

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

**UNIVERSITE MENTOURI - CONSTANTINE  
FACULTE DES SCIENCES EXACTES**

**DEPARTEMENT DE PHYSIQUE**

N° d'ordre : ...  
Série :.....

**MEMOIRE**

**PRESENTE POUR OBTENIR LE DIPLOME DE  
MAGISTER EN PHYSIQUE**

**SPECIALITE : CRISTALLOGRAPHIE**

**INTITULE :**

**ELABORATION ET CARACTERISATION DU DISELENIURES DE NIOBIUM  
NbSe<sub>2</sub> ET DU MATERIAU HYBRIDE PANi-NbSe<sub>2</sub>**

**Par**

**KERAI Nouredine**

**Soutenu le ...../...../2007**

**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>Examineurs:</b>	<b>F. BOUDJADA</b>	<b>MC. Université Mentouri de Constantine</b>
	<b>C. BOUDAREN</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 Boudjada Fahima, 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*

---

**INTRODUCTION GENERALE .....1**

**CHAPITRE I : Les dichalcogénures des métaux de transition et les  
polymères conducteurs**

**I-1. Introduction.....4**

**I-2. Les dichalcogénures des métaux de transition.....4**

**I-3. Polytypisme.....6**

**I-4. Synthèse et paramètres structuraux des MSe<sub>2</sub> (M = V, Nb).....7**

**I-4-1. Mode opératoire.....8**

**I-4-2. Paramètres structuraux.....9**

**I-5. Préparation des polytypes.....10**

**I-6. Paramètres structuraux des polytypes .....11**

**I-7. Supraconductivité.....13**

**I-8. Les effets des défauts sur les propriétés physiques.....15**

**II- Les polymères conducteurs.....17**

**II-1. Systèmes conjugués .....18**

**II-1.a. Cas de la polyaniline.....19**

**II-1.b. Dopage.....20**

**II-1.c. Les porteurs de charge(s).....21**

**II-1.d. Désordre.....23**

**II-2. Transport électronique dans les PCEI.....25**

**II-2.a. Notions fondamentales.....25**

**II-2.b. Exemple de la polyaniline.....26**

**II-2.c. Modèles de transport dans les PCEI.....27**

**II.3. Préparation.....31**

**II-3.a. Synthèse de la polyaniline émeraldine base.....31**

II-3.b. Intérêts.....	32
-----------------------	----

## **CHAPITRE II : Méthodes d'affinement et techniques expérimentales**

II- Méthode d'affinement.....	34
II-1. Whole pattern fitting.....	34
II-2. La méthode de Rietveld.....	35
II-2-1. Codes utilisés dans la méthode de Rietveld.....	37
II-2-2. Modélisation des paramètres.....	37
II-2-2-1. Modélisation du fond contenu .....	37
II-2-2-2. Le facteur de structure.....	38
II-2-2-3. Les orientations préférentielles.....	38
II-2-2-4. L'asymétrie des pics de diffraction.....	39
II-2-2-5. Correction du facteur de Lorentz-polarisation .....	40
II-2-2-6. La planéité de l'échantillon.....	41
II-2-2-7. L'excentricité de l'échantillon (géométrie Bragg Brentano).....	41
II-3. Les facteurs d'accord utilisés dans les méthodes d'affinement .....	42
II-4. Indexation et détermination de la maille.....	43
II-5. Programme d'indexation des poudres cristallines « Dicsol 04 ».....	44
II-6. Caractérisation.....	45
II-6. Technique d'analyse.....	45
II-6-1. Diffraction de rayon X.....	45
II-6-1.a. Diffraction de rayon X.....	45
II-6-1.b. Principe.....	46
II-6-1.c. Condition expérimentale.....	48
II-6-2. Microscope électronique à balayage (MEB).....	49
II-6-2.a. Analyse par le microscope électronique à balayage (MEB) .....	49
II-6-2.b. Principe.....	49
II-6-3. La spectrophotométrie Infrarouge.....	51
II-6-3.a. Spectroscopie infrarouge IR.....	51
II-6-3.b. Principe de la spectrophotométrie Infrarouge.....	51
II-6-3.c. Comment fonctionne un spectrophotomètre infrarouge.....	51

II-6-3.d. Préparation de l'échantillon.....	52
---	----

## CHAPITRE III : Elaboration et caractérisation de NbSe<sub>2</sub> et de PANi-NbSe<sub>2</sub>

III-1. Introduction.....	53
III-2. Synthèse de NbSe <sub>2</sub> de la polyaniline et de PANi-NbSe <sub>2</sub> .....	53
III-2-1. Synthèse de NbSe <sub>2</sub> .....	53
III-2-2. Synthèse de la polyaniline.....	56
III-2-3. Synthèse du matériau hybride PANi-NbSe <sub>2</sub> .....	56
III-3. Indexation et affinement de structure.....	57
III-3-1. Enregistrement des diagrammes de diffraction.....	57
III-3-2. Décomposition du diagramme de diffraction.....	57
III-3-3. Diffraction de rayons X.....	57
III-3-4. Détermination des paramètres de maille de NbSe <sub>2</sub> .....	62
III-3-5. Affinement de la structure.....	65
III-3-6. Préliminaires sur l'utilisation de la méthode de Rietveld.....	65
III-3-7. Affinement de la structure utilisant le <i>Pattern Matching</i> .....	66
III-3-8. Conclusion.....	68
III-4. Analyse par microscopie électronique à balayage (MEB).....	69
III-4-1. Analyse qualitative de la phase NbSe <sub>2</sub> .....	69
III-4-2. Analyse qualitative de la phase PANi-NbSe <sub>2</sub> .....	70
III-5. Analyse de la phase NbSe <sub>2</sub> par la spectrophotométrie Infrarouge.....	70
III-6. Conclusion.....	72
CONCLUSION GENERALE.....	73
REFERENCES .....	75

## Introduction générale

La cristallographie est la branche de la science des cristaux, elle concerne la description de la forme extérieure, la compréhension de la structure interne et les propriétés physiques en fonction de la distribution spatiale des atomes et des forces interatomiques dans un assemblage étendu. Elle a été créée par les minéralogistes et est devenue ensuite une branche importante des sciences physico-chimiques.

L'analyse non destructive d'échantillons cristallisés, par la diffraction des (RX) est une méthode puissante pour résoudre de nombreux problèmes industriels et technologiques. Au début, cette technique était surtout utilisée pour déterminer, à partir d'échantillons monocristallins, les structures des cristaux. Par la suite, d'autres applications, concernant la caractérisation des matériaux polycristallins, ont été développées.

Les méthodes d'analyse par la diffraction des (RX) est utilisée dans différentes branches scientifiques en raison de l'importance que recèlent les structures cristallines dans la métallurgie, les science des matériaux, la chimie organique, la chimie de polymère, la biologie moléculaire ainsi que le développement des solides amorphes.

Il faut savoir que la diffraction des (RX) par les poudres, bien qu'ancienne, n'est pas une technique en voie de disparition. Bien au contraire, grâce à une série de développements spectaculaires récents (rendus possibles principalement par les progrès en information), cette technique est devenue incontournable dans le domaine général de caractérisation des matériaux. C'est la technique la plus utilisée pour un premier contact avec un composé polycristallin.

Actuellement, des composés polycristallins de plus en plus complexes avec des mailles de plus en plus grandes peuvent être traités au moyen de la diffraction des RX. Il devient dès lors impossible de prévoir à priori la disposition des atomes à l'intérieur de la maille.

Les produits organiques, pharmaceutique et inorganique, ne peuvent pas être préparé sous forme de cristaux de dimension convenable pour déterminer leurs structures (utilise un diffractomètre à quatre-cercles). Grâce au développement des méthodes d'analyse des composés polycristallins, massif ou en poudre, et grâce à la résolution des diffractomètres automatiques, il est enfin possible d'étudier ces produits.

La détermination de structure est le moyen de caractérisation le plus complet pour un composé cristallin. Cette caractérisation ouvre lieu à des applications futures tels que : reconnaissance de phase dans un mélange, estimation quantitative de mélange de phase permettant par exemple des processus de synthèse.

L'intercalation des dichalcogénures lamellaires des métaux de transition, de formule  $MX_2$ , où M est un métal de transition du groupe IVb, Vb ou VIb du tableau périodique et X un des chalcogènes S ou Se peut se faire avec une très grande variété d'éléments ou de groupes d'éléments. Ceux-ci ont suscité, justement pour nous, un intérêt du premier ordre à cause de leur caractère métallique et supraconducteur et aussi parce qu'ils sont construits à partir d'un empilement de sandwiches X-M-X reliés les uns aux autres par des forces de Van der Waals relativement faibles [1]. Il est alors possible d'écarter largement les feuillettes par le jeu d'intercalations (molécules, alcalins) ou d'insertions (de métaux de transition). On retrouve le processus décrits ci-dessus dans les composés « misfits », de formulation  $(BX)_n(MX_2)$  avec (B=Sn, Pb), (M=V, Nb, Ta) et (X=S, Se) [2, 3] : (inclusions de couches isolantes, BX, dans une matrice en couches métalliques et supraconductrices,  $MX_2$ ). Ce même schéma peut être reproduit lorsqu'il s'agit d'inclusions de métaux en couches dans les dichalcogénures, qu'il soit de type insertions (molécules, alcalins) ou intercalations (de métaux de transition).

Nous avons pensé, en ce qui nous concerne, à mettre en évidence une nouvelle famille de matériaux qui reprend le même concept avec d'inclusion, cette fois-ci, d'un composé métallique et supraconducteur appartenant à la famille des  $MX_2$  (le diséléniure de niobium  $NbSe_2$ ), dans une matrice organique (la polyaniline). Il s'agit donc des nouveaux matériaux hybrides qui lient les propriétés des composés inorganiques à celles de la matrice organique [4].

En effet, le travail consiste à assembler des particules minérales et de la matière organique. Les matériaux obtenus sont multifonctionnels : ils possèdent à la fois les propriétés mécaniques ou électroniques de la matière minérale et celles des molécules organiques, qui sont les polymères. Les matériaux hybrides concilient les propriétés des solides minéraux (magnétisme, conductivité électrique, propriétés optiques, résistance chimique, résistance en température), à celle des polymères organiques (légèreté, souplesse, facilité de mise en œuvre).

Ainsi on peut réaliser des matériaux utilisables pour les biotechnologies, la médecine (diagnostic et thérapie), les revêtements (peintures) et les applications électrochimiques (affichage électrochrome et batteries).

De cette manière, nous pensons avoir mis en place un système de mélange susceptible d'améliorer les propriétés des matériaux conventionnellement connus pour être inorganiques ou organiques.

Dans le premier chapitre, nous faisons un rappel général sur les dichalcogénures lamellaires et l'effet de l'intercalation ou de l'insertion dans ces dichalcogénures. Nous parlons aussi des composés organiques. Nous mettons en évidence les caractéristiques aussi bien physiques que structurales qui caractérisent chacune de ces familles.

Le deuxième chapitre est consacré aux méthodes d'affinement, Whole pattern fitting et la méthode de Rietveld, et présentons au programme d'indexation des poudres cristallines « Dicvol 04 ». Nous avons en revue les techniques expérimentales, DRX, MEB et IR qui sont utilisées dans notre travail. Enfin dans le troisième chapitre, nous décrivons l'élaboration des nos échantillons : Diséléniure de niobium  $\text{NbSe}_2$ , la polyaniline, et le matériau hybride PANi- $\text{NbSe}_2$ . Nous terminons le chapitre par la caractérisation à l'aide de diverses méthodes. Et en fin nous terminons notre travail par une conclusion générale.

## Les dichalcogénures des métaux de transition et les polymères conducteurs

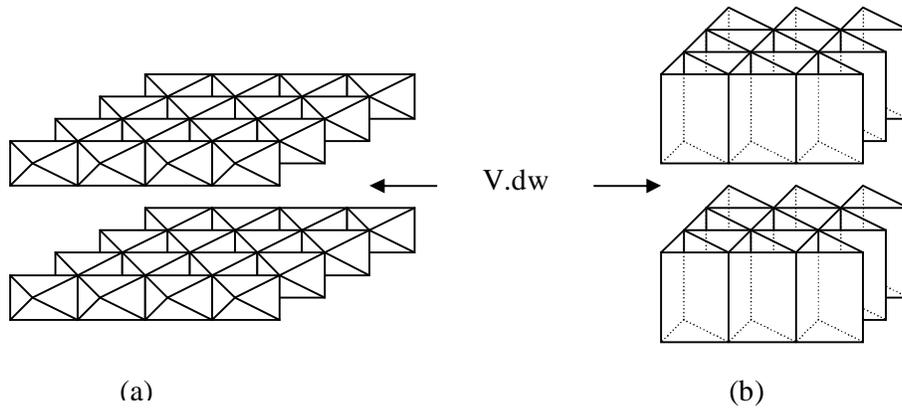
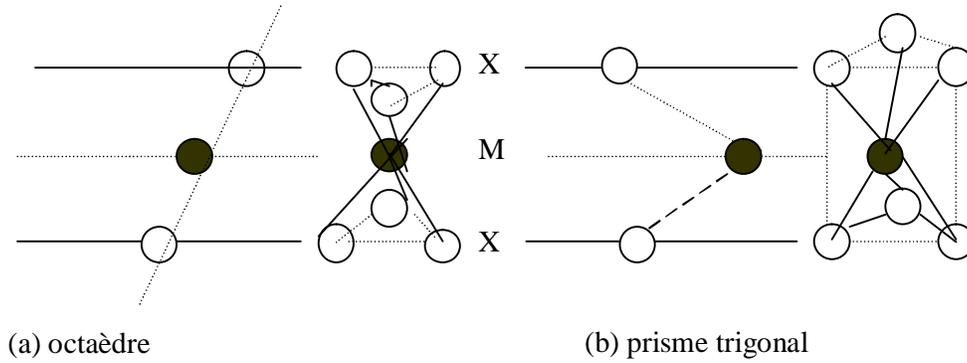
### I-1. Introduction :

En premier lieu, il convient de présenter les familles de composés utilisées dans ces travaux pour former de nouvelles phases. Nous nous sommes intéressés d'abord aux dichalcogénures des métaux de transition parce qu'ils représentent l'une des familles les plus riches au sein de l'ensemble des composés de basse dimensionnalité. Ces composés lamellaires sont apparus au fil des temps comme des matériaux-modèles à cause de leurs propriétés physiques et chimiques étonnantes. La supraconductivité, quant à elle, apparaît dans de nombreux métaux et alliages. Ce sont ces importantes familles que nous présenterons ici. Nous nous sommes intéressés, ensuite, aux polymères organiques pour leur légèreté, souplesse, et leur facilité de mise en œuvre. Nous pensons que le mélange issu des deux types de composés peut produire des effets à même de réaliser des propriétés intéressantes.

### I-2. Les dichalcogénures de métaux de transition du groupe VB :

Les dichalcogénures des métaux de transition [5] ont pour formule  $MX_2$  où M est un métal de transition du groupe IVB, VB ou VIB et X un chalcogène (S, Se ou Te). Dans ce travail, nous nous intéressons principalement aux diséléniures métalliques du groupe VB (V, Nb) [6]. Leur structure lamellaire résulte d'un empilement de feuillets bidimensionnels infinis comportant trois couches atomiques. Dans les feuillets, les forces de liaison sont covalentes, tandis qu'entre eux, existe une interaction faible du type Van der Waals. Les deux couches externes de chaque feuillet sont constituées d'atomes de sélénium en arrangement hexagonal-compact, tandis que la couche centrale est composée d'atomes métalliques. Selon la position relative des deux couches anioniques d'un feuillet Se-M-Se, le métal M (V, Nb) est entouré de six voisins sélénium soit en coordinence octaédrique pour un empilement AbC, ou en coordinence trigonale prismatique pour une séquence AbA [7] (figure 1a). Ainsi, on peut dire que les composés  $MSe_2$  sont des solides résultant d'empilement de feuillets constitués par la

condensation d'octaèdres ( $VSe_2$ -1T) ou de prismes trigonaux ( $NbSe_2$ -2Ha) partageant des arêtes (figure 1b).



**Figure 1** : représente une condensation des feuillets sous forme de :

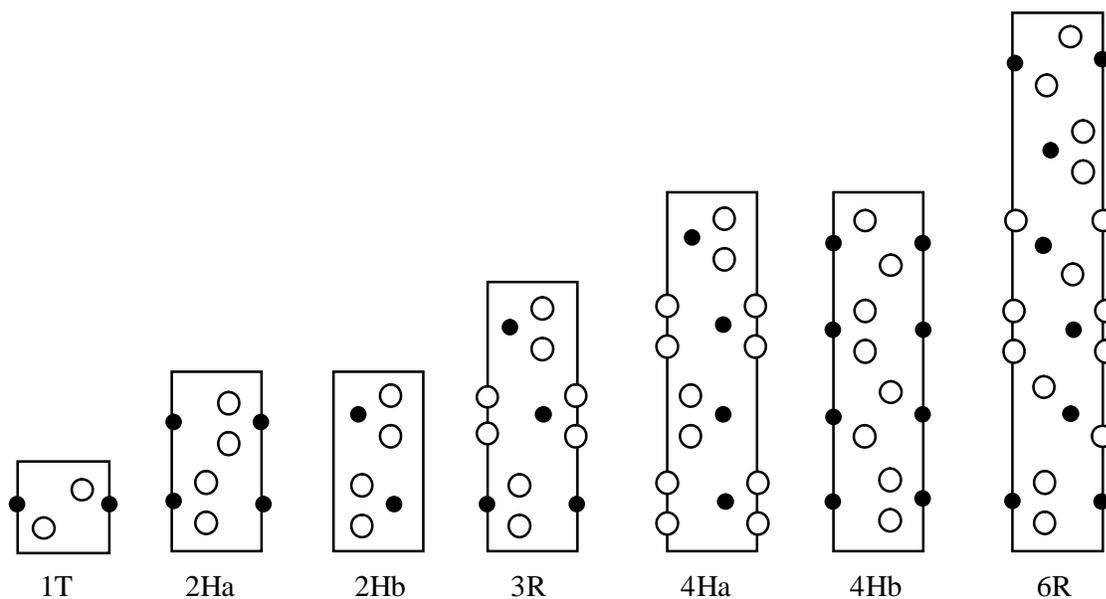
- (a) – condensation octaédrique 1T-  $VSe_2$
- (b) - condensation trigonale prismatique 2H- $NbSe_2$

### I-3. Polytypisme :

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

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

Toutes les formes de polytypes possibles (notées selon la systématique de Ramsdell) résultent de glissements latéraux de feuillets, voire d'une alternance de feuillets octaédriques ou trigonaux prismatiques [8]. Ils sont répertoriés selon l'appellation 1T, 2H, 3R, 4H et 6R. Dans cette notation, le chiffre indique le nombre de sandwiches Se-M-Se par cellule élémentaire le long de l'axe c, et T, H, R indiquent respectivement les symétries trigonale, hexagonale ou rhomboédrique des mailles élémentaires. Le métal est en site octaédrique dans la phase 1T, alors qu'il est respectivement en site trigonal prismatique ou en coordination mixte, octaédrique et trigonale prismatique, dans les polytypes 2Ha ou 2Hb, 3R, 4Ha ou 4Hb, 6R. Le cas de  $TaSe_2$  est à cet égard le plus significatif avec des formes allant de 1T (type  $CdI_2$ ) à 6R (mixte) en passant par 2H, 3R et 4H.



**Figure 2** : Divers polytypes de  $MX_2$ .

Pour les phases 1T et 2H, les cycles de chauffage diffèrent légèrement, mais les traitements préliminaires sont identiques. Pour la phase 1T, la température de 1373 K est maintenue pendant 3 jours, suivie d'une trempe à l'eau glacée effectuée à partir d'une température supérieure à 1323 K, tandis que pour la phase 2H, le palier de 3 jours doit être à 1123 K, suivi d'une trempe depuis au moins 1000 K [9]. Beaucoup de ces systèmes sont non-stoechiométriques. Ainsi dans le système  $Nb_{1+x}Se_2$ , pour  $x > 0.02$ , plusieurs polymorphes 2Ha, 2Hb, 4H, 3R peuvent être obtenus [10]. En effet, à 1173 K, le polytype 3R est obtenu pour  $0.05 < x < 0.12$ . A 1273 K, on synthétise les structures 3R pour  $0.08 < x < 0.12$  et 2Ha pour  $0.15 < x < 0.22$ , par contre à 1373 K la phase 2Ha est obtenue pour  $0.10 < x < 0.22$ . Tandis que pour  $x < 0.015$ , les polytypes 2Ha, 2Hb, 4H sont possibles selon la température de synthèse utilisée (1053 K, 1293 K, 1173 K). Il est à noter que le polytype 3R convient mieux pour un faible écart à la stoechiométrie que la forme 2Ha.

### I-4. Synthèse et paramètres structuraux des $MSe_2$ ( $M = V, Nb$ ) :

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

Pour l'étude des propriétés physiques, la préparation de monocristaux de bonne qualité s'avère nécessaire. A partir des échantillons pulvérulents, il est possible par transport en phase gazeuse, d'obtenir des monocristaux [11]. Dans cette méthode de croissance cristalline, on réalise dans un four horizontal un gradient de température dans la direction longitudinale du tube. Cependant, un transport de la base à la partie supérieure du tube doit aussi être envisagé; ce gradient vertical est un gradient très faible, qu'est en fonction du diamètre du tube, de là vient d'ailleurs tout son intérêt. Un cristal sera de qualité d'autant meilleure s'il aurait poussé

dans un gradient thermique faible. En contre partie, un tel transport, dans des conditions plus proches de l'équilibre thermodynamique que celles habituellement réalisées, nécessitera des temps de réaction plus longs. Nous avons procédé en utilisant des ampoules scellées sous vide, de courte longueur (10 à 12cm) mais d'un diamètre relativement important (14 à 20mm). Nous prenons la précaution de répartir la poudre sur toute la longueur du tube. Un autre paramètre à ne pas négliger, est la qualité du vide réalisé lors du scellement de l'ampoule; un vide secondaire est préférable. Un vide poussé favorise en effet le transport, la vaporisation et la convection de l'agent de transport étant optimale, l'inhibition de la nucléation par les impuretés gazeuses est évitée.

### **I-4-1. Mode opératoire :**

Seule l'utilisation d'éléments de départ de haute pureté (99.98% pour V, Nb; et 99.999 % pour le sélénium) a permis d'obtenir exclusivement la forme hexagonale. Les éléments en quantités stœchiométriques, plus un léger excès en sélénium de  $0.1 \text{ mg/cm}^3$ , ont été placés dans des tubes de silice scellés sous vide ( $10^{-3}$  mbar) et chauffés à 1053 K pour  $\text{NbSe}_2$  et 1078 K pour  $\text{VSe}_2$  pendant trois semaines. Un programme spécial de montée en température a été utilisé pour garantir la stœchiométrie et la cristallinité des échantillons pulvérulents. A partir de ces poudres, il est possible d'obtenir des monocristaux de  $2\text{Ha-NbSe}_2$  et  $1\text{T-VSe}_2$ , par transport en phase gazeuse dans un gradient de température de 50 K autour de 1053K et 1078 K respectivement avec pour agent de transport l'iode [12].



**Figure 3** : mélange de l'élaboration pour la préparation de composé de NbSe<sub>2</sub>

#### **I-4-2. Paramètres structuraux :**

Le polytype de chaque phase a été confirmé par une étude radiocristallographie sur des échantillons pulvérulents. 2H<sub>a</sub>-NbSe<sub>2</sub> cristallise dans le système hexagonal, ils ont pour groupe d'espace P6<sub>3</sub>/mmc [13]. 1T-VSe<sub>2</sub> Cristallisé dans le système hexagonal avec un groupe d'espace P $\bar{3}$ m1 (Tableau 1).

**Tableau 1** : Caractéristiques cristallographiques des  $MSe_2$  ( $M = Nb, V$ ).

Phases	1T-VSe <sub>2</sub>	2Ha-NbSe <sub>2</sub>
T (K) synthèse	1078	1053
T (K) croissance	1078	1053
a(nm)	0.3442 (15)	0.3436 (15)
c(nm)	0.6104 (15)	1.2546 (15)
symétrie	$P\bar{3}m1$	$P6_3/mmc$
densité (g/cm <sup>3</sup> )	5.856(15)	6.454(15)

La stœchiométrie pour  $V_{1+x}Se_2$  a été déterminée par des mesures de susceptibilité magnétique [14]. La résolution complète de la structure a permis de confirmer cette non-stœchiométrie. Ces analyses confirment la présence d'atomes de vanadium dans la lacune de Van der Waals. La formulation  $V_{1+x}Se_2$  avec  $x=0.005$ , correspond à la phase synthétisée pendant la croissance cristalline [14].

### I-5. Préparation des polytypes :

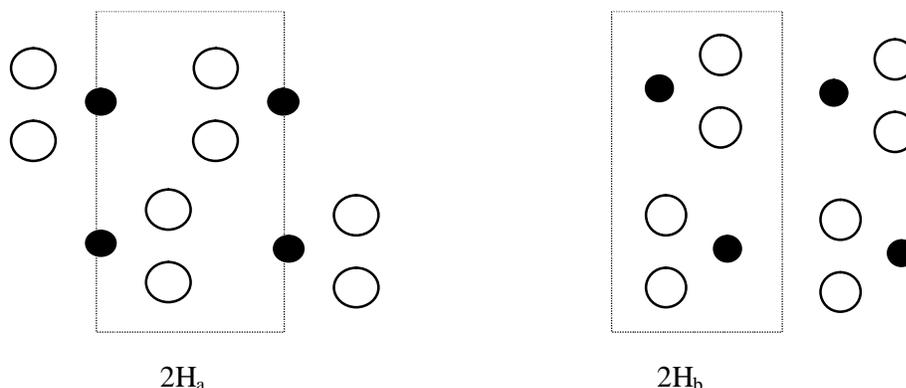
Dans le système  $Nb_{1+x}Se_2$ , plusieurs polytypes peuvent être obtenus. En effet, des phases homogènes avec une structure du type  $2H_a-NbSe_2$  sont obtenues pour  $0.0 \leq x \leq 0.05$  et  $0.17 \leq x \leq 0.29$  à une température de  $900C^\circ$ . Par contre, les composés préparés à  $1100C^\circ$  existent pour  $0.0 \leq x \leq 0.22$  avec la même structure  $2H_a$ . Les structures  $2H_b$  et  $3R$  de  $Nb_{1+x}Se_2$  sont stabilisées aux températures plus basses ( $800-900C^\circ$ ) pour  $0.05 \leq x \leq 0.15$ .

Le cas de TaSe<sub>2</sub> est à cet égard le plus significatif avec des formes allant de type 1T (CdI<sub>2</sub>) à 6R (mixte) en passant par 2H, 3R et 4H. Pour les phases 1T et 2H, les cycles de chauffage diffèrent légèrement de ceux de NbSe<sub>2</sub>. Les traitements préliminaires étant identiques à ceux de la préparation de NbSe<sub>2</sub>. Pour la phase 1T, la température de 900C° est maintenue pendant 3 semaines, puis le produit est trempé, tandis que pour la phase 2H, la température de 1123 K n'est maintenue que pendant 3 jours et nous effectuons un recuit lent avec un palier de deux semaines à 650C° suivi d'un autre palier de deux jours à 350C° [15].

Ces traitements s'inspirent directement du fait que la phase 1T est une forme métastable, stable à haute température.

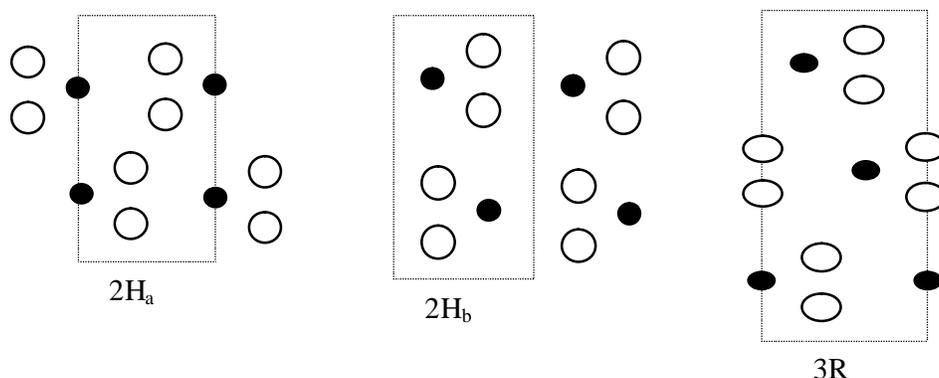
### I-6. Paramètres structuraux des polytypes :

Les structures des formes 2H<sub>a</sub> et 2H<sub>b</sub> sont présentées dans la figure 3. Comme pour NbS<sub>2</sub>, la non-stoechiométrie semble provenir de l'excès de niobium dans l'espace inter feuillet.



**Figure 4 :** Les modes 2H<sub>a</sub> et 2H<sub>b</sub> dans les composés MX<sub>2</sub>

Dans le cas de NbSe<sub>2</sub>, contrairement à NbS<sub>2</sub>, un passage brutal de la forme 2H à 3R est observé pour  $x > 0.017$  [16]. En pratique, les formes 3R-NbS<sub>2</sub> et 2H- NbSe<sub>2</sub> est les variétés les plus fréquemment obtenues. Des considérations de distance Nb-Nb suivant l'axe c peut expliquer ce fait. Pour l'exemple 3R- NbS<sub>2</sub>, les atomes de niobium ne sont pas situés l'un au-dessus de l'autre, de couche à couche, alors qu'ils le sont pour la structure 2H (Figure 5).



**Figure 5 :** Les polytypes 2H et 3R dans  $MX_2$

En outre, si l'on prend en compte la non-stoechiométrie ( $Nb_{1+x}X_2$ ,  $x > 0$ ), les atomes de niobium additionnels occupent les sites octaédriques vacants de la lacune de Van der Waals. Pour la forme 2H, ces sites interstitiels (0 0 1/2) se situent à l'aplomb des sites de niobium (0 0 1/4); (0 0 3/4). Ce qui n'est pas le cas pour la variété 3R. Il en résulte que l'interaction répulsive entre atomes de niobium est beaucoup plus élevée pour le polytype 2H. On comprend mieux alors pourquoi la phase non-stoechiométrique adopte préférentiellement le mode 3R dans le cas de  $NbS_2$ . Pour  $NbSe_2$ , les distances Nb-Nb suivant l'axe c sont plus élevées que celles rencontrées dans  $NbS_2$  en raison de la différence de taille entre anions  $Se^{2-}$  (198pm) et  $S^{2-}$  (184 pm). Ceci se traduit directement sur les paramètres c ( $c_{NbSe_2} = 12.54\text{\AA}$ ,  $c_{NbS_2} = 11.53\text{\AA}$ ). Cette augmentation de la distance Nb-Nb pour  $NbSe_2$  peut dès lors expliquer la stabilité relative de la forme 2H- $NbSe_2$  [16]. Celui-ci :

2H- $NbSe_2$  cristallise dans le système hexagonal avec un groupe d'espace  $P6_3/mmc$  et des paramètres de maille  $a=3.445\text{\AA}$ ,  $c=12.55\text{\AA}$ . Le rapport  $c/a$  est égal à  $2 \times 1.82$ .

2H- $TaSe_2$  cristallise dans le système hexagonal avec un groupe d'espace  $P6_3/mmc$  et des paramètres de maille  $a=3.436\text{\AA}$ ,  $c=12.70\text{\AA}$ . Le rapport  $c/a$  est égal à  $2 \times 1.82$ .

La composition déterminée par analyse chimique révèle un léger excès de vanadium, soit une formulation  $V_{1+x}Se_2$  avec  $x=0.005$ , correspondant à la limite de la phase riche en sélénium de  $VSe_2$  pendant la croissance cristalline [15].

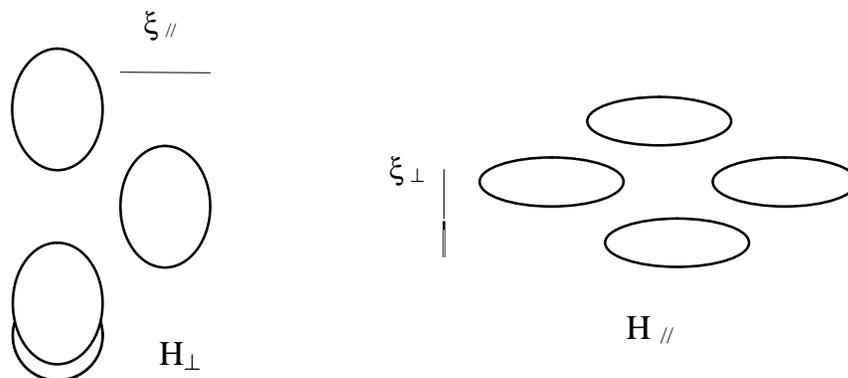
La forme 1T du diséléniure de vanadium possède une structure type  $\text{Cd}(\text{OH})_2$ , avec un groupe d'espace P-3m et des constantes de réseau  $a= 3.35 \text{ \AA}$  et  $c=6.10 \text{ \AA}$  à température ambiante. Il est caractérisé par une grande valeur inhabituelle (1.82) du rapport  $c/a$ , les atomes de vanadium étant dans un octaèdre de sélénium distordu trigonalement, un allongement des atomes Se de l'ordre d' environ 10 % dans la direction de l'axe c [15].

Le polytype de ces phases ont été confirmé par les rayons X (tableau 2) [17, 18]. La stoechiométrie pour  $\text{V}_{1+x}\text{Se}_2$  a été confirmée par des mesures de susceptibilité magnétique [18, 19].

### I-7. Supraconductivité :

Traditionnellement, Il est connu que la supraconductivité est sensible aux impuretés. L'action de ces impuretés sur la supraconductivité se situe entre deux cas limites : les impuretés non magnétiques dont l'effet est faible [20] et les impuretés magnétiques qui suppriment rapidement l'état supraconducteur [21].

L'anisotropie des structures électroniques des dichalcogénures se manifeste aussi dans les propriétés supraconductrices. Par exemple, la valeur critique du champ magnétique  $H_{c2}$  qui supprime l'état supraconducteur, est plus forte lorsque les feuillets du cristal sont parallèles au champ. Dans cette orientation, les fluxoïdes de l'état vortex (il s'agit d'un supraconducteur de type II), chacun contenant un quantum de flux magnétique, sont plus petites à cause du faible couplage interfeuillelet (figure 6).



**Figure 6** : Représente quantum de flux magnétique

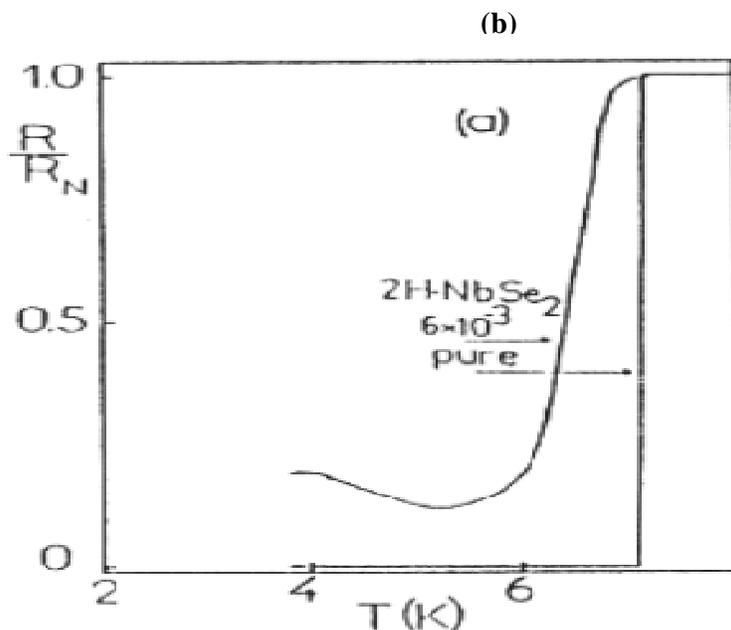
Ces phénomènes peuvent être expliqués plus en détail par les théories de genre Ginsburg-Landau adaptées aux supraconducteurs anisotropes [22]. Près des transitions cette transition donne :

$\phi_0 = 2.07 \cdot 10^{-7} \text{ Gcm}^2$ , quantum du flux. Nous allons utiliser les longueurs de cohérence  $\xi_{//}(0)$  et  $\xi_{\perp}(0)$  à partir des mesures de  $H_{c2}(T)$ .

L'intercalation des molécules organiques diminue le couplage interfeuillelet notablement. C'est ainsi que l'on a fabriqué des supraconducteurs quasi-bidimensionnels : lorsque la longueur de cohérence  $\xi_{\perp}$  devient plus petite que la distance entre les feuillets, le champ critique parallèle augmente très rapidement [22], expérimentalement on a observé des valeurs supérieures à 200 kG [23].

Pour  $\text{NbSe}_2$ , à plus basse température, il apparaît une transition vers l'état supraconducteur à  $T_c = 7.1 \text{ K}$ . Les champs critiques  $H_{c2}$  sont fortement anisotropiques lorsque le champ magnétique est parallèle ou perpendiculaire au cristal,  $(H_{c2} \perp c) / (H_{c2} // c) \approx 4$  [29].  $\text{TaSe}_2$  est aussi supraconducteur, avec une température de transition vers l'état supraconducteur entre 0.13 et 0.15 K [24]. Contrairement à  $2\text{Ha-NbSe}_2$  et  $2\text{Ha-TaSe}_2$ ,  $1\text{T-VSe}_2$  ne présente pas de transition vers l'état supraconducteur.

Les propriétés supraconductrices ont été étudiées par des mesures de résistivité [25] à des densités de courant faibles ( $< 0.1 \text{ Acm}^{-2}$ ). Un cryostat à l'hélium liquide permettant d'attendre à 2.2 K, a été utilisé et un champ magnétique variant de 0 à 1.85 T était disponible pour mesurer l'évolution du champ critique. La température a été mesurée avec une résistance " carbon-glass " calibrée à partir de la pression de vapeur de l'hélium liquide. Les courbes de résistivité à basse température de  $2\text{Ha-NbSe}_2$  sont présentées dans la (figure 3a). Des transitions sont observées à une température bien séparée des valeurs de  $T_c$  typiques des matériaux non irradiés, très au-dessus dans le cas de  $2\text{Ha-TaS}_2$  et  $2\text{Ha-TaSe}_2$ . Ce résultat est montré plus clairement dans la (figure 3b). Les courbes de résistivité dans la (figure 3a) présentent une autre observation importante: les évolutions à très basse température de la résistivité sont représentatives d'une supraconductivité inhomogène [26].



**Figure 7** : Exemples de transitions supraconductrices dans 2H-NbSe<sub>2</sub> non irradié et irradié.

Ces études ont aussi montré que l'irradiation, provoquant des défauts, perturbe l'O.D.C., les températures de transition sont déplacées vers de plus basses valeurs, et leurs intensités s'évanouissent [27]. Comme il est dit ci-dessus, les expériences sous pression ont mis en évidence la corrélation négative entre l'état d'onde de densité de charge et l'état supraconducteur [28]. Alors, il n'est pas surprenant de voir un accroissement de la température critique quand la concentration de défauts d'irradiation augmente

### I-8. Les effets des défauts sur les propriétés physiques :

Dans les matériaux réels qu'on étudie existe inévitablement des défauts dont l'origine est assez diverse. Les irradiations provoquent de nombreux déplacements d'atomes dans le cristal. A chaque lacune correspond un atome interstitiel logé dans cette lacune de Van der

Waals : ce sont des défauts de Frenkel. Le désordre ainsi introduit, provoque une modification importante des propriétés physiques de ces matériaux [16,18]; les conditions locales d'écrantage autour d'un défaut modifient la répartition électronique et affectent l'onde de densité de charge. Au-delà d'une densité critique de défauts, les transitions de phase disparaissent et il ne subsiste plus qu'une phase incommensurable, correspondant à une structure désordonnée.

Un autre type de défauts est obtenus par dopage ou substitution. Nous rappelons les principaux résultats :

a- La création de défauts dans les sous-réseaux des anions, par exemple en remplaçant une partie des atomes du sélénium par des atomes de soufre. Ceci ne supprime pas ces transitions de phase.

b- Hormis les défauts obtenus par substitution, les techniques utilisées pour la création de défauts sont l'irradiation par les neutrons [19], et l'irradiation par les électrons de très haute énergie. Ces irradiations présentent des avantages intéressants : homogénéités des défauts créés, et des concentrations en défauts contrôlés, mais lorsqu'elles sont très faible.

Par irradiation avec des particules de haute énergie, des lacunes se créent dans les plans d'atomes du métal de transition, et des interstitiels se logent dans les lacunes de Van der Waals entre les feuillets. Dans ce cas 1% d'atomes déplacés suffisent pour détruire les transitions de phase. Ceci montre l'importance de la nature des défauts créés. L'onde de densité de charge est beaucoup plus affectée, vu la grande influence du défaut sur le système électronique. En effet, il manque, cette fois 5 électrons de valence, donc le remplissage de la bande de conduction est perturbé, et le défaut induit un écrantage local modifiant la répartition spatiale des électrons. Mutka et Molinié ont mis en évidence la présence de ces défauts de Frenkel dans le cristal, en mesurant les variations de paramètre  $c$  :  $\Delta c/c = -0.02 \pm 0.03$ , dans un échantillon irradié à  $3.10^{-2}$  dp Ta. Par contre, le paramètre  $a$  augmente légèrement :

$\Delta a/a = +0.02 \pm 0.02$ . Il en résulte une contraction du volume total :

$$\Delta V/V = \Delta c/c + 2\Delta a/a = -0.2 \pm 0.1$$

Cette contraction du réseau incombe aux atomes interstitiels qui renforcent l'interaction entre les feuillets. Les atomes interstitiels peuvent donc également contribuer à la destruction de la phase distordue, lorsque le désordre augmente.

### **II- Les polymères conducteurs :**

Les polymères conducteurs électroniques intrinsèques 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. L'objectif de ce chapitre est de présenter les matériaux polymères conducteurs étudiés au cours de cette mémoire.

Nous décrirons les principales propriétés de ces matériaux en focalisant plus particulièrement sur l'exemple de la polyaniline (PANi) 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.

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 [29] 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". A savoir que dans la suite de ce manuscrit, nous parlerons uniquement des PCEI.

### II-1. Systèmes conjugués :

Dans les polymères isolants, que l'on appelle polymères saturés (par exemple le polyéthylène (CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>), 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.

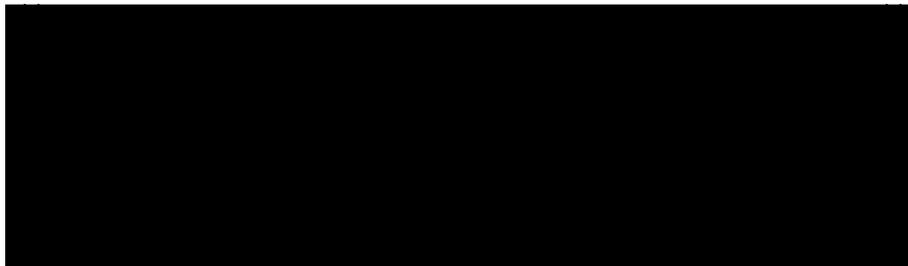
On pourrait imaginer une délocalisation totale des électrons sur l'ensemble de la macromolécule, à l'instar des cycles aromatiques, aboutissant ainsi à une conduction de type métallique et à des liaisons C-C de longueur équivalente. La dimérisation observée (alternance de simples et doubles liaisons) est attribuée à l'instabilité de Peierls [30]. 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>.

### II-1.a. Cas de la polyaniline (PANI) :

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 [31], elle est basée sur l'existence de réactions d'oxydation réversibles entre ses différents états. La Figure 5, présente de façon générique les différents degrés d'oxydation de la polyaniline.



Groupement benzène diamine

Groupement quinone diimine

**Figure 8** : Formulation générique des différentes formes de polyaniline.  $y=1$  leucoéméraldine,  $y=0.5$  émeraude,  $y=0$  pernigraniline.

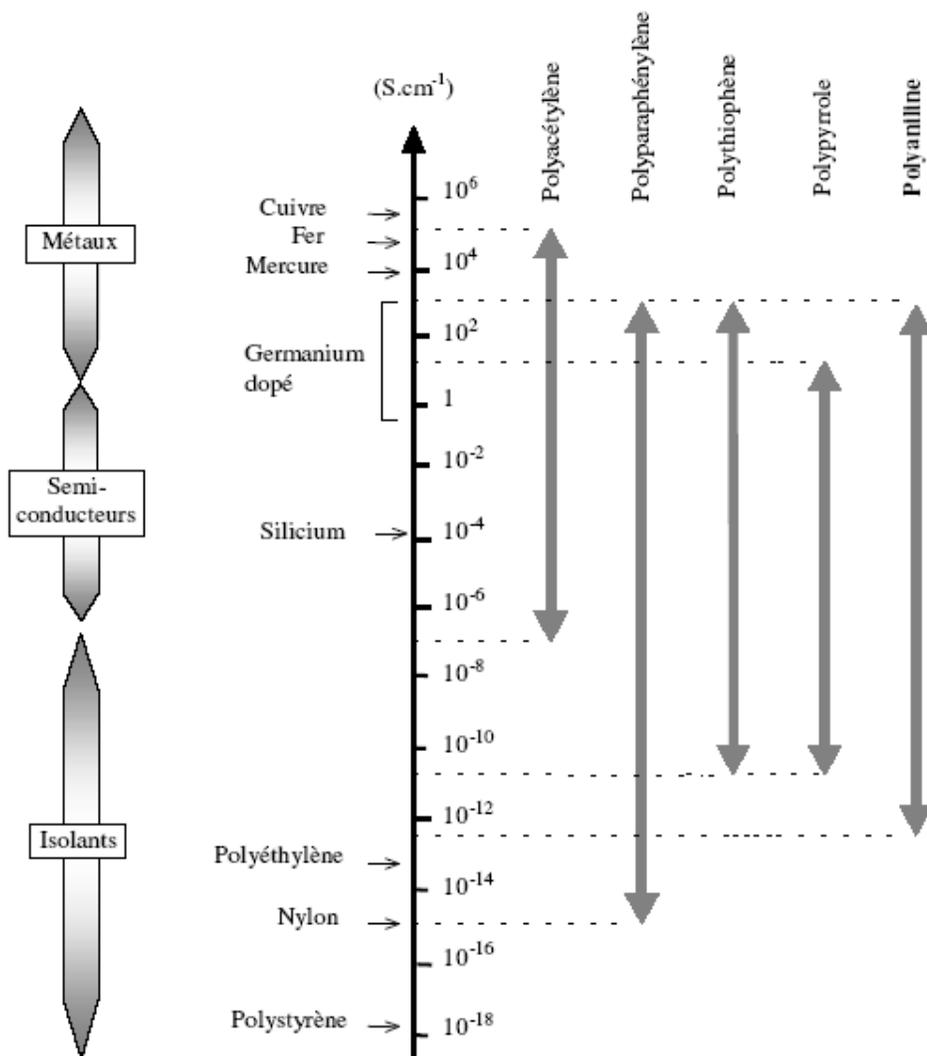
Ce matériau est constitué d'une succession de cycles aromatiques de type benzéniques pontés par un hétéroatome d'azote. La polyaniline émeraude base (PANI-EB) possède autant de "groupements benzène diamine" que de "groupements quinone diimine", elle correspond à l'état d'oxydation  $y=0.5$ . Dans la 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 [32].

### 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 9). L'augmentation du taux de dopage aboutit à une transition métal isolant.

Les espèces introduites lors du dopage, souvent appelés dopant 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 [33], dans l'organisation structurale [34] et dans la stabilisation d'un état de type métallique [35].

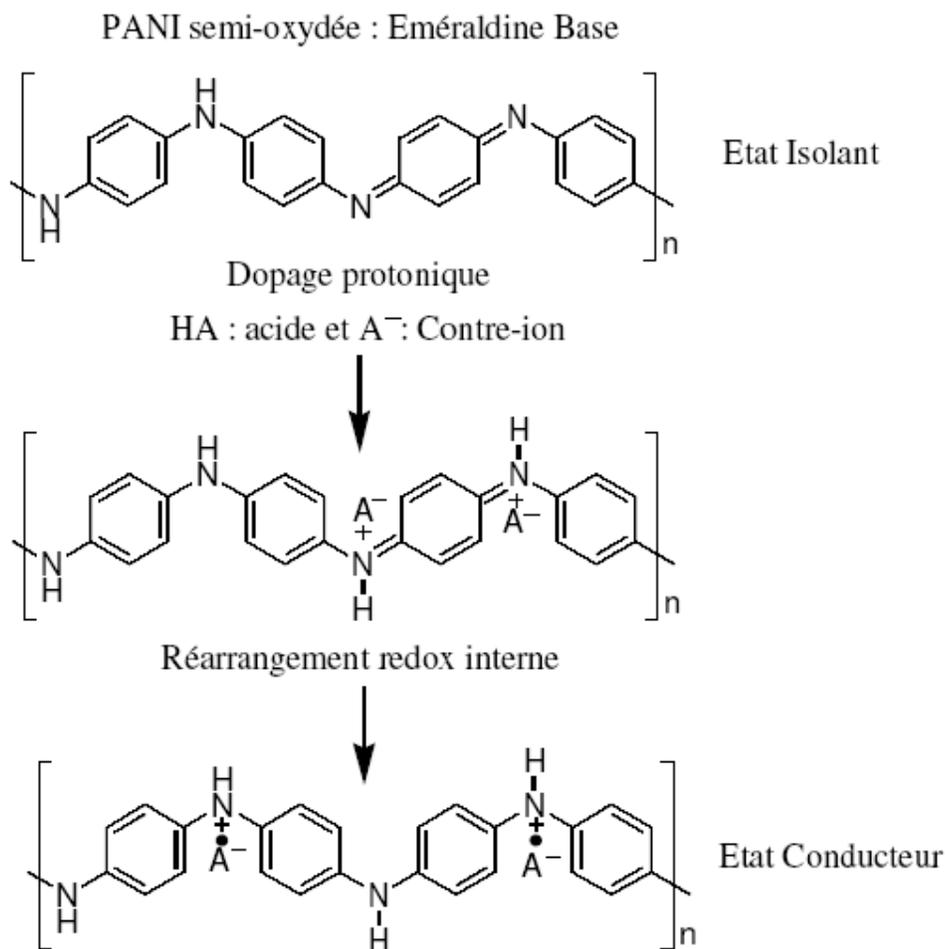


**Figure 9 :** Comparaison des conductivités de divers PCEI avec celles de matériaux “classiques”. La large gamme de conductivité couverte par les PCEI s’explique par leurs différents taux de dopage.

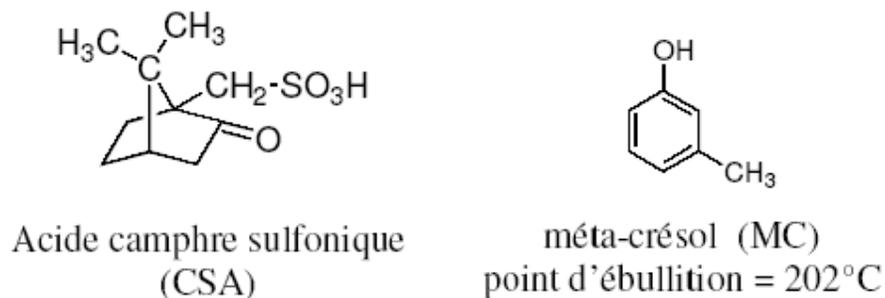
### II-1.c. Les porteurs de charge(s) :

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)



**Figure 10** : 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 11** : Dopant et solvant utilisés pour la synthèse de PANI(CSA)<sub>0.5</sub>/MC

La procédure de dopage protonique (Figure 10), 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) (Figure 11). Le taux de dopage maximal est d'une molécule de CSA pour un atome d'azote imine, on note: PANi(CSA)<sub>0.5</sub>/MC. 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.

### II-1.d. 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** lorsque l'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 t-il 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 permettent d'obtenir des polymères qui présentent certaines caractéristiques de l'état métallique [36].

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 [37]. Par ailleurs, les travaux de Minto et Vaughan [38] 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 Å 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 Å 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.*[39]). 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.* [37]. Après (re)-séchage des films et en liaison avec les études effectuées par

Pouget *et al.* [40], 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 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 où 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 (I.1) du type :

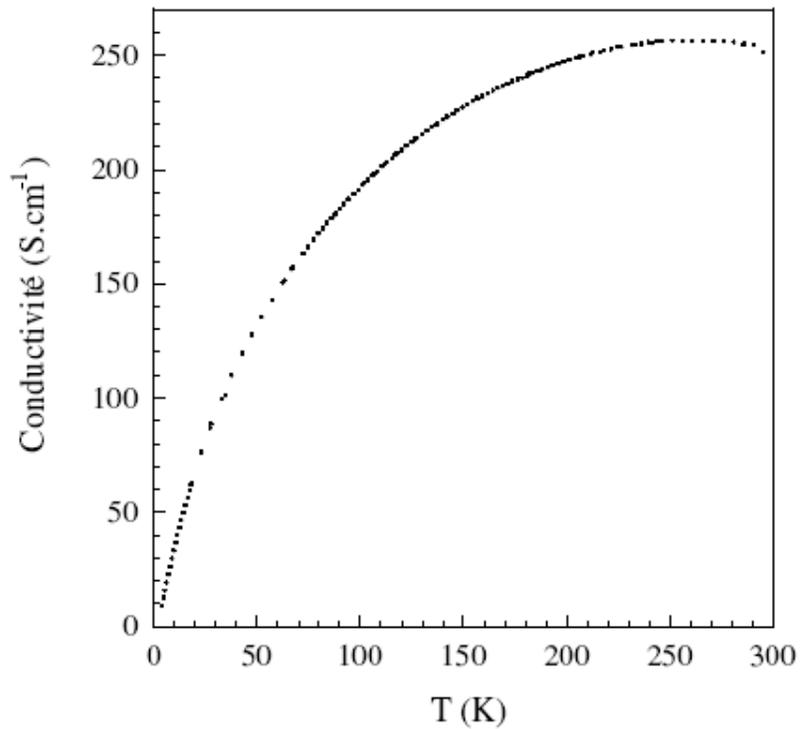
$$\sigma(T) \propto \sigma_0 \exp \left[ - \left( \frac{T_0}{T} \right)^\gamma \right]$$

avec  $1/4 < \gamma < 1/2$

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.

### II-2.b. Exemple de la polyaniline:

La Figure 12, 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.1) où varie de  $1/4$  à  $1/2$  suivant les conditions de synthèse, de dopage et de mise en forme de la polyaniline.



**Figure 12** : Variation thermique de la conductivité en régime continu d'un film de PANI(CSA)0.5/MC.

### II-2.c. 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 [41], dont l'expression générale (I-2) est :

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

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 :

$$t_{ij}^2 = \exp [-2r/\chi]$$

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 [42]. Dans cette théorie, les états localisés sont répartis de façon homogène et isotrope et le système apparaît 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 [42], 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  $g_0$  :

$$\Delta_{ij} \propto [t_{ij}^D g_0]^{-1}$$

Où  $D$  est la dimension de l'espace.

Le taux de transition entre deux états localisés (I-2) s'écrit :

$$\Gamma_{ij} \propto \exp\left(-\frac{2t_{ij}}{\chi} - \frac{1}{k_B T t_{ij}^D}\right)$$

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

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

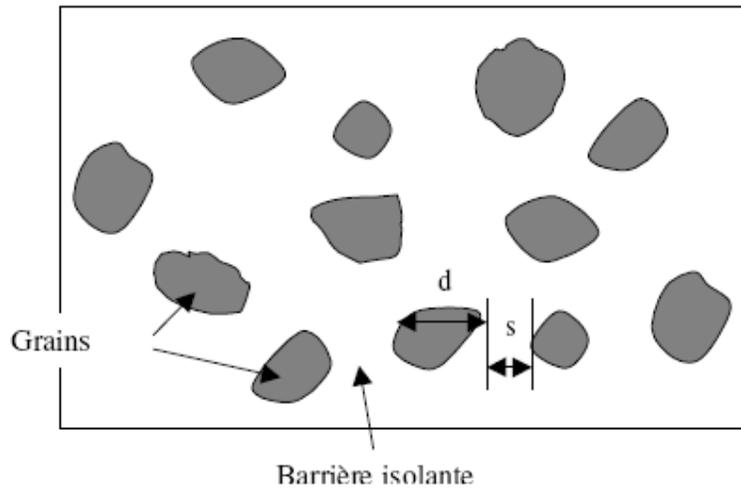
Et la dépendance thermique de la conductivité macroscopique :

$$\ln(\sigma/\sigma_0) \propto T^{-\frac{1}{D+1}}$$

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

Efros et Shklovskii [43] 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 [40, 44], 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 13. 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.



**Figure 13 :** Représentation schématique des systèmes dans le cadre du modèle de désordre hétérogène.  $d$  : taille typique des grains,  $s$  : distance entre grain.

Initialement, ce sont sur des matériaux granulaires qu'ont été développés les modèles de conduction dans le cas du désordre hétérogène [45]. 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-2), la distance entre états localisés est remplacée par la distance entre les surfaces des grains et l'expression de  $\Delta_{ij}$  est remplacée par :

$$\Delta_{ij} = E_i + E_j + |E_i - E_j|$$

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 reliée 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.* [45] ont calculé la variation thermique de la conductivité et ont obtenu un exposant  $\gamma$  voisin de 0.5 (I-1).

Dans un deuxième temps, ce modèle a été repris par Zuppiroli *et al.* Dans le cas des polymères conducteurs [46]. 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.3. – Préparation :

#### II-3.a. Synthèse de la polyaniline émeraldine base :

La polyaniline est synthétisée à 25°C par oxydation d'aniline en milieu aqueux acide (HCl) en utilisant du peroxodisulfate d'ammonium ((NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>) 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 NH<sub>3</sub>). Les détails de cette synthèse sont donnés dans la référence [47].

#### 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 :

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

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 des 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).

### II-3. b. – Intérêts :

A la fin 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.

#### - Applications des PCEI

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 S.cm<sup>-1</sup>) 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 [48])

### -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.* [49] 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.

## Méthodes d'affinement et techniques expérimentales

### II- Méthode d'affinement

#### II-1. Whole pattern fitting

C'est un certain Pawley [50] qui, au début des années 80, a lancé le premier ce procédé qu'il destinait à analyser des données de diffraction des neutrons sur poudre, dans le but d'affiner les paramètres de maille et déjà indiquait, déjà que les facteurs de structure extraits de ce procédé devaient pouvoir permettre une détermination de structure. Cette méthode a pu s'étendre ensuite pour permettre l'analyse des données de diffraction de rayons X.

Les positions individuelles des pics sont exprimées en fonction des paramètres de maille et à cause du non précision des positions atomiques ; les intensités intégrées sont des variables indépendantes.

On exprime l'intensité en un point  $x$  par la relation suivante :

$$y_{cal}(X_i) = \sum_i A_j f(X_i - X_j) + b(X_i) \quad (1)$$

Où

$A_j$ : L'intensité intégrée du  $j^{\text{ème}}$  pic du diagramme contribuant à l'intensité au point  $X_i$  ;

$f(X_i - X_j)$  : La fonction utilisée pour modéliser le pic ;

$b(X_i)$ : L'intensité du fond continu au point  $X_i$ .

Toutes les réflexions qui contribuent à l'intensité en  $X_i$  sont concernées par cette sommation.

D'abord, on génère toutes les réflexions à partir des paramètres de maille, ensuite, on affine par moyen de moindres carrés les intensités intégrés correspondantes, en incluant les

intensités intégrées, ce que donne des matrices de moindres carrés gigantesques avec un risque d'instabilité de convergence.

Viennent ensuite, Taylor et Bail [51, 52] en créant un nouvel algorithme qui sert à affiner les paramètres de profil sans pour autant considérer les intensités intégrées comme des variables à affiner.

On commence l'affinement par l'affectation de valeurs de départ, qu'on peut considérer comme aléatoire, puisqu'elles serviront à démarrer la procédure, puis elles vont être recalculées à chaque cycle. Des valeurs de départ sont automatiquement assignées aux réflexions, puis recalculées à chaque cycle par l'expression suivante :

$$I_k(n+1) = \sum I_k W_{ik} \frac{y_i(n) - y_{bi}(n)}{y_{ci}(n) - y_{bi}(n)} \quad (2)$$

Où

$I_k(n+1)$  : est une nouvelle valeur de l'intensité qu'on a calculé à partir de  $I_k(n)$  ;

$W_{ik}$  : est la valeur de la fonction de profil du pic à la position  $2\theta_i$  ;

$y_i, y_{ci}, y_{bi}$  : sont respectivement les intensités observée, calculée et celle du fond continu au  $i^{\text{ème}}$  par du diagramme.

Quoique cette méthode soit plus stable que celle de Pawley, les incertitudes dues aux chevauchements des réflexions ne sont pas prises en compte concernant l'écart-type.

## II-2. La méthode de Rietveld

Dans le but de connaître les propriétés des matériaux nécessaire à notre développement, et de les améliorer ensuite, la connaissance de la structure atomique exacte est primordiale. Il existe une façon très efficace de faire cela, c'est la méthode de Rietveld [53].

Au début, Rietveld a développé cette méthode pour des analysés de données issues de diffraction de neutrons sur les cristaux. Ensuite, elle a été élargie pour permettre son application sur des données de diffraction de rayons X [Malmros et Taylor, 1977].

L'avantage de cette méthode est qu'on peut traiter plusieurs phases en même temps, ce qu'on rencontre souvent dans un même et seule échantillon. Aussi, l'utilisation de tout le diagramme de diffraction, c'est-à-dire toutes les réflexions contenues dans ce diagramme, permet une très grande précision dans le résultat.

Cet algorithme a pour but l'ajustement du diagramme de diffraction exprimable en utilisant comme variables les caractéristiques instrumentales à savoir les paramètres structuraux et microstructuraux de l'échantillon.

Le but est de minimiser la quantité suivante par moindres carrés :

$$C^2 = \sum_i w_i (y_{iobs} - y_{ical})^2 \quad (3)$$

Avec  $y_{iobs}$  qui est l'intensité mesurée pour un angle de diffraction  $2q_i$ ;  $w_i$  est le poids statistique de chaque mesure et qui est donné généralement par :

$$w_i = 1/f_i^2 \quad (f_i \text{ étant la variance associée à l'observable } y_{iobs})$$

$y_{ical}$  est l'intensité calculée pour un angle  $2q_i$ ; celle-ci est exprimé par la relation suivante :

$$y_{ical} = y_{bi} + \sum_{f=1}^{phase} S_f \sum_{K=K1}^K J_{fk} L_{Pf} O_{fk} M |F_{fk}|^2 f_{fk} \quad (4)$$

Où :

- $y_{bi}$  est l'intensité du fond continu à la position  $2q_i$  ;
- $S_f$  le facteur d'échelle ;

Les paramètres suivants correspondent à la phase  $f$

- $J_{fk}$  : facteur de multiplicité ;
- $L_{Pf}$  : correction de Lorentz-Polarisation ;
- $M$  : correction de micro-absorption ;
- $O_{fk}$  : fonction décrivant l'orientation préférentielle des cristallites ;
- $|F_{fk}|$  : le module du facteur de structure ;
- $f_{fk}$  : fonction de profil pour la réflexion k qui tient en compte des paramètres structuraux et instrumentaux.

Dans cette équation, la première sommation est portée sur toutes les phases présentes dans l'échantillon et la seconde sur toutes les réflexions  $k_i$  au point  $2q_i$ .

Le facteur  $F_k$  relatif à la  $K^{\text{ème}}$  réflexion est donné par la relation (4).

### II-2-1. Codes utilisés dans la méthode de Rietveld

La méthode de rietveld a été mise en œuvre dans plusieurs programmes informatiques et la majorité d'entre eux est fondée sur le programme original publié en 1969 [54]. Les programmes qui sont largement utilisés sont :

i) le programme DBWS (la version récente DBWS-9411) écrit par Wiles, Sakthivel et Young en 1981 qui fonctionne avec les données de diffraction des rayons X ou des neutrons de dispersion de l'angle.

Ce programme est la base d'autres versions développées par plusieurs auteurs : LHPM développé par Hill et Howard en 1986, ALFRIET1 écrit par Howard et Snyder en 1985, ALFRIETI2 développé par Matheis et Snyder en 1994, FULLPROF développé par Rodriguez- Carvajal en 1995.

ii) GSAS, écrit par Larson et Vondreele en 1987 qui fonctionne avec les données de diffraction sur monocristaux, rayons X et de neutrons peuvent être utilisées simultanément ou indépendamment dans l'affinement de la structure.

iii) X-RS-82, X ray rietveld système développé par Baerlocher en 1982 qui est basé sur une collection des programmes cristallographiques pour l'affinement des structures à partir des données sur monocristaux.

### II-2-2. Modélisation des paramètres

#### II-2-2-1. Modélisation du fond continu

L'intensité du fond continu peut être modélisée suivant (Richardson) [55], une table de valeur extraite par utilisation du diagramme de diffraction, ou par une modélisation à l'aide d'une fonction polynomiale de degré cinq :

$$y_{bi} = \sum_{i=1}^n B_i (2q_i - 90) \quad n \leq 5. \quad (5)$$

Où :

$n$  est le nombre de paramètres à affiner.

Une autre possibilité consiste à employer une série de Fourier :

$$Y_{bi} = B_0 + \sum_{i=1}^n B_i \cos(2q_{i-1}) \quad (6)$$

### II-2-2-2. Le facteur de structure

Le facteur de structure est donné par :

$$F_{hkl} = \sum_j N_j f_j \exp[2f_i(hx_j + ky_j + lz_j)] \exp(-B_j \sin^2 \theta / \lambda^2) \quad (7)$$

Avec

$N_j$  : taux d'occupation du site ;

$f_j$  : facteur de diffusion de l'atome  $j$  ;

$B_j$  : facteur de déplacement atomique isotrope de l'atome  $j$  ;

$x_j, y_j, z_j$  : coordonnées réduites de l'atome  $j$  et  $hkl$  les indices de Miller de la famille de plans réticulaires diffractant.

### II-2-2-3. Les orientations préférentielles

Les orientations préférentielles sont un phénomène qui arrive lors du pressage de la poudre cristalline pendant sa préparation pour un enregistrement aux rayons X, c'est l'orientation des cristallites selon une direction cristallographique particulière à cause de leur forme qui n'est pas toujours sphérique.

Cet inconvénient a nécessité l'introduction d'une fonction d'approche, introduite par rietveld pour représenter l'effet de l'orientation préférentielle. Néanmoins, il est fortement recommandé d'essayer de minimiser cet effet lors de la préparation de la poudre cristalline. Le traitement de l'orientation préférentielle est moins rigoureux que celui des autres corrections.

La fonction d'approche proposée par rietveld au départ est de la forme suivante :

$$G_i = D_2 + (1 - D_2) \exp(-D_1 \alpha_j^2) \quad (8)$$

Où :

$D_1$  et  $D_2$  sont des paramètres affinales et  $\alpha_j$  est l'angle entre le vecteur de diffraction  $d^*_j$  et la direction de l'orientation préférentielle.

Une amélioration présentée par Dollaze [56], fondée sur la fonction de march-Dollase, est exprimée par :

$$P_k = (G_1^2 \cos^2 \alpha_k + (\frac{1}{G_1}) \sin^2 \alpha_k)^{-3/2} \quad (9)$$

Cette relation est actuellement utilisée dans plusieurs programmes de Rietveld.

#### II-2-2-4. L'asymétrie des pics de diffraction

On sait que les pics de diffraction de rayons X sont rarement symétriques par rapport à leur centre. A cause de la forme courbée de leurs cônes, les pics présenteront des déformations dans leurs formes et leurs positions.

On minimise cet effet en multipliant à chaque pas l'intensité calculée par la facteur d'asymétrie.

Le facteur d'asymétrie  $A$  s'écrit sous la forme suivante :

$$A(2q_i - 2q_h) = 1 - A \operatorname{sign}(2q_i - 2q_h) \cdot (2q_i - 2q_h)^2 / \operatorname{tg} q_h \quad (10)$$

$A$  étant le programme affine et  $\theta_h$  est la position de la raies.

Cette correction n'est qu'une approximation assez médiocre de la distorsion des pics, ce qui conduit à la nécessité d'exclure les raies à très pas angles dans l'affinement.

Une amélioration dans la formule ; qui donne plus d'exactitude ; a été donnée par Berar et Baldinozzi [57].

$$A = 1 + \{P_1 Fa(z) + P_2 Fb(z)\} / (\operatorname{tg} q_h) + \{P_3 Fa(z) + P_4 Fb(z)\} / (\operatorname{tg} 2q_h) \quad (11)$$

Où :

$$Z = (2q_i - 2q_h - \operatorname{shift}) / FWHM \quad (12)$$

Shift étant une valeur qui inclut tous les de déplacement.

$$Fa(z) = 2z \exp(-z^2) \quad (13)$$

$$Fb(z) = 2z(2z^2 - 3)Fa(z) \quad (14)$$

$P_1, P_2, P_3$  et  $P_4$  sont des paramètres à affiner.

### II-2-2-5. Correction du facteur de Lorentz - polarisation

Les deux facteurs participant à l'atténuation de l'intensité diffractée, qui sont le facteur de polarisation et le facteur de Lorentz. Ces deux effets peuvent être exprimés par un terme unique qu'on appelle facteur de Lorentz- polarisation  $L_p$ , qui exprime par la relation (15) dans le cas d'un monochromateur (Le Bail) [58].

$$L_p = [1 - K + K.CTHM . \cos(2q)^2] / 2(\sin q)^2 . \cos q \quad (15)$$

Où :

$$CTHM = \cos(2q_m)^2 \quad (16)$$

Pour un faisceau non polarisé, la correction de Lorentz- polarisation prendra la forme suivante :

$$L_p = [1 + CTHM . \cos(2q)^2] / 2(\sin q)^2 . \cos q \quad (17)$$

### II-2-2-6. La planéité de l'échantillon

L'emplacement de l'échantillon dans un diffractomètre à géomètre de Bragg Brentano, fait que sa surface est toujours plane et tangente au cercle de la focalisation du goniomètre. Ce qui provoque un élargissement asymétrique du profil de diffraction et un déplacement de son centre de gravité.

$$\Delta(2q) = -(a^2 / 6)^{-1} \cot q \quad (18)$$

Où  $\alpha$  désigne la divergence du faisceau incident.

### II-2-2-7. L'excentricité de l'échantillon (géométrie Bragg Brentano)

La plus grande source d'erreur sur les positions de raies est causée par le décentrement de l'échantillon, l'erreur est donnée par la relation :

$$\Delta(2q) = -2SR^{-1} \cos q \quad (19)$$

Où :

$S$  est le déplacement de la surface de l'échantillon par rapport à l'axe du goniomètre et  
 $R$  est le rayon du cercle goniométrique. Le paramètre affiné dans le programme de Rietveld est le produit  $(-2 S R^{-1})$ .

### II-3. Les facteurs d'accord utilisés dans les méthodes d'affinement

On peut juger la qualité d'un affinement de profil par des mesures du résidu  $R$  (facteur de fiabilité) (Young et Wiles) [59], la différence entre le diagramme calculé et observé est une très bonne manière de détecter des imperfections et une indication des corrections à apporter.

Les facteurs de confiance sont séparés en deux groupes :

- Les facteurs d'accord de profil :

$$R_{PATTERN} = \frac{\sum |y_{iobs} - y_{ical}|}{\sum y_{iobs}} \quad (20)$$

$$R_{WEIGHTEDPATTERN} = \left[ \frac{\sum w_i [y_{iobs} - y_{ical}]^2}{\sum w_i (y_{iobs})} \right]^{1/2} \quad (21)$$

- Les facteurs du modèle structural

$$R_F = \frac{\sum I_j(obs)^{1/2} - I_j(cal)^{1/2}}{\sum y_j(obs)^{1/2}} \quad (22)$$

$$R_{BraggFactor} : R_B = \frac{\sum I_j(obs) - I_j(cal)}{\sum I_j(obs)} \quad (23)$$

Où :

$I_j$  représenter l'intensité intégrée de la  $j^{\text{ème}}$  réflexion calculée au terme de l'affinement en fonction de l'intensité individuelle  $y_i$ , des pics de Bragg qui contribuent à la  $j^{\text{ème}}$  réflexion.

Le mot « *obs* » est utilisé pour faire remarquer que l'intensité intégrée est issue du diagramme observé mais avec un calcul d'intensités.

Par contre, la grandeur  $R_{wp}$  est dominée par la fonction de profil et elle est peu sensible aux paramètres structuraux, elle est donc utilisée pour juger le profil.

Parmi les facteurs utilisés on peut également mentionner le *Goodness-of-fit*  $\chi^2$  :

$$\chi^2 = M / (N - P + C) \quad (24)$$

Où :

$N$ ,  $P$ ,  $C$  sont respectivement les nombres de point de la partie du diagramme affiné, de paramètres affinés et de contraintes appliquées ;

La somme  $N-P+C$  représente donc le nombre de degré de liberté du système.

Pour un affinement réussi, le *Goodness-of-fit*  $\chi^2$  devrait tendre vers l'unité. Mais dans la pratique sa valeur est beaucoup plus élevée.

#### II-4. 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 sonde, 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) [60].

Les travaux les plus récents en ce qui concerne l'indexation automatique d'un diagramme de diffraction des RX pour un solide polycristallins ont montré que les chances de

sucées sont actuellement très grandes lorsque les données expérimentales sont de haute qualité.

### II-5. Programme d'indexation des poudres cristallines « Dicvol 04 » :

C'est la version la plus récente de ce programme, élaboré par Louër [60], puis modifié par A. Boultif et D. Louër (1991) [61]. Et qui a recours à la méthode dichotomique.

Et 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 réduits 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) [62]. Ils utilisent une partition du volume dans l'espace pour trouver 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 la 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.

## II-6. Caractérisation

### II-6. Technique d'analyse :

Afin de caractériser les échantillons élaborés, nous avons utilisé les techniques expérimentales suivantes :

- Diffraction de Rayons X (D.R.X.).
- Microscopie Electronique à Balayage (M. E. B.).
- Microscope à l'infrarouge (IR)

Avant d'exposer les résultats obtenus, on donne d'abord un mode opératoire des appareillages utilisés et leur caractéristique.

### II-6-1. Diffraction de rayon X

#### II-6-1.a. Diffraction de rayon X

Elle permet de faire une analyse qualitative de l'échantillon et déterminer les paramètres de maille en comparant le diagramme de diffraction X de la poudre obtenue avec celui de la base de données *Pc - Pdf* à partir des fiches (ASTM) de la même poudre.

L'appareillage utilisé est le diffractomètre D8-Advanced de la société Bruker-siemens opérant en géométrie de Bragg –Brentano en utilisant la relation de diffraction de *Bragg*.

Les conditions de diffraction utilisée pour l'enregistrement et les caractéristiques de l'appareil sont données ci-dessous :

1- la source de rayon X produit par une anticathode de cuivre est alimentée par un générateur stabilisé fonctionnant sous 40kv et 30mA, le faisceau à la sortir du tube diverge un angle d'émergence  $6^\circ$ .

2- la radiation  $CuK\alpha$  est séparée au moyen d'un monochromateur de germanium.

3- l'échantillon plan est placé au centre d'un goniomètre.  $\lambda_{Cu} = 1.54060 \text{ \AA}$ .

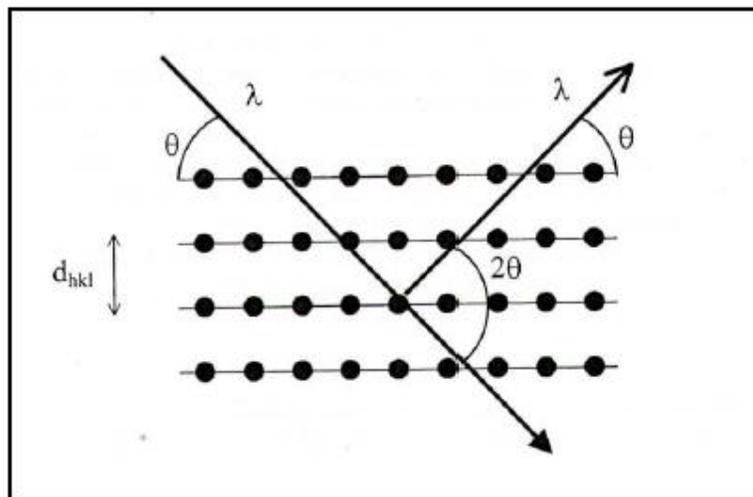
4- Le diagramme des échantillons ont été enregistrés dans un domaine angulaire compris entre  $15$  et  $70^\circ$  ( $2\theta$ ) avec un pas angulaire de  $0.02$  à  $0.04^\circ$  pendant un temps de comptage.

Afin de déterminer l'enregistrement de diagramme, la précision des positions des raies de diffraction a été réalisée par un programme de fitting « WIN-FIT » du logiciel WINPLOTTER.

Ensuite, nous avons utilisé un programme d'indexation des raies « INDEX » et un autre programme d'affinement « AFFINE », conçus par A. BOULTIF de laboratoire de cristallographie [63], pour déterminer les indices (hkl) et affiner les paramètres de maille a, b, et c de la maille.

### II-6-1.b. Principe :

Lorsqu'un faisceau de rayons X monochromatique est dirigé sur un matériau polycristallin, il est en partie réfléchi par les plans atomiques de certains cristaux. Pour que la diffraction des photons X soit mesurée, l'incidence du faisceau par rapport aux plans atomiques doit avoir lieu sous un angle particulier. Il faut en effet que les ondes réfléchies soient en phase de sorte à interférer de manière constructive pour ensuite être mesurées par le détecteur, comme il est illustré à la Figure. 1.



**Figure 1** : Famille de plans cristallins sous les conditions de Bragg

Les conditions nécessaires à cette interférence constructive sont données par la loi de Bragg :

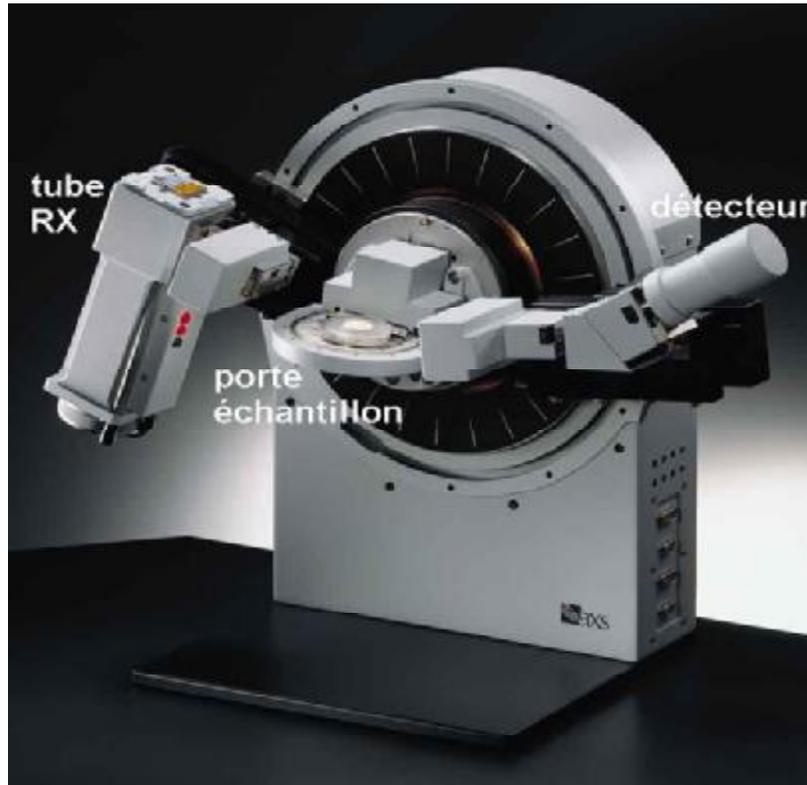
$$2d_{hkl} \sin \theta = n\lambda \quad (25)$$

Où  $d_{hkl}$  est la distance interréticulaire séparant les plans définis par les indices de Miller (h, k et l),  $\theta$  l'angle d'incidence et donc de réflexion par rapport à ces plans et enfin  $\lambda$  la longueur d'onde des photons X.

Le diffractogramme est un enregistrement de l'intensité diffractée en fonction de l'angle  $2\theta$  formé avec le faisceau direct. L'étude du diffractogramme permet de remonter à un grand nombre d'informations sur les caractéristiques structurales et microstructurales de l'échantillon telles que les structures cristallines, la taille des cristallites, les taux de défauts structuraux, les macro et micro-contraintes et la présence d'une texture [64].

Les positions angulaires des raies de diffraction sont caractéristiques des paramètres du réseau cristallin. L'étude des positions des raies de diffraction permet donc de remonter au réseau cristallin de chacune des phases cristallisées de l'échantillon. Une fois le réseau déterminé, les positions angulaires des raies permettent de calculer les distances interréticulaires des plans atomiques diffractant et ainsi d'accéder aux paramètres de maille.

Les positions et intensités des raies de diffraction de la plupart des matériaux connus ont été étudiées et elles sont répertoriées dans des bases de données. La comparaison d'un diffractogramme expérimental avec ces données permet de retrouver la nature de chaque phase constitutive de l'échantillon.



Diffractomètre

### II-6-1.c. Condition expérimentale :

La détermination des positions des raies à partir des diagrammes de diffraction (R.X.) est réalisée par le programme de fitting. L'intensité relative des pics a été déterminée à partir de la hauteur des pics au dessus du fond continu.

L'affinement des paramètres de maille du diagramme de diffraction X du mélange a été réalisé par le programme «AFFINE ». Au préalable, l'indexation des raies obtenues s'est faite avec le programme « INDEX».

## II-6-2. Microscope électronique à balayage (MEB)

### II-6-2.a. Analyse par le microscope électronique à balayage (M. E. B) :

Une d'autre technique d'analyse, la microscopie électronique à balayage est plus consiste 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 chimique constituants[65].

La microscopie utiliser de type (JEOLJSM-35C) et la sonde (TRACORE). Employer une large gamme d'énergie le passage au M.E.B. été effectuée par les électrons secondaires, qui donne naissance un rayonnement x constituer un fond continu (fluorescence de RX). 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.

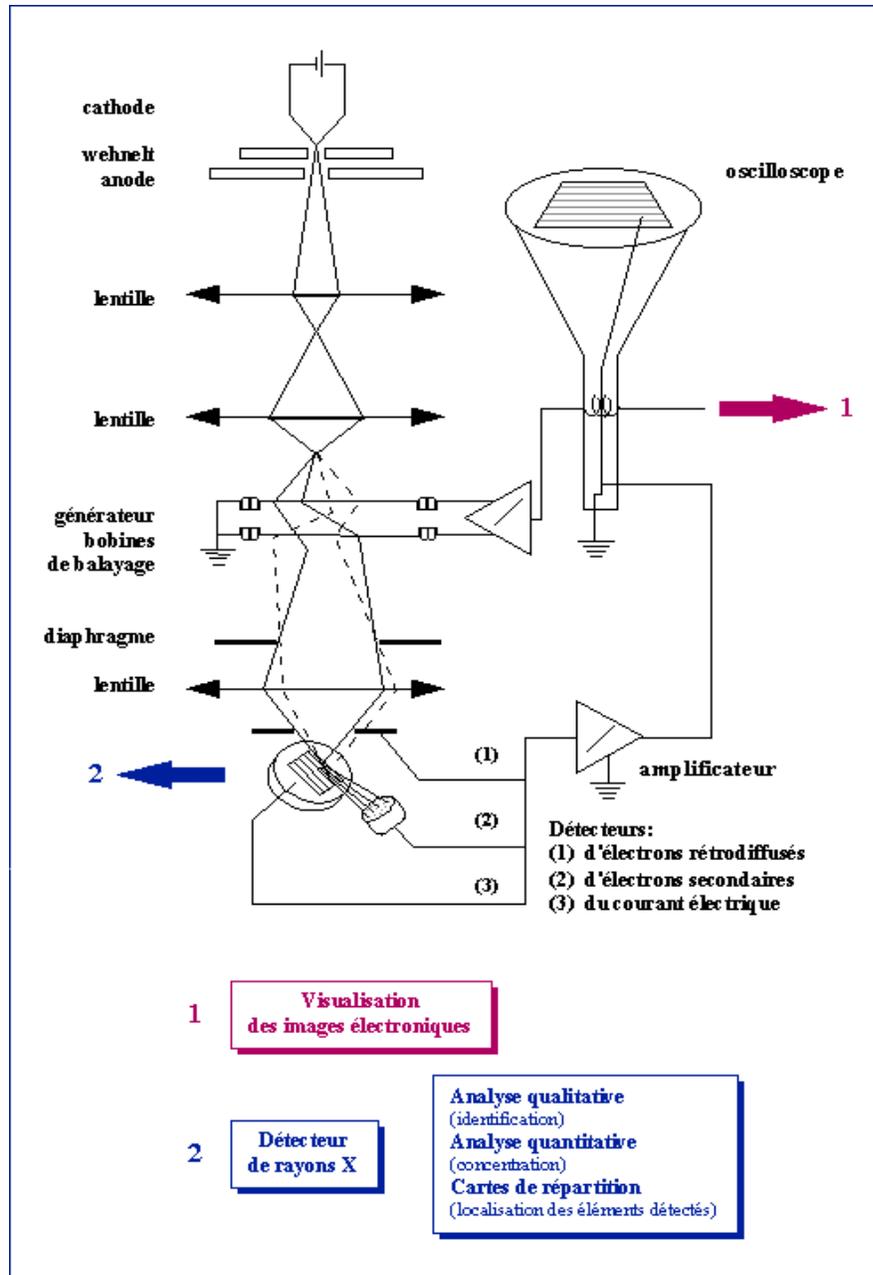
Ce dosage peut être réalise de façon satisfaisante sur une échantillon pulvérulent à condition de disposer de cristallite bien former est bien orienté .mais elle donne des miel leurs résultats sur des cristaux [66].

### II-6-2.b. 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, Figure 2. 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 - France.



**Figure 2 :** Représentation schématique d'un microscope électronique à balayage.

## II-6-3. La spectrophotométrie Infrarouge

### II-6-3.a. Spectroscopie infrarouge IR

Le Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR) est une technique d'analyse physico-chimique qui sonde les liaisons entre les noyaux atomiques et leurs arrangements. Elle est fondée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau analysé. Elle permet, via la détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques entre deux atomes, d'effectuer l'analyse des fonctions chimiques. Les mesures par transformée de Fourier des absorbances, permettent d'en effectuer des dosages à des teneurs et quantité de matières très faibles. On accède ainsi directement à la structure moléculaire des matériaux analysés. Cette méthode permet alors d'accéder et structure directement à l'information moléculaire, à la nature chimique et à l'organisation conformationnelle et structure des matériaux analysés. Sous l'effet du rayonnement IR, les molécules de l'échantillon analysé vont subir des changements d'état vibrationnel, à des fréquences de vibration caractéristiques de chaque groupement moléculaire. Cette méthode d'analyse vibrationnelle est non destructrice, et est qualitative et peut être quantitative [67].

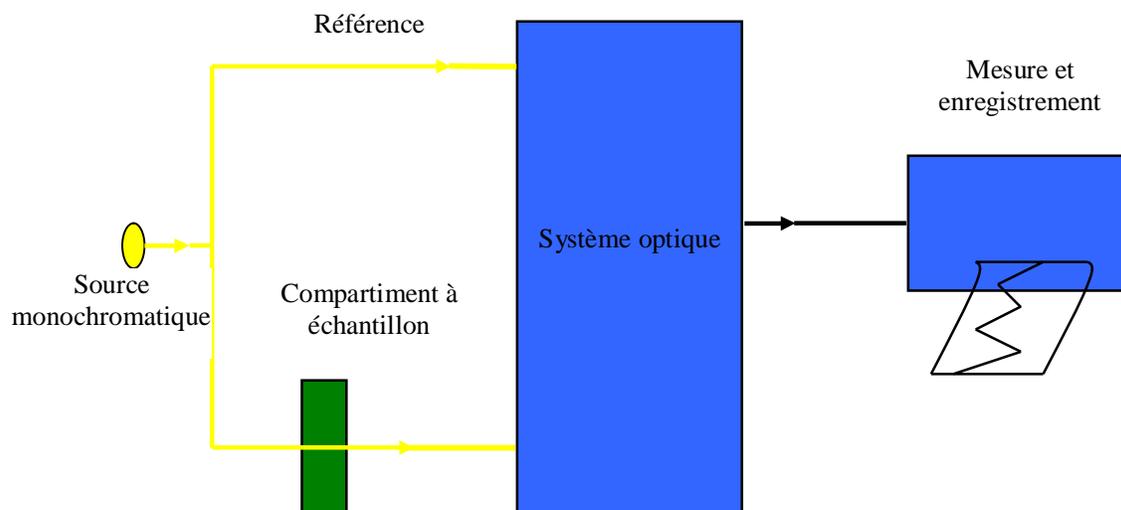
### II-6-3.b. Principe de la spectrophotométrie Infrarouge

En spectrophotométrie infrarouge on soumet un échantillon du composé à étudier à une radiation (on effectue en fait un balayage de fréquence) comprise entre  $400\text{ cm}^{-1}$  à  $4000\text{ cm}^{-1}$ . Lorsque la fréquence de cette radiation incidente est égale à la fréquence de résonance de l'oscillateur harmonique, il y a absorption de l'énergie lumineuse et amplification des vibrations. Cet état excité ne dure qu'une fraction de seconde. Le retour à l'état fondamental libère l'énergie absorbée sous forme de chaleur.

### II-6-3.c. Comment fonctionne un spectrophotomètre infrarouge

Le spectrophotomètre IR. dispose d'une source de rayonnements infrarouge, d'un réseau et d'un système permettant de diviser le faisceau en deux : l'un servant de référence,

l'autre utilisé pour la substance étudiée, et enfin d'un photomètre transformant l'énergie reçue en énergie électrique. Le photomètre est couplé à un enregistreur.



**Figure 3** : Principe d'un spectrophotomètre IR à double faisceau.

Les positions des bandes d'adsorption d'un spectre IR. sont repérées soit en longueur d'onde (mm), soit en nombre d'onde  $n$  (vibration de valence) ou  $d$  (vibration de déformation) en  $\text{cm}^{-1}$ . Supposons que pour une longueur d'onde donnée l'échantillon absorbe, l'énergie faisceau mesure sera alors plus obscure que le faisceau de référence. Le système de détection mesure alors la différence d'énergie entre les deux faisceaux et émet un signal proportionnel à cette différence.

#### II-6-3.d. Préparation de l'échantillon :

Dans le cas d'un liquide on prend en général le spectre du produit pur dont on dépose une goutte entre deux lames de chlorure de sodium (le chlorure de sodium n'absorbe pas le rayonnement infrarouge. à la différence du verre), ou de  $\text{CaF}_2$  (fluorine) moins fragile. C'est cette technique qui sera utilisée en TP.

Dans le cas d'un solide on le dissout dans un solvant. On introduit la solution dans une cellule de chlorure de sodium. Il ne faut pas oublier d'introduire le même solvant dans une cellule identique dans le faisceau de référence.

## Elaboration et caractérisation de NbSe<sub>2</sub> et de PANi-NbSe<sub>2</sub>

### III- 1. Introduction :

Nous avons présenté, dans le premier chapitre, les structures des dichalcogénures de métaux de transition, se résumant à un empilement de feuillets juxtaposés les uns sur les autres. Entre ces feuillets existe un espace vide qu'il est facile de remplir en introduisant de nombreux éléments (alcalins, métaux de transition,..) et même des molécules organiques. Les effets de cette intercalation sont extraordinaires dans la mesure où le paramètre c peut doubler, quadrupler ou même atteindre jusqu'à dix fois sa valeur initiale dans le cas d'intercalation d'amines [68].

Nous avons conçu un matériau qui reprend cette approche. En effet, à partir d'un composé organique, nous avons introduit le diséléniure de niobium 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 dichalcogénure NbSe<sub>2</sub> à l'intérieur du polymère conducteur. Nous commencerons ce chapitre par une synthèse des produits de diséléniures de niobium NbSe<sub>2</sub>. Puis nous introduirons les tentatives de synthèse envisagée dans le cas de la polyaniline, enfin nous présenterons les nouvelles phases obtenues en la matière du matériau hybride.

### III-2. Synthèse de NbSe<sub>2</sub>, de la polyaniline et de PANi-NbSe<sub>2</sub>:

#### III-2.1. Synthèse de NbSe<sub>2</sub>

Seule l'utilisation d'éléments de départ de haute pureté 99.98 % pour Nb ; et 99.99 % pour Se, a permis d'obtenir exclusivement la forme hexagonale. Les éléments en quantités stoechiométriques, pour préparée 1g de NbSe<sub>2</sub>.

Pour préparer 1g de (NbSe<sub>2</sub>), il faut mélanger 370.4 g de Nb et 629.6 g de Se, selon la relation chimique suivante :



Le mélange de (NbSe<sub>2</sub>) est placé dans un tube de silice scellé sous vide (10<sup>-3</sup>), et chauffé à 1053 K pendant trois semaines. Un programme spécial de montée en température a été utilisé pour garantir la stoechiométrie et la cristallinité des échantillons pulvérulents. A partir de ces poudres, il est possible d'obtenir des monocristaux de 2Ha-NbSe<sub>2</sub>, par transport en phase gazeuse dans un gradient de température de 50 K autour de 1053 K avec pour agent de transport l'iode [69].

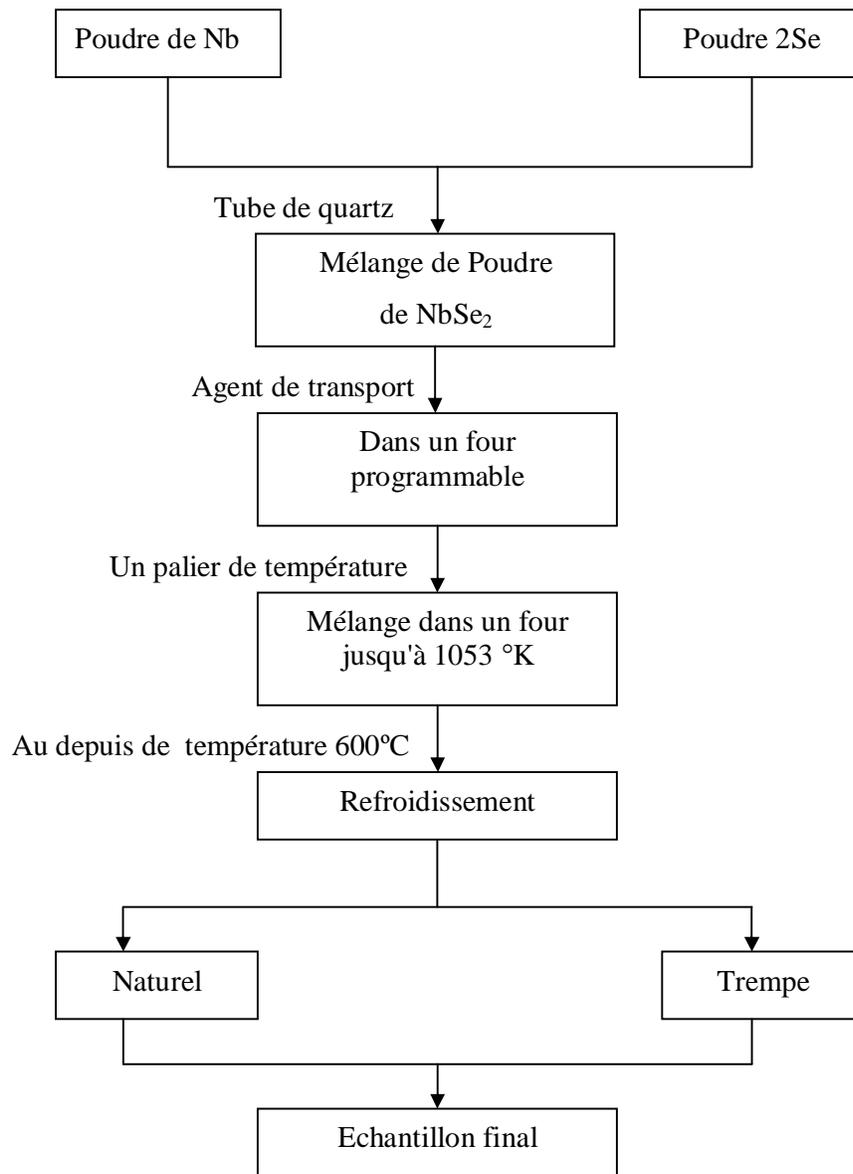
Au-delà de 600 K, d'autres phases se sont formées. Le mode de refroidissement des échantillons obtenus est également déterminant. Deux types de refroidissement rapide ont été effectués :

#### **-Refroidissement naturel :**

Le four est arrêté à 600 K et simultanément ses extrémités ouvertes, la température chute naturellement, et au bout d'un quart d'heure, les tubes à l'intérieur du four sont à température ambiante.

#### **-Trempe :**

Les échantillons étant à 600°C, ils sont instantanément plongés soit dans de l'eau à température ambiante (vitesse V1) soit dans des mélanges réfrigérant à base de saumure (vitesse V2).

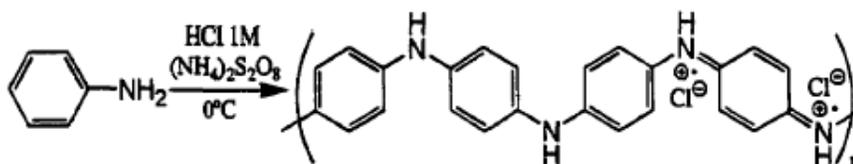


**Figure 1** : Diagramme relatif aux différentes étapes de préparation d'un échantillon à partir du mélange.

### III-2.2. 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 [70, 71] et l'autre électrochimique [72, 73]. 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 [74].



### III-2.3. Synthèse du matériau hybride PANi-NbSe<sub>2</sub>

A partir de la méthode de polymérisation, nous avons synthétisé le mélange PANi/NbSe<sub>2</sub>. Auparavant, on dissout 5ml d'aniline bitistillée dans l'acide chlorhydrique de molarité 1M. Le mélange est introduit dans un ballon de 250 ml, on ajoute alors directement 5% de NbSe<sub>2</sub>. Les deux produits de départ ont été mélangés par agitation pendant 1h à une température de 4 K. 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  $\lambda_1 = 1.5406 \text{ \AA}$  et  $\lambda_2 = 1.5444 \text{ \AA}$ . Les profils de raie ont été relevés à l'aide d'un système automatique de comptage point par point avec un pas de  $0.04^\circ$ . Le générateur étant équipé d'un tube à anticathode de cuivre fonctionnant sous une tension de 40 KV et 30 mA.

#### III-3.2. Décomposition du diagramme de diffraction

La décomposition des différents raies a été réalisée à l'aide de programme *Win fit* et confirmée à l'aide d'un autre programme qui est *WinPlotr*. Cette décomposition fournit les paramètres de profil de raie observée suivants :

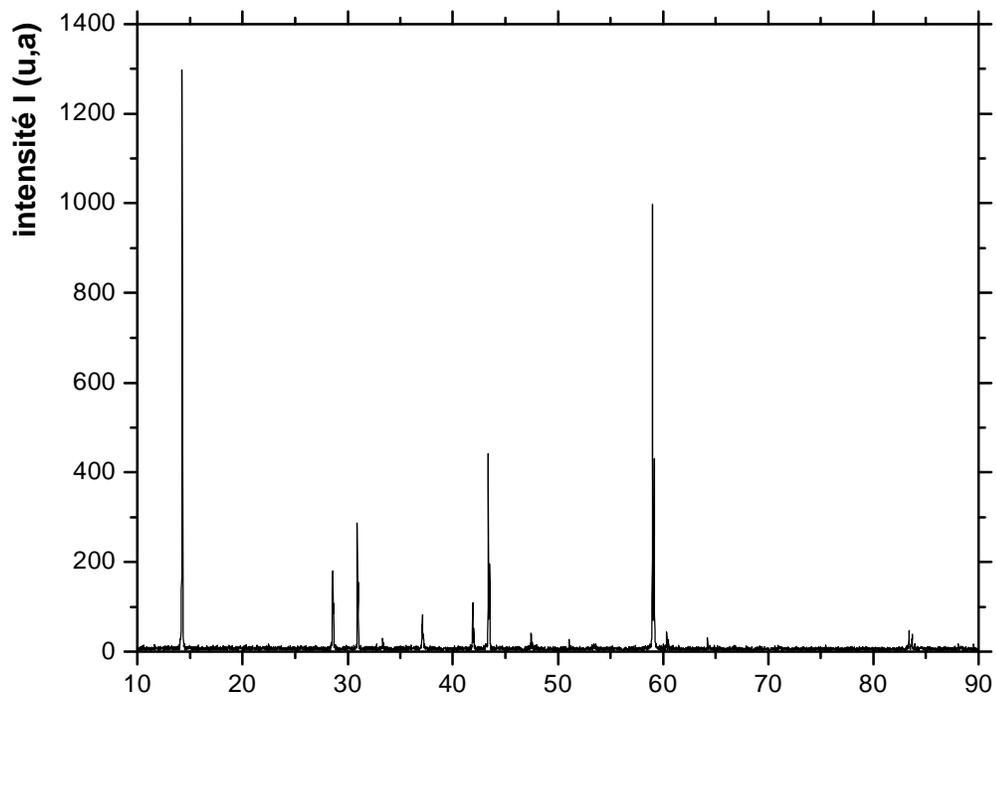
- L'intensité maximale  $I_{\max}$  ;
- La largeur à mi-hauteur FWHM ( $2\omega$ ) ;
- La largeur intégrale  $\beta$  et le facteur de forme  $\phi (=2\omega/\beta)$ .

L'utilisation graphique des programmes de traitement de diagramme de diffraction permet quelques opérations modifiant le diagramme original. Aussi, elle apporte des facilités d'utilisation telle que l'agrandissement d'un domaine angulaire, la superposition de plusieurs diagrammes et la représentation de courbes différences.

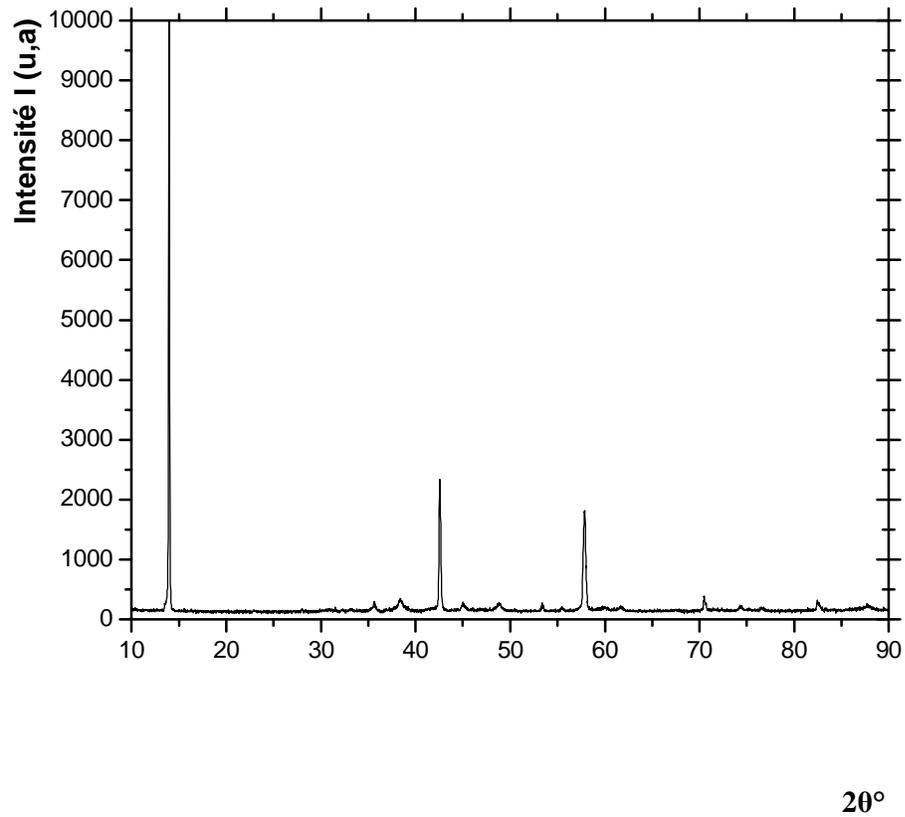
#### III-3-3. Diffraction de rayons X :

Elle permet de faire une analyse qualitative de l'échantillon et déterminer les paramètres de maille en comparant le diagramme de la diffraction X de la poudre obtenue avec celui de la base de données *Pc - Pdf<sub>2</sub>* à partir des fiches (GCPDS) de la même poudre.

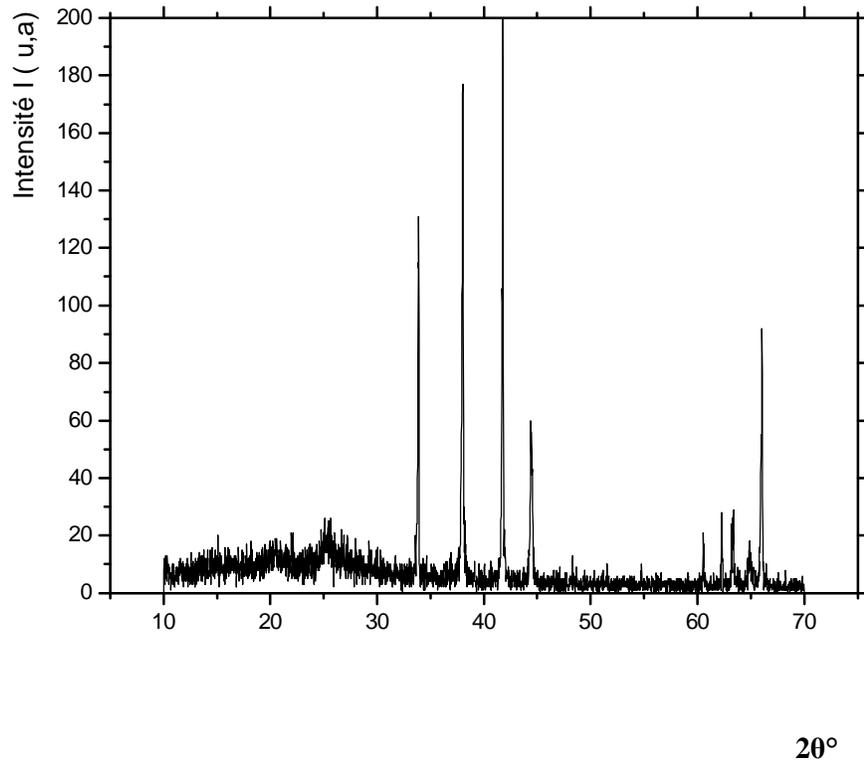
La précision des positions des raies de diffraction a été réalisée par un programme de fitting « WIN-FIT » du logiciel WINPLOTER.



**Figure 2** : Le diagramme expérimental de DRX, pour le composé NbSe<sub>2</sub> durant 2h.



**Figure 3 :** Le diagramme de DRX, pour le composé de NbSe<sub>2</sub> 39h.



**Figure 4** : Le diagramme de DRX, pour le composé PANi/NbSe<sub>2</sub>.

**Tableau 1 :** Affinement du diagramme de DRX par le logiciel Winploter pour le composé NbSe<sub>2</sub>

N	Position (2θ)	Intensité (I)	Facteur de qualité		Shf-FWHM
			R <sub>P</sub>	R <sub>WP</sub>	
1	14.067	2495.3	3.6	5.9	-0.024
2	28.409	11.9	5.7	6.2	0.028
3	29.916	1.45	7.3	9.3	-0.022
4	30.738	4.0	2.7	4.3	0.010
5	33.146	0.56	6.8	9.3	0.025
6	36.973	83.0	5.3	6.9	0.142
7	41.725	3.64	3.5	4.3	0.055
8	43.210	535.3	5.9	9.4	0.007
9	47.295	53.1	7.3	8.8	0.538
10	53.104	9.7	5.4	6.6	0.067
11	53.472	10.1	4.7	5.7	0.065
12	55.252	8.9	4.9	6.0	0.292
13	58.798	583.9	4.7	5.8	-0.084
14	60.147	0.25	2.9	3.5	-0.058
15	61.382	13.5	5.4	7.0	0.193
16	75.175	0.29	6.0	7.3	-0.005
17	76.718	11.7	5.9	7.3	0.706
18	83.298	19.5	7.1	8.8	0.332
19	83.567	92.6	5.1	6.6	0.050
20	86.673	1.4	6.1	7.7	0.122

### III-3.4. Détermination des paramètres de maille de NbSe<sub>2</sub>

L'indexation du diséléniure de Niobium NbSe<sub>2</sub> a été effectuée au moyen du diagramme DICVOL04 décrit au chapitre II.

Au départ, les résultats obtenus indiquaient que l'échantillon cristallisait dans une structure Hexagonale. Mais, en considérant une valeur de décalage du zéro de l'appareil, nous avons pu obtenir des paramètres comparables à ceux déjà trouvés dans la fiche ASTM.

Les résultats de cette indexation sont :

Système : Hexagonal ;

Les paramètres de maille :  $a = b = 3.44162$  (Å),  $c = 12.53835$  (Å), Volume  $v = 128.62$  (Å<sup>3</sup>)

Les facteurs de mérite avec lesquelles cette indexation a été obtenue sont :

$M(20) = 58.1$  ;

$F(20) = 34.8$  (0.0140 , 41).

Résultat de Dicvol rassemble les indices de Miller des raies de Diséléniures de Niobium NbSe<sub>2</sub> trouvé par l'indexation avec les angles de Bragg et les distances inter-réticulaires correspondantes. On y retrouve les valeurs observées, les valeurs calculées ainsi que leur différence.

**- Résultat de Dicvol :**

**DICVOL04-VERSION: 03/05/2004**

METHODE D'EPREUVE ET D'ERREUR POUR L'INDEXATION  
AUTOMATIQUE DE

LE DIFFRACTION DE POUFRE

MODELES - VARIATION DES PARAMETRES PAR SUCCESSIVE  
DICHOTOMY.

=====  
=====

>>>> SEARCH OF SOLUTIONS WITH A ZERO ERROR ON INPUT DATA =  
0.048 Deg. 2Theta

>>>> Search No. 1 (1/1)

=====

SEARCH OF TETRAGONAL AND/OR HEXAGONAL SOLUTION(S)

\*\*\*\*\*

VOLUME DOMAIN BEING SCANNED:

=====

LOWER BOUND = 0.00 A\*\*3 HIGHER BOUND = 400.00

A\*\*3

HEXAGONAL SYSTEM

-----

HEXAGONAL SYSTEM

DIRECT PARAMETERS: A= 3.44162; C= 12.53835; VOLUME=  
128.62

STANDARD DEVIATIONS: 0.00046 0.00167

H	K	L	DOBS	DCAL	DOBS-DCAL	2TH.OBS	2TH.CAL	DIF.2TH.
0	0	2	6.26962	6.26917	0.00044	14.115	14.116	-0.001
0	0	4	3.13402	3.13459	-0.00057	28.457	28.451	0.005
1	0	0	2.97974	2.98053	-0.00079	29.964	29.955	0.008
1	0	1	2.90202	2.89973	0.00229	30.786	30.811	-0.025
1	0	2	2.69159	2.69180	-0.00021	33.260	33.257	0.003
1	0	3	2.42633	2.42667	-0.00035	37.021	37.015	0.005
1	0	4	2.16064	2.15996	0.00067	41.773	41.786	-0.014
0	0	6	2.08984	2.08972	0.00012	43.258	43.260	-0.003
1	0	5	1.91860	1.91886	-0.00025	47.343	47.336	0.007
1	1	0	1.72179	1.72081	0.00098	53.152	53.184	-0.033
1	0	6	1.71082	1.71106	-0.00024	53.520	53.511	0.008
1	1	2	1.65989	1.65943	0.00046	55.300	55.316	-0.017
0	0	8	1.56804	1.56729	0.00074	58.846	58.876	-0.031
1	0	7	1.53608	1.53528	0.00080	60.195	60.229	-0.035
1	1	4	1.50813	1.50845	-0.00033	61.430	61.415	0.015
1	0	9	1.26216	1.26209	0.00008	75.223	75.228	-0.005
1	1	7	1.24059	1.24093	-0.00034	76.766	76.741	0.025
1	1	8	1.15856	1.15872	-0.00016	83.346	83.331	0.014
1	0	10	1.15552	1.15573	-0.00022	83.615	83.595	0.019
2	1	1	1.12193	1.12201	-0.00009	86.721	86.712	0.008

\* NUMBER OF LINES

. - LINES INPUT = 20

. - LINES INDEXED = 20

. - LINES CALCULATED = 41  
 \* MEAN ABSOLUTE DISCREPANCIES  
     <Q> =0.1669E-03  
     <DELTA (2-THETA)> =0.1401E-01  
     MAX. ERROR ACCEPTED (DEG. 2-THETA) =0.3500E-01  
 \* FIGURES OF MERIT  
 1. - M (20) = 58.1  
 2. - F (20) = 34.8(0.0140, 41)

-----  
 LES SYSTEMES CRISTALLINS SUIVANTS PEUVENT ETRE EXAMINES:  
 CUBIQUE,  
 TETRAGONAL, HEXAGONAL, ORTHORHOMBIC, MONOCLINIQUE ET  
 TRICLINIQUE.

ITERATION NUMBER AT EACH DICHOTOMY LEVEL:

5 1 1 1 1 2 1

END OF SEARCH FOR TETRAGONAL AND/OR HEXAGONAL SOLUTION(S)  
 -----

--- T O T A L CALCULATION TIME : 0.010 SEC

DICVOL04: USEFUL REFERENCES

- \* BOULTIF, A. & LOUER, D. (2004). J. APPL. CRYST. 37, 724-731.  
 \* LOUER, D. & LOUER, M. (1972). J. APPL. CRYST. 5, 271-275.  
 \* BOULTIF, A. & LOUER, D. (1991). J. APPL. CRYST. 24, 987-993.

Nous tenons à rappeler que le travail a été fait avec seulement 12 réflexions mais les valeurs des figures de mérite attestent que les résultats sont acceptables.

A partir du tableau de DICVOL04, on peut déduire les conditions d'extinctions suivantes :

$hkl$  :  $h+k+l = 3n$  ; (ex : (114), (117)...).

$hk0$  :  $h+k = 2n$  ; (ex : (110)).

$h0l$  :  $h+l = 2n$  ; (ex : (101), (103), (105), (107)).  $l=2n$  ; (ex : (102), (104), (106)...).

$h+k = 4n$  ; (ex : (103), (107)).

$00l$  :  $l = 2n$  ; (ex : (002), (006), (008)).

Ces résultats sont compatibles avec le groupe d'espace P6<sub>3</sub>/mmc tel que trouvé dans les fiches ASTM.

### III-3.5. Affinement de la structure

Dans cette étape de travail, on va utiliser la méthode de Rietveld. Comme il a été déjà décrit auparavant dans le chapitre II. Cette technique d'affinement nécessite un modèle de départ, sur lequel elle doit s'appuyer et qu'elle va améliorer. Ce modèle doit être celui qui s'approche le plus possible, par sa structure atomique, de l'échantillon étudié.

L'affinement par Rietveld est une technique qui fait appel aux moindres carrés, ce qui cause un blocage à chaque fois qu'un premier minimum est rencontré, même si ce dernier est local. Ainsi, cet affinement diverge-t-il quand une corrélation entre les paramètres a lieu.

Néanmoins, ces inconvénients peuvent être évités en minimisant autant que possible les erreurs systématiques du diffractomètre, et ce en utilisant le bon structural et en affinant les paramètres ajustables suivant un ordre raisonnable bien choisi.

Le modèle structural sera généralement effectué sur la base de recherches effectuées dans les banques des données (ICSD, CSD, CRYSTAL, DATA...) celle qu'on choisit généralement est l'ICSD.

### III-3-6. Préliminaires sur l'utilisation de la méthode de Rietveld

Comme on l'a déjà dit, pour réussir un affinement, il faut minimiser les erreurs instrumentales. Dans notre cas on suppose que les erreurs dues aux aberrations du diffractomètre sont négligeables. Il nous reste à choisir le meilleur modèle structural sur lequel on va fonder notre affinement. Il est toujours nécessaire de commencer l'analyse par un *Whole Pattern fitting*, afin d'accorder plus d'exactitude aux paramètres de maille, ainsi qu'au modèle de profil.

Au début de l'affinement on doit éviter d'introduire tous les paramètres en même temps. Il est conseillé de procéder à l'affinement en suivant l'ordre suivant :

1. facteur d'échelle ;
2. décalage du zéro du détecteur ;
3. positions atomiques et facteur de *Debye-Waller* global. Les atomes étant introduits par un en commençant par les plus lourds ;

4. PSF (forme du pic) et paramètres d'asymétrie ;
5. taux d'occupation des sites par les atomes ;
6. paramètre individuel thermique isotrope à la place du facteur global ;
7. aberrations systématiques du diffractomètre ;
8. paramètres microstructuraux.

A chaque étape, on inclut les paramètres déjà affinés antérieurement.

Une méthode rapide d'appréciation qualitative de l'affinement, consiste dans le traçage de la référence des diagrammes observé et celui obtenu après l'affinement.

### III-3-7. Affinement de la structure utilisant le *Pattern Matching*

Le *Pattern Matching* a été réalisé en utilisant le programme *Fullprof*, qui intègre la méthode de Rietveld dans ses algorithmes.

Les paramètres sont affinés suivant la succession suivante :

- Les paramètres de fond contenu : Dans notre cas, on a extrait 42 points du diagramme de diffraction appartenant au fond continu à l'aide du logiciel de *fitting* qui est le *Win fit* ;
- Le décalage  $2\theta_{\text{zéro}}$  de l'appareil ;
- Le facteur d'échelle ;
- Le déplacement de l'échantillon ;
- Le facteur de mixage du profil ; on utilise la fonction de profil de pseudo-voigt (§II) ;
- Les paramètres de la fonction instrumentale  $U, V, W$  ;
- Finalement, les paramètres de maille trouvés par l'indexation.

Les résultats de l'affinement sont regroupés dans le tableau 3, et la figure 5.

La bonne qualité de l'affinement est traduite par les valeurs des facteurs de confiance  $R_B$  et  $R_F$  :

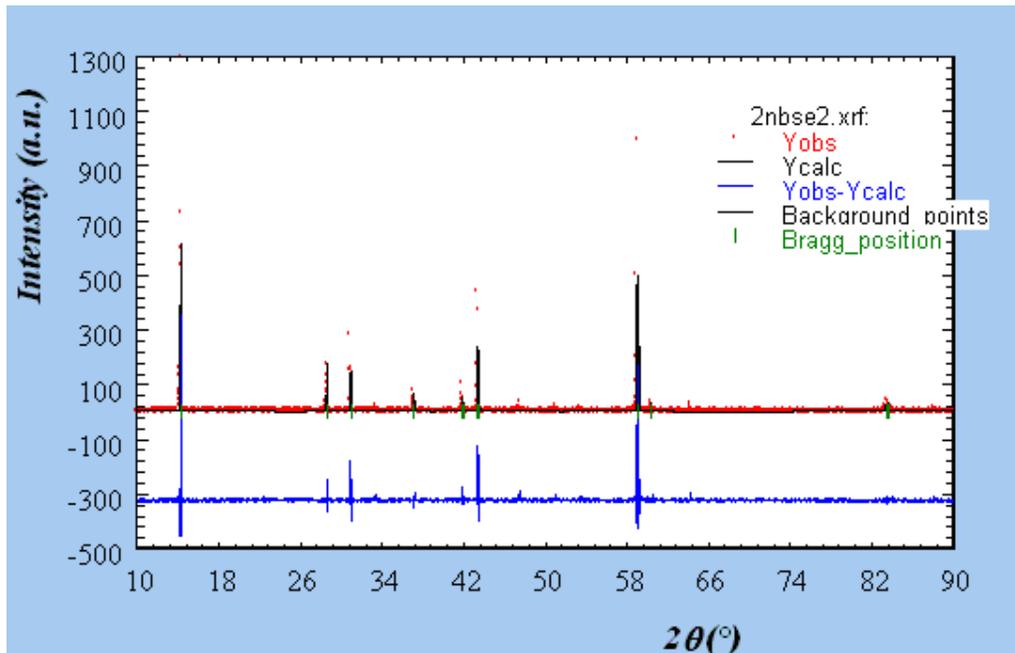
$$\bullet R_B = 16.2 \% ; \quad R_F = 9.46 \%$$

Une très légère différence de l'ordre de 1/1000 entre les paramètres de maille obtenus après affinement et ceux issus de l'indexation est constatée.

**Tableau 3** : résultats du pattern matching.

<u>Groupe d'espace</u>	P6 <sub>3</sub> /mmc
<u>Paramètres de maille</u>	
a (Å)	3.44261
b (Å)	3.44261
c (Å)	12.54832
<u>Paramètre de profil</u>	
<u>Décalage (zéro)</u>	0.11610
<i>U</i>	0.554347
<i>V</i>	-0.071695
<i>W</i>	0.016738
<u>Facteurs de reliabilité</u>	
R <sub>B</sub>	16.2
R <sub>F</sub>	9.46
R <sub>P</sub>	37.4
R <sub>WP</sub>	35.7
R <sub>e</sub>	4.69

Diagrammes observé (en continu), calculé (en rond) et leur différence (en bas) de NbSe<sub>2</sub> issus du pattern matching.



**Figure 5** : montre le spectre calculé, observé et leur différence, après l’affinement par pattern matching.

### III-3.8. Conclusion:

On note que l’affinement s’est déroulé suivant plusieurs cycles. Au début, le facteur  $R_B$  était très élevé, puis il a commencé à abaisser au fur et à mesure qu’on avançait dans les étapes de l’affinement. Il fait signaler que quelques difficultés ont été rencontrées dans le procédé, citons en particulier l’obtention de valeur négatives pour certains facteurs d’agitation thermique.

Pour éviter ce problème et assurer la convergence, nous avons dû fixer certains de ces paramètres et poursuivre l’affinement.

L’introduction des valeurs des orientations préférentielles dans l’affinement a eu pour effet d’augmenter le facteur  $R_B$ . C’est seulement l’affinement des paramètres d’asymétrie des pics qui a permis d’abaisser ce facteur.

La différence entre les paramètres de mailles de départ, c’est-à-dire ceux obtenus après indexation, et ceux obtenus après affinement est de 1/1000 pour a et b,

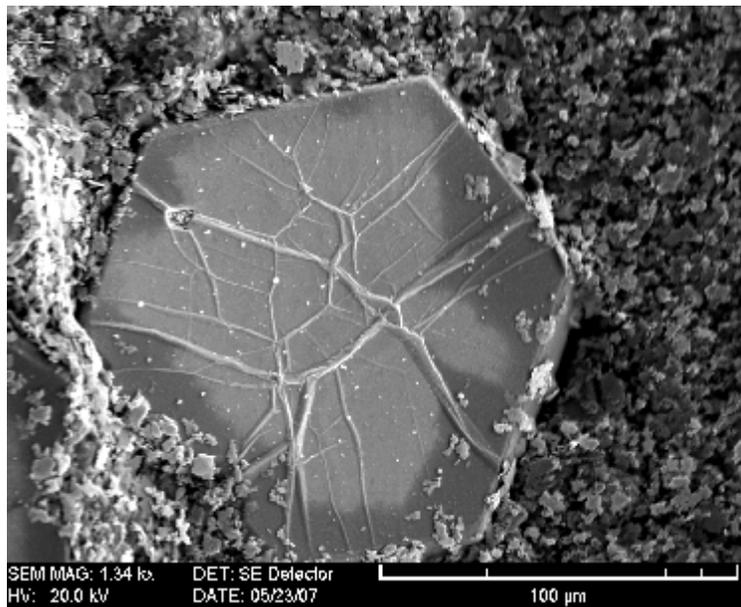
et 1/100 pour le paramètre c.

La différence sur c, est relativement grande, elle peut être expliquée par l'erreur (déviatoin standard) élevée qu'on avait déjà obtenu par indexation.

#### III-4. Analyse par microscopie électronique à balayage (MEB) :

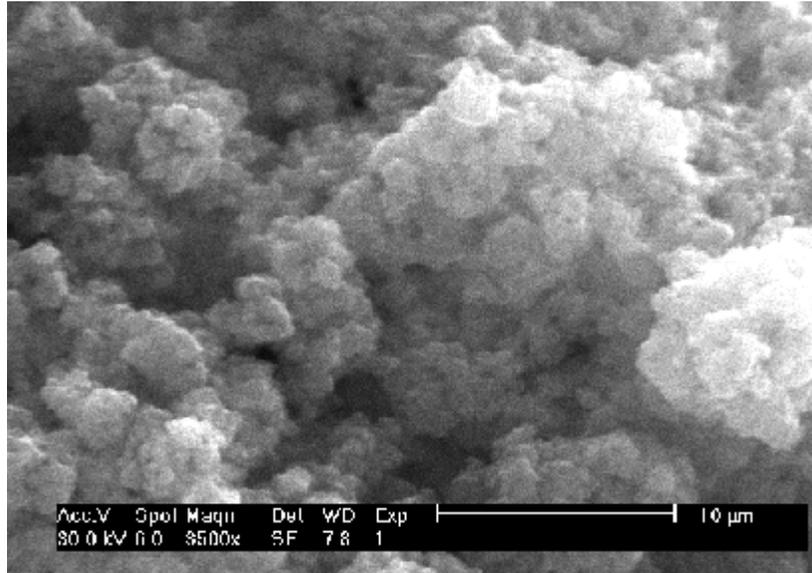
La microscopie à balayage consiste à balayer la surface d'un échantillon avec un faisceau d'électrons. Cette méthode permet l'analyse qualitative et quantitative au moyen de la microanalyse par dispersion d'énergie X (EDX) des échantillons et d'avoir une image de la répartition de leurs éléments chimiques constituants[57].

##### III-4-1. Analyse qualitative de la phase NbSe<sub>2</sub>



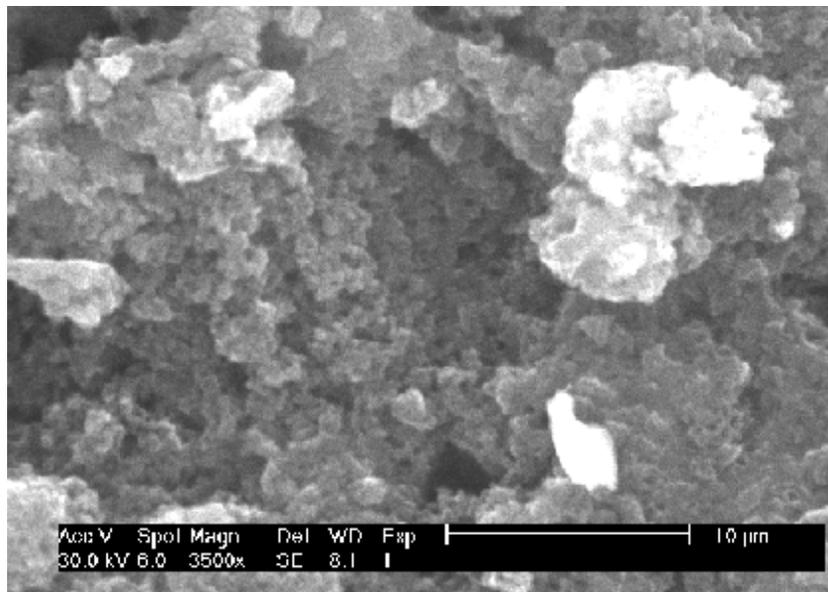
**Photo 1** : Image de microscopie électronique à balayage de NbSe<sub>2</sub>.

La photo 1, prise et au microscope électronique à balayage (MEB), montre un cristal obtenu lors d'une préparation de NbSe<sub>2</sub>. Elle reflète clairement sa grande homogénéité. Il se présente comme une plaquette de forme hexagonale.

**III-4-2. Analyse qualitative des phases PANi et PANi-NbSe<sub>2</sub>**

**Photo 2 :** Représente le photon de MEB de PANI pur

La photo 2, montre une poudre obtenue lors d'une préparation de la Polyaniline. Elle reflète son homogénéité, et présente le composé comme un ensemble de molécules cycliques.



**Photo 3 :** Spectroscopie électronique a balayage (MEB) pour PANi-NbSe<sub>2</sub>.

La photo 3, prise au microscope électronique à balayage (MEB), de matériau hybride PANi-NbSe<sub>2</sub> montre l'incorporation du composé inorganique à l'intérieur même du noyau des cycles benzéniques.

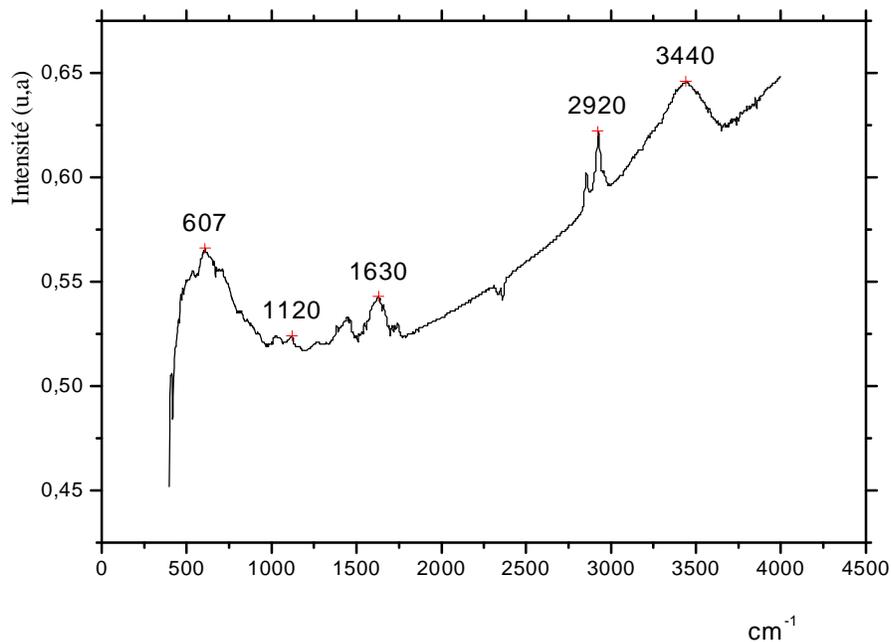
### III-5. Analyse de la phase NbSe<sub>2</sub> par la spectrophotométrie

#### Infrarouge :

Les spectromètres mesurent les nombres d'ondes en (cm<sup>-1</sup>) et l'atténuation de l'émergence de la radiation que l'échantillon absorbe, permettant une identification des groupements chimiques et une évaluation de leur concentration.

L'analyse par spectroscopie infrarouge a été effectuée en utilisant un spectromètre infrarouge de marque Shimadzu FT. IR- 8201 pc dont la gamme spectrale couvre le domaine, 400 cm<sup>-1</sup> -4000 cm<sup>-1</sup>.

La source lumineuse d'un spectromètre infrarouge se compose d'une aiguille de Nerst (en céramique) qui par chauffage électrique à 1600 °C.



**Figure 6** : diagramme de Spectroscopie Infrarouge IR, de NbSe<sub>2</sub>.

Le spectre IR obtenue par NbSe<sub>2</sub> figure 6, présente les pics les plus intenses d'absorption à 607 cm<sup>-1</sup>, 1630 cm<sup>-1</sup>, 2920 cm<sup>-1</sup>, 3440 cm<sup>-1</sup>. Elles s'identifient parfaitement à celles trouvées dans la littérature.

### III-6. Conclusion :

Dans ce chapitre, nous avons indexé une poudre cristalline de formule chimique NbSe<sub>2</sub>. Nous avons trouvé les paramètres de maille suivants :

- $a = b = 3.44162 \text{ \AA}$ ,  $c = 12.53835 \text{ \AA}$ .
- Le volume de cette maille Hexagonale est de  $128.62 \text{ \AA}^3$ .
- Le groupe d'espace est  $P6_3/mmc$ .

L'affinement réalisé par la méthode de Rietveld, s'est fait sur la base du structural de NbSe<sub>2</sub>. Cet affinement a aboutit a un facteur  $R_B$  et  $R_F$  relativement élevé a cause du pas de comptage lors de diffraction des RX qui était de  $0.02^\circ$ .

Il est à noter que pour avoir un bon résultat lors d'un affinement de structure il est primordial d'avoir une structure saine d'impuretés, et de réaliser un enregistrement pendant un temps très long.

## Conclusion générale

Dans ce mémoire, nous avons commencé par définir quelques notions sur les dichalcogénures des métaux de transition de formule  $\text{MX}_2$ , et nous nous sommes intéressés principalement à la synthèse de diséleniure de niobium  $\text{NbSe}_2$ . Ainsi, nous nous sommes demandés ce que deviendrait le dichalcogénure  $\text{NbSe}_2$  à l'intérieur du polymère conducteur. Les tentatives de synthèse envisagées ont permis d'obtenir une nouvelle phase désignée par le matériau hybride PANi- $\text{NbSe}_2$ .

Le but était de maîtriser ce procédé et, surtout, de disposer de ces composés sur lesquels vont être effectuées les études dans le cadre de ce mémoire.

Le présent travail repose sur les dichalcogénures des métaux de transition qui représentent l'une des familles les plus riches au sein de l'ensemble des structures lamellaires, et nous avons pu obtenir le  $\text{NbSe}_2$  : L'indexation des diagrammes de RX, 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 les paramètres de maille a, b et c, le système cristallin Hexagonale, et le groupe d'espace  $\text{P6}_3/\text{mmc}$ , déjà rapporté par des études précédentes.

Les paramètres de maille retrouvés par cette indexation sont :

$$\bullet a = b = 3.44162 \text{ \AA} ; \quad c = 12.53835 \text{ \AA}.$$

Le volume de cette maille Hexagonal est de  $128.62 \text{ \AA}^3$ .

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

$$1. - M(20) = 58.1.$$

$$2. - F(20) = 34.8 (0.0140, 41).$$

Le *Pattern Matching* a été réalisé en utilisant le programme *Fullprof*, qui intègre la méthode de Rietveld dans ses algorithmes, cette dernière a été utilisée pour l'affinement de structure de  $\text{NbSe}_2$ . Cette partie de travail a été laborieuse, à cause de l'insuffisance du temps d'enregistrement et d'un grand pas de celui-ci lors de la diffraction par les rayons X.

Le facteur de fiabilité pour le pattern matching a été :

$$\bullet R_B = 16.2 \% ; \quad R_F = 9.46 \%$$

La photo prise au microscope électronique à balayage (MEB) montre un cristal obtenu lors d'une préparation de  $\text{NbSe}_2$ . Elle reflète clairement sa grande homogénéité, et se

La photo 3, prise au microscope électronique à balayage (MEB) sur le matériau hybride PANi-NbSe<sub>2</sub> montre l'incorporation du composé inorganique à l'intérieur même du noyau des cycles benzéniques du polymère.

Le spectre IR a permis de déterminer les pics les plus intenses d'absorption pour NbSe<sub>2</sub>, à 607 cm<sup>-1</sup>, 1630 cm<sup>-1</sup>, 2920 cm<sup>-1</sup>, 3440 cm<sup>-1</sup>. Elles s'identifient parfaitement à celles trouvées dans la littérature.

---

## *Références*

---

- [1] J. Solyom, *adv. In physics*, 28, 201 (1979).
- [2] G. A. Wieggers et A. Meerschaut, *Materials Science Forum*, vol. 100-101, Trans. Tech. Pub. Edited by A. Meerschaut, pages 101-172 (1992).
- [3] C. Auriel, R. Roesky, A. Meerschaut et J. Rouxel, *Mat. Res. Bull.* 28, 247-254 (1993).
- [4] V. Briois (Lure/Soleil, Orsay) et C. Santilli (Araraquara, Brésil).
- [5] F. Levy, dans *Physics and Chemistry of Materials with Layered structures*, Ed. D. Reidel, Dordrecht, Holland, Vol 1-6, (1976-1979).
- [6] P. Molinié, D. Jérôme and A. J. Grant *The Philosophical Magazine*. Vol. 30. No. 5, 1091 (1974).
- [7] P. Garoche, J. J. Veyssie, P. Manuel et P. Molinié, *Solid State Comm.* 19, 455-460 (1976).
- [8] J. Rouxel *Physica* 99B, 3-11 (1967).
- [9] R. Huisman, R. DeJonge, C. Haas ET F. Jellinek, *J. Solid State Chem.* 3, 56 (1971).
- [10] K. Igaki et S. Nishine, *J. of the Japanese Institute of Metals* 41(8), 837 (1971).
- [11] H. Schäfer, *Chemical Transport Reactions*, Acad. Press N. Y et Lon (1964).
- [12] P. Molinié, *Thèse de doctorat, Université de Nantes* (1977).
- [13] B. E. Brown et D. J. Beersten, *Acta Crystallgr.* 18, 31 (1965).
- [14] C. F. Van Bruggen and C. Haas, *Solid State Comm*, vol. 20. 251-254 (1976).
- [15] C. F. Van Bruggen et C. Haas, *Solid state Comm.* 20, 251 (1976).
- [16] F. A. Antonova, S. A. Medvedev et I. Yu. Shebali, *Sov. Phys.* 30, 181 (1970).
- [17] J. A. Wilson, P.J. Disalvo et S. Mahajan, *Adv. Phys.* 24, 117 (1975).
- [18] P. Molinié, *Thèse de Doctorat, Université de Nantes* (1977).
- [19] B. E. Brown et D. J. Beersten, *Acta Crystallgr.*, 18, 31 (1965).
- [20] P. W. Anderson, *J. Phys. Chem. of Solids* 11, 26 (1959).
- [21] A. Abrikosov, L. Gorkov, *Sov. Phys. JETP* 12,1243 (1961).
- [22] R. A. Klemm, A. Luther et M. R. Beasley, *Phys. Rev. B*12, 877 (1975).
- [23] J. L. Vincent, S. J. Hillenius et R. V. Coleman, *Phys. Rev. Lett.* 44, 892 (1980).
- [24] P. Molinié, D. Jérôme et A. J. Grant, *Phil. Magn.* 30, 1091 (1974).

- [25] H. Mutka, thèse d'état (Sciences Physiques), Université d'Orsay (1982).
- [26] V. M. Nabutovokii et B. Y. Shapiro, *Solid State Commun.* **40**, 303 (1981).
- [27] P. Molinié, D. Jérôme et A. J. Grant, *Phil. Magn.* **30**, 1091 (1974).
- [28] R. H. Friend, D. Jérôme, D.M. Schleich, P. Molinié, *Solid. State Com II-1.2m.* **27**, 169-173 (1978).
- [29] H. Shirakawa, E. J. Louis, A. G. MacDiarmid, C. K. Chiang, A. J. Heeger, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **16**, 578 (1977).
- [30] R. E. Peierls, *Quantum Theory of Solids*, Oxford Univ. Press, Londres (1956).
- [31] A. G. Green, A. E. Woodhead, *J. Chem. Soc.* **97**, 2388 (1910).  
A. G. Green, A. E. Woodhead, *J. Chem. Soc.*, **101**, 1117 (1912).
- [32] J. L. Brédas, *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).
- [33] A. G. MacDiarmid, A. J. Epstein, *Synth. Met.*, **69**, 85 (1995).
- [34] R. S. Kohlman, J. Joo, Y. Z. Wang, J. P. Pouget, H. Kaneto, T. Ishiguro, A. J. Epstein, *Phys. Rev. Lett.*, **74**, 773 (1995).
- [35] L. Zuppiroli, M. N. Bussac, S. Paschen, O. Chauvet, L. Forro, *Phys. Rev. B*, **50**, 5196 (1994).
- [36] 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).
- [37] D. Djurado, Y. F. Nicolau, I. Dalsseg, E. J. Samuelsen, *Synth. Met.*, **84**, 121 (1997).
- [38] C. D. G. Minto, A. S. Vaughan, *Polymer*, **38**, 2683 (1997).
- [39] Y. Cao, P. Smith, *Polymer*, **34**, 3139 (1993).
- [40] J. P. Pouget, Z. Oblakowski, Y. Nogami, P. A. Albouy, M. Laridjani, E. J. Oh, Y. Min.
- [41] A. Miller, E. Abrahams, *Phys. Rev.*, **120**, 745 (1960).
- [42] N. F. Mott, *J. Non Cryst. Solids*, **1**, 1 (1968).
- [43] A. L. Efros, B. I. Shklovskii, *J. Phys. C: Solid State Phys.*, **8**, L49 (1975).
- [44] B. Sixou, Thèse de l'Université Joseph Fourier, Grenoble I, *Propriétés de transport dans les polymères conducteurs électroniques*, (1996).
- [45] P. Sheng, B. Abeles, *Phys. Rev. Lett.*, **28**, 34 (1972).
- [46] L. Zuppiroli, M. N. Bussac, S. Paschen, O. Chauvet, L. Forro, *Phys. Rev. B*, **50**, 5196 (1994).
- [47] P. M. Beadle, Y. F. Nicolau, E. Banka, P. Rannou, D. Djurado, *Synth. Met.*, **95**, 29 (1998).
- [48] Volumes complets de *Synth. Met.* **119-120** (2001) et **135-136** (2003).

- [49] B. Wessling, *Synth. Met.*, **93**, 143 (1998).
- [50] G. S. Pawley, *J. Appl. Cryst.* 14, 357 (1981).
- [51] J. C. Taylor, & S. A. Miller, & D. M. Bibby, & Z. 176,183 (1985).
- [52] A. LE BAIL, Accuracy in powder diffraction II, Nist Special publication, 864 (1992).
- [53] H. M. Rietveld, *Acta. Crystallgr.* 14, 157 (1967).
- [54] H. M. Rietveld, *J. Appl. Cryst.* 2, 65 (1969).
- [55] J.W. Richardson, Rietveld method, R. A. Young, 5 (1993).
- [56] W. A. J. Dollase, *Appl. Cryst.* 19, 267 (1986).
- [57] Berar, & J. Baldinozzi, *Appl. Cryst.* 26, 351 (1993).
- [58] A. LE BAIL, Thèse de doctoral d'état, Université de Rennes, (1976).
- [59] R. A. Young, & D. B. Wiles, *J. Appl. Cryst.* 15, 430 (1982).
- [60] D. Louer, & M. Louer, *J. Appl. Cryst.* 5, 271 (1972).
- [61] A. Boultif, & D. Louer, *J. Appl. Cryst.* 24, 987 (1991).
- [62] D. Louer, & R. Vergas, *J. Appl. Cryst.* 15, 542 (1982).
- [63] A. Boultif, laboratoire de cristallographie faculté des sciences, université Mentouri, constantine.
- [64] X. Wang, S. Yang, J. Wang, M. Li, X. Jiang, G. Du, X. Liu, R.P.H. Chang, *J. Cryst. Growth*, 226, 123 (2001).
- [65] J. Ye, S. Gu, S. Zhu, T. Chen, L. Hu, F. Qin, R. Zhang, Y. Shi, Y. Zheng, *J. Cryst. Growth*, 243, 151 (2002).
- [66] P. Duval, High vacuum production in the microelectronics industry, Elsevier Ed, Amsterdam, (1988).
- [67] Généralité sur Spectroscopie Infrarouge IR2, htm. Université. Paris-Sud XI.
- [68] J. Rouxel, dans *Physics and Chemistry of Materials with Layered Structures*, Ed. D. Reidel, Dordrecht, Holland, vol 1-6, (1976-1979).
- [69] P. Molinié, Thèse de doctorat, Université de Nantes (1977).
- [70] G. E. Asturias, A.G. Mac Diarmid, A. J. Epstein, *synth.*
- [71] Y. Coe, A. Andreatta, A. J Heeger, P. Smith, *polymer*, 30, 2350 (1989).
- [72] D. .M. Mohilner, R. N. A dams, W. J. Argersinger, *J. Am. Chem. Soc.* 84, 3618 (1962).
- [73] E. M. Génie, J. Sintris, C. J. Electroanal. Chem. 195, 109 (1985).
- [74] D. C. Trivedi, Hand book of organic conductive. Molecules and polymers, Wiley INC. New York, 4<sup>th</sup> Ed., P.642.

# Résumé

## Elaboration et caractérisation du diséléniure de niobium NbSe<sub>2</sub> et du matériau hybride PANi-NbSe<sub>2</sub>

Au cours de notre travail, nous avons traité quelques aspects de la cristallographie des poudres. Nous avons commencé par introduire quelques notions sur les dichalcogénures des métaux de transition de formule MX<sub>2</sub>, et nous nous sommes intéressés principalement à la synthèse des diséléniures de niobium NbSe<sub>2</sub>. Le but était de maîtriser ce procédé et, surtout, de disposer de ce composé sur lequel vont être effectuées les études réalisées. Ce mélange a été traité sous une température de 1053 °C.

Le présent travail repose sur les dichalcogénures des métaux de transition qui sont les familles les plus riches au sein de l'ensemble des structures lamellaires.

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

Le composé cristallise dans le système Hexagonal, et le groupe d'espace est P6<sub>3</sub>/mmc, déjà rapporté par des études précédentes.

Les paramètres de maille retrouvés par cette indexation sont :

$$\bullet a = b = 3.44162 \text{ \AA} ; \quad c = 12.53835 \text{ \AA}.$$

Le volume de cette maille Hexagonale est de :  $V = 128.62 \text{ \AA}^3$ .

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

1. -  $M(20) = 58.1$ .
2. -  $F(20) = 34.8 (0.0140, 41)$ .

Nous avons entamé la méthode de Rietveld pour l'affinement de la structure de NbSe<sub>2</sub>. Ce qui permet d'avoir des renseignements sur les positions atomiques et d'autres paramètres cristallins. Néanmoins le facteur indicateur de l'exactitude de l'affinement R<sub>B</sub> est resté relativement élevé, sans doute à cause de l'enregistrement insuffisant lors de la diffraction aux rayons X.

**Mots clés :** Dichalcogénures, MX<sub>2</sub>, NbSe<sub>2</sub>, polymère, Elaboration, caractérisation, RX, MEB, IR, Dicvol 04.



## Abstract

### Elaboration and Characterisation of the diselenide of niobium NbSe<sub>2</sub> and hybrid material PANi-NbSe<sub>2</sub>.

During our work, we treated some aspects of the powders crystallography. We begun ourselves for some introductions of the dichalcogénures of the metals of transition of MX<sub>2</sub> formula, and let's interest mainly by syntheses of diséléniures of NbSe<sub>2</sub> niobium. The goal was to master this process and, especially, to have this compound on which is going to be done the realized studies. This mixture has been treated under a temperature of 1053 °C.

The present work rests the dichalcogénures of the transition metals represent one of the richest families within the set of the lamellar structures.

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

The compound crystallizes in the Hexagonal system, and the group of P6<sub>3</sub>/mmc space, already added on by previous studies.

The parameters of trunk recovered by this indexing are:

$$\bullet a = b = 3.44162 \text{ ; } c = 12.53835.$$

The volume of this Hexagonal stitch is of 128.62 .3.

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

1. -  $M(20) = 58.1$ .
2. -  $F(20) = 34.8 (0.0140, 41)$ .

We started the method of Rietveld for the refinement of structure of NbSe<sub>2</sub>.

Nevertheless the indicatory factor of the accurateness of the RB refinement remained relatively elevated, probably because of the insufficient registration at the time of the diffraction to the X. rays

**Key west:** Dichalcogenides, MX<sub>2</sub>, NbSe<sub>2</sub>, polymère, Elaboration, caractérisation, RX, MEB, IR, Dicvol 04.