

République algérienne démocratique et populaire  
Ministère d'enseignement supérieure et  
de la recherche scientifique

*Université mentoure de constantine*  
*Faculté des sciences exacte*  
*département de physique*

*N d'ordre:.....*

*Série:.....*

Mémoire présent pour obtenir le diplôme  
de magister en physique

**Spécialité: cristallographie**

**Intitulé :**

**Elaboration et caractérisation du Nb<sub>3</sub>Sn et du matériau hybride  
PANI-Nb<sub>3</sub>Sn**

**Par : SOUIDA sayah**

**Soutenu le : 29/06/2009**

**Devant le jury :**

<b>Président :</b>	<b>B.BOUDINE</b>	<b>MC. Université Mentouri de Constantine</b>
<b>Rapporteur :</b>	<b>Z.OUILI</b>	<b>MC Université Mentouri de Constantine</b>
<b>Examineur :</b>	<b>C.BUDAREN</b>	<b>Prof. Université Mentouri de Constantine</b>
	<b>O. HALIMI</b>	<b>MC. Université Mentouri de constantine</b>

## ***Remerciements***

Ce travail a été effectué au laboratoire de cristallographie de l'université de Constantine sous la direction de **Monsieur Ouili Zineddine**, Maître de conférences au département de physique de l'université Mentouri de Constantine. Il a dirigé ce travail avec beaucoup de générosité. Je tiens à 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 Boudine Boubekour**, maître de conférences 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 **Madame Halimi Ouahiba**, Maître de conférences au département de physique de l'université Mentouri de Constantine qui a bien voulu juger ce travail et participer au jury.

Je voudrais adresser mes remerciements les plus respectueux à **Monsieur Boudaren Chawki**, Maître de conférences au département de chimie de l'université Mentouri de Constantine pour avoir accepté d'examiner ce mémoire.

Je voudrais remercier tous ceux et celles qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de ce mémoire.

Je n'oublierai pas, sans les nommer, tous les membres de ma famille qui m'ont été d'un grand support moral.

## Sommaire

<b>INTRODUCTION GENERALE.....</b>	<b>1</b>
<b>CHAPITRE I: LES COMPOSES INTERMETALLIQUES ET LES POLYMERES</b>	
<b>I-Les Composés Intermétalliques Type A15.....</b>	<b>3</b>
<b>I-1.1.Aspects Expérimentaux.....</b>	<b>4</b>
<b>I-1.2.Les Propriétés Supraconductrices De Nb<sub>3</sub>sn Et V<sub>3</sub>Ge .....</b>	<b>5</b>
<b>I-1.3.Supraconductivité Et Concentration En Electrons.....</b>	<b>6</b>
<b>II-Les polymères conducteurs .....</b>	<b>8</b>
<b>II.1.Aspects généraux.....</b>	<b>8</b>
<b>II.1.a.Systèmes conjugués .....</b>	<b>9</b>
<b>Cas de la polyaniline.....</b>	<b>10</b>
<b>II.1.b. Dopage .....</b>	<b>10</b>
<b>Les porteurs de charge(s).....</b>	<b>12</b>
<b>II.1.c.Désordre.....</b>	<b>13</b>
<b>Exemple de la polyaniline.....</b>	<b>14</b>
<b>II.2.Transport électronique dans les PCEI.....</b>	<b>15</b>
<b>II.2.a.Notions fondamentales .....</b>	<b>15</b>
<b>Exemple de la polyaniline.....</b>	<b>16</b>
<b>II.2.b.Modèles de transport dans les PCEI.....</b>	<b>17</b>
<b>II.2.c. APPLICATIONS DES PCEI .....</b>	<b>20</b>
<b>applications des composites polymères conducteurs .....</b>	<b>21</b>
<b>II.3.Préparation .....</b>	<b>21</b>
<b>Synthèse de la polyaniline émeraldine base.....</b>	<b>21</b>
<b>solution PANI (CSA)<sub>0,5</sub> dans le méta –crésol .....</b>	<b>21</b>

## **CHAPITRE II : METHODES EXPERIMENTALES**

<b>II.Diffraction de rx et méthode des poudres.....</b>	<b>23</b>
<b>II-1.Introduction .....</b>	<b>23</b>

II-2.La diffraction des RX .....	23
II-2.1.Loi de Bragg.....	24
II-2.2.Repérage des pics .....	28
II-2.3.Cristallites diffractant .....	28
II-3.Méthode des poudres.....	30
II-3.1.La définition d'une poudre .....	31
II-3.2.Diffractomètre Bragg-Brentano .....	31
II-3.3.Chambre Debye-Scherrer.....	33
II-4.Exploitation d'un diagramme de diffraction sur poudre.....	35
II-4.1.Position des raies de diffraction.....	35
II-4.2.Intensités intégrées .....	36
II-4.3.Profils des raies de diffraction .....	37
II-4.4.Contribution instrumentale.....	37
II-4.5.Contribution de l'échantillon.....	39
II-4.6.Séparation des deux types d'élargissements.....	40
II-4.7.Correction des élargissements expérimentaux.....	41
II-5.Méthodes d'ajustement de profils .....	41
II-5.1.Ajustement du profil total par contrainte de la maille « pattern matching ».....	41
II-5.2.Affinement de structure par ajustement de profil total.....	42
II-5.3.Ajustement individuel des profils expérimentaux .....	45
II-6.Indexation et détermination de la maille.....	46
II-7.Programme d'indexation des poudres cristalline « Dicvol 04 » .....	46

## CHAPITRE III: ELABORATION ET CARACTERISATION DU MATERIAU HYBRIDE PANI-Nb<sub>3</sub>Sn

III-1.Introduction .....	48
III-2.Synthèse de la Polyaniline et de Pani –Nb <sub>3</sub> Sn.....	48
III-2.1.Synthèse de la Polyaniline.....	48
III-2.2.Synthèse du Matériau Hybride Pani-Nb <sub>3</sub> Sn.....	49

<b>III-3. Indexation et Affinement de Structure .....</b>	<b>50</b>
<b>III-3.1. Enregistrement des diagrammes de diffraction.....</b>	<b>50</b>
<b>III-3.2. Résultats et discussions détermination des raies .....</b>	<b>50</b>
<b>a) Détermination des position des raies.....</b>	<b>50</b>
<b>b) Indexation de diagramme de poudre.....</b>	<b>54</b>
<b>III-4. Taille des grains du matériau hybride PANI/Nb<sub>3</sub>Sn.....</b>	<b>57</b>
<b>III-5. Analyse Par Microscopie Electronique A Balayage (MEB) .....</b>	<b>58</b>
<b>III.5.1. Analyse semi-quantitative au microscope électronique.....</b>	<b>58</b>
<b>III.5.2. Principe.....</b>	<b>58</b>
<b>a) Analyse qualitative de la phase PANI.....</b>	<b>60</b>
<b>b) Analyse qualitative de la phase PANI-Nb<sub>3</sub>Sn.....</b>	<b>60</b>
<b>CONCLUSION GENERAL .....</b>	<b>61</b>
<b>BIBLIOGRAPHIE .....</b>	<b>62</b>

## **Introduction générale :**

En premier lieu, il convient de présenter les familles de composés utilisées dans ces travaux pour former de nouvelles phases. Nous nous sommes intéressés aux composés intermétalliques type A15 -chapitre 1- parce qu'ils représentent l'une des familles les plus riches au sein de l'ensemble des composés supraconducteurs. Ces composés 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. Ce sont ces importantes familles que nous présenterons ici.

Les polymères conducteurs électroniques intrinsèques (PCEI) constituent une famille de conducteurs organiques dont les propriétés électriques et mécaniques sont étudiées depuis la fin des années 1970. Ces matériaux sont, encore aujourd'hui, l'objet de nombreuses recherches tant sur le plan fondamental qu'au niveau de leurs applications potentielles. Ces matériaux présentent la particularité d'allier aux propriétés électriques des polymères conducteurs les propriétés mécaniques des matières plastiques. La description des mécanismes de transport électronique et des propriétés mécaniques de ces mélanges fait appel à des notions dont on détaillera l'essentiel dans le chapitre I. Les matériaux composites sont obtenus à partir de la dispersion d'un composé inorganique (supraconducteur Nb<sub>3</sub>Sn) dans une matrice organique ( la polyniline), qui est un polymère conducteur.

L'objectif visé à travers le mélange issu du composé inorganique et du polymère organique est l'obtention de nouvelles phases dont les propriétés évolueraient vers, soit l'amélioration de la température supraconductrice, ou bien contribuer à la compréhension du phénomène de la supraconductivité, phénomène dont la théorie BCS -est une théorie complète de la supraconductivité qui fut proposée en 1957 par Johan Bardeen, Leon Neil Cooper, et John Robert Schrieffer. Elle explique la supraconductivité par la formation de paires d'électrons (paires de Cooper) sous l'effet d'une interaction attractive entre électrons résultant de l'échange de phonons. Pour leur travail, ces auteurs obtinrent le prix Nobel de physique en 1972 [1]- n'a pu apporter l'explication des températures critiques élevées notamment dans les oxydes céramiques tel que l'YBACu.

Le manuscrit est organisé de la manière suivante :

Le premier chapitre est consacré à la présentation générale des composés intermétalliques de type A15 et des polymères conducteurs notamment du point de vue de leurs propriétés de conduction électronique. L'exemple de la polyaniline est présenté de

manière plus précise. Dans le deuxième chapitre, nous donnons une description des méthodes expérimentales utilisées. Enfin, le troisième chapitre est consacré aux résultats obtenus à partir de la diffraction des rayons x et de la microscopie électronique à balayage.

# Chapitre I :

## Les composés Intermétalliques Type A15

### Et

## Les Polymères Conducteurs

### I- Les composés intermétalliques type A15.

Depuis la découverte des composés supraconducteurs A15, en 1954, plusieurs milliers de publications originales sont apparues traitant de ce sujet[2,3]. La véritable histoire de ces phases dites à haute température critique commença avec la synthèse de  $V_3Si$  ( $T_c= 17K$ ) et de  $Nb_3Sn$  ( $T_c= 18.3K$ ) [4,5]. Un aspect important des propriétés physiques de ces composés A15 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 A15. 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...) [6].

composé	$T_c$ (K)	Composé	$T_c$ (K)
$Nb_3Sn$	18.05	$V_3Ga$	16.5
$Nb_3Ge$	23.2	$V_3Si$	17.1
$Nb_3Al$	17.5	$La_3In$	10.1

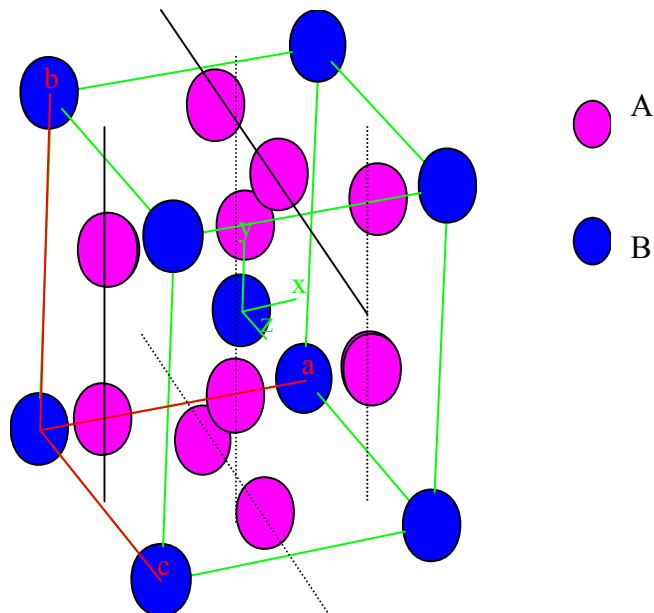
**Tableau1** : supraconductibilité de quelques composés [7]



## I-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 1)[8].

Cette disposition particulière des éléments A est l'une des caractéristiques principales de la structure A15 et a inspiré les approches unidimensionnelles des propriétés physiques. La première mise en évidence, par Batterman et Barrett [9], d'une transition structurale dans ces composés est celle observée dans  $V_3Si$  par radiocristallographie. Ainsi au voisinage de 21K, juste au-dessus de  $T_c$ , la maille de  $V_3Si$  change de la symétrie cubique ( $O_h^3$ , Pm3n) à la symétrie tétragonale ( $D_{4h}^9$ ). Le paramètre de la distorsion tétragonale ( $\epsilon = c/a - 1$ ) est positif.



**Figure 1** : la structure des composés  $A_3B$ .

## I-2. Les propriétés supraconductrices de Nb<sub>3</sub>Sn .

Les phases A15, dans leur majorité, sont supraconductrices et on note qu'une quinzaine d'entre elles ont une température critique dépassant 10 K. Les propriétés supraconductrices sont énormément influencées par la stœchiométrie et le degré d'ordre atomique. Le meilleur composé A15 est Nb<sub>3</sub>Ge ( $T_c = 23.3$  K), Nb<sub>3</sub>Sn 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<sub>3</sub>Ga sont bien connues maintenant [10] et la phase Nb<sub>3</sub>Sn est stable à basse température. Les propriétés physiques des A15 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 A15, 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. Dans V<sub>3</sub>Ga, la variation de  $T_c$  avec le traitement thermique refléterait la dépendance de la température du paramètre d'ordre d'équilibre en absence d'aucun changement de composition. L'irradiation des phases Nb<sub>3</sub>Sn et V<sub>3</sub>Ga provoque une forte diminution mais comparable de leurs  $T_c$  par création d'un désordre anti-site [11,12]. Tous les composés A15 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 [13]:

$$H_{c2}(0) = \text{constante} \times \rho_0 \times V_{tc} \quad (I-1)$$

Où  $V_{tc}$  est la chaleur spécifique électronique et  $\rho_0$  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 [14,15].

Phases	Nb <sub>3</sub> Sn	V <sub>3</sub> Ga
a(nm)	0.5291(15)	0.4815(15)
d(g/cm <sup>3</sup> )	8.193(15)	6.234(15)
Groupe d'espace	Pm3n	Pm3n
T <sub>c</sub> (onset) (K)	18.3	14.9
$\partial H_{c2}/\partial T$ (T/K)	2.0	2.7
H <sub>c2</sub> (0) (T)	24	22

**Tableau 2** : Caractéristiques cristallographiques et supraconductrices de Nb<sub>3</sub>Sn et V<sub>3</sub>Ga.

### I-3. Supraconductivité et concentration en électrons.

Il est possible, compte tenu du grand nombre de composés A15 de connaître la variation de la température de transition supraconductrice T<sub>c</sub> avec la concentration en électrons. la concentration en électrons de valence (CEV) est calculé comme suit:

$$CEV = (x_A \cdot V(A) + x_B \cdot V(B)) / (x_A + x_B) \quad (I-2)$$

où x<sub>A</sub> et x<sub>B</sub> 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 Nb<sub>3</sub>Sn où la configuration électronique du niobium et de l'étain sont respectivement (4d<sup>4</sup>5s<sup>1</sup>) et (4d<sup>10</sup>5s<sup>2</sup>5p<sup>2</sup>), V(A)=5; (5=4+1) et V(B)= 4; (4=2+2). Ainsi avec x<sub>A</sub> = 3 et x<sub>B</sub> = 1, CEV est égal à 4.75 électrons/atome. Alors on observe que le maximum de T<sub>c</sub> apparaît pour des valeurs de la concentration en électrons de valence (CEV) comprises entre 4.7 et 6.5 el/at [16]. 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, une nombreuse autre phase supraconductrice ayant des  $T_c$  différentes peut être obtenues. La (figure2) indique que les plus grandes valeurs de  $T_c$  correspondent à des valeurs de CEV comprises entre 4 et 5 électron /atome ou entre 6 et 7 électron / atome.

Exemple:distribution électronique des éléments de départ

(cas de  $Nb_3Sn$ ) [8]

A :  ${}_{41}Nb [kr] 5s^2 4d^3$   $V(A)=2+3$  et  $X(Nb)=3$

B :  ${}_{50}Sn [kr] 5s^2 4d^{10} 5p^2$   $V(B)= 2+2$  et  $X(Sn) = 1$

Donc:

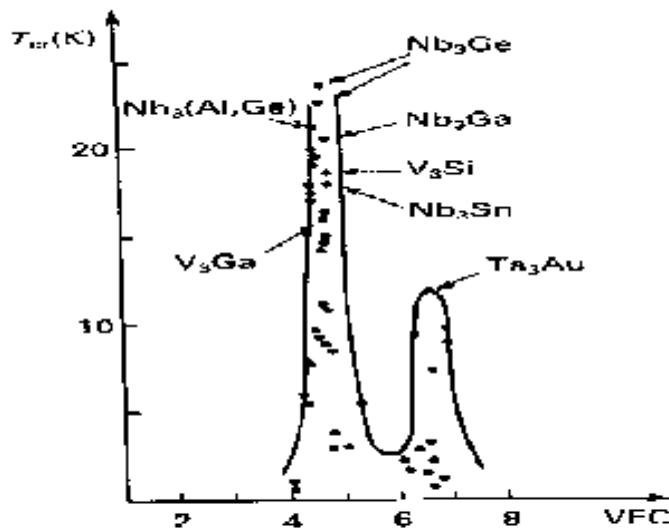
CEV ( $Nb_3Sn$ )=4.75 électrons / atome

Concentration d'électron de valence de  $V_3Ga$  .

A:  ${}_{23}V : [Ar] 4s^2 3d^3$   $V(A)=2+3$  et  $X(V) = 3$

B:  ${}_{31}Ga : [Ar] 4s^2 3d^{10} 4p^1$   $V(B)=2+1$  et  $X(Ga)=1$

Donc:  $CEV(V_3Ga) = 4.5$  électron / atome



**Figure 2** : La variation de température critique en fonction du concentration d'électron à composé A15

## II- Les polymères conducteurs

L'objectif de ce chapitre est de présenter les matériaux polymères conducteurs. Nous décrirons les principales propriétés de ces matériaux en focalisant plus particulièrement sur l'exemple de la polyaniline qui est le polymère conducteur utilisé dans nos matériaux composites. Dans la première partie, nous présentons les notions de conjugaison, de dopage et de désordre, chacune de ces caractéristiques sera détaillée dans le cas de la polyaniline.

La deuxième partie est centrée sur la présentation des propriétés du transport électronique dans les polymères conducteurs.

### II.1 – Aspects généraux

Dans les domaines de l'électricité et de l'électronique, les polymères ont longtemps été utilisés comme isolant ou diélectrique. A partir des années cinquante, la recherche manifesta un vif intérêt pour l'étude de matériaux associant les propriétés mécaniques des polymères classiques et les propriétés électriques des métaux. Deux méthodes furent étudiées pour synthétiser de tels matériaux :

La première consiste à introduire dans une matrice polymère des poudres ou fibres métalliques. On obtient alors un polymère dit "chargé", la conduction étant assurée par les particules introduites. On parlera de polymère conducteur extrinsèque pour souligner le caractère "étranger" des charges de conduction. Les valeurs de conductivité, limitées par la préservation des propriétés mécaniques du polymère hôte, sont de l'ordre de 10 S/cm.

La deuxième méthode consiste à créer des porteurs de charge mobiles sur la chaîne polymère elle-même. Ces matériaux sont appelés **polymères conducteurs électroniques intrinsèques (PCEI)**. Cette méthode de synthèse est véritablement née en 1977 à la suite des travaux de Heeger, Mac Diarmid et Shirakawa [16] qui dopèrent le **polyacétylène**. Ces travaux ont été récompensés par l'attribution du prix Nobel de chimie, en l'an 2000, aux auteurs Alan Heeger, Alan Mac Diarmid, et Hideki Shirakawa pour "leurs rôles dans la découverte et le développement des polymères conducteurs électroniques".

## II.1.a – Systèmes conjugués

Dans les polymères isolants, que l'on appelle polymères saturés (par exemple le polyéthylène  $(CH_2)_n$ ), chaque atome de carbone de la chaîne macromoléculaire est lié par une liaison simple (de type  $\sigma$ ) à quatre atomes voisins (hybridation  $sp^3$ ). Tous les électrons des couches électroniques externes sont impliqués dans des liaisons covalentes. Il n'y a donc pas de charge libre susceptible de se déplacer le long de la chaîne; le matériau est alors un isolant électrique.

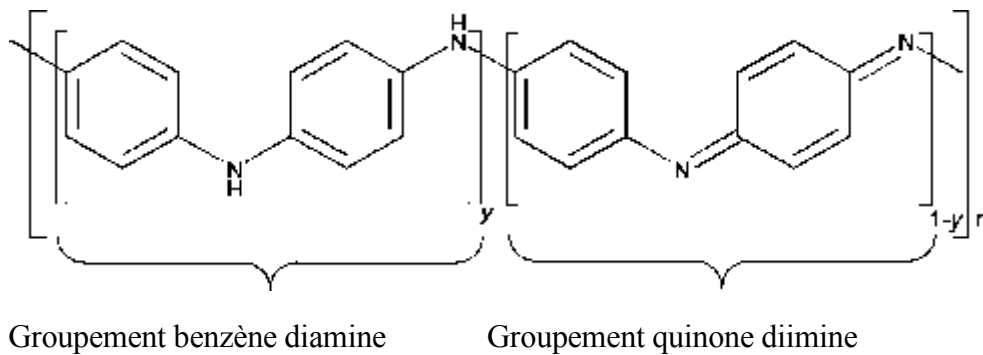
Dans les PCEI, la structure est différente : chaque atome de carbone est lié uniquement à trois atomes différents, ce qui laisse un électron libre par atome de carbone. Ces électrons, placés dans les orbitales  $p_z$ , forment par recouvrement avec les orbitales voisines des liaisons. Une liaison sur deux est une liaison double. On dit alors des PCEI qu'ils sont des polymères conjugués, c'est à dire qu'ils présentent une alternance de simples et doubles liaisons. Les liaisons simples, de type  $\sigma$ , qui correspondent à la mise en commun de deux électrons dans les orbitales profondes, assurent la cohésion du squelette carboné de la même manière que dans les polymères saturés. Les doubles liaisons (liaison  $\pi$ ) sont responsables de la rigidité des polymères et limitent leur solubilité.

On pourrait imaginer une délocalisation totale des électrons sur l'ensemble de la macromolécule, à l'instar des cycles aromatiques, aboutissant ainsi à une conduction de type métallique et à des liaisons C-C de longueur équivalente. La dimérisation observée (alternance de simples et doubles liaisons) est attribuée à l'instabilité de Peierls [17]. Compte tenu du caractère quasi unidimensionnel du système et du couplage de l'onde électronique avec les vibrations du squelette carboné (phonons), les macromolécules minimisent leurs énergies par la localisation des électrons sur une certaine distance, résultant en l'alternance de simples et de doubles liaisons. Ceci crée une modulation de la longueur de liaison C-C, une augmentation de la longueur de maille et l'ouverture d'un gap dans la densité d'état. L'instabilité de Peierls tend à disparaître lorsque la température augmente où que les couplages tridimensionnels entre chaînes sont suffisamment forts.

A l'état non dopé, les PCEI sont donc des semi-conducteurs présentant un gap de l'ordre de 1 à 4 eV et de faibles conductivités : de  $10^{-10}$  à  $10^{-16}$  S.cm<sup>-1</sup>

## Cas de la polyaniline

La polyaniline émeraude base est l'état non dopé du polymère conducteur que nous avons utilisé pour réaliser les composites. Elle fait partie, avec la leucoéméraldine et la pernigraniline, des produits d'oxydation de l'aniline. Cette famille, plus connue sous le nom de "noirs d'aniline", a été décrite en 1910 par Green et Woodhead [18], elle est basée sur l'existence de réactions d'oxydation réversibles entre ses différents états. La Figure3 présente de façon générique les différents degrés d'oxydation de la polyaniline.



**Figure3:** Formulation générique des différentes formes de polyaniline.  $y=1$  leucoéméraldine,  $y=0.5$  émeraude,  $y=0$  pernigraniline.

Ce matériau est constitué d'une succession de cycles aromatiques de type benzéniques pontés par un hétéroatome d'azote. La polyaniline émeraude base (PANI-EB) possède autant de "groupements benzène diamine" que de "groupements quinone diimine", elle correspond à l'état d'oxydation  $y=0.5$ . Dans la suite de ce manuscrit, nous ne nous intéresserons qu'à cette dernière forme de PANI.

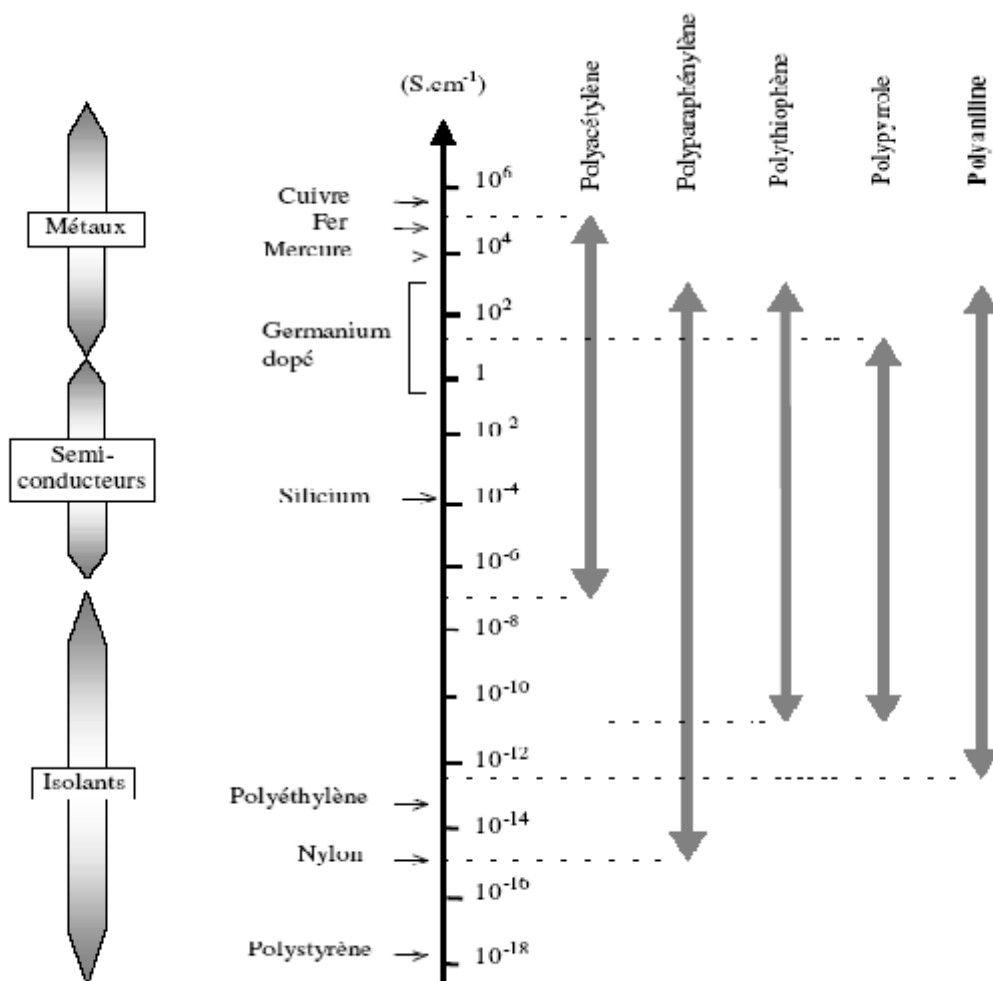
La PANI-EB est très stable sous conditions ambiantes, elle est semi-conductrice et son gap est estimé de l'ordre de 1.4 eV [19].

### II.1.b – Dopage

Le dopage est, dans les PCEI, en général, une réaction d'oxydo-réduction qui consiste à introduire, par voie électrochimique ou chimique, des espèces accepteuses (dopage de type P réalisé par des oxydants) ou donneuses d'électrons (dopage de type N réalisé par des réducteurs) au voisinage des chaînes macromoléculaires conjuguées. On fait ainsi apparaître des charges électriques sur les chaînes et la conductivité augmente fortement pour atteindre

des valeurs proches de celle des métaux (Figure 4). L'augmentation du taux de dopage aboutit à une transition métal isolant.

Les espèces introduites lors du dopage, souvent appelés dopants ou contre ions, demeurent dans le matériau à proximité des chaînes polymères et assurent l'électroneutralité de l'ensemble. Leur présence à proximité des chaînes polymères n'est pas sans conséquence sur les propriétés de transport électrique du matériau : Il a été montré que leur rôle pouvait être déterminant dans la mise en solution [20], dans l'organisation structurale [21] et dans la stabilisation d'un état de type métallique [22].



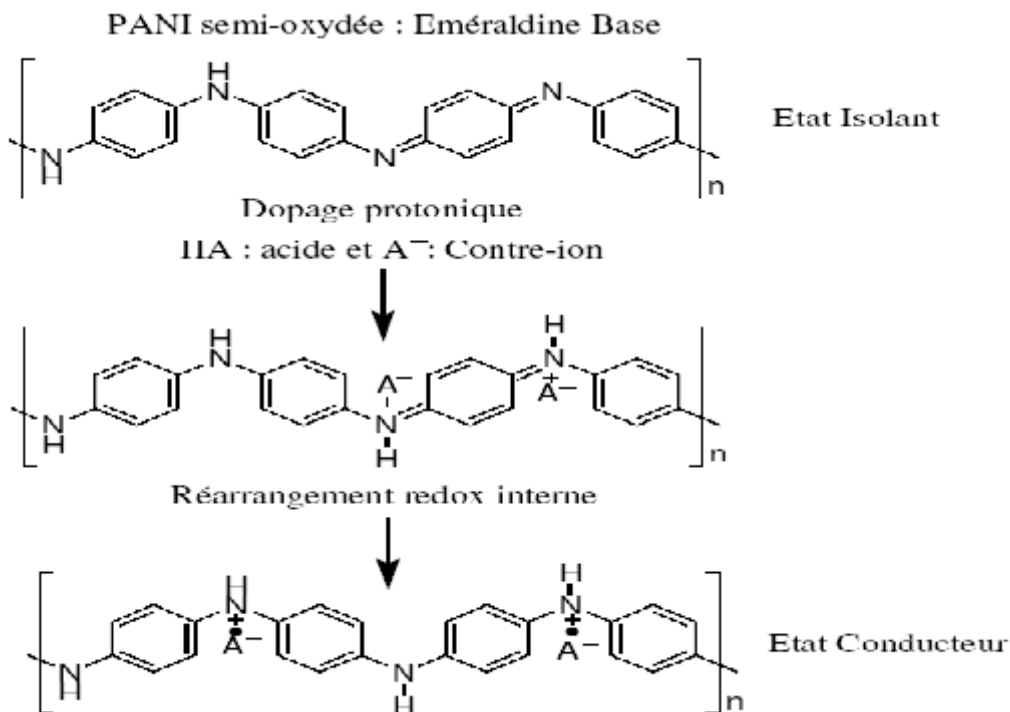
**Figure 4:** Comparaison des conductivités de divers PCEI avec celles de matériaux "classiques". La large gamme de conductivité couverte par les PCEI s'explique par leurs différents taux de dopage.



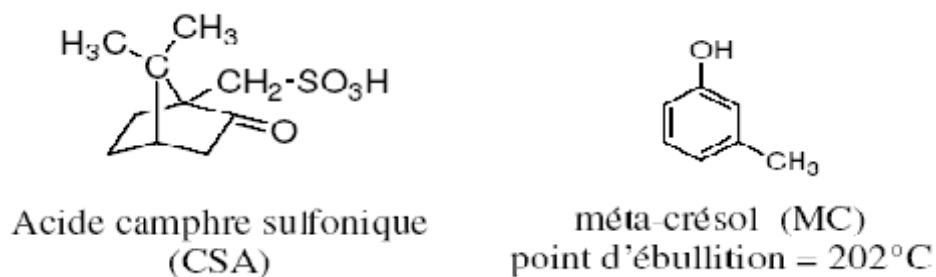
## Les porteurs de charge(s)

La grande facilité de déformation des chaînes polymères due à leur caractère unidimensionnel induit un fort couplage électron - phonon. Une charge introduite lors du dopage provoque une déformation locale de la chaîne et crée un état localisé dans la bande interdite; on parle alors de défauts chargés localisés. Ces quasiparticules (défauts + charge)

La procédure de dopage protonique, performante et facile à mettre en œuvre, est celle utilisée au laboratoire et donc également dans l'élaboration de nos échantillons. Il existe, aujourd'hui, plusieurs types de PANI qui correspondent aux différentes étapes de son développement. Nous avons choisi, pour notre étude, le système utilisant le couple solvant/dopant constitué du méta-crésol et de l'acide camphre sulfonique (CSA) (Figures 6). Le taux de dopage maximal est de une molécule de CSA pour un atome d'azote imine, on note : PANI(CSA)<sub>0.5</sub> /MC ( MC: méta-crésol). Bien que ce système ne soit pas le dernier né de la famille PANI, la maîtrise de sa synthèse et les connaissances accumulées sur ses propriétés de conduction en font une valeur sûre dans le cadre de cette étude "novatrice".



**Figure 5:** dopage protonique de la Polyaniline émeraude base : c'est une réaction acide-base où le proton de l'acide vient se fixer sur l'azote des sites imines de PANI-EB



**Figure 6:** Dopant et solvant utilisés pour la synthèse de  $PANI(CSA)_{0.5}/MC$

### II.1.c – Désordre

Un troisième concept important pour la physique des polymères conducteurs, après avoir cité ceux du dopage et de la structure conjuguée, est la notion de désordre. Le désordre a pour effet d'induire une localisation des états électroniques qui est 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** lorsqu'on se place à l'échelle moléculaire et de **désordre hétérogène** pour les échelles mésoscopiques 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 des ces régions.

L'organisation du matériau, donc la quantité et le type de défauts rencontrés est déterminante quant aux propriétés de 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 général, pour des PCEI "classiques", la conductivité croît quand la température augmente, reflétant la conduction par sauts caractéristique des matériaux désordonnés à états localisés. A l'inverse, certains modes de préparation conduisant à une structure plus ordonnée du matériau permettant d'obtenir des polymères qui présentent certaines caractéristiques de l'état métallique [23].

## Exemple de la polyaniline

Les travaux de Djurado *et al.* Révèlent que les films de PANI(CSA)<sub>0.5</sub>/MC sont semi-cristallins avec des cristallites qui représentent 30 à 40% de la masse du film autosupporté [24]. Par ailleurs, les travaux de Minto et Vaughan [25] montrent que les films de PANI(CSA)/MC possèdent une anisotropie structurale marquée suivant leur épaisseur : les chaînes de PANI-CSA se répartiraient selon des plans parallèles à la surface du film. Une distance interchaîne de 3.5   séparerait les macromolécules de PANI qui adopteraient une conformation coplanaire, favorisant l'obtention de conductivité élevée, et où le CSA occuperait l'espace disponible en s'intercalant entre les plans définis par les chaînes de PANI. Une distance de 20   est interprétée comme une longueur caractéristique intrachaîne, qui est mise en adéquation avec l'obtention d'une conformation de type pelote étendue (Cao *et al.* [26]). Minto et Vaughan proposent d'expliquer leurs résultats selon un modèle structural hétérogène, où coexistent:

- Une phase cristalline où la PANI a une conformation coplanaire
- Une phase amorphe où une certaine organisation se développe suite à la présence d'un phénomène de reconnaissance moléculaire impliquant le MC, la PANI et le CSA.

Cette dernière assertion est confortée par l'étude de l'influence de vapeurs de MC sur des films obtenus par évaporation de solutions de PANI-CSA dans le chloroforme par Djurado *et al.* [24]. Après (re)-séchage des films et en liaison avec les études effectuées par Pouget *et al.* [27], les auteurs concluent que les vapeurs de MC induisent une réorganisation structurale avec une augmentation du taux de cristallinité et une amélioration de l'arrangement de la phase amorphe. Le rôle du MC serait donc, outre de favoriser la formation de zones cristallines, d'augmenter la conductivité dans les zones amorphes par des interactions spécifiques.

Par ailleurs, les conclusions de nombreuses études effectuées sur différentes PANI dopées convergent vers une constatation importante : une cristallinité accrue entraîne l'augmentation de la conductivité. Ainsi, dans la littérature, on présente souvent PANI(CSA)/MC comme un matériau hétérogène où les domaines cristallins sont fréquemment associés aux zones de type métallique ( de conductivité microscopique voisine de celle des métaux) et les parties amorphes à des barrières plus ou moins isolantes. Les travaux du laboratoire utilisant la résonance magnétique (RMN, RPE) ont participé à cette description, en montrant que la dynamique des spins mobiles (portés par les polarons) se

comprenait dans un modèle hétérogène avec une forte conduction de type métallique à l'échelle des chaînes.

## II.2 – Transport électronique dans les PCEI

### II.2.a – Notions fondamentales

Il n'existe pas de théorie générale sur les propriétés de conduction dans les polymères conducteurs. On peut, néanmoins, dégager à l'aide de l'ensemble des travaux de recherche effectués jusqu'à ce jour, un certain nombre d'éléments essentiels à la compréhension des phénomènes de transport dans les polymères.

Les notions qui distinguent les propriétés de conduction des polymères de celles des métaux et des semi-conducteurs sont les notions de désordre, de conjugaison et de dopage.

Le comportement de la conductivité des PC (polymère conducteur) dopés est intermédiaire entre le métal et le semi-conducteur. Dans un métal, le nombre de porteurs de charge reste constant et sa conductivité croît lorsque la température diminue parce que la mobilité augmente. A l'inverse, dans les semi-conducteurs la conductivité décroît de manière exponentielle quand la température diminue parce que les porteurs doivent être excités thermiquement pour "sauter" le gap et entrer dans la bande de conduction. Dans les polymères conducteurs le nombre de porteurs de charge est constant avec la température mais la conductivité diminue généralement avec celle-ci mais de manière moins importante que dans les semi-conducteurs. Cette particularité est caractéristique des matériaux désordonnés ou la conduction s'effectue par saut ("hopping"=processus de saut assisté par les phonons) entre états localisés. Dans la très grande majorité des PCEI, et au moins à "basse" température, la conductivité suit une loi du type :

$$\sigma(T) \propto \sigma_0 \exp \left[ - \left( \frac{T_0}{T} \right)^\gamma \right] \quad (I-3)$$

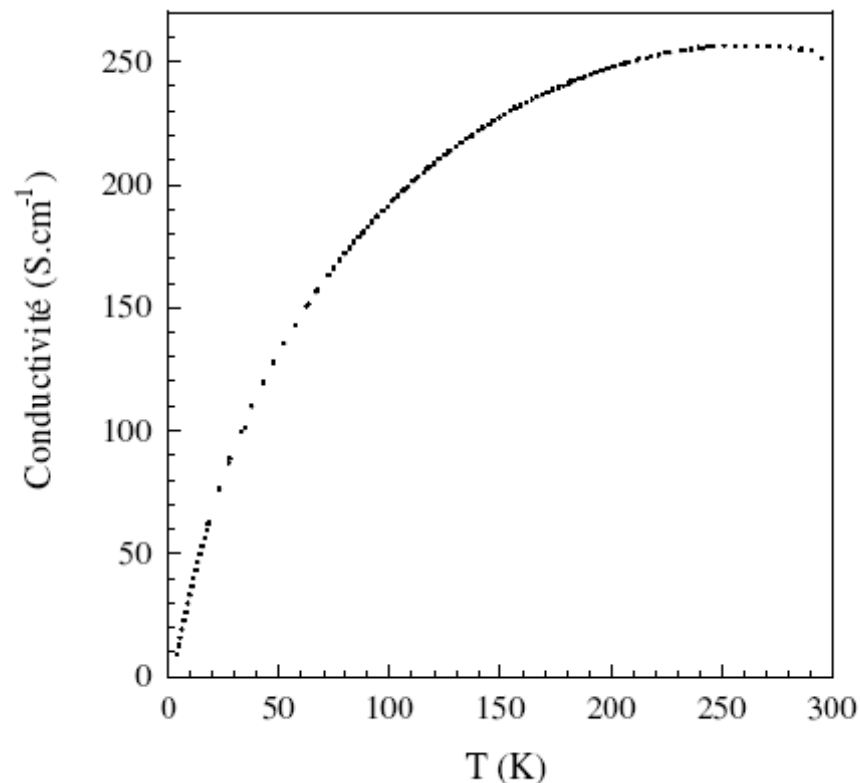
avec  $\frac{1}{4} < \gamma < \frac{1}{2}$

Différentes modèles basés sur des représentations microscopiques du matériau très

différentes conduisent au même type de dépendance formelle de la conductivité en fonction de la température. Nous verrons, dans la suite, comment à partir d'une description basée sur une image de désordre homogène ou hétérogène les propriétés de transport sont décrites.

### Exemple de la polyaniline

La Figure 7, présente la courbe typique de variation thermique de la conductivité en régime continu des films PANI (CSA)<sub>0.5</sub>. On remarque la présence d'un maximum (pour  $T=260 \pm 4$  K) qui marque la limite entre une région à "basse température", caractéristique des systèmes désordonnés, où la conductivité se comporte qualitativement comme dans les semi-conducteurs et une région de type métallique où la conductivité décroît quand la température augmente. La partie à basse température est relativement bien ajustée par une loi en "exponentielle étirée" (I.3) où  $\gamma$  varie de  $\frac{1}{4}$  à  $\frac{1}{2}$  suivant les conditions de synthèse, de dopage et de mise en forme de la polyaniline.



**Figure 7:** Variation thermique de la conductivité en régime continu d'un film de PANI(CSA)<sub>0.5</sub>/MC.

## II.2.b – Modèles de transport dans les PCEI

Quels qu'ils soient, les modèles de hopping utilisés pour les polymères conducteurs prennent systématiquement comme point de départ le taux de transition entre deux états localisés  $i$  et  $j$ , étudié par Miller et Abrahams [28], dont l'expression générale est :

$$\Gamma_{ij} = \Gamma t_{ij}^2 \exp\left(-\frac{\Delta_{ij}}{k_B T}\right) \quad (\text{I-4})$$

Où  $\Gamma$  est une constante indépendante de la température,  $k_B$  la constante de Boltzmann,  $t_{ij}$  une énergie de transfert électronique et  $\Delta_{ij}$  l'énergie d'activation du processus de saut. Ces deux derniers termes dépendent bien entendu directement du cadre du modèle choisi. Le terme

$t_{ij}^2$  correspond à la transparence d'une barrière de potentiel et s'écrit :

$$t_{ij}^2 = \exp[-2r/\chi] \quad (\text{I-5})$$

Où  $\chi$  correspond à la longueur typique de délocalisation de la fonction d'onde et  $r$  est la distance entre états localisés.

A partir de l'expression du taux de transition différents modèles ont été élaborés en fonction des représentations microscopiques choisies.

Historiquement, le premier cadre d'analyse de la variation thermique de la conductivité dans les PCEI fut celui du **désordre homogène**, initialement introduit pour décrire la conduction due aux impuretés dans les semi-conducteurs à basse température [29]. Dans cette théorie, les états localisés sont répartis de façon homogène et isotrope et le système paraît homogène à toutes les échelles de longueur (supérieures à quelques fois la distance interatomique). La seule échelle de longueur du problème est la longueur de délocalisation. Le modèle de Mott [29], ou "Variable Range Hopping" (VRH ou sauts à portée variable) décrit le cas d'une localisation des états électroniques autour du niveau de Fermi,  $E_F$ , avec une décroissance exponentielle de la fonction d'onde (localisation d'Anderson). L'auteur suppose que la densité d'états au niveau de Fermi  $g(E_F)$  est constante et égale à  $g_0$  :

$$\Delta_{ij} \propto [r_{ij}^D g_0]^{-1} \quad (I-6)$$

Où D est la dimension de l'espace.

Le taux de transition entre deux états localisés (I-4) s'écrit :

$$\Gamma_{ij} \propto \exp\left(-\frac{2\eta_{ij}}{\chi} - \frac{1}{k_R T r_{ij}^D}\right) \quad (I-7)$$

A partir de cette expression, on obtient la distance optimum de saut entre états en fonction de la température :

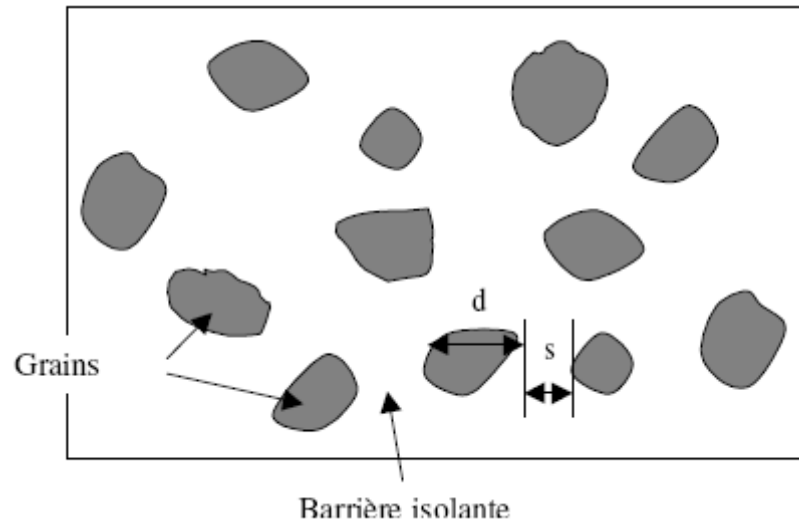
$$r_{opt.}(T) \propto T^{-\frac{1}{D+1}} \quad (I-8)$$

Et la dépendance thermique de la conductivité macroscopique :  $\ln(\sigma/\sigma_0) \propto T^{-\frac{1}{D+1}}$

En dimension 3, cette expression donne pour  $\gamma$  une valeur de 0.25.

Efros et Shklovskii [30] apporte un paramètre supplémentaire au modèle de Mott, en prenant en compte les interactions coulombiennes entre états. Cette interaction modifie la densité d'états au niveau de Fermi en ouvrant un pseudo gap et par conséquent l'exposant  $\gamma$  qui prend la valeur 0.5.

Le second cadre d'analyse de la conductivité dans les polymères conducteur est celui du **désordre hétérogène**. Plusieurs études [27],[31] apportent un faisceau convergent d'observations en faveur de l'existence d'hétérogénéités (au sens des propriétés de conduction) mésoscopiques dans les PCEI. Le modèle des grains conducteurs et de barrières isolantes semble le plus général pour décrire les propriétés de transport dans les polymères conducteurs "assez" et "très" désordonnés. Il s'appuie sur l'image illustrée en Figure 8. Dans cette classe de modèle intervient au moins une autre échelle de longueur : la dimension des grains d (et/ou leur distance s) qui devient prépondérante par rapport à  $\chi$  .



**Figure 8:** Représentation schématique des systèmes dans le cadre du modèle de désordre hétérogène.  $d$  taille typique des grains et  $s$  distance entre grain.

Initialement, ce sont sur des matériaux granulaires qu'ont été développés les modèles de conduction dans le cas du désordre hétérogène [32]. Les matériaux granulaires consistent en des particules métalliques de l'ordre d'une dizaine de nanomètres dispersées dans un isolant. Quand la fraction métallique est faible, les grains sont isolés. Pour calculer le taux de transition (I-4), la distance entre états localisés est remplacée par la distance entre les surfaces des grains et l'expression de  $ij$  est remplacée par :

$$\Delta_{ij} = E_i + E_j + |E_i - E_j| \quad (\text{I-9})$$

Les termes  $E_i$  et  $E_j$  correspondent à l'énergie de charge, c'est à dire l'énergie qui correspond à l'ajout ou au retrait d'un électron du grain métallique. Elle est liée aux dimensions géométriques du problème par la capacité de chaque grain qui est inversement proportionnelle à son diamètre. C'est une énergie pertinente dès que les grains sont suffisamment petits (ordre de grandeur du nm à la dizaine de nm).  $|E_i - E_j|$  est l'énergie d'activation du processus de saut.  $\Delta_{ij}$  est donc une fonction des paramètres géométriques  $d$  et  $s$ . Par optimisation de la distance de saut en fonction de  $T$ , Sheng *et al.* [32] ont calculé la variation thermique de la conductivité et ont obtenu un exposant  $\gamma$  voisin de 0.5 (I-3). Dans un deuxième temps, ce modèle a été repris par Zuppiroli *et al.* Dans le cas des polymères conducteurs [33]. L'intérêt fondamental de ce modèle réside dans la description de



l'origine et des caractéristiques des grains conducteurs du PCEI. Les grains sont décrits comme des "amas polaroniques" fortement dopés et les contre ions agissent comme des potentiels attractifs pour le porteur de charge, ils facilitent l'effet tunnel entre les chaînes polymères.

### II-2.c. Applications des PCEI

En conclusion de ce chapitre, nous donnons quelques exemples d'application des PCEI et de leurs composites dans l'industrie. Certaines de ces applications sont déjà commercialisées d'autres sont encore à l'étude.

C'est dans le domaine des **batteries organiques** que les polymères conducteurs ont trouvé leurs premières applications. Le caractère réversible du dopage permet de charger et décharger l'anode réalisée en **PCEI**. Ainsi, Bridgestone a commercialisé dans les années 1980 des accumulateurs rechargeables fonctionnant avec du polypyrrole ou de la polyaniline.

Du fait de leur niveau élevé de conductivité (jusqu'à  $500 \text{ S.cm}^{-1}$ ) et de leur constante diélectrique "modérée" (inférieure à celle des métaux), les **PCEI** absorbent les radiations électromagnétiques et sont par conséquent de bons candidats pour le **blindage électromagnétique**. Ces propriétés sont particulièrement intéressantes pour le secteur militaire, notamment dans le domaine de la **furtivité**.

Enfin, c'est dans le secteur des **composants électroniques** que les polymères conjugués connaissent le plus grand intérêt. Leur facilité de mise en œuvre, leur faible coût en font de bons candidats pour la fabrication de dispositifs électroniques telles que les **diodes électroluminescentes** ou les **transistors**. (50% des contributions aux derniers congrès ICSM [34]).

## Applications des composites polymères conducteurs

Les techniques de fabrication des composites ont permis d'utiliser les polymères dans la **protection des métaux contre la corrosion**. Wessling *et al.* [35] ont montré que le dépôt d'un film composite contenant une fraction de PANI sur une surface métallique permet de diminuer

le taux de corrosion d'un facteur  $10^4$ . Des produits anti-corrosifs à base de polyaniline sont aujourd'hui commercialisés (Ormecon) et utilisés dans le secteur aéronautique, naval, ou dans la récupération des eaux usagées.

Les mélanges peuvent également être utilisés pour éliminer les charges électrostatiques. Ainsi, Bayer AG commercialise des films transparents à base de polythiophènes substitués pour la protection antistatique des pellicules photographiques et Panipol (Neste) fabrique des boîtiers contenant de la PANI pour la protection des composants électroniques.

### II.3 – Préparation

#### Synthèse de la polyaniline émeraldine base

La polyaniline est synthétisée à  $-25^\circ\text{C}$  par oxydation d'aniline en milieu aqueux acide (HCl) en utilisant du peroxodisulfate d'ammonium  $((\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8)$  comme oxydant. Ceci conduit à une forme de polyaniline protonée par HCl. La déprotonation se fait en excès de solution aqueuse d'ammonium (0.3 M de  $\text{NH}_3$ ). Les détails de cette synthèse sont donnés dans la référence [36].

#### Solution de PANI(CSA)<sub>0.5</sub> dans le méta-crésol

Une solution de PANI(CSA)<sub>0.5</sub> dans le méta-crésol est alors préparée. Elle est concentrée à 0,5% en poids de PANI-EB :

$$C_1 = \frac{\text{masse PANI - EB}}{\text{masse (solvant + dopant + PANI - EB)}} = 5.10^{-3} \quad (I-10)$$

PANI-EB et CSA sont successivement pesés dans un flacon. La masse de CSA est ajustée de façon à obtenir un taux de dopage optimal égal à 50% molaire : soit une mole de CSA pour

une mole d'unité imine de PANI-EB. La quantité adéquate de MC est alors ajoutée rapidement aux deux composants précédemment pesés. Le mélange à trois composants est ensuite soumis à une forte agitation magnétique, sur une plaque chauffante thermostatée à 40°C pendant 3 jours, puis ensuite à température ambiante, jusqu'à ce que l'on n'observe plus aucune évolution notable du spectre d'absorption UV-vis-NIR. La préparation est alors centrifugée (5000 tours.min<sup>-1</sup>) pendant 15 minutes. La fraction qui se sédimente est retirée. La concentration  $C_1$  de PANI-EB en solution dans le MC est recalculée en mesurant la différence entre la masse initiale de PANI-EB et la masse de PANI-EB présente dans la fraction sédimentée (après déprotonation et séchage)[37],[38].

# **Chapitre II :**

## **Méthodes Expérimentales**

### **II. Diffraction des RX et méthode des poudres :**

#### **II-1.Introduction :**

La méthode de rayons X est un outil très performant et universel pour déterminer la structure des cristaux. Pratiquement tous les domaines de la physique du solide ont recours à l'une ou l'autre des méthodes de caractérisation par rayons X [39].

La découverte des rayons X était un événement très important qui a bouleverser 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.

On va dans ce chapitre voir la diffraction des rayons X et méthode des poudres.

#### **II.2.La diffraction des RX :**

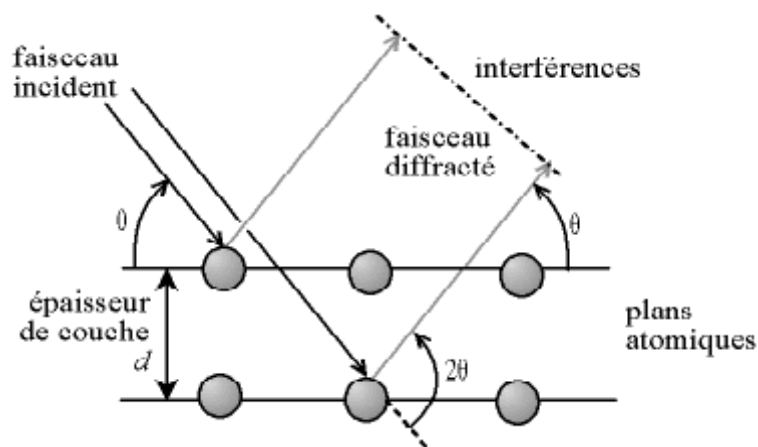
la diffraction des rayons X consiste à applique un rayonnement de la longueur d'onde des rayons X ( $0.1 < \lambda < 10\text{nm}$ ) sur un échantillon argileux orienté ou non. Le rayonnement pénètre le cristal [40], il y a absorption d'une partie de l'énergie et excitation des atomes avec émissions de radiations dans toutes les directions. Les radiations émises par des plans atomiques qui sont en phases 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.

## II.2.1. 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

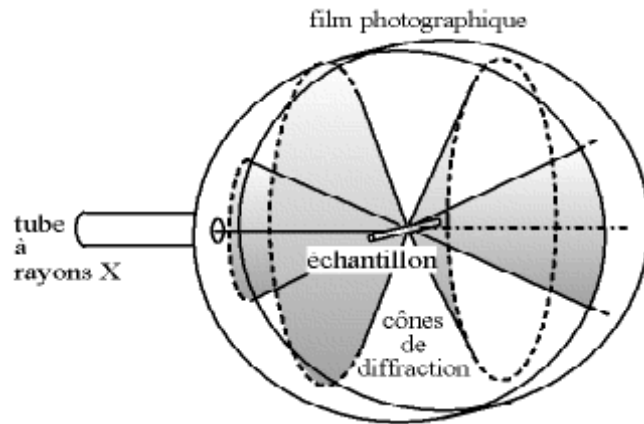
$$2.d.\sin(\theta) = n.\lambda \quad (II-1)$$

où  $\theta$  est la moitié de la déviation,  $n$  est un nombre entier appelé «ordre de diffraction», et  $\lambda$  est la longueur d'onde des rayons  $X$  (souvenez-vous que l'on travaille en monochromatique). C'est la loi de Bragg.



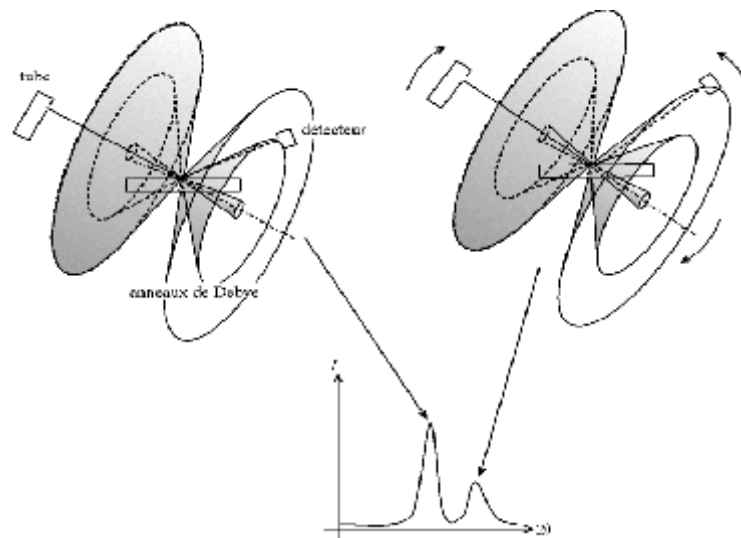
**Figure1** : Loi de Bragg donnant les directions où les interférences sont constructives

Si le faisceau de rayons  $X$  [41,42] qui éclaire l'échantillon est ponctuel (ou tout du moins est un fin 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-Scherrer, les anneaux de Debye qui impressionnent le film sont les traces de ces cônes.



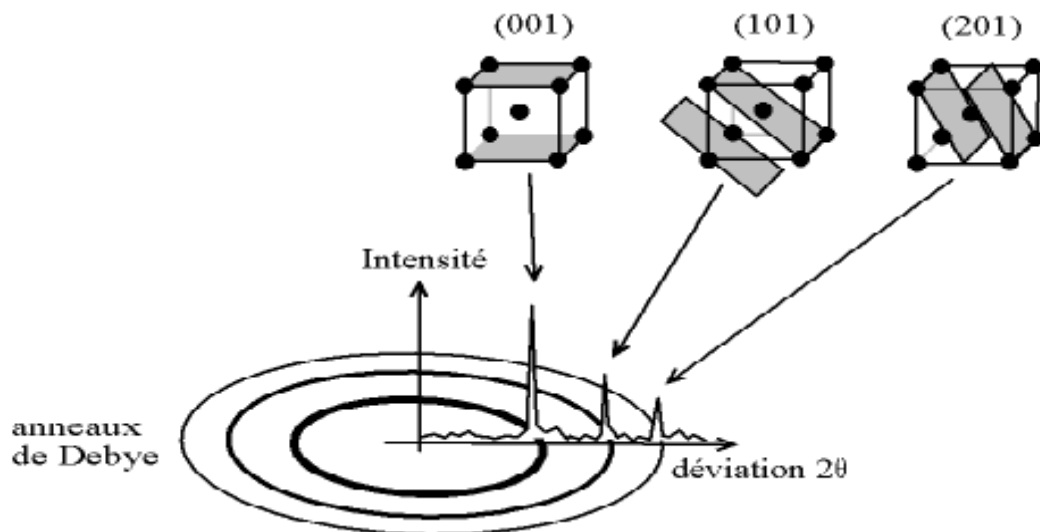
**Figure2** :Cônes de diffraction et anneaux de Debye dans une chambre de Debye-Scherrer

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 sous l'échantillon, car les rayons X sont absorbés par l'échantillon et le porte-échantillon. J'ai volontairement négligé ce point pour des raisons de clarté.)



**Figure3**:Cônes de diffraction et signal détecté dans un diffractomètre de Bragg-Brentano

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 de Miler ( $hkl$ ). On peut donc de même associer ces indices ( $hkl$ ) aux pics de diffraction. On parle d'«indexation des pics».

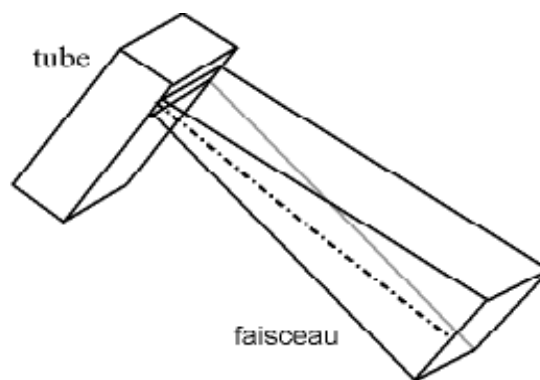


**Figure4** : *Indexation des pics : association d'un pic de diffraction et d'un plan (hkl)*

**Note : forme du faisceau incident**

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

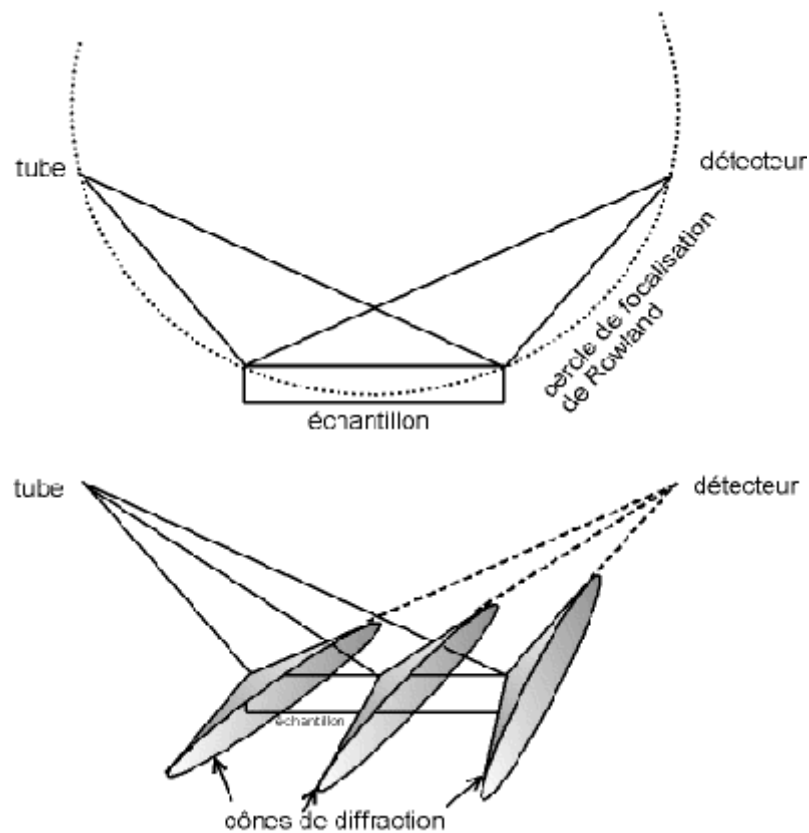
Dans le cas d'un diffractomètre de Bragg-Brentano, le faisceau est divergent et a une section rectangulaire (la fenêtre de sortie du tube est un rectangle d'environ 1 cm de large pour 1 mm de haut).



**Figure5** : *Divergence du faisceau : faisceau à section rectangulaire*

Si l'on regarde le dispositif de profil, on considère par approximation que l'échantillon, le tube et le détecteur se trouvent sur un cercle, appelé «cercle de focalisation de Rowland», donc si le cône d'un des rayons incidents passe par le détecteur, les cônes des autres rayons

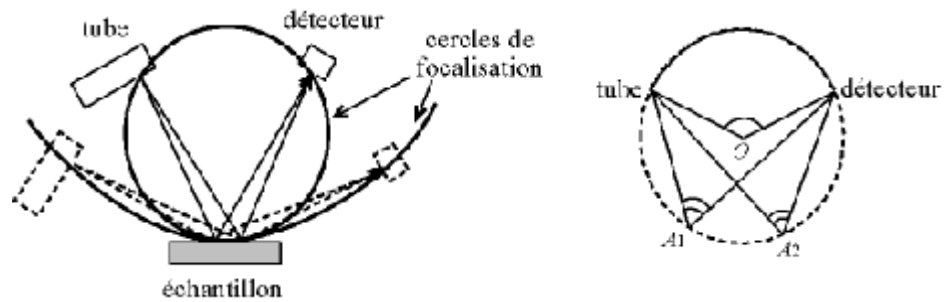
aussi. On peut donc assimiler tous ces rayons au rayons central, et donc représenter le faisceau entier par un trait unique passant par le centre de l'échantillon [43].



**Figure6:** *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-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 - propriété classique 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.





**Figure 7** : Cercles de focalisation de Rowland : le cercle est différent pour chaque déviation  $2\theta$

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.

### II.2.2. Repérage des pics :

D'après la loi de Bragg énoncée ci-dessus, on voit qu'il y a une relation unique entre la déviation  $2\theta$  et la distance interréticulaire  $d$  (si l'on ne considère que le premier ordre de diffraction,  $n = 1$ ). Un pic est présent en  $2\theta$  s'il existe, dans le cristal, des plans atomiques parallèles espacés d'une distance

$$d = \lambda / (2 \cdot \sin\theta) \quad (II-2)$$

On peut donc dire que le pic représente une distance  $d$ . Ceci présente l'avantage d'être indépendant de la longueur d'onde  $\lambda$  des rayons X utilisés. En effet, si l'on mesure un même échantillon avec deux longueurs d'ondes différentes, les positions en  $2\theta$  des pics seront différentes, par contre, les  $d$  seront les mêmes[44].

Pour cette raison, de nombreux utilisateurs affichent les diffractogrammes en  $(d, I)$ . Par ailleurs, les listes de pics des signatures des produits sont toujours indiquées en  $(d, I)$ .

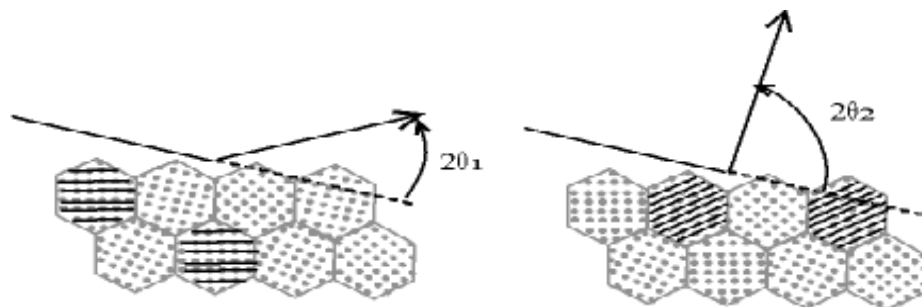
### II.2.3. Cristallites diffractant

Les rayons X d'un cône de diffraction donné (c.-à-d. pour une déviation  $2\theta$  donnée) proviennent de la diffraction de certains cristallites.

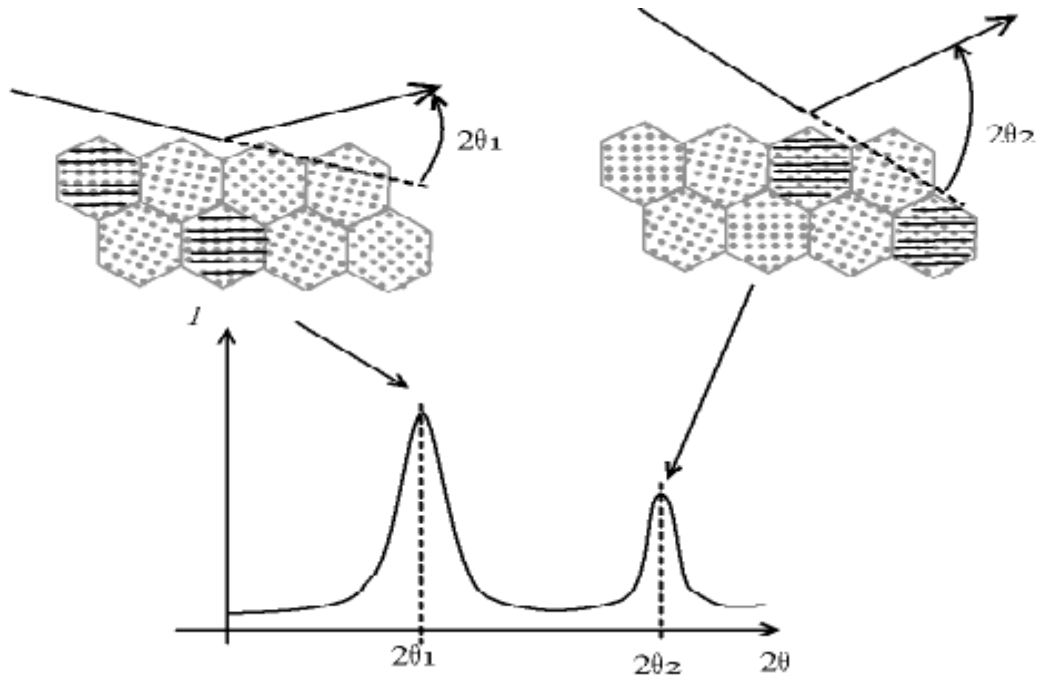
Rappelons qu'une poudre ou un échantillon massif polycristallin contiennent des domaines semblables en tous points à un monocristal ; ces domaines de cohérence sont nommés «cristallites» (dans certains domaines de la science des matériaux, on parle de «grains», mais il y a une ambiguïté avec les grains de poudre, un grain de poudre peut être constitué de plusieurs cristallites).

Pour une incidence donnée, seuls certains cristallites contribuent à un cône donné, ce sont les cristallites dont les plans ( $hkl$ ) correspondant à l'angle de déviation  $2\theta$  vérifient les conditions de Bragg.

Donc, chaque cône provient de cristallites orientés de manière différente. Pour que le diffractogramme soit caractéristique des phases en présence et d'aucun autre paramètre, il faut donc que toutes les orientations cristallines soient représentées, et que les grains sous le faisceau soient suffisamment nombreux pour avoir une analyse statistique.



**Figure8** : Cristallites diffractant dans le cas d'une incidence fixe (chambre de Debye-Scherrer) - les plans ( $hkl$ ) en condition de Bragg sont surlignés par des traits noirs



**Figure9** : Cristallites diffractant dans le cas d'une incidence et d'une détection symétriques (diffractomètre de Bragg-Brentano) - les plans  $(hkl)$  en condition de Bragg sont surlignés par des traits noirs

Notons que les plans  $(hkl)$  contribuant au signal sont nécessairement orthogonaux à la bissectrice entre le faisceau incident et le faisceau diffracté (bissectrice que l'on appelle aussi «vecteur de diffraction»). Dans le cas d'un diffractomètre de Bragg-Brentano, les plans diffractants sont donc parallèles à la surface de l'échantillon.

### II.3. Méthode des poudres

La méthode générale consiste à bombarder l'échantillon avec des rayons X, et à regarder l'intensité de rayons X qui est diffusée selon l'orientation dans l'espace. Les rayons X diffusés interfèrent entre eux, l'intensité présente donc des *maxima* dans certaines directions ; on parle de phénomène de «diffraction». On enregistre l'intensité détectée en fonction de l'angle de déviation  $2\theta$  du faisceau ; la courbe obtenue s'appelle le «diffractogramme» [45].

L'échantillon est une poudre homogène isotrope, ou bien un solide composé de minuscules cristaux soudés entre eux ; on parle de fait de méthode des poudres

La source de rayons X est un tube sous vide, muni d'un dispositif permettant de ne sélectionner qu'une seule longueur d'onde (filtre, monochromateur) ; on travaille en monochromatique.

### **II.3.1. 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 [46].

La préparation de l'échantillon pour l'acquisition des données est une étape délicate pour l'obtention des meilleurs résultats possibles. Il faut prendre en compte trois paramètres :

**La statistique de comptage** : elle est liée à la quantité de matière diffractante, c'est-à-dire au nombre de cristallites en position de diffraction. Pour améliorer cette statistique, il faut utiliser le plus grand volume possible de poudre et faire tourner le porte-échantillon.

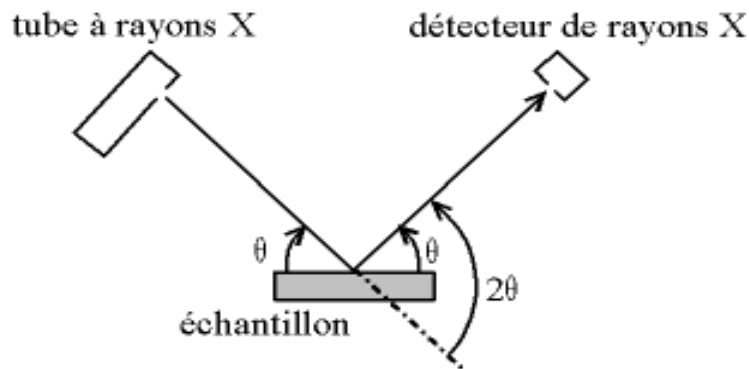
**La taille des grains**: afin d'éviter les problèmes de micro-absorption et d'extinction, il est nécessaire de travailler avec une poudre homogène ayant des grains de petite taille [47]. Pour un échantillon moyennement absorbant, on travaille en général avec des grains de taille inférieure ou égale à 10 $\mu$ m.

**L'orientation des grains** : une distribution non aléatoire des orientations des grains donne lieu à des orientations préférentielles qui se manifestent par le renforcement de certaines familles de raies de diffraction.

### **II.3. 2. Diffractomètre Bragg-Brentano**

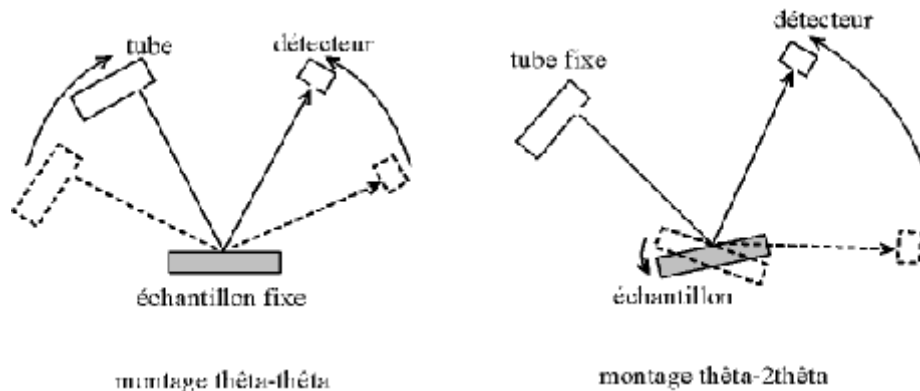
C'est le montage le plus courant. L'échantillon se présente comme une plaquette ; cela peut être effectivement une plaquette solide, ou bien une coupelle remplie de poudre avec un niveau bien plan.

Dans la configuration dite « $\theta$ - $\theta$ » ("thêta-thêta"), l'échantillon est horizontal et immobile, le tube et le détecteur de rayons X bougent symétriquement. Si  $2\theta$  est la déviation du faisceau, l'angle entre l'horizontale et le tube vaut donc  $\theta$  de même que l'angle entre l'horizontale et le détecteur, d'où le nom du montage.



**Figure11** : Définition des angles dans le montage de Bragg-Brentano

Comme le tube à rayons 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 « $\theta$ - $2\theta$ » ("thêta-deux-thêta"), puisque la plan de l'échantillon fait un angle  $\theta$  avec le faisceau incident, et le détecteur fait un angle  $2\theta$  avec le même faisceau.

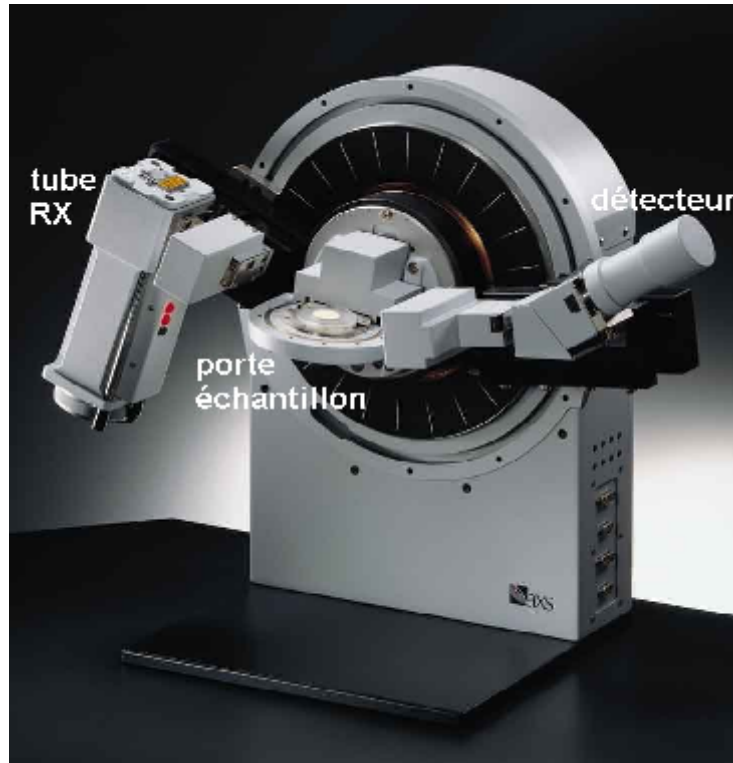


**Figure12** : Montage  $\theta$ - $\theta$  et  $\theta$ - $2\theta$

Le montage de Bragg-Brentano présente l'avantage de récolter le plus d'intensité ; en effet, le faisceau sort divergent du tube, et du fait de la géométrie, il reconverge sur le

détecteur. En fait, 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 ( $\theta$ - $2\theta$ ) ou pour le tube à rayons X ( $\theta$ - $\theta$ ). Ce dispositif s'appelle un «goniomètre», puisqu'il sert à régler les angles d'incidence et de diffraction.



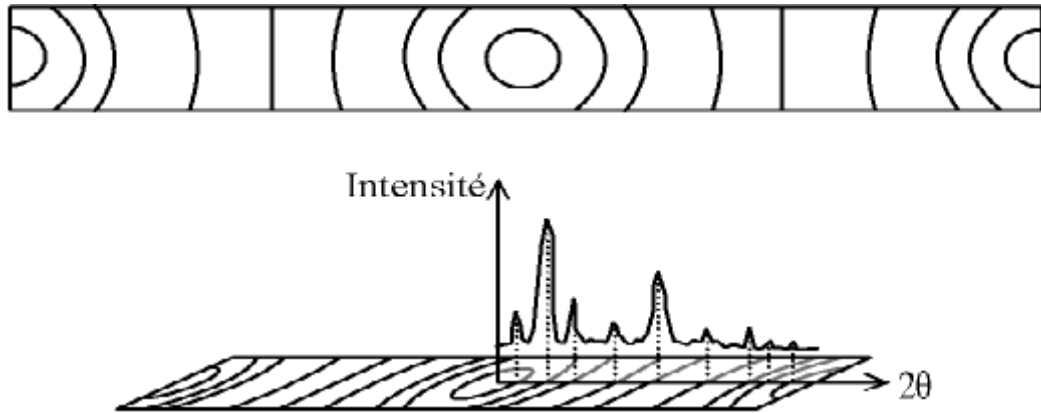
**Figure13** : Goniomètre de la marque Bruker-AXS, type D8

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

### **II.3. 3. Chambre Debye-Scherrer**

Cette chambre est la plus simple dans le principe. L'échantillon se présente sous forme d'un tube de verre, ou «capillaire», rempli de poudre. Il est éclairé par une source fixe de rayons X. Il est au centre d'un cercle qui est un support pour un film photographique.

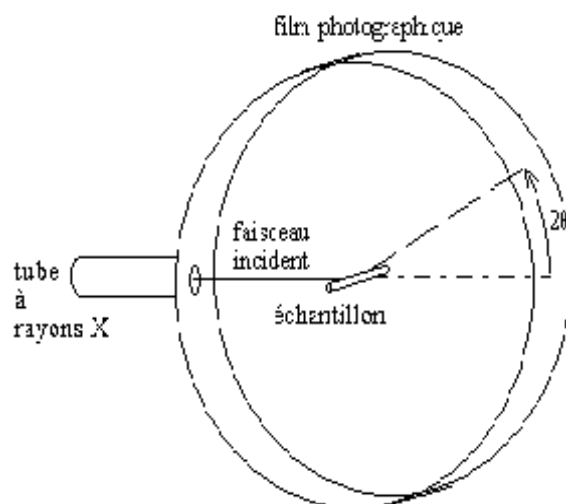
Les rayons X diffractés forment des cônes, donc en impressionnant le film, cela donne des cercles, ou «anneaux de Debye». On peut ensuite obtenir un tracé comme celui de la figure 14 en traçant le niveau de noir en fonction de l'angle de déviation.



**Figure14** : Cliché de Debye-Scherrer - rapport avec une courbe  $I = f(2\theta)$

Pour la chambre Debye-Scherrer, le faisceau incident est un fin cylindre ; afin de ne pas surcharger la figure, nous n'avons donc pas représenté le tube à rayons X mais le collimateur qui met en forme le faisceau. Ainsi, l'inscription "tube à rayons X" signifie qu'il y a un tube (non représenté) à gauche du dispositif, alors que sur les schémas de diffractomètres Bragg-Brentano, l'inscription désigne le dessin tube (un rectangle ouvert).

Notons que l'on peut maintenant remplacer le film photographique par un détecteur en mouvement, on obtient alors un signal de même nature que pour le diffractomètre Bragg-Brentano. En fait, le diffractogramme (figure15) peut être vu comme une "coupe" du film photographique.



**Figure15** : *Chambre de Debye-Scherrer*

## II.4. Exploitation D'un Diagramme De Diffraction Sur Poudre.

La diffraction sur poudre donne accès à un certain nombre d'informations importantes [48] bien qu'elle ne représente qu'une projection à une dimension  $I=f(2\theta)$  de l'espace réciproque tridimensionnel. On perd donc des renseignements par rapport à la diffraction sur monocristal.

### II.4.1. Position Des Raies De Diffraction

Un diagramme de diffraction est caractéristique d'un composé. La position angulaire  $\theta_{hkl}$  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 des bases de données (fichiers JCPDS par exemple) si le composé est déjà connu et répertorié.



## II.4.2. Intensités Intégrées

L'intensité diffractée contient des informations essentielles sur l'arrangement structural, c'est-à-dire sur la position des atomes dans la maille et les facteurs de déplacements atomiques (isotropes ou anisotropes).

En effet, l'intensité intégrée  $I_{\vec{h}}$  d'une raie de diffraction  $\vec{h}$  est proportionnelle au carré du module du facteur de structure  $F_{\vec{h}}$  défini comme :

$$F_{\vec{h}} = \sum_{j=1}^{\text{maille}} f_j N_j \exp(2i\pi \vec{h} \cdot \vec{x}_j) \exp\left(-B_j \frac{\sin^2 \theta_{\vec{h}}}{\lambda^2}\right) \quad (\text{II-3})$$

où,  $\vec{x}_j$  de coordonnées  $(x_j, y_j, z_j)$ , est la position de l'atome  $j$  dans la maille.

est un vecteur  $\vec{h} = h\vec{a}^* + k\vec{b}^* + l\vec{c}$  du réseau réciproque.

$N_j$  est le taux d'occupation de l'atome  $j$  sur le site.

$f_j$  est pour les rayons X, le facteur de diffusion atomique

$$f_j = f_0(\theta) + f_j'(\lambda, \theta) + i f_j''(\theta) \quad (\text{II-4})$$

$f_j'$  et  $f_j''$  sont appelés facteurs de diffusion anomaux.

Pour les neutrons,  $f_j$  est la longueur de diffusion cohérente ou longueur de Fermi (grandeur indépendante de l'angle).

Le facteur

$$D_i = \exp\left(-B_j \frac{\sin^2 \theta_{hkl}}{\lambda^2}\right) = \exp\left(-B_j \frac{1}{4d_{hkl}^2}\right) \quad (\text{II-5})$$

est le terme qui prend en compte l'influence des déplacements atomiques (définis par les  $B_j$ ) par rapport aux positions d'équilibre. On l'appelle aussi facteur de Debye-Waller.

Dans le cas de déplacements atomiques isotropes  $D_i$  prend la forme :

$$D_i = \exp [-8\pi^2 U_i \sin^2 \theta / \lambda^2] \quad (\text{II-6})$$

et pour des déplacements anisotropes,  $D_i$  prend une forme plus générale qui s'écrit :

$$D_i = \exp [-2\pi^2 (u_{11} h^2 a^{*2} + \dots + u_{12} hka^* b^* + \dots)] \quad (\text{II-7})$$

L'intensité diffractée peut s'écrire sous la forme simplifiée :

$$I_{\bar{h}} = S m_{\bar{h}} L_P |F_{\bar{h}}|^2 \quad (\text{II-8})$$

Où  $S$  est un facteur d'échelle commun à toutes les réflexions

$m_{\bar{h}}$  est la multiplicité de la réflexion

$L_P$  est le facteur de Lorentz - Polarisation.

En ajustant les intensités calculées sur les intensités observées, on peut affiner la structure cristallographique des composés.

### II.4.3. Profils Des Raies De Diffraction

Le profil expérimental  $h(x)$  d'une raie de diffraction est le produit de convolution d'une fonction instrumentale  $f(x)$  et du profil lié à la microstructure de l'échantillon  $g(x)$  :

$$h(x) = f(x) \otimes g(x) = \int_{-\infty}^{\infty} f(x) g(x-y) dy \quad (\text{II-9})$$

### II.4.4. Contribution Instrumentale

Les éléments suivants contribuent à limiter la résolution instrumentale :

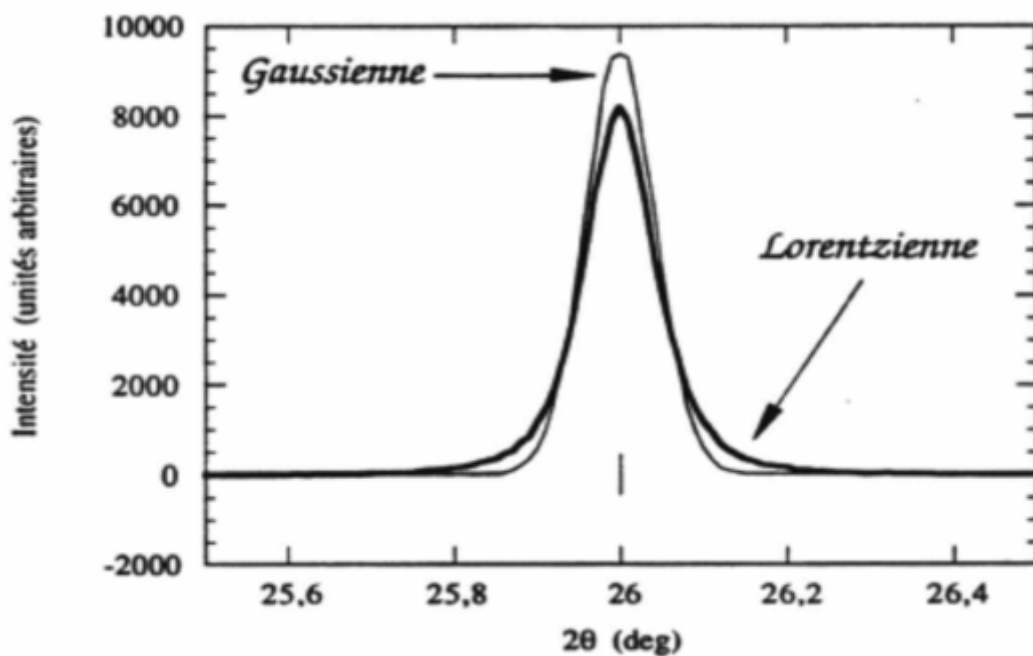
- . La divergence du faisceau et la dispersion en longueur d'onde de la source
- . La mosaïcité du monochromateur, la largeur des fentes, la mauvaise planéité de l'échantillon
- . Le fond continu expérimental constitué par le bruit électronique du détecteur, la diffusion par l'air et l'environnement de l'échantillon.

L'élargissement angulaire des raies dû à l'instrument est souvent décrit par la fonction de résolution de C. Gaglioti et al (1958)[47].

$$H = \sqrt{U \tan^2 \theta + V \tan \theta + W} \quad (\text{II-10})$$

$H$  représente la largeur à mi-hauteur de la réflexion de Bragg située à l'angle  $2\theta$ .

Les profils de raies sont en général décrits par un mélange de fonctions *lorentzienne* et *gaussienne* dont les allures sont représentées sur la Figure 16.



**Figure 16** : Comparaison de profils gaussien et lorentzien (d'après [48])

C'est le cas de la fonction de *Voigt* normalisée définie par le produit de convolution d'une *lorentzienne* et d'une *gaussienne* [49] et qui est bien adaptée à la description des profils expérimentaux [50,51].

La fonction *gaussienne* est définie par :

$$G(2\theta) = \frac{2}{H} \sqrt{\frac{\ln 2}{\pi}} e^{-\frac{4 \ln 2}{H^2} (2\theta - 2\theta_{M1})^2} \quad (\text{II-11})$$

La fonction *lorentzienne* est définie par :

$$L(2\theta) = \frac{2}{\pi H} \frac{1}{\left(1 + \frac{4}{H^2} (2\theta - 2\theta_{hki})^2\right)} \quad (\text{II-12})$$

où *erf* est la fonction d'erreur complexe :

$$\Omega(2\theta) = \frac{1}{\beta} \operatorname{Re} \left\{ \operatorname{erf} \left( \frac{\sqrt{\pi}}{\beta_G} |2\theta - 2\theta_{hki}| + i \frac{\beta_L}{\beta_G \sqrt{\pi}} \right) \right\} \quad (\text{II-13})$$

$\beta_L$  et  $\beta_G$  sont les largeurs intégrales respectives des composantes *lorentzienne* et *gaussienne*.

La fonction de *Voigt* peut être approximée par la fonction appelée *Pseudo-Voigt* [50], qui représente la moyenne pondérée d'une *gaussienne* et d'une *lorentzienne*, soit:

$$\Omega(2\theta) = \eta L(2\theta, H) + (1-\eta) G(2\theta, H) \quad (\text{II-14})$$

$\eta$  indique la proportion de la *lorentzienne* par rapport à la *gaussienne*.

#### II.4.5. Contribution De L'echantillon

Sur les diffractomètres possédant une bonne résolution instrumentale, il est possible d'accéder, par analyse fine des profils de raies de diffraction, à des renseignements sur la microstructure de l'échantillon : la taille des cristallites et les microcontraintes.

. La taille des cristallites

L'élargissement des raies de diffraction résulte de la taille finie des domaines diffractants de façon cohérente à l'intérieur des grains. Pour des petites cristallites, le réseau ne peut plus être supposé infini, et les taches de diffraction s'élargissent uniformément. L'élargissement lié à la taille des cristallites s'exprime à partir de la formule de Scherrer [52],[53] qui lie la largeur intégrale  $\beta$  à la taille  $D$  des domaines diffractants dans la direction du vecteur de

diffusion  $\bar{Q} = \bar{k}_0 - \bar{k}_1$ , Il est plus rigoureux d'utiliser la largeur intégrale  $\beta$  au lieu de la largeur à mi-hauteur  $\Delta(2\theta)$  pour la détermination de la taille des domaines cohérents suivant la description de E.F. Bertaut et al. [54],[55].

$$\beta = \frac{\lambda}{D \cos\theta} , \quad \text{avec} \quad \beta = \frac{\int_{-\infty}^{+\infty} y(2\theta) d(2\theta)}{y_{max}}$$

Cependant, pour un profil gaussien ou lorentzien, la relation entre  $\beta$  et  $\Delta(2\theta)$  est plus simple :  
Profil gaussien :

$$\Delta(2\theta)_G = \beta_G 2 \sqrt{\frac{\ln 2}{\pi}} \quad (\text{II-15})$$

Profil lorentzien :

$$\Delta(2\theta)_L = \beta_L \frac{2}{\pi} \quad (\text{II-16})$$

. Les microdéformations

La variation locale des paramètres de maille crée des microdéformations qui engendrent une dispersion  $\Delta d$  des distances inter-réticulaires autour d'une valeur moyenne. L'effet de ces microdéformations est un élargissement des taches du réseau réciproque, qui est d'autant plus important que la tache est située loin de l'origine du réseau réciproque [48], [52]. On a alors  $\Delta(2\theta)_{\text{contrainte}} = 2\varepsilon \tan\theta$ , où  $\varepsilon$  représente la déformation du réseau cristallin.

#### II.4.6. Separation Des Deux Types D'élargissements

La représentation de Williamson-Hall [56], permet de séparer les effets liés à la taille des cristallites et aux microcontraintes. Ce diagramme consiste à représenter  $\beta \cos$ . en fonction de  $\sin\theta$ .

On a :

$$\beta^* = \beta \frac{\cos\theta}{\lambda} = \frac{1}{D} + \varepsilon d^* = \frac{1}{D} + \varepsilon \frac{\sin\theta}{\lambda} \quad (\text{II-17})$$

pour une famille de réflexions  $(hkl)$ .

Ainsi le diagramme de Williamson-Hall permet de déterminer :

- . La taille apparente des cristallites  $D$  à partir de la valeur de l'ordonnée à l'origine.
- . La déformation  $\varepsilon$  du réseau cristallin à partir de la pente de cette droite.

## II.4.7. Correction Des Elargissements Experimentaux

La détermination de la taille des cristallites et des microcontraintes nécessite la déconvolution du profil expérimental. La résolution expérimentale est extraite d'un composé standard ayant une microstructure ne donnant lieu à aucun élargissement.

Pour les profils gaussien et lorentzien, la déconvolution se résume simplement à une différence des largeurs intégrales expérimentale et instrumentale [52].

Profil gaussien

$$\beta_{éch} = \sqrt{\beta_{expé}^2 - \beta_{instr}^2} \quad (\text{II-18})$$

Profil lorentzien

$$\beta_{éch} = \beta_{expé} - \beta_{instr} \quad (\text{II-19})$$

## II.5. Methodes D'ajustement De Profils

### II.5.1. Ajustement Du Profil Total Par Contrainte De La Maille ("Pattern Matching")

Dans cette procédure, le profil total est analysé sans référence à un modèle structural, mais les paramètres approximatifs de la maille, les paramètres de profil et le groupe d'espace doivent être introduits.

Le nombre de coups observés à chaque pas angulaire  $i$  du diagramme est modélisé par :

$$y_{calc_i} = y_{b_i} + \sum_{k=k_1}^{k_2} I_k \Omega_{ki} \quad (\text{II-20})$$

Où  $y_{bi}$  représente le bruit de fond au pas  $i$ ,

$\Omega_{ki} = \Omega(2\theta_k - 2\theta_i)$  la fonction décrivant le profil expérimental,

$I_k$  est l'intensité intégrée de la raie  $k$  contribuant au pas  $i$ .

Les positions des raies sont contraintes, dans cette méthode, par les paramètres de maille et les intensités sont déduites du profil expérimental. Les objectifs de cette première approche sont :

- . la détermination de la fonction de profil décrivant au mieux le profil des réflexions obtenues [51].
- . l'ajustement ou le pointage du fond continu,
- . la détermination des paramètres décrivant l'évolution des largeurs à mi-hauteur des raies de diffraction.
- . la correction des erreurs systématiques (décalage d'origine, défocalisation de l'échantillon, asymétrie...)[63].
- . l'affinement des paramètres de maille et la détermination de l'intensité des réflexions.
- . la vérification de la symétrie proposée.

Cette méthode constitue donc une première étape nécessaire permettant ensuite de mener un affinement de structure dans de bonnes conditions.

### **II.5.2. Affinement De Structure Par Ajustement De Profil Total**

En 1969, Rietveld [57], [58] a introduit une procédure d'affinement de structure à partir de données sur poudres lorsque la structure de l'échantillon est approximativement connue. Cette méthode est la plus couramment utilisée pour l'affinement des structures cristallographiques. De nos jours, il existe d'autres méthodes basées sur le calcul ab-initio [59],[60].

La procédure d'affinement minimise, par méthode des moindres carrés ou de maximum de vraisemblance, la fonction :

$$M = \sum_i w_i \{ y_{obs\ i} - y_{calc\ i} \}^2 \quad (II-21)$$

Où  $w_i = 1/\sigma_i^2$  est la pondération affectée à l'observable  $y_{obs\ i}$  (nombre de coups observés au pas  $i$ ) dont  $\sigma_i$  est l'écart type.

Pour les affinements par moindres carrés, le poids statistique est égal à  $1/y_{obs\ i}$ , alors que pour un affinement par maximum de vraisemblance, il vaut  $1/y_{calc\ i}$

$y_{calc\ i}$  est le nombre de coups calculés au pas  $i$  et défini par :

$$y_{calc\ i} = y_{b_i} + \sum_l S_l \sum_k m_{lk} Lp_{lk} O_{lk} |F_{lk}|^2 \Omega_{ilk} T \quad (II-22)$$

Où  $l$  = indice de sommation sur les différentes phases en présence,

$k$  = indice de sommation sur les réflexions voisines contribuant au pas  $i$ ,

$S_l$  = facteur d'échelle entre les valeurs observées et les valeurs calculées,

$m_{lk}$  = facteur de multiplicité de la  $k$ ème réflexion,

$Lp_{lk}$  = facteur de polarisation (et de Lorentz),

$O_{lk}$  = facteur décrivant les effets d'orientation préférentielle,

$F_{lk}$  = facteur de structure (incluant les termes de l'agitation thermique),

$T$  = facteur d'absorption,

$\Omega_{ilk}$  = fonction de profil expérimental décrivant les pics.

La minimisation de la fonction  $M$  permet d'obtenir les positions des atomes dans la maille, ainsi que les paramètres de déplacements associés (décrites de façon isotrope ou anisotrope). Il est possible également d'ajuster les taux d'occupation des atomes sur leurs sites cristallographiques.

Les résultats des ajustements sont contrôlés par différents facteurs d'accord, qui déterminent la qualité du traitement :



. Le résidu de profil pondéré :

$$R_{wp} = 100 \sqrt{\frac{\sum_i w_i (y_{obs_i} - y_{calc_i})^2}{\sum_i w_i (y_{obs_i})^2}} \quad (\text{II-23})$$

. Le résidu de profil non pondéré :

$$R_p = 100 \frac{\sum_i |y_{obs_i} - y_{calc_i}|}{\sum_i y_{obs_i}} \quad (\text{II-24})$$

. Le résidu de Bragg

$$R_{Bragg} = 100 \frac{\sum_i |I_{obs_i} - I_{calc_i}|}{\sum_i |I_{obs_i}|} \quad (\text{II-25})$$

Où  $I_{obs_i}$  est l'intensité intégrée observée de la  $i^{\text{ème}}$  réflexion. Elle s'écrit :

$$I_{obs_i} = \sum_k I_{calc_k} \Omega_{ik} \frac{y_{obs_k} - y_{b_k}}{y_{calc_k} - y_{b_k}}. \quad (\text{II-26})$$

On utilise parfois le "R-structure facteur" défini par :

$$R_F = \sum_i |\sqrt{I_{obs_i}} - \sqrt{I_{calc_i}}| / \sum_i \sqrt{I_{obs_i}} \quad (\text{II-27})$$

Le résidu lié aux fluctuations statistiques en l'absence d'erreurs systématiques :

$$R_{exp} = 100 \sqrt{\frac{N - P + C}{\sum_i w_i (y_{obs_i})^2}} \quad (\text{II-28})$$

. Le test statistique de l'ajustement noté  $\chi^2$  ou *g.o.f.* (goodness of fit) doit tendre vers 1 pour un affinement réussi.

$$\chi^2 = \left( \frac{R_{wp}}{R_{exp}} \right)^2 = \frac{M}{N - P + C} \quad (\text{II-29})$$

avec  $N - P + C$  est le nombre de degré de liberté

$N$  est le nombre d'observations indépendantes

$P$  est le nombre de paramètres ajustés

$C$  est le nombre de contraintes entre ces paramètres

$M$  est la fonction à minimiser

Cette méthode permet d'affiner, à partir de l'exploitation d'un diagramme de diffraction de rayons X ou de neutrons sur poudre, la structure cristallographique des composés, connaissant approximativement les paramètres de maille et le modèle structural du composé étudié.

La principale limitation de cette technique est liée au recouvrement des raies de diffraction. Ce dernier empêche une séparation convenable des contributions de réflexions voisines et donc fausser la détermination des intensités intégrées de chacune d'elles.

Dans le cadre de ce travail de thèse, nous avons utilisé le programme développé par J. Rodriguez-Carvajal[61] et appelé FULLPROF. Ce programme utilise tous concepts décrits plus hauts.

### **II.5.3. Ajustement Individuel Des Profils Experimentaux**

Cette méthode consiste à ajuster une fonction analytique sur un profil expérimental, sans aucune référence à la maille ou à la structure cristallographique du composé. La seule contrainte est liée au choix du profil analytique de la raie dont l'intensité, la position angulaire et la largeur à mi-hauteur sont des paramètres ajustables par une méthode de minimisation par moindres carré ou par maximum de vraisemblance. Les ajustements individuels de profils présentés s'effectuent souvent à l'aide du programme Winplotr [62][63].

## II.6. Indexation et détermination de la maille

La connaissance du réseau cristallin est accessible en analysant le diagramme des poudres et permet de déterminer, pour chaque réflexion, les indices  $hkl$  de la maille des plans correspondante.

Trois approches fondamentales pour résoudre le problème de l'indexation ont été proposées et programmées.

- 1) la méthode de recherche de sones, fondée sur les relations définies dans l'espace réciproque et décrites dès 1917 par Rang.
- 2) La méthode fondée sur la variation des indices de Miller.
- 3) La méthode dichotomique fondée sur la variation des paramètres directs (Louër) [64].

Les travaux les plus récents en ce qui concerne l'indexation automatique d'un diagramme de diffraction des RX par un solide polycristallins ont montré que les chances de succès sont actuellement très grandes lorsque les données expérimentales sont de haute qualité.

## II.7. Programme d'indexation des poudres cristallines « Dicvol 04 »

C'est la version la plus récente de ce programme, élaboré par Louër [64], puis modifié par Boultif et Louër (1991) [65]. Et qui a recours à la méthode dichotomique.

Cette méthode est basée sur la variation dans l'espace directe des longueurs des arêtes de la maille et l'angle entre les axes des rangés, qui vont être réduit progressivement par la procédure dichotomique.

Les solutions obtenues par cette stratégie sont recherchées exhaustivement dans l'espace dimensionnel  $n$ , avec  $n$  est le nombre des paramètres inconnus de la maille.

Premièrement la méthode est appliquée au système orthorhombique ( $n=3$ ) et les hautes symétries ( $n=1,2$ ) avec un grand succès.

Plus tard une optimisation du diagramme (Dicvol) et une extension du système monoclinique ( $n=4$ ) est reporté par Louër & Vergas (1982) [66]. Ils utilise une partition du volume dans l'espace pour trouvés la solution la plus probable en utilisant le plus petit volume, avec une réduction suivant le temps de calcul. Elle inclut aussi le calcul avec densité (si celle-ci est connue).

Le temps de calcul est petit pour les hautes symétries, mais il peut être long, dans le cas du monoclinique.

La raison n'est pas totalement comprise, mais elle est attribuée à un intervalle surestimé généré par la limite calculé  $[Q_-, Q_+]$  pour les raies de diffraction ayant le produit  $hk < 0$ . Ce problème nécessite d'être investigué à la fois avec l'extension au système triclinique. Les travaux de A. Boultif & D. Louër ont permis de résoudre ce problème. Un traitement mathématique rigoureux est présent pour le monoclinique et triclinique en utilisant la méthode dichotomique successive pour l'indexation, cette nouvelle caractéristique a été incorporée dans le programme Dicvol 91 qui succède à Dicvol[38].

# **Chapitre III :**

## **Elaboration et Caractérisation**

### **du Matériau Hybride PANI-Nb<sub>3</sub>Sn**

#### **III.1. Introduction :**

Nous avons présenté, dans le premier chapitre, les structures des composés intermétallique type A15 et du polymère conducteur. A partir d'un composé organique, nous avons introduit le composé intermétallique qui, à priori, se logerait dans les noyaux des cycles benzéniques pour former, à la fin, un matériau hybride dont les propriétés diffèreraient de celles des produits de départ. Ainsi, nous pouvons nous demander ce que deviendrait le composé Nb<sub>3</sub>Sn à l'intérieur du polymère conducteur. Nous commencerons ce chapitre par les tentatives de synthèse envisagée dans le cas de la polyaniline, enfin nous présenterons les nouvelles phases obtenues du matériau hybride.

#### **III.2. Synthèse de la polyaniline et de PANI-Nb<sub>3</sub>Sn:**

##### **III.2.1. Synthèse de la polyaniline**

La polyaniline est un polymère constitué d'unités amine et imine qui est surtout étudiée et utilisée pour ses qualités de conducteur électronique. Ce polymère peut être préparé selon deux méthodes, l'une chimique [67],[68]et l'autre électrochimique [69],[70]. Chacune consiste à oxyder l'aniline en milieu acide.

La polyaniline émeraude sel (PANI-ES) a été synthétisée par oxydation de l'aniline avec le persulfate d'ammonium dans une solution diluée d'acide chlorhydrique[71].

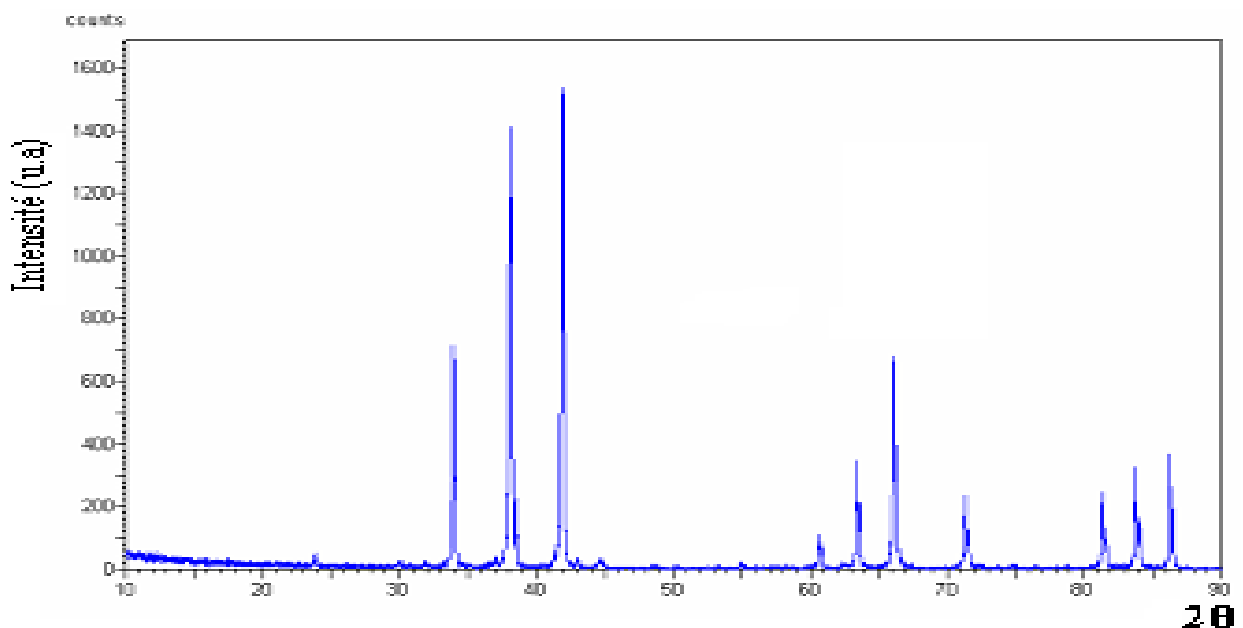
### **III.2.2. Synthèse du matériau hybride PANI-Nb<sub>3</sub>Sn :**

A partir de la méthode de polymérisation, nous avons synthétisé le mélange PANI/Nb<sub>3</sub>Sn. 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 Nb<sub>3</sub>Sn. Les deux produits de départ ont été mélangés par agitation 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. 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.

### III. 3. Indexation et affinement de structure

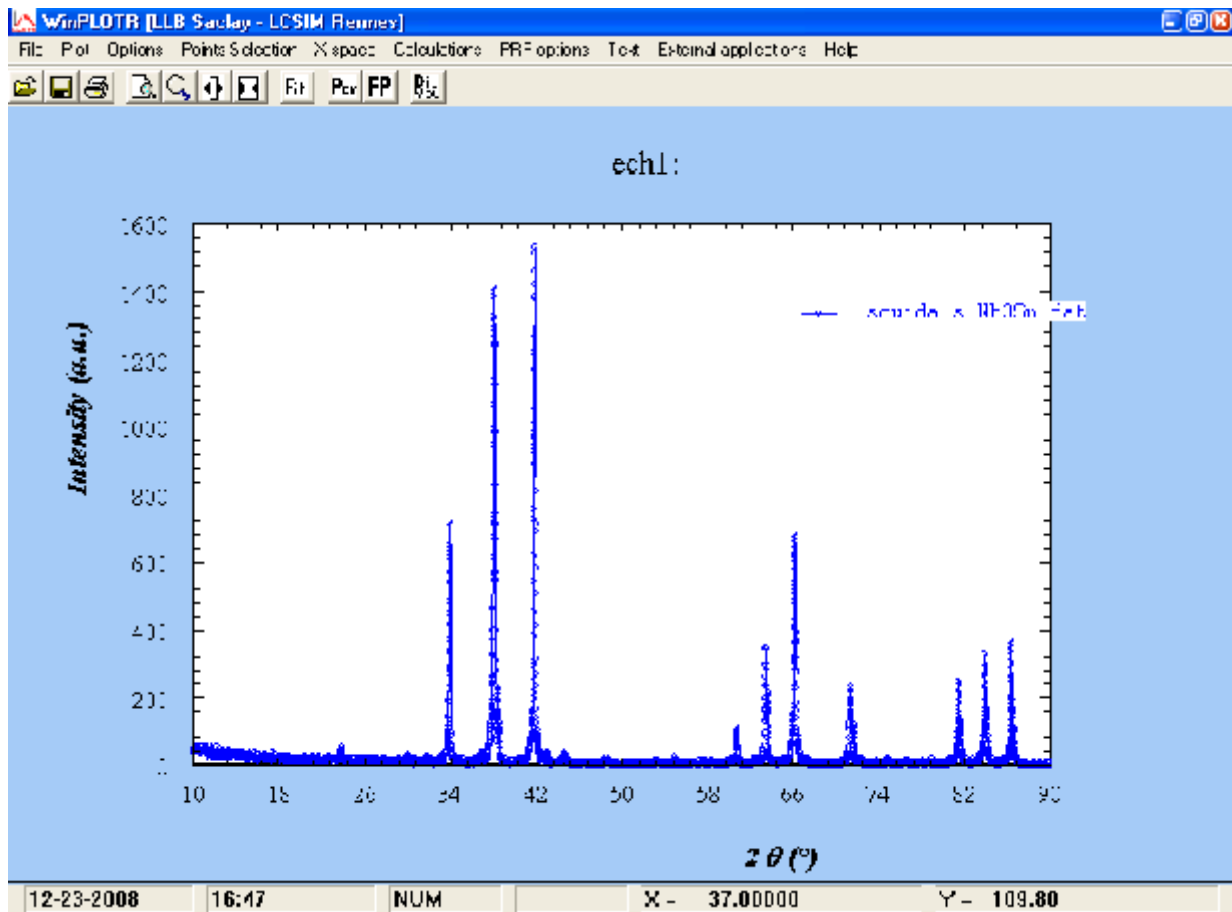
#### III.3. 1. Enregistrement des diagrammes de diffraction

Les diagrammes de diffraction ont été enregistrés sur le diffractomètre avec un rayonnement de longueur d'onde  $\lambda_1 = 1.54056 \text{ \AA}$  et  $\lambda_2 = 1.54439 \text{ \AA}$ . Les profils de raie ont été relevés à l'aide d'un système automatique de comptage point par point avec un pas de  $0.01^\circ (2\theta)$  et un temps de comptage de 0.90 secondes par pas. Le générateur est équipé d'un tube à anticathode sous une tension 40.0 KV et 50.0 mA.



**Figure 2** : le diagramme expérimental de la diffraction de rayon X pour le composé  $Nb_3Sn$  durant 2h (XRD Labs / Univ. Laghouat).

La figure 2 montre le diagramme de diffraction des rayons X du composé  $Nb_3Sn$



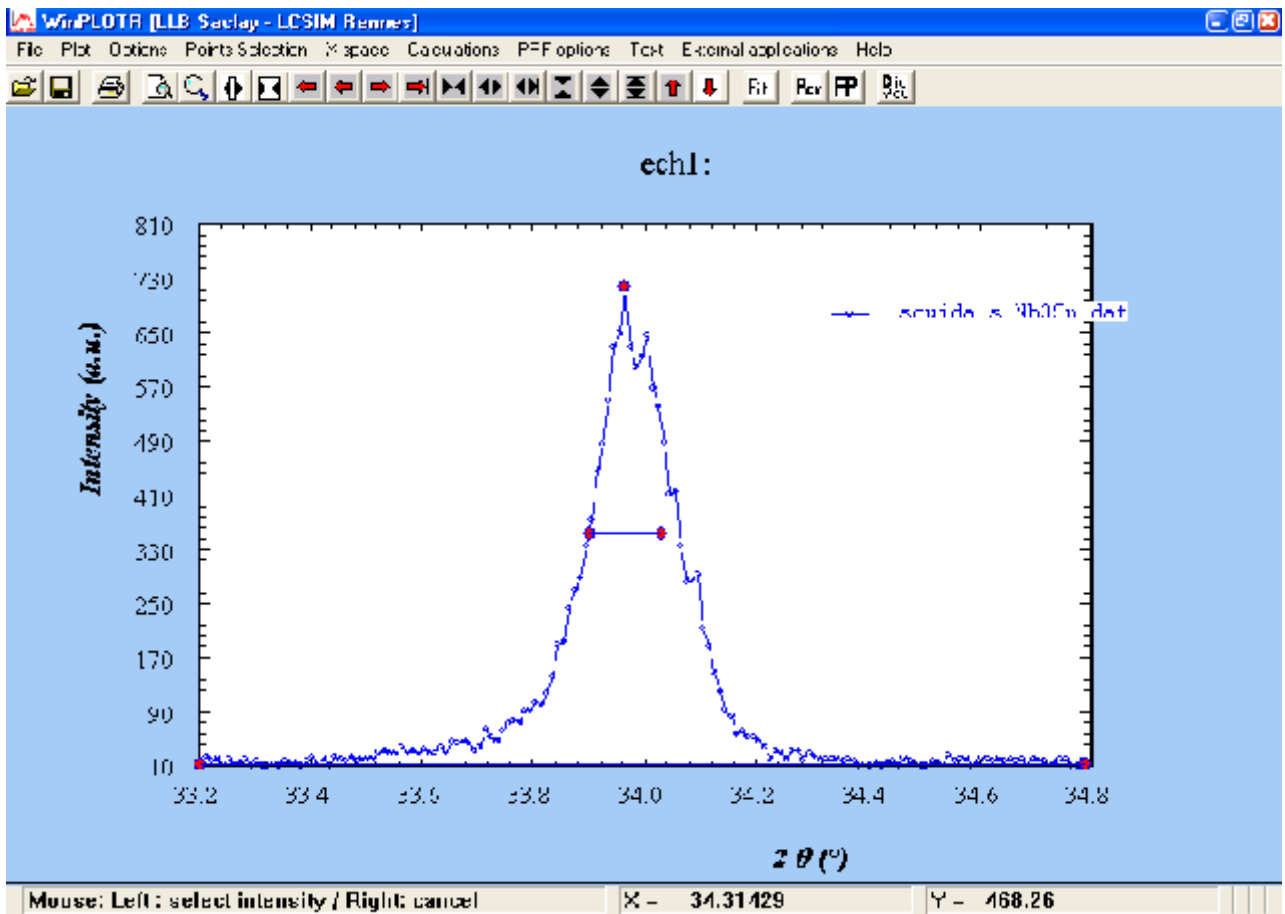
**Figure3** : le digramme de la diffraction des rayons X du composé Nb<sub>3</sub>Sn.

### III.3.2. Résultats et discussions :

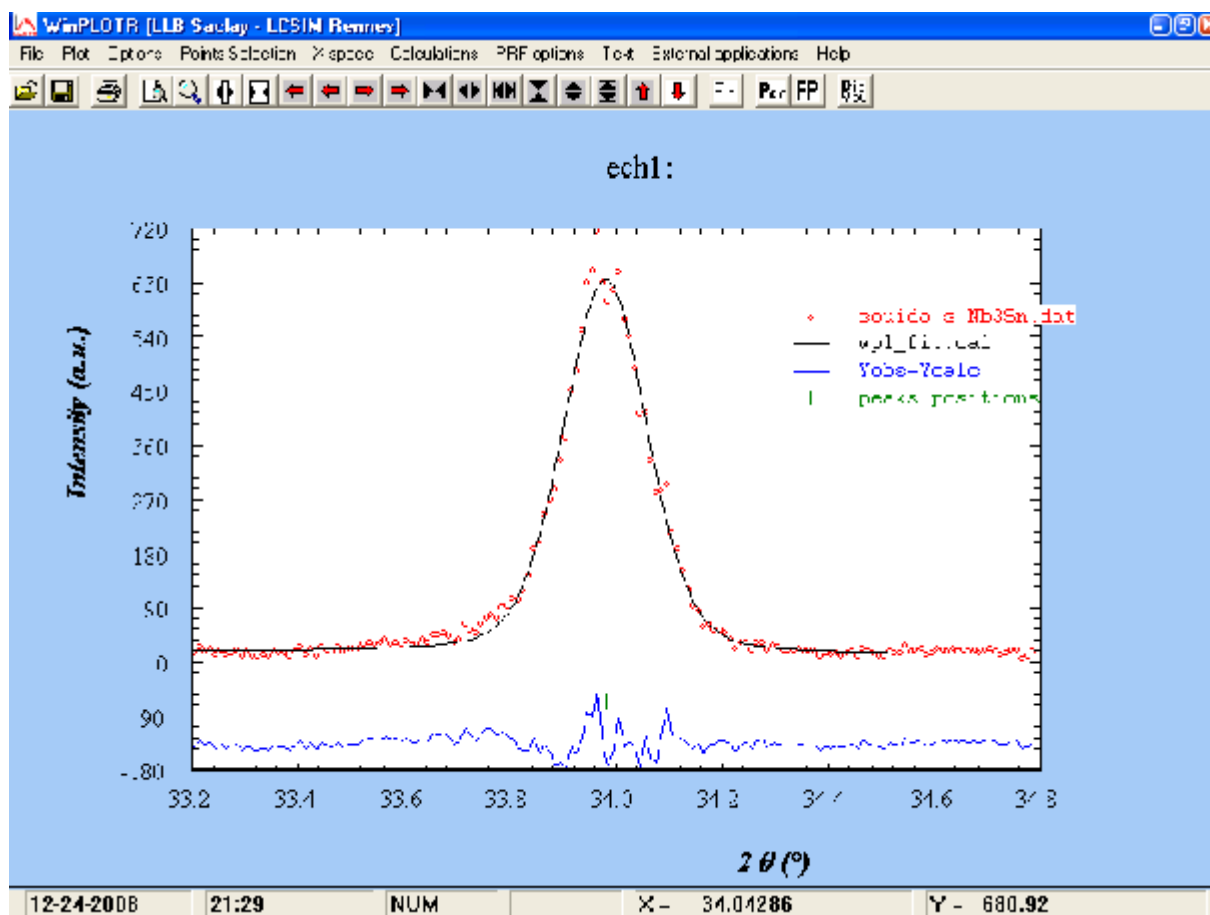
#### a) Détermination des position des raies :

La détermination des positions des raies de diffraction a été réalisée au moyen d'un programme de fitting «Win- fit» du logiciel WinPloter. L'intensité relative des pics a été déterminée à partir de la hauteur des pics au dessus du fond continu. Le résultat de fitting obtenu par ce logiciel, pour la raie  $2\theta = 34.31^\circ$  pour le composé Nb<sub>3</sub>Sn est représentée dans les figures 4,5.





**Figure4** : *exemple d'application de fit obtenu par le programme fitting « win-fit » du logiciel WinPloter de composé Nb<sub>3</sub>Sn.*



**Figure 5** : résultats de fit obtenu par le programme Fitting« win-fit» du logiciel WinPloter de la raie  $34.31^{\circ}$  en  $2\theta$  du composé  $Nb_3Sn$ .

Les détails de fitting, position des raies, intensités et les facteurs de qualité  $R_p$  et  $R_{wp}$  sont résumés dans le **Tableau 1**

**Tableau 1** : Résultat de fitting obtenu par le logiciel WinPloter pour le composé Nb<sub>3</sub>Sn.

<i>N</i>	<i>Les positions</i> <i>2θ (°)</i>	<i>Les Intensités</i> <i>I(u.a)</i>	<i>Shf-Fwhm</i>	<i>Facteur.de.qualité</i>	
				<i>Rp</i>	<i>Rwp</i>
1	23.7996	1.4	0.0185	9.6	11.6
2	33.8688	53.4	0.0658	8.4	11.1
3	38.0087	281.3	0.0244	3.1	4.0
4	41.8772	346.5	0.0097	7.7	11.4
5	60.7004	29.4	0.0014	8.5	9.9
6	63.4397	65.1	-0.0725	6.5	9.8
7	66.1396	121.1	-0.0095	2.8	3.5
8	71.3482	38.8	-0.0373	5.3	6.7
9	81.3833	38.5	-0.0377	7.0	8.5
10	83.8181	10.0	-0.0896	3.5	5.4
11	86.2630	91.7	0.0146	6.3	8.9
<b>Moyenne Générale de Rp et Rwp</b>				Rp=6.2	Rwp=8.3

### **b) Indexation du diagramme de poudre**

L'objectif de l'indexation est la détermination des paramètres de maille et le système cristallin. Lors de l'indexation avec le programme DICVOL 04, les 11 premières raies du diagramme, pour lesquelles une erreur de 0.03° (2θ) est imposée, sont considérées. Le fichier d'entrée \*.in contient les informations nécessaires pour l'indexation : les positions des raies, A<sub>max</sub>, B<sub>max</sub>, C<sub>max</sub>, V<sub>max</sub>.... (Tableau). Le fichier de sortie \*.out montre les détails des résultats de tableau 2.

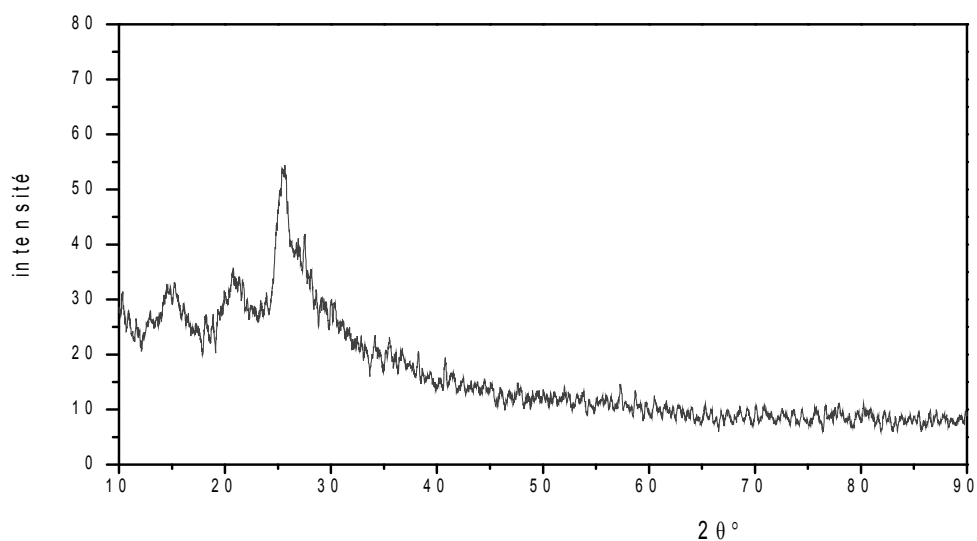
L'indexation du diagramme de poudre du composé Nb<sub>3</sub>Sn réalisée à l'aide du programme DICVOL 04 a conduit à une solution cubique de paramètre a=5.28372Å ; V=147.51Å<sup>3</sup>, avec

les facteurs de mérites  $M_{11}=71.0$  et  $F_{11}=22.5$  ( $0.0212 ; 23$ ) sachant que:  $0.0212$  est  $\Delta\theta$  moyenne et  $23$  est le nombre des raies possible .

**Tableau 2:** Données du fichier d'entrée pour l'indexation par Dicvol04 .

<b>H K L</b>	<b>D<sub>OBS</sub></b>	<b>D<sub>CAL</sub></b>	<b>D<sub>OBS</sub>-D<sub>CAL</sub></b>	<b>2<math>\theta</math><sub>OBS</sub></b>	<b>2<math>\theta</math><sub>CAL</sub></b>	<b><math>\Delta 2\theta</math></b>	
1 1 0	3.73567	3.73615	-0.00048	23.800	23.797	0.003	
2 0 0	2.64456	2.64186	0.00270	33.869	33.904	-0.036	
2 1 0	2.36549	2.36295	0.00254	38.009	38.051	-0.042	
2 1 1	2.15548	2.15707	-0.00159	41.877	41.845	0.032	
2 2 2	1.52449	1.52528	-0.00079	60.700	60.666	0.035	
3 2 0	1.46510	1.46544	-0.00034	63.440	63.423	0.017	
3 2 1	1.41168	1.41213	-0.00045	66.140	66.116	0.024	
4 0 0	1.32087	1.32093	-0.00006	71.348	71.345	0.004	
4 2 0	1.18146	1.18148	-0.00001	81.383	81.382	0.001	
4 2 1	1.15323	1.15300	0.00023	83.818	83.838	-0.020	
3 3 2	1.12670	1.12649	0.00021	86.263	86.283	-0.020	
<b>M(11)=</b>					71.0		
<b>F(11)=</b>					22.5		

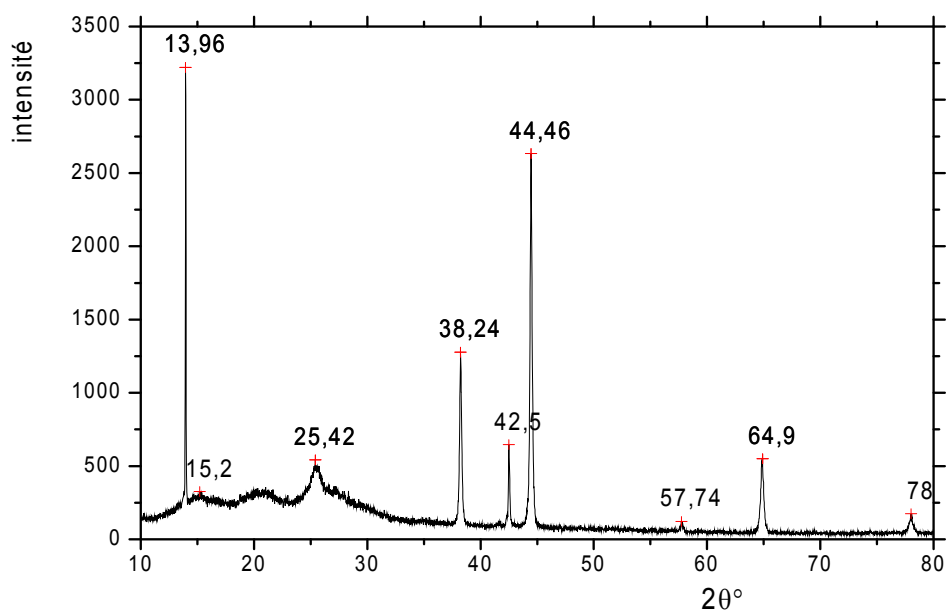
La Figure 6 présente le spectre de D.R..X de la polyaniline pure.



**Figure 6:** spectre de D.R..X de la polyaniline pure.

Le spectre de D.R..X du mélange PANI/Nb<sub>3</sub>Sn est présente dans la figure 7.

On remarque l'apparition de nouvelles pics et cela constitue une preuve justifiée l'apparition d'une nouvelle phase c'est-à-dire PANI-Nb<sub>3</sub>Sn



**Figure7:** spectre de D.R..X du mélange PANI/Nb<sub>3</sub>Sn

### III-4. Taille des grains du matériau hybride PANi/Nb<sub>3</sub>Sn.

Aire	Centre	Largeur	d(nm)
216.71	13.968	0.0557	21.3127
362.92	20.572	2.854	2.954
190.24	25.507	0.8469	10.045
253.7	38.243	0.1879	46.724
72.509	42.518	0.114	78.098
651.54	44.465	0.2171	41.285
16.705	54.78	0.2278	41.592
148.27	64.867	0.2643	37.192
38.986	78.013	0.3393	31.465
34.723	78.013	0.3137	34.039

La taille des grains est calculée à partir de la relation :

$$d = \beta\lambda/\delta\cos\theta$$

Le tableau donne la taille des grains qui varie entre 2.95 et 78.09 nm. Il est montré que le domaine relatif aux polymères se situerait entre 2.9 et 21.31 nm et que le matériau hybride possède un diamètre supérieur à 10.04 nm, ce qui confirme bien l'obtention du mélange PANI-Nb<sub>3</sub>Sn.

### **III.5. Analyse par microscopie électronique à balayage (MEB) :**

La microscopie à balayage consiste à balayer la surface d'un échantillon avec un faisceau d'électrons. Cette méthode permet 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 [68].

#### **III-5-1. Analyse semi-quantitative au microscope électronique à balayage (M.E.B)**

Une autre technique d'analyse, la microscopie à balayage est plus consistante à balayer la surface d'un échantillon avec un faisceau d'électron. 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.

La microscopie utilisée est (JEOLJSM-35C) et la sonde est (TRACORE). Employer une large gamme d'énergie le passage au M.E.B. a été effectuée par les électrons secondaires, qui donne naissance à un rayonnement X constituant un fond continu (fluorescence de R.X.). 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 (1 à 2) % et aussi en détail 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 et bien orientés.

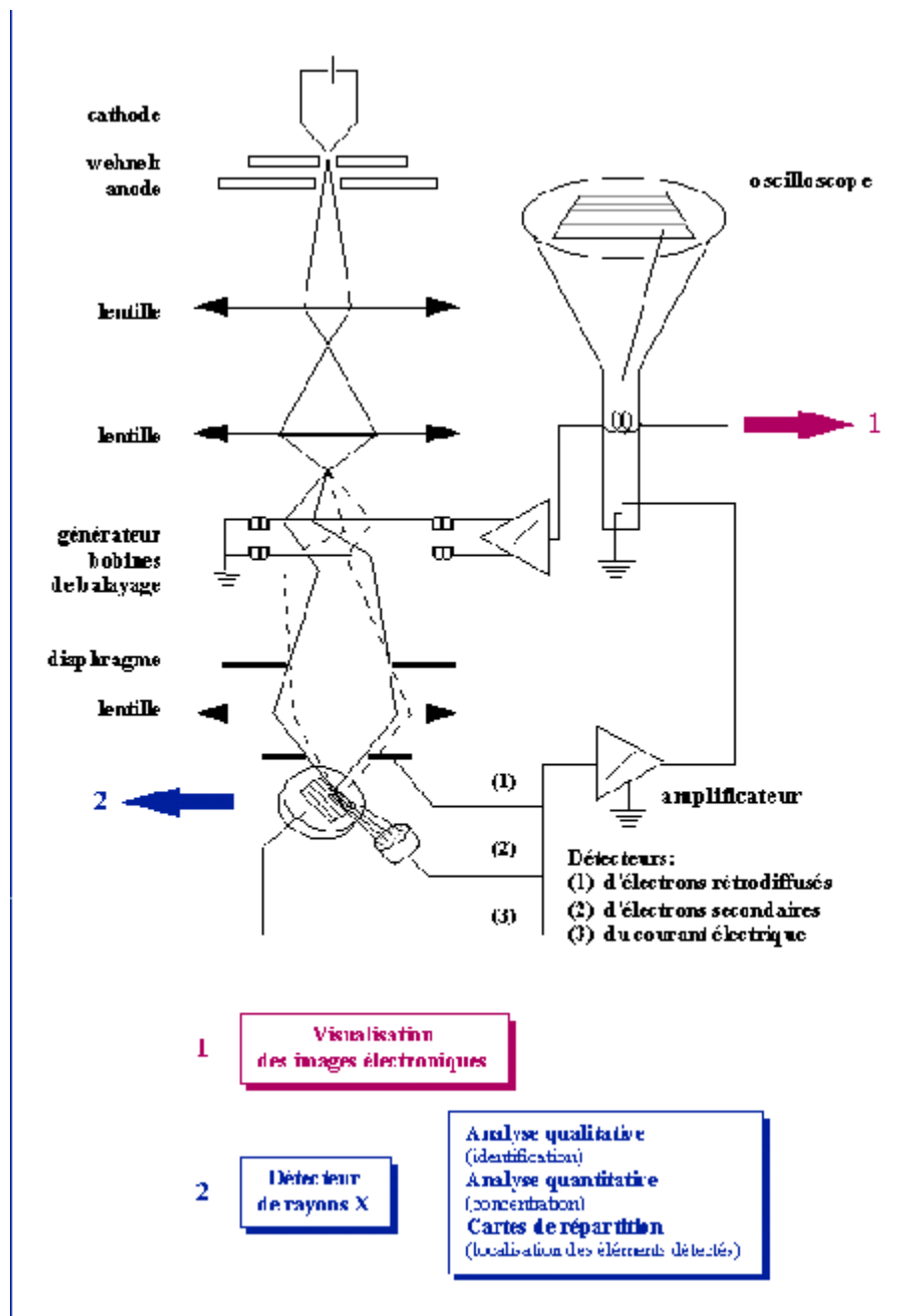
#### **III-5-2. Principe :**

Un faisceau d'électrons est produit au sommet de l'appareil à l'aide d'un canon à électrons. Ce canon est placé dans une colonne maintenue sous vide et les électrons sont obtenus en chauffant un filament. Le faisceau d'électrons primaires ainsi formé suit un chemin vertical dans la colonne du microscope. Il est ensuite focalisé sur l'échantillon grâce à des lentilles électromagnétiques et des bobines défectrices. Lorsque le faisceau entre en

interaction avec l'échantillon, les électrons secondaires sont recueillis par les détecteurs placés à cet effet et le signal obtenu est ensuite analysé et transformé en signal visuel, Fig.8. Dans tous les cas, le grandissement va de 10 à 100 000 au maximum.

Les images sont formées point par point, du fait du balayage de la surface par le faisceau d'électron.

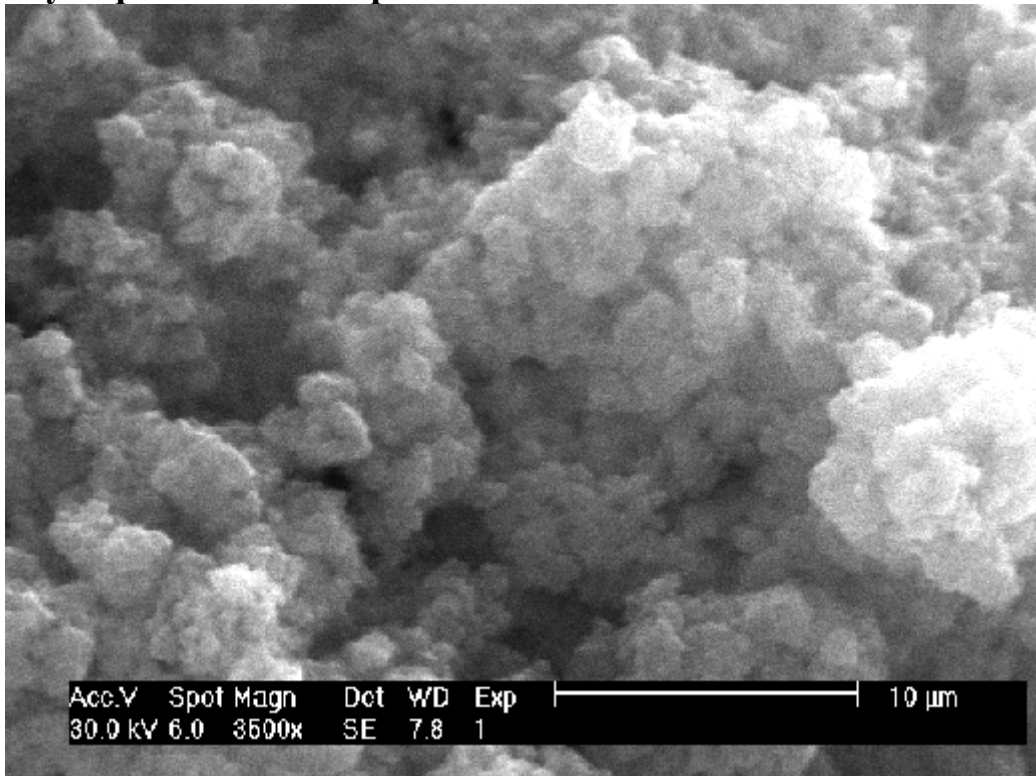
En MEB, les images de surface sont faites, soit avec les électrons secondaires soit avec les électrons rétrodiffusés. Nous avons effectué des observations au MEB sur un microscope Jeol JSM-5900 LV à l'ENSAM de cluny.



**Figure8** : Représentation schématique d'un microscope électronique à balayage.

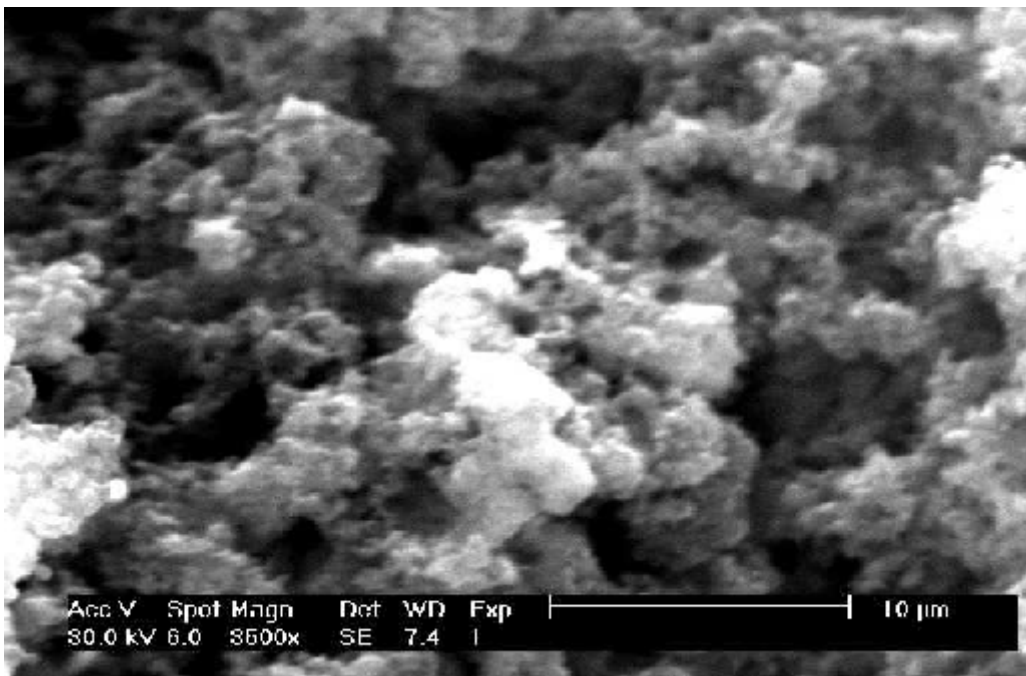


**a). Analyse qualitative de la phase PANI**



**Photo 1** : Image de microscopie électronique à balayage de PANI seul.

**b). Analyse qualitative de la phase PANI-Nb<sub>3</sub>Sn**



**Photo 2** : L'image de spectroscope électronique a balayage (MEB) pour PANI-Nb<sub>3</sub>Sn

La morphologie étudiée par microscopie électronique à balayage pour le polymère conducteur préparée par oxydation chimique de l'aniline est montrée dans la photo 1. Celle-ci montre clairement l'homogénéité de la polyaniline à travers des grains des grains d'environ  $10\mu\text{m}$ , ce qui est conforme au résultat de la DRX. La photo 2 représente l'échantillon issu du mélange du polymère et de  $\text{Nb}_3\text{Sn}$ . Elle montre que ce dernier, sous forme de particules sphériques, se logerait dans les noyaux des cycles benzéniques pour former, à la fin, un matériau hybride homogène.

## Conclusion générale

Dans ce mémoire, nous avons commencé par l' introduction des notions générales sur les composés intermétalliques type A<sub>15</sub> de formule A<sub>3</sub>B, nous nous sommes intéressés principalement au composé Nb<sub>3</sub>Sn, d'une part et les polymères conducteurs d'autre part. Le but essentiel était de maîtriser le procédé d'élaboration du matériau hybride organique-inorganique et, surtout, de disposer de ce composé sur lequel vont être effectuées notre étude.

L'indexation du composé, dans le but d'avoir les paramètres de maille et le système cristallin, a été effectuée à l'aide du programme DICVOL04 et a confirmé le paramètre de maille  $a=5.2837(2) \text{ \AA}$  et le système cristallin cubique, le volume de cette maille cubique est de  $147.51 \text{ \AA}^3$ .

Ces paramètres ont été obtenus avec les facteurs de mérite suivant :

1. - M (11) = 71.0.
2. - F (11) = 22.5 (0.0212 ; 23).

Le mélange issu du composé organique avec le supraconducteur Nb<sub>3</sub>Sn a permis l'obtention d'un matériau hybride de dimension nanométrique.

L'analyse qualitative par microscopie électronique à balayage a confirmé les résultats obtenus par rayons X.

## *Références*

- [1] Théorie BCS, [http://fr. www.wikipedia.org/wiki/Discussion:Théorie\\_BCS](http://fr.wikipedia.org/wiki/Discussion:Théorie_BCS)
- [2] J. Muller, Reports Prog. Phys. 43, 41-687(1980).
- [3] C .E. Buzek, P. Sulten, E. Sirot, C.Kohler, P.Mocaër, F. Peltier Et G. Grumbalt, IEEE Trans. *Applied Superconductivity* 2(7), 1041 (1997).
- [4] G. F. Hardy Et J. D. Hulm, *Phys. Rev.* 93, 104(1954).
- [5] B. T. Mathias, T. H. Geballe, S. Geller Et E. Correnzwit, *Phys. Rev.* 95, (1954).
- [6] R. Mailfer, B. W. Batterman et Y. Y. Hanak, *Phys. Lett.* A24, 314 (1967).
- [7] C. Kittel, *physique de l'état solide*, 5<sup>é</sup>édition, (1996).
- [8] O. Boubekka, Thèse de Magister, Université de Constantine (2003).
- [9] B. W. Batterman et C. S. Barrett, *Phys. Rev. Lett.* 13, 390 (1964).
- [10] R. Flükiger, J. L. Staudenmann et P. Fischer, *J. Less Common Metals* 50, 253 (1976).
- [11] R. Flükiger et J. L. Jorda, *Solid State Commun.* 14, 443 (1974).
- [12] L. R. Testardi, *Cryogenics* 17,67 (1977).
- [13] B. B. Golman, *Rev. Prog. Phys.* 29, 445 (1966).
- [14] K. Hechler, G. Horn, G. Otto et E. Saur, *J. Low Temp. Phys.* 1, 29(1969).
- [15] Z. Ouili, These Doctorat Université de Constantine.
- [16] H. Shirakawa, E. J. Louis, A. G. MacDiarmid, C. K. Chiang, A. J. Heeger, *J. Chem. Soc. Chim. Commun.*, 16, 578 (1977).
- [17] R. E. Peirls, *Quantum Theory Of Solids*, Oxford Univ. Press, Londres (1956).
- [18] A. G. Green, A. E. Woodhead , *J. Chem. Soc.* 97. 2388(1910).  
A. G. Green, A. E. Woodhead, *J. Chem. Soc.* 101.1117(1912).
- [19] J. L. Bréads *Conjugated Polymers And Related Materials: The Interconnection Of Chemical And Electronic Structure*, Eds. W. R. Salaneck, I. Lundström, B. Ranby, Oxford University Press, Oxford, Part.3, p.187(1993).
- [20] A.G. MacDiarmid, A. J. Epstein, *Synth. Met.*, 69.85(1995).
- [21] R. S. Kahlman, J. Joo, Y. Z. Wang, J. P. Pouget, H. Kaneto, T. Ishiguro, A. J. Epstein, *Phys. Rev. Lett.*, 74,773(1995) .
- [22] L. Zuppiroli, M. N. Bussac, S. Paschen, O. Chauvet, L. Forro, *Phys. Rev. B*, 50,5196.
- [23] R. S. Kohlman, J. Joo, A. J. Epstein, *Physical Properties Of Polymers Handbook*, Ed. J. E. Mark, AIP Press, New-york, Chap.34, p.453(1996).
- [24] D. Djurada, Y. F. Nicolau, I. Dalsseg, E. J. Samuelsen, *Synth. Met.* ,84,121(1997).
- [25] C.D.G. Minto, A. S. Vaughan, *Polymer*, 38,2683(1997).

- [26] Y.Cao, P. Smith, *Polymer*, 34, 3139(1993).
- [27] J.P. Pouget. Z. Oblakowski. Y. Nogami. P. A. Aibouy. M. Laridjani. E. J. Oh, Y. Min.
- [28] A.Miller, E. Abrahams, *Phys. Rev.*, 120,745(1960).
- [29] N.F.Mott, *J.Nom Cyst. Solids*, 1,1(1968).
- [30] A. L. Efros, B.I. Shklovskii, *J. Phys. C: Solid State Phys.* ,8,L49(1975).
- [31] B. Sixou, These De L'université Joseph Fourier, Grenoble I, *Propriétés De Transport Dans Les Polymères Conducteurs Electroniques*, (1996).
- [32] P. Sheng, B. Abeles, *Phys. Rev. Lett.*, 28,34(1972).
- [33] L. Zuppiroli, M. N. Bussac, S. Paschen, O. Rauvet, L. Forro, *Phys. Rev. B*, 50, 5196(1994).
- [34] Volumes Complets De *Synth. Met.* 119-120(2001) et 135-136(2003).
- [35] B.Wessling, *Synth. Met.*, 93, 143(1998).
- [36] P.M. Beadle, Y. F. Nicolau, E. Banka, P. Rannou, D. Djurado, *Synth. Met.*, 95,29(1998).
- [37] F.Arnaud, Thèse Doctoral, Université Joseph Furier-Grenoble 1. (2003).
- [38] N. Kerai, Thèse Magister, Université De Constantine,(2007).
- [39] J.J.Russeau, *Cristallographie Géométrique Et Radiographie 2000* P III.
- [40] J.W.Jeffry, *Method In X-Rays Crystallography Academic Press.*, London, 1971.
- [41] M. W. Buèrger, *X-Ray Crystallography 1958*,New York, J.Wilen and Sons, INC.
- [42] Joel KRIER et Nobert BROIL, ENSAIS Laboratoire Metallurgie, Corrosion, Materiaux, 24boulvard de la Victoire 67000 STRASBOUR.
- [43] Ron Jenkins, *J.Chem.* 78, 601, (2001).
- [44] [www.chez.com/deuns/sciences/fluo/fluo.html](http://www.chez.com/deuns/sciences/fluo/fluo.html)
- [45] Ch.Muller, Thèse, Université J.Fourier-Grenoble 1(1996).
- [46] N. Benchiheub, Thèse de Magister, Université de Constantine (2001).
- [47] *Choice of collimators for a crystal spetrometer for neutron diffraction.*  
G.Caglioti, A.Paoletti, Ricci F P. *Nuclear Instuments*,3,223(1958).
- [48] *Transition Ordre-Désordre et conductivité anionique dans les composes*  
 $Bi_4(V_{1-x}Me_x)_2O_{11-\delta}$ ,  $Me = Co, Fe$ .  
Ch.Muller, Thèse, Université J. Fourier-Grenoble 1,(1996).
- [49]*Determination of the Gaussian and Lorentzian content of experimental line shape*  
G. K.Wertheim, M. A.Butler, K.West, D. N. E.Buchana, *Rev. Sci. Instrum.*, 45(11),1369,(1974).
- [50] *Synchrotron X-ray powder diffraction*  
J. B.Hastings, W.Thomlimson, D. E.Cox, *J.Appl. Cryst.*, 17,85(1984).

- [51] *Profil shape functions in Rietveld refinements*. R A.Young, D. B.Wiles, *J. Appl. Cryst.*, 15,430(1982).
- [52] *Power Diffraction Techniques*, J.Pannetier, Cours de La Formation Doctorale HERCULES. *Neutron and Synchotron Radiation for Condensed Matter Studies*.
- [53] *Théorie et technique de la radiocristallographie*. A.Guinier, Editins Dunod, Paris (1956).
- [54] *Raies de Dedye-Scherrer et répartitions des dimensions des domaines de Bragg dans les poudres polycristallines*. E. F.Bertaut, *Acta. Cryst.*3,14(1950).
- [55] *Etudes aux rayons X des dimensions des domaines de Bragg dans les poudres polycristallines. Application à l'étude de la texture de poudres de fer pyrophosphoriques et de leurs propriétés manétiques*. E.F.Bertaut, Thèse, Université De Grenoble(1949).
- [56] *X-ray line broadening from field aluminium and wolfram*. G. K.Williamson, W. H. Hall *Acta. Metallurgica*,1,22(1953).
- [57] *Line Profiles of neutron powder-diffraction peaks for structure refinement*. Rietveld H. M., *Acta. Cryst.*,22,151(1967).
- [58] *A profiles refinement method for nuclear and magnetic structures*  
H M.Rietveld, *J. Appl. Cryst.*, 2,65(1969).
- [59] *Dét. structurale ab-initio à partir de digrammes de diffraction de poudres*. Anne M., Formation permanente du CNRS, Nantes(1994).
- [60] *Détermination de structures ab-initio par diffraction X sur poudre : application a quelques oxydes*. N.Tancret, Thèse, Université de Lille (1995).
- Vol.1, Theory, Instruments and Method, *Ed. Phys.*, Springer-Verlag 207(1994).
- [61] *Fullprof: a program for Rietveld refinement and pattern matching analysis*.  
Rodriguez-Carvajal J., Abstracts of the satellite meeting on powder diffraction of XV<sup>th</sup> congress of the international union of Crystallography, Toulouse(1990).
- [62] *Winplotr*, <http://www-llb.cea.fr/fullweb/winplotr/winplotr.htm>  
T. Roisnel, L.C.S.I.M, Université de Rennes, L.L.B.(CEA-CNRS)-Saclay.
- [63] Z. Mounia Université De Constantine, (2007).
- [64] D.Louer, M.Louer, *J.Appl. Cryst*,5,271(1972).
- [65] A.Boultif, D.Louer, *J.Appl.Cryst*, 24,987(1991).
- [66] D.Louer, R.Vergas, *J. Appl. Cryst*, 15,542(1982).
- [67] G.E.Asturies, A. G. MacDiarmid, A. Epstein, Synth.
- [68] Y.Coe, A. Andreatta, A. J Heeger, P. Smith, *Polymer*, 30,2350(1989).
- [69] D.M. Mohilner, R.N. A Damis, W. J. Argersinger, *J. Am, Chem.Soc.*84,3618(1962).
- [70] E. M. Genie, J. Sintris, C. J. Electroanal. *Chem.* 195,109(1985).

[71] D. C. Trivedi, *Hand Book Of Organic Conductive. Molecules And Polymers*, Wiley INC.

## Abstract

### Elaboration and characterisation of the Nb<sub>3</sub>Sn and hybrid material PANI-Nb<sub>3</sub>Sn

During our work, we treated some aspects of the powder crystallography. We began ourselves for some introductions of the A15 compounds. Here, we focus on the properties superconductivity Nb<sub>3</sub>Sn.

We realized an indexing of the parameters of the cell while using the program DICVOL04.

The compound crystallizes in cubic system, already added on by previous studies.

Maille parameters found by this indexing are:

$$a=b=c=5.2837(2)\text{\AA}$$

$$\text{the volume of this cubic cell is } V=148.05\text{\AA}^3$$

the parameters have been gotten with the factors of merit following:

$$1-M(11)=71.0$$

$$2-F(11)=22.5(0.0212;23)$$

The resulting mixture of organic compounds with the superconductor Nb<sub>3</sub>Sn allowed obtaining a hybrid material of nanoscale.

The qualitative analysis by scanning electron microscopy confirmed the results obtained by X-ray.

Key words: A15 compounds, A3B, Nb<sub>3</sub>Sn, polymère, RX, Dicvol04.



## الخلاصة

تحضير ودراسة خصائص Nb3Sn والمواد اللدنة PANI-Nb3Sn

خلال عملنا هذا، عالجتنا بعض جوانب علم البلورات المساحيق. بدأنا بمدخل عن المركبات A15، ثم بدراسة الخصائص الناقلية الفائقة ل Nb3Sn .

قمنا بتحديد البنية وأطوال الخلية وهذا باستعمال Dicvol04، فحصلنا على أن المركب يتبلور في شبكة مكعبة وأطوال الخلية باستعمال برنامج Dicvol04 هي

$$a=b=c=5.28372\text{\AA}$$

حجم الخلية المكعبة هو:

$$V=148.05\text{\AA}^3$$

وكذلك بهذا البرنامج حصلنا على معاملات "Mérite":

$$1-M(11)=71.0$$

$$2-F(11)=22.5(0.0212; 23)$$

سمح لنا مزج المركبات العضوية مع مواد فائقة الناقلية Nb3Sn بالحصول على مواد مزيجية من رتبة النانومتر.

التحليل النوعي عن طريق مسح المجهر الإلكتروني الماسح أكدت النتائج التي تم الحصول عليها عن طريق RX.

الكلمات المفتاحية: مركبات A15، A3B، Nb3Sn، البوليمر، RX، Dicvol04

## **Elaboration et caractérisation du Nb<sub>3</sub>Sn et du matériau hybride PANI-Nb<sub>3</sub>Sn**

### **Résumé**

Au cours de notre travail, nous avons traité quelques aspects de la cristallographie des poudres. Nous avons commencé par introduire quelques notions sur les composés A<sub>15</sub>, et nous nous sommes intéressés principalement à leurs propriétés supraconductrices de Nb<sub>3</sub>Sn.

Nous avons réalisé une indexation des paramètres de mailles en utilisant le programme "DICVOL04".

Le composé cristallise dans le système Cubique, par des études précédentes.

Les paramètres de maille retrouvés par cette indexation sont:

$$a=b=c=5.28372\text{\AA}$$

le volume de cette maille cubique est de:  $V=148.05\text{\AA}^3$

ces paramètres ont été obtenus avec les facteurs de Mérite suivant:

$$1-M(11)=71.0$$

$$2-F(11)=22.5(0.0212; 23)$$

Le mélange issu du composé organique avec le supraconducteur Nb<sub>3</sub>Sn a permis l'obtention d'un matériau hybride de dimension nanométrique.

L'analyse qualitative par microscopie électronique à balayage a confirmé les résultats obtenus par rayons X.

**Mots clés** : composés A<sub>15</sub>, A<sub>3</sub>B, Nb<sub>3</sub>Sn, polymère, RX, Dicvol04.