 et 83.64nm, qui montrent clairement l'échelle nanométrique de matériaux hybrides. La spectroscopie infrarouge a permis de mettre en évidence la possibilité de l'existence de l'interaction entre la phase organique et la phase inorganique.

Les spectres d'U.V- visible ont montré, pour les composés PANI/SnNb₅Se₉, PANI/Nb₃Sn l'existence de bandes entre (300 et 400nm), qui implique la transition $\pi \rightarrow \pi^*$ du cycle benzoïque. Quant au mélange PANI/NbSe₂, nous avons uniquement observé, une transition à 625nm, qui indique l'existence du cycle quinoïque. L'obtention d'un nouveau composé, à savoir PANI/SnNb₅Se₉, est justifié par la présence des trois maxima à (348, 504 et 615nm). En éliminant la phase organique à partir d'un recuit approprié, nous avons observé la disparition des transitions supérieures à 600nm, la seule transition, très faible, qui subsiste, se localise dans la région entre 300 et 517nm pour PANI/SnNb₅Se₉ à la température de 400°C.

Enfin, la caractérisation électrique a permis de mesurer la conductivité électrique de ces produits par la méthode des quatre pointes. Les valeurs obtenues de la résistivité ($4 \cdot 10^{-3}$, $1.11 \cdot 10^{-3}$ et $2 \cdot 10^{-3} \Omega^{-1}$), très faibles par rapport à ceux de la polyaniline, sont liées à la méthode de préparation utilisée.

Références

Références

- [1] M. Boissiere, Thèse de doctorat. (2003).
- [2] O. Trindade; N. Brian; L. Pickett, Chem. Mater.13, 3843-63858, (2001).
- [3] A. N. Shipway, E. Kats, I. Willner, Chemphys. Chem. 1, 18-52, (2000).
- [4] M. C. Daniel, D. Astrue. Chem. Rev, 104, 293-346, (2004).
- [5] C. Sanchez, F. Ribot, New J. Chem., 18, 35-1007, (1994).
- [6] S.C. Raghavendra, S. Khawim, M. Revanasiddappa, M.V. N. Anbika. Prasad and A. B. Kulkarni. Bul. Mater. Sci., Vol. 26, No.7, (2003).
- [7] G. Asturias, A.G. Mac Diarmid, A. J. Epstein; synth. Met, 48, 9, (1992).
- [8] Y. Coe; A. Andreatta, A. J. Heeger, P. Smith, polymer, 30, 2350. (1989).
- [9] C. Sanchez and F. Ribot, Design of organic-inorganic materials synthesized via sol-gel Chemistry, new journal of chemistry, Vol. 18, p 1007, (1994).
- [10] J. Vinas, Thèse de doctorat (2008).
- [11] M. M. Jerome; Thèse de doctorat (2003).
- [12] S. Caillère, S. Hemin, M. Rautureau, Minéralogie des argile. Tome 2: Classification et nomenclature, 2eme ed., Masson, (1982).
- [13] R. A. Vaia and E. P. Giannelis, Polymer nanocomposites: status and opportunities, MRS Bulletin, (2001), Vol,
- [14]R. Schöllhorn, Intercalation systems as nanostructured functional materials, Chem. Mater., Vol. 8, p 1747, (1996).
- [15] F. Leroux and J. P. Besse, Polymer interleaved layered double hydroxide: a new emerging class of nanocomposites, Chem. Mater., Vol. 13, pp 3507-3515, (2001).

- [16] R. A. Vaia and E. P. Giannelis, Lattice model of polymer melt intercalation in organically-modified layered silicates, *Macromolecules*, Vol. 30, p 7990, (1997).
- [17] A. C. Balazs, C. Singh and E. Zhulina, Modeling the interactions between polymers and clay surfaces through self-consistent field theory, *Macromolecules*, Vol. 31, p 8370, (1998).
- [18] B. K. G. Theng, *The chemistry of clay-organic reactions*, Adam Hilger: London, (1974).
- [19] B. K. G. Theng, Clay-polymer interactions: summary and perspectives, *Clays & Clays Minerals*, Vol. 30, p 1, (1982).
- [20] M. Alexandre, P. Dubois, Polymer-layered silicate nanocomposites: preparation, properties and uses of a new class of materials, *Mater. Sci. Eng.*, Vol. 28, pp 1-63, (2000).
- [21] N. Ogata, S. Kawakage and T. Ogihara, polyvinylalcohol-clay and polyethyleneoxide-Clay blend prepared using water as solvent, *J. Appl. Polym. Sci.*, Vol. 66, p 573, (1997).
- [22] J. Ben_Brahim, Contribution à l'étude des systèmes eau/argile par DRX. Structure des et mode d'empilement des feuillets dans les hydrates homogènes à une et deux couches d'eau de la beidellitena, thèse de doctorat, Université d'Orléans, (1985).
- [23] J. T. Pinnavaia and Beall, *Polymer-clay nanocomposites*, Wiley & Sons, (1997).
- [24] Y. Komori, Y. Sugahara and K. Kuroda, A kaolinite-NMF-methanol intercalation compound as a versatile intermediate for further intercalation reaction of kaolinite, *J. Mater. Res.* Vol. 13, p 930, (1998).
- [25] J.J. Tunney, C. Detellier, Aluminosilicate nanocomposite materials. Poly(ethylene glycol)- kaolinite intercalates, *Chem. Mater.*, Vol. 8, p 927, (1996).
- [26] D.J. Greenland, Adsorption of polyvinyl alcohols by montmorillonite. *Journal of Colloid and Interface Science*, 18, 647-664.(1963)

- [27] Y. Sugahara, S. Satokawa, K. Kuroda and C. kato, Evidence for the formation of interlayer polyacrylonitrile in kaolinite, *Clays & Clays Minerals*, Vol. 36, p 343, (1988).
- [28] M.P. Eastman, E. Bain, T.L. Porter, K. Manygoats, R. Whitehorse, R.A. Parnell and M.E. Hagerman, The formation of poly(methyl-methacrylate) on transition metal-exchanged hectorite, *Appl. Clay Sci*, Vol. 15, pp. 173–185(1999).
- [29] A. Usuki, Y. Kojima, M. Kawasumi and Y. Okada, Synthesis of nylon 6-clay hybrid, *J. Mater. Res.*, Vol. 8, p 1179, (1993).
- [30] Y. Kojima, A. Usuki, M. Kawasumi and Y. Okada, Synthesis of nylon 6-clay hybrid by montmorillonite intercalated with epsilon-caprolactam, *J. of Polym. Science, Part A: Polym. Chem.*, Vol. 31, p 983, (1993).
- [31] A. Okada and A. Usuki, The chemistry of polymer-clay hybrids, *Mater. Sci. Eng. C*, Vol. 3, p 109, (1995).
- [32] Y. Kojima, A. Usuki, M. Kawasumi and Y. Okada, Mechanical properties of nylon 6-clay hybrid, *J. Mater. Res.*, Vol. 8, p 1185, (1993).
- [33] P. Le_Baron, Z. Wang and T.J. Pinnavaia, Polymer-layered silicate nanocomposites: an overview, *Appl. Clay Sci*, Vol. 15, p 11, (1999).
- [34] G. S. Sur, H. L. Sun, G. S. Lyu and J. E. Mark, Synthesis, structure, mechanical properties, and thermal stability of some polysulfone/organoclay nanocomposites, *Polymer*, Vol. 42, p 9783, (2001).
- [35] K. A. Carrado and L. Xu, In situ synthesis of polymer-clay nanocomposites from silica gel, *Chem. Mater.*, Vol. 10, p 1440, (1998).
- [36] K. A. Carrado, L. Xu, R. Csencsits and J. V. Muntean, Use of Organo- and Alkoxysilanes in the Synthesis of Grafted and Pristine Clays, *Chem. Mater.*, Vol. 13, pp

3766-3773, (2001).

[37] Liebau, Structural chemistry of silicates, Springer-Verlag, (1985).

[38] Caillère, Hénin and Rautureau, Minéralogie des argiles, Tome 1: Structure et propriétés physico-chimiques, 2ème ed, Masson, (1982).

[39] P. Aranda, E. Ruiz-Hitzky, Poly (ethylene oxide)/NH₄⁺-smectite nanocomposites, Appl. Clay Sci, Vol. 15, p 119, (1999).

[40] K. Kikuta, K. Ohta and K. Takagi, Synthesis of Transparent Magadiite-Silica Hybrid Monoliths, Chem. Mater., Vol. 14, pp 3123-3127, (2002).

[41] M. Ogawa, M. Miyoshi and K. Kuroda, Perfluoroalkylsilylation of the Interlayer Silanol Group of a Layered Silicate, Magadiite, Chem. Mater., Vol. 10, pp 3787-3789, (1998).

[42] C. M. Leu, Z. W. Wu and K. H. Wei, Synthesis and Properties of Covalently Bonded Layered Silicates/polyimide (BTDA-ODA) Nanocomposites, Chem. Mater., Vol. 14, pp x 3016-3021, (2002).

[43] K. Mukkanti, YV. S. Rao and B. M. Choudary, Selective and sequential reduction of nitroaromatics by montmorillonitesilylaminepalladium(II) complex, Tetr. Letters, Vol. 30, p 251, (1989).

[44] K. A. Carrado, J. E. Forman, R. E. Botto, and R. E. Winans, Incorporation of phthalocyanines by cationic and anionic clays via ion exchange and direct synthesis, Chem. Mater, Vol. 5, p 472, (1993).

[45] K. Fujii, S. Hayashi and H. Kodama, Synthesis of an alkylammonium/magnesium phyllosilicate hybrid nanocomposite consisting of a smectite-like layer and organosiloxane layers, Chem. Mater., Vol. 15, p 1189, (2003).

- [46] C. J. Brinker, G.W. Scherer (1990). Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-gel Processing, Academic Press. ET. Références incluses, (1990).
- [47] Y. Fukushima and M. Tani, An Organic/Inorganic Hybrid Layered Polymer: Methacrylate-Magnesium (Nickel) Phyllosilicate, J. Chem. Soc., Chem. Commun., pp 241-242,(1995).
- [48] S. L. Burkett, A. Press and S. Mann, Synthesis, Characterization, and Reactivity of Layered Inorganic-Organic Nanocomposites Based on 2:1Trioctahedral Phyllosilicates, Chem. Mater, Vol. 9, pp 1071-1073, (1997).
- [49] M. G. Fonseca, C. R. Silva, J. S. Barone and C. Airoidi, Layered Hybrid Nickel Phyllosilicates and Reactivity of the Gallery Space, J. Mater. Chem, Vol. 10, pp 789-795, (2000).
- [50]. Silva, Fonseca, Barone and Airoidi, Layered inorganic-organic talc-like nanocomposites ,Chem. Mater., , Vol. 14, p 175, (2002).
- [51] M. Guillot, Elaboration et caractérisations de matériaux hybrides lamellaires dérivés de phyllosilicates., thèse université de Strasbourg,(2002).
- [52] R. Shenhar, T. B. Norsten, V. M. Rotello, Adv. mater. 17, 657-669, (2005).
- [53] D. Li, B. Zhao, Langmuir 23, 2208-2217, (2006).
- [54] J. E. Smith, L. Wang, ; Tan, W. @TrAC, Trends anal. Chem., 25, 848-855, (2006).
- [55] Q. Ma, E. E .Remsen, T. Kowalewski, et al. J. Am. Chem. Soc., 123, 4627-4628, (2001).
- [56]] C. J. McDonald, K. J. Bouck, A. B. Chaput, et al. Macromolecules 33, 1593-1605, (2000).
- [57] M. K. Park, C. Xia, R. Advincula, et al. Langmuir, 17, 7670-7674, (2001).
- [58] T. Morinaga, Ohkura, M. Ohno, K. et al. Macromolecules 40, 1159-1164, (2006).

- [59] G. D. Fu, Z. Shang, L. Hong, et al. *Macromolecules* 38, 7867-7871, (2005).
- [60] C. R. Vestal, J. J. Zhang, *Am. Chem. Soc.* 124, 14312-14313, (2002).
- [61] D. Fournier, S. Pascual, V. Montembault, et al. *J. Polym. Sci : Part A : Polym. Chem.* 44, 5316-5328, (2006).
- [62] D. Fournier, S. Pascual, V. Montembault, et al. *J. Comb. Chem.* 8, 522-530, (2006).
- [63] C. C. Oude, *Po&mères, Structures et Propriétés*, Masson, Paris, 1993, p.1
- [64] H. Shirakawa, E.J. Louis, A.G. MacDiarmid, C. J. C. Chiang,; A. J. Heeger, , *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, ,578, (1977).
- [65] M. Leclerc, R E. Prud'homme, *Macromolecules*, 20,2153, (1987).
- [66] D. M. Ivory, G. G. Miller, J. M. Sowa, L. W. Shacklette,; R. R Chance,; R. H. Baughman, *J. Chem. PPhys.*,71, 1506, (1979).
- [67] M. Rehim, A. D. Schluter, G.Wegner, *Makromol. Chem.*, 191, (1990, 1991)
- [68] C. L. Geüinger, A. J. Heeger, J.M. Drake, *J. Chem. Phys.*, 101, 1673, (1994).
- [69] M. Sato, S. Tanaka, K. J. Kaeriyama, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 873, (1986).
- [70] J. Roncaili, *Chem. Rev*, 92,711, (1992).
- [71] A F. Diaz, K. K. Kanazawa, G.P. Gardini, , *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 635, (1979).
- [72] D. Moon, A. B. Padias, H. K. Hall, T. Huntoon, P. D. Clavert, *Macromolecules*, 28,6205, (1995).
- [73] A. G. MacDiarmid, J. E. Chiang, M. Haipern, W. S. Huang, S. L. Mu, N. Somarisi, Wu, W. L., S. I. Yaniger; *Molec. Cryst. Liq. Cryst.*, 121, 173, (1985).
- [74] B. Zhao, K. G. Neoh, E. T. Kang, *Chem. Mater.*, 12, 1800, (2000)
- [75] M. Sato, S. Tanaka, I.L. Kaeriyama, *Spth. Met.*, 18,229, (1987)

- [76] J. Y. Bergeron, L. H. Dao, *Macromolecules*, 25,3332, (1992).
- [77] P. Novak, K. Muller, K. S. V. Santhanam,; O. Haas, *Chem. Rev.*, 9, 229 (1973).
- [78] G. Horowitz, *Ah. Mder.*, 10,365, (1998).
- [79] E. A R. Duek, M. A De Paoli, M. Mastragostino, *Adv, Mater*, 4,287, (1992).
- [80] J. H. Burroughes, D. D. C. Bradley, A. R. Brown, R. N. Marks, K.Mackay,
R H. Friend, P. L. Bum, A B. Holmes, *Nature*, 347,539, (1990).
- [81] T. Sugiyama, T. Wada,H. Sasabe,., *Synfh, Met.* ,28, C323,(1989).
- [82] H. Naiwa, S. Handbook of ôrgmic Conductive Molecules artd Polymers, Wiiey Inc.,
New York, Vol. 2, p. 559, (1997).
- [83] N. Drolet; *Memoire du (M. Sc)*, Janvier (2001).
- [84] C. Kittel, *Introduction to SolidState Physics*, 6' Ed.; Wdey Inc., New York., (1986).
- [85] M. G. Kanatzidis, 3, *Décembre*, 36 , (1990).
- [86] Y. Cao, A. Andreatta, A. J. Heeger, P. Smith, *Polynier*, 30, 2305, (1989).
- [87] D. M. Mohilaer, R N. Adams, W. J. Argershger, *J. Am. Chem. Soc.*, 84,3618, (1962).
- [88] E. M. Geniès, C. Tsintavis, *J. Elecfrontell. Chem.*, 195, 109, (1985).
- [89] F. L. Lu, F. Wuid, M. Nowak, A J. Heeger, *J. Am. Chem. Soc.*, 108, 83- 1 1, (1986).
- [90] H. Letheby, *l Am Chem. Sm.*,1S, 161 , (1862).
- [91] AG. Green, AE. Woodhead, *J. Am. Chem. Soc.*, 97, 2388, (1910).
- [92] R. Surville, M. Josefowicz, L.T. Yu, J. Perichon, R. Buvet, *Electrochim, Acta*,
13, 1451, (1968).
- [93] T. Nakajima, T. Kawagoe, *Synth. Met.*, 28, C629, (1989).
- [94] Y. Cao, P. Smith, Heeger, A. J. *Synth. Met.*, 48, 91, (1992).
- [95] E. T. Kang, Neoh, K. G. Tan, T. C. Khor, S. H., *Macromolenrles*, 18, 23-29, (1990).

- [96] G. E. Asturias; A. G. MacDiarmid, *S' th. Met.*, 29, El 57, (1989).
- [97] F. Zuo, McCali, J. M. J. M. Ginder, M. G. Roe, J. M. Leng; Epstein, A. J., *S' thMet.*, 29, E445, (1989).
- [98] K. Tzoy, R. V. Gregory; *Synth. Met*, 53, 365, (1993).
- [99] T. E. Skotheim, *Hanàbook of Elecncially Conducting Polymers*, Marcel Dekker Inc, NewYork, (1998).
- [100] R. K. Yuan, Z. P. Gu, R. Yuan, *S' th Met.* , 69, 233, (1995).
- [101] A. A. Syed, M. K. Dinesan, *Synth. Met*, 36, 209, (1990).
- [102] D. T. HO, T. N. S. Kumar, R. S. Punekar,; R. S. Srinivasa, R. Lal,; Contractor, A. Q.; *Ad Chem.*, 64, 2645, (1992).
- [103] T. Yutaka, S. Koji, *Japanese Putent* 307, 5551, (1991).
- [104] E, T.; Kan, K. G. Neoh, K. L. Tan,; *Prog. Pol'. Scz.*, 23,277, (1998).
- [105] S. Panero, Passerini, S., Scrosati, B., *Molec. Cry Liq- Cryst.*229, 97, (1993).
- [106] R. Baughman, H. Makromol. Chem. *Macromol. S'p.*, 51, 193, (1991).
- [107] Y. Wei, J. Guang-Way, F. Hsueh,.; E. M. Scherr, A. G. MacDiarmid, Epstein, A. J., *Polymer*, 33, 3 14, (1992).
- [108] D. Tsocheva, T. Zlatkov, L. Terlemezyan, *J. ThermalAnal.*, 53,895, (1998).
- [109] M. Angelopouios, C. E. Asturier, S. P. Ermer, E. Ray,; E. M. Scherr,; A G. MacDiarnid, M. A. Akhtar, 2. Kisq, A J. Epstein, *Molec. Ctysf. Liq. Crysf.*, 160, 151, (1988).
- [110] C. C. Haa, L. W. Shackleîte, R. L. Elsenbaumei, *Symposium on Elecltical, Optical, and Magnetic Proprîzmes of Orpic Solid Siate Matertals*, Boston, MA, Dec. 6, (1991).
- [111] A. Andreatta, Y. Cao,; J. C. Chiang,; A. J. Heeger, P. Smith, , *S' th. Met.* 26,383, (1988).
- [112] A. P. Monban, P. Adams, *S' h. Met.*, 4143,891 (1991).

- [113] Y. H. Liao, Kwei, T. K.; Levon, K., *Macromol. Chem. Phys.*, 193, 107, (1995).
- [114] K. Tzou, R. V. Grgory, *S'rh. Met.*; 5957,983, (1993).
- [115] J. P. Pouget, M. E Jozefowicz, A. J.Epstein, X.Tang, A. G., *MacDiarmid, Macromolecules*, 24,779, (1991)
- [116] A. J. Heeger, *S'rh. Met.*, 5957, 3471, (1993).
- [117] Y. Wei, G. W. Jang, K. F. Hsueh, E. M. Scherr, A. G. MacDiarmid, A. J. Epstein, *Pol'. Mder. Sci. & Eng.*, 61,9 16, (1989).
- [118] S. A. Chen, H. T. Lee, *Macromolecules*, 26, 3254, (1993).
- [129] Y. Wei, G. E. Focke, A. R Wnek, A G. MacDiarmid; *A Phys. Chem.* ,93,495, (1989).
- [120] M. Y. Hua, Y. N. Su, Chen, S. A., *Pol'ier*, 41,813, (2000).
- [121] W. Y Zheng, K. Levon, T. Tapani, J. Laasko, Osterholm, 3. E., *Polym. J*, 28, 412, (1996).
- [122] N. Comisso, S. Daolio, G. Mengoli, R. Salmaso, S. Zecchin, G. Zotti, *J. Electroanal. Chem.*, 29, E349, (1988).
- [123] J.-W. Chevalier, J.-Y. Bergeron, L. H. Dao, *Polym. Cornmu.* , 30, 308 (1989).
- [124] T. Nakajima, T. Kawagoe, *Synthetic Metals* 28, C629, (1989).
- [125] P. Renaud, *Thèse de Doctorat*, 18, Novembre, (2004).
- [126] T. Taka, *Synthetic Metals* 41-43, 1177, (1991).
- [127] J. Joo, A. J. Epstein, *Applied Physics Letters* 65, 2278, (1994).
- [128] F. Larmat, J. R. Reynolds and Qiu-Yongjian, *Synthetic Metals* 79, 229 (1996).
- [129] Y. Kudoh, K. Akami, Y. Matsuya, *Synthetic Metals* 102, 973, (1999).
- [130] D. C Trivedi, *Handàook of ûrganic Conthciive Molecules and Pol'ers*, Wiky hc., New York, Vol. 2, p, 505, (1997).

- [131] F. Levy, Physics and Chemistry of Materials with Layered structures, Ed. D. Reidel, Dordrecht, Holland, Vol 1-6, (1976-1979).
- [132] P. Molinié, D. Jérôme, A. J. Grant The Philosophical Magazine. Vol. 30. No. 5, 1091, (1974).
- [133] P. Garoche, J. J. Veyssie, P. Manuel et P. Molinié, Solid State Comm. 19, 455-460 (1976).
- [134] J. Rouxel Physica 99B, 3-11 (1967).
- [135] R. Huisman, R. DeJonge, C. Haas ET F. Jellinek, J. Solid State Chem. 3, 56, (1971).
- [136] K. Igaki, S. Nishine, J. of the Japanese Institute of Metals 41(8), 837(1971).
- [137] H. Schäfer, Chemical Transport Reactions, Acad. Press N. Y et Lon, (1964).
- [138] P. Molinié, Thèse de doctorat, Université de Nantes (1977).
- [139] B. E. Brown, D. J. Beersten, Acta Crystallgr., 18, 31 (1965).
- [140] C. F. Van Bruggen and C. Haas, Solid State Comm, vol. 20. 251-254, (1976).
- [141] R. H. Friend, D. Jérôme, D.M. Schleich, P. Molinié, Solid. State Comm. 27, 169-173 (1978).
- [142] C. Ayache, J. M. Lopez-Castillo, M.D. Numez –Reueiro, M. Raki, P. Molinié, dans “Recent Advances in Magnetism of Transition Metal Compounds”, Eds A. Katami, N. Suzuki, World Scientific Publ. Singapore, 241 (1993).
- [143] P. Molinié, D. Jérôme et A. J. Grant, Phil. Magn. 30, 1091 (1974).
- [144] T. F. Smith, L. E. DeLong, A. R. Mosdembough, T. H. Geballe et R. E. Schwall, J. Phys. C5, L230 (1972).
- [145] J. W. Corbett et J. C. Bourgouin, Points defects in Solids, J. H. Grawfod, L. M. Slifkin eds., Plenum, New york (1975).

- [146] H. Mutka, L. Zuppiroli, P. Molinié et J. C. Bourguin, Phys. Rev. B23, 503 (1981).
- [147] H. Mutka, Thèse d'état (Sciences Physiques), Université d'Orsay (1982).
- [148] V. M. Nabutovokii, B. Y. Shapiro, Solid State Commun. 40, 303 (1981).
- [149] J. Muller, Reports Prog. Phys. 43, 41-687 (1980).
- [150] C. E. Buzek, P. Sulten, E. Sirot, C. Kohler, P. Mocaër, F. Peltier et G. Grumbalt, IEEE Trans. Applied superconductivity 2(7), 1041 (1997).
- [151] A. Ben Lamine, F. Reynaud, C. Maï, J. P. Senateur, Phil. Mag. A38, No. 3, 359- 366, (1978).
- [152] A. F. Khoder, J. Labbe, M. Couach, Ann. Chim. 9, 851-860, (1984).
- [153] R. Flükiger, Ann. Chim. 9, 841-850, (1984).
- [154] B. T. Mathias, E. A. Wood, E. Corenzwit, and V. B. Bala, J. Phys. Chem. Solid. Vol. 1. 188-190, (1956).
- [155] J. W. Jeffry, Method In X-R Cristallography Et Radiographie 2000 PIII.
- [156] M. W. Buerger, In X-R Cristallography, New York, J. Wilen and Sons, INC, (1958).
- [157] J. Krier, N. Broil, Enasais. Laboratoire Métallurgie, Corrosion, Matériaux, 24 boulevard de la Victoire 67000Strasbourg.
- [158] [www. Che. Com/ deuns/ science/ flu/flu/. html](http://www.Che.Com/deuns/science/flu/flu/.html)
- [159] N. Benchiheb, thèse de magister, université de Constantine(2001)
- [160] D. Garcia.-Murillo, C. Le Luyer, C. Dujardin, C. Pedrini, and J. Mugnie. Opt. Mat., 16 ; 39, (2001).
- [161] D. Skoog. Aalisis instrumental. Mc Graw Hill, México (1989)
- [162] L. J. Bellamy, the Infra-red Spectra of Complex Molecules. John. Wiley, New York, (1960).
- [163] L. J. Bellamy, Advances in infrared Group Frequencies. Methuen, London, (1986).
- [164] G. Socrates. In infrared Characteristic Group Frequencies. Table and Charts. John.

Wiley, New York, (1980).

[165] H. D. Liese. *Appl ; Spectr.*, 24, 1478, (1978).

[166] Um5a_fsr/ Filière SMC/ S4/ Module 14/ Cours de Spectroscopie/ Chapitre III/
F.GUEDIRA

[167] L. B. VALDES, *Proc. IRE* 42 420, (1954).

[168] LAPLUME, J., *Onde Electrique*, 35, (1955).

[169] W. E. Beadle, J.C.C. Tsai, and R.D. Plummer, *Quick Reference Manual for Silico
Integrated Circuit Technology.*, New York: John Wiley & Sons, (1985).

[170] K. Bienkowski, Thèse, A Dissertation in Chemistry ; 17 mars (2006).

[171] A. Leblanc, P. Molinie, S. E. Bouaoud et Z. Ouili, *Condensed Matter and materials.
Comm.4*, 213 -151(1997).

[172] Z.Ouili, Thèse de Doctorat, 28, Avril, (1999).

[173] A. Boulouf, D. Louer,. *J. APPL. CRYST.* 37, 724-731, (2004).

[174] G. W. Sherer, *J. OF. Am. Ceram. Soc.*, 73,3,(1930).

[175] S. C. Raghavendra, S. Khasim, M. Revanasiddappa, M. V. N. Ambika Prasad et A. B.
Kulkarni, *Bull. Mater. Sci.*, vol. 26. PP. 733-739. (2003).

[176] C. Querner, Thèse de Doctorat, 2, Novembre, (2005).

[177] J. Li, K. Fang, H. Qiu, S. Li, W. Mao, Q. Wu. *Synthetic Metals ; 145.* 191-194. (2004).

[178] M. Saçak, M. Karakisla, *Polymer International.* 39, 153-159. (1996).

Synthesis and characterization hybrid "Organic-inorganic"

Abstract:

The interest of these hybrid materials lies in the combination of the properties brought, on the one hand, by the polymeric matrix, and on the other hand, by those of inorganic material. Initially, it is advisable to introduce the families of compounds used in this work to form new phases. We were interested, first of all, with the inorganic compounds (NbSe₂, Nb₃Sn and the ternary compound SnNb₅Se₉). They are three made up superconductors which one wants to improve superconductivity by incorporating them in a polymeric matrix.

In this work, we dispersed inorganic material in the conducting polymeric matrix, to form new hybrid systems of class I. At the beginning, we chose the inorganic compound 2H-NbSe₂ which is chemically well defined and which the physical properties one is the subject of many studies, and Nb₃Sn which is the phase A-15 industrially used for its many applications. The ternary compound superconductive SnNb₅Se₉ is the result of the superconductive inclusion of chains of Nb₃Sn in 2H-NbSe₂. As for the organic compound, the choice was made on the polyaniline its conducting properties in a concern of improving the superconductive behavior. From the method of polymerization, we succeeded in synthesizing the following mixtures: PANI/NbSe₂, PANI/Nb₃Sn and the PANI/SnNb₅Se₉ compound. The X-ray crystallographic characterization clearly shows the originality of these phases. The refinement of the cell parameters of these new compounds is carried out using the program dicvol04. The morphology of the resulting mixtures was studied by electronic scan microscopy and confirmed the results obtained by R.X.

We also showed that the size of the grains varies between 3.62 and 83.64 nm, which clearly show the nanometric hybrid material scale. The infra-red spectroscopy made it possible to highlight the possibility of the existence the interaction between the organic phase and the inorganic phase. Lastly, the electric characterization made it possible to measure the electric conductivity of these products by the technical method four points.

Keywords: Hybrid, Polymer, Inorganic, Polymerization.

تحضير و تعيين خصائص المواد الهجينة " العضوية والغير العضوية "

ملخص :

الفائدة من هذه المواد الهجينة يتجلى في تركيب الخواص من جهة التي تحملها كل من مصفوفة متعددة البوليميرات، و من جهة أخرى، التي تحملها المواد الغير عضوية. و في البداية، نقوم بعرض عائلات هاته المركبات المستعملة في هذا العمل، من أجل تكوين أطوار جديدة. لقد ركزنا اهتمامنا بالمركبات الغير عضوية Nb_3Sn ، $NbSe_2$ و المركب الثلاثي $SnNb_5Se_9$ وهي مركبات فائقة الناقلية من أجل تحسين ناقلية الفائقة التي نولجها مصفوفة متعددة البوليميرات.

في العمل المقدم من طرفنا، قمنا بإذابة المواد الغير عضوية داخل مصفوفة متعددة البوليميرات الناقلة، ذلك من أجل الحصول على نظام جديد و هجين من الصنف. في البداية قمنا باختيار المركبات الغير عضوية و هي: $2H-NbSe_2$ و الذي هو معروف كيميائياً، وله عدة دراسات، Nb_3Sn و الذي هو يستعمل في عدة تطبيقات صناعية و المركبات الثلاثية فائقة الناقلية $SnNb_5Se_9$ و التي بدورها ناتجة عن إدماج السلاسل فائقة الناقلية Nb_3Sn في المركب $NbSe_2$. و من بين المركبات العضوية اخترنا بوليالنينين، و إن كان يحمل مميزات ناقلية بفضل طريقة البلمرة، تمكنا من تركيب الخلائط التالية: PANI/ $NbSe_2$ (PANI/ Nb_3Sn , PANI/ $SnNb_5Se_9$) الخصائص الطيفية البلورية أثبتت بوضوح أصل هذه الأطوار المشكلة و ثوابت الشبكة للخلية الأولية تحصلنا عليها بواسطة برنامج تحصيلي. الدراسة المرفولوجية للخلائط الناتجة، تمت بواسطة الماسح الإلكتروني و الذي بدوره يؤكد النتائج المحصل عليها.

و كذلك برهنا أن الطول يتراوح ما بين $(3.62 \text{ nm}$ و $84.64)$ و التي تؤكد على أننا في المجال النانومتري للمركبات الهجينة. و الطيف ما تحت الحمراء يبرهن بوضوح إمكانية تواجده تفاعل بين الطور العضوي و الغير عضوي ، و في النهاية قمنا بقياس الناقلية الكهربائية لهته المركبات بتقنية رباعي النقاط.

الكلمات المفتاحية: الهجين، البوليمار، الغير عضوي ، البلمرة.

تحضير و تعين خصائص المواد الهجينة " العضوية والغير العضوية "

Résumé :

L'intérêt de ces matériaux hybrides réside dans la combinaison des propriétés apportées, d'une part, par la matrice polymère, et d'autre part, par celles du matériau inorganique. En premier lieu, il convient de présenter les familles de composés utilisés dans ces travaux pour former de nouvelles phases. Nous nous sommes intéressés, tout d'abord, aux composés inorganiques (NbSe_2 , Nb_3Sn et le composé ternaire SnNb_5Se_9). Il s'agit de trois composés supraconducteurs dont on veut améliorer la supraconductivité en les incorporant dans une matrice polymère.

Dans ce travail, nous avons dispersé le matériau inorganique dans la matrice polymère conductrice, pour former des nouveaux systèmes hybrides de classe I. Au départ, nous avons choisi le composé inorganique 2H-NbSe_2 qui est chimiquement bien défini et dont les propriétés physiques ont fait l'objet de nombreuses études, et Nb_3Sn qui est la phase A-15 industriellement utilisée pour ses nombreuses applications. Le composé ternaire supraconducteur SnNb_5Se_9 est le résultat de l'inclusion de chaînes supraconductrice de Nb_3Sn dans 2H-NbSe_2 . Quant au composé organique, le choix s'est porté sur la polyaniline ses propriétés conductrices dans un souci d'améliorer le comportement supraconducteur. A partir de la méthode de polymérisation, nous avons réussi à synthétiser les mélanges suivants : PANI/NbSe_2 , $\text{PANI/Nb}_3\text{Sn}$ et le composé $\text{PANI/SnNb}_5\text{Se}_9$. La caractérisation radiocristallographique montre clairement l'originalité de ces phases. L'affinement des paramètres de maille de ces nouveaux composés est réalisé à l'aide du programme dicvol04. La morphologie des mélanges résultants a été étudiée par microscopie électronique à balayage et a confirmé les résultats obtenus par R.X.

Nous avons également montré que la taille des grains varie entre 3.62 et 83.64nm, qui montrent clairement l'échelle nanométrique de matériaux hybrides. La spectroscopie infrarouge a permis de mettre en évidence la possibilité de l'existence l'interaction entre la phase organique et la phase inorganique. Enfin, la caractérisation électrique a permis de mesurer la conductivité électrique de ces produits par la méthode technique quatre pointes.

Mots Clés : Hybride, Polymère, Inorganique, Polymérisation.