

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE  
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE  
SCIENTIFIQUE  
UNIVERSITE AKLI MOHAND OULHADJ-BOUIRA



Faculté des Sciences et des Sciences Appliquées

Département de Chimie

**Mémoire de fin d'étude**

Présenté par :

**SAIDANI Mouna**

**ARBANE Hayet**

En vue de l'obtention du diplôme de **Master** en :

**Domaine** : Science de la matière **Filière** : CHIMIE

**Option** : Chimie des matériaux

**Thème :**

**Synthèse et caractérisation structurale des oxydes bidimensionnels**

**Date :02/07/2023**

**Devant le jury composé de :**

Mr BOUHDJER Lazhar	Maitre de conférence A	UAMOB	Président
Mr BENABBAS Abderrahim	Professeur	UAMOB	Encadreur
Mr MOKHTARI Salim	Maitre de conférence B	UAMOB	Examineur

**Année universitaire : 2022/2023**



REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE  
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE  
SCIENTIFIQUE  
UNIVERSITE AKLI MOHAND OULHADJ-BOUIRA



Faculté des Sciences et des Sciences Appliquées

Département de Chimie

**Mémoire de fin d'étude**

Présenté par :

**SAIDANI Mouna**

**ARBANE Hayet**

En vue de l'obtention du diplôme de **Master** en :

**Domaine** : Science de la matière **Filière** : CHIMIE

**Option** : Chimie des matériaux

**Thème :**

**Synthèse et caractérisation structurale des oxydes bidimensionnels**

**Date :02/07/2023**

**Devant le jury composé de :**

Mr BOUHDJER Lazhar	Maitre de conférence A	UAMOB	Président
Mr BENABBAS Abderrahim	Professeur	UAMOB	Encadreur
Mr MOKHTARI Salim	Maitre de conférence B	UAMOB	Examineur

**Année universitaire : 2022/2023**

سید محمد صالح المنجد

Sidi



# Remerciements

*Nous tenons tout d'abord à remercier Dieu, le tout puissant, qui nous a donné la force, la puissance et la volonté d'accomplir ce modeste travail.*

*Nous adressons le grand remerciement à notre directeur de recherche Monsieur A. Benabbas pour son aide, sa disponibilité et ses encouragements tout au long de la réalisation de ce travail.*

*Nous remercions aussi les membres du jury qui ont bien voulu accepter d'évaluer ce mémoire à sa juste valeur, et de nous faire part de leurs remarques sûrement pertinentes qui, avec un peu de recul, contribueront, sans nul doute, au perfectionnement du présent travail.*

*Avec un super Merci au CRAPC Complex à Bejaia, surtout monsieur A Djermoune et la doctorante R. Boudraa pour nous soutenir avec des analyses chimiques.*

*Nous ne manquons pas l'occasion pour remercier chaleureusement toute personne ayant contribué de près ou de loin à la réalisation et à la réussite de notre travail de recherche.*

*Merci à tous les enseignants du département de chimie qui ont assuré notre formation durant les Cinq années.*





## *Dédicaces \**

*Je dédie ce modeste travail*

*À celle qui m'a donné la vie, le symbole de tendresse,  
qui s'est sacrifiée pour mon bonheur et ma réussite, à ma mère **Naima**.*

*À mon père, **Halim** l'école de mon enfance qui a veillé tout au long de ma  
vie à m'encourager. Que Dieu les garde et les protège.*

*À mes adorables sœurs **Amira**, **Djinane***

*À ma chère défunte "**Nesrine**" Je t'aime éternellement ! Que Dieu  
t'accueille dans son vaste paradis !*

*À mes frères **Slimane** et **Mohamed***

*À ma belle sœur **Imen**,*

*À toutes mes chères amies, avec qui j'ai passé les plus beaux jours de ma vie, je  
vous aime de tout mon cœur : **Lamia**, **Fella**.*

*À ma chère binôme **Hayet** avec qui j'ai passé des moments incoubliables*

*À tous ceux qui me sont chères.*

## *Mouna*

# Dédicaces

J'ai toujours pensé faire ou offrir quelque chose à mes parents en signe de reconnaissance pour tout ce qu'ils ont consenti d'efforts rien que pour me voir réussir, et voilà l'occasion est venue.

À ceux qui m'ont donné la vie, symbole de beauté, de fierté, de sagesse et de patience.

À ceux qui sont la source de mon inspiration et de mon courage, à qui je dois de l'amour et de la reconnaissance.

À la mémoire de mon père *Chelali*

À ma très chère mère *Djamila*

À mes frères *Mahdi* et *Yahia*,

À mes sœurs *Rababe*, *Nadjet*, *Karima* et *Aya*

À mes meilleures amies *Mouna*, *Lamia* et *Amira*

À toute ma famille sans exception

À tous mes amis qui m'ont soutenu

*Kayet*

# *Table des matières*

<b>Introduction générale</b>	<b>1</b>
------------------------------	----------

## *Partie théorique*

### *Chapitre I : Synthèse bibliographique*

<b>I. 1. Généralités sur la cristallographie</b>	<b>3</b>
<b>I.1.1. Introduction</b>	<b>3</b>
<b>I.1.2 Définition de la cristallographie</b>	<b>3</b>
<b>I.1.3 Systèmes cristallins</b>	<b>3</b>
<b>a. Solide amorphe</b>	<b>4</b>
<b>b. Solide cristallin</b>	<b>4</b>
<b>I.1.4 Notions préliminaires de cristallographie</b>	<b>4</b>
<b>a. Cristal</b>	<b>4</b>
<b>b. Réseau</b>	<b>4</b>
Réseau direct	4
Réseau réciproque	4
<b>c. Indices de Miller</b>	<b>5</b>
<b>d. Structure cristalline</b>	<b>5</b>
<b>e. Maille</b>	<b>6</b>
Plan réticulaire	6
Rangée	7
Calculs sur les mailles	7
<b>1. Multiplicité</b>	<b>7</b>
<b>2. Compacité C (densité de remplissage)</b>	<b>7</b>
<b>3. Masse volumique du cristal :</b>	<b>8</b>
<b>I.1.5. Les 7 systèmes cristallins</b>	<b>8</b>
<b>I.1.6. Les 14 réseaux de BRAVAIS</b>	<b>9</b>



<b>I.1.7. La symétrie dans les cristaux</b>	<b>10</b>
<b>a. Les éléments de symétrie</b>	<b>10</b>
<b>b. Les opérations de symétrie</b>	<b>10</b>
<b>c. Le groupe ponctuel</b>	<b>11</b>
<b>d. Groupes d'espace</b>	<b>11</b>
<b>I.2. Chimie des solides</b>	<b>12</b>
<b>I.2.1 Solides covalents</b>	<b>12</b>
<b>I.2.2 Solides métalliques</b>	<b>12</b>
<b>I.2.3 Solides moléculaires</b>	<b>12</b>
<b>I.2.4 Solides ioniques</b>	<b>12</b>
<b>a. Types des cristaux ioniques</b>	<b>12</b>
Structure type – AX	<b>12</b>
Structure type – AX <sub>2</sub>	<b>13</b>
Structure type– AX <sub>3</sub>	<b>13</b>
<b>I.3. Les matériaux bidimensionnels</b>	<b>14</b>
<b>I.3.1. Evolution des matériaux bidimensionnels</b>	<b>15</b>
<b>I.3.2. Propriétés des matériaux 2D</b>	<b>15</b>
<b>I.3.3. Familles des matériaux 2D</b>	<b>16</b>
<b>I.3.4. Les oxydes bidimensionnels</b>	<b>17</b>
<b>1. Généralités sur les structures oxydes</b>	<b>17</b>
Structures d'oxydes binaires	<b>17</b>
Complexité croissante : structures d'oxyde ternaire	<b>18</b>
<b>2. Application des oxydes 2D</b>	<b>19</b>

## ***Partie Pratique***

### ***Chapitre II : Matériel et méthodes***

<b>II.1 Introduction</b>	<b>20</b>
<b>II.2 Méthodes d'élaborations</b>	<b>20</b>
<b>a. Synthèse par voie Sol-gel</b>	<b>20</b>
<b>b. Synthèse par Co-précipitation</b>	<b>20</b>

c. Synthèse par voie solide	21
<b>II.3 Les techniques d'analyses</b>	<b>22</b>
<b>II.3.1 Diffraction des rayons X</b>	<b>22</b>
a) Nature des rayons X	22
b) Principe des diffractions des rayons X	23
c) Identification des phases	24
➤ X'Pert HighScore	24
➤ Cristallographie open data base	
➤ Full prof	26
➤ CELREF	27
➤ Rietica :	27
<b>II.3.2. Analyse MEB-EDX</b>	<b>29</b>
1. Microscopes électroniques à balayage	32
1.1. Différents éléments constitutifs du MEB	32
2. Spectroscopie X à dispersion d'énergie (EDX)	33
<b>II.4. Mode opératoire</b>	<b>34</b>
<b>II.4.1. Caractérisation</b>	<b>36</b>
<b>III.1 Introduction</b>	<b>38</b>
<b>III.2 Résultats de Diffraction RX.</b>	<b>39</b>
<b>III.3 Résultats de MEB-EDS</b>	<b>53</b>
<b>Conclusion générale</b>	<b>57</b>

# Liste des figures

<b>Figure I.1</b> : la silice dans l'état amorphe et l'état cristallin	4
<b>Figure I.2</b> : représenté la structure cristalline	6
<b>Figure I.3</b> : les différents types des mailles cristallines	6
<b>Figure I.4</b> : les plans principaux (010), (101), (111) et (110) dans la maille primitive	7
<b>Figure I.5</b> : différentes rangées dans la maille primitive	7
<b>Figure I.6</b> : La structure diamant	12
<b>Figure I.7</b> : la structure ZnS wurtzite	13
<b>Figure I.8</b> : la structure ZnS blende.	13
<b>Figure I.9</b> : la structure CaF <sub>2</sub> .	13
<b>Figure I.10</b> la structure TiO <sub>2</sub> .	13
<b>Figure I.11</b> : la structure ReO <sub>3</sub> de type AX <sub>3</sub>	13
<b>Figure I.12</b> : la structure pérovskite	14
<b>Figure I.13</b> : la structure spinelle	14
<b>Figure I.14</b> . Tendence croissante du total des publications de matériel 2D.	15
<b>Figure I.15</b> les familles des matériaux bidimensionnels.	16
<b>Figure I.16</b> . Structures cristallines d'oxydes binaires courantes : (a) rocksalt, (b) wurzite, (c) fluorite, (d) rutile, et (e) corundum.	17
<b>Figure II.1</b> : Étapes du procédé d'élaboration par voie réaction à l'état solide.	22
<b>Figure II. 2</b> : Spectre électromagnétique.	22
<b>Figure II.3</b> : Condition de Bragg, principe de diffraction de rayons X.	23
<b>Figure II.4</b> : Microscope électronique à balayage JEOL JSM-6340F	33
<b>Figure II.5</b> . Schéma simplifié d'un microscope électronique à balayage	33
<b>Figure II.6</b> : les étapes principales de la synthèse par voie solide.	34
<b>Figure II.7</b> : diffractomètre (Panalytical Empyrean) de CRAPC de Bejaia	37
<b>Figure III.1</b> : Structure cristalline type SrCuO <sub>2</sub> (a). Couche CuO type pérovskite lacunaire collapsée (b)	38
<b>Figure III.2</b> : Les échantillons des trois compositions SrCu <sub>1-x</sub> Ni <sub>x</sub> O <sub>2</sub> (x = 0.25, 0.5, 0.75).	39
<b>Figure III.3</b> : Les phases présentes dans l'échantillon SrCu <sub>0.75</sub> Ni <sub>0.25</sub> O <sub>2</sub> données par Xpert HighScore	40
<b>Figure III.4</b> : Diffractogramme de l'échantillon SrCu <sub>0.75</sub> Ni <sub>0.25</sub> O <sub>2</sub> et le fit d'un des pics	41
<b>Figure III.5</b> : Affinement par CELREF des paramètres cristallins de la phase Sr(Cu,Ni)O <sub>2</sub>	42
<b>Figure III.6</b> : L'affinement Rietveld de l'échantillon SrCu <sub>0.75</sub> Ni <sub>0.25</sub> O <sub>2</sub> . Diagramme observé (noir), diagramme calculé (rouge), différence (vert), positions et indices des pics (bleu).	42
<b>Figure III.7</b> : De gauche à droite, les structures de Sr(Cu,Ni)O <sub>2</sub> , Sr <sub>2</sub> (Cu,Ni)O <sub>3</sub> et (Ni,Cu)O.	44
<b>Figure III.8</b> : <i>En haut</i> , la coordinence 4 des sites (Cu,Ni) et 7 des sites Sr avec les distances interatomiques (Å) dans Sr(Cu,Ni)O <sub>2</sub> (a) et dans Sr <sub>2</sub> (Cu,Ni)O <sub>3</sub> (b). <i>En bas</i> , la coordinence 6 du site (Ni,Cu) dans (Ni,Cu)O et ses distances interatomiques (Å).	45
<b>Figure III.9</b> : L'affinement Rietveld de l'échantillon SrCu <sub>0.5</sub> Ni <sub>0.5</sub> O <sub>2</sub> . Diagramme observé (noir), diagramme calculé (rouge), différence (vert), positions et indices des	46



pics (bleu).

**Figure III.10:** L'affinement Rietveld de l'échantillon  $\text{SrCu}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_2$ . Diagramme observé (noir), diagramme calculé (rouge), différence (vert), positions et indices des pics (bleu). **48**

**Figure III.11:** La structure de la phase  $\text{Sr}_2(\text{Cu},\text{Ni})\text{O}_{3.239}$  et les polyèdres de coordination cation-anions. **49**

**Figure III.12:** Courbe Williamson-Hall pour la phase  $\text{Sr}(\text{Cu},\text{Ni})\text{O}_2$  de l'échantillon de composition  $\text{SrCu}_{0.75}\text{Ni}_{0.25}\text{O}_2$  **52**

**Figure III.13:** Micrographie MEB aux grossissements x2000 et x20000 de l'échantillon  $\text{SrCu}_{0.75}\text{Ni}_{0.25}\text{O}_2$ . **53**

**Figure III.14:** Micrographie MEB aux grossissements x2000 et x20000 de l'échantillon  $\text{SrCu}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_2$ . **54**

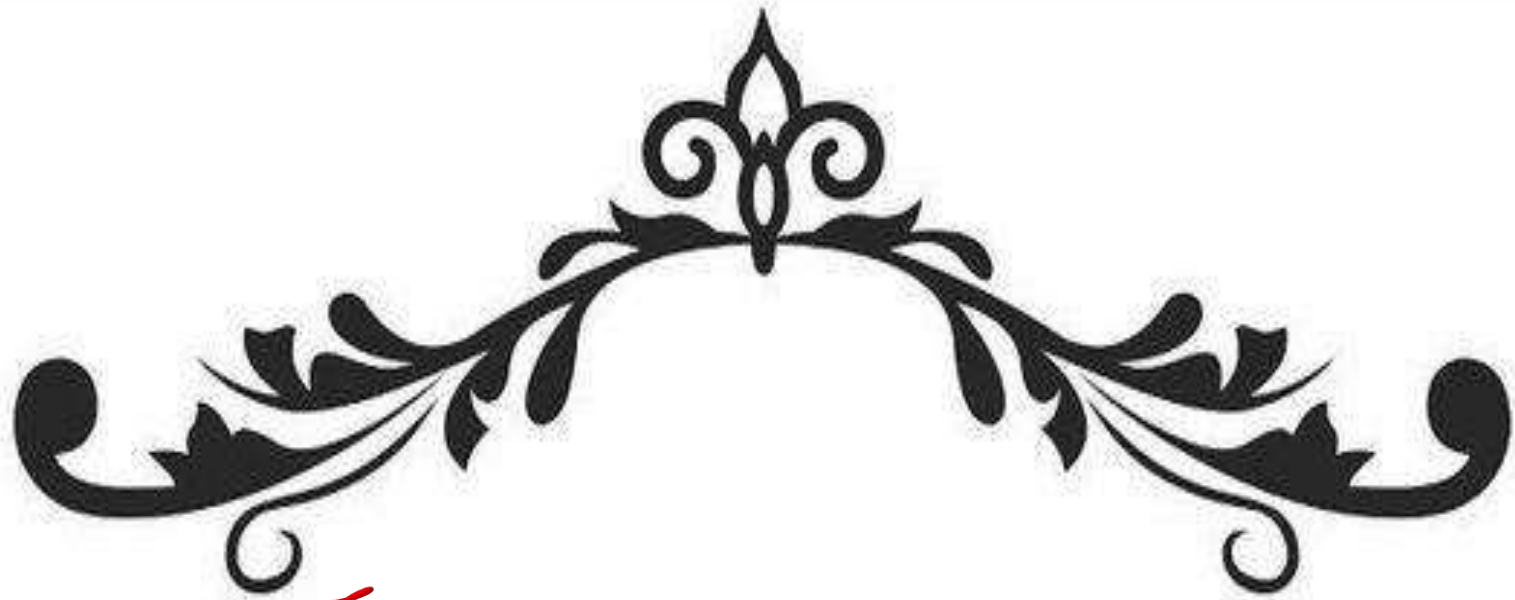
**Figure III.15:** Les 4 spots d'acquisition en EDS. **55**

**Figure III.16:** Exemple de diagramme EDS récolté de l'échantillon de composition  $\text{SrCu}_{0.75}\text{Ni}_{0.25}\text{O}_2$  et l'analyse élémentaire qualitative et quantitative associée. **55**

**Figure III.17:** Cas incohérent de résultats EDS. **56**

# Liste des tableaux

<b>Tableau I.1 :</b> les paramètres de sept systèmes cristallins.	<b>8</b>
<b>Tableau I.2 :</b> classification des 14 réseaux de bravais.	<b>9</b>
<b>Tableau I.3:</b> Symboles des éléments de symétries.	<b>10</b>
<b>Tableau I.4 :</b> les 32 classes cristallines de symétrie dans le groupe ponctuel.	<b>11</b>
<b>Tableaux II.1</b> masses pesées de chaque échantillon à partir des différents oxydes primaires	<b>35</b>
<b>Tableau III.1:</b> Paramètres cristallins de 4 phases de structure type SrCuO <sub>2</sub> .	<b>39</b>
<b>Tableau III.2:</b> Résultats de l'affinement Rietveld du diagramme de l'échantillon SrCu <sub>0.75</sub> Ni <sub>0.25</sub> O <sub>2</sub> (les nombres entre parenthèses reflètent les erreurs sur le dernier chiffre significatif).	<b>43</b>
<b>Tableau III.3:</b> Détails structuraux des phases Sr(Cu,Ni)O <sub>2</sub> , Sr <sub>2</sub> (Cu,Ni)O <sub>3</sub> et (Ni,Cu)O respectivement, dans l'échantillon SrCu <sub>0.75</sub> Ni <sub>0.25</sub> O <sub>2</sub> .	<b>43</b>
<b>Tableau III.4:</b> Résultats de l'affinement Rietveld du diagramme de l'échantillon SrCu <sub>0.5</sub> Ni <sub>0.5</sub> O <sub>2</sub> .	<b>45</b>
<b>Tableau III.5:</b> Détails structuraux des phases Sr(Cu,Ni)O <sub>2</sub> , Sr <sub>2</sub> (Cu,Ni)O <sub>3</sub> et (Ni,Cu)O respectivement, dans l'échantillon SrCu <sub>0.5</sub> Ni <sub>0.5</sub> O <sub>2</sub> .	<b>46</b>
<b>Tableau III.6:</b> Les distances interatomiques (Å) des coordinences cation-anions dans les trois phases de l'échantillon SrCu <sub>0.5</sub> Ni <sub>0.5</sub> O <sub>2</sub> .	<b>47</b>
<b>Tableau III.7:</b> Résultats de l'affinement Rietveld du diagramme de l'échantillon SrCu <sub>0.25</sub> Ni <sub>0.75</sub> O <sub>2</sub> .	<b>47</b>
<b>Tableau III.8:</b> Détails structuraux des phases Sr <sub>2</sub> (Cu,Ni)O <sub>3.239</sub> , Sr <sub>2</sub> (Cu,Ni)O <sub>3</sub> et (Ni,Cu)O respectivement, dans l'échantillon SrCu <sub>0.25</sub> Ni <sub>0.75</sub> O <sub>2</sub> .	<b>48</b>
<b>Tableau III.9:</b> Les distances interatomiques (Å) des coordinences cation-anions dans les trois phases de l'échantillon SrCu <sub>0.25</sub> Ni <sub>0.75</sub> O <sub>2</sub> .	<b>50</b>
<b>Tableau III.10 :</b> les données cristallographiques dans les trois échantillons (paramètres cristallins et volume de la maille).	<b>50</b>



*Introduction générale*





# Introduction générale

Que ce soient naturels ou synthétiques, bruts ou élaborés, les matériaux ont été et sont toujours la pierre angulaire de l'émergence et le développement de la civilisation humaine. Pour preuve, la référence des différentes époques par la découverte majeure de nouveaux matériaux comme l'âge de bronze ou de fer. De même, toutes les révolutions industrielles et technologiques plus ou récentes ont été fondées sur la conception et l'invention de matériaux fonctionnels. Ceci place la chimie des matériaux, avec la mise au point de nouveaux matériaux aux performances adaptées, au centre de tout progrès actuels ou futurs de toute nation.

La recherche et la conception de nouveaux matériaux aux propriétés appropriées et modulables sont un enjeu autant scientifique qu'économique. La compréhension de la corrélation entre les propriétés physico-chimiques des matériaux et leurs caractéristiques structurales et de là électroniques est devenue la pierre d'angle de toute recherche en sciences des matériaux et la mise au point de nouveaux matériaux aux propriétés appropriées et modulables. Les oxydes de structures lamellaires de part la dimension et la dimensionnalité des unités de polyèdres à base d'éléments de transition, la valence de ces éléments et la nature des diverses liaisons physico-chimiques, présentent une grande richesse de combinaisons possibles. Par conséquent, il est nécessaire de comprendre les différentes interactions qu'il peut y avoir avec les ions métalliques de transition à travers l'étude très pointue de ses structures cristallines et des transitions de phases éventuelles au moyen de techniques d'analyse de pointe en particulier de la diffraction de RX sur monocristal ou sur poudre, la microscopie électronique à balayage ou à transmission couplée à des analyseurs chimiques type EDS, la fluorescence X, la spectroscopie X à photoélectron, la microscopie à force atomique. Parmi les caractéristiques des matériaux, la structure est la plus prépondérante ; elle reflète la connaissance en détails des positions atomique et leur états électroniques dans le solide, ce qui permet de déterminer les longueurs et angles de liaisons interatomiques. De là, l'impact sur les diverses propriétés peut alors être discuté et compris au travers de modèles théoriques appropriés.

La basse dimensionnalité peut concerner différentes échelles de la matière. Depuis les années 1950 avec le développement des matériaux semi-conducteurs et magnétiques, diverses hétéro-structures de basse dimensionnalité d'échelle mésoscopique ont été réalisées, les "quantum well" 2D, les "quantum wire" 1D et les "quantum dot" 0D. Leurs

propriétés ont été modélisée en mécanique quantique par l'introduction de confinement correspondant des états électroniques. A une échelle de matériaux la plus réduite qui est la structure cristalline, les chercheurs ont commencé à s'intéresser aux basses dimensionnalité et leurs impacts sur les propriétés à la fin des années 70 et début des années 80 et ce dans le cas des oxydes d'éléments de transition. En effet, l'année 1986 a vu progressivement la découverte très exceptionnelle de plusieurs classes de supraconducteurs avec des  $T_c$  dépassant 100 K (auparavant la plus haute  $T_c$  plafonnait à 30K) et qui plus est dans des composés à bases d'oxydes de cuivre à valence mixte. De même pour les oxydes à base de manganèse présentant de colossales magnétorésistance. Les modèles proposés n'ont pas pu expliquer ces avancées ; mais on reconnaît l'impact de la basse dimensionnalité de ces structures sur les valeurs de  $T_c$ . Leurs structures s'avèrent être formées par l'intercroissance de structures plus simples et de hautes symétries comme de type Pérovskite, type NaCl, Fluorine... Ces structures composées ont des propriétés partiellement ou totalement différentes de celles des composantes ; les plus intéressantes sont de caractère 2D. Ces structures sous-jacentes sont plus ou moins adaptables et stables vis à vis de divers dopages et substitutions. Le Cuivre ( $Z = 29$ ) et le Nickel ( $Z = 28$ ) sont voisins dans la table périodique des éléments et ont des configurations électroniques qui semblent assez rapprochées; toutefois ces deux éléments de transitions et leurs ions avec diverses valences peuvent des fois avoir des comportements très similaires comme dans d'autres cas des affinités très disparates. En absence de modèle théorique fiable dans ce sens, chaque possibilité de combinaisons de ces deux éléments et leur impacts sur les propriétés nécessite une étude à part entière.

Dans ce contexte, on s'est intéressé à la synthèse et la caractérisation structurale d'oxydes à base de combinaisons de substitution du cuivre et du nickel dans la structure bidimensionnelle de type  $SrCuO_2$ . La voie solide est retenue comme méthode de synthèse ; la diffraction RX sur poudre et la microscopie électronique à balayage MEB couplée à l'EDX sont utilisées comme techniques de caractérisation.

Le manuscrit de ce travail se subdivise en trois chapitres : Après une introduction générale sur le sujet, le premier chapitre est consacré à des rappels en Cristallographie, radiocristallographie et chimie structurale au centre de notre thème étudié. Le deuxième chapitre est dédié à des notions théoriques et pratiques sur les méthodes de caractérisation utilisées dans ce travail. Les résultats expérimentaux, leur commentaires et interprétations sont rassemblés dans le troisième chapitre. Une conclusion générale expose les traits importants de ce travail.

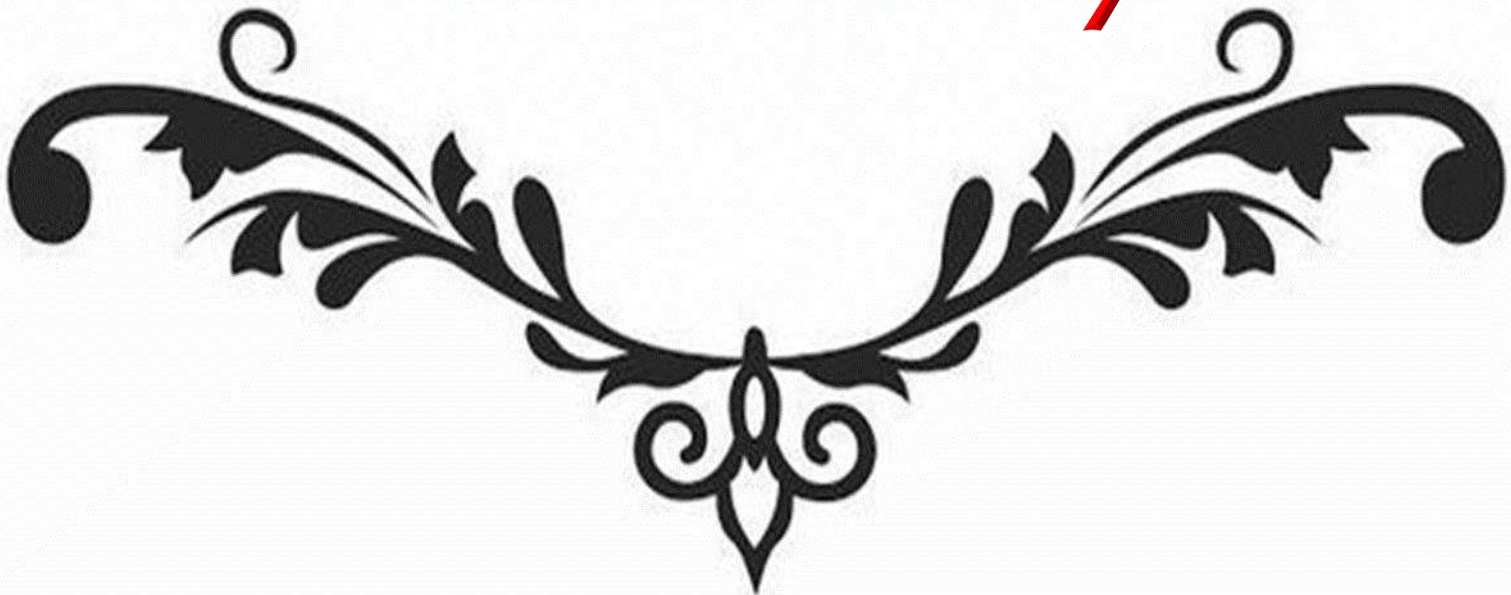
## *Références Bibliographiques*

1. J.G. Bednorz, K.A. Müller, Z. Phys. B 64 (1986) 189.
2. N. Plakida, High-Temperature Cuprate Superconductors, Springer, Berlin, 2010.
3. J.D. Jorgensen, D.G. Hinks, O. Chmaissem, D.N. Argyriou, J.F. Mitchell, B. Dabrowski, Lecture Notes in Physics 475 (1996) 1.
4. E. Pavarini, I. Dasgupta, T. Saha-Dasgupta, O. Jepsen, O.K. Andersen, Phys. Rev. Lett. 87 (2001) 047003.
5. J.A. Slezak et al., Proc. Natl. Acad. Sci. U S A. 105 (2008) 3203.
6. Y. Ohta, T. Tohyama, S. Maekawa, Phys. Rev. B 43 (1991) 2968.
7. H. Sakakibara, H. Usui, K. Kuroki, R. Arita, H. Aoki, Phys. Rev. B 85 (2012) 064501
8. Von Helmolt, R., Wecker, J., Holzapfel, B., Schultz, L. & Sanwer, K. Phys. Rev. Lett. 71 (1993) 2331.
9. Shimakawa, Y., Kubo, Y. & Manako, T. Nature 379 (1996) 53.
10. Moritomo, Y., Asamitsu, A., Kuwahara, H. & Tokura, Y. Nature 380 (1996) 141.
11. Maignan, A., Martin, C., Van Tendeloo, G., Hervieu, M. & Raveau, B. J. Mater. Chem. 8 (1998) 2411.





*Partie théorique*





---

*Synthèse bibliographique*

---



---

## CHAPITRE I : SYNTHÈSE BIBLIOGRAPHIQUE

### I. Généralités sur la cristallographie

#### I.1.1. Introduction

La cristallographie est l'étude de la structure cristalline basée sur des concepts mathématiques, qui est née à la fin du XVIIIe siècle quand l'abbé René-Just Haüy a émis l'hypothèse des cristaux qui seraient constitués de "molécules intégrées", empilées toujours de la même manière, selon les travaux de Jean-Baptiste Rome de l'Isle. [1]

En 1895, Von Laue a pris la décision de chercher comment les rayons X interagissent avec les cristaux, ce qui a conduit à la découverte du phénomène de diffraction. Ces résultats suggèrent que, William Henry Bragg et son fils William Lawrence ont établi la première structure cristalline en 1913 (diamant et NaCl) et a reçu le prix Nobel de physique en 1915, ouvrant la voie à la résolution des structures par diffraction des rayons X.[2]

La cristallographie est devenue une méthode d'identification des minéraux, qui traite de la forme externe, de la structure interne, de la croissance et des propriétés physiques des cristaux, viennent ensuite les composés chimiques en général qui permettent d'appréhender les problèmes liés aux aspects structuraux et microstructuraux de la matière.[3]

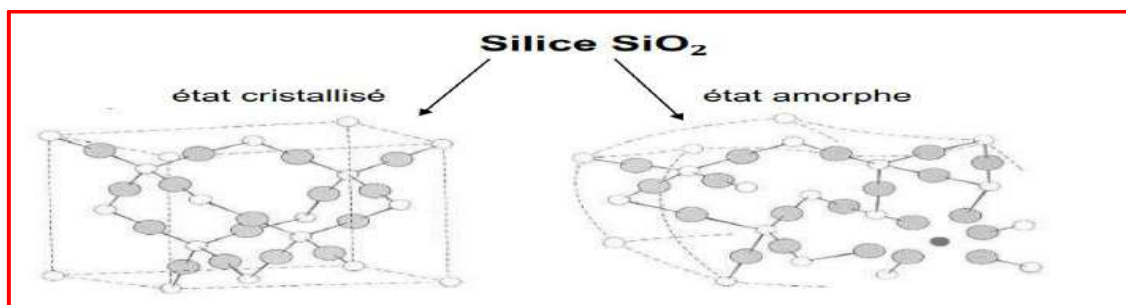
#### I.1.2 Définition de la cristallographie

La cristallographie est une science purement descriptive c'était une branche de la minéralogie. Des recherches ont prouvé que l'état cristallin n'était pas le résultat d'un seul minéral, mais d'un état commun de la matière [3]. La cristallographie a connu un grand succès grâce au développement de la méthode d'analyse de diffraction des rayons X inventée par Max Von Laue et développée par William et Lawrence Bragg, cette méthode détermine la structure atomique tridimensionnelle d'un cristal en analysant les schémas de diffraction [1].

#### I.1.3 Systèmes cristallins

Toute matière ; qu'elle que soit gazeuse, liquide ou solide est composée d'atomes, d'ions ou de molécules. Ce dernier peut être divisé en deux catégories. Ainsi, lorsqu'un solide présente une certaine régularité, c'est-à-dire s'il y a une sorte de répétition de blocs de base sur une grande distance avant la distance interatomique, il est appelé solide cristallin, contrairement à un solide amorphe. [4]

- a. **Solide amorphe** : C'est un isotope qui est caractérisé par des propriétés physiques et chimiques identiques dans toutes les directions, La forme géométrique du solide amorphe est indéterminée. Les espèces ont une distribution désordonnée..[4]
- b. **Solide cristallin** : L'état de plus basse énergie est connu sous le nom de phase cristalline ordonnée, qui se caractérise par des faces planes, est symétrique et est bien organisé On dit qu'il est anisotrope lorsque ses propriétés physiques et chimiques varient en fonction de la direction. [4]



**Figure I.1** : la silice dans l'état amorphe et l'état cristallin [4]

#### I.1.4 Notions préliminaires de cristallographie

##### a. Cristal

Un constitué d'atomes, d'ions ou de molécules qui s'appelle un motif qui se répète périodiquement en trois dimensions d'un réseau tridimensionnel, ont souvent des formes polyédriques caractéristiques, les cristaux sont souvent trop petits pour être vus sans un microscope de haute puissance, La caractéristique importante d'un cristal est la périodicité ou la régularité de la disposition de ces motifs, mais réellement. Il n'est pas complètement périodique car il a des défauts tels que des lacunes ou des dislocations [5]

##### b. Réseau

- **Réseau direct** : Est une représentation périodique tridimensionnelle des points (appelés nœuds), A chaque nœud de ce réseau a un "motif", qui est généralement (ion, atome, molécule ou groupes d'entre eux). Les points du réseau (nœuds) se déduisent les uns des autres par une translation des vecteurs de base  $\vec{a}$ ,  $\vec{b}$  et  $\vec{c}$ . Ces vecteurs ne sont pas exclusifs à un réseau, et le vecteur de translation est déterminé par la relation[6] :

$$\vec{T} = u \vec{a} + v \vec{b} + w \vec{c} \quad [6]$$

- **Réseau réciproque**

un réseau réciproque ( $R^*$ )est une association a un réseau direct ( $R$ ) ,car tout vecteur

du réseau réciproque  $\vec{G}_{hkl}$  est perpendiculaire au plan réticulaire d'indices de Miller (hkl) du réseau direct ,avec la même périodicité dans les deux réseaux .[7]

Soit  $\vec{a}$  ,  $\vec{b}$  et  $\vec{c}$  les vecteurs fondamentaux de la maille du réseau direct, on définit une maille, de vecteurs  $\vec{a}^*$  ,  $\vec{b}^*$  et  $\vec{c}^*$  du réseau réciproque par :

$$\left\{ \begin{array}{l} \vec{a}^* = 2\pi \frac{\vec{b} \times \vec{c}}{v} ; \\ \vec{b}^* = 2\pi \frac{\vec{c} \times \vec{a}}{v} ; \\ \vec{c}^* = 2\pi \frac{\vec{a} \times \vec{b}}{v} \end{array} \right.$$

V est le volume de la maille élémentaire du réseau direct

Tel que  $v = |\vec{a} \cdot (\vec{b} \times \vec{c})|$

Les vecteurs de base du réseau direct satisfont les relations suivantes

$$\begin{array}{lll} \vec{a}^* \cdot \vec{a} = 2\pi & \vec{b}^* \cdot \vec{a} = 0 & \vec{c}^* \cdot \vec{a} = 0 \\ \vec{a}^* \cdot \vec{b} = 0 & \vec{b}^* \cdot \vec{b} = 2\pi & \vec{c}^* \cdot \vec{b} = 0 \\ \vec{a}^* \cdot \vec{c} = 0 & \vec{b}^* \cdot \vec{c} = 0 & \vec{c}^* \cdot \vec{c} = 2\pi \end{array}$$

le réseau réciproque sont définies par les vecteurs  $\vec{G}_{hkl}$  donnés par la relation :

$$\vec{G}_{hkl} = h\vec{a}^* + k\vec{b}^* + l\vec{c}^*$$

Avec h, k et l des entiers

**c. Indices de Miller**

Les indices de Miller pour une famille de plans réticulaires correspondent aux inverses des longueurs coupées le long des axes par le premier plan de cette famille (qui est le plan dont l'équation est  $(h - u + k - v + l - w = 1)$ ). C'est l'identité des notations d'une famille de plans réticulaires, basée sur les réseaux directs et réciproques, ce qui représente l'avantage fondamental de la notation de Miller. [3,8]

**d. Structure cristalline**

Une structure cristalline est caractérisée par trois vecteurs de base de la symétrie translationnelle et les coordonnées des motifs dans d'un réseau, doivent être occupés par des



atomes, des ions ou des molécules, Parce que les points sont tous les mêmes, les collections d'éléments qui les remplissent doivent également être les même. [4]

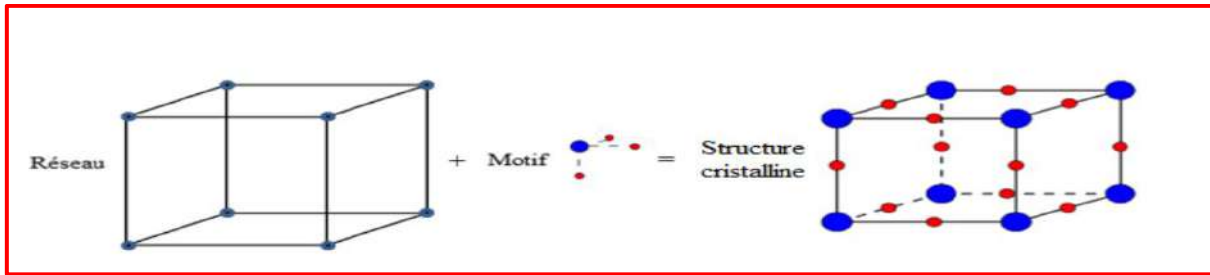


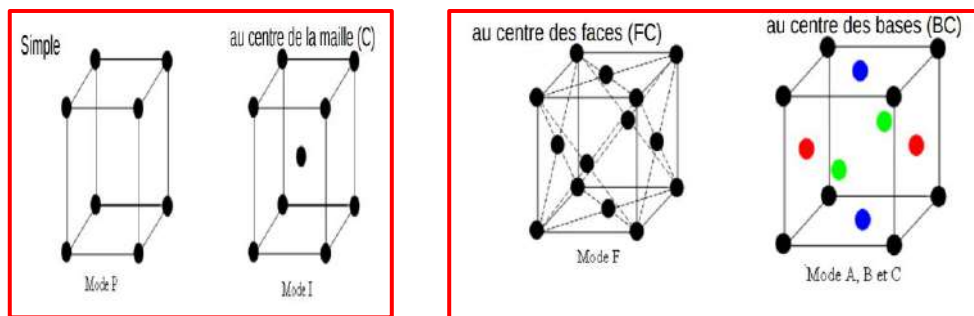
Figure I.2 : représenté la structure cristalline [4]

**e. Maille**

La maille est la plus petite partie du réseau cristallin, dont la position périodique et cohérente permet l'obtention de l'ensemble du cristal, qui est une unité de base parallélépipédique à l'aide de laquelle l'ensemble du cristal peut être généré par les seules translations suivantes:

$$\vec{T} = u \vec{a} + v \vec{b} + w \vec{c}. [9]$$

Elle est définie par une origine « O » et trois vecteurs de base  $\vec{a}$ ,  $\vec{b}$  et  $\vec{c}$  Les longueurs a, b, c sont des arêtes, et les mesures  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  sont des angles entre les vecteurs de base , y a quatre types des maille représenter dans la figure I.3 .[9]



FigureI.3 : les déférents types des mailles cristallines [9]

➤ **Plan réticulaire**

Un plan cristallographique est déterminé par trois points réticulaires qui ne sont pas alignés. Il correspond au plan le plus proche de l'origine qui coupe les axes (a, b, c) respectivement en a/h, b/h et c/l. Les indices h, k, l sont les indices de Miller. Le plan réticulaire est noté (hkl) :ensemble de plans parallèles est équidistants.[10]

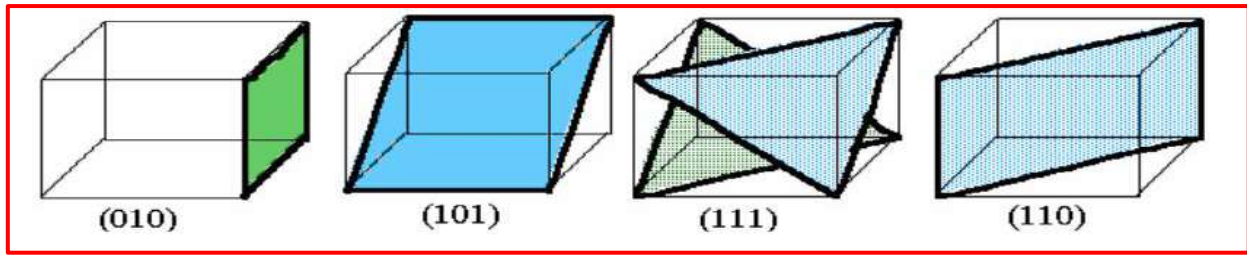


Figure I.4 : les plans principaux (010), (101), (111) et (110) dans la maille primitive [10]

- **Rangée** : Il définit toute droite qui possède au moins deux nœuds à l'infini, notés  $[u,v,w]$  tels que  $u, v, w$  sont les coordonnées du nœud dans un repère  $\vec{a}, \vec{b}$  et  $\vec{c}$ . Elles sont entières et mutuellement premières. Pour chaque rangée  $[u,v,w]$ , il y a une infinité de droites // et équidistantes à cette  $[11]$

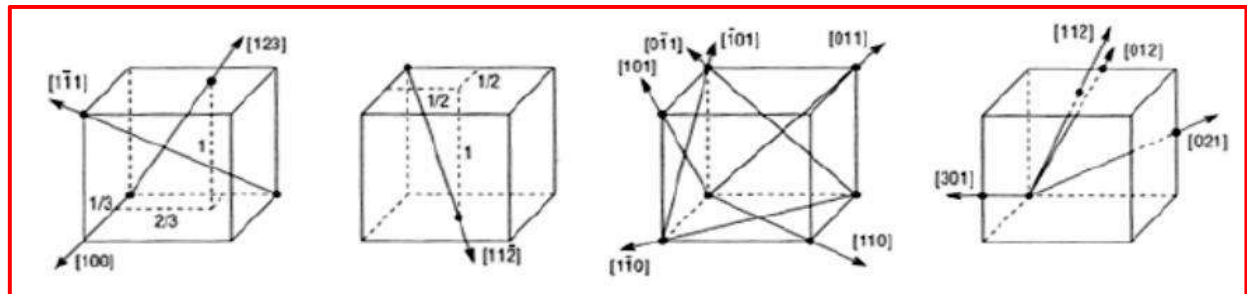


Figure I.5 : différentes rangées dans la maille primitive [11]

- **Calculs sur les mailles**

**1. Multiplicité :**

La multiplicité d'une maille représente le nombre de motif qui contient cette maille. et égale  $N = 1/8$  de volume de la maille pour les sommet et  $N = 1/4$  de volume de la maille pour les arrêtes situés au milieu d'une face  $N = 1/2$  de volume de maille et compte pour la totalité de son volume au centre de la maille [12].

**2. Compacité C (densité de remplissage) :**

Il représente un nombre adimensionnel qui mesure le taux d'occupation de l'espace par des motifs et qui est toujours compris entre 0 et 1. La compacité C, dans le modèle de la sphère régulière, est le rapport entre le volume d'une maille et le volume des atomes (ou des ions).

$$C = \frac{V_{occ}}{V_{maille}}$$

Avec  $V_{occ}$  : volume occupé par les motifs  $V_{occ} = N.v$

Tel que  $N$  : nombre de motif,  $V$  : volume du motif et  $V_{maille}$  : volume de la maille

Dans le cas où les nœuds sont occupés par des atomes (ions) assimilables à des sphères dures de rayon  $r$  [13]

$$C = \frac{N \cdot \frac{4}{3} \pi r^3}{V_{maille}}$$

### 3. Masse volumique du cristal :

la densité  $\rho$  d'un cristal est exprimée par:[4]

$$\rho = \left(\frac{m}{v}\right)_{maille} = \frac{N.M}{N_a V_{maille}}$$

- $N$  : nombre de motif par maille
- $N_a$  : Constante d'Avogadro
- $m$  : masse du motif
- $M$  : masse molaire du motif

### I.1.5 Les 7 systèmes cristallins

Extraits de sept types fondamentaux de symétrie d'orientation et suivant les valeurs des paramètres  $a$ ,  $b$ ,  $c$  et des angles  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  de la maille [14]

Ci-dessous les sept systèmes cristallins sont classés du moins au plus symétrique.

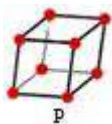
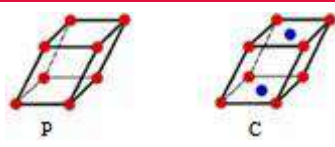
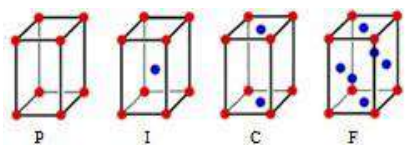
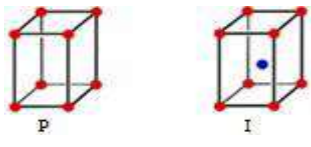

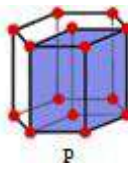
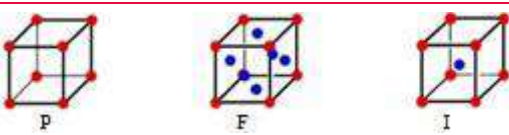
**Tableau I.1** : les paramètres de sept systèmes cristallins. [4]

Triclinique	$a \neq b \neq c$	et	$\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$
Monoclinique	$a \neq b \neq c$	et	$\alpha = \gamma = 90^\circ, \beta \neq 90$
Orthorhombique	$a \neq b \neq c$	et	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Trigonal	$a = b \neq c$	et	$\alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$
Tetragonal	$a = b \neq c$	et	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Hexagonal	$a = b \neq c$	et	$\alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$
Cubique	$a = b = c$	et	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$

I.1.6 Les 14 réseaux de BRAVAIS

Si on combine les différents 7 systèmes cristallins avec les 4 modes des mailles On obtient ce que l'on appelle 14 réseaux de Bravais[15].

Tableau I.2 : classification des 14 réseaux de bravais. [15]

Famille de cristal	Système de cristal	Les paramètres	Les réseaux de Bravais
Triclinique (anorthique)	Triclinique	$a \neq b \neq c$ $\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$	
Monoclinique	Monoclinique	$a \neq b \neq c$ $\alpha = \gamma = 90^\circ,$ $\beta \neq 90$	
Orthorhombique	Orthorhombique	$a \neq b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	
Tetragonal	Tetragonal	$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	
Hexagonal	Trigonal (rhomboédrique)	$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = 90^\circ,$ $\gamma = 120^\circ$	
	Hexagonal	$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = 90^\circ,$ $\gamma = 120^\circ$	
Cubique	Cubique	$a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	

### I.1.7 La symétrie dans les cristaux

**a. Les éléments de symétries :** Lorsque nous pensons à la symétrie à l'intérieur d'une seule cellule, la situation est différente parce que le schéma de répétition périodique de l'organisation atomique ouvre de nouvelles possibilités pour les éléments de symétrie. Il y a maintenant une liste d'éléments symétriques qui peut être connectés à l'arrangement atomique dans une seule cellule. [16]

**Tableau I.3:** Symboles des éléments de symétries. [17]

Elements de symétrie	Symbole	OPSY
Aucun élément particulier	1	Identité
Plan de symétrie ou miroir	m	Réflexion par rapport à un plan
Centre de symétrie ou centre d'inversion	i	Inversion par rapport à un point
Axe de rotation ou axe direct	$C_n$	Rotation de $2\pi/n$ autour de l'axe $C_n$
Axe d'inversion	$C\bar{n}$	Rotation de $2\pi/n$ autour de l'axe suivie d'une inversion par rapport à un centre situé sur cet axe
Axe de réflexion	$S_n$	Rotation de $2\pi/n$ autour d'un axe, suivie d'une réflexion par rapport à un plan perpendiculaire à cet axe

#### b. Les opérations de symétrie

Le principe fondamental de la cristallographie géométrique est que pendant certains "mouvements" de l'espace, le réseau cristallin maintient son invariance, ou transformation en lui-même et sans distorsions. Ces mouvements sont appelés opérations de récupération ou de symétrie. Si l'on se limite à des symétries d'orientation, les mouvements qui portent le réseau en accord avec lui-même se comportent d'une certaine manière.[3] Parmi les opérations de symétrie d'orientation qui peuvent restituer une figure symétrique finie, nous distinguons : la rotation, la réflexion, l'inversion, la roto-inversion et la roto-réflexion. et les opérations de symétries de figure infinie on distingue : Les axes hélicoïdaux, la translation et Les plans de glissement[10]



## Le groupe ponctuel

Il existe 2, 10 et 32 groupes ponctuels cristallographiques dans les espaces à 1, 2 et 3 dimensions, chaque groupe est noté par un symbole, le symbole de Hermann-Mauguin, qui permet de retrouver l'ensemble des opérations de symétrie constituant le groupe [18]

Il est commode de diviser les groupes ponctuels à trois dimensions en deux catégories :

- Catégorie des groupes n'ayant au plus qu'un seul axe d'ordre supérieur à 2,
- Catégorie des groupes qui ont plusieurs axes d'ordre supérieur à 2. Le nombre des groupes ponctuels cristallographiques à trois dimensions est égal à 32 groupes ponctuels (32 classes cristallines) [6]

**Tableau I.4** : les 32 classes cristallines de symétrie dans le groupe ponctuel. [6]

Système	Groupes ponctuels (classes cristallines)
Triclinique	1, $\bar{1}$
Monoclinique	2, m, 2/m
Orthorhombique	222, 2mm, mmm
Trigonal (Rhomboédrique)	3, $\bar{3}$ , 32, 3m, $\bar{3}m$
Tétragonal (Quadratique)	4, $\bar{4}$ , 4/m, 4mm, 422, $\bar{4}2m$ , 4/mmm
Hexagonal	6, $\bar{6}$ , 6/m, 6mm, 622, $2\bar{6}m$ , 6/mmm
Cubique	23, m $\bar{3}$ , 432, $\bar{4}3m$ , m $\bar{3}m$

### c. Groupes d'espace

Un groupe d'espace est une combinaison d'un sous-groupe de traduction ("réseau") et d'opérations symétriques, dont les éléments sont liés à un groupe de points :

$$\text{Groupes ponctuels} + \text{translation} = \text{Groupes d'espace}$$

Les différents groupes d'espace à 3 dimensions sont mentionnés dans les Tables Cristallographiques Internationales et sont identifiés par les symboles d'Hermann-Mauguin, qui ont l'avantage de représenter les opérations de symétrie nécessaires à ces groupes sous une forme très condensée. Le caractère associé à la lettre du mode de réseau indique si le groupe est à 1, 2 ou 3 dimensions. [6]

## I.2. Chimie des solides

Il y a quatre type des solides sont :

### I.2.1 Solides covalents

Dans un cristal covalent tous les atomes de cristal liés entre eux avec des liaisons covalentes très forte et leur point de fusion élevés, ou bien leur structure est covalente parmi ces cristaux : les diamants et le soufre de zinc [19]

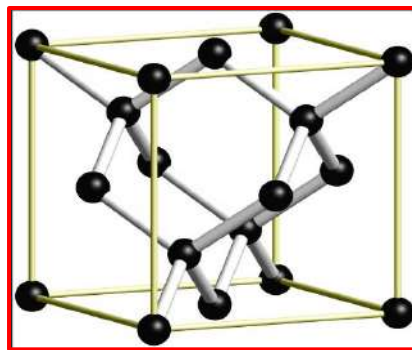


Figure I.6 : La structure diamant [19]

### I.2.2 Solides métalliques

Les atomes des cristaux métalliques individuels reposent sur des sites de réseau. Cela permet aux électrons externes de ces atomes de circuler librement dans le réseau. Les cristaux métalliques présentent généralement une densité et des points de fusion élevés.[20]

### I.2.3 Solides moléculaires

Les molécules présentes dans les structures de ces cristaux peuvent être reconnaissables, Les interactions non covalentes telles que les forces de van der Waals ou la liaison hydrogène maintiennent un cristal moléculaire. Les cristaux moléculaires ont généralement des points de fusion bas et sont mous. par exemple  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}$  et  $\text{H}_2\text{O}$  dans l'état solide [21]

### I.2.4 Solides ioniques

Les atomes d'un cristal ionique sont liés les uns aux autres par des liaisons ioniques, Les cristaux ioniques ont des points de fusion élevés et sont durs. Ce type de cristal est très important C'est ce que nous allons chercher dans notre projet[22]

### a. Types des cristaux ioniques

Il y a plusieurs types des structures dans ce type des cristaux [22]

#### ❖ Structure type – AX comme

- Le sel de roche (NaCl)
- Structure blende (ZnS)
- L'arsenic du nickel (NiAs)
- WURTZITE (ZnS)
- Chlorure de césium (CsCl)

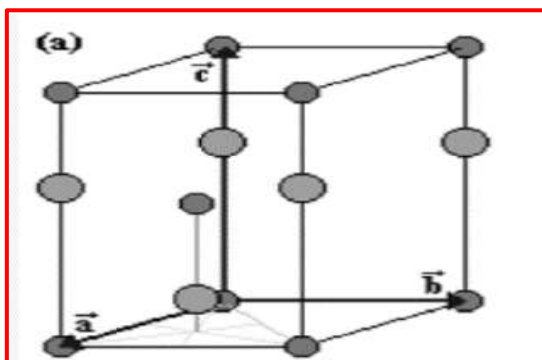


Figure I.7 : la structure ZnS wurtzite [22]

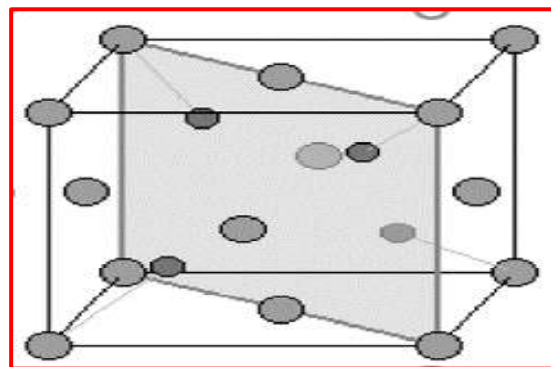


Figure I.8 : la structure ZnS blende [22]

#### ❖ Structure type – AX<sub>2</sub> : exemple

- Le fluorine (CaF<sub>2</sub>)
- Rutile (TiO<sub>2</sub>)

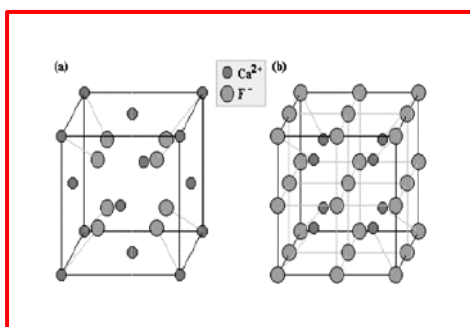


Figure I.9 : la structure de CaF<sub>2</sub> [22].

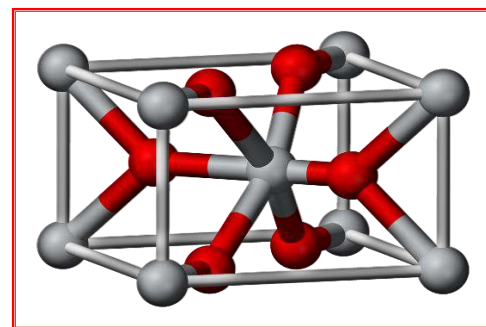


Figure I.10 la structure TiO<sub>2</sub>. [19]

#### ❖ Structure type – AX<sub>3</sub> : exemple ReO<sub>3</sub>

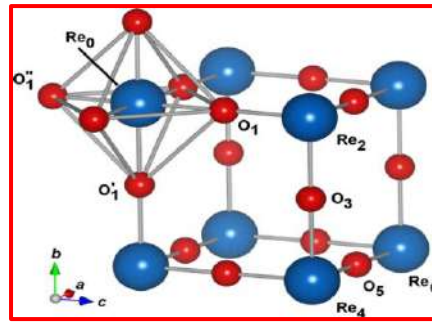


Figure I.11 : la structure  $\text{ReO}_3$  de type  $\text{AX}_3$  [19]

Et des autres cas comme l'anti fluorine, la PEROVSKITE, la SPINELLE ....

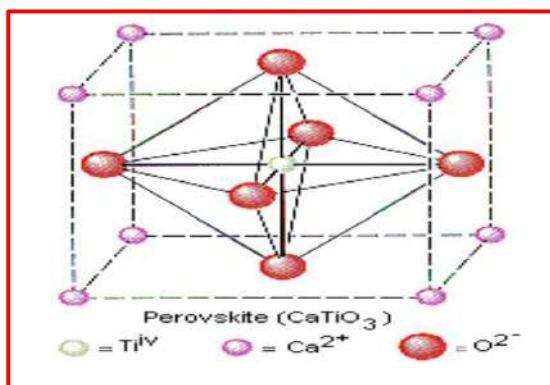


Figure I.12: la structure pérovskite [19]

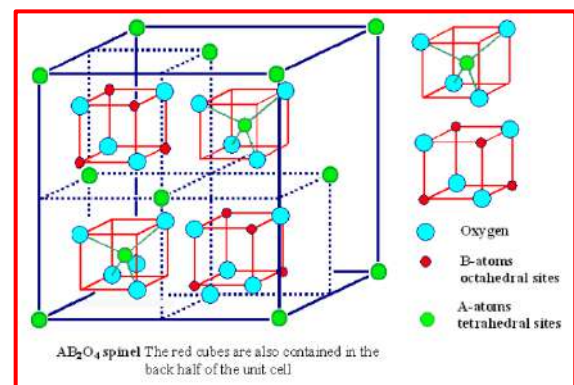


Figure I.13: la structure spinelle [19]

### I.3. Les matériaux bidimensionnels

Le développement technologique de la science et l'industrie moderne rendent à la discussion de la technologie à travers la compréhension des systèmes des matériaux, alors que les propriétés des matériaux qui sont basées principalement sur leur composition. [23]

Cependant, ce n'est pas seulement la composition du matériau qui détermine son comportement, mais aussi sa taille et ses dimensions. Cela est essentiellement vrai lorsque les dimensions d'un matériau particulier sont réduites à l'échelle du nanomètre, c'est-à-dire lorsque sa taille peut être exprimée en nanomètres. [24]

À l'ère des nanotechnologies, les matériaux peuvent désormais être facilement fabriqués à l'échelle nanométrique. Un matériau est analysé si au moins une dimension est de l'ordre du nanomètre. Les matériaux synthétisés à l'échelle nanométrique peuvent être classés selon leurs dimensions. [25]

Toute contrainte sur l'une des dimensions crée une feuille de matériau 2D. Contraindre la taille à 2 dimensions donne un matériau 1D, tandis que contraindre toutes les dimensions à l'échelle nanométrique donne un matériau 0D.[26]

Les structures nanométriques constituées de matériaux unidimensionnels, bidimensionnels, et à zéro dimension ont des propriétés complètement différentes. On peut donc affirmer avec autorité que, outre la structure atomique du matériau, ses propriétés matérielles sont également affectées par ses dimensions. [26]

### I.3.1. Evolution des matériaux bidimensionnels

Il y a des années ; avant de découvrir les matériaux bidimensionnels, les scientifiques pensaient que ces derniers ne pouvaient pas exister dans la nature, à cause de leur instabilité environnementale. Mais maintenant, il existe d'environ 700 matériaux 2D théoriquement stables. Alors qu'il y a certains d'entre eux n'aient pas encore été synthétisés [24]

Les premières analyses des structures électroniques et atomiques du germane et du silicène ont été faites en 1994, dix ans avant la découverte du graphène. En 1962, Boehm a inventé le suffixe "ene" pour décrire les feuilles de carbone monocouche, La découverte du graphène a poussé les chercheurs à étudier et à synthétiser des matériaux 2D sans carbone. Depuis lors, d'autres matériaux 2D ont été confirmés. [24]

La supraconductivité des oxydes de cuivre à haute température critique a été découverte en 1986 dans le composé  $(\text{La}, \text{Ba})_2\text{CuO}_4$ . Malgré 25 ans depuis sa découverte, le mécanisme de la supraconductivité des matériaux à base d'oxydes de cuivre reste inconnu. Cependant, leur structure bidimensionnelle et leur présence de fortes corrélations électroniques indiquent une supraconductivité non conventionnelle.[27]

### I.3.2. Propriétés des matériaux 2D :

Le domaine des matériaux 2D est devenu un domaine de grand intérêt tant du point de vue de la science fondamentale que de la technologie, et nous pouvons sans aucun doute nous attendre à ce que ce domaine conduise à de nombreuses découvertes nouvelles et passionnantes dans les années à venir. Les matériaux 2D peuvent être considérés comme faisant partie d'une classe émergente de matériaux adaptés aux applications d'ingénierie. La structure en feuille des matériaux 2D permet un ré-



glage flexible de leurs propriétés grâce à des traitements de surface tels que la fonctionnalisation chimique. [28]

De plus, le processus d'obtention de matériaux 2D sous forme de nano-flacons dispersés est assez simple[29]



**Figure I.14.** Tendence croissante du total des publications de matériel 2D. [29]

Les propriétés les plus sensibles aux détails structuraux sont les propriétés de transport de charge, c'est-à-dire les propriétés électriques, magnétiques, optiques et dans une moindre mesure, thermiques.[30]

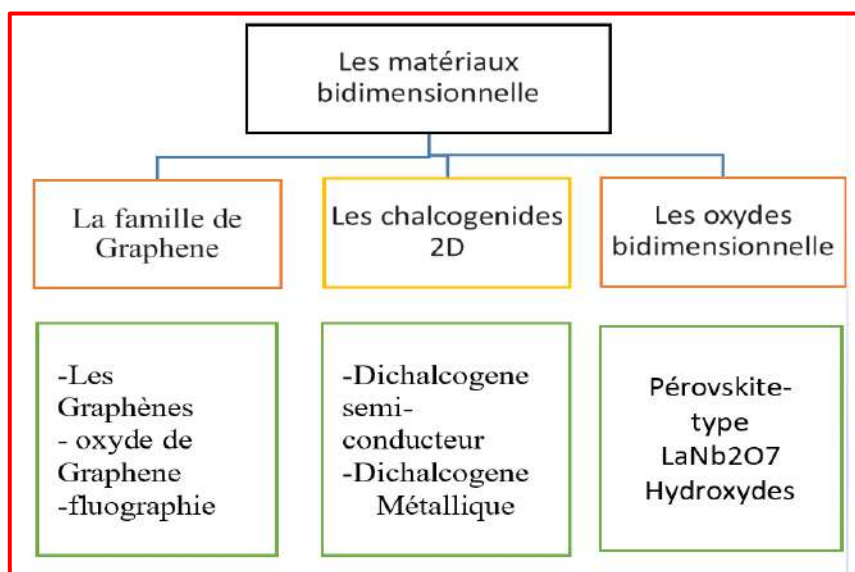
- Pour les hétérostructures et les superstructures, le maître mot est le confinement dimensionnel du potentiel en énergie électronique et son effet sur les propriétés.
- Discrétisation des bandes d'énergie
- Au niveau atomique, la réduction de la dimensionnalité selon d'anciens modèles théoriques peut conduire à des propriétés inattendues. Les orbitales atomiques et les densités d'électrons autour des atomes (liaisons) sont affectées de différentes manières.
- Les matériaux 2D se caractérisent par une résistance élevée, un poids extrêmement léger, une excellente mobilité des porteurs, un grand module élastique, une absorption élevée de la lumière et des UV et une supraconductivité.

### I.3.3. Familles des matériaux 2D

Tous les matériaux 2D ont une structure fondamentalement similaire, c'est-à-dire des couches d'atomes empilés les uns sur les autres, maintenus par diverses forces. Toutefois, ces matériaux peuvent être classés en 3 familles principales :[31,32]

- Famille du Graphene

- Chalcogènes 2D
- Oxydes 2D



**Figure I.15** les familles principales des matériaux bidimensionnels [31]

Dans notre étude nous nous sommes intéressées par les oxydes bidimensionnels.

### I.3.4. Les oxydes bidimensionnels :

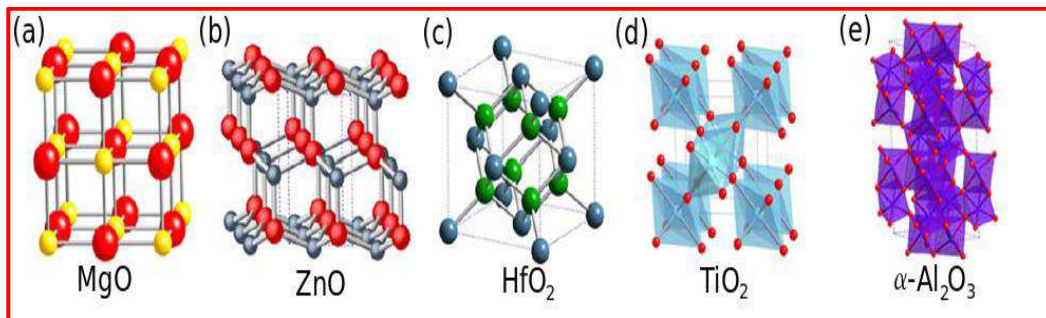
Les agencements sous forme de couches ou de feuilles dans lesquelles des métaux sont combinés avec de l'oxygène sont appelés oxydes 2D. De nombreux oxydes 2D ont été signalés. Par exemple, dans les oxydes métalliques, les métaux peuvent être le titane, le cobalt, le cuivre, le tungstène, etc.). L'oxyde de fer est un nouveau membre de la famille des oxydes 2D récemment ajouté. En raison de la présence d'ions oxygène, ils possèdent des propriétés électroniques remarquables.[24]

#### 1. Généralités sur les structures oxydes

La structure de l'oxyde peut être visualisée sous deux angles différents : Comme un empilement de couches alternées, par exemple, des plans hexagonaux d'oxygène (anions) et d'atomes métalliques (cations). Ou comme une combinaison de blocs polyédriques de coordination métal-oxygène connectés et imbriqués par des sommets polyédriques, des arêtes et des faces communes. Les surfaces en métal noble du groupe VIII ou du groupe Ib sont généralement choisies lorsque la surface métallique est principalement destinée à fournir un support solide pour la couche d'oxyde 2D[33].

- **Structures d'oxydes binaires :** Quelques exemples de structure d'oxydes binaires  $MO$ ,  $MO_2$ ,  $M_2O_3$  où  $M$ =métal, sont présentés à la Figure III.3. Les plus courants

sont (a) le sel gemme, (b) la wurzite, (c) la fluorine, (d) le rutile et (e) le corindon (un exemple pour chaque structure est également présenté). Un large éventail de structures et de propriétés sont intrinsèques à ces matériaux .[34]



**Figure I.16.** Structures cristallines d'oxydes binaires courants : (a) rocksalt, (b) wurzite, (c) fluorite, (d) rutile, et (e) corindum .[29]

Des systèmes 2D de divers oxydes binaires sont actuellement à l'étude pour diverses applications possibles. Les plus populaires sont en microélectronique et en catalyse [35].

➤ **Complexité croissante : structures d'oxyde ternaire :**

Les oxydes ternaires présentent des structures complexes et offrent des propriétés intéressantes très recherchées pour des applications technologiques. Par exemple, la piézoélectricité ( $\text{FeTiO}_3$  à structure ilménite), les isolants à large bande interdite et la supraconductivité ( $\text{MgAl}_2\text{O}_3$  à structure spinelle) [6]. La figure III.4 montre les structures cristallines des oxydes ternaires courants, y compris (a) l'ilmentite, (b) le spinelle, (c) les structures de pérovskite et des dérivés tels que (d) la série Ruddelnsden-Popper et (e) les pérovskites en couches. L'aspect le plus intéressant des oxydes mixtes est que leurs propriétés physiques peuvent être modifiées ou ajustées. [6].

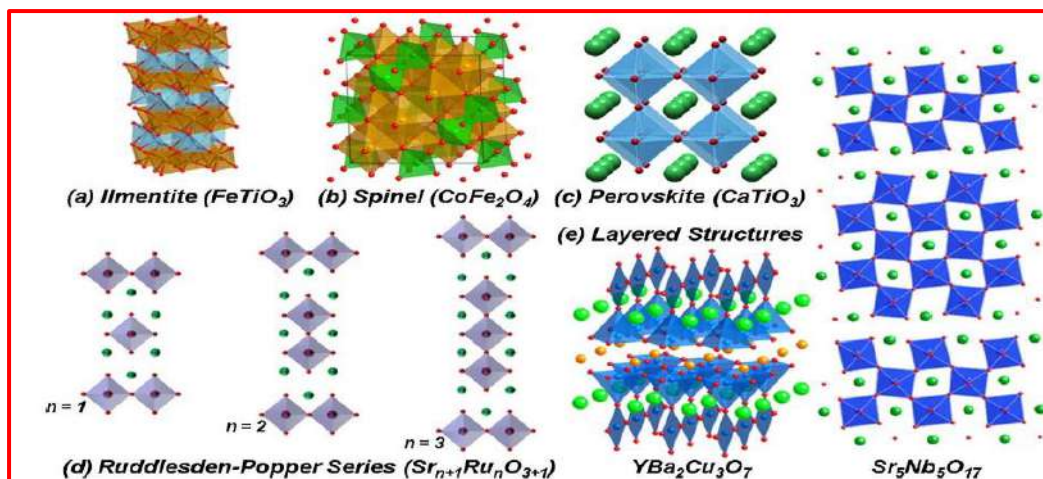


Figure I.17. Structures cristallines courantes de quelques oxydes ternaires. [6].

## 2. Application des oxydes 2D

- Les applications de ces matériaux incluent l'utilisation dans les appareils électroniques.[36]
- Les procédures synthétiques incluent des méthodes d'auto-assemblage.[37]
- Des réactions d'adsorption et de couche Ionique,[38]
- Des lasers[39]
- ou des méthodes de sels fondus,[40]

sont également utilisées pour synthétiser des matériaux. En raison de leurs excellentes propriétés électroniques, ces matériaux sont principalement utilisés dans les appareils électroniques tels que les batteries, les transistors et les supra-condensateurs. [41–43]

Des applications catalytiques et photo catalytiques d'oxydes 2D ont également été rapportées, [44,45]

car leur mobilité électronique élevée contribue également à leur activité catalytique ils ont été utilisés pour détecter le dioxyde d'azote, l'acétone, l'éthanol, le formaldéhyde, etc. [23]

Des matériaux tels que le dioxyde de manganèse, l'oxyde de zinc et l'oxyde de cuivre sont couramment utilisés pour les applications de bio détection. Ils ont été utilisés pour la bio détection d'analyses tels que le glucose, le peroxyde d'hydrogène, l'ADN et diverses protéines. [46]





## *Références bibliographiques*

- [1] Un siècle de cristallographie : de la maille au cristal (1/2), CultureSciences-Chimie. (n.d.). <https://culturesciences.chimie.ens.fr/thematiques/chimie-des-materiaux/solides-cristallins/un-siecle-de-cristallographie-de-la-maille-0> (accessed June 5, 2023).
- [2] D. Gratias, Fragment d'une coupe 2D d'un réseau primitif dans un espace euclidien de dimension 24. Le pavage s'étend à l'infini dans le plan et la rosace s'y reproduit régulièrement. Il est tout aussi ordonné qu'un pavage périodique et donne une diffraction ponctuée de symétrie  $C_{24}$  ; rien ne le différencie d'un cristal., (n.d.).
- [3] J.-J. Rousseau, A. Gibaud, Cristallographie géométrique et radiocristallographie: cours et exercices corrigés, 3e éd, Dunod, Paris, 2007.
- [4] W. Borchardt-Ott, Crystallography: An Introduction, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2012. <https://doi.org/10.1007/978-3-642-16452-1>.
- [5] B. Wiley, Y. Sun, B. Mayers, Y. Xia, Shape-controlled synthesis of metal nanostructures: the case of silver, Chemistry—A European Journal. 11 (2005) 454–463.
- [6] C. Marcos, Crystallography: Introduction to the Study of Minerals, Springer Nature Switzerland, Cham, 2022. <https://doi.org/10.1007/978-3-030-96783-3>.
- [7] M. De Graef, M.E. McHenry, Structure of materials: an introduction to crystallography, diffraction and symmetry, Cambridge University Press, 2012.
- [8] S.K. Chatterjee, S.K. Chatterjee, Crystallography and the world of symmetry, Springer, Berlin Heidelberg, 2008.
- [9] photocopié Cristallographie.pdf, (n.d.).
- [10] C. Giacovazzo, ed., Fundamentals of crystallography, International Union of Crystallography ; Oxford University Press, [Chester, England] : Oxford ; New York, 1992.
- [11] P. Gravereau, LA DIFFRACTION DES RAYONS X PAR LES POUDRES, (2012).
- [12] COURS\_CHIM\_4.pdf, (n.d.). [http://tsiphysique.free.fr/pdf/fdc\\_chimie/COURS\\_CHIM\\_4.pdf](http://tsiphysique.free.fr/pdf/fdc_chimie/COURS_CHIM_4.pdf) (accessed June 9, 2023).
- [13] Introduction à la cristallographie/Empilements compacts — Wikiversité, (n.d.). [https://fr.wikiversity.org/wiki/Introduction\\_%C3%A0\\_la\\_cristallographie/Empilements\\_compacts](https://fr.wikiversity.org/wiki/Introduction_%C3%A0_la_cristallographie/Empilements_compacts) (accessed June 9, 2023).
- [14] Réseaux de Bravais, (n.d.). [https://www.geowiki.fr/index.php?title=R%C3%A9seaux\\_de\\_Bravais](https://www.geowiki.fr/index.php?title=R%C3%A9seaux_de_Bravais) (accessed June 5, 2023).

- [15] N. Gonzalez Szwacki, T. Szwacka, Basic elements of crystallography, Pan Stanford, Singapore, 2010.
- [16] M.M. Woolfson, An introduction to X-ray crystallography, 2nd ed, Cambridge University Press, Cambridge ; New York, NY, USA, 1997.
- [17] H. YAHI, Polycopié de Cours Cristallographie, (2017).
- [18] Techno-Science.net, Groupe ponctuel de symétrie - Mathématiques, Techno-Science.net. (n.d.). <https://www.techno-science.net/glossaire-definition/Groupe-ponctuel-de-symetrie-page-2.html> (accessed June 23, 2023).
- [19] L. Pauling, sommerfeld Festschrift, S. Hirzel, Leipzig. (1928) 11.
- [20] Chap2.pdf, (n.d.). <http://www.fsr.ac.ma/DOC/cours/chimie/jouhari/Chap2.pdf> (accessed June 10, 2023).
- [21] cristallographie\_2a\_mp\_2016.pdf, (n.d.). [https://ressources.unisciel.fr/sillages/chimie/structure\\_de\\_la\\_matiere\\_2a\\_mp\\_al/res/cristallographie\\_2a\\_mp\\_2016.pdf](https://ressources.unisciel.fr/sillages/chimie/structure_de_la_matiere_2a_mp_al/res/cristallographie_2a_mp_2016.pdf) (accessed June 10, 2023).
- [22] M.Z. Bani-Fwaz, Introduction To: Solid State Chemistry Chem. 325 Dr. Mutasem Z. Bani-Fwaz, (n.d.).
- [23] A.P. Dral, J.E. ten Elshof, 2D metal oxide nanoflakes for sensing applications: Review and perspective, Sensors and Actuators B: Chemical. 272 (2018) 369–392.
- [24] S. Singh, K. Verma, C. Prakash, Advanced Applications of 2D Nanostructures: Emerging Research and Opportunities, Springer, 2021.
- [25] A. Gupta, T. Sakthivel, S. Seal, Recent development in 2D materials beyond graphene, Progress in Materials Science. 73 (2015) 44–126.
- [26] G.A. Ozin, A.C. Arsenault, L. Cademartiri, Chemical patterning and lithography, in: Nanochemistry: A Chemical Approach to Nanomaterials, Royal Society of Chemistry Cambridge, 2008.
- [27] P. Bourges, Y. Sidis, Oxydes de cuivre supraconducteurs: un record et toujours un mystère, Reflets de La Physique. (2012) 4–9.
- [28] Y. Xu, Z. Liu, X. Zhang, Y. Wang, J. Tian, Y. Huang, Y. Ma, X. Zhang, Y. Chen, A graphene hybrid material covalently functionalized with porphyrin: synthesis and optical limiting property, Advanced Materials. 21 (2009) 1275–1279.
- [29] Y. Hernandez, V. Nicolosi, M. Lotya, F. Blighe, Z. Sun, S. De, I. McGovern, B. Holland, M. Byrne, Gun, ko, (n.d.).

- [30] W. Choi, N. Choudhary, G.H. Han, J. Park, D. Akinwande, Y.H. Lee, Recent development of two-dimensional transition metal dichalcogenides and their applications, *Materials Today*. 20 (2017) 116–130.
- [31] Y. Huang, C. Peng, R. Chen, Y. Huang, C. Ho, Transport properties in semiconducting NbS<sub>2</sub> nanoflakes, *Applied Physics Letters*. 105 (2014) 093106.
- [32] A.K. Geim, I.V. Grigorieva, Van der Waals heterostructures, *Nature*. 499 (2013) 419–425.
- [33] F.P. Netzer, S. Surnev, Structure concepts in two-dimensional oxide materials, *Oxide Materials at the Two-Dimensional Limit*. (2016) 1–38.
- [34] L. Martin, Y.-H. Chu, R. Ramesh, Advances in the growth and characterization of magnetic, ferroelectric, and multiferroic oxide thin films, *Materials Science and Engineering: R: Reports*. 68 (2010) 89–133.
- [35] G. Pacchioni, Two-dimensional oxides: Multifunctional materials for advanced technologies, *Chemistry—A European Journal*. 18 (2012) 10144–10158.
- [36] J. Azadmanjiri, V.K. Srivastava, P. Kumar, J. Wang, A. Yu, Graphene-supported 2D transition metal oxide heterostructures, *Journal of Materials Chemistry A*. 6 (2018) 13509–13537.
- [37] M. Osada, T. Sasaki, 2D oxide nanosheets: Controlled assembly and applications, *ECS Transactions*. 50 (2013) 111.
- [38] L. Gao, Y. Li, M. Xiao, S. Wang, G. Fu, L. Wang, Synthesizing new types of ultrathin 2D metal oxide nanosheets via half-successive ion layer adsorption and reaction, *2D Materials*. 4 (2017) 025031.
- [39] S. Mulenko, N. Stefan, F. Miroiu, I. Mihailescu, N. Gorbachuk, V. Nikirin, Laser synthesis of 2D heterostructures of transitional metal oxides for photo sensors with high sensitivity, *Journal of Laser Applications*. 28 (2016) 042006.
- [40] Z. Hu, X. Xiao, H. Jin, T. Li, M. Chen, Z. Liang, Z. Guo, J. Li, J. Wan, L. Huang, Rapid mass production of two-dimensional metal oxides and hydroxides via the molten salts method, *Nature Communications*. 8 (2017) 15630.
- [41] T. Yang, T.T. Song, M. Callsen, J. Zhou, J.W. Chai, Y.P. Feng, S.J. Wang, M. Yang, Atomically thin 2D transition metal oxides: Structural reconstruction, interaction with substrates, and potential applications, *Advanced Materials Interfaces*. 6 (2019) 1801160.
- [42] L. Peng, P. Xiong, L. Ma, Y. Yuan, Y. Zhu, D. Chen, X. Luo, J. Lu, K. Amine, G. Yu, Holey two-dimensional transition metal oxide nanosheets for efficient energy storage, *Nature Communications*. 8 (2017) 15139.

- [43] Z. Yin, M. Tordjman, Y. Lee, A. Vardi, R. Kalish, J.A. Del Alamo, Enhanced transport in transistor by tuning transition-metal oxide electronic states interfaced with diamond, *Science Advances*. 4 (2018) eaau0480.
- [44] F. Haque, T. Daeneke, K. Kalantar-Zadeh, J.Z. Ou, Two-dimensional transition metal oxide and chalcogenide-based photocatalysts, *Nano-Micro Letters*. 10 (2018) 1–27.
- [45] T.A. Loh, Y. Hu, K. Pham, Z. Tan, D.H. Chua, Multifunctional metal oxides and 2D materials utilizing carbon nanotubes as a base template for clean energy and other applications, in: *IEEE*, 2016: pp. 899–900.
- [46] K. Shavanova, Y. Bakakina, I. Burkova, I. Shtepliuk, R. Viter, A. Ubelis, V. Beni, N. Starodub, R. Yakimova, V. Khranovsky, Application of 2D non-graphene materials and 2D oxide nanostructures for biosensing technology, *Sensors*. 16 (2016) 223.



*Partie pratique*





---

# *Matériel et méthodes*

---





---

## CHAPITRE II : MATERIEL ET METHODES

### II.1 Introduction

L'étude expérimentale de ce travail a été effectuée dans le laboratoire de Procédés Pour Matériaux, Énergie, Eau Et Environnement (LPM3E) de l'université d'Akli Mohand Oulhadj BOUIRA.

Dans ce chapitre nous avons décrit les méthodes d'élaboration, les techniques de caractérisation, les logiciels pour identifier les phases, ainsi que la procédure expérimentale utilisée.

### II.2 Méthodes d'élaborations

La variété des matériaux inorganiques et le fait qu'ils comprennent des éléments de chimie très variables, tirés de tous les coins du tableau périodique, impliquent qu'il y aura toujours besoin d'un nombre énorme de façons de fabriquer des matériaux, il existe plusieurs méthodes de synthèse des matériaux inorganiques dont on cite: la réaction à l'état solide, la mécano synthèse, la synthèse par combustion, la méthode sol-gel, la synthèse par Co précipitation, la méthode hydrothermale, etc. ...[1]

Les méthodes les plus courantes pour synthétiser les oxydes sont :

#### a. Synthèse par voie Sol-gel

La méthode sol gel est spécialement adapté pour produire du matériau homogène sous forme de poudre et de film. À simple polymérisation de précurseurs moléculaires en solution, il est possible d'obtenir des matériaux vitreux sans avoir à faire fondre les matières premières à haute température, Il existe plusieurs types de précurseurs organométalliques, mais seuls ceux qui sont solubles et conduisent facilement à l'oxyde désiré peuvent être utilisés. Dans toutes les préparations d'oxydes complexes, l'objectif principal est d'obtenir une solution contenant tous les éléments sous forme de précurseurs.[2]

#### b. Synthèse par Co-précipitation

La synthèse par co-précipitation est une technique qui permet d'obtenir des produits préliminaires par précipitation simultanée de deux cations. La précipitation se produit à froid ou à chaud, à un pH donné, après mélange des deux solutions contenant les cations métalliques. [3]

- Dans ce chapitre, nous présentons l'une des méthodes génériques de production de solides inorganiques que nous avons utilisée dans notre préparation.

### c. Synthèse par voie solide

Il consiste à chauffer deux ou plusieurs substances solides non volatiles qui réagissent pour former le produit souhaité.

La méthode à l'état solide est utilisée pour préparer toute une gamme de matériaux, y compris des oxydes métalliques mixtes, des sulfures, des nitrures, des aluminosilicates, etc.

La voie de réaction à l'état solide est l'une des techniques les plus utilisées pour cristalliser les matériaux, c'est une méthode de traitement bien connue pour générer des phases thermodynamiquement stables à haute température par diffusion à l'état solide. En revanche, des températures élevées, car il nécessite beaucoup d'énergie pour surmonter l'énergie du réseau afin que le cation ou l'anion puisse diffuser dans un endroit différent. [4] La vitesse de la réaction solide-solide est tributaire d'un grand nombre de paramètres classé en deux groupes : facteurs de configuration et paramètres physico-chimiques.

- Les facteurs de configuration : ce sont Les facteurs qui influent la granulite d'un composé comme : son forme, ses dimensions, son état de surface, son état cristallin et ses conditions de broyage.
- Les paramètres physico-chimiques impliquent la préservation de la température, des paramètres de la phase gazeuse et de la propriété des phases solides (pureté). [5]

La réaction peut se dérouler très lentement, mais une augmentation de la température accélère la réaction car elle augmente la vitesse de la réaction de diffusion, tandis que le composé souhaité peut se décomposer à des températures élevées. En général, il faut faire attention de ne pas laisser les solides atteignent le point de fusion, de sorte que les réactions se produisent à l'état solide.[6]

Les étapes de cette méthode sont représentées dans cette figure :

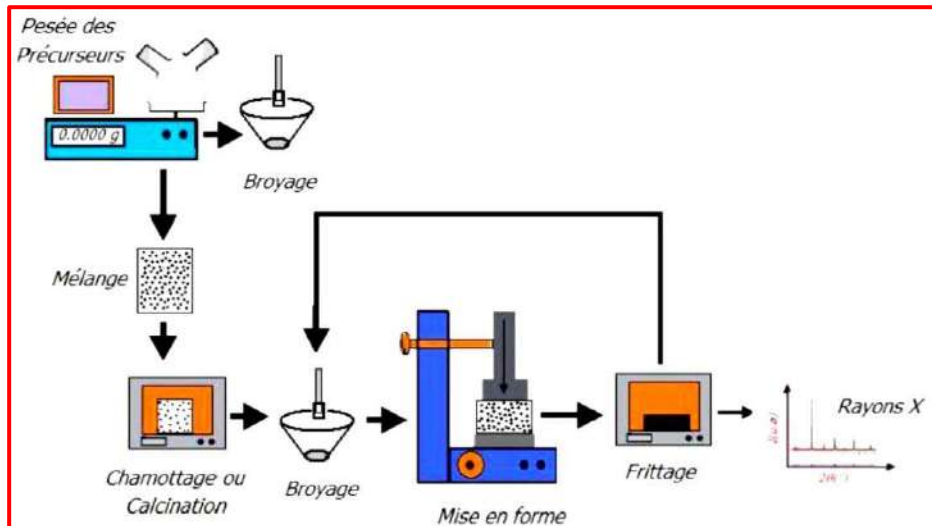


Figure II.1 : Étapes du procédé d’élaboration par voie réaction à l’état solide. [7]

Dans notre travail nous avons adapté cette méthode pour assurer la formation des phases avec une bonne cristallinité de notre produit.

Afin de connaître les propriétés de ces matériaux on explique aussi diverses méthodes de caractérisation des matériaux tel que les rayons X, le MEB et l’EDX pour savoir le principe de ces appareillages.

### II.3 Les techniques d’analyses

#### II.3.1 Diffraction des rayons X

##### a) Nature des rayon X

Les rayons X sont des objets électromagnétiques sans masse avec des caractéristiques similaires aux ondes radio et aux lumières.[8]

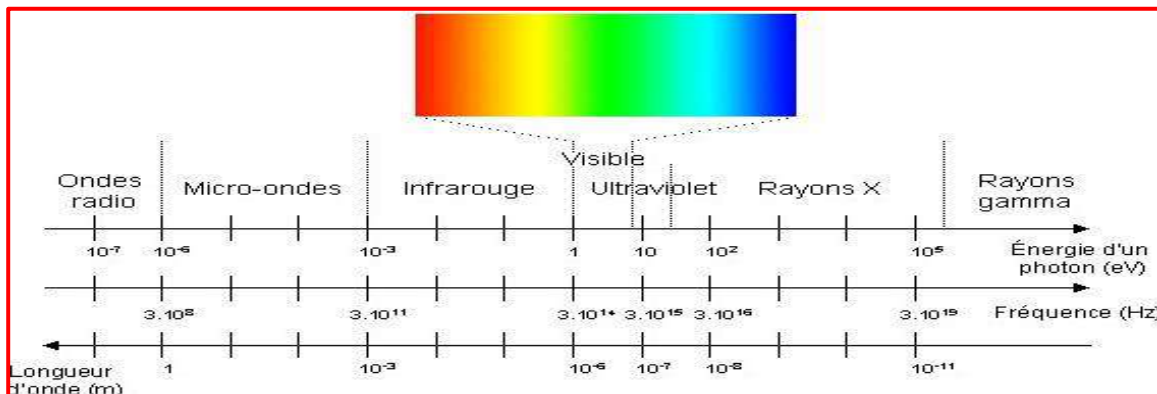


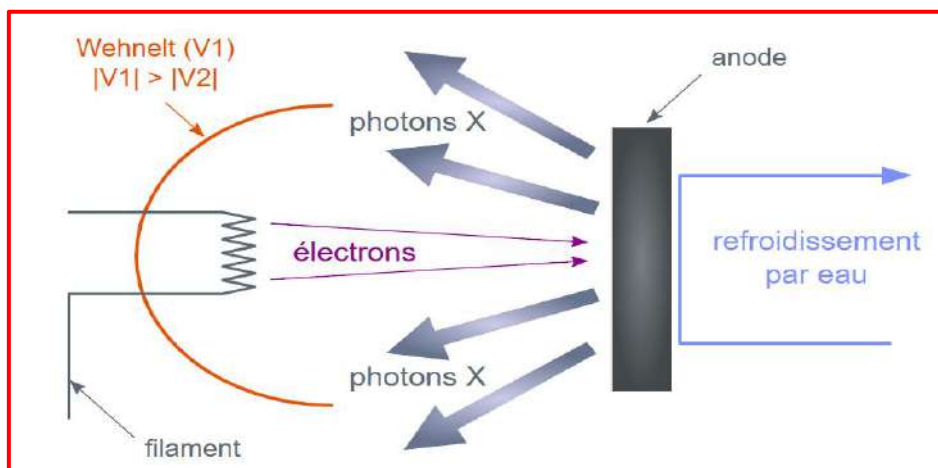
Figure II. 2 : Spectre électromagnétique. [8]

Les rayons X ont des fréquences de 10<sup>16</sup> Hz à 10<sup>20</sup> Hz et de l'ordre de 10<sup>-8</sup> à 10<sup>-12</sup> m, donc l'énergie du photon X est comprise entre 40 et 4x10<sup>5</sup> eV (1 eV correspond à 1,6x10<sup>-19</sup> J, qui est l'énergie d'un photon infrarouge). Ces Énergies de l'ordre de l'énergie de liaison des électrons au sein d'une couche atomique (du keV). Les rayons X se situent au milieu des rayons ultraviolets et gamma . [7]

Les rayons X sont des rayonnements électromagnétiques ayant essentiellement la même propriété : ils diffèrent dans leur interaction avec la matière par un seul paramètre qui les caractérise : la longueur d'onde ou l'énergie E du photon...[9]

### b) Principe des diffractions des rayons x

Les rayons X sont produits par l'interaction d'électrons avec une cible métallique (voir Figure.II.3.). Les électrons sont émis par un filament chauffé par effet Joule (électrons thermiques). Ces électrons sont accélérés par une différence de potentiel et dirigés vers une cible métallique (anode ou anticathode). La production de photons X est due à la décélération rapide des électrons lors de leur impact sur la cible. Remarquons que le rendement de production des rayons X est faible, typiquement de l'ordre de 0,2% ; le reste de l'énergie se dissipe sous forme de chaleur. Il est donc nécessaire d'évacuer cette chaleur (nécessité d'un système de refroidissement) et d'utiliser des matériaux de cible bons conducteurs thermiques et de point de fusion élevé (métaux réfractaires : tungstène, molybdène ou très bons conducteurs : cuivre). [7]



**Figure.II.3** : principe de la production des rayons X. [7]

**F** : Faisceau de rayons X diffractés ;

**F.I** : Faisceau de rayons X incidents ;

(**h k l**) : Famille de plans réticulaires.

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

$$D_{hkl} = n \lambda / 2 \sin \theta \quad (II.1)$$

Où

**D<sub>hkl</sub>** : est la distance inter réticulaire

**θ** : angle que forme les rayons n X incidents

**n** : ordre de la réflexion.

**λ** : longueur d'onde du faisceau de rayons X incident.

### c) Identification des phases

Afin d'identifier les phases à partir des résultats de DRX, nous avons utilisé des logiciels spéciaux tel que :

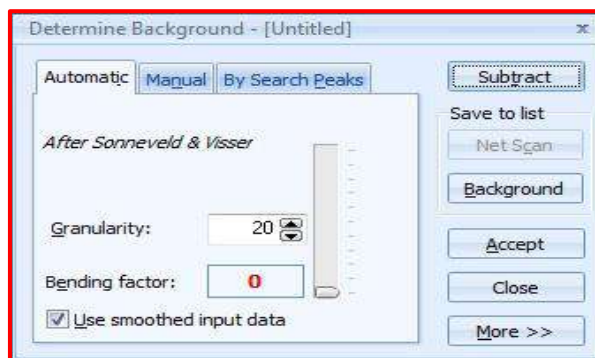
- **X'Pert HighScore** C'est un programme conçu pour enregistrer, traiter et interpréter les données recueillies par les diffractomètres de rayons X. Il est un outil complet d'analyse du modèle de poudre, combine l'identification de phase, l'analyse cristallographique, et les calculs de Rietveld dans un seul progiciel couvrant toutes les applications courantes de diffraction de poudre.

Actuellement, le X'pert Highscore permet :[10]

1. l'affichage graphiques, leur manipulation ; ouverture un ensemble de données, accéder *file* → *Open*

2. leur traitement comme la détermination et soustraction du bruit de fond :

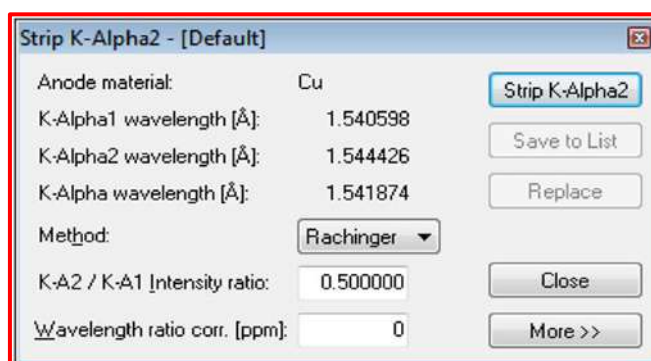
Utilisez le bouton Treatment → Determine Background



### 3. Elimination de la composante $K\alpha_2$ ,

Sélectionner le menu Outils >Spectral Lines

Contrôler maintenant un curseur qui indique la position du pic K-alpha1 2. Placez le curseur sur un pic de diffraction K-alpha1 majeur, pour le réaliser :



a) Sélectionnez le menu **Traitement >Strip K-Alpha2**

b) Sélectionner le bouton **Strip K-alpha2**.

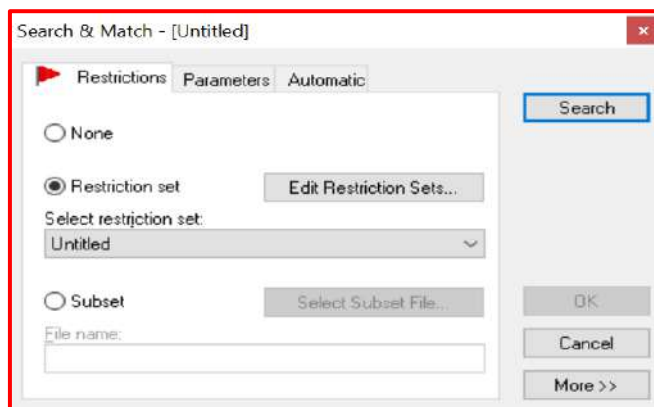
c) Sélectionner le bouton **Remplacer**

d) Sélectionner le bouton **Fermer**

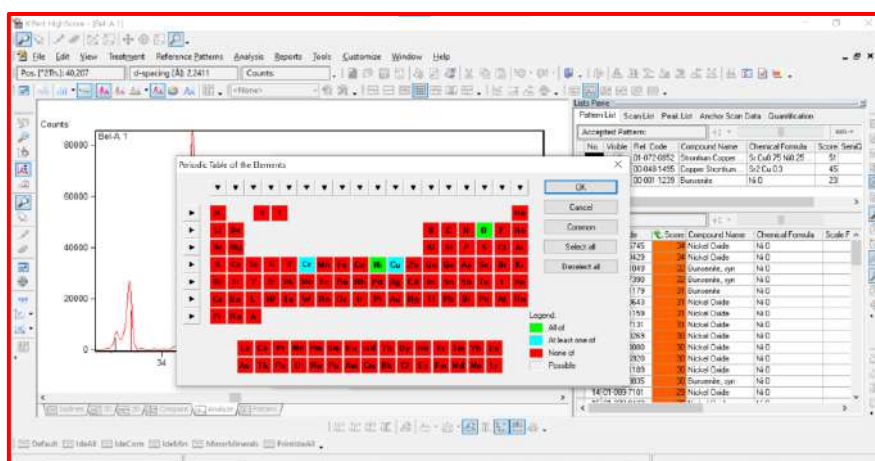
4- les phases avérées ou candidates sont affectées d'un score qui reflète le rapprochement du spectre observé avec les données de positions des pics et leur intensité de la référence

a) Sélectionner le menu: **Analysis → Search & Match →Execute Search & Match**





b) Pour sélectionner les éléments nous passons sur : **Edit restrictions** → **periodique tabel**  
 → **ok** → **close** → **search**



6- Une fois que vous avez effectué des recherches dans la base des données et ajouté des cartes de référence, vous pouvez les afficher dans le volet **Graphiques principaux** et les manipuler dans le **volet Listes (lists pane)** et l'inspecteur **d'objets**

Et pour l'affinement de structure nous avons utilisé des logiciels précis comme le rietica et nous avons déjà pris en charge avec deux logiciels (full prof et celref) pour faire un affinement préalable des paramètres cristallins et introduire les valeurs trouvées dans rietica, mais avant cela nous avons pris une référence de la base des données de cristallographie (Crystallographie open data base).

#### ➤ **Crystallographie open data base**

C'est le premier site d'accès ouvert cristallographique mondial pour les données sur les petites molécules et les matériaux cellulaires de petite à moyenne unité. Cette base de données contient plus de 450 000 entrées et plusieurs miroirs actifs dans le monde. Notre interface de recherche

standard permet l'accès à un miroir supplémentaire sur ce serveur spécifique, qui dispose de plusieurs options d'affichage.[11]

**Crystallography Open Database**

**Search**

(For more information on search see the [hints and tips](#))

Search by COD ID:  Search

[OpenBabel FastSearch:](#) Enter SMILES:  Search

Note: substructure search by SMILES is currently available in a subset of COD containing 223756 structures.

text (1 or 2 words)	<input type="text"/>
journal	<input type="text"/>
year	<input type="text"/>
volume	<input type="text"/>
issue	<input type="text"/>

En se référant sur C O D pour obtenir des références et les introduire dans le logiciel BS afin de collecter des informations structurales et les exploiter dans le logiciel full prof.

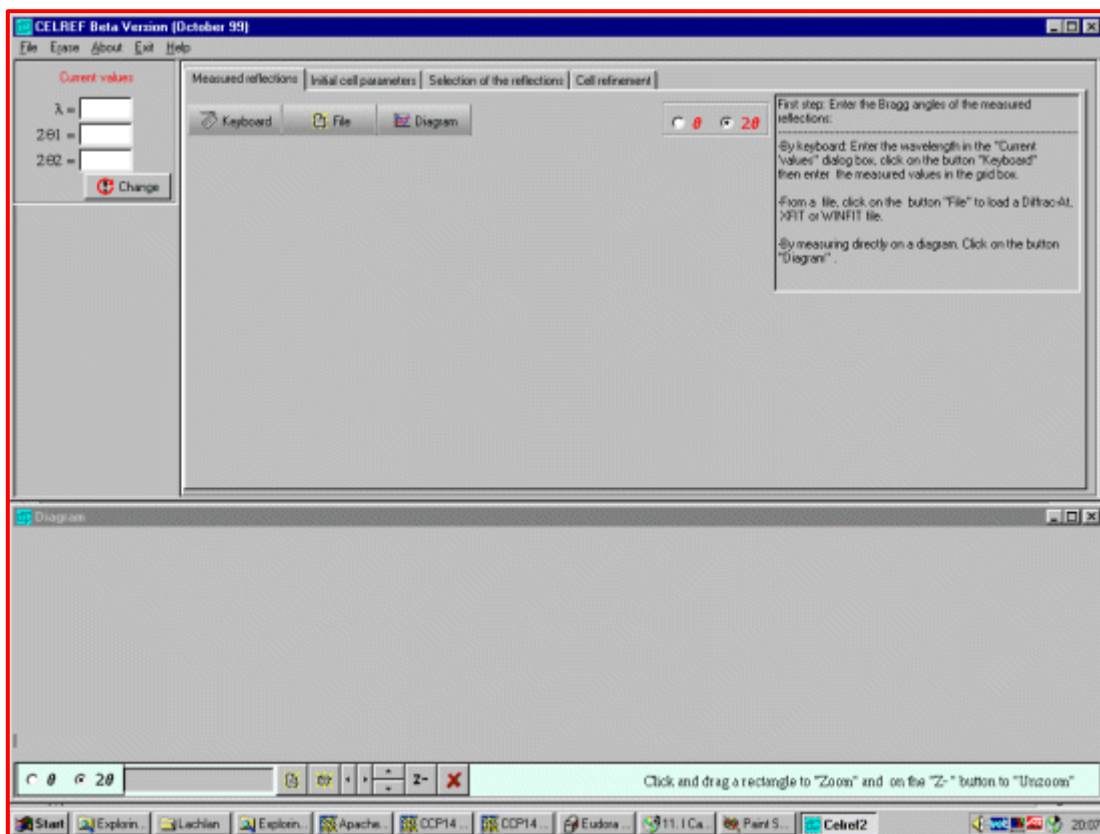
### ➤ Full prof

La suite FullProf (pour Windows, Linux et macOS) se compose d'un ensemble de programme cristallographiques (FullProf, WinPLOT, EdPCR, GFourier, etc.) principalement développés pour l'analyse Rietveld (raffinement du profil structurel) des neutrons (longueur d'onde constante, temps de vol), diffusion nucléaire et magnétique) ou des données de diffraction des rayons X sur poudre recueillies avec des étapes constantes ou variables dans l'angle de diffusion  $2\theta$ . [12]

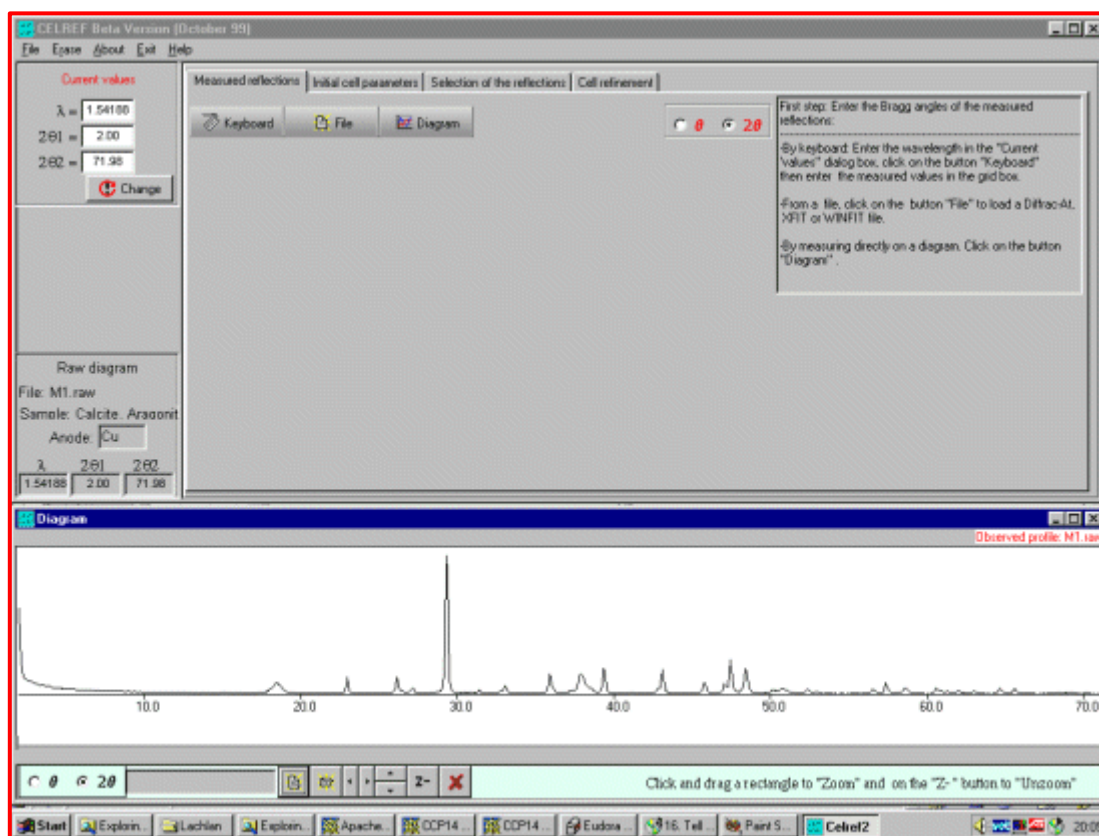
### ➤ CELREF

Le logiciel de raffinement graphique des cellules unitaires peut également être utilisé comme un guide visuel simple pour attribuer des groupes d'espace aux données de poudre après que des cellules potentielles ont été trouvées dans l'indexation de poudre. [13]

- Cliquez sur l'icône celref ou exécutez le programme à partir de l'explorateur Windows de fichiers Windows pour afficher l'interface de démarrage



- Vous pouvez ensuite ouvrir le fichier de données de diffraction de poudre en cliquant sur Fichier, Ouvrir ou Profil.

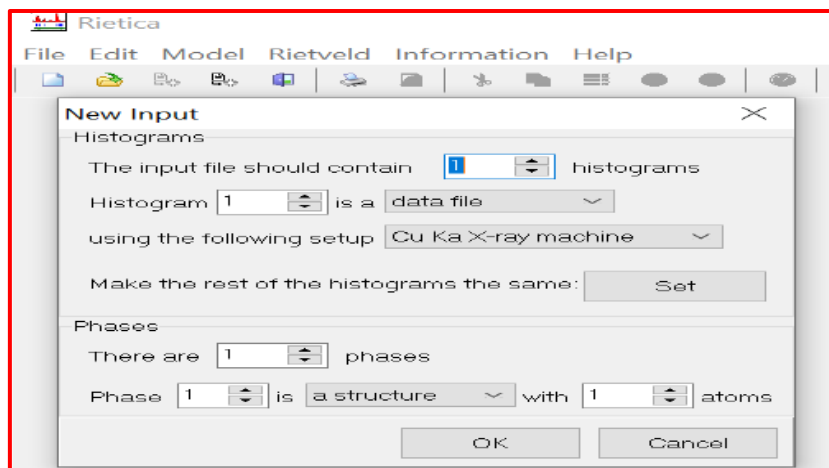


### ➤ Rietica :

Ce logiciel aide à créer le fichier d'entrée de texte pour LHPM et supervise le processus de raffinement. Il n'est pas nécessaire pour les débutants, mais la compréhension du fichier permet un usage plus rapide du programme. La langue BASIC macro de Rietica permet des procédures de raffinement complexes et l'intégration d'autres programmes. [13]

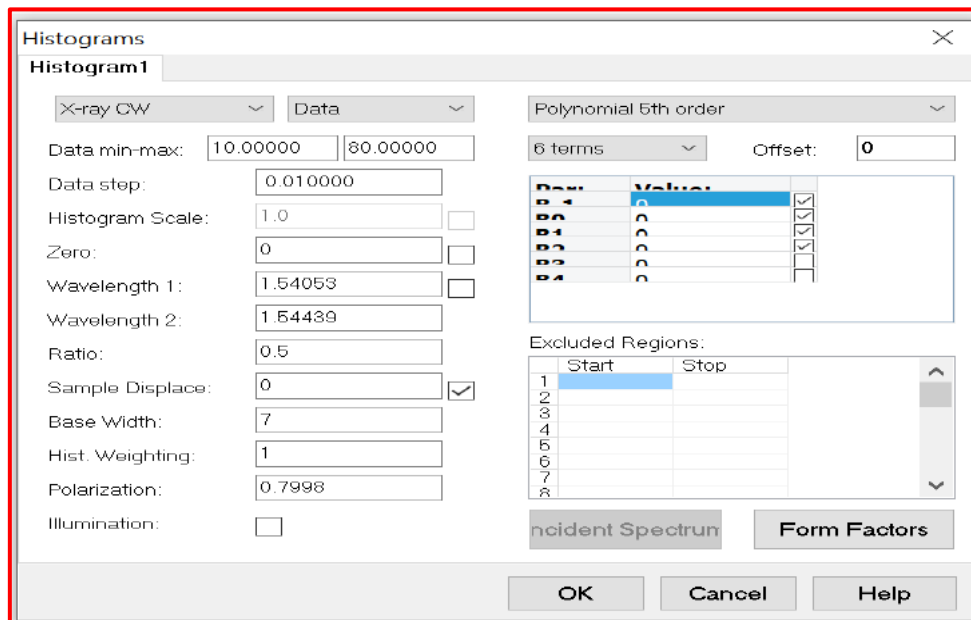
Les étapes de ce logiciel sont :

#### 1-Ouvrir nouvelle donnée (File→ New)



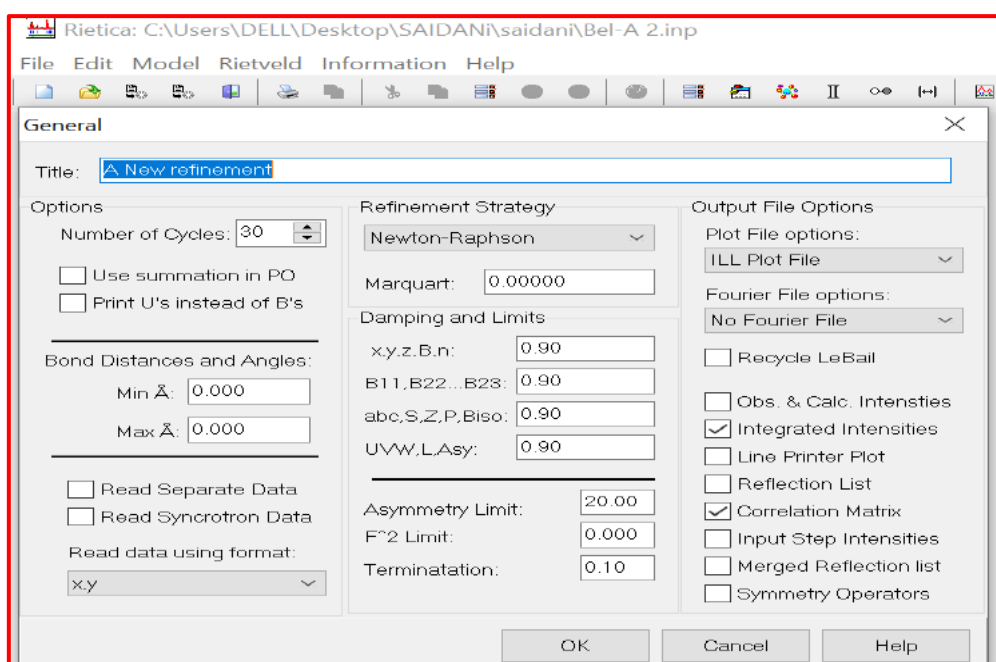
1. Indiquer le nombre de phases et le nombre d'atomes
2. Chaque atome avec une position différente doit être inclus
3. Enregistrer le fichier d'entrée sous fichier ' input

**2- Aller à la fenêtre Histograms**



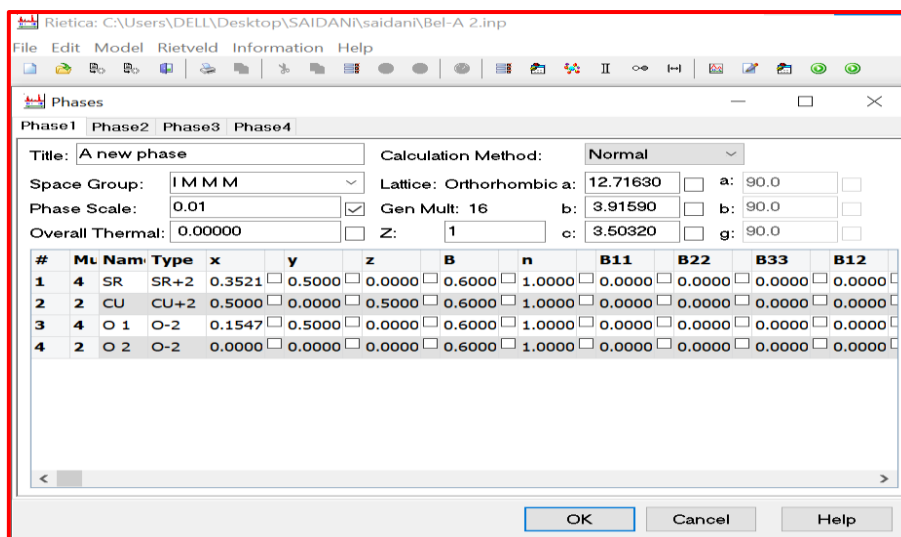
- Dans le premier affinement fines le bruit de fond, ou moins trois coefficient  $B^{-1}$ ,  $B^0$ ,  $B^1$
- après convergence fixé les six coefficients de bruit de fond

**3- Passer à la fenêtre Générale**



1. Utiliser la forme XY
2. Cochez les cases de paramètre qui vous voulez régler (opération de symétrie ; calcule l'intensité ...)

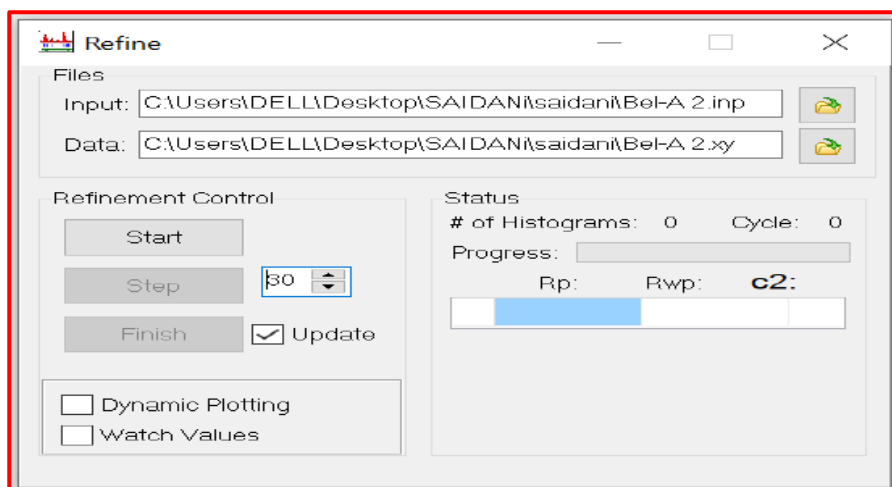
### 3-Passer à la fenêtre de Phase



Indiquer les paramètres cristallins comme :

- 1- Groupe d'espace
- 2- Paramètre de réseau
- 3- Positions atomiques (positions de Wyckoff)
- 4- Les constants d'échelle (Phase Scale)

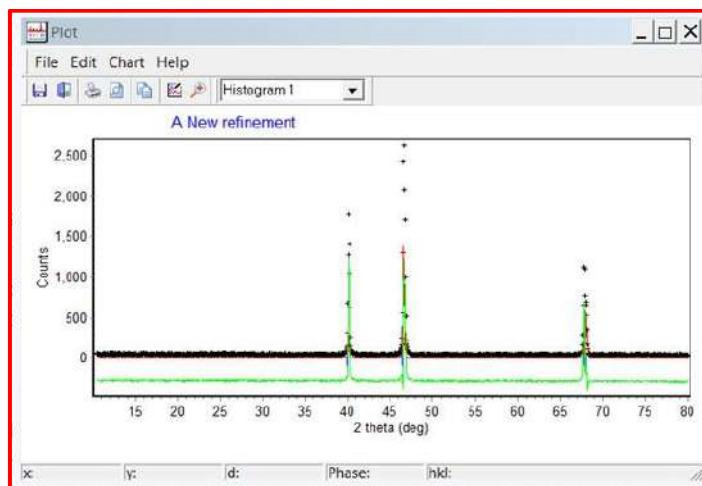
### 5- Passé à Rietveld Refine



- 1- Assurez-vous : le fichier '.inp' est en entrée et le fichier '.xy' est dans les données
- 2- Cochez les cases :



- Tracé dynamique (pour voir les données et le motif affiné)
  - Valeurs de montre (pour voir la bonté des paramètres affinés)
- 3- Appuyez sur 'Démarrer'
  - 4- Appuyez sur 'Step' et trois courbes sont affichées



### II.3.2. Analyse MEB-EDX

Il s'agit d'une technique de caractérisation des matériaux qui combine deux types de mesures : la microscopie électronique à balayage (MEB) et la spectroscopie X à dispersion d'énergie (EDX).[14]

#### 1. Les microscopes électroniques à balayage

Le microscope électronique à balayage est une méthode scientifique qui permet d'obtenir des images de la surface de certains objets tridimensionnels à très haute résolution de l'ordre nanomètre. Généralement le principe de cette technique est tout à fait simple : un faisceau d'électrons balaye l'échantillon à observer puis détecte les électrons secondaires de très faibles énergies produites par le bombardement de l'échantillon. Ces électrons secondaires sont amplifiés, détectés et interprétés en fonction de l'intensité du courant résultant pour reconstruire l'image. Par conséquent, le MEB génère la topographie de l'échantillon à analyser, ce qui explique les images en noir et blanc que fournit le MEB, où chaque nuance de gris est le résultat de l'intensité du courant détecté.[15]



Figure II.4 : Microscope électronique à balayage JEOL JSM-6340F [15]

### 1.1. Différents éléments constitutifs du MEB

Nous trouvons que la colonne est formée de :

- Un canon à électrons qui envoie un faisceau d'électrons ;
- Une lentille magnétique ;
- Des bobines de balayage ;
- Une pompe à vide ;
- Un détecteur [16].

➤ le système de balayage

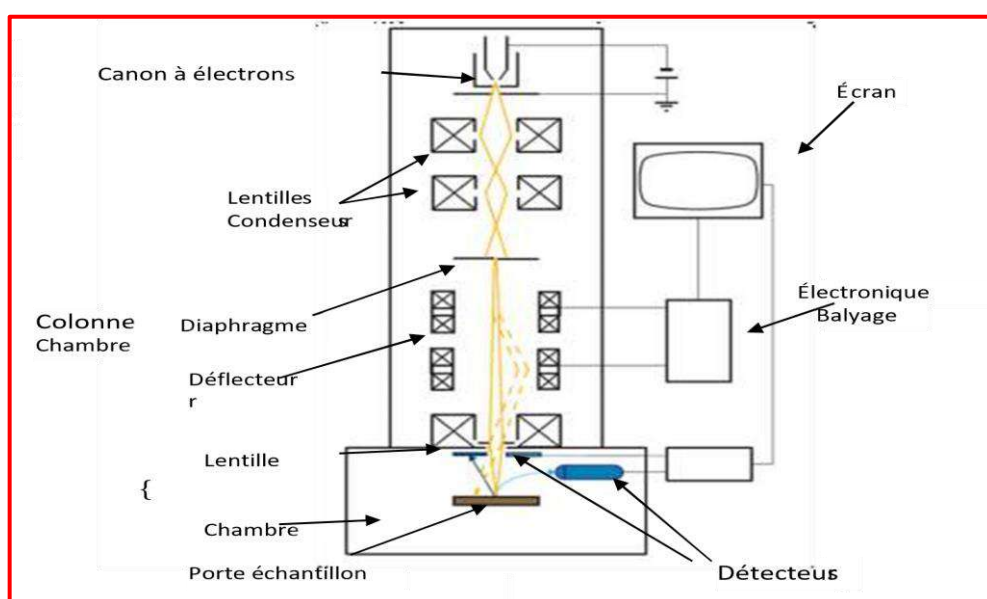


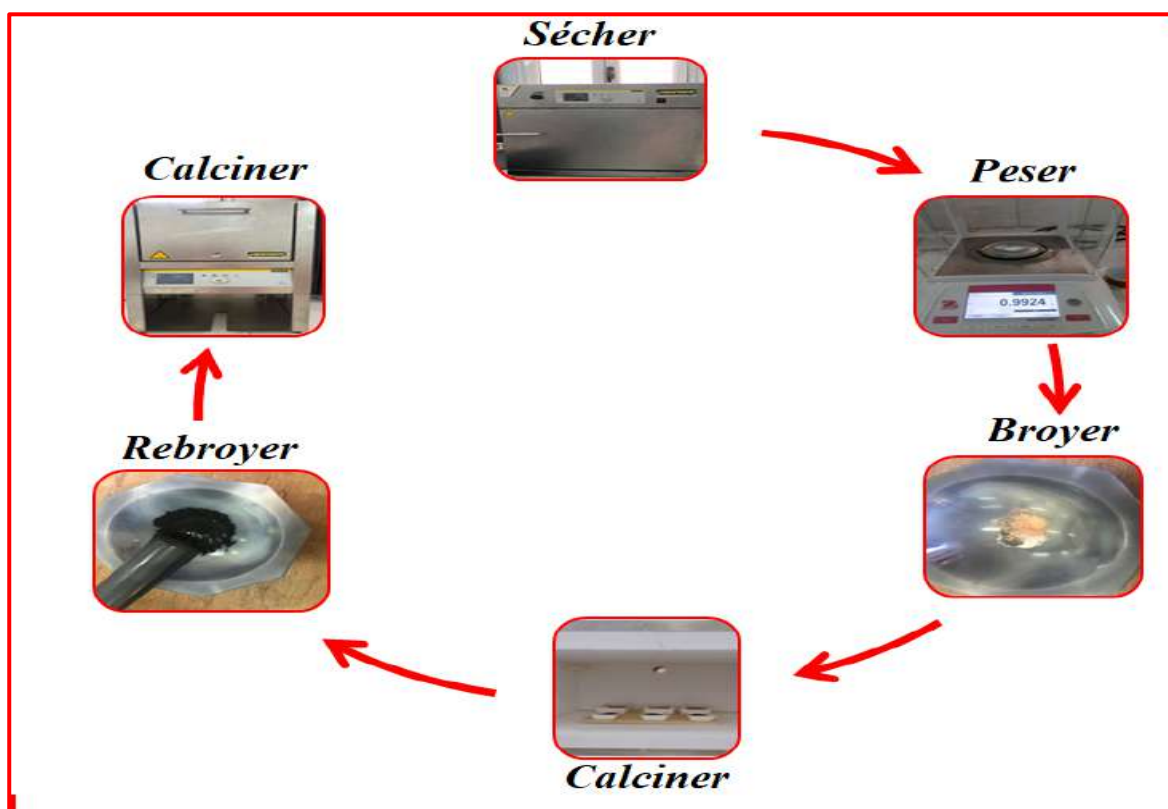
Figure II.5. Schéma simplifié d'un microscope électronique à balayage

## 2. Spectroscopie X à dispersion d'énergie (EDX)

La spectroscopie X à dispersion d'énergie (EDX) est une technique qui permet la détermination des éléments chimiques contenus dans l'échantillon à partir des rayons X émis lorsqu'il est bombardé par un faisceau d'électrons. Cette technique permet d'obtenir des informations sur la composition chimique de chaque échantillon à un niveau microscopique et peut être utilisée pour cartographier la distribution géographique des éléments chimiques.[17]

### II.4. Mode opératoire

Pour obtenir 1,5 g produit final de chaque échantillon, des oxydes primaires ont été pesés selon la formule moléculaire du produit souhaité, après avoir 48 h de séchage à 150 °C dans l'étuve, comme ce sont présentés dans les tableaux (1,2 et 3). Ensuite, les produits séchés ont été mélangés et broyé dans un mortier en agate pendant 15 min. après cela chaque échantillon à été soumis à deux différentes degré de calcination dans des creuses en alumine.



FigureII.6 : les étapes principales de la synthèse par voie solide.

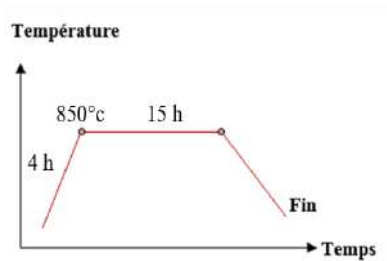
Ce tableau présente les masses pesées de chaque échantillon à partir des différents oxydes primaires :

Tableaux II.1 : masses pesées de chaque échantillon à partir des différents oxydes primaires

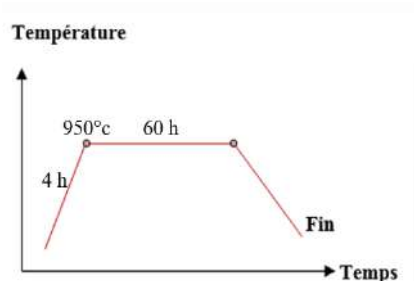
Échantillon	Peser pour 1,5 gramme d'échantillons		
	SrCO <sub>3</sub>	CuO	Ni <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
SrCu0.75Ni0.25O2	1.2170	0.4918	0.1704
SrCu0.25Ni0.75O2	1.2335	0.1662	0.5181
SrCu0.5Ni0.5O2	1.2252	0.3301	0.3431

Nous avons préparé ces échantillons à deux températures différentes

- Traitement thermique 1 :



- Traitement thermique 2 :



#### II.4.1. Caractérisation

Les phases des échantillons obtenus ont été évaluées par diffraction des rayons X (DRX) à l'aide d'un diffractomètre (Panalytical Empyrean). Avec un pas angulaire est de 0,02 degré dans l'angle  $2\theta$  de  $2^\circ$  à  $80^\circ$ . Le rayonnement CuK ( $\lambda = 1,5418$ ) a été utilisé à 45 kV et 40 mA. La morphologie aussi a été examinée à l'aide d'un microscope électronique à balayage ZEISS (SEM) à la ZEISS SMART EDX.



**Figure II.10** : diffractomètre (Panalytical Empyrean) de CRAPC de Bejaia

## *Références bibliographiques*

- [1] H. Filali, A. Karaali, Elaboration et caractérisation de l'aluminate de Zinc nanocristallin (pur et dopé) synthétisé par la méthode Sol-Gel., Thesis, Université Frères Mentouri - Constantine 1, 2022. <http://depot.umc.edu.dz/handle/123456789/13517> (accessed June 24, 2023).
- [2] M. Maache, Elaboration de films Minces d'oxydes Semiconducteurs Par Voie sol-Gel, (2014).
- [3] N. Madoui, Synthèse et caractérisation d'oxydes par précipitation des sels précurseurs, (2017).
- [4] L. Bouziane, K. Meliani, Synthèse et Caractérisation Structurale des Hydrotalcites Appliqués à la Réaction de Knoevenagel, (2017).
- [5] F. Dubois Du Bellay Boterel, Synthèse par voie solide et frittage des divers composés de la famille  $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ . Réalisation de composites pour sérigraphies sur substrat d'alumine, (1990).
- [6] S. Lemonnier, Sol-gel chemistry applied to the synthesis of polymetallic oxides including actinides reactivity and structure from solution to solid state; Synthèse par voie douce d'oxydes polymétalliques incluant des actinides: réactivité et structure de la solution au solide, (2006).
- [7] <https://www.facebook.com/univmontpellier>, Diffraction des rayons X - Réseau des rayons X et gamma, <https://rrxg.edu.umontpellier.fr/>. (n.d.). <https://rrxg.edu.umontpellier.fr/drx/> (accessed June 25, 2023).
- [8] M. Dubus, Diffraction des rayons X appliquée au patrimoine, (2018).
- [9] S.A. Speakman, Introduction to PANalytical X'Pert HighScore Plus v3. 0, MIT Center for Materials Science and Engineering. (2012) 1–19.
- [10] Crystallography Open Database – Open Access Crystallography, (n.d.). <https://nanocrystallography.research.pdx.edu/databases/> (accessed June 21, 2023).
- [11] FullProf Suite Homepage, (n.d.). <https://www.ill.eu/sites/fullprof/> (accessed June 21, 2023).



- [12] Page d'accueil CCP14 - Tutoriels et exemples - Suite LMGP pour Windows par Jean Laugier et Bernard Bochu - Utilisation de Celref pour aider à affecter un groupe d'espace après l'indexation de la poudre, (n.d.). [http://ccp14.cryst.bbk.ac.uk/tutorial/lmgp/celref\\_sgddetermine.htm](http://ccp14.cryst.bbk.ac.uk/tutorial/lmgp/celref_sgddetermine.htm) (accessed June 21, 2023).
- [13] J.-H. Poehls, M.A.W. Group, XRD refinement using Rietica, (n.d.).
- [14] Analyse MEB-EDX de la composition chimique des métaux et céramiques - Laboratoire Dubois, (n.d.). <https://www.laboratoiredubois.ch/prestations/controle-des-materiaux/analyse-meb-edx-de-la-composition-chimique-des-metaux-et-ceramiques/> (accessed June 25, 2023).
- [15] Le MEB : Microscope Electronique à Balayage, La Science Pour Tous. (2010). <https://lasciencepourtous.cafe-sciences.org/articles/lemebmicroscopeelectroniqueabalayage/> (accessed June 23, 2023).
- [16] Analyse MEB.pdf, (n.d.).
- [17] MEB-EDX Microscopie Electronique à Balayage couplée à une sonde EDX, EMTT. (n.d.). <https://emtt.fr/meb-edx-microscopie-electronique/> (accessed June 25, 2023).



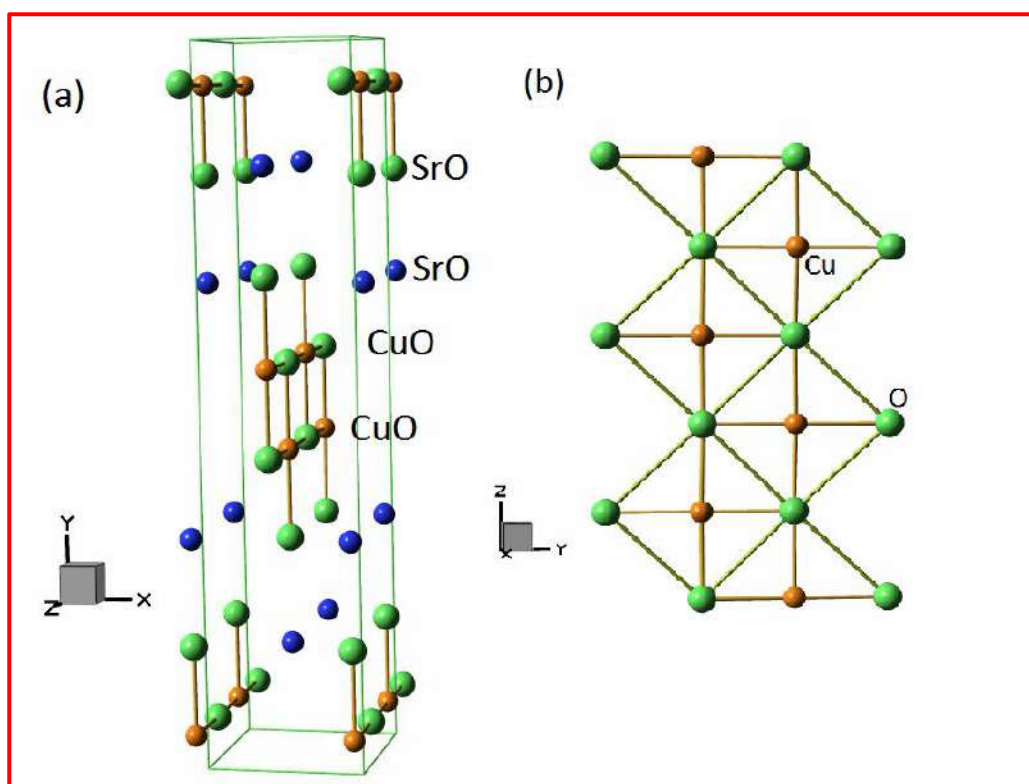
---

*Résultats et discussions*



**CHAPITRE III : RESULTATS ET DISCUSSIONS****III.1 Introduction**

La première partie concerne l'élaboration et la caractérisation de structure bidimensionnelle où on essaie de combiner les cations  $\text{Cu}^{2+}$  et  $\text{Ni}^{2+}$  à différentes compositions dans le but de vérifier la possibilité de solutions solides entre ces deux cations, la stabilité, la pureté et qualité de(s) phases(s) obtenues. Au départ la structure envisagée est celle adoptée par les phases reportées dans la littérature à savoir  $\text{SrCuO}_2$ ,  $\text{SrNiO}_2$  et  $\text{SrCu}_{0.75}\text{Ni}_{0.25}\text{O}_2$ , autrement dit les structures isotypes avec 100% Cu, 100% Ni ou 75%Cu; ces compositions pouvant avoir des propriétés différentes et modulables. Les protocoles de synthèse et les méthodes de caractérisation utilisées sont décrits dans le deuxième chapitre. On donne ci-dessous la description de cette structure en plus des données cristallographiques de ces trois compositions. La structure (Fig.III.1a) de symétrie orthorhombique est formée par l'empilement de deux couches SrO de type NaCl et de deux couches CuO de type pérovskite lacunaires et collapsées (Fig.III.1b).



**Figure III.1:** Structure cristalline type  $\text{SrCuO}_2$  (a). Couche CuO type pérovskite lacunaire collapsée (b)

Les paramètres cristallins des trois phases (groupe d'espace Cmc<sub>2</sub>n n° 63) en question comme rapportées dans les bases de données cristallographiques sont rassemblées dans le tableau III.1. Cette légère incohérence constatée surtout sur l'évolution du volume de maille nous a incité à revoir ce genre de substitution Cu/Ni et à tenter de l'élargir en composition, d'une part en reprenant l'étude de la composition SrCu<sub>0.75</sub>Ni<sub>0.25</sub>O<sub>2</sub> et d'autre part d'essayer les deux autres compositions originales non reportées par la littérature l'une à 50/50 % : SrCu<sub>0.5</sub>Ni<sub>0.5</sub>O<sub>2</sub> et l'autre à 25/75 % : SrCu<sub>0.25</sub>Ni<sub>0.75</sub>O<sub>2</sub>.

**Tableau III.1:** Paramètres cristallins de 4 phases de structure type SrCuO<sub>2</sub>.

Phase [Ref]	a (Å)	b (Å)	c (Å)	V (Å <sup>3</sup> )
SrCuO <sub>2</sub> [1]	3.565	16.326	3.921	228.2
SrCuO <sub>2</sub> [2]	3.572	16.319	3.884	226.4
SrNiO <sub>2</sub> [3]	3.581	16.362	3.915	229.4
SrCu <sub>0.75</sub> Ni <sub>0.25</sub> O <sub>2</sub> [4]	3.565	16.308	3.916	227.7

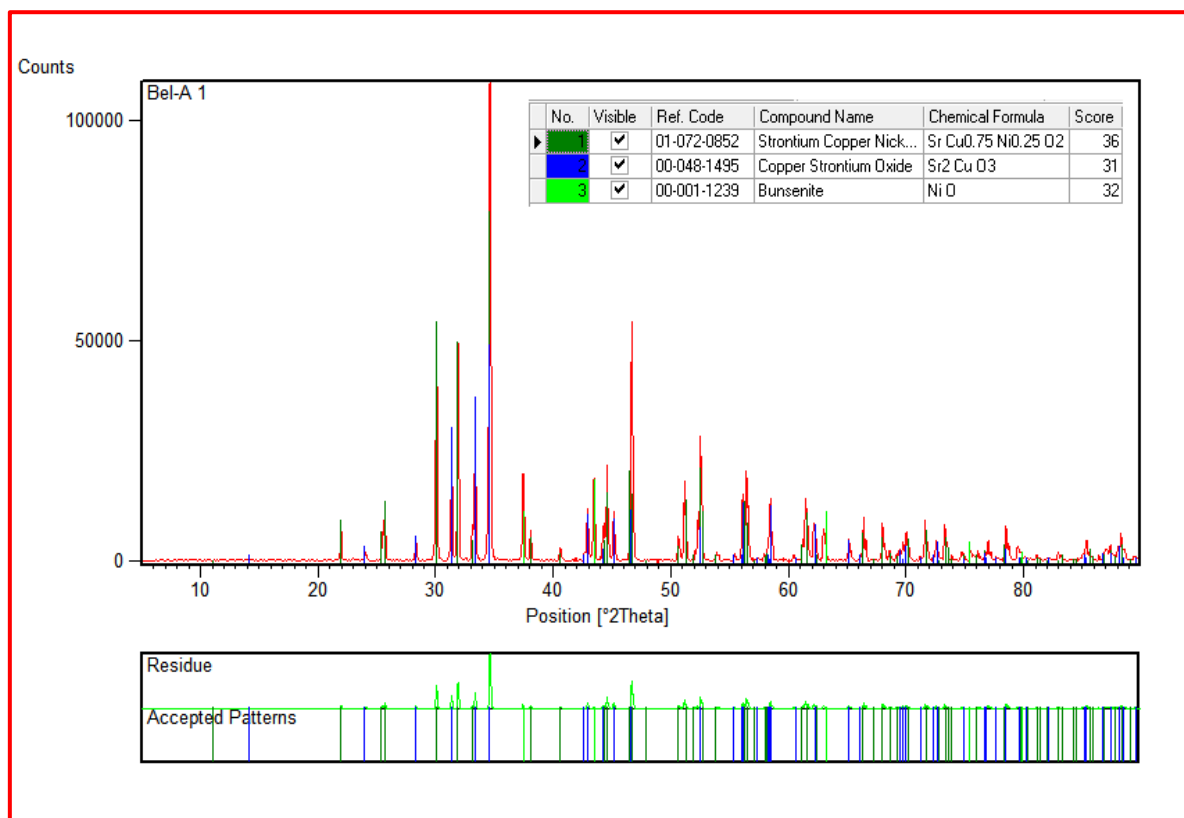
### III.2 Résultats de Diffraction RX.

Les trois échantillons SrCu<sub>1-x</sub>Ni<sub>x</sub>O<sub>2</sub> (x = 0.25, 0.5, 0.75) ont été préparés par voie solide (chapitre 2) en deux étapes à température de 850 °C puis de 950°C. Les trois poudres obtenues possèdent une couleur noire. Les diffractogrammes RX ont été enregistré au CRAPC de Béjaia à l'aide d'un diffractomètre de chez PANALYTICAL muni d'un tube RX avec anode en cuivre ( $K\alpha_1 = 1.54056 \text{ \AA}$  et  $K\alpha_2 = 1.54439 \text{ \AA}$ ) sous une tension de 45 KV et un courant de 40 mA, d'un filtre  $K\beta$  en Ni, de fentes Sollers 0.04 rd sur les faisceaux primaire et secondaire, d'un goniomètre  $\theta$ - $\theta$ ; l'intervalle angulaire s'étend de 5 à 90° en 2 $\theta$ .



**Figure III.2 :** Les échantillons des trois compositions SrCu<sub>1-x</sub>Ni<sub>x</sub>O<sub>2</sub> (x = 0.25, 0.5, 0.75).

Le traitement des spectres RX commence par l'identification des phases présentes dans l'échantillon à l'aide du logiciel X-pert HighScore [5] muni de la base de donnée PDF2; la recherche de phases est automatique mais leur acceptation est visuelle en prenant en considération d'éventuels décalages des pics en positions et en intensités. L'application de cette procédure à l'échantillon de composition  $\text{SrCu}_{0.75}\text{Ni}_{0.25}\text{O}_2$  a permis de mettre en évidence la présence de trois phases:  $\text{Sr}(\text{Cu},\text{Ni})\text{O}_2$  de type  $\text{SrCuO}_2$ ,  $\text{Sr}_2(\text{Cu},\text{Ni})\text{O}_3$  de type  $\text{Sr}_2\text{CuO}_3$  [6,7] et  $(\text{Ni},\text{Cu})\text{O}$  [8-10] de type NaCl (Fig. III.3)



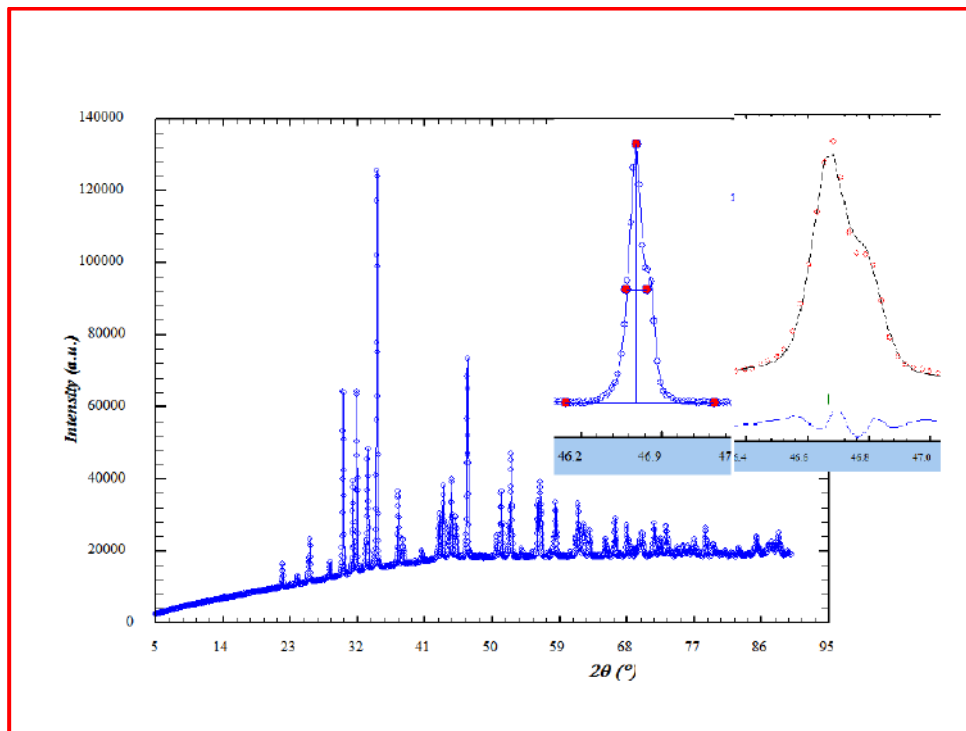
**Figure III.3 :** Les phases présentes dans l'échantillon  $\text{SrCu}_{0.75}\text{Ni}_{0.25}\text{O}_2$  données par X-pert HighScore

Les décalages en positions et en intensités constatés reflètent logiquement les légères modifications de paramètres cristallins et des positions atomiques en relation aux variations de composition dans les phases de notre échantillon par rapport aux phases de référence. Par conséquent, ces dernières vont servir de modèles initiaux dans les affinements ultérieurs. Vu le nombre de phases (trois) et leur paramètres libres, l'affinement global direct par un logiciel avec la méthode de Rietveld [11] serait assez fastidieux.

Des affinements préalables et partiels seraient judicieux, en particulier ceux des paramètres cristallins et pourquoi pas ceux des profils de pics. Pour les premier, on a utilisé le logiciel

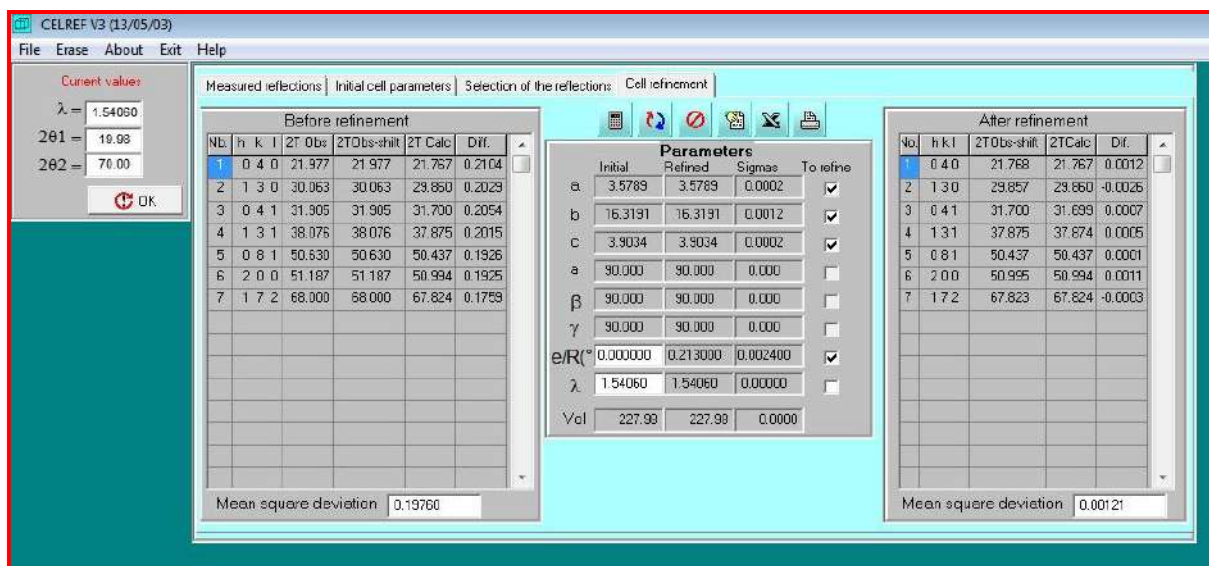
CELREF [12] après avoir mesuré avec une très grande précision les positions des pics avec l'option "fit" incluse dans l'application "Winplotr" associée au logiciel "FullProf" [13] (Fig. III.4). Seuls les pics uniques et propres à chaque phase doivent être utilisés et ce pour éviter l'influence des chevauchements sur les positions des pics.

La liste des pics mesurée est introduite dans CELREF; l'affinement peut même ce faire avec un éventuel décalage de mesure du spectre expérimental. A titre d'exemple, le résultat d'affinement pour la phase  $\text{Sr}(\text{Cu},\text{Ni})\text{O}_2$  est exposé dans la figure III.5. La qualité de l'affinement est constaté sur les erreurs des paramètres obtenus et sur les différences entre les positions calculées et observées des pics utilisés. Cette procédure est répétée pour les autres phases présentes dans l'échantillon.



**Figure III.4:** Diffractogramme de l'échantillon  $\text{SrCu}_{0.75}\text{Ni}_{0.25}\text{O}_2$  et le fit d'un des pics

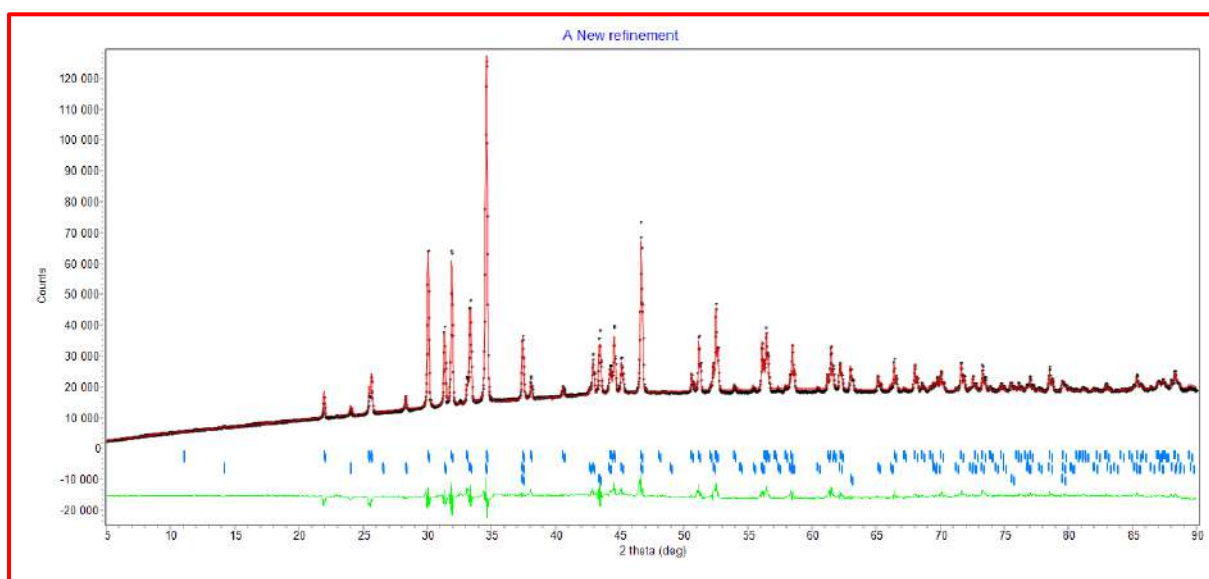




**Figure III.5:** Affinement par CELREF des paramètres cristallins de la phase  $\text{Sr}(\text{Cu},\text{Ni})\text{O}_2$

On remarque qu'une détermination des coefficients U, V et W dans la formule de Caglioti pour les profils de pics peut être envisagée à partir des mesures des largeurs à mi-hauteur FWHM.

Les paramètres cristallins ainsi obtenus sont introduits dans l'affinement Rietveld et sont fixés au début des affinements et ne sont libérés qu'une fois les autres paramètres d'affinement auront atteints une certaine convergence. L'affinement Rietveld a été réalisé avec le logiciel RIETICA [14]. La qualité de l'affinement effectué pour l'échantillon  $\text{SrCu}_{0.75}\text{Ni}_{0.25}\text{O}_2$  peut être d'une part appréciée à partir des diagrammes observé, calculé et leur différence (Fig. III.6).



**Figure III.6:** L'affinement Rietveld de l'échantillon  $\text{SrCu}_{0.75}\text{Ni}_{0.25}\text{O}_2$ . Diagramme observé (noir), diagramme calculé (rouge), différence (vert), positions et indices des pics (bleu).

D'autre part, la qualité de l'affinement est quantifiée par les valeurs des facteurs de reliabilité  $R_p$ ,  $R_{wp}$  et  $R_{Bragg}$  respectivement ici de **2.55 %**, **3.57 %** et **2.13 %**, par les sigmas sur les paramètres affinés (Tableau III.2). Fondamentalement, le pourcentage massique de chaque phase s'obtient à travers les valeurs des constantes d'échelle  $S$  (rapport d'intensité observée/calculée) selon la loi (voir tableau III.2) :

$$W_p = \frac{(SZMV)_p}{\sum_i (SZMV)_i}$$

**Tableau III.2:** Résultats de l'affinement Rietveld du diagramme de l'échantillon  $SrCu_{0.75}Ni_{0.25}O_2$  (les nombres entre parenthèses reflètent les erreurs sur le dernier chiffre significatif).

Phase	$Sr(Cu,Ni)O_2$	$Sr_2(Cu,Ni)O_3$	$(Ni,Cu)O$
Groupe d'espace ( $n^\circ$ )	Cmcm (63)	Immm (71)	Fm3m (225)
Paramètres cristallins (Å)	3.5790(2) / 16.3178(9) / 3.9034(2)	12.6871(8) / 3.9031(2) / 3.5074(2)	4.1802(4)
Facteur d'échelle $S$	0.00676776	0.00530167	0.00809671
Unités formulaire par maille $Z$	4	2	4
Masse molaire $M$ (g/mol)	183.1648	286.7842	74.69280
Volume de la maille $V$ (Å <sup>3</sup> )	227.964	173.683	73.045
Pourcentage mass. $W_p$ %	61.09	28.92	9.99
Pourcentage molai $M_p$ %	59.54	17.88	22.58

Les détails structuraux de ces trois phases sont rassemblés dans le tableau III.3. Les sites (Cu,Ni) reflètent les substitutions dans les deux sens et l'occupation aléatoire des deux cations dans des proportions qui restent à déterminer. Les facteurs d'agitation thermique ont été fixés à des valeurs standard de 0.6 par défaut d'affinement vu le nombre des paramètres à affiner.

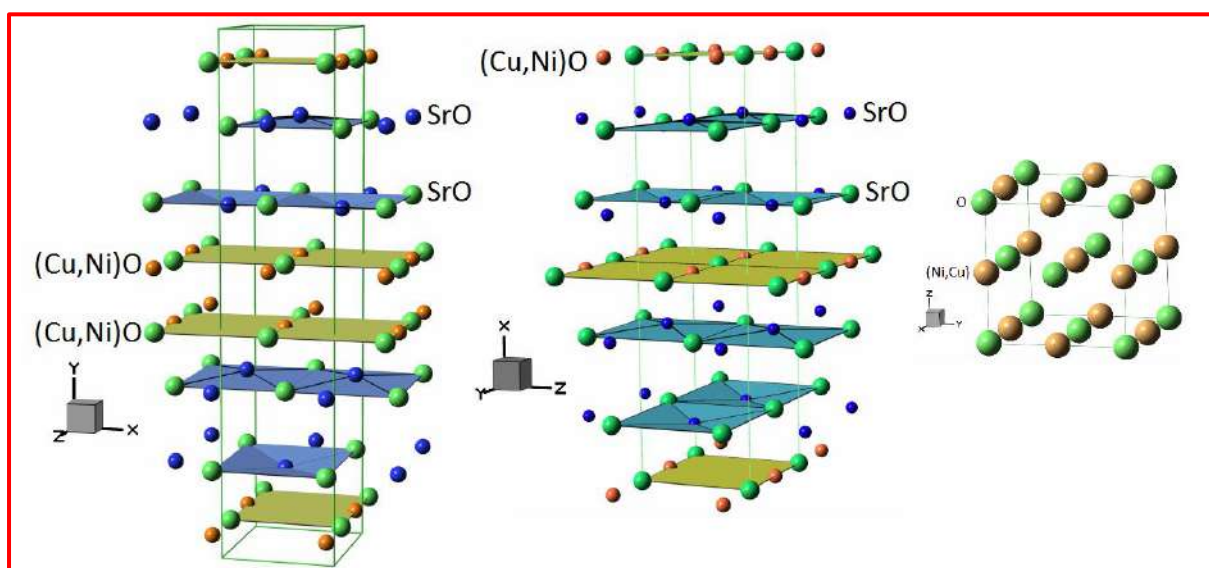
**Tableau III.3:** Détails structuraux des phases  $Sr(Cu,Ni)O_2$ ,  $Sr_2(Cu,Ni)O_3$  et  $(Ni,Cu)O$  respectivement, dans l'échantillon  $SrCu_{0.75}Ni_{0.25}O_2$ .

ATOME	X	Y	Z	B	OCC
Sr	0	0.3314(1)	0.25	0.6	1
Cu,Ni	0	0.0611(2)	0.25	0.6	1
O1	0	0.9407(6)	0.25	0.6	1
O2	0	0.1838(6)	0.25	0.6	1

ATOME	X	Y	Z	B	OCC
Sr	0.3536(2)	0.5	0	0.6	1
Cu,Ni	0.5	0	0.5	0.6	1
O1	0.163(1)	0.5	0	0.6	1
O2	0	0	0	0.6	1

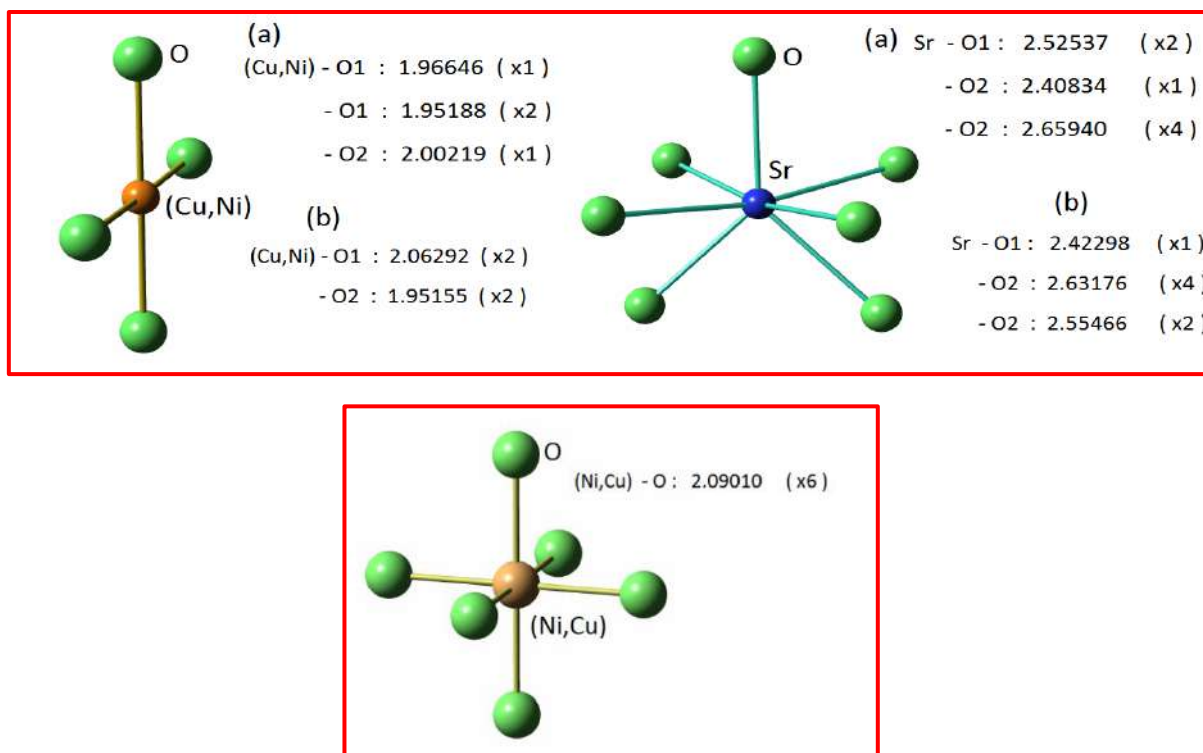
ATOME	X	Y	Z	B	OCC
Ni,Cu	0.5	0.5	0.5	0.6	1
O	0	0	0	0.6	1

Les structures de ces trois phases sont exposées à la figure III.7. Comme celle de Sr(Cu,Ni)O<sub>2</sub>, la structure de Sr<sub>2</sub>(Cu,Ni)O<sub>3</sub> est de caractère bidimensionnel avec quelques différences concernant le nombre de couches mises en jeu; celle de NaCl est évidemment de caractère 3D.



**Figure III.7:** De gauche à droite, les structures de Sr(Cu,Ni)O<sub>2</sub>, Sr<sub>2</sub>(Cu,Ni)O<sub>3</sub> et (Ni,Cu)O.

Les coordinences Cation-Anions sont d'une importance fondamentale pour la compréhension des différentes propriétés ; pour nos trois structures, elles sont données à la figure III.8; Celles de Sr(Cu,Ni)O<sub>2</sub>, Sr<sub>2</sub>(Cu,Ni)O<sub>3</sub> sont identiques avec toutefois des codes de symétrie propres et des distances interatomiques assez voisines en accord aux valeurs reportées dans la littérature [15-22] pour ces types de cations et de coordinences.

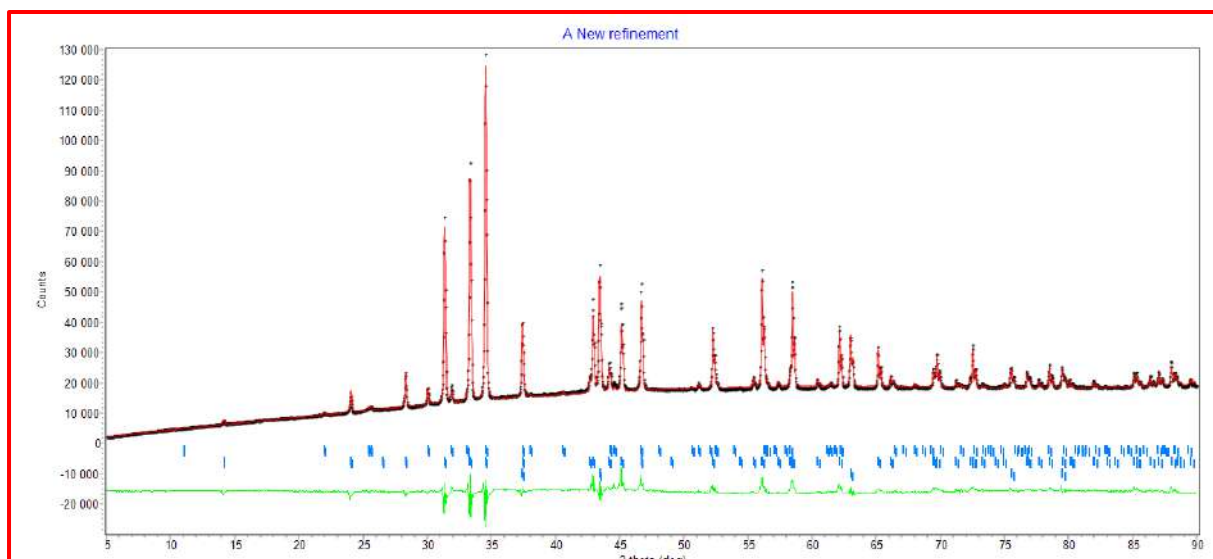


**Figure III.8:** *En haut*, la coordinence 4 des sites (Cu,Ni) et 7 des sites Sr avec les distances interatomiques (Å) dans  $\text{Sr}(\text{Cu,Ni})\text{O}_2$  (a) et dans  $\text{Sr}_2(\text{Cu,Ni})\text{O}_3$  (b). *En bas*, la coordinence 6 du site (Ni,Cu) dans (Ni,Cu)O et ses distances interatomiques (Å).

La même procédure et le même soin ont été appliqués à l'étude du diffractogramme de l'échantillon  $\text{SrCu}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_2$  (tableau III.4, 5 et figure III.9).

**Tableau III.4:** Résultats de l'affinement Rietveld du diagramme de l'échantillon  $\text{SrCu}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_2$ .

Phase	$\text{Sr}(\text{Cu,Ni})\text{O}_2$	$\text{Sr}_2(\text{Cu,Ni})\text{O}_3$	(Ni,Cu)O
Groupe d'espace ( $n^\circ$ )	Cmcm (63)	Immm (71)	Fm3m (225)
Paramètres cristallins (Å)	3.5809(5) / 16.304(3) / 3.9070(7)	12.6854(3) / 3.90170(8) / 3.50840(8)	4.17990(9)
Facteur d'échelle S	0.000709342	0.0124916	0.0211079
Unités formulaireire par maille Z	4	2	4
Masse molaire M (g/mol)	183.1648	286.7842	74.69280
Volume de la maille V (Å <sup>3</sup> )	228.104	173.647	73.029
Pourcentage mass. Wp %	6.50	68.24	25.26
Pourcentage molai Mp %	5.81	38.90	55.29



**Figure III.9:** L'affinement Rietveld de l'échantillon  $\text{SrCu}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_2$ . Diagramme observé (noir), diagramme calculé (rouge), différence (vert), positions et indices des pics (bleu).

Les facteurs de reliabilité  $R_p$ ,  $R_{wp}$  et  $R_{\text{Bragg}}$  sont respectivement de **2.56 %**, **3.62 %** et **2.71 %**. Les mêmes structures sont présentes dans cet échantillon avec des données cristallographiques légèrement différentes reflétant des fluctuations dans les compositions de ces phases.

**Tableau III.5:** Détails structuraux des phases  $\text{Sr}(\text{Cu},\text{Ni})\text{O}_2$ ,  $\text{Sr}_2(\text{Cu},\text{Ni})\text{O}_3$  et  $(\text{Ni},\text{Cu})\text{O}$  respectivement, dans l'échantillon  $\text{SrCu}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_2$ .

ATOME	X	Y	Z	B	OCC
Sr	0	0.3375(8)	0.25	0.6	1
Cu,Ni	0	0.057(1)	0.25	0.6	1
O1	0	0.939(4)	0.25	0.6	1
O2	0	0.186(4)	0.25	0.6	1

ATOME	X	Y	Z	B	OCC
Sr	0.3526(1)	0.5	0	0.6	1
Cu,Ni	0.5	0	0.5	0.6	1
O1	0.1605(6)	0.5	0	0.6	1
O2	0	0	0	0.6	1

ATOME	X	Y	Z	B	OCC
Ni,Cu	0.5	0.5	0.5	0.6	1
O	0	0	0	0.6	1

Les distances interatomiques ont elles aussi très légèrement variées par rapport à celles des phases dans l'échantillon  $\text{SrCu}_{0.75}\text{Ni}_{0.25}\text{O}_2$  (Tableau III.6).

**Tableau III.6:** Les distances interatomiques (Å) des coordinences cation-anions dans les trois phases de l'échantillon  $\text{SrCu}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_2$ .

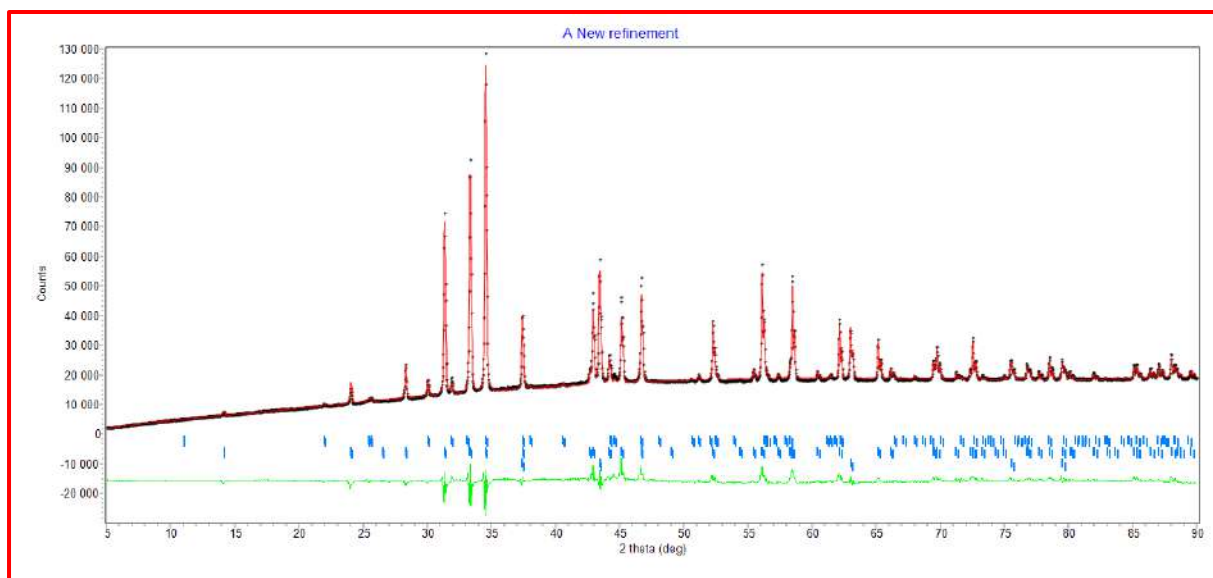
Phase $\text{Sr}(\text{Cu},\text{Ni})\text{O}_2$	(Cu,Ni) - O1 : 1.93138 (x1) - O1 : 1.95475 (x2) - O2 : 2.10225 (x1)	Sr - O1 : 2.43389 (x2) - O2 : 2.46974 (x1) - O2 : 2.67753 (x4)
Phase $\text{Sr}_2(\text{Cu},\text{Ni})\text{O}_3$	(Cu,Ni) - O1 : 2.03588 (x2) - O2 : 1.95085 (x2)	Sr - O1 : 2.43661 (x1) - O2 : 2.62878 (x4) - O2 : 2.56416 (x2)
Phase $(\text{Ni},\text{Cu})\text{O}$	(Ni,Cu) - O : 2.08995 (x6)	

L'étude du diffractogramme de l'échantillon plus riche en Nickel à savoir  $\text{SrCu}_{0.25}\text{Ni}_{0.75}\text{O}_2$  a mis en évidence la disparition de la phase de type  $\text{SrCuO}_2$  et l'apparition d'une autre phase  $\text{Sr}_2(\text{Cu},\text{Ni})\text{O}_{3.239}$  de type  $\text{K}_2\text{NiF}_4$  [23] lacunaire (tableau III.7 et figure III.10).

**Tableau III.7:** Résultats de l'affinement Rietveld du diagramme de l'échantillon  $\text{SrCu}_{0.25}\text{Ni}_{0.75}\text{O}_2$ .

Phase	$\text{Sr}_2(\text{Cu},\text{Ni})\text{O}_{3.239}$	$\text{Sr}_2(\text{Cu},\text{Ni})\text{O}_3$	$(\text{Ni},\text{Cu})\text{O}$
Groupe d'espace (n°)	I4/mmm (139)	Immm (71)	Fm3m (225)
Paramètres cristallins Å	3.7730(2) / 12.494(1)	12.632(2) / 3.8742(7) / 3.5321(6)	4.1761(1)
Facteur d'échelle S	0.00735509	0.00432783	0.0219554
Unités formulaire par maille Z	2	2	4
Masse molaire M (g/mol)	290.6081	286.7842	74.69280
Volume de la maille V (Å <sup>3</sup> )	177.866	172.853	72.830
Pourcentage mass. Wp %	45.63	25.74	28.63
Pourcentage molai Mp %	24.91	14.25	60.84





**Figure III.10:** L'affinement Rietveld de l'échantillon  $\text{SrCu}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_2$ . Diagramme observé (noir), diagramme calculé (rouge), différence (vert), positions et indices des pics (bleu).

Les facteurs de reliabilité  $R_p$ ,  $R_{wp}$  et  $R_{\text{Bragg}}$  sont respectivement de **2.93 %**, **4.31 %** et **2.76 %**. Deux pics faibles d'une 4<sup>ème</sup> phase inconnue apparaissent dans ce diagramme, qui n'ont pas impacté la qualité de l'affinement (pas de chevauchement). Les détails structuraux de ces trois phases sont rassemblées dans le tableau III.8. On notera que la structure de  $\text{Sr}_2(\text{Cu},\text{Ni})\text{O}_{3.239}$ , le site anionique O2L est lacunaire avec un taux d'occupation de 0.621; ce qui engendre une charge idéale au niveau des cations (Cu,Ni) de 2.478 reflétant des valences mixtes 2+ et 3+

**Tableau III.8:** Détails structuraux des phases  $\text{Sr}_2(\text{Cu},\text{Ni})\text{O}_{3.239}$ ,  $\text{Sr}_2(\text{Cu},\text{Ni})\text{O}_3$  et  $(\text{Ni},\text{Cu})\text{O}$  respectivement, dans l'échantillon  $\text{SrCu}_{0.25}\text{Ni}_{0.75}\text{O}_2$ .

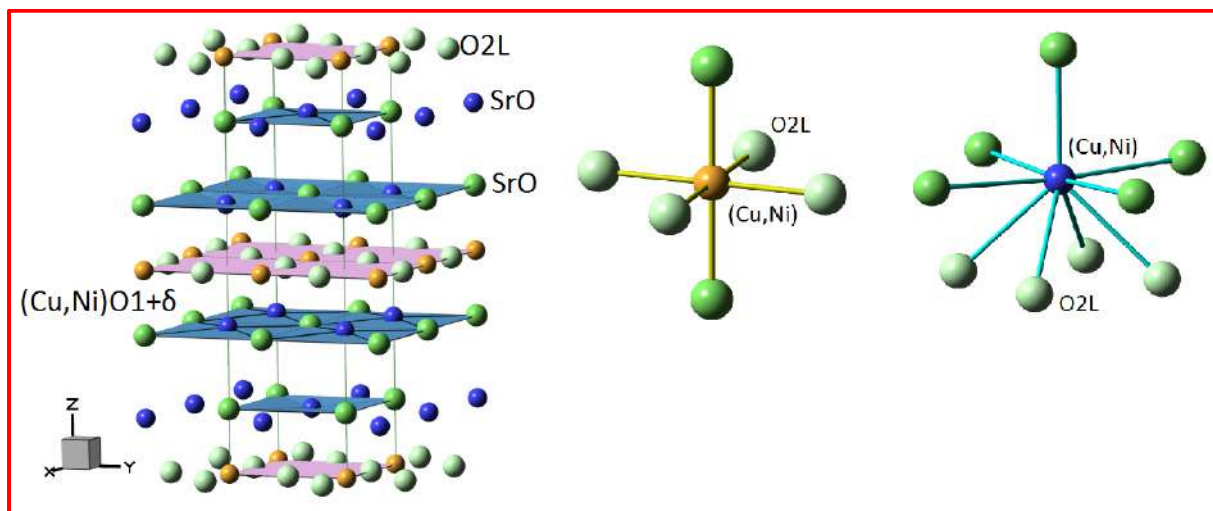
ATOME	X	Y	Z	B	OCC
Sr	0	0	0.3537(3)	0.6	1
Cu,Ni	0	0	0	0.6	1
O1	0	0	0.156(1)	0.6	1
O2L	0	0.5	0	0.6	0.621(2)

ATOME	X	Y	Z	B	OCC
Sr	0.3548(5)	0.5	0	0.6	1
Cu,Ni	0.5	0	0.5	0.6	1
O1	0.164(3)	0.5	0	0.6	1
O2	0	0	0	0.6	1



ATOME	X	Y	Z	B	OCC
Ni,Cu	0.5	0.5	0.5	0.6	1
O	0	0	0	0.6	1

La structure de la phase  $\text{Sr}_2(\text{Cu,Ni})\text{O}_{3.239}$ , également de caractère bidimensionnel ainsi que les polyèdres de coordination cation-anions, sont exposées à la figure III.11.



**Figure III.11:** La structure de la phase  $\text{Sr}_2(\text{Cu,Ni})\text{O}_{3.239}$  et les polyèdres de coordination cation-anions.

On remarquera la très grande analogie entre les structures des deux phases  $\text{Sr}_2(\text{Cu,Ni})\text{O}_{3.239}$ ,  $\text{Sr}_2(\text{Cu,Ni})\text{O}_3$ ; cette dernière correspond au cas où le site anionique O2L lacunaire de la structure de  $\text{Sr}_2(\text{Cu,Ni})\text{O}_{3.239}$  a un taux d'occupation de 0.5 et une mise en ordre. Symétriquement, il y'a abaissement de symétrie du groupe  $I4/mmm$  (139) de  $\text{Sr}_2(\text{Cu,Ni})\text{O}_{3.239}$  vers son sous-groupe  $Immm$  (71) de  $\text{Sr}_2(\text{Cu,Ni})\text{O}_3$ . La correspondance des paramètres cristallins est comme suit : 3.7730 (2) / 3.7730 (2) / 12.494 (1) de  $\text{Sr}_2(\text{Cu,Ni})\text{O}_{3.239}$  pour 3.8742 (7) / 3.5321 (6) / 12.632 (2) (par permutation des axes) de  $\text{Sr}_2(\text{Cu,Ni})\text{O}_3$ . Les valeurs plus petite de c et a d'un coté et la valeur plus grande d'un autre coté dans  $\text{Sr}_2(\text{Cu,Ni})\text{O}_{3.239}$  par rapport à  $\text{Sr}_2(\text{Cu,Ni})\text{O}_3$  s'expliquent par le site oxygène vide et la différence des charges idéales (2.478 contre 2) sur les sites des cations de transition [24]. Les distances interatomiques sont indiquées dans le tableau III.9. Concrètement, le polyèdre de coordination de (Cu,Ni) dans  $\text{Sr}_2(\text{Cu,Ni})\text{O}_{3.239}$  est statiquement distribué entre un carré et un octaèdre.

**Tableau III.9:** Les distances interatomiques (Å) des coordinences cation-anions dans les trois phases de l'échantillon SrCu<sub>0.25</sub>Ni<sub>0.75</sub>O<sub>2</sub>.

Phase Sr <sub>2</sub> (Cu,Ni)O <sub>3.239</sub>	(Cu,Ni) - O1 : 1.94833 (x2) - O2L: 1.88650 (x4) x 0.621	Sr - O1 : 2.47058 (x1) - O1 : 2.67062 (x4) - O2L : 2.62697 (x4) x 0.621
Phase Sr <sub>2</sub> (Cu,Ni)O <sub>3</sub>	(Cu,Ni) - O1 : 2.06844 (x2) - O2 : 1.93710 (x2)	Sr - O1 : 2.41316 (x1) - O2 : 2.63176 (x4) - O2 : 2.54625 (x2)
Phase (Ni,Cu)O	(Ni,Cu) - O : 2.08805 (x6)	

Le tableau III.10 regroupe les données cristallographiques dans les trois échantillons (paramètres cristallins et volume de la maille).

**Tableau III.10 :** les données cristallographiques dans les trois échantillons (paramètres cristallins et volume de la maille).

Echantillon	SrCu <sub>0.75</sub> Ni <sub>0.25</sub> O <sub>2</sub>	SrCu <sub>0.5</sub> Ni <sub>0.5</sub> O <sub>2</sub>	SrCu <sub>0.25</sub> Ni <sub>0.75</sub> O <sub>2</sub>
Phase Sr(Cu,Ni)O <sub>2</sub>	3.5790(2) / 16.3178(9) / 3.9034(2) / 227.964	3.5809(5) / 16.304(3) / 3.9070(7) / 228.104	/
Phase Sr <sub>2</sub> (Cu,Ni)O <sub>3</sub>	12.6871(8) / 3.9031(2) / 3.5074(2) / 173.683	12.6854(3) / 3.90170(8) / 3.50840(8) / 173.647	12.632(2) / 3.8742(7) / 3.5321(6) / 172.853
Phase (Ni,Cu)O	4.1802(4) / 73.045	4.17990(9) / 73.029	4.1761(1) / 72.830
Phase Sr <sub>2</sub> (Cu,Ni)O <sub>3.239</sub>	/	/	3.7730(2) / 12.494(1) / 177.866

On note les remarques suivantes:

- Pour la phase (Ni,Cu)O, le volume de maille diminue de faible valeur à chaque fois qu'on augmente la fraction du Nickel avec une variation de -0.016 (-0.022 %) entre les deux premières compositions puis de -0.199 entre les deux dernières c'est à dire une variation de plus de 12 fois.
- Pour la phase Sr<sub>2</sub>(Cu,Ni)O<sub>3</sub>, les paramètres a (~ 12.7: reflétant 2D) et b (~ 3.9) avec le volume ( -0.036 ou -0.021 %) diminuent alors que c (~ 3.5) augmente légèrement entre les deux premières compositions. Comme pour (Ni,Cu)O, la variation ultérieure dans la dernière composition est aussi perturbée probablement en relation avec l'apparition de la nouvelle phase Sr<sub>2</sub>(Cu,Ni)O<sub>3.239</sub>.

- Pour la phase  $\text{Sr}(\text{Cu},\text{Ni})\text{O}_2$  qui est l'objet de notre étude, le paramètre a (~ 3.5) et c (~ 3.9) avec le volume (+0.137 ou +0.060 %) augmentent entre les deux premières compositions alors que b (~ 16.3: reflétant 2D) diminue légèrement.

Par conséquent, les paramètres soulignés varient dans les mêmes sens pour les deux phases  $\text{Sr}(\text{Cu},\text{Ni})\text{O}_2$  et  $\text{Sr}_2(\text{Cu},\text{Ni})\text{O}_3$  et le volume est essentiellement influencé par le paramètre (~ 3.9) en relation au nombre de couche  $(\text{Cu},\text{Ni})\text{O}$ .

Vu la présence des trois phases, il est très probable que la composition propre de la phase  $\text{Sr}(\text{Cu},\text{Ni})\text{O}_2$  est différente de la composition de l'échantillon et par conséquent, son estimation est importante pour déterminer les limites de substitution Cu/Ni et obtenir une phase  $\text{Sr}(\text{Cu},\text{Ni})\text{O}_2$  pure.

Fondamentalement, la largeur d'un pic en DRX, estimée à sa mi-hauteur FWHM, est due à trois contributions :

- Instrument : une mesure avec un étalon est nécessaire pour estimer cette contribution.
- Taille de cristallites (non de grains).
- Microcontraintes résiduelles.

En mettant à côté la première contribution supposée constante, la FWHM permet d'avoir une idée sur les deux autres contributions dues quant à elles aux phases de l'échantillon.

La loi de Scherrer ci-dessous, donne la taille des cristallites:

$$D = K\lambda/\beta(\cos\theta)$$

Avec  $K \approx 0.9$  et  $\beta$  confondu à FWHM (en rad).

Or, les contraintes peuvent être exprimées en écarts de paramètres (simples ou en pourcentages):

$$\varepsilon = \Delta d/d$$

Ces distorsions peuvent être générées par des défauts cristallins (dislocations) ou par des fluctuations locales de composition liées à des insertions ou substitutions.

A partir de la différentiation de la loi de Bragg,  $2d\sin\theta = \lambda$ , on obtient la relation:

$$\Delta(2\theta) = 2\Delta\theta = \beta = 4.\text{tg}\theta.\varepsilon$$

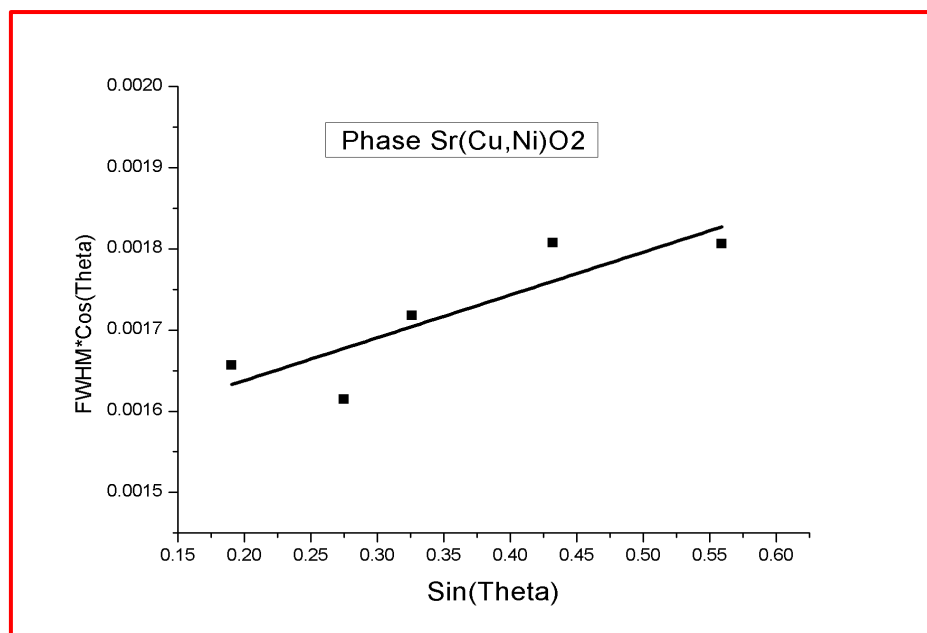
Par superposition des deux contributions indépendantes, on aura:

$$\text{FWHM } \beta = K\lambda/D\cos\theta + 4.\text{tg}\theta.\varepsilon$$

Dans la méthode de Williamson-Hall, on trace la courbe des FWHM  $\beta$  multipliées par  $\cos \theta$  en fonction de  $\sin \theta$  à partir de plusieurs pics uniques non chevauchés d'une phase ; l'ordonnée à l'origine et la pente de la droite obtenues, donne les valeurs moyennées de la taille des cristallites et des microcontraintes:

$$\beta\cos\theta = (K\lambda/D) + 4.\varepsilon.\sin\theta$$

A titre d'exemple, l'application de cette méthode à la phase  $\text{Sr}(\text{Cu},\text{Ni})\text{O}_2$  de l'échantillon de composition  $\text{SrCu}_{0.75}\text{Ni}_{0.25}\text{O}_2$  avec cinq pics a donnée la courbe de la figure III.12.



**Figure III.12:** Courbe Williamson-Hall pour la phase  $\text{Sr}(\text{Cu},\text{Ni})\text{O}_2$  de l'échantillon de composition  $\text{SrCu}_{0.75}\text{Ni}_{0.25}\text{O}_2$

Le fit linéaire de ces cinq point a permis d'obtenir une taille de cristallites de l'ordre de **90 nm** et une microcontrainte résiduelle de **0.0132 %**; la taille des cristallites reflète la croissance et la cristallisation moyenne de cette phase et la faible microcontrainte résiduelle est associée à

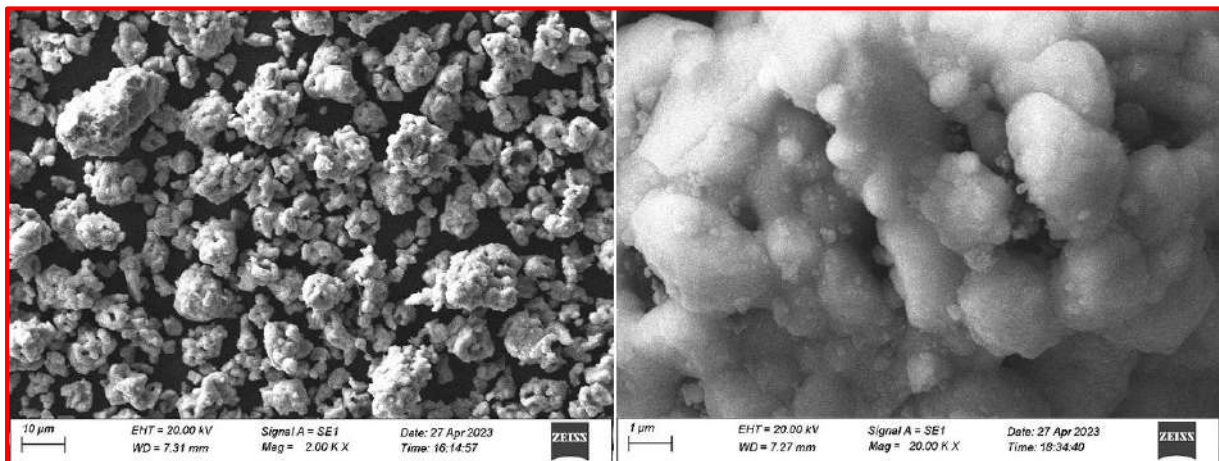
la non-compacité de la structure, ce qui permet la relaxation d'éventuelle microcontraintes. Il est reconnu que les structures compactes sont plus sujettes aux microcontraintes

Pour la même phase dans l'échantillon de composition  $\text{SrCu}_{0.75}\text{Ni}_{0.25}\text{O}_2$ , les valeurs correspondantes deviennent **110 nm** et **0.0432 %**; l'augmentation de  $\varepsilon$  est à liée au taux de substitution en Ni plus élevée.

### III.3 Résultats de MEB-EDS

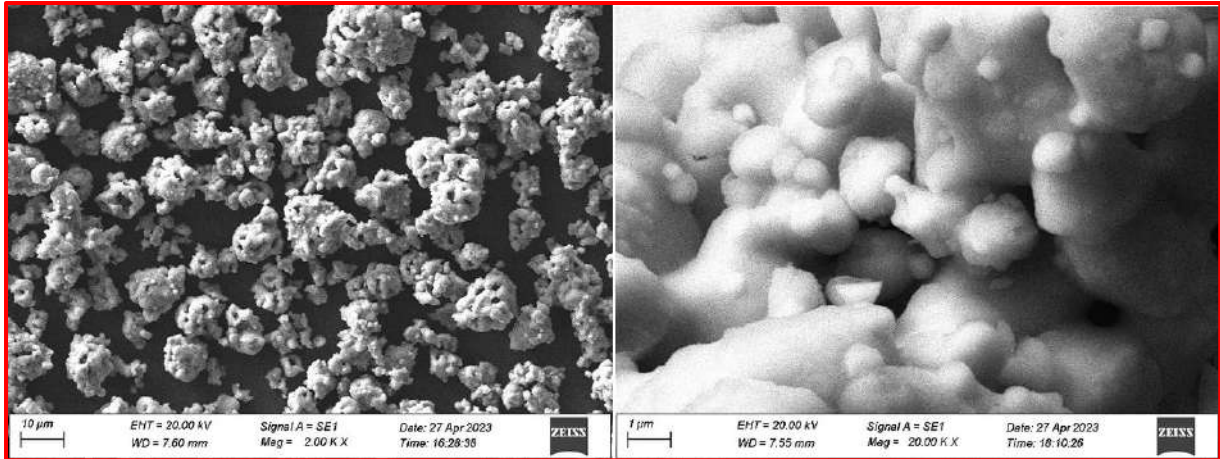
Etant donnée l'analogie entre les deux premiers échantillons, nous avons opté pour leur étude par microscopie électronique à balayage MEB et la spectroscopie EDS couplée, vu l'accès très rare et limité à ce type d'appareil. L'objectif est d'une part d'observer la microstructure des phases et d'une de tenter de répondre à la question soulevée concernant la composition propre de la phase  $\text{Sr}(\text{Cu},\text{Ni})\text{O}_2$ .

La figure III.12 représente les micrographies MEB de l'échantillon de composition  $\text{SrCu}_{0.75}\text{Ni}_{0.25}\text{O}_2$  prise avec le détecteur d'électron secondaire (SE) à deux grossissements différents. On notera que les images et les analyses ont été prises de façon standard sans concertation de notre part ni sur le choix du détecteur, ni sur la zone et le grossissement associés au spot pour l'acquisition des RX pour l'EDS et ni sur le temps d'acquisition.



**Figure III.13:** Micrographie MEB aux grossissement x2000 et x20000 de l'échantillon  $\text{SrCu}_{0.75}\text{Ni}_{0.25}\text{O}_2$ .

Les micrographies analogues pour l'échantillon de composition  $\text{SrCu}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_2$  sont exposées à la figure III.13.

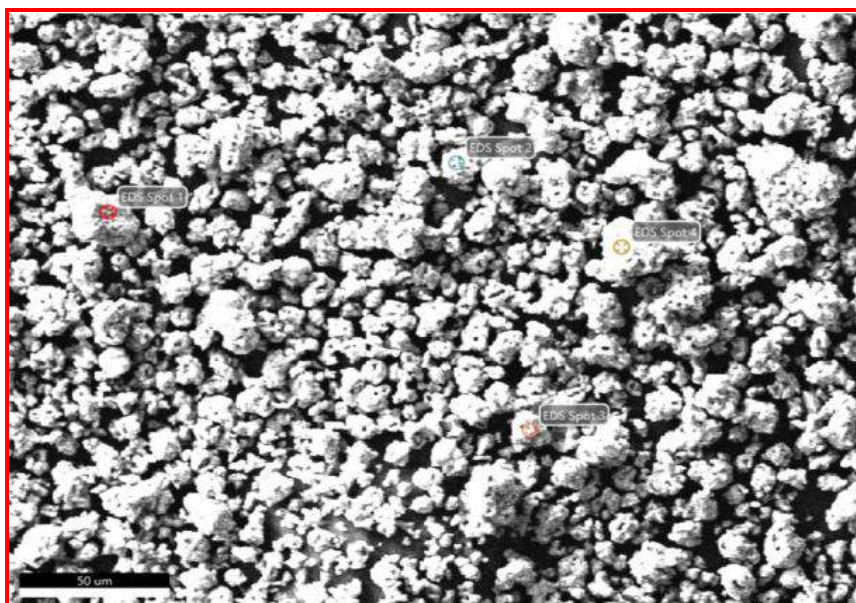


**Figure III.14:** Micrographie MEB aux grossissements x2000 et x20000 de l'échantillon  $\text{SrCu}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_2$ .

Fondamentalement, le détecteur est destiné à l'étude topographique de la surface d'un échantillon ; dans notre cas, on constate que les deux échantillons se ressemblent dans l'aspect aggloméré, la distributions étendue des tailles de grains et la présence d'un certain degré de porosité. L'utilisation du détecteur BSE reflétant la densité électronique des phases. Les trois phases présentes dans ces deux échantillons en l'occurrence  $\text{Sr}(\text{Cu},\text{Ni})\text{O}_2$ ,  $\text{Sr}_2(\text{Cu},\text{Ni})\text{O}_3$  et  $(\text{Ni},\text{Cu})\text{O}$  ont des densités électroniques de 1.456, 1.485 et 2.026  $\text{e}/\text{\AA}^3$  respectivement; ceci aurait donné des grains de  $(\text{Ni},\text{Cu})\text{O}$  plus "blancs" et deux nuances de gris pour  $\text{Sr}_2(\text{Cu},\text{Ni})\text{O}_3$  et  $\text{Sr}(\text{Cu},\text{Ni})\text{O}_2$ , ce qui aurait permis une étude MEB-EDS plus poussée et précise.

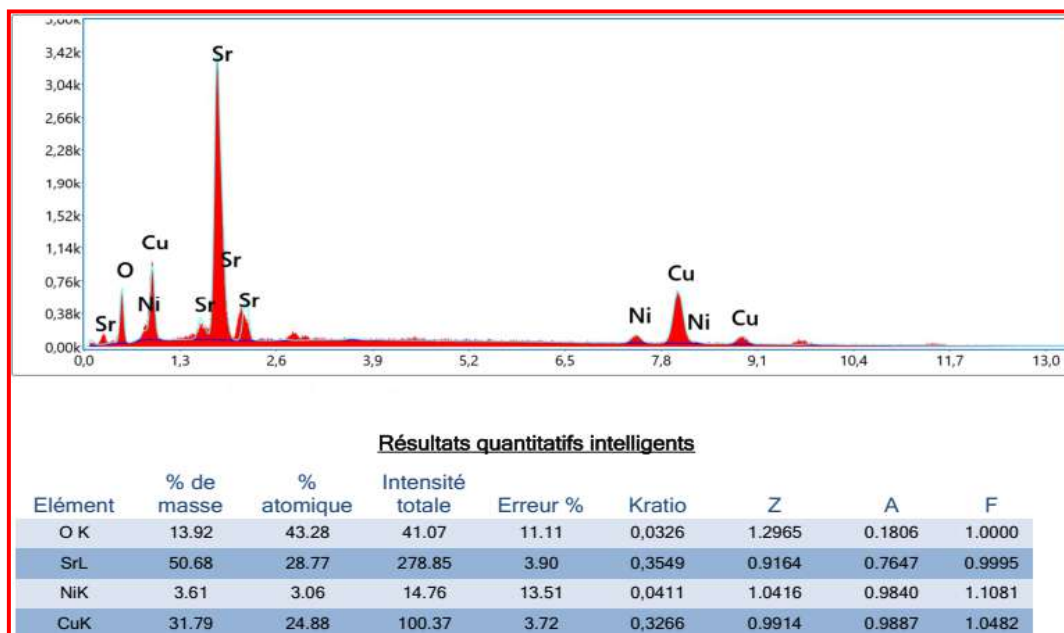
Les intensités RX pour l'analyse EDS ont été, par exemple, acquises à partir de quatre endroits (Fig. III.14).





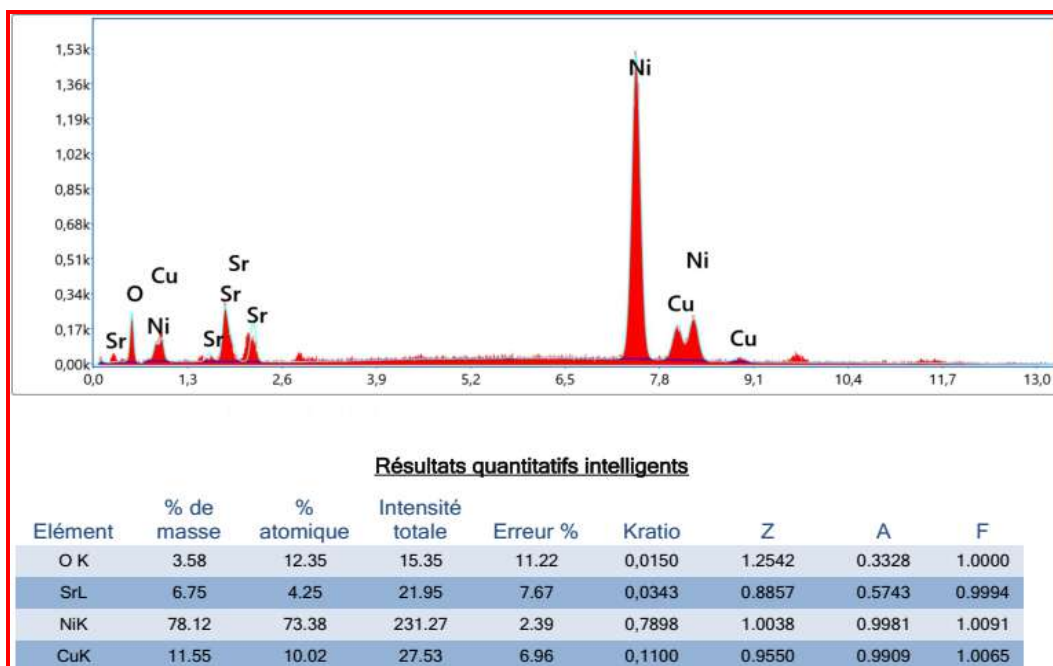
**Figure III.15:** Les 4 spots d'acquisition en EDS.

On remarque que le grossissement utilisé de x1000 sur des agglomérats poreux est inadéquat, ce qui fait que les RX mesurés peuvent être issus de plusieurs phases et leurs intensités peuvent être altérées par la topographie vu qu'ils sont émis à des angles ras d'environ  $6^\circ$ . Après consultation des données fournies par l'opérateur, celles cohérentes avec les informations de diffraction (de par la nature et les rapports des éléments) sont exposées à la figure III.15. Un exemple incohérent est donnée à la figure III.16



**Figure III.16:** Exemple de diagramme EDS récolté de l'échantillon de composition  $\text{SrCu}_{0.75}\text{Ni}_{0.25}\text{O}_2$  et l'analyse élémentaire qualitative et quantitative associée.





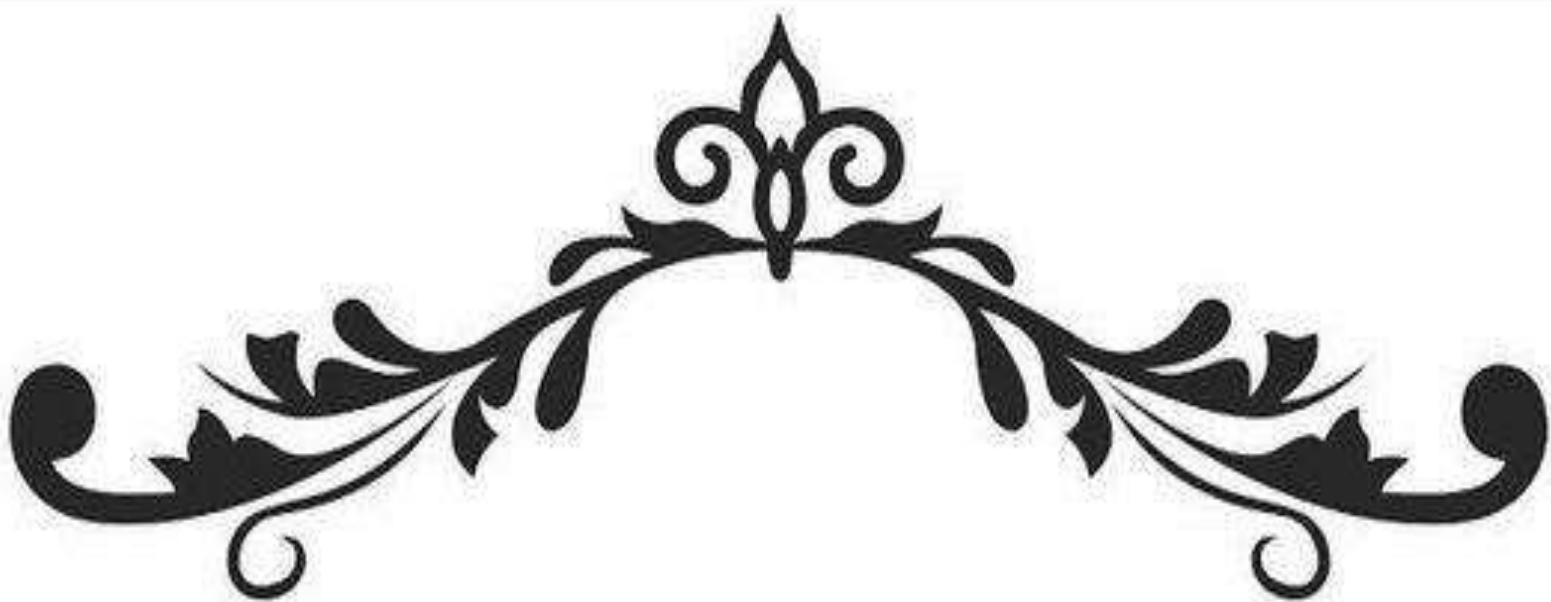
**Figure III.17:** Cas incohérent de résultats EDS.

Les données de l'analyse élémentaire qualitative et quantitative de la figure III.15 sont compatibles avec la phase  $\text{Sr}(\text{Cu},\text{Ni})\text{O}_2$  avec une somme de pourcentages molaires de Cu et Ni pratiquement égale à celui de Sr et à la moitié de celui de O; le rapport expérimental des pourcentages de  $\text{Cu}/\text{Ni} = 24.88/3.06$  correspond à la formule approximative  $\text{SrCu}_{0.89}\text{Ni}_{0.11}\text{O}_2$  ( $x = 0.11$ ), ce qui place limite de solubilité (substitution) du nickel très en deçà même de ce qui a été affirmé les auteurs dans la phase  $\text{SrCu}_{0.75}\text{Ni}_{0.25}\text{O}_2$  [4]. Ceci nous incite à reprendre l'étude des compositions  $\text{SrCu}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_2$  en focalisant sur les faibles valeurs de  $x$  avec des pas plus réduits afin de déterminer avec précision la limite de substitution ; de même, la reprise de la synthèse de la phase  $\text{SrNiO}_2$  est préconisée pour confirmer son existence vu que notre étude a montré la non symétrie du diagramme de  $\text{SrCu}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_2$  avec l'absence de la phase  $\text{Sr}(\text{Cu},\text{Ni})\text{O}_2$  dans l'échantillon de composition  $\text{SrCu}_{0.25}\text{Ni}_{0.75}\text{O}_2$ .

## Références Bibliographiques

1. Teske, C. L., Mueller-Buschbaum, Hk., Zeitschrift fuer Anorganische und Allgemeine Chemie 379 (1970) 234.
2. Eremin, N.N., Leonyuk, L.I., Urusov, V.S., Journal of Solid State Chemistry 158 (2001) 162.
3. Pausch, H., Mueller-Buschbaum, Hk., Zeitschrift fuer Anorganische und Allgemeine Chemie 426 (1976) 184.
4. Mueller-Buschbaum, Hk., Mattausch, H., Zeitschrift fuer Anorganische und Allgemeine Chemie 377 (1970) 144.
5. <https://fre.download-org.com/panalytical-x-pert-highscore>
6. Teske, C. L., Mueller-Buschbaum, Hk., Zeitschrift fuer Anorganische und Allgemeine Chemie 371 (1969) 325.
7. Weller, M.T., Lines, D.R., Journal of Solid State Chemistry 82 (1989) 21.
8. Wyckoff, R. W. G., Crystal Structures 1 (1963) 85.
9. Leineweber, A., Jacobs, H., Hull, S., Inorganic Chemistry 40 (2001) 5818.
10. Cairns, R.W., Ott, E., Journal of the American Chemical Society 55 (1933) 527.
11. Rietveld, H. M., Acta. Crystallogr. 22 (1967) 151.
12. Laugier, J. & Bochu, B. (2003). CELREF. <http://www.CCP14.ac.uk/tutorial/lmgp/CELREF.htm>.
13. Rodriguez-Carvajal, J., Collected Abstract of Powder Diffraction Meeting, Galy Ed. J., Toulouse, France (1990) 127.
14. Hunter B., International Union of crystallography Commission on Powder Diffraction Newsletter, (1998) 20.
15. Azuma, M., Yoshida, H., Saito, T., Yamada, T., Takano, M., Journal of the American Chemical Society 126 (2004) 8244.
16. Teske, C. L., Mueller-Buschbaum, Hk., Zeitschrift fuer Anorganische und Allgemeine Chemie 370 (1969) 134.
17. Eremin, N.N., Leonyuk, L.I., Urusov, V.S., Journal of Solid State Chemistry 158 (2001) 162.
18. Roth, G., Heger, G., Renker, B., Pannetier, J., Caignaert, V., Hervieu, M., Raveau, B., Physica C 153 (1988) 972.
19. Bouloux, J.C., Soubeyroux, J.L., le Flem, G., Hagenmueller, P., Journal of Solid State Chemistry 38 (1981) 34.

20. Garcia-Jaca, J., Mesa, J.L., Insausti, M., Larramendi, J.I.R., Arriortua, M.I., Rojo, T., *Materials Research Bulletin* 34 (1999) 289.
21. Miwa, K., Kagomiya, I., Ohsato, H., Sakai, H., Maeda, Y., *Journal of the European Ceramic Society* 27 (2007) 4287.
22. Cavalcante, L.S., Simoes, A.Z., Longo, E., Sczancoski, J.C., Erlo, R., Escote, M.T., Longo, V.M., Varela, J.A., *Solid State Sciences* 9 (2007) 1020.
23. Yeh, S.K., Wu, S.Y., Lee, C.S., Wang, Y., *Acta Crystallographica B*49 (1993) 806.
24. Benabbas, A., *Acta Crystallographica B*62 (2006) 9.



*Conclusion générale*



## *Conclusion générale*

- L'objectif de ce travail est l'étude de l'interaction entre les cations  $\text{Cu}^{2+}$  et  $\text{Ni}^{2+}$  et leur possible substitution mutuelle dans une structure à caractère bidimensionnel et les éventuels impacts sur les propriétés. La littérature rapporte que la structure visée existe pour trois compositions:  $\text{SrCuO}_2$ ,  $\text{SrNiO}_2$  et  $\text{SrCu}_{0.75}\text{Ni}_{0.25}\text{O}_2$ . Notre démarche a consisté de reprendre la synthèse de cette dernière et d'étendre le domaine de substitution avec la formulation  $\text{SrCu}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_2$  ( $x = 0.25, 0.5, 0.75$ ).
- Les échantillon ont été préparés par voie solide, analysés par diffraction RX sur poudre avec les détails structuraux obtenus par la méthode de Rietveld; Leur microstructure et composition sont étudiées par MEB et EDS associée.
- Le traitement des diffractogrammes a montré que les trois échantillons contiennent chacun trois phases:  $\text{Sr}(\text{Cu},\text{Ni})\text{O}_2$ ,  $\text{Sr}_2(\text{Cu},\text{Ni})\text{O}_3$  et  $(\text{Ni},\text{Cu})\text{O}$  pour les deux premiers et la phase  $\text{Sr}_2(\text{Cu},\text{Ni})\text{O}_{3.239}$  au lieu de  $\text{Sr}(\text{Cu},\text{Ni})\text{O}_2$  dans le dernier.
- L'affinement Rietveld a été avec d'excellents facteurs de fiabilité ( $R_p$  de 2.55 %); la précision sur quelques paramètres a atteint le cinquième chiffre. Leur évolution a été discutée selon la composition des échantillons.
- Les caractéristiques détaillées des polyèdres de coordinations cation-anions ont été déduites dans toutes ces structures
- Les pourcentages massiques et molaires de chaque phase ont été déterminés par la loi valide issue de l'affinement Rietveld; la phase d'intérêt a été trouvée majoritaire dans le premier échantillon mais très minoritaire dès le deuxième.
- Les Micrographie MEB à travers un détecteur SE ont montré des microstructures semblables sur les trois échantillons avec une distribution étendue de taille de grains et un certain degré de porosité.
- L'exploitation des données cohérentes de l'EDS semble montrer un taux de substitution du Cu par Ni limité vers 11 %, déjà nettement inférieur au taux du premier échantillon (25 %); ce qui soulève des questions sur les résultats reportés dans certaines références.
- Comme perspective, on essaiera de reprendre l'étude du système  $\text{SrCu}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_2$  vers les basse valeurs de  $x$  par des pas plus réduits pour déterminer avec précision la limite de substitution.

- On cherchera à obtenir cette phase pure afin d'étudier certaines de ses propriétés comme par exemple de transport ionique et/ou électronique en fonction du taux de substitution.
- On reprendra une étude sur l'autre phase limite déclarée à savoir  $\text{SrNiO}_2$  pour confirmer ou infirmer son existence.

## Résumé

Les oxydes en structures lamellaires diffèrent en taille et en dimension des unités polyédriques, en fonction des éléments de transition. Les assemblages sous forme des feuilles ou des couches dans lesquels les métaux sont combinés à l'oxygène sont connus sous le nom d'oxydes bidimensionnels (2D). La transition d'une structure tridimensionnelle à une structure bidimensionnelle améliore les propriétés électriques et électromagnétiques du matériau de sorte que le premier oxyde supraconducteur a une structure bidimensionnelle.

Ce travail est dans le but de synthétiser des oxydes bidimensionnels par voie solide est l'étude structurale par Drx, MEB-EDS et la corrélation entre toute ces caractéristiques, et ça permet de mieux comprendre la structure bidimensionnelle.

**Mots clé :** oxyde, bidimensionnel, structure, supraconducteur, métaux, oxygène.

## Abstract

Oxides in lamellar structures differ in size and size of polyhedral units, depending on the transition elements. Assemblies in the form of sheets or layers in which metals are combined with oxygen are known as two-dimensional (2D) oxides. The transition from a three-dimensional structure to a two-dimensional structure improves the electrical and electromagnetic properties of the material so that the first superconducting oxide has a two-dimensional structure. This work is in order to synthesize two-dimensional oxides by solid way is the structural study by Drx, MEB-EDS and the correlation between all these characteristics, and it allows to better understand the two-dimensional structure.

**Keywords:** oxide, two-dimensional, structure, superconductor, metals, oxygen.

## ملخص

تختلف الأكاسيد في الهياكل الصفائحية في حجم وحجم الوحدات متعددة السطوح، اعتمادا على العناصر الانتقالية. تعرف بعمل (2D) التجميعات على شكل صفائح أو طبقات يتم فيها دمج المعادن مع الأكسجين باسم أكاسيد ثنائية الأبعاد الانتقال من هيكل ثلاثي الأبعاد إلى هيكل ثنائي الأبعاد على تحسين الخواص الكهربائية والكهرومغناطيسية للمادة بحيث هذا العمل من أجل توليف أكاسيد ثنائية الأبعاد بطريقة صلبة هو . يكون لأكسيد الموصلية الفائقة الأول بنية ثنائية الأبعاد الدراسة الهيكلية من قبل

Drx ،MEB-EDS

والعلاقة بين كل هذه الخصائص، ويسمح بفهم أفضل للبنية ثنائية الأبعاد.

**الكلمات المفتاحية:** أكسيد، ثنائي الأبعاد، هيكل، موصل فائق، معادن، أكسجين