

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE
UNIVERSITE DES SCIENCES ET DE LA TECHNOLOGIE
« HOUARI BOUMEDIENE »
FACULTE DE CHIMIE



THESE

Présentée pour obtention du grade de

DOCTORAT D'ETAT

Spécialité : CHIMIE ET PHYSIQUE DES MATERIAUX INORGANIQUES

Par :

M. KARS Mohammed

Thème

**Synthèse et étude structurale de nouveaux
composés des systèmes $IV_A.V.VI_A$ et $V_A.V.VI_A$**

Soutenue publiquement, le 06/ 12/ 2010, devant le jury composé de :

M. M. BENDAOU,
M. A. REBBAH,
M. H. MERAZIG,
M. L.C. OTERO-DIAZ
M^{me} R. KESRI,
M. D. MEZAOUI,

Professeur, à l'U.S.T.H.B
Professeur, à l'U.S.T.H.B
Professeur, à l'Université de Constantine
Professeur, à l'Université de Madrid Espagne
Professeur, à l'U.S.T.H.B
Maître de Conférences, à l'U.S.T.H.B

Président
Directeur de Thèse
Examinateur
Examinateur
Examinatrice
Examinateur

REMERCIEMENTS

Ce travail a été effectué au Laboratoire Science des Matériaux à la Faculté de Chimie de l'Université des Sciences et Technologie Houari-Boumedienne et au centre de Microscopie électronique de l'Université Complutense de Madrid.

*J'exprime ma profonde gratitude, ainsi que ma reconnaissance à Monsieur **A. Rebbah**, Professeur à l'U.S.T.H.B, qui a dirigé ce travail avec beaucoup d'intérêt et de patience. Je le remercie vivement pour sa contribution à ma formation et pour son aide dont il m'a fait bénéficier tout au long de mes recherches.*

*J'exprime toute ma reconnaissance à Madame **H. Rebbah**, Professeur à l'U.S.T.H.B et directrice du Laboratoire pour sa disponibilité constante, ses encouragements et sa gentillesse.*

*Monsieur, **A. Bendaoud**, Professeur à l'U.S.T.H.B, me fait l'honneur de présider le jury de cette Thèse, qu'il en soit remercié et assuré de ma respectueuse gratitude.*

*Je suis très honoré par la présence dans ce jury de Madame **R. Kesri**, Professeur à l'U.S.T.H.B, malgré ses lourdes responsabilités. Qu'elle trouve ici l'expression de toute ma reconnaissance.*

*Mes remerciements vont également à Monsieur **H. Merazig**, Professeur à l'Université Mentouri de Constantine, pour sa disponibilité et de m'avoir fait l'honneur de siéger à ce jury. Qu'il en soit donné ici l'occasion d'exprimer ma gratitude.*

*Que Monsieur, **D. Mezaoui**, Maître de Conférence à l'U.S.T.H.B, puisse trouver ici l'expression de mes remerciements pour l'honneur qu'il me fait en s'intéressant à mon travail et prenant part au jury.*

*Je ne saurais suffisamment remercier Monsieur **L.C. Otéro-Diaz**, Professeur et Directeur scientifique du Centre de Microscopie Electronique de l'Université Complutense de Madrid, pour la bienveillance avec laquelle il m'a accueilli dans son laboratoire durant mes stages, pour sa disponibilité, ses encouragements et pour m'avoir fait bénéficier de ces compétences scientifiques. Je suis particulièrement sensible à sa présence dans mon jury, qu'il trouve ici l'expression de mon admiration et mon profond respect.*

Je ne saurais oublier tous mes collègues du laboratoire, qui ont rendu le travail quotidien agréable, et leur soutien durant toutes ses années.

Mes remerciements vont également à tous mes collègues de travail à la Faculté des Sciences de l'Université de Blida, qu'ils trouvent ici l'expression de ma sincère amitié.

*Je ne saurais oublier l'équipe de recherche du Professeur L.C. Otéro-Diaz à la Faculté Ciencias Químicas de l'Université Complutense de Madrid, pour leur accueil et leur aide. Je suis particulièrement très reconnaissant à Monsieur **A. Gómez-Herrero**, Docteur au Centre de Microscopie Electronique, pour sa gentillesse, sa disponibilité constante et pour les dizaines d'heures passées au Microscope Electronique. Qu'il trouve ici l'expression de toute ma gratitude pour son aide précieuse.*

SOMMAIRE

Introduction	1
 Chapitre I : La cristallogénèse par transport en phase vapeur	
I-1 Rappels des méthodes de transport en phase vapeur	3
I-2 Théorie du transport en phase vapeur - rappels sur le sens du transport	4
I-2-1 Sens du transport	5
I-2-2 Influence de la température	5
I-2-3 Influence de la pression	6
I-3 Conditions thermodynamiques assurant un transport efficace	7
I-4 Cinétique de croissance	9
I-4-1 Cinétique de croissance limitée par la diffusion	9
I-4-2 Expression du flux gazeux de chaque constituant	10
I-4-3 Expression de la pression partielle de chaque constituant	11
I-4-4 Expression de l'activité du solide pour $x = 0$	13
I-4-5 Recherche des conditions de stabilité de l'interface	14
I-4-6 Cinétique de croissance limitée par la diffusion et la convection	17
I-4-7 Cinétique de croissance limitée par les phénomènes de surface	17
I-5 Discussion	19
Références	20

Chapitre II : Etude bibliographique sur les composés d'intercalation et les composés misfits

II-1 Les composés dichalcogénures des métaux de transition (DCMTs)	21
II-1-1 Structure des composés DCMTs	21
II-1-2 La structure des dichalcogénure au niobium NbX_2 ($\text{X}=\text{S}, \text{Se}$)	24
II-1-3 Les composés d'intercalation à base des DCMTs	25
II-1-3-1 Structure et propriétés des composés d'intercalation à base de NbX_2 ($\text{X}=\text{S}, \text{Se}$)	25

II-1-3-2 Composés d'intercalation du système Ge- Nb- S	28
II-2 Les composés chalcogénures lamellaires composites ou misfits (CLCs)	33
II-2-1 Structure des chalcogénures lamellaires composites ou misfits (CLCs)	33
II-2-2 Les composés misfits lamellaires de la série 1Q/1H	37
II-2-3 Les composés misfits lamellaires de la série 1Q/2H	39
II-2-4 Etude par microscopie électronique des structures lamellaires composites	40
II-2-4-1 Les composés incommensurables composite du type $(MS)_{1+x}TS_2$	41
a- Réflexions fondamentales	41
b- Les satellites	42
c- Variants d'orientation	44
d- Observations le long de la direction [100]	44
II-2-4-2 Les composés misfits des systèmes Bi-Nb-S et Sb-Nb-X (X =S, Se)	45
a- Cristaux tubulaires du système Bi-Nb-S	45
b- Les composés misfits du système Sb-Nb-X (X =S, Se)	47
Références	50

Chapitre III : Résultats et discussion

III-1 Partie expérimentale	55
III-1-1 Préparation des cristaux	55
III-1-1-1 Les composés d'intercalations Ge_xNbX_2 (X = S, Se)	55
III-1-1-2 Les composés misfits $(SbX)_{1+x}(NbX_2)_n$ (X = S, Se ; n = 1, 2)	56
III-1-2 Méthodes d'analyse	56
III-1-2-1 Diffraction sur monocristal	56
III-1-2-2 Microscopie électroniques en transmission	57
III-2 Résultats et discussion	58
III-2-1 Les composés d'intercalation au Germanium	58
III-2-1- Etude par diffraction des rayons X	58
III-2-2 Etude par microscopie électronique en transmission	64
III-3 Les composés misfits du système Sb-Nb-S(Se)	72
III-3-1- Etude par diffraction des rayons X du composé 'misfit'	73
$(SbS_{1-x}Se_x)_{1.16}(Nb_{1.036}S_2)_2$	
III-3-2 Etude par microscopie électronique en transmission	81
III-3-2-1 Les composés misfits monocouches $(SbX)_{1+x}NbX_2$ (X = S, Se)	81

III-3-2-2 Le composé misfit $(\text{SbS}_{1-x}\text{Se}_x)_{1.16}(\text{NbS}_2)_2$ ($x \sim 0.41-0.47$)	83
Références	87
Conclusion	89
Annexe I : Microscopie Electronique en Transmission (TEM)	91
Annexe II : Rappel sur les structures modulées	99

Introduction :

Les dichalcogénures des métaux de transition (DCMTs) MX_2 ($\text{M} = \text{Nb}, \text{Ta}$ et $\text{X} = \text{S}, \text{Se}$), ont longtemps fait l'objet de nombreuses études scientifiques pour leurs structures, et leurs propriétés physiques (mécaniques, magnétiques, électroniques, etc.). Ils forment une classe de composés connus pour leurs structures en feuillets. Ainsi, les caractéristiques de ces matériaux les rendent d'une grande anisotropie et dans des cas extrêmes bi- dimensionnels. Une large variété de propriétés découle de cette particularité, rendant les DCMTs intéressants, non seulement d'un point de vue théorique (onde de densité de charge CDW, superconductivité,...), mais aussi pour des applications pratique très variées. En raison de leur faible résistance, les DCMTs sont utilisés comme lubrifiants solides.

En introduisant des unités structurales différentes (ions ou blocs) à l'intérieur de la structure en couches de MX_2 , un grand nombre de nouveaux chalcogénures mixtes peut être obtenu, se classifiant comme étant des structures d'intercalations ou des composites. Ces nouvelles structures manifestent une grande différence dans leurs propriétés physiques, comparées aux chalcogénures de départ.

L'influence de l'élément dopant A ($\text{A} =$ métaux alcalins, Bi, Sb, Sn, Pb ou métaux rares) sur la structure et sur les propriétés de ces nouveaux composés, n'a été étudiée en détails que pour une intercalation à base de MS_2 ($\text{M} = \text{Nb}, \text{Ta}$). Le cas le plus connu, a été l'utilisation des chalcogénures DCMT/Li dans les années 70, dans le domaine de recherche de batteries rechargeables, remplacés après dans les années 80, par les oxydes, qui se sont avérés plus performants.

La complexité des structures et les faibles liaisons entre les blocs, peuvent causer des difficultés pour l'obtention de données de diffraction des rayons X et de microscopie électronique de haute qualité.

Ce travail a pour objet la synthèse par réaction de transport en phase vapeur, et l'étude structurale des composés d'intercalation de la famille $\text{IV}_A.\text{V}.\text{VI}_A$ ($\text{Ge}, \text{Nb}, (\text{S}, \text{Se})$), et des composés dit 'misfits' de la famille $\text{V}_A.\text{V}.\text{VI}_A$ ($\text{Sb}, \text{Nb}, (\text{S}, \text{Se})$).

Le premier chapitre, est consacré à la théorie de la croissance cristalline par transport en phase vapeur.

Le second chapitre, résume une étude bibliographique sur les composés d'intercalation et les composés misfits.

Le troisième chapitre, concerne l'étude structurale par diffraction des rayons X sur monocristal et par microscopie électronique à transmission (TEM) des composés d'intercalation Ge_xNbX_2 ($X=\text{S}, \text{Se}$) et du composé misfit $(\text{SbS}_{1-x}\text{Se}_x)_{1.16}(\text{NbS}_2)_2$.

Chapitre I : Cristallogénèse par réaction de transport en phase vapeur

I-1 Rappels des méthodes de transport en phase vapeur :

Le transport en phase vapeur est l'une des méthodes de croissance cristalline les plus utilisées pour l'obtention de cristaux complexes, alors que le nombre de variables très élevé rend difficile le contrôle du processus de nucléation. Les réactions de transport chimique sont des réactions réversibles qui assurent le transport d'un corps solide ou liquide uniquement par l'intermédiaire de composés gazeux. Elles se produisent sous l'effet d'un gradient thermique et nécessitent ou non, selon la nature des éléments constitutifs de solide ou du liquide, l'emploi d'un agent de transport. Cette méthode de croissance fait appel à deux techniques : la méthode du tube ouvert (la méthode du flux) et la méthode des tubes scellés.

La méthode du tube ouvert est plutôt employée pour les dépôts épitaxiaux. Le principe de cette méthode consiste à faire circuler dans une enceinte un courant gazeux qui balaie une source solide maintenue à la température T_1 qui entraîne une certaine quantité de matière à la distance l ; une partie de cette quantité de matière transportée en phase vapeur se dépose sur un substrat monocristallin, orienté et maintenu à la température T_2 . Ce procédé permet l'obtention de couches épitaxiales de très bonne qualité : épaisseur et homogénéité constantes, mais le rendement de la réaction est souvent médiocre. Il peut être amélioré par la vitesse de balayage, l'orientation, les conditions thermiques, la nature et l'état de surface du substrat.

La méthode du tube scellé est fréquemment utilisée pour l'obtention de cristaux massifs. L'agent de transport est recyclé de la température T_2 (cristal en cours de croissance) à la température T_1 (source). Quelle que soit la technique utilisée, la méthode de croissance en phase vapeur présente de nombreux avantages, elle permet :

- Le choix de l'agent de transport et de sa concentration.
- le choix de la nature de la charge initiale : éléments ou composé déjà synthétisé.
- une grande variabilité des conditions thermiques : choix des températures extrêmes, donc de ΔT et de $\Delta T/\Delta x$, ΔT est le gradient de température, x étant la distance entre la source et la zone de dépôt.
- L'utilisation de températures relativement basses et inférieures à celles employées lors de la fusion stoechiométrique des éléments.

- La synthèse de composés péritectiques et de composés ayant un point de fusion élevé ou une pression de vapeur trop importante.
- L'obtention d'un dépôt monocristallin, homogène (pas de phénomène de ségrégation dans le cas des solutions solides), de haute pureté et ne subissant aucune contrainte du quartz lors du refroidissement. Cette absence est très importante dans le cas des matériaux à forte valeur ajoutée due à l'absence des fissures dans les cristaux obtenu par transport. La formation des fractures est due en partie à l'anisotropie des coefficients de dilatation thermique.

Cependant cette méthode présente quelques inconvénients. Le choix des conditions de transport peut être rendu très délicat, compte tenu de la nature et du nombre des éléments à transporter. Dans le cas des composés $IV_A.V.VI_A$, les éléments utilisés (Nb, Ge, Sb, S, Se) ont des pressions de vapeur et des conditions de transport très différentes; la présence d'élément de la colonne VI rend nécessaire l'emploi de tubes de quartz à parois épaisses (3mm). De plus, l'incertitude des données thermodynamiques de ces composés ternaires rend plus délicate la prévision des conditions de transport. En général le régime est complexe, il peut être limité soit par la diffusion, soit par la convection, ou présenter un régime mixte selon la valeur des pressions partielles. Ce régime est responsable d'une nucléation en plusieurs endroits, contribuant ainsi à l'obtention de cristaux de taille moyenne. La faible densité des molécules gazeuses près du cristal en cours de croissance, conduit à une vitesse de croissance plus faible que celle observée lors de la fusion stoechiométrique des éléments.

Après un bref exposé des études fondamentales réalisées sur des systèmes binaires [1-7], nous discuterons les conditions thermodynamiques assurant un transport efficace, et enfin nous étudierons les conditions assurant une cinétique de croissance cristalline efficace, notamment la stabilité de l'interface en cours de croissance.

I-2 Théorie du transport en phase vapeur - rappels sur le sens du transport :

Les principaux travaux théoriques relatifs à la cristallogénèse par transport en phase vapeur, permettent de déterminer pour des systèmes simples, le sens et l'efficacité d'un transport, et montrent les relations existant entre la cinétique de croissance, la stabilité de l'interface et le faciès des cristaux.

I-2-1 Sens du transport :

Une réaction de transport en phase vapeur repose sur le déplacement des équilibres solides-gaz susceptibles de se former dans l'enceinte réactionnelle; il est donc nécessaire de connaître l'influence de la température et de la pression sur le sens du transport.

I-2-2 Influence de la température :

Dans le cas où tous les équilibres hétérogènes solides- gaz ont des enthalpies de même signe, les lois de Van't Hoff suffisent pour déterminer le sens du transport :

- Pour des réactions exothermiques, le transport se fera de $T_1 \rightarrow T_2$ ($T_2 > T_1$).
- Pour des réactions endothermiques, le transport se fera de $T_2 \rightarrow T_1$ ($T_2 > T_1$).
- Si $\Delta H = 0$, il n'y a pas de transport.

L'existence simultanée de réactions endo et exothermique conduit à considérer deux phénomènes intéressants :

- Le sens du transport peut être inversé en faisant varier les conditions expérimentales.
- Apparition d'un point critique de décomposition.

Schäfer [1] a défini la pression partielle hypothétique du solide A notée P^* , comme étant la quantité d'élément A présente dans la phase et susceptible de se déposer si toutes les réactions d'équilibres solide- gaz étaient totales. Selon l'importance relative des réactions endo et exothermique à basse température, les courbes $P^* = f(T)$ présentent soit un minimum, soit un maximum et indiquent le sens du transport dans un gradient de température (Figure I-1).

a) La courbe $p^* = f(T)$ présente un minimum :

- aux basses températures, le solide est transporté par la réaction exothermique; il migre de $T_1 \rightarrow T_2$.
- pour un transport s'étendant de $T_x - T_2 - T_y$ avec $P^*_x = P^*_y$, la substance solide se dépose en T_2 (T_2 correspond au minimum de la pression partielle hypothétique).

b) La courbe $P^* = f(T)$ présente un maximum :

- aux basses températures, le solide est transporté par la réaction endothermique ; il migre de $T_2 \rightarrow T_1$.
- aux températures plus élevées, il est transporté par la réaction exothermique, il migre de $T_2 \rightarrow T_3$.

- pour un transport tel que $T_\beta > T_\alpha$ et $P^*_\beta > P^*_\alpha$, le solide se dépose en T_α .
- pour un transport tel que $T_\theta > T_\alpha$ et $P^*_\alpha > P^*_\theta$, le solide se dépose en T_θ .
- pour un transport tel que $T_\gamma > T_\alpha$ et $P^*_\gamma = P^*_\alpha$, le transport s'inverse.

Cette seconde inversion n'est possible que si la courbe $P^* = f(T)$ présente un maximum.

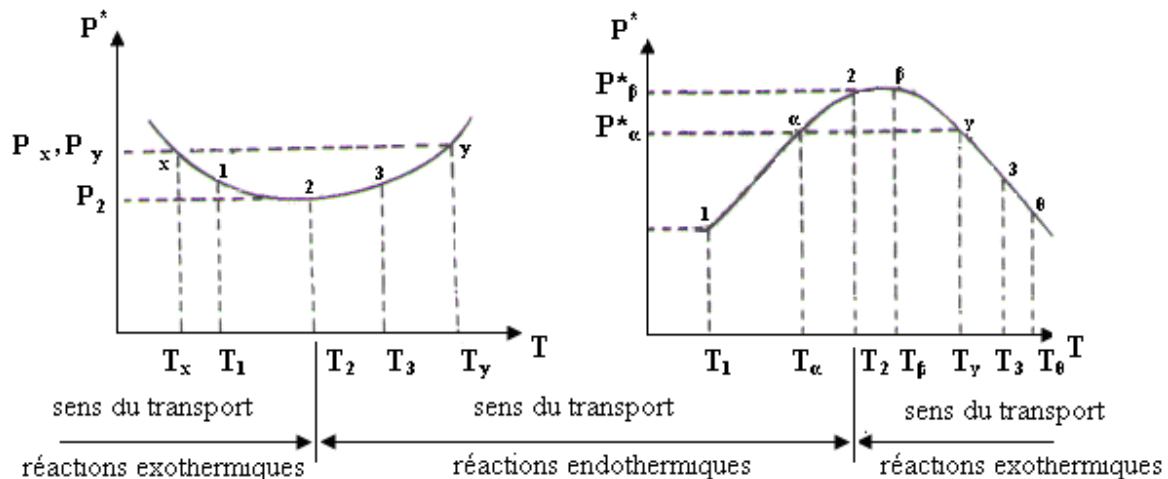


Figure I-1 : Variation de la pression partielle hypothétique en fonction de la température pour une pression totale constante.

I-2-3 Influence de la pression :

La plupart des équilibres hétérogènes responsables de transport chimique se font avec variation du nombre de molécules gazeuses. A cette variation s'ajoute la dissociation éventuelle de l'agent de transport en fonction de la température. La pression totale dans l'enceinte réactionnelle est donc, en général, un facteur d'équilibre.

Dans le cas où les réactions solide-gaz ont des enthalpies de même signe, les lois d'action de masse suffisent pour déterminer l'influence de la pression totale sur le sens du transport.

La présence simultanée de réactions hétérogènes endo et exothermiques permet, pour une même température, d'inverser le sens du transport en faisant varier la pression totale et rend nécessaire la connaissance des courbes $P^* = f(\sum P)$ pour différentes températures. La position du minimum ou du maximum des courbes $P^* = f(T)$ varie avec la pression totale sauf dans le cas où la

variation du nombre des molécules gazeuses des réactions endothermiques est compensée par la variation du nombre des molécules gazeuses des réactions exothermiques.

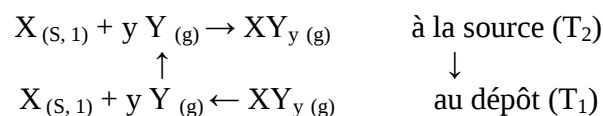
I-3 Conditions thermodynamiques assurant un transport efficace :

Pour cette étude, nous utilisons les règles mises en évidence par Schäfer [1] et le modèle thermodynamique du transport des éléments basé sur les diagrammes d'Ellingham [8-11].

Les paramètres envisagés sont les suivants :

- la constante K de l'équilibre de transport.
- la variation de cette constante avec la température dK/dT
- le nombre y de molécules gazeuses mises en jeu dans le transport d'une mole du solide X.

Soit la réaction de transport :



L'activité du solide X a pour expression :

$$a_x = \frac{P_{XY_y}}{(P_Y)^Y \cdot K}$$

K étant la constante d'équilibre, P_{XY_y} et $(P_Y)^Y$ les pressions partielles des constituants gazeux.

Pour qu'il y ait transport, il faut que $a_x < 1$ à la source (T_2) et que $a_x > 1$ au dépôt (T_1). L'activité du solide peut varier soit par l'intermédiaire de la constante d'équilibre, soit par l'intermédiaire du rapport des pressions partielles. Si $Y = 1$, la pression totale n'est pas un facteur d'équilibre. Il est possible de déterminer les conditions optimales rendant un transport efficace à partir des diagrammes d'Ellingham et des relations :

$$\Delta G^0 \ln K = \Delta H^0 - T\Delta S^0 \quad \text{et} \quad \frac{d \ln K}{d\left(\frac{1}{T}\right)} = \frac{\Delta H^0}{R}$$

Pour cela :

- 1) ΔH^0 doit être différent de zéro sinon la température n'est plus un facteur d'équilibre.

2) un calcul simple montre que le transport est d'autant plus efficace que la constante K est voisine de l'unité (donc $\Delta G^\circ = 0$) quand $\sum P = 1$ atm.

3) les diagrammes d'Ellingham montrent qu'à une grande valeur de ΔH° doit correspondre une grande variation de ΔS° (ΔH° et ΔS° étant de même signe) de telle sorte que la variation d'enthalpie libre ΔG° soit voisine de zéro. Une augmentation de l'entropie ΔS° est due à une augmentation du nombre n des molécules gazeuses, le transport est d'autant plus efficace que la variation Δn est importante.

4) pour les réactions de multiplicité différente de l'unité ($y \neq 1$), le paramètre ρ mesure l'efficacité du transport. Il est défini par la relation :

$$\rho = (P_{XY_y}) \cdot \frac{dP_{XY_y}}{dK}$$

Les calculs montrent que pour une valeur déterminée de y et pour une pression totale constante, ρ passe par un maximum pour une certaine valeur de K. La **Figure I-2** représente la variation de ρ en fonction de $\log K$ pour différentes multiplicités.

Pour $y = 1$, le maximum de ρ est toujours pour $K = 1$, quelle que soit la valeur de la pression totale, celle-ci n'est pas un facteur d'équilibre. Pour $Y > 1$, le maximum de ρ donc la valeur K rendant le transport maximum est fonction de la pression totale.

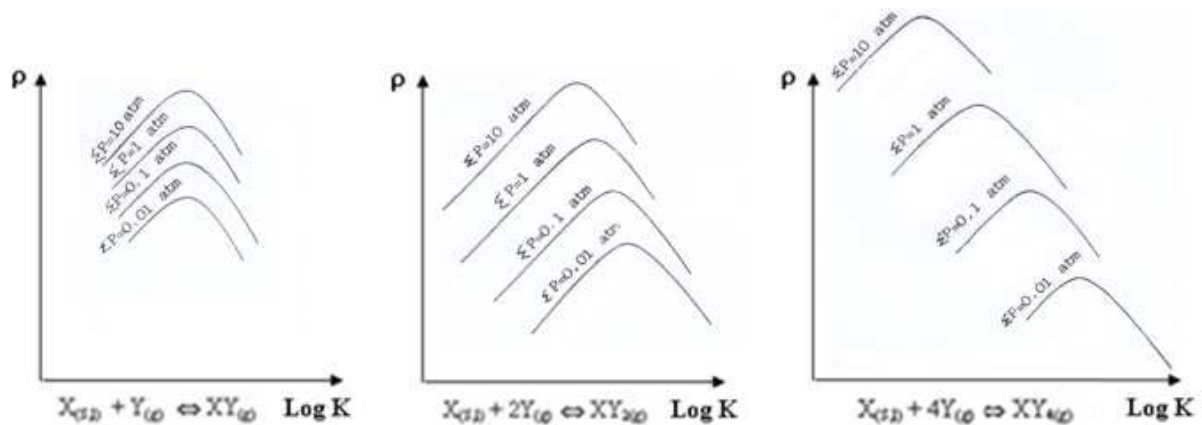


Figure I-2 : Variation de ρ en fonction de $\log K$ pour différentes multiplicités.

5) Dans l'efficacité d'un transport intervient également le choix de l'agent de transport. L'utilisation des halogènes s'explique par leur volatilité. Malgré l'absence de certaines données

thermodynamiques, il est possible de tracer un certain nombre de diagrammes d'Ellingham permettant le choix de l'agent de transport. On constate que l'enthalpie de formation des iodures est inférieure d'environ 55 kcal / mole à l'enthalpie libre de formation des chlorures et que l'enthalpie libre de formation des bromures est inférieure de 25 kcal / mole à l'enthalpie libre de formation des chlorures. La faible valeur de l'enthalpie libre de formation des iodures à différentes températures explique leur emploi fréquent comme agent de transport.

I-4 Cinétique de croissance :

La cinétique de croissance en phase vapeur peut être soit limitée par la vitesse d'évaporation de la charge initiale, soit par la vitesse de diffusion des gaz ou par la vitesse de condensation des gaz à la surface du cristal. En général la vitesse de diffusion est le processus limitatif de la croissance cristalline [10-12], mais lorsqu'il y a des barrières d'activation à l'interface cristal-gaz, la vitesse de condensation des gaz peut devenir l'étape déterminante de la croissance [7-11].

I-4-1 Cinétique de croissance limitée par la diffusion :

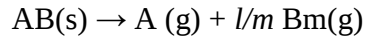
La cinétique de croissance peut être limitée soit par la diffusion, soit par la convection, ou présenter un régime mixte selon les valeurs des pressions partielles [1]. L'étude de la convection n'est qu'à un stade préliminaire. De nombreux auteurs [10-15] ont étudié, dans le cas de systèmes simples, la cinétique de diffusion en l'absence de barrière cinétique, ce qui revient à considérer comme réalisés les équilibres solide-gaz à la source et près du cristal.

L'établissement des conditions d'obtention d'un monocristal nécessite la recherche :

- d'une expression déterminant la vitesse à laquelle les constituants gazeux se déplacent depuis la source jusqu'au dépôt.
- d'une expression donnant la pression partielle des différents constituants en fonction de la vitesse du flux gazeux.
- d'une expression donnant l'activité de cristal en pressions partielles.
- des conditions de stabilité de l'interface cristal-gaz.

I-4-2 Expression du flux gazeux de chaque constituant :

Pour plus de simplicité, considérons la réaction de sublimation dissociative :



Faktor et al. [6] considèrent un système à une dimension dans lequel ils supposent connus ou contrôlables:

- La température à la source ($x = l$) : T^1 .
- Le rapport des pressions partielles à la source : $\alpha^1 = \frac{P_A^1}{P_{Bm}^1}$
- La vitesse de croissance du cristal : J .
- le gradient de température près du cristal ($x = 0$) : $\left. \frac{dt}{dx} \right|_{x=0}$

Pour chaque espèce gazeuse, le courant gazeux J (mole $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$) est la somme du flux d'entraînement de type visqueux et du courant de diffusion. Le flux d'entraînement est dû à la différence de pression existant entre les zones chaude et froide. Cette différence de pression est essentielle pour la croissance et peut être calculée à partir de la formule de Poiseuille.

Le flux visqueux, J_1 , de chaque constituant est proportionnel à sa pression partielle et a pour expression :

$$J_{1A} = \frac{u \cdot P_A}{RT} \quad J_{1B} = \frac{m \cdot u \cdot P_{Bm}}{RT} = m \cdot J_{1Bm}$$

P_A et P_{Bm} sont les pressions partielles des constituants A et B_m , u est la vitesse du flux d'entraînement dans son ensemble.

Le flux gazeux J_2 , dû à la diffusion a pour expression :

$$J_{2A} = \frac{-D_A \cdot dN_A}{dx} \quad \text{et} \quad J_{2B} = \frac{-m D_B \cdot dN_{Bm}}{dx}$$

N étant la concentration des espèces gazeuses, D_A et D_B les coefficients de diffusion.

$$\frac{dN}{dx} = \frac{1}{RT} \cdot \frac{dP}{dx} - \frac{P}{RT^2} \cdot \frac{dT}{dx}$$

Si $\Delta T = T^1 - T^\circ$ est petit, de l'ordre de 30°C, le terme $\frac{P}{RT^2} \cdot \frac{dT}{dx}$ est négligeable. Le flux total de chaque espèce est donc égal à :

$$J_A = J_{1A} + J_{2A} = \frac{u \cdot P_A}{RT} - \frac{D_A}{RT} \cdot \frac{dP_A}{dx} \quad (I)$$

$$J_B = J_{1B} + J_{2B} = \frac{m \cdot u \cdot P_{Bm}}{RT} - \frac{D_B}{RT} \cdot \frac{dP_{Bm}}{dx} \quad (I)$$

Dans l'expression des flux, nous avons négligé la convection thermique.

Cette approximation est valable si ΔT est petit et si les masses molaires des constituants gazeux ne sont pas extrêmes.

Dans l'intervalle de température considéré, nous avons supposé constants les coefficients de diffusion sinon la variation des coefficients de diffusion en fonction de la pression totale et de la température est de la forme :

$$D = \frac{D_O}{P_T} \left(\frac{T}{273} \right)^{1.8}$$

D_O étant le coefficient de diffusion mesuré à 0°C sous 1 atm.

L'introduction d'un gaz interne a pour effet de diminuer la vitesse de croissance en réduisant le processus de diffusion. Le gaz inerte étant recyclé, son flux a pour expression :

$$J_Z = \frac{u \cdot P_Z}{RT} - \frac{D_Z}{RT} \cdot \frac{dP_Z}{dx} = 0$$

P_Z , étant la pression partielle du gaz interne.

I-4-3 Expression de la pression partielle de chaque constituant :

Par intégration des équations (I) du paragraphe précédent en supposant (en première approximation) u , T , J et D constants et en appliquant les conditions aux limites, à savoir $P_A = P_A^1$

et $P_{Bm} = P_{Bm}^1$ pour $x = l$, nous obtenons :

$$P_A = P_A^1 \cdot \exp \frac{u(x-l)}{D_A} - \frac{J_A RT}{u} \cdot \exp \frac{u(x-l)}{D_A} - 1$$

$$P_{Bm} = P_{Bm}^1 \cdot \exp \frac{u(x-l)}{D_B} - \frac{J_B RT}{m \cdot u} \cdot \exp \frac{u(x-l)}{D_B} - 1$$

De plus, en supposant que : $D_A = D_B = D$, et $P_A + P_{Bm} = P_T$ (pression totale), nous obtenons pour u (grandeur non- mesurable) l'expression suivante :

$$u = J_A + \frac{J_B}{m} \cdot \frac{RT}{P_T}$$

La stœchiométrie du solide fixe les relations entre les flux : $J_A = J_B = m \cdot J_{Bm} = J$ d'où :

$$u = \frac{RT}{P_T} \cdot J \cdot \left(1 + \frac{1}{m}\right) = \frac{RTJ}{P_T} \cdot s \quad \text{avec} \quad s = \frac{l}{m}$$

s est fonction uniquement de l'atomicité de B dans la vapeur et de la stœchiométrie du solide.

Après élimination de u , la variation des pressions partielles en fonction de x est donnée par les relations :

$$P_A = \left(P_A^1 - \frac{P_T}{s}\right) \cdot \exp \frac{(x-l)RTJ_s}{P_T \cdot D} + \frac{P_T}{s} \quad (II)$$

$$P_{Bm} = \left(P_{Bm}^1 - \frac{P_T}{ms}\right) \cdot \exp \frac{(x-l)RTJ_s}{P_T \cdot D} + \frac{P_T}{ms}$$

La pression totale dans le tube est déterminée par les conditions expérimentales :

a) Les gaz sont en équilibre avec le solide AB à la source ($x = 1$) pour $T = T^1$, ce qui permet d'écrire :

$$K_T^1 = \frac{P_A^1 \cdot (P_{Bm}^1)^{1/m}}{a_{AB}^1} = \exp\left(-\frac{\Delta H}{RT^1} + \frac{\Delta S}{R}\right) \quad (III)$$

ΔH et ΔS étant respectivement l'enthalpie et l'entropie de sublimation de AB.

En prenant $a_{AB}^1 = 1$ nous obtenons :

$$P_T = (1 + \alpha^1) \left| \frac{K_T^1}{\alpha^1} \right|^{1/s} \quad (IV)$$

$$\text{avec : } \alpha^1 = \frac{P_A^1}{P_{Bm}^1} \quad \text{et} \quad P_T = P_A^1 + P_{Bm}^1$$

b) Les gaz sont introduits dans le rapport $\alpha^1 = \frac{P_A^1}{P_{Bm}^1}$. L'activité du solide AB, pour $x = 1$ est obtenue à partir de la relation (IV). Si les pressions partielles augmentent de telle sorte que la pression totale excède la valeur obtenue par la relation (IV) l'activité du solide, pour $x = 1$, devient supérieure à 1. S'il n'y a pas de barrière de nucléation, il y a donc possibilité de déposer le composé AB pour $x = 1$. La valeur de la pression totale obtenue à partir de la relation (IV) représente donc une limite supérieure pour que le transport puisse avoir lieu à partir de la source.

I-4-4 Expression de l'activité du solide pour $x = 0$:

Pour $x = 0$, l'activité du solide AB a pour expression :

$$a_{AB}^0 = \frac{(P_A^0) \cdot (P_{Bm}^0)^{1/m}}{K_T^0}$$

Les pressions partielles sont égales à :

$$P_A^0 = (P_A^1 - \frac{P_T}{s}) \cdot \exp \frac{1RTJ_s}{P_T \cdot D} + \frac{P_T}{s}$$

$$P_{Bm}^0 = (P_{Bm}^1 - \frac{P_T}{ms}) \cdot \exp \frac{-1RTJ_s}{P_T \cdot D} + \frac{P_T}{ms}$$

d'où :

$$a_{AB}^0 = \exp^{-1} \left(-\frac{\Delta H}{RT^0} + \frac{\Delta S}{R} \right) \cdot \left[(P_A^1 - \frac{P_T}{s}) \cdot \exp \frac{-1RTJ_s}{P_T \cdot D} + \frac{P_T}{s} \right] \cdot \left[(P_{Bm}^1 - \frac{P_T}{ms}) \cdot \exp \frac{1RTJ_s}{P_T \cdot D} + \frac{P_T}{ms} \right]^{1/m} \quad (V)$$

Cette relation donne la variation de a_{AB}^0 en fonction de J et de T^0 , α^1 et T^1 étant connus. Si $a_{AB}^0 = 1$, nous avons équilibre entre la phase vapeur et le cristal en cours de croissance, s'il y a des barrières d'interface $a_{AB}^0 > 1$.

I-4-5 Recherche des conditions de stabilité de l'interface :

Plusieurs calculs théoriques montrent que l'interface solide-gaz est stable si la vitesse du flux gazeux ne dépasse pas une certaine valeur maximale. L'expression de cette vitesse critique s'obtient en considérant soit l'activité du solide [12], soit les pressions partielles au voisinage du cristal [6]. Faktor et al. [13] obtiennent l'expression de la vitesse maximale, notée J_{crist} en résolvant le système d'équations :

$$a_{AB} = \frac{(P_A).(P_{Bm})^{1/m}}{K.T} \quad \text{et} \quad \frac{da_{AB}}{dx} = 0 \quad \text{pour } x = 0$$

La résolution de ce système d'équations montre que la vitesse critique varie avec la température de la source T^1 , la composition de la phase gazeuse α^1 , la distance l entre la source et le dépôt, le gradient de température dT / dx et ΔH .

Pour certains auteurs (16), la stabilité de l'interface en cours de croissance est déterminée par la relation entre les pressions partielles p des espèces gazeuses se condensant et la pression de vapeur saturante $P_0(T)$ dans la région adjacente à l'interface.

Les conditions de température et de pressions partielles réalisées dans le four, permettent le transport en phase vapeur. Pour les différents points de l'ampoule, ces conditions déterminent une pression de vapeur apparente du constituant qui peut se déposer $P(T)$; il y a effectivement dépôt lorsque cette pression de vapeur est supérieure à la pression de vapeur du solide, $P(T)$. Pour qu'il y ait croissance stable, il ne faut pas qu'il y ait dans les régions adjacentes au cristal de point où $p(T)$ soit supérieures à $P_0(T)$. La Figure I-3 représente respectivement :

- la pression de vapeur P_0 du solide en fonction (T, x) .
- la pression de vapeur apparente du produit qui se condense en fct (T, x) .
- la condition de stabilité de l'interface ($P < P_0$ pour $x > 0$).
- la condition d'instabilité de l'interface ($P_0 < P$ pour $x > 0$).

Donc l'interface sera stable si $P < P_0(T)$ pour $x > 0$; cette condition sera réalisée si la vitesse de croissance ne dépasse pas une valeur maximale obtenue en écrivant l'égalité $\frac{dP}{dx} = \frac{dP_0}{dx}$.

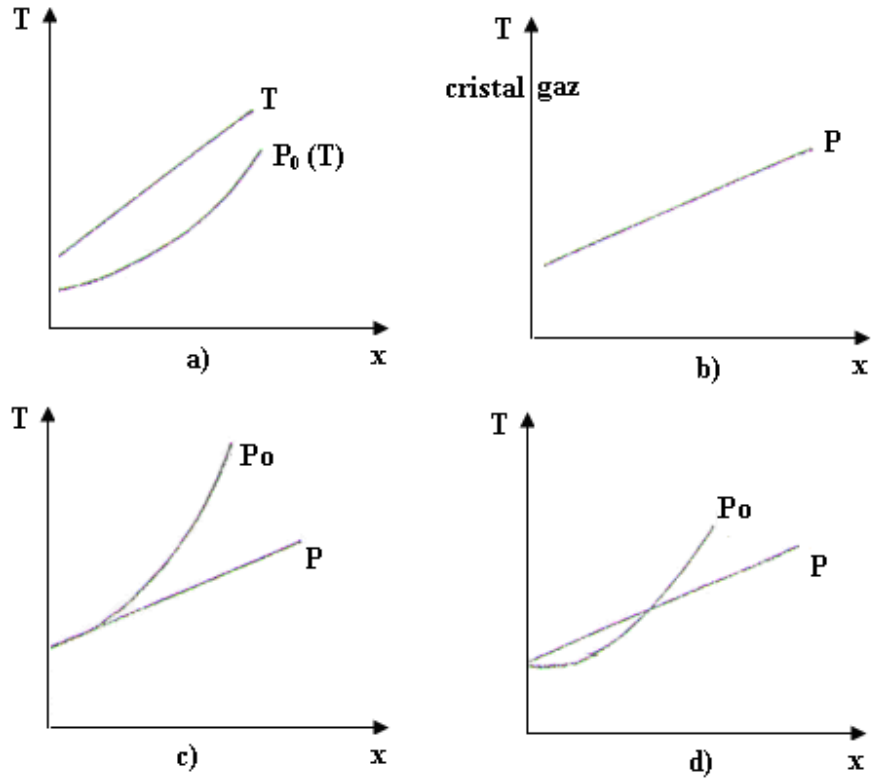


Figure I-3 : conditions de stabilité de l'interface en cours de croissance.

Au voisinage du cristal, la variation de p en fonction de la distance résulte d'une part de la variation de la température, et d'autre part de la quantité de solide déposé. Pour exprimer ce dernier terme, on admet que la vitesse de croissance v est déterminée par la diffusion à travers une couche limite, donc :

$$\frac{dP}{dx} = RT \cdot \frac{\rho v}{DM} + \frac{\rho G}{T}$$

Où ρ est la densité du cristal, M sa masse molaire, D le coefficient de diffusion et G le gradient thermique de la phase gazeuse. Sachant que $\frac{dP_0}{dt} = \frac{BP_0}{T^2}$, où B est une constante dépendant de l'enthalpie de vaporisation du constituant, nous avons : $\frac{dP_0}{dx} = \frac{PGB}{T^2}$

La vitesse maximale obtenue en résolvant l'égalité : $\frac{dP}{dx} = \frac{dP_0}{dx}$ a pour expression :

$$v_M = \frac{MDP_0}{\rho RT^2} \left(\frac{B}{T} - 1 \right) \cdot G$$

La vitesse maximale, est donc la vitesse limite à laquelle peuvent croître de gros cristaux dans les conditions données.

Remarque :

La non volatilité de l'un des constituants, par exemple Ge dans GeSe, GeSe₄, GeS, GeS₂ et Nb dans NbSe₂, rend nécessaire l'emploi d'un agent de transport. Lors de l'établissement des conditions d'obtention d'un monocristal, nous devons tenir compte de toutes les espèces chimiques en présence : chaque constituant du solide pouvant être transporté par plusieurs espèces chimiques.

Par exemple, lors du transport en phase vapeur de GeSe et GeS par l'iode I₂ dans le domaine de température 1000 – 1050 K, les principales espèces gazeuses en présence sont pour les composés d'intercalation Ge_xNb(S, Se)₂ sont : GeI₄, GeSe, GeSe₄, GeS, GeS₂ et NbX₂(S, Se).

Dans le cas du sélénium le flux global de chaque constituant est égal à :

$$J = J_{Ge} = J_{GeI_4} + J_{GeSe_4} + J_{GeSe}.$$

$$J = J_{NbSe_2}.$$

$$JI_2 = 4J_{GeSe_4} + J_{GeSe} = 2JI_2 + 4J_{GeI_4} = 0. \text{ (L'agent de transport étant recyclé).}$$

Plusieurs calculs théoriques ont été effectués dans ces conditions. La méthode utilisée est analogue à celle pour la sublimation dissociative, à savoir :

- Expression du flux global pour chaque constituant et de leur pression partielle.
- Ecriture de l'activité pour $x = 0$.

Pour simplifier on suppose qu'il n'y a pas de réactions chimiques homogènes entre la source ($x = 1$) et le cristal ($x = 0$) et que les barrières d'adsorption à la source et sur le cristal sont inexistantes ou négligeables. Les résultats montrent que le modèle précédent peut effectivement être généralisé et que les différentes pressions partielles influent sur la diffusion globale. En particulier, la présence d'un gaz inerte diminue sensiblement la vitesse du transport.

Lors de la cristallogénèse pour éviter ces calculs plusieurs essais sont effectués afin d'obtenir la croissance cristalline.

I-4-6 Cinétique de croissance limitée par la diffusion et la convection :

La convection apparaît aux pressions élevées. Elle est due aux différences de densité produites par le gradient thermique ou par les variations de composition. Lorsque le transport est dû uniquement à la diffusion, le flux total J est inversement proportionnel à la distance séparant la source du cristal. La convection naturelle ou forcée augmente la cinétique de transport ; elle a donc pour effet de réduire la distance I , épaisseur de l'interface au travers de laquelle le transport ne se fait que par diffusion. La convection revient donc à placer une source virtuelle à la distance δ ($\delta < 1$) du cristal. Pour calculer J , il faut connaître δ . La connaissance de δ est impossible dans le cas de la convection naturelle car δ est fonction de nombreuses variables inaccessibles expérimentalement. Dans le cas de la convection forcée (gaz porteur) Reed et al. [14], montrent que δ s'exprime par la relation : $\delta = B\left(\frac{D}{V}\right)^{1/2}$.

B étant une constante géométrique, D le coefficient de diffusion et V la vitesse du gaz porteur.

I-4-7 Cinétique de croissance limitée par les phénomènes de surface :

Dans de nombreux cas de croissance, à partir de phases gazeuses, ce sont les phénomènes de cinétique hétérogène qui limitent la croissance cristalline. Ces phénomènes cinétiques sont en général assez complexes et se manifestent par des conséquences expérimentales précises comme l'apparition de croissance orientée. Pour étudier ces phénomènes cinétiques, les systèmes expérimentaux choisis ne correspondent pas, en général, à des conditions de transport en tube scellé avec réaction de formation ; les conditions de définition de la phase gazeuse étant alors très complexes à obtenir. Il y a très peu de cas où une corrélation a pu être établie entre les conditions de transport avec réaction de formation et la morphologie.

Les systèmes avec transport en tube ouvert ont été étudiés théoriquement par de nombreux modèles [7,11], dans le cas d'une sublimation dissociative la condensation des espèces gazeuses peuvent être traitée comme un processus activé de chimie-sorption.

- 1) adsorption des atomes gazeux A.
- 2) adsorption et dissociation des molécules gazeuse B₂
- 3) migration des espèces adsorbées à la surface.
- 4) formation de germes cristallins bidimensionnels.

L'adsorption des espèces gazeuses à la surface est l'étape déterminante, toutes les autres étapes étant beaucoup plus rapides notamment la migration des espèces adsorbées. La vitesse de croissance cristalline J est égale à la différence entre les vitesses de sublimation et de condensation de chaque constituant. Lors d'une sublimation dissociative, il y a un domaine d'énergie d'activation où la vitesse de croissance est limitée par la diffusion ; ce domaine est fonction de la température (T¹) à la source et du rapport des pressions partielles à la source (α¹).

L'importance de ce domaine augmente avec T¹ et α¹. Pour des énergies d'activation supérieures, la vitesse de croissance est limitée par les barrières d'activation. L'énergie d'activation est également fonction de la nature de la face. A une température donnée, la croissance de certaines faces peut être limitée par la diffusion et la croissance d'autres faces par l'adsorption.

Cette corrélation peut être faite aux très faibles vitesses de croissance ou pour des barrières d'activation très basses. Les pressions partielles des constituants P_A(0) et P_{B₂}(0) à l'interface cristal gaz sont différentes des pressions d'équilibre P_A^{*}(0) et P_A^{*}(0) définies par la relation :

$$K_T(0) = \frac{P_A^*(0).P_{B_2}^*(0)^{1/2}}{a_{AB}^0}$$

Si l'adsorption de chaque constituant est un processus activé, la sursaturation de la vapeur v est

définie par la relation :

$$v = \frac{P_A(0).P_{B_2}(0)^{1/2}}{K_T(0)}$$

Pour un processus non activé v = 1, pour les fortes énergies d'activation v passe par un maximum.

Le cristal en cours de croissance sera unique aussi longtemps qu'il y aura à sa surface des faces pouvant croître à la température considérée, sous une sursaturation inférieure à la sursaturation nécessaire à l'obtention de nouveaux cristaux. On montre [15,16], que sous certaines conditions de sursaturation on a de nouveaux cristaux voir même des polycristaux et parfois un développement préférentiel de l'une des faces.

Ce développement préférentiel apparaît quand la sursaturation est plus importante près des arêtes et des coins qu'au centre des faces. Si cette différence de sursaturation n'est pas trop importante, les faces demeurent planes. La théorie de la croissance cristalline admet que la vitesse de croissance locale est indépendante de la sursaturation locale. Ainsi la cinétique de croissance procède en deux étapes indépendantes.

1) la formation de spirales : spirales basées sur les dislocations vis et dont l'écartement au centre est fonction de la taille critique des nucléons en surface taille déterminée par la sursaturation.
 2) la vitesse de progression des spirales est déterminée par le processus d'adsorption et de diffusion à la surface. D'après la loi de Burton [17], la courbe donnant la variation de la vitesse de croissance J en fonction de la sursaturation peut être divisée en deux parties :

a) $Y_o \ll X_s$: Y_o distance entre deux spirales et X_s distance moyenne de diffusion à la surface. La vitesse J est une fonction linéaire de la sursaturation. $J = K (P - P_{sat})$ avec $K = (2JIMRT)^{-1/2}$
 M : masse molaire ; R : constante des gaz parfaits.

Dans ces conditions, on peut montrer que la vitesse de croissance J est directement proportionnelle à Y_o .

b) $Y_o \gg X_s$: la vitesse de croissance J n'est plus linéaire, elle est inférieure à celle obtenue précédemment. Il est donc très important de réaliser la condition $Y_o \ll X_s$.

I-5 Discussion :

L'étude de cette théorie de la cristallisation par transport en phase vapeur, montre toutes les difficultés qu'on rencontre si l'on veut aborder cette méthode de synthèse et de croissance cristalline, car les mécanismes possibles de transport sont nombreux, et il ne peut être question de proposer une interprétation générale du transport de nos composés. En raison du manque de données thermodynamiques, nous ne pouvons donc proposer un modèle acceptable, c'est le cas de la majorité des croissances cristallines de composés ternaires. Ainsi, dans la pratique la mise en œuvre de la synthèse cristalline est très délicate, car il faudra trouver les conditions optimales; pour cela nous avons adopté un protocole expérimental assurant le transport le plus efficace (voir partie expérimentale).

Références:

- [1] H. Schäfer, chemical transport reaction. Academic Press Inc., New York, (1964).
- [2] R.F. Lever, J.Chem. Phys. 37 (1962) 1174.
- [3] G. Mandel, J.Chem. Phys. 40 (1964) 683.
- [4] R.F. Lever et G. Mandel, J. Phys. Chem. Solids 23 (1962) 599.
- [5] R.F. Lever et F.P. Jona, A.I.Ch.E. (1966) 1158.
- [6] M.M. Factor, I. Garret et R. Heckingbottom, J. Cryst Growth 9 (1971) 3.
- [7] M.M. Factor et I. Garret, J. Cryst Growth 9 (1971) 12.
- [8] J.H.E. Jeffs, J. Cryst Growth 3 (1968) 13.
- [9] H.J.T Ellingham, J. Soc. Chem. Ind. Trans 63 (1944) 125.
- [10] D.W.G. Ballentyne, S. Wetwatana et E.A.D White, J. Cryst Growth 7 (1970) 79.
- [11] M. Toyama et T. Sekiva, Jpn. J. Appl. Phys 8 (1969) 855.
- [12] M.M. Factor, I. Garret et R. Heckingbottom, J. Cryst Growth 9 (1971) 1.
- [13] T.B. Reed et W.J. Lafleur Appl. Phys. Lett 5 (1964) 191.
- [14] T.B. Reed, W.J. Lafleur et A.J. Strauss, J. Cryst Growth 3 (1968) 115.
- [15] E. Kaldis, J. Cryst Growth 5 (1969) 376.
- [16] R.F. Strickland- Constable, J. Cryst Growth 9 (1971) 102.
- [17] W.k. Burton, N. Cabrera et F.C. Frank Philos, Trans. R. Soc. London A 243 (1951) 299.

Chapitre II : Etude bibliographique sur les composés d'intercalation et les composés misfits

II-1 Les composés dichalcogénures des métaux de transition (DCMTs) :

La classe des composés dits DCMTs est formée par une soixantaine de composés de formule générale MX_2 où X est un chalcogène (S, Se, Te) et M est le Re, Pt, Sn, Pb ou un métal de transition des groupes IVb, Vb, VIb. Leurs structures, et leurs propriétés électroniques et optiques ont été décrites par de nombreux travaux [1-3].

II-1-1 Structure des composés DCMTs :

Les dichalcogénures lamellaires constituent environ deux tiers des DCMTs, ils sont formés de couches [X- M-X] disposées en sandwichs, et possèdent une forte anisotropie de liaisons : des liaisons fortes au sein des couches et des interactions plus faibles celles de Van der Waals, assurant le lien entre ces couches. L'une des conséquences directes d'une telle organisation structurale est la possibilité de réaliser des clivages en utilisant de simple adhésif (scotch) ou d'observer des propriétés physiques anisotropes considérées comme bidimensionnelles. Le point le plus intéressant dans la famille des DCMTs réside dans la possibilité d'intercaler entre les couches divers types d'ions, voire des molécules plus ou moins complexes.

La structure des DCMTs repose sur un empilement hexagonal compact. L'atome métallique qui est entouré par six chalcogènes, possède une coordination trigonale prismatique ou trigonale anti-prismatique (octaédrique déformée) (Figures II- 1 et 2).

Le choix de la coordination est dicté par le degré d'ionisation de la liaison donnée par la différence d'électronégativité entre le métal et le chalcogène. La coordination octaédrique est ainsi préférée pour les composés plus ioniques, car elle maximalise la distance entre les charges négatives du chalcogène ; celle-ci est adoptée par le groupe IVb des métaux de transition à l'instar du vanadium et du chrome. D'autres part, le recouvrement des fonctions d'ondes entre le métal et le chalcogène est optimisé dans une coordination trigonale prismatique [4], ce qui est typique pour les composés plus covalents; cette coordination est adoptée par le groupe VIb des

métaux de transition à l'exception du chrome (Tableau II-1). Quant au niobium et au tantale appartenant au groupe Vb des métaux de transition, ils peuvent adopter à la fois les deux types de coordination.

Minérale	Formule	Groupe spatial	a (Å)	b (Å)	c (Å)	Angle (°)	Réf
Synthétisé	NbS ₂	R3m	3.330	3.330	17.918	y 120	[5]
Synthétisé	NbS ₂	P6 ₃ /mmc	3.324	3.324	11.95	y 120	[6]
Synthétisé	NbSe ₂	P6 ₃ /mmc	3.4425	3.4425	12.547	y 120	[7]
Synthétisé	TaS ₂ -2H	P6 ₃ /mmc	3.314	3.314	12.097	y 120	[8]
Synthétisé	TaS ₂ -6R	R3m	3.335	3.335	35.85	y 120	[9]
Synthétisé	TaSe ₂ -4H	P6 ₃ mc	3.436	3.436	25.532	y 120	[10]
Synthétisé	Nb _{1.09} S ₂	R-3m	3.33	3.33	17.869	y 120	[11]
Molybdcnité-3R	MoS ₂ -3R	R3m	3.163	3.163	18.37	y 120	[12]
Molybdcnité-2H	MoS ₂ -2H	P6 ₃ /mmc	3.161	3.161	12.295	y 120	[12]
Drysdallite-2H	MoSe ₂ -2H	P6 ₃ /mmc	3.289	3.289	12.927	y 120	[13]
Synthétisé	MoSe ₂ -3R	R3m	3.292	3.292	19.392	y 120	[14]
Tungstenite-2H	WS ₂ -2H	P6 ₃ /mmc	3.153	3.153	12.323	y 120	[15]
Tungstenite-3R	WS ₂ -3R	R3m	3.158	3.158	18.490	y 120	[15]
Berndtite-4H	SnS ₂ -4H	P6 ₃ mc	3.645	3.645	11.802	y 120	[16]
Berndtite-2T	SnS ₂ -2T	P-3m1	3.638	3.638	5.88	y 120	[17]
Synthétisé	SnSe ₂ -2T	P-3m1	3.811	3.811	6.137	y 120	[18]
Calaverite	AuTe ₂	C2/m	7.189	7.189	5.069	ß 89.96	[19]
Haute pression	AuTe ₂	P-3m1	4.078	4.078	5.000	ß 120	[19]

Tableau II-1 : Principaux composés dichalcogénures possédant des structures en couches.

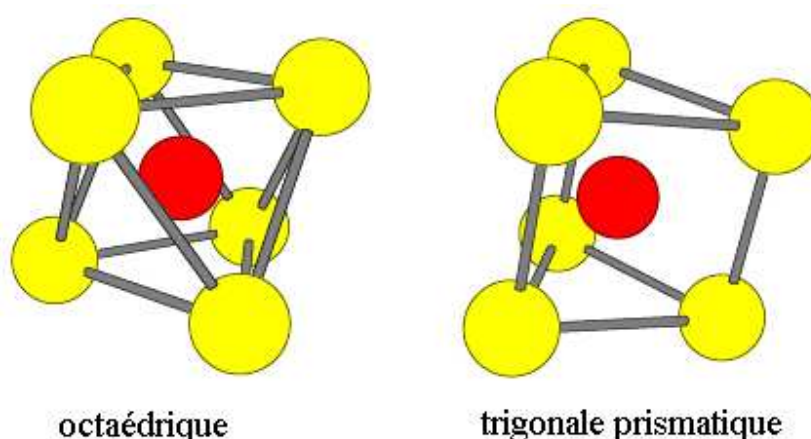


Figure II-1: Polyèdres représentant les deux coordinations dans les chalcogénures des métaux de transition.

Dues aux faibles interactions entre les sandwiches (inter-couches), différentes séquences d'empilements peuvent exister donnant le jour à différents polytypes ayant des énergies de formation voisines, et dont la transition ne nécessite qu'une faible énergie d'activation [20-22]. C'est pour cette raison que les DCMTs sont utilisés comme lubrifiants (graisse) [23-27].

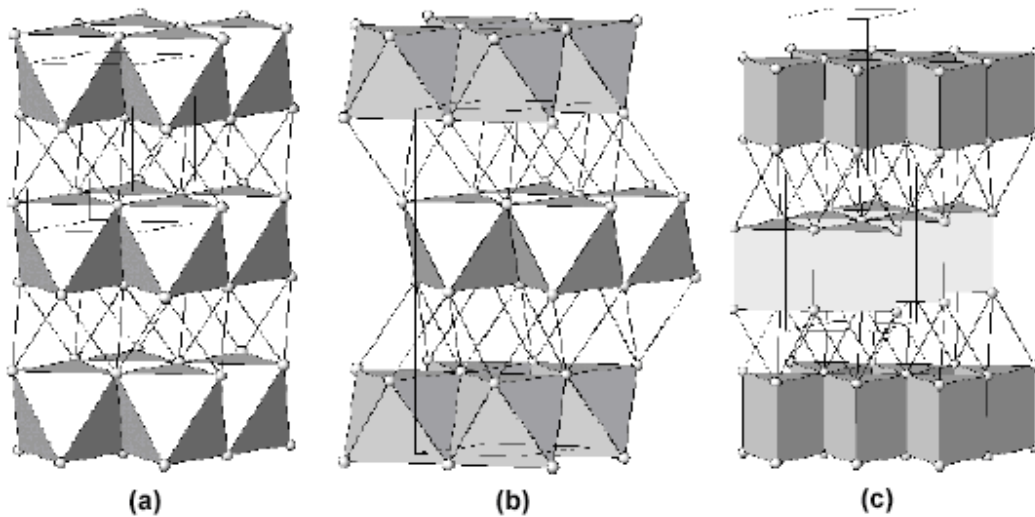


Figure II-2 : (a) 2H-SnS₂ et (b) 4H-SnS₂, avec Sn en coordination octaédrique (c) 2H-MoS₂, avec Mo en coordination trigonale prismatique.

Les différentes séquences d'empilements pour l'atome chalcogène sont notées A, B, C et pour l'élément de transition par a, b, c. Selon cette notation, la coordination trigonale prismatique est notée par AbA alors que la coordination octaédrique est notée par AbC (Tableau II-2).

Les polytypes sont désignés par le nombre de couches alternées par maille selon la direction c, et par la symétrie du cristal T (trigonale), H (hexagonale) ou R (rhomboédrique). Les petites lettres désignent différents polytypes avec le même nombre de couches et la même symétrie du cristal. Les structures les plus courantes possèdent le plus petit nombre de couches par maille; typiquement 1T pour une coordination octaédrique et 2H pour une coordination trigonale prismatique. Pour faciliter la description des différents empilements possibles, les couches des atomes chalcogènes sont désignées par les lettres majuscules A, B ou C. Les plans des atomes de transitions sont eux notés en miniscule (a, b ou c), en fonction de la position du métal par rapport à celle du chalcogène appartenant aux couches A, B ou C. Selon cette notation, la coordination trigonale prismatique sera désignée par la séquence AbA, et la coordination octaédrique par AbC. Les différents polytypes sont souvent représentés selon leur section standard (11-20) (Figure II-3).

Phase	Groupe spatial	Coordination	Séquence d'empilement
1T	$P\bar{3}m1$	Octaédrique	AbC
2Ha	$P6_3/mmc$	Trigonale prismatique	BcB.AcA
2Hb	$P6m2$	Trigonale prismatique	BcB.AbA
2Hc	$P6_3/mmc$	Trigonale prismatique	BaB.AbA
3R	$R\bar{3}m$	Trigonale prismatique	BcB.CaC.AbA
4Ha	$P\bar{6}m2$	Trigonale prismatique	BcB.AcA.BcB.CaC
4Hb	$P6_3/mmc$	Mixte	BcB.CaB.CaC.BaC
4Hc	$P6_3mc$	Trigonale prismatique	BcB.AcA.BaB.CaC
4Hd _I	$P3m1$	Mixte	BcA.BcB.CaB.AcA
4Hd _{II}	$P6m2$	Mixte	AcA.BcA.BaB.AcB
6R	$R3m$	Mixte	BcB.CaB.CaC.AbC.AbA.BcA

Tableau II-2: Principaux polytypes existant dans les DCMTs.

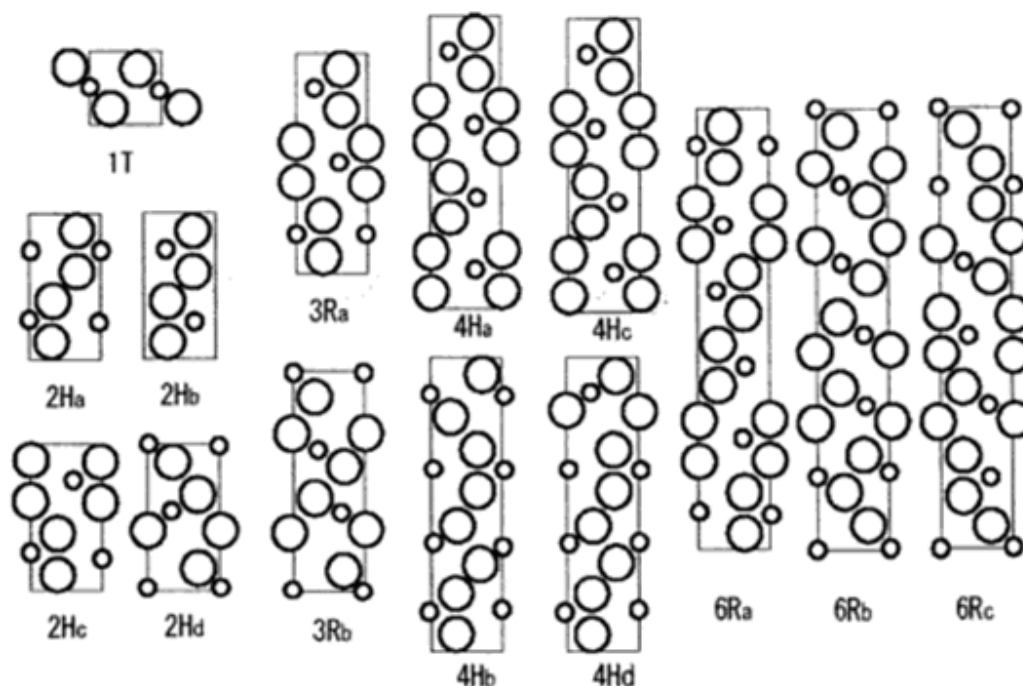


Figure II-3 : Section $(11\bar{2}0)$ des principaux polytypes dans les DCMTs. Les grands et les petits cercles représentent respectivement l'atome chalcogène et l'élément de transition.

II-1-2 La structure des dichalcogénure au niobium NbX_2 ($X=S, Se$) :

Les blocs NbX_2 forment un empilement trigonal prismatique le long de l'axe c. Il existe deux types d'empilements : 2H- NbX_2 et 3R- NbX_2 (Figure II-4). Dans 2H- NbX_2 , la structure est formée de deux blocs NbX_2 orientés à 180° l'un par rapport à l'autre. Dans 3R- NbX_2 chaque

couche est déplacée par rapport à la précédente de $(1/3, 2/3, 2/3)$, donnant ainsi trois couches trigonales prismatiques.

II-1-3 Les composés d'intercalation à base des DCMTs :

Dans les DCMTs, les couches ne sont maintenues que par de faibles liaisons de Van der Waals, ainsi de nombreux ions et molécules peuvent s'insérer, pour former de nouveaux composés dits d'intercalation [28].

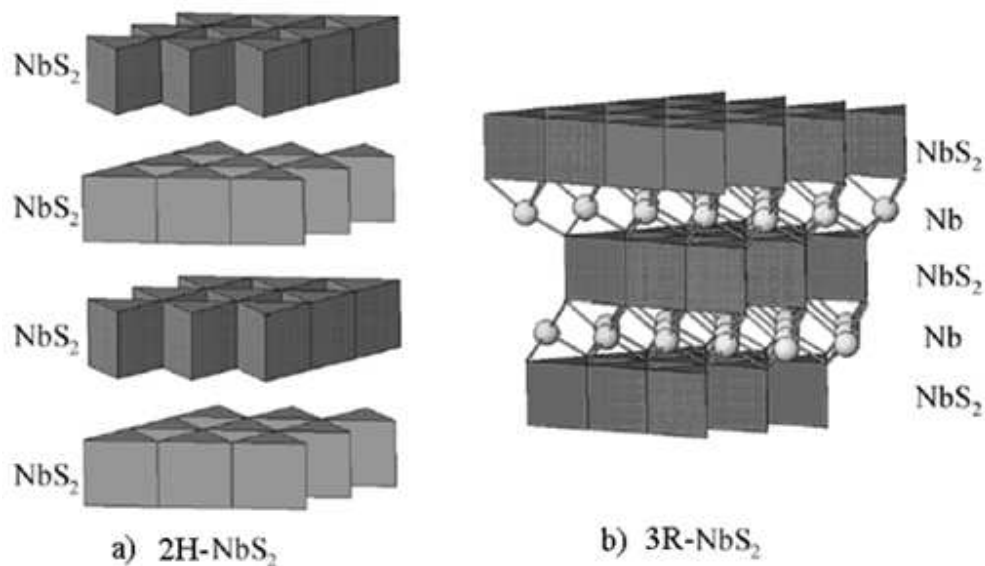


Figure II-4 : (a) Structure de 2H-NbS₂. (b) Structure de 3R-NbS₂.

A cause de la nature différente des atomes intercalants, de nombreuses méthodes de synthèse sont requises. La méthode hydrothermale est utilisée pour l'intercalation des métaux alcalins et les molécules organiques, alors que la méthode électrochimique est surtout utilisée pour l'intercalation de l'hydrogène, le cuivre et l'argent. La méthode de transport en phase vapeur à haute température est utilisée, pour l'intercalation des métaux de transitions.

II-1-3-1 Structure et propriétés des composés d'intercalation à base de NbX₂ (X=S, Se) :

Comme indiqué précédemment, différents types de métaux peuvent s'insérer dans les sites vacants situés entre les couches trigonales prismatiques NbX₂. La nature, la taille et la

proportion de l'atome intercalant peuvent influencer sur le choix du type de sites vacants; à savoir octaédrique, tétraédrique ou trigonale prismatique. Tous les exemples de composés d'intercalation connus à ce jour cristallisent dans le système hexagonal (Tableau II-3).

L'intercalation s'accompagne généralement par une augmentation du paramètre de maille selon l'axe c, cette augmentation dépend de la taille de l'intercalant.

DCMTs	a (Å)	c (Å)	Groupe d'espace	Références
Li _{0.5} NbS ₂	3.348	12.894	P6 ₃ /mmc	[33]
Na _{0.64} NbS ₂	3.352	14.552	P6 ₃ /mmc	[33]
Li _{0.63} NbS ₂	3.347	12.875	P6 ₃ /mmc	[34]
Li _{0.7} NbS ₂	3.3572	12.912	P6 ₃ /mmc	[35]
Cs _{0.34} NbS ₂	3.342	18.424	P6 ₃ /mmc	[36]
Cs _{0.60} NbS ₂	3.353	18.324	P6 ₃ /mmc	[36]
Rb _{0.33} NbS ₂	3.342	18.075	P6 ₃ /mmc	[36]
Rb _{0.60} NbS ₂	3.346	17.986	P6 ₃ /mmc	[36]
Co _{0.31} NbS ₂	5.7567	11.8667	P6 ₃ 22	[37]
Cu _{2/3} NbSe ₂	3.487	13.633	P6 ₃ /mmc	[38]
Al _{1/3} NbSe ₂	3.456	12.822	P6 ₃ /mmc	[38]
Cu _{0.5} NbS ₂	3.345	13.016	P6 ₃ /mmc	[39]
Eu _{1/6} NbS ₂	3.352	14.750	P6 ₃ mc ou P-6m2	[40]
Ge _{1/3} NbS ₂	5.767	13.518	P6 ₃ /mcm	[41]
6H-Ge _{1/4} NbS ₂	3.339	37.326	P6 ₃ /mmc	[41]
4H-Ag _{0.22} NbS ₂	3.334	26.09	P6 ₃ mc	[42]
Ag _{0.6} NbS ₂	3.354	14.431	P6 ₃ /mmc	[43]
Ag _{0.6} NbS ₂	3.354	14.43 1	P:P6 ₃ mc:6mm	[44, 45]
Pb _{1/3} NbS ₂	5.792	14.810	P6 ₃ 22	[46]
Bi _{0.64} NbS ₂	3.313	17.350	P6 ₃ /mmc	[46]
Bi _{0.67} NbS ₂	5.743	17.370	P6 ₃ 22	[46]
6R-Cu _{0.23} Nb _{1.20} S ₂	3.3227	38.409	R $\bar{3}$ m	[48]

Tableau II-3: Paramètres de maille de quelques composés d'intercalation dans le niobium disulphide A_xNbS₂ (A = métaux de transition, métaux alcalins).

Les structures des composés d'intercalation DCMTs ont été déduites au préalable à partir des données des rayons X (DRX) de poudre. Pour les composés du type A_xTX₂ (A = Li, Na, K ; T = Nb, Ta et X = S, Se), Omolo et al. [29] ont suggéré quatre modèles possibles de structure : α (P6₃/mmc), ζ1 (P6₃mc), ζ2 (P $\bar{6}$ m2) et η (P $\bar{6}$ m2) (Figure II-5).

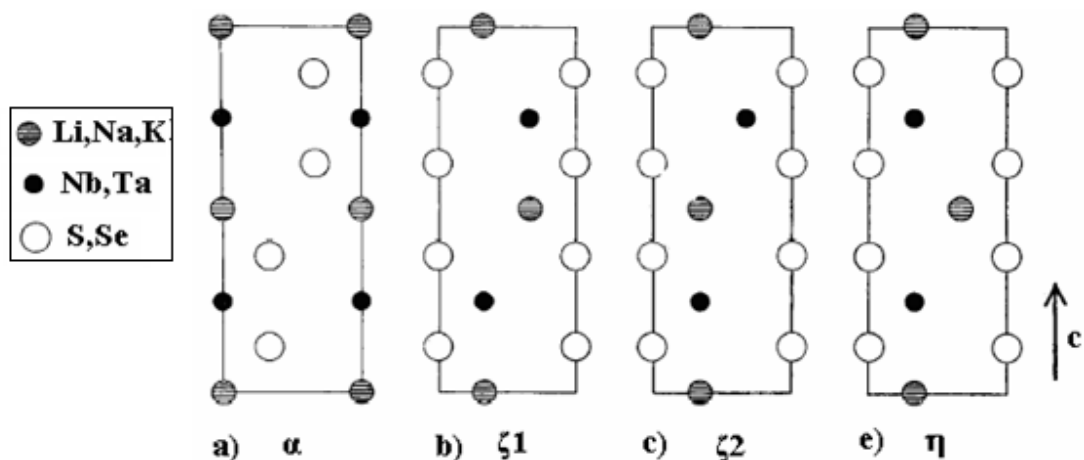


Figure II-5: Section parallèle à (11-20) des structures du type A_xTX_2 ($A = \text{Li, Na, K}$; $T = \text{Nb, Ta}$ et $X = \text{S, Se}$), représentant les quatre modèles possibles de structure.

Dans le premier modèle, le métal alcalin occupe les sites octaédriques, et il occupe les sites trigonaux prismatiques dans les trois autres modèles. L'étude sur monocristal du composé $\text{Li}_{0.5}\text{NbS}_2$ avec le Li en sites octaédriques, a montré la validité du premier modèle α ($P6_3/mmc$). D'autres études ont confirmé la préférence du Li pour les sites octaédriques, alors que le Na et le K peuvent occuper à la fois les deux types de sites. En effet, la coordination octaédrique est préférée pour des valeurs de x (proportion de l'intercalant) larges et pour un faible état d'oxydation du niobium, c'est le cas des éléments de transition de la première période (V, Cr, Mn, Fe, Co et Ni) [30-32] (Figure II-6).

En contre partie, dans les composés étudiés par Van Arkel et al. [49, 50], le Cu et l'Ag se logent dans les sites tétraédriques entre les couches NbS_2 provoquant un changement de structure de la maille hôte du type $2s\text{-NbS}_2$ vers le type $2s\text{-MoS}_2$ (Figure II-7).

Les métaux de transition 3d peuvent former des superstructures de type 2Ha avec des compositions $M_x\text{NbX}_2$ ($M = \text{métal 3d}$; $x = 1/3$ ou $1/4$). [51, 52].

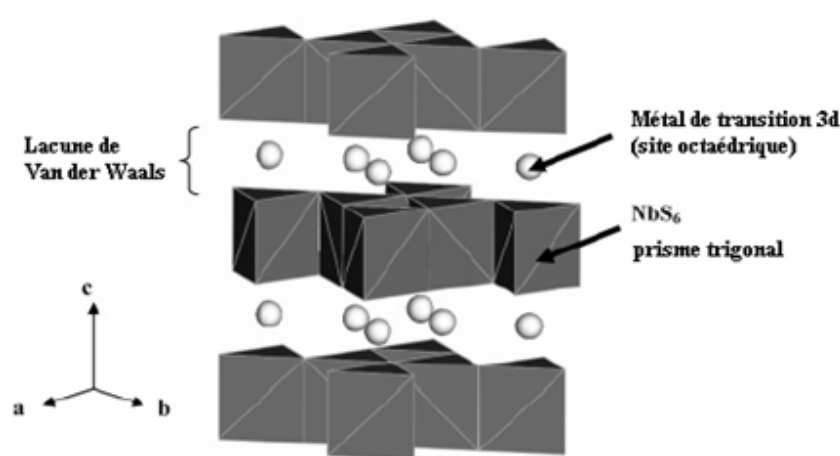


Figure II-6: Structure typique des composés d'intercalation dans le niobium disulfide des métaux de transition 3d; M_xNbS_2 (M = métal de transition).

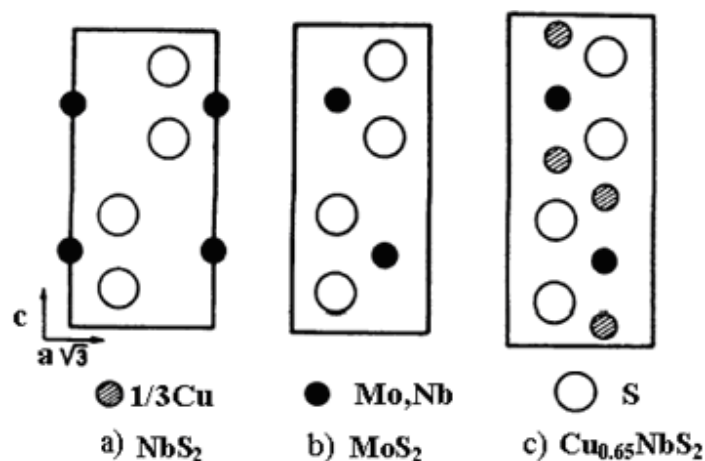


Figure II-7: Section parallèle à (11-20) des structures: (a) NbS_2 . (b) MoS_2 . (c) $\text{Cu}_{0.65}\text{NbS}_2$.

II-1-3-2 Composés d'intercalation du système Ge- Nb- S:

L'intercalation du germanium dans NbS_2 a été reportée en premier par Pocha et al. [41], lors de leur investigation du système Ge- Nb- S. Cette étude a permis la synthèse et la caractérisation de deux nouvelles phases monocristallines hexagonales. La phase $\text{Ge}_{1/3}\text{NbS}_2$ cristallise dans un groupe d'espace $\text{P6}_3/\text{mcm}$, avec les paramètres de maille $a = 5.767(1) \text{ \AA}$, $c = 13.518(3) \text{ \AA}$, contrairement à la structure parente du type $\text{Sn}_{1/3}\text{NbS}_2$ qui cristallise dans le groupe

d'espace $P6_322$ [47]. La structure $Ge_{1/3}NbS_2$ est décrite comme étant une superstructure de $2H-NbS_2$ ($a = 3.324 \text{ \AA}$, $c = 11.95 \text{ \AA}$), dont les blocs NbS_2 le long de l'axe c sont formés par un enchaînement de prismes trigonaux NbS_6 joints par les arêtes. Les atomes de Ge occupent de manière ordonnée l'un des trois types de sites octaédriques possibles dans la structure de NbS_2 (Figure II-8), pour cela l'axe a se retrouve à $a\sqrt{3}$ de celui de NbS_2 et une expansion de l'axe c de l'ordre de $1.5 \text{ \AA}$ est observée.

L'étude par diffraction menée par Pocha et al. [41], a permis de déduire une maille de symétrie hexagonale (classe de Laüe $6/mmm$), avec les conditions de réflexions $h-hl : l = 2n$, et $00l : l = 2n$, ainsi les trois groupes d'espace possibles sont $P6_3/mcm$, $P6_3mc$ et $P-62c$. L'affinement de la structure a été conduit dans le groupe d'espace centrosymétrique $P6_3/mcm$, donnant lieu à un facteur de confiance $R_{obs} = 3.2\%$ et $R_{wobs} = 9.1\%$, contrairement aux structures parentes $M_{1/3}TaS_2$ ($M = Ge, Sn, Pb$) [47] et $Pb_{1/3}NbS_2$ [46] qui ont été résolues dans le groupe d'espace $P6_322$ déduit sur la base des données des rayons X obtenues par la méthode des poudres. En effet, l'affinement de la phase $Ge_{1/3}NbS_2$ [41] dans le groupe d'espace $P6_322$ avec une structure de type $Sn_{1/3}TaS_2$, (Sn en position 2c) a convergé vers un facteur de confiance plus large, de l'ordre de 5%. La cote $z = 0.001(4)$ de l'atome Nb en position 4f ($1/3, 2/3, z$) dévie légèrement de la valeur fixée $z = 0$ dans le cas du groupe d'espace $P6_3/mcm$. Selon Pocha et al. [41], ce sont les données obtenues par la méthode des poudres qui peuvent induire en erreur quant au choix correct du groupe d'espace.

La phase $Ge_{1/4}NbS_2$ cristallise dans le groupe d'espace $P6_3/mmc$, avec les paramètres de maille $a = 3.339(1) \text{ \AA}$, $c = 37.326(7) \text{ \AA}$. Il s'agit d'un nouveau polytype 6H, dont les atomes de Ge occupent le centre des sites octaédriques comme dans la structure $Ge_{1/3}NbS_2$, selon la séquence d'empilement $AcA\beta CbC\gamma AcA\gamma BcB\alpha CaC\alpha BcB\gamma$ ($A, B, C = S$; $a, b, c = Nb$; $\alpha, \beta, \gamma = Ge$) (Figure II-8).

La présence de phénomène de diffusion diffuse observé par la diffraction électronique, ainsi que l'apparition de faibles réflexions correspondant à la formation de superstructures est un indicateur de l'état d'ordre de l'atome intercalant. Dans le cas du Fe et du Co, des superstructures du type $2a \times 2a$ et $a\sqrt{3} \times a\sqrt{3}$ peuvent se former respectivement avec $x = 1/3$ et $1/4$ [53] (Figure 9). Pour le Cu seules les superstructures du type $2a \times 2a$ ont été observées pour $x = 1/4$ [54]. Alors que pour Pb, Sn et Ge ce sont les superstructures du type $a\sqrt{3} \times a\sqrt{3}$ qui ont été observées pour $x = 1/3$ [41, 46, 47].

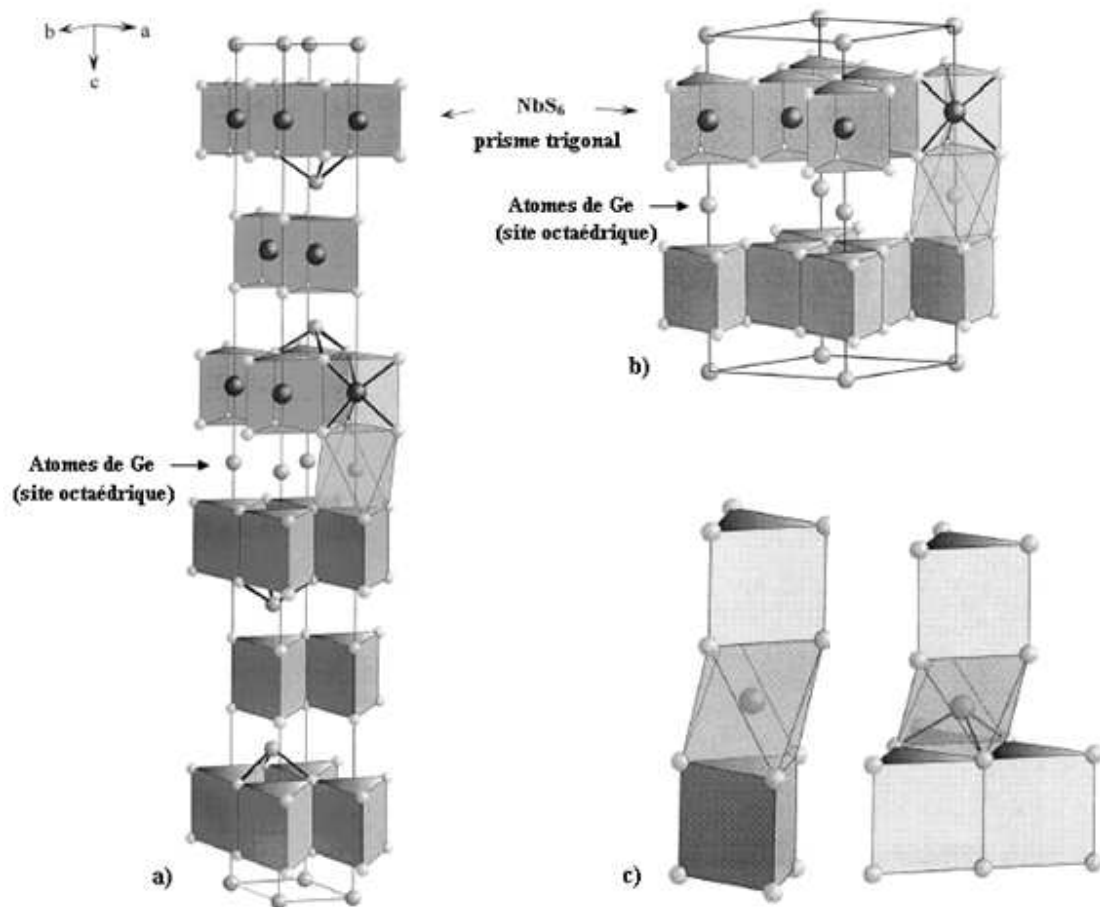


Figure II-8: Structure de: (a) $\text{Ge}_{1/4}\text{NbS}_2$ et (b) $\text{Ge}_{1/3}\text{NbS}_2$. Les petits et les grands cercles gris représentent respectivement les atomes S et Ge, les atomes de Nb sont en noirs. (c) coordination des atomes de Ge dans $\text{Ge}_{1/4}\text{NbS}_2$ (à droite) et $\text{Ge}_{1/3}\text{NbS}_2$ (à gauche) [41].

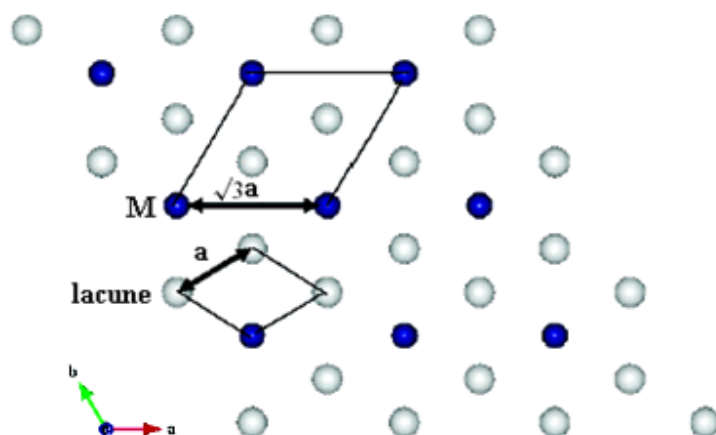


Figure II-9 : Superstructure du type $a\sqrt{3} \times a\sqrt{3}$ pour $\text{M}_{1/3}\text{NbS}_2$ ($\text{M} = \text{Fe}, \text{Co}$). Les cercles noirs et gris représentent respectivement M et les lacunes. a étant le paramètre du plan de base hexagonal de la structure hôte.

Quelques structures ont été étudiées par diffraction des rayons X, d'autres par diffraction électronique ou par microscopie à effet tunnel STM. Ces études montrent de façon générale, que les atomes intercalants exhibent des transitions du type ordre- désordre en fonction de la composition du métal et de la température.

Dans le composé Cu_xNbS_2 et pour une composition $0.2 < x < 0.8$, la section hexagonale des clichés de diffraction électronique montrent de remarquables anneaux d'intensité diffuse, autour des taches de diffraction, qui varient selon la composition (Figure II-10). La présence de phénomène de diffusion est attribuée à l'ordre des ions Cu et des sites vacants entre les blocs NbS_2 [55].

Paulus et al. [56], ont déterminé la structure de nombreux composés Cu_xNbX_2 ($X = \text{S}, \text{Se}$) à haute et basse température. Il s'est avéré que la plupart des composés ordonnés sont de symétrie orthorhombique avec des supermailles $2a \times a\sqrt{3} \times c$ et $a \times a\sqrt{3} \times c$ respectivement pour les compositions $\text{Cu}_{0.5}\text{NbS}_2$ et $\text{Cu}_{0.38}\text{NbSe}_2$.

Toutes les superstructures des composés d'intercalation NbX_2 ($X = \text{S}, \text{Se}$) ont été reportées comme étant commensurables avec la maille de base, à l'exception du composé $\text{Ag}_{0.6}\text{NbS}_2$. En effet dans la structure $\text{Ag}_{0.6}\text{NbS}_2$ [44, 45] du type 2Ha- NbS_2 , l'Ag occupe statistiquement les sites tétraédriques. A température ambiante, des anneaux de diffusion peuvent être observés autour des réflexions fondamentales sur les clichés de diffraction, indiquant la présence d'un ordre à courte distance dans la structure. Mais au cours du refroidissement, ces anneaux de diffusion disparaissent au fur et à mesure et des taches supplémentaires de diffraction apparaissent correspondant à une nouvelle maille $2a\sqrt{3} \times 2a\sqrt{3} \times c$ (Figure II-11). L'étude par diffraction X, montre que ces taches supplémentaires de supermaille sont en effet des satellites incommensurables, et la structure a été résolue avec une approche de supergroupe d'espace de dimension (3+2).

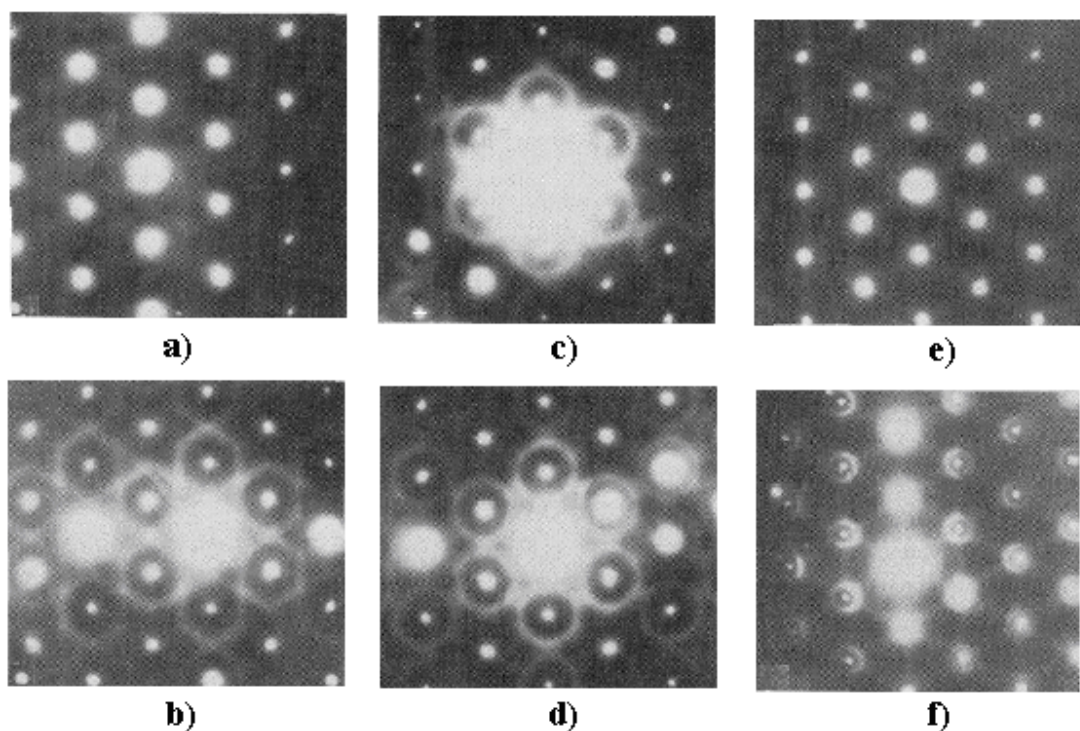


Figure II-10 : Clichés de diffraction, montrant la variation de l'intensité diffuse dans le composé Cu_xNbS_2 , en fonction de la composition x : (a, b) $x = 0.5$; (c, d) $x = 0.75$; (e, f) $x = 0.9$. Les clichés de diffraction b), d) et f) sont légèrement tiltés par rapport à la section hexagonale (tilter : réaliser une rotation de l'échantillon autour d'un axe) [55].

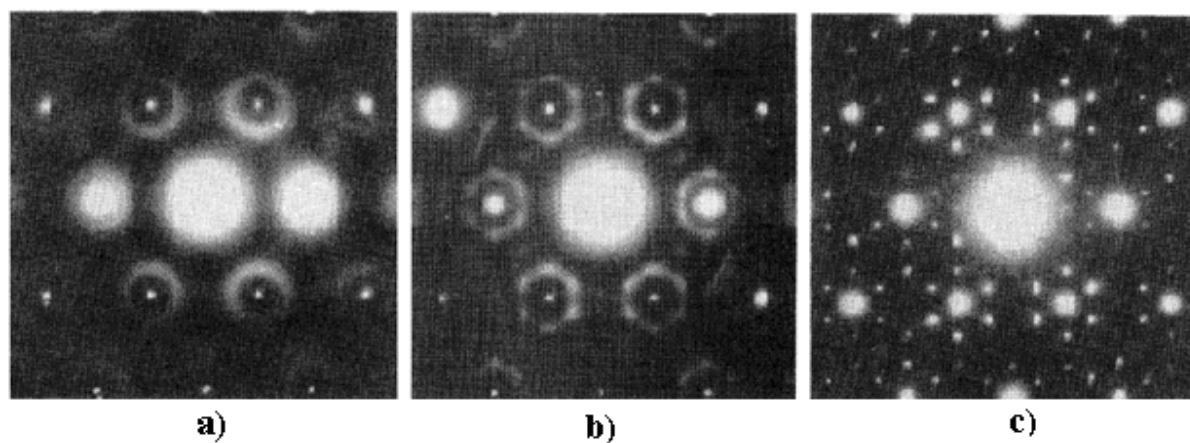


Figure II-11 : Clichés de diffraction électronique du composé $\text{Ag}_{0.6}\text{NbS}_2$ lors du refroidissement de la température ambiante (a) à 100 K (c) [44, 45].

II-2 Les composés chalcogénures lamellaires composites ou misfits (CLCs) :

II-2-1 Structure des chalcogénures lamellaires composites ou misfits (CLCs) :

Les composés chalcogénures lamellaires à structure composite incommensurable (à feuillets désaccordés ou misfits bidimensionnelles) CLCs ont été au préalable préparés par Sterzel et al. [57], mais leur caractère composite n'a été découvert qu'après la détermination de la structure $(\text{LaS})_{1.20}\text{CrS}_2$ par Kato et al. [58] et dont la composition exacte a été corrigée par Otero-Diaz et al. [59].

Les CLCs forment un large groupe de minéraux (ex : la cannizarite, et les séries homologues de la cylindrite- franckeite,...) et de composés synthétiques [60, 61]. Leur formule générale est $(\text{MX})_{1+x}(\text{TX}_2)_n$ (M = Terres rares, Sn, Pb, Sb, Bi...; T = Ti, V, Cr, Nb, Ta; X = S, Se; $1.08 < x < 1.28$; $n = 1, 2, 3$). L'étude structurale de ces composés ne peut s'effectuer qu'en approche en superspace à (3+1)- dimension [62-66].

La structure des chalcogénures 2D-misfits est décrite par l'empilement de deux sous- réseaux, MX (sous réseau Q) et TX_2 (sous réseau H) s'alternant le long de la direction c (Figure II-12).

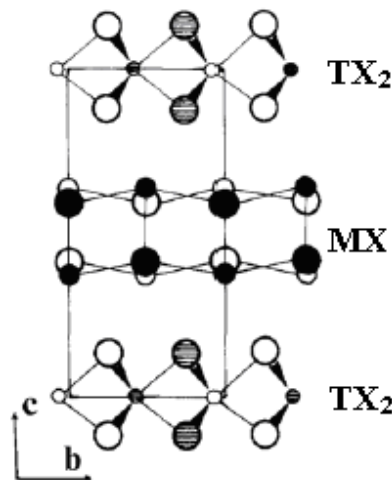


Figure II-12 : Projection d'une structure misfit le long de la direction [100]. Les atomes en cercles pleins sont déplacés de $a/2$.

Le caractère incommensurable le long de la direction a provient du rapport non-rationnel de aQ/aH . Le feuillet MX présente une symétrie pseudo- quadratique du type NaCl légèrement distordu, et il est décrit par un enchaînement de pyramides carrées MX_5 jointes par les arêtes. Le feuillet TX_2 présente quant à lui une symétrie pseudo- hexagonale similaire à celle des TMDCs, il est du type CdI_2 ou MoS_2 , selon que la coordination du métal de transition est octaédrique ou

trigonale prismatique. Il est décrit par un enchaînement de prismes TX_6 joints par les arêtes. Comme pour son homologue binaire le mode d'empilement du feuillet TX_2 est sujet au phénomène de polytype [67]. Il est du type 2H- TX_2 ou 3R- TX_2 ($n = 2$ ou 3) (Figure II-13). Il existe alors plusieurs polytypes dans les CLCs, selon la variation de la séquence d'empilement des deux feuillets Q et H (Figure II-14).

Ainsi le composé 1Q/1H est bâti sur un empilement alterné d'un feuillet Q et d'un feuillet H. La composition de ces MLDs peut se traduire par la valeur du rapport des paramètres a correspondant au deux sous- réseaux $1 + x = 2a_{MX} / a_{TX_2}$, généralement cette valeur varie entre 1.08 et 1.28 [68-69]. Le paramètre d'incommensurabilité α défini par le rapport a_{MX} / a_{TX_2} est lié à la composition chimique x selon l'équation $x = 2\alpha - 1$.

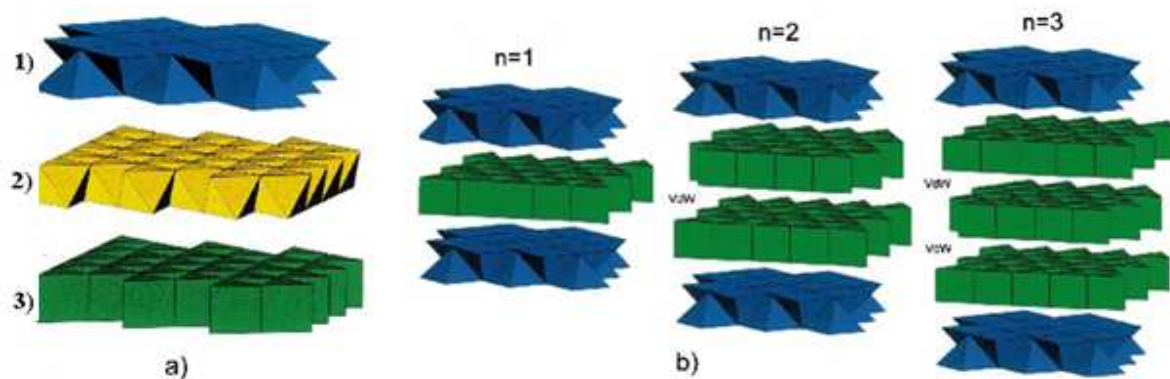


Figure 13 : (a) :1) Représentation schématique d'une couche MX pseudoquadratique (Q). Les anions X sont localisés aux sommets d'une pyramide à base carrée, dont le centre est occupé par le cation M. 2) et 3) Représentation schématique de deux arrangements possible d'une couche TX_2 pseudo-hexagonale (H). Les anions X sont localisés au centre des polyèdres, et le cation T est placé en leurs centres. (b) modèle de structure idéalisée pour trois séquences d'empilement Q-H, avec $n=1, 2$ et 3.

Les MLDs ont été classés en quatre catégories par Wiegers [68] selon :

- 1) La coordination du métal de transition dans le sous- réseau TX_2 :
 - Octaédrique pour Nb et Ta.
 - Trigonale prismatique pour Ti, V et Cr.
- 2) Le type de feuillet TX_2 :
 - Mono TX_2 (1H).
 - Paire TX_2 (2H).
 - Triplet TX_2 (3H).
- 3) Le type de métal dans le sous- réseau MX :
 - Sn, Pb.

- Terres rares.

- Sb, Bi.

4) Le nombre de couches d'atomes dans sous- réseau MX :

- Deux couches d'atomes (1 feuillet MS).

- Trois couches d'atomes (1.5 feuillets MS).

- Quatre couches d'atomes (2 feuillets MS).

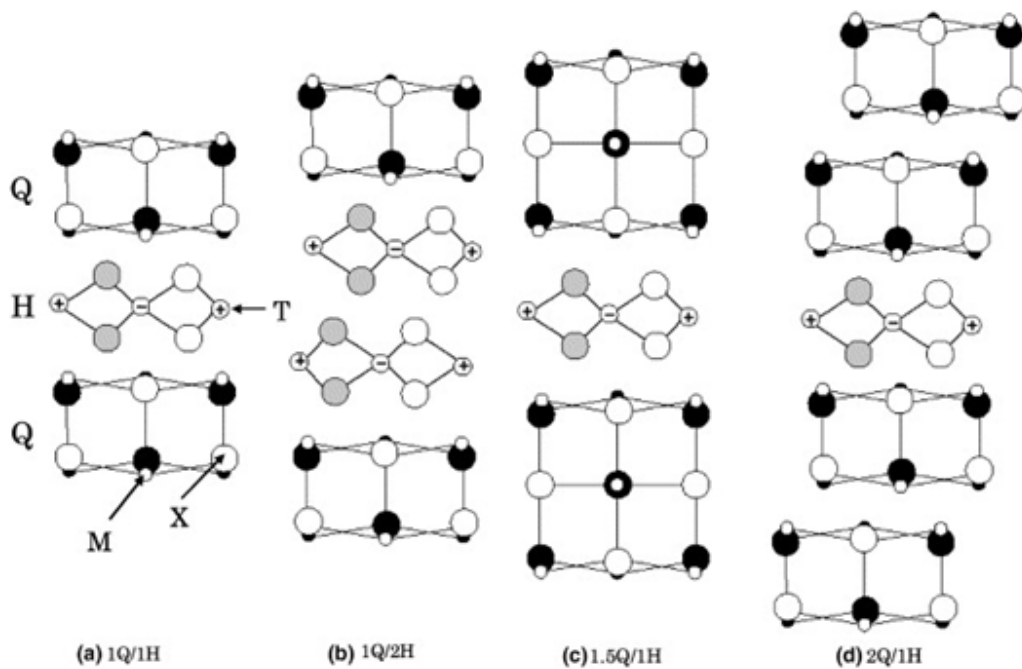


Figure II-14: Projection de la structure d'un composé misfit le long de la direction [100]: (a) type 1Q/1H, (b) type 1Q/2H, (c) type 1.5Q/1H et (d) type 2Q/1H. Les cercles vides et pleins représentent respectivement les atomes M et X à $x = 0$ et $x = 1/2 a_Q$; alors que les atomes T de côté $1/2 a_H$, sont représentés par différents symboles (+ ou -).

Il est alors possible de souligner quelques propriétés communes des CLCs :

1) La plupart des CLCs sont bâtis avec des blocs du type NbX_2 ou TaX_2 possèdent des sous- réseaux de symétrie orthorhombique, alors que pour les types TiX_2 , VX_2 et CrX_2 la symétrie des sous- réseaux est monoclinique ou triclinique.

2) La maille des blocs dans les CLCs peut être C- ou F- centrée, selon le type de symétrie de la structure. Dans le cas où il n'y a pas de centre de symétrie, la maille est choisie comme étant C- pseudo centrée, ce qui permet de mettre en évidence la relation entre les blocs.

Les sous- réseaux TX_2 , $(TX_2)_2$ ou $(TX_2)_3$ sont décrits par une maille dite ortho-hexagonale $a \times a\sqrt{3}$ correspondant respectivement aux paramètres de maille a et b ($b = a\sqrt{3}$). La

transformation de la maille hexagonale vers une maille ortho- hexagonale est décrite dans la Figure II-15.

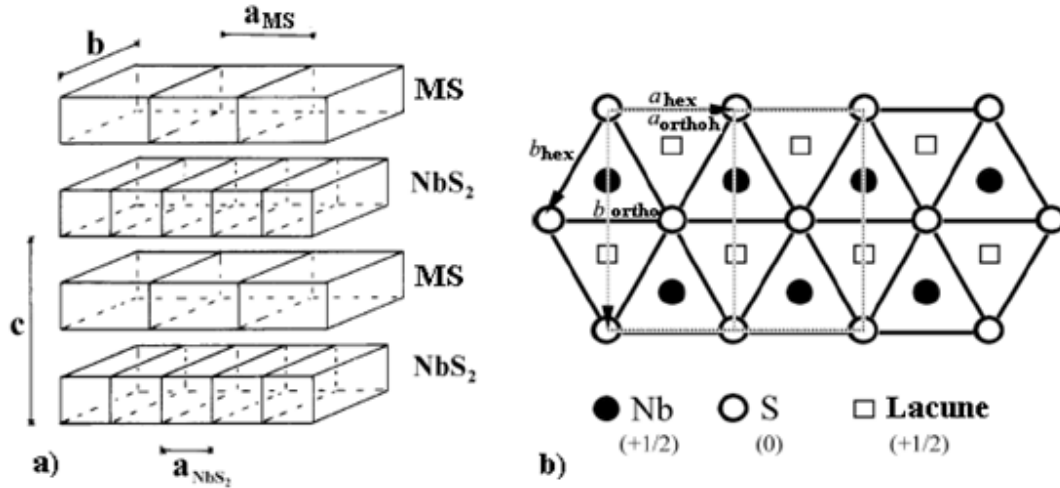


Figure II-15 : (a) Structure d'un composé misfit bâti par un empilement de blocs MS et NbS₂. (b) transformation de la maille hexagonale en une maille orthorhombique dans le bloc NbS₂.

Ainsi la structure des sous- réseau (MX ou TX₂) peut être C- centrée avec une seule couche par maille ou F- centrée avec deux couches par maille, et un double paramètre c . Selon ce principe il est possible d'obtenir plusieurs types de structures CLCs (Figure II-16) :

- Type CC : les deux sous- réseaux Q (MX) et H (TX₂) sont C- centrés avec $c_1 = c_2$.
- Type CF : le sous- réseau Q (MX) est C- centré, alors que le sous- réseau H (TX₂) est F- centré avec $2c_1 = c_2$.
- Type FC : le sous- réseau Q (MX) est F- centré, alors que le sous- réseau H (TX₂) est C- centré avec $c_1 = 2c_2$.
- Type FF : les deux sous- réseaux Q (MX) et H (TX₂) sont F- centrés avec $c_1 = c_2$, d'une valeur double comparée à celle du type CC.

3) Les rangées d'atomes M parallèles à la direction [100] occupent des tunnels entre les rangées d'atomes X (appartenant au bloc TX₂) le long de la même direction, rendant ainsi possible l'existence d'interaction atomique entre les atomes M et X.

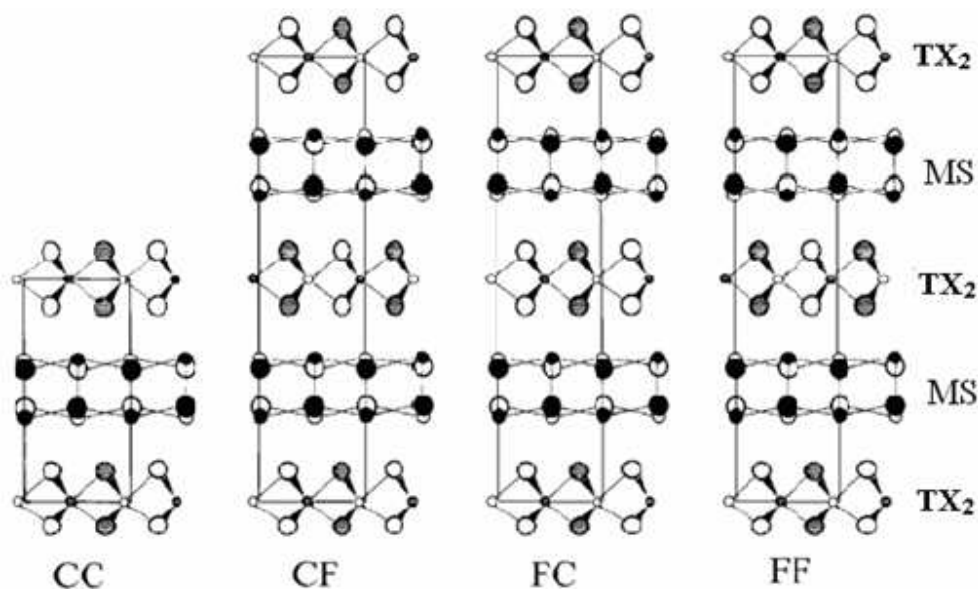


Figure II-16 : Projections le long de la direction [100], des différentes mailles centrées, pour les composés misfits ayant un seul bloc TX_2 .

4) L'existence d'une modulation mutuelle des deux sous-réseaux, qui est à l'origine de la présence des satellites dans les clichés de diffraction X et les clichés de diffraction électronique. Les plus grandes amplitudes de modulation sont observées pour les atomes M et X dans le bloc MX pour $M = \text{Sn}$ et Pb , alors que les plus petites sont observées pour les composés lanthanides.

Cette modulation affecte aussi les distances atomiques entre les couches de telle sorte que les courtes distances deviennent larges et vice-versa. Les déplacements atomiques ont lieu le long de l'axe commensurable b , alors que les modulations apparaissent le long de l'axe a .

Enfin, il faut noter que la famille des composés incommensurables ou misfits est très large et ne cesse d'augmenter. Pour cela notre description se limitera pour les misfits au niobium ($T = \text{Nb}$) des séries 1Q/1H et 1Q/2H.

II-2-2 Les composés misfits lamellaires de la série 1Q/1H :

Dans cette série de composés misfits formés par un seul bloc NbX_2 ($X = \text{S}, \text{Se}$), la maille des deux sous réseaux est identique, avec une symétrie orthorhombique, à l'exception des composés contenant quelques terres rares où la maille possède une symétrie monoclinique.

Pour un seul bloc MX (1Q) le groupe d'espace est Cmma avec des rangées d'atomes M parallèles à la direction [100]. Pour un seul bloc NbX₂ (1H) le groupe d'espace est Cm2m avec les atomes de Nb en coordination trigonale prismatique distordue d'atomes X. Le composé misfit est bâti de telle sorte que les atomes M sont localisés entre les rangées d'atomes X appartenant à NbX₂, causant ainsi une interaction M-X. Dans le cas d'une symétrie orthorhombique, le groupe d'espace du sous- réseau MX se retrouve réduit de Cmma à Cm2a, alors que celui de NbX₂ reste inchangée (Cm2m). Dans le cas d'une symétrie monoclinique le sous- réseau NbX₂ le groupe d'espace se réduit à C2 par perte des plans miroirs [68,69].

Comme déjà mentionné, la maille peut être aussi F- centrée, avec quatre types de structures possibles, à savoir CC, CF, FC et FF (la première lettre correspondant au bloc MX et la deuxième au bloc NbX₂).

Le Tableau II-4 regroupe les données structurales de quelques composés misfits de la série 1Q/1H.

Composés	Bloc	a (Å)	b (Å)	c (Å)	$\beta(^{\circ})$	Groupe d'espace	Références
(SnS) _{1.17} NbS ₂	SnS	5.673	5.751	11.76		Cm2a	[70]
	NbS ₂	3.321	5.751	11.76		Cm2m	
(PbS) _{1.14} NbS ₂	PbS	5.834	5.801	11.90		Cm2a	[71]
	NbS ₂	3.313	5.801	23.80		Fm2m	
(YS) _{1.23} NbS ₂	YS	5.393	5.660	22.26	90	F2	[72]
	NbS ₂	3.322	5.660	11.13	92.63	C2	
(LaS) _{1.14} NbS ₂	LaS	5.828	5.797	11.52		Cm2a	[71, 73, 74]
	NbS ₂	3.310	5.797	23.04		Fm2m	
(EuS) _{1.17} NbS ₂	EuS	5.670	5.744	22.894		Fm2m	[75]
	NbS ₂	3.329	5.746	22.926		Fm2m	
(SnSe) _{1.16} NbSe ₂	SnSe	5.928	5.970	12.28		Cm2a	[76]
	NbSe ₂	3.441	5.972	24.57		Fm2m	
(PbSe) _{1.10} NbSe ₂	PbSe	6.202	6.058	24.95		Fm2m	[77]
	NbSe ₂	3.442	6.056	24.94		Cm2m	
(BiSe) _{1.10} NbSe ₂	BiSe	6.225	5.983	24.20			[78]
	NbSe ₂	3.437	5.983	24.20		Fm2m	

Tableau II-4 : Caractéristiques structurales de quelques composés misfits du type (AS)_{1+x}NbX₂ (A=Sn, Pb, Y, La ; X = S, Se).

II-2-3 Les composés misfits lamellaires de la série 1Q/2H :

A côté des composés misfits de la série 1Q/1H, il existe une autre série de composés misfits de la série 1Q/2H formés par une paire de sandwiches NbX_2 , dont la formule générale est $(\text{MX})_{1+x}(\text{NbX}_2)_m$ ($\text{X} = \text{S}, \text{Se}$: $m > 1$ entier). Plusieurs composés avec $m = 2$ sont connus, mais seuls les composés $(\text{SnS})_{1.16}(\text{NbS}_2)_3$ et $(\text{PbSe})_{1.12}(\text{NbSe}_2)_3$ avec $m = 3$ ont été reportés (Tableau II-5).

Composés	Bloc	a (Å)	b (Å)	c (Å)	β (°)	Groupe d'espace	Références
O-(PbS) _{1.14} (NbS ₂) ₂	PbS	5.829	5.775	35.86		Cmc21	[79]
	(NbS ₂) ₂	3.326	5.775	35.87		Cmc21	
M-(PbS) _{1.14} (NbS ₂) ₂	PbS	5.837	5.788	36.04	96.13	F21/m	[80]
	(NbS ₂) ₂	3.320	5.781	36.04	96.12	Cm2m	
(SnS) _{1.16} (NbS ₂) ₃	SnS	5.688	5.757	23.59		Cm2a	[81]
	(NbS ₂) ₃	3.324	5.657	23.59		Cm2m	
(PbSe) _{1.12} (NbSe ₂) ₂	PbSe	6.143	6.012	18.74	93.08	C2/m	[82]
	(NbSe ₂) ₂	3.429	6.012	18.74	93.06	C2/m	
(LaSe) _{1.14} (NbSe ₂) ₂	LaSe	6.019	5.998	36.54		C1	[83]
	(NbSe ₂) ₂	3.437	6.004	36.53		C222 ₁	
(PbSe) _{1.12} (NbSe ₂) ₃	PbSe	6.011	5.986	25.09	92.22	C2/m	[84]
	(NbSe ₂) ₃	3.441	5.986	25.09	92.22	C2 ₁ /m	

Tableau II-5 : Caractéristiques structurales de quelques composés misfits du type $(\text{AS})_{1+x}(\text{NbX}_2)_n$ ($\text{A} = \text{Sn}, \text{Pb}, \text{La}$; $\text{X} = \text{S}, \text{Se}$ et $n = 2, 3$).

Le composé $(\text{PbS})_{1.14}(\text{NbS}_2)_2$ représente le cas le plus intéressant dans cette catégorie. L'empilement des deux couches NbS_2 dans ce misfit est similaire à celui de 3R-NbS_2 (Figure II-17), ceci entraîne un déplacement des atomes de soufre (situés au sommet et à la base de la paire NbS_2) de $b/6$ (ou $b/3$). Les atomes de Pb (situés au dessous et au dessus de la paire $(\text{NbS}_2)_2$), subissent un déplacement de manière à se placer entre les rangées d'atomes de S appartenant à la paire $(\text{NbS}_2)_2$. Ceci peut s'accomplir de deux manières différentes engendrant deux polytypes de $(\text{PbS})_{1.14}(\text{NbS}_2)_2$: l'orthorhombique $\text{O}-(\text{PbS})_{1.14}(\text{NbS}_2)_2$ et le monoclinique $\text{M}-(\text{PbS})_{1.14}(\text{NbS}_2)_2$ [68, 69, 79, 80].

Dans le cas du monoclinique $\text{M}-(\text{PbS})_{1.14}(\text{NbS}_2)_2$, les blocs PbS sont déplacés les uns par rapport aux autres de $c/2$. La maille est F- centrée avec un groupe d'espace $\text{F}2_1/\text{m}$. Les paires $(\text{NbS}_2)_2$ sont aussi reliés par une translation de $c/2$ dans une maille C- centrée et un groupe d'espace $\text{Cm}2\text{m}$. Dans l'orthorhombique $\text{O}-(\text{PbS})_{1.14}(\text{NbS}_2)_2$, les atomes Pb se retrouvent entre

les rangées d'atomes de S appartenant à la paire $(\text{NbS}_2)_2$, le misfit contient alors deux paires PbS et deux paires $(\text{NbS}_2)_2$ par maille. Comparé au monoclinique, les blocs des deux sous- réseaux sont alternativement déplacés de $+b/6$ et $-b/6$ les uns par rapport aux autres dans une maille C-centrée avec un groupe d'espace $\text{Cmc}2_1$, autrement dit l'axe c du sous- réseau PbS tourne alternativement de 6.15° à droite et à gauche.

Les lacunes de Van der Waals présentes entre les deux couches $(\text{NbS}_2)_2$ caractérisent tous les composés misfits, les extra atomes peuvent ainsi s'intercaler occupant des sites octaédriques ou tétraédriques. L'affinement structural montre que les sites octaédriques entre les couches $(\text{NbS}_2)_2$ sont occupés par des extra atomes de niobium avec un taux d'occupation de 10%.

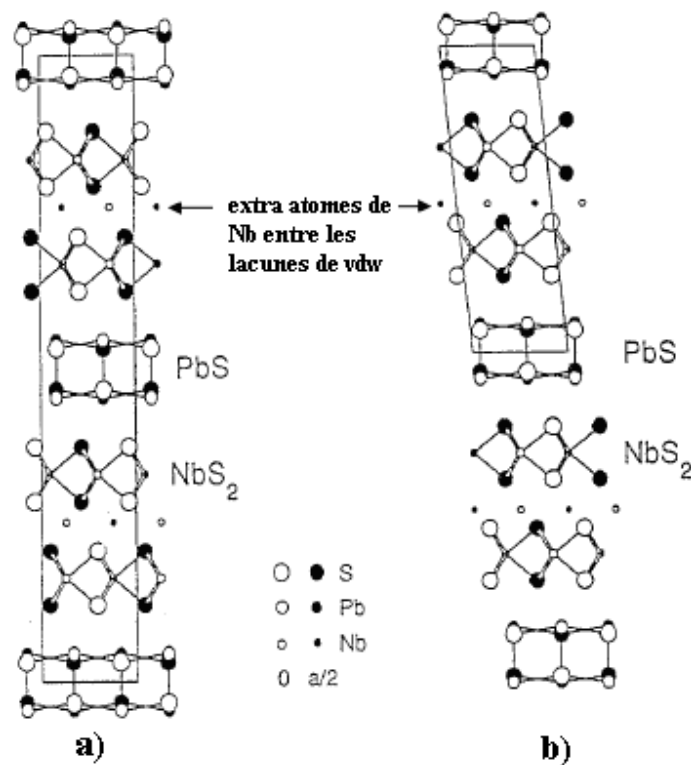


Figure II-17 : Projections le long de la direction $[100]$ des structures a) $\text{O}-(\text{PbS})_{1.14}(\text{NbS}_2)_2$ et b) $\text{M}-(\text{PbS})_{1.14}(\text{NbS}_2)_2$.

II-2-4 Etude par microscopie électronique des structures lamellaires composites :

Le caractère composite des structures lamellaires composites n'a été découvert qu'après l'étude par diffraction X par Kato et al. [58] du composé LaCrS_3 . Le caractère incommensurable

existe au long de la direction a , c'est l'un des cas simpliste de composés où les deux sous-réseaux sont semi-commensurables $3 \times a_Q = 5 \times a_H$ [61]. Le modèle structural proposé par Kato et al. [58] donne une composition chimique $\text{La}_{72}\text{Cr}_{60}\text{S}_{192}$ non compatible avec la composition initiale LaCrS_3 et une grande valeur du paramètre $c \sim 66 \text{ \AA}$. Pour retrouver la composition initiale un désordre considérable a été introduit dans le sous-réseau LaS lors de l'affinement de la structure, un désordre aussi important est peu probable.

L'étude par Energie Dispersive des Rayons X (XEDS) par Otéro- Diaz et al. [59] sur monocristal a permis de donner la composition exacte qui est $(\text{LaS})_{1.20}\text{CrS}_2$, ceci est confirmé par les mesures de densité expérimentales 4.71 g/cm^3 qui est en accord avec les valeurs calculées 4.75 g/cm^3 . Ces auteurs ont aussi réussi à obtenir des clichés de diffraction électronique (EDPs) le long de la direction [001]. Les clichés ont été interprétés sur la base d'une maille de symétrie pseudo-quadratique pour le sous-réseau LaS (Q), et d'une maille de symétrie pseudo-hexagonale pour le sous-réseau CrS_2 (H) (Figure II-18(a)).

II-2-4-1 Les composés incommensurables composite du type $(\text{MS})_{1+x}\text{TS}_2$:

La détermination structurale complète du composé $(\text{LaS})_{1.20}\text{CrS}_2$ a permis d'élargir l'étude par diffraction électronique vers les composés du type $(\text{MS})_{1+x}\text{TS}_2$ ($M = \text{Terres rares, Sn, Pb, Sb, Bi...}; T = \text{Ti, V, Cr, Nb, Ta}; X = \text{S, Se}; 1.08 < x < 1.28$) [85].

Les clichés de diffraction représentés dans la Figure II-18(b) sont caractéristiques des structures modulées incommensurables. Ce type de cliché EDPs peut s'interpréter en distinguant la présence de trois types de réflexions; deux jeux de réflexions fondamentales et un troisième jeu sous forme de satellites.

a- Réflexions fondamentales :

Le premier jeu de réflexions consiste en un arrangement pseudo-quadratique de taches intenses, alors que le deuxième jeu est un arrangement pseudo-hexagonale de taches d'intensité comparable.

Pseudo : les mailles réciproques dévient légèrement du parfait arrangement tétragonal ou hexagonal respectivement, cette déviation dépend du type de composés.

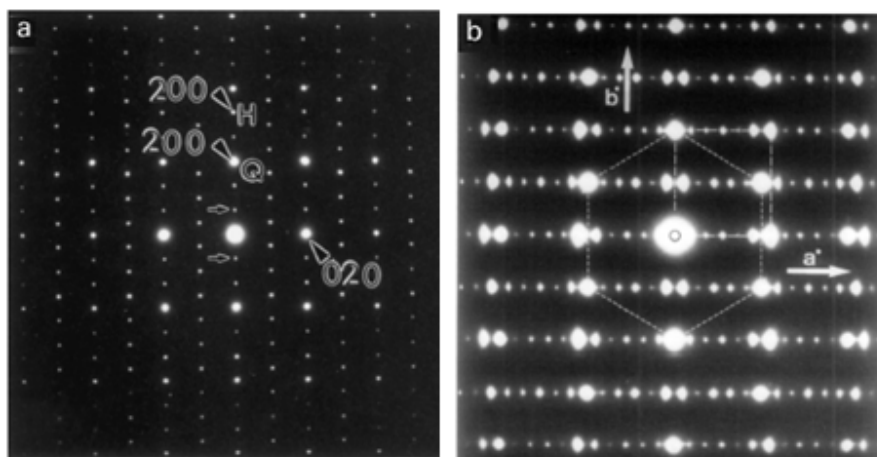


Figure II-18 : a) Cliché d'ED selon l'axe de zone [001] d'un cristal de LaCrS_3 , les indices Q et H désignent respectivement les sous- réseaux LaS et CrS_2 et les petites flèches indiquent les réflexions satellites. b) Cliché d'ED selon l'axe de zone [001], caractéristique des composés misfits du type $(\text{MS})_{1+x}\text{TS}_2$. Les configurations pseudo- hexagonale et pseudo- quadratique des spots intenses sont dues respectivement à TS_2 et MS. Les extra spots sont dus à la structure complète [59, 85].

Ces deux configurations possèdent une rangée de taches b^* commune. Le long de la direction perpendiculaire a^* , la distance entre les taches des deux jeux varie, ce qui suggère que le composé en question est sujet au phénomène d'inter- croissance des deux sous- réseaux, le premier est pseudo- quadratique et le second est pseudo- hexagonale. En prenant en considération les résultats de diffraction des rayons X, le sous- réseau quadratique est associé à MS type NaCl caractérisé par les réflexions $(hkl)_Q$, alors que le sous- réseau hexagonal est associé à TS_2 avec les réflexions $(hkl)_H$. Ces deux types de réflexions possèdent le long de la direction [001] des réflexions communes $(0k0)$ indiquant que les deux sous- réseaux possèdent une direction commune ($b = b_1 = b_2$) et sont incommensurables le long des autres directions exprimées par le rapport a_2^*/a_1^* .

b- Les satellites :

Le troisième type de réflexions est généralement moins intense et ne peut être attribué à aucun sous- réseau. Il est donc seulement causé par la modulation mutuelle des deux sous- réseau. Ces satellites apparaissent dans des positions incommensurables par rapport aux positions basiques, ceci est clair en regardant les anomalies dans les espaces le long des rangées satellitaires. C'est une preuve directe de l'incommensurabilité des deux sous- réseaux. Les

positions des satellites sont extrêmement sensibles aux faibles variations du rapport a_2^*/a_1^* , chaque sous- réseau est modulé avec la périodicité de l'autre sous- réseau. La périodicité des deux sous- réseaux est alors mutuellement incommensurable, ainsi le phénomène de double diffraction n'est pas le seul mécanisme responsable des extra- réflexions sur les clichés EDPs.

Toutes les réflexions peuvent être indexées en utilisant une notation à quatre indices (hk ℓ m), les réflexions 0kl0 sont communes aux deux sous- réseaux, alors que les réflexions hkl0 ($h \neq 0$) et 0klm ($m \neq 0$) appartiennent seulement aux blocs TX₂ et MX respectivement. Les réflexions hk ℓ m sont des satellites et semblent être dues aux modulations mutuelles des deux sous- réseaux.

Prenant l'exemple d'un cliché de diffraction d'aire sélectionnée SAED (Figure II-19) d'un composé misfit [86]. Les spots le long de la direction [001] peuvent être indexés utilisant une approche composite en (3+1)D avec quatre indices de Miller. Dans l'image, on peut observer des spots communs aux deux blocs et des spots appartenant à chaque bloc : 0002 est un spot commun, et 1100, 2200 et 2000 sont des spots appartenant au bloc de symétrie pseudo- quadratique (Q); d'autre part les spots 0101, 0202 et 0002 sont des spots appartenant au bloc de symétrie pseudo- hexagonale (H). Le vecteur q est choisi (Figure II-19(a)), de telle sorte qu'il soit égal à la distance entre les spots 1100 et 0101 ($\bar{1}001$). Ainsi, le spot 1100 est à la fois un spot basique du bloc pseudo- quadratique et un spot satellite du premier ordre du bloc pseudo- hexagonale. En tenant compte du vecteur q , on peut donc indexer tous les spots satellites (voir la Figure II-19(b)).

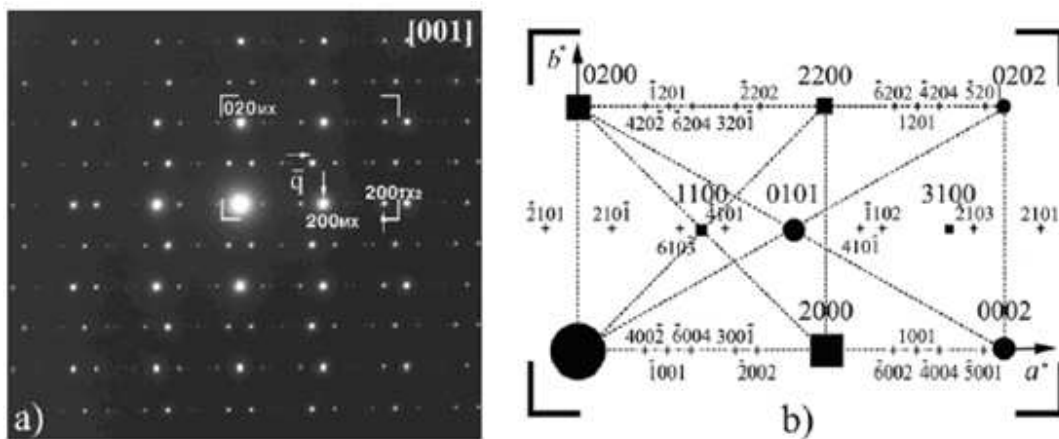


Figure II-19 : (a) Diffraction électronique de la phase $(Pb_2FeS_3)_{0.58}NbS_2$ selon l'axe de zone [001]. (b) schématisation de la zone encadrée, avec représentation des deux sous- mailles centrées Q (carré) et H (rectangle). Les taches de diffraction ont été indexées selon une notation à quatre indices ($h_Q k \ell h_H$) [86].

c- Variants d'orientation :

Occasionnellement, les clichés EDPs peuvent présenter des anomalies dues à la présence du phénomène de variants d'orientation de l'un des sous- réseaux (Figure II-20). Le composé $(\text{SnS})_{1.17}\text{NbS}_2$ (figure II-20(b)) est caractérisé par la présence de trois différents variants d'orientation du sous- réseau MS. La structure est formée ainsi par l'alternance de couches TS_2 et MS, ces dernières sont superposées et forment trois orientations qui diffèrent par un angle de 60° autour de l'axe c. Par analogie, dans le composé $(\text{SnS})_{1.15}\text{TaS}_2$ (figure II-20(a)) ce sont deux orientations superposées de TS_2 qui diffèrent d'un angle de 90° autour de l'axe c. Dans tous ces composés ce sont des variants d'orientation de l'un des deux sous- réseaux qui sont observées.

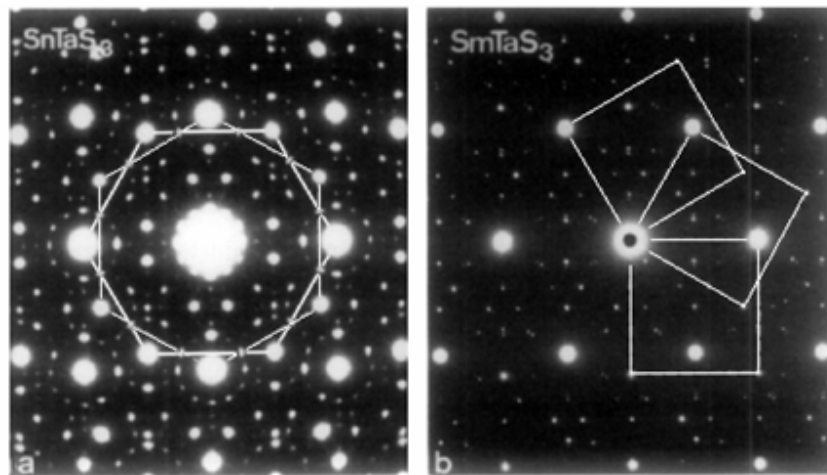


Figure II-20 : Exemples de clichés ED présentant des variants d'orientation : (a) dans SnTaS_3 ; deux variants de TaS_2 décalés de 90° . (b) dans SmTaS_3 ; trois variants de SmS décalés de 60° [85].

d- Observations le long de la direction [100] :

Lorsque le faisceau incident est dirigé le long de la direction incommensurable [100], seuls les plans $(0kl)$ sont excités, par conséquent les intensités de toutes les réflexions les clichés EDPs proviennent de la contribution des deux sous- réseau. Les rangées des réflexions $00l$, $02l$, $04l$...sont des rangées de taches équidistantes souvent sous forme de traînées diffuses (Figure II-21). L'espace entre les taches adjacentes le long de l'axe c^* correspond à la distance entre les couches de même type. La présence de traînées diffuses ou lignes de diffusion, révèle la présence du désordre dans le sous- réseau PbS.

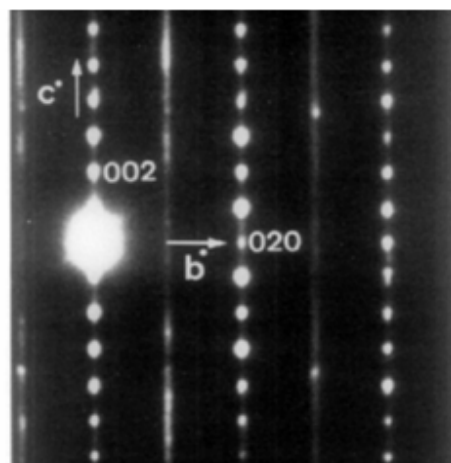


Figure II-21 : Clichés de ED selon l'axe de zone [001] dans PbTaS_3 observé sur une bordure courbée [85].

II-2-4-2 Les composés misfits des systèmes Bi-Nb-S et Sb-Nb-X (X =S, Se) :

a- Cristaux tubulaires du système Bi-Nb-S :

Le désordre dans les misfits a été signalé par quelques auteurs seulement dans le type d'empilement d'une même couche, qui peut être causé par la présence des variants d'orientation. La présence de désordre ou défaut dans la séquence d'empilement Q- H (ie) dans la séquence inter- lamellaire ou inter- couches, a été mis en évidence par Otéro- Diaz et al. [87] et Gomez-Herrero et al. [88] lors de l'étude du système misfit Bi- Nb- S. En effet sous certaines conditions de synthèse, les cristaux lamellaires peuvent courber en donnant naissance à de nouvelles et différentes morphologies : tubes, cônes... (Figure II-22). Ce type de morphologie ressemble à celui obtenu dans d'autres systèmes comme la cylindrite $\text{Pb}_3\text{FeSn}_4\text{Sb}_2\text{S}_{15}$ [89].

La présence de tubes a été reportée pour PbNb_2S_5 par Guemas et al. et Bernaert et al. [90, 91], puis reportée par Moëlo et al. [92] dans l'étude du système $[(\text{Pb}, \text{Sn})\text{S}]_{1+x}[(\text{Nb}, \text{Ti})\text{S}_2]_n$ ($0.08 \leq x \leq 0.28$ et $n = 1- 3$). L'étude structurale détaillée par microscopie électronique n'a été menée que pour le système Bi- Nb- S où les auteurs reportent dans leur étude une forte composition et un défaut (désordre) d'empilement le long du rayon tubulaire.

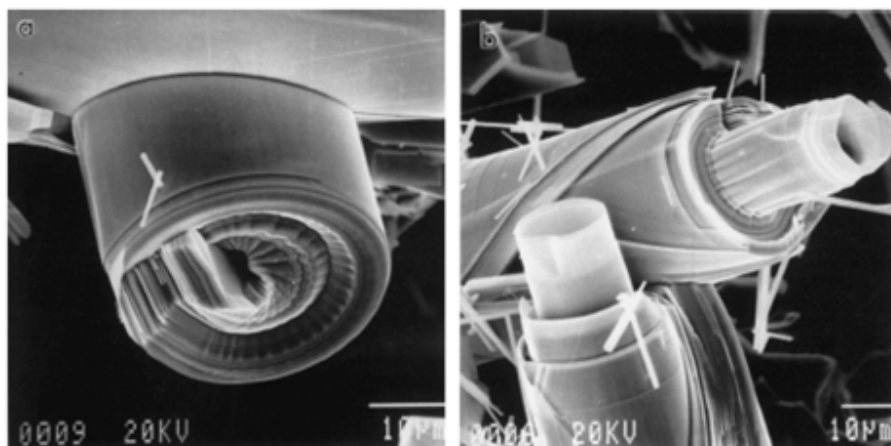


Figure II-22 : Micrographies à balayage présentant différentes morphologies dans la phase tubulaire du système Bi-Nb-S [87].

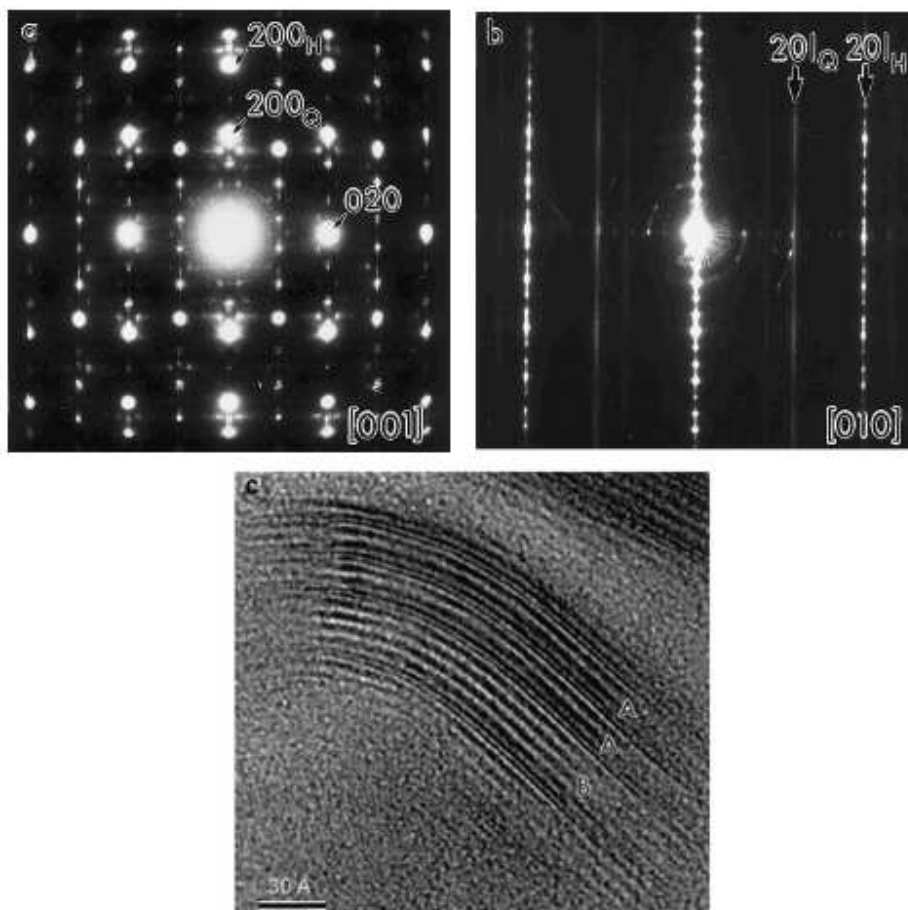


Figure II-23 : Clichés de SAED d'un cristal tubulaire, pris selon les directions (a) $[001]_{Q,H}$ et (b) $[010]_{Q,H}$. (c) HRTEM d'un cristal tubulaire, montrant la grande flexibilité qui caractérise les composés misfits du système Bi-Nb-S [87].

Les clichés de diffraction électronique d'aire sélectionnée (SAED) caractéristiques de ces composés tubulaires, présentent de fortes traînées diffuses le long de l'axe c^* (Figure II-23(a,b)) causées par un grand désordre d'empilement inter- lamellaire. En plus de ce désordre, quelques domaines présentent différentes séquences d'empilement (Figure II-23(c)) : le bicouche $\sim \text{BiNb}_2\text{S}_5$ ayant une périodicité de 17.4 Å et une séquence d'empilement ...Q,H,H.Q,H,H...et une nouvelle phase $\sim \text{BiNb}_4\text{S}_9$ qui présente une périodicité de 29.2 Å et une séquence d'empilement ...Q,H,H H,H.Q,H,H H,H.Q.... Cette dernière séquence d'empilement est la plus élevée jamais trouvée dans ce type de composés chalcogénures.

Il est suggéré que l'une des causes des courbures des couches dans ces composés, est ce désordre inter- lamellaire. En effet vu la grande flexibilité de ces cristaux, une faible tension entre les couches Q et H est suffisante pour engendrer ce recouvrement qui donne naissance à des composés en forme de tubulaires [89].

b- Les composés misfits du système Sb-Nb-X (X =S, Se) :

Les composés ternaires sulphides à l'antimoine de formule $(\text{SbS})_{-1}\text{TS}_2$ and $(\text{SbS})_{-1}(\text{TS}_2)_2$ (T = Ti, Ta, Nb) ont été synthétisés et caractérisés au préalable par Gotoh et al. [93], Espinos et al. [94] et par Otero-Diaz et al. [95] utilisant les techniques de microscopie électronique.

Nous donnerons un bref aperçu sur l'étude entreprise par Otero-Diaz et al. [95] sur le système Sb- Nb- S, car une étude détaillée fera l'objet d'une publication prochainement. Cette étude a permis d'isoler une dizaine de phases misfits mono- et bi- couche avec des compositions voisines entre $1.14 < x < 1.20$.

La Figure II-24(a,b) montre un exemple de clichés SAED d'un mono- couche $(\text{SbS})_{1.195}\text{NbS}_2$, où le sous- réseau Q présente en plus de la modulation misfit q_1 , une modulation additionnelle $q_2 \approx 7/12 a_Q^* + 1/4 b^*$. Le sous- réseau Q peut à l'occasion présenter des macles.

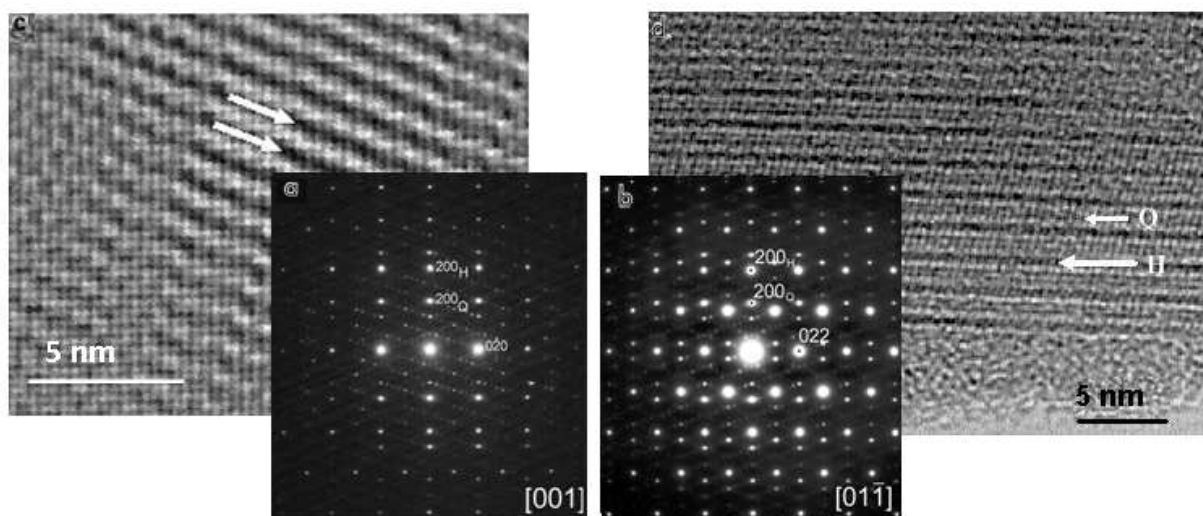


Figure II-24 : (a) et (b) Clichés SAED de $(\text{SbS})_{1.20}\text{NbS}_2$, selon les directions $[001]$ et $[100]$. (c) et (d) Transformées de Fourier Filtrées (FFT) des images HRTEM associées à (a) et (b) [95].

Parmi les chalcogénures présentant un caractère misfit ou composite, la classe des composés sélénides ne compte qu'une dizaine de membres. Le premier misfit sélénide à l'antimoine a été synthétisé et caractérisé par microscopie électronique à transmission (TEM) par Salamanca-Oviedo et al. [96]: deux phases cristallographiques ont été isolées et qui diffèrent par la symétrie du sous- réseau SbS; l'orthorhombique $(\text{SbSe})_{1.17}\text{NbSe}_2$ et le monoclinique $(\text{SbSe})_{1.19}\text{NbSe}_2$. Les clichés de SAED (Figure II-25) sont caractéristiques des composés misfits et peuvent s'interpréter facilement en termes de sous- réseaux pseudo- hexagonaux NbS_2 (H) décrit par une maille C- centrée et pseudo- quadratique SbS (Q) décrit par une maille F- centrée. La phase orthorhombique est caractérisée par un vecteur de modulation primaire $q_1 = 4.2 \text{ \AA}$ le long de a^* . La majorité des cristaux présente des variants d'orientation du sous- réseau Q (Figure II-25(a)), les cristaux de la phase monoclinique sont souvent maclés et ne présentent pas des variants d'orientation, mais les cristaux les plus abondants montrent une inter- croissance désordonnée des deux types de phases avec des clichés SAED très complexes (Figure II-25(b)).

La Figure II-25(c), montre une micrographie à haute résolution (HRTEM) prise sur une courbure d'un cristal lamellaire ayant une séquence d'empilement ...QHQH... et une périodicité de $\approx 12 \text{ \AA}$. Le Tableau II-6 résume les paramètres cristallographiques de quelques misfits du système Sb-Nb-S(Se).

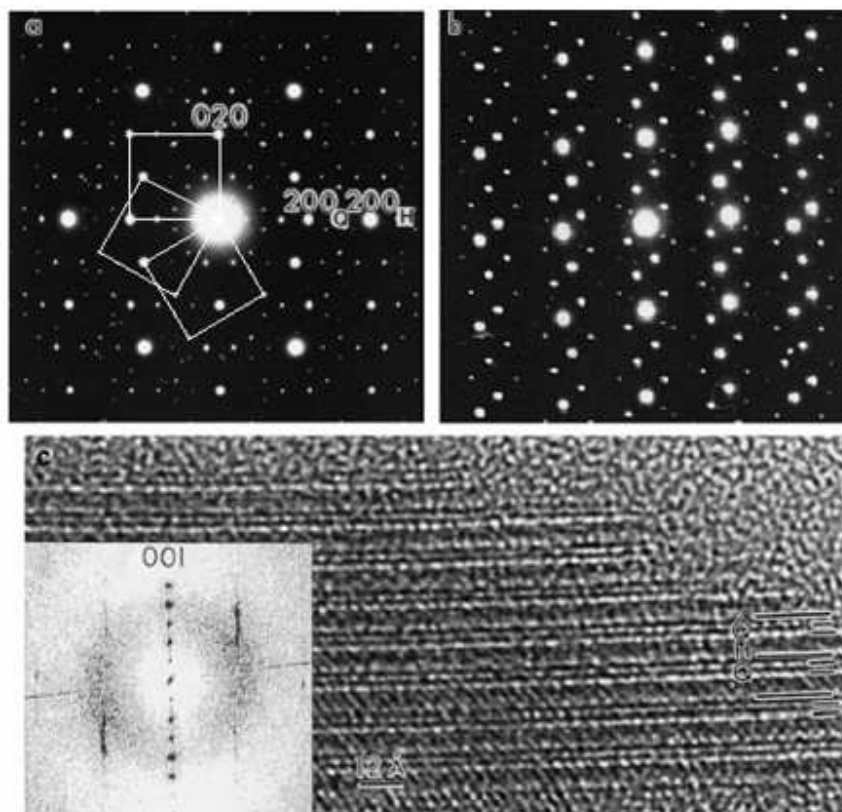


Figure II-25 : Deux clichés différents SAED pris le long de la direction [001] : (a) trois variants d'orientation du sous- réseau Q de symétrie orthorhombique, décalés de 60° et 120° de l'orientation initiale. (b) phase avec un sous- réseau Q de symétrie monoclinique ($\gamma=84^\circ$). (c) image à haute résolution (HRTEM) d'une courbure d'un cristal, montrant la séquence d'empilement des couches H et Q. En encart sa transformée de Fourier (FT) associée [96].

Phases	Bloc	a (nm)	b (nm)	c (nm)	α (°)	β (°)	γ (°)
$(\text{SbS})_{1.195}\text{NbS}_2$	Q (SbS)	0.5560(1)	0.5693(4)	2.2834(3)	90	90	90
	H (NbS_2)	0.3321(6)	0.5701(8)	1.1411(4)	90	90	90
$^*(\text{SbS})_{1.14}\text{NbS}_2$	Q (SbS)	≈ 0.58	≈ 0.58	≈ 23.2	≈ 90	≈ 90	≈ 90
	H (NbS_2)	≈ 0.33	≈ 0.58	≈ 23.2	≈ 90	≈ 90	≈ 90
$(\text{SbSe})_{1.17}\text{NbSe}_2$	Q (SbSe)	0.5824(2)	0.5962(5)	2.3927(6)	90	90	90
	H (NbSe_2)	0.3415(5)	0.5962(6)	1.1962(1)	90	90	90
$(\text{SbSe})_{1.19}\text{NbSe}_2$	Q (SbSe)	0.5844(2)	0.5981(1)	2.3927(6)	90	90	96(3)
	H (NbSe_2)	0.3439(1)	0.5994(2)	1.1956(3)	90	90	90

* Paramètres de maille des deux sous- réseaux calculés à partir des clichés SAED. Les paramètres de maille des autres phases ont été déduits par la méthode de diffraction X des poudres.

Tableau II-6 : Paramètres cristallographiques de quelques composés misfits du système Sb-Nb-S(Se).

Références :

- [1] J.A. Wilson et A.D. Yoffe, *Adv. Phys.* 18 (1969) 193.
- [2] W. Jaegermann, in *Photoelectrochemistry and Photovoltaics of Layered Semiconductors* (A. Aruchamy, ed.), Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, (1992).
- [3] V. Grasso (ed.), *Electronic Structure and Electronic Transitions in Layered Materials*, D. Reidel, Dordrecht, (1986).
- [4] T. Hibma, in *Intercalation Chemistry* (M.S. Whittingham and A.J. Jacobson, eds.), Academic press, New York, (1982).
- [5] B. Morosin, *Acta Crystallogr B*30 (1974) 551.
- [6] F. Jellinek, G. Brauer et H. Muelle, *Nature* 185 (1960) 376.
- [7] A. Spijkerman, J.L. de Boer, A. Meetsma, G.A. Wiegers et S. van Smaalen, *Phys Rev B* 56 (1997) 757.
- [8] A. Meetsma, G.A. Wiegers, R.J. Haange et J.L. de Boer, *Acta Cryst C*46 (1990) 1598.
- [9] F. Jellinek, *J Less-Common Metals* 4 (1962) 9.
- [10] S. Furuseth, *J Alloys Comp* 178 (1992) 211.
- [11] A. Meerschaut et C. Deudon, *Mater Res Bull* 36 (2001) 1721.
- [12] B. Schoenfeld, J.J. Huang et S.C. Moss, *Acta Cryst B*39 (1983) 404.
- [13] K.D. Bronsema, J.L. de Boer et F. Jellinek, *Z anorg allg Chem* 540 (1986) 15.
- [14] L.C. Towle, V. Oberbeck, B.E. Brown et R.E. Stajdohar, *Science* 154 (1966) 895.
- [15] W.J. Schutte, J.L. de Boer et F. Jellinek, *J Solid State Chem* 70 (1987) 207.
- [16] J.R. Guenter- Oswald, *Naturwissen-schaften* 55 (1968) 177.
- [17] R.M. Hazen et L.W. Finger, *Am Mineral* 63 (1978) 289.
- [18] G. Busch, C. Froehlich et F. Hullinger, *Helvet Phys Acta* 34 (1961) 359.
- [19] K. Reithmayer, W. Steurer, H. Schulz et J.L. de Boer, *Acta Cryst* 49 (1993) 6.
- [20] F. Kadijk, PhD, University of Groningen (The Netherlands), (1969).
- [21] F. Hulliger, in: F. Levy (Ed.), *Structural Chemistry of Layer Type Phases*, D. Reidel Publishing Co., Dordrecht (The Netherlands), (1976).
- [22] R.M.A. Lieth et J.C.J.M. Terhell, in: R.M.A. Lieth (Ed.), *Physics and Chemistry of Materials with Layered Structures*, Vol. 1, D. Reidel Publishing Co., Dordrecht (The Netherlands), (1977).

- [23] S.R. Cohen, Y. Feldman, H. Cohen, et R. Tenne, Appl. Surf. Sci. 145 (1999) 603.
- [24] S.R. Cohen, L. Rapoport, E.A. Ponomarev, H. Cohen, T. Tsirlina, R. Tenne, et C. Levy-Clement, Thin Solid Films 324 (1998) 190.
- [25] L. Rapoport, Y. Bilik, Y. Feldman, M. Homyonfer, S.R. Cohen, et R. Tenne, Nature 387 (1997) 791.
- [26] T. Lemogne, C. Donnet, J.M. Martin, A. Tonck, N. Millardpinard, S. Fayeulle, et N. Moncoffre, J. Vac. Sci. Technol. A 12 (1994) 1998.
- [27] A. Savan, E. Pflüger, R. Goller et W. Gissler. Surf. Coat. Technol. 126 (2000) 159.
- [28] А. Уэллс, - Структурная неорганическая химия, М.: Мир, 1987, т.2, с. 505.
- [29] W.P.F.A.M. Omloo et F. Jellinek, Less-Common Met. 20 (1970) 121.
- [30] M. Van. Den. Berg et P. Cossee, Inorg. Chim. Acta. 2 (1968) 143.
- [31] J. M. Voorhoeve, Van den Berg et M. Robbins, J. Solid State.Chem. 1 (1970) 134.
- [32] K. Anzenhofer, J.M. Van den Berg, P. Gzsee et J. N. Helle, J. Phys. Gem. Solids 31(1970) 1057.
- [33] J.E. Gareh, MG. Barker et M.J. Begley, Mat. Res. Bull. 30 (1995) 57.
- [34] P.A. Salyer, MG. Barker, A.J. Blake, D.H. Gregory et C. Wilson, Acta Cryst C59 (2003) i4.
- [35] P.A. Salyer, MG. Barker, A.J. Blake, D.H. Gregory, M.O Jones et C. Wilson, Acta Cryst E59 (2003) i112.
- [37] B. Van Laar, H.M. Rietveld et D.J.W Ijdo, J. Solid State Chem. 3 (1971) 154.
- [36] B.H. Chen, B. Eichhorn, J.L. Peng et R.L. Greene, J. Solid State Chem. 103 (1993) 307.
- [38] J.M. Voorhoeve Van den Berg, J. Less-Common Metam, 26 (1972) 399.
- [39] M. Kars, M. Kheit, H. Rebbah, et A. Rebbah, Annales de Chimie (Paris) 20 (1995) 47.
- [40] F. Jellinek, Mat Res. Bull. 6 (1971) 169.
- [41] R. Pocha et D. Johrendt, Z. Naturforsch. 57b (2002) 1367.
- [42] G. A. Weigers, A.J. Haange et F. van Bolhuis, Physica statut solid (a) Applied Research 107 2 (1988) 817.
- [43] A. Van der Lee, GA. Wiegers, R.J. Haange et J.L. de Boer, Acta Cryst. C46 (1990) 976.
- [44] A. Van der Lee, S. van Smaalen, G.A. Wiegers et J.L. de Boer, Phys. Rev. B43 (1990) 9420
- [45] H.J.M. Bouwmeester, A. van der Lee, S. van Smaalen et G.A. Wiegers Phys .Rev. B43 (1991) 9431.

- [46] R. Eppinga et G.A. Wiegers, *Physica B et C* 99 (1980) 121.
- [47] C.M. Fang, G.A. Wiegers, A. Meetsma, R.A. de Groot et C. Haas, *Physica B* 226 (1996) 259.
- [48] B. Harbrecht et G. Kreiner, *Z. Anorg Chem.* 572 (1989) 47.
- [49] A.E. Van Arkel et C. Crevecoeur, *J. Less-Common Metals*, 5 (1963) 177.
- [50] K. Koerts, *Acta Cryst*, 16 (1963) 432.
- [51] M. Makayama, K. Miwa, H. Ihuta, H. Hinade et M. Wakihara., *Chem. Mater.* 18 (2006) 4996.
- [52] K. Miwa, H. Ihuta, H. Hinade, T. Uchida et M. Wakibara., *J. Solid State Chem.* 125 (1996) 178
- [53] G. Van Tandeloo, R. De Ridder, L. Van Goethem, R. Van Dyck, J. Van Landyt et S. Amelinckx, *Phys. Stat Solid (a)* 42 (1977) 319.
- [54] A. Prodan, V. Marinkovio, M. Rojek, N. Jug, H.J.P. van Midden, F.W. Boswell, J.C. Bennett et H. Bohm, *Surface Science* 476 (2001) 71.
- [55] R. de Ridder, G. Van Tandeloo, D. Van Dyck et S. Amelinckx, *Journal de Physique, Colloque C7, supplément au no 12, Tome 38, décembre (1977)* 178.
- [56] W. Paulus, G. A. Wiegers, A. Meetsma, S. van Smaalen, et J. L. de Boer, *Phys. Stat Solid (a)* 114 (1989) 91.
- [57] W. Sterzel et J. Horn, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 376 (1970) 254.
- [58] K. Kate, I. Kawada et T. Takahashi, *Acta Cryst. B* 33 (1977) 3437.
- [59] L. Otéro Diaz, J.D. Fitzgerald, T.B. Williams et B.G. Hyde, *Acta Cryst. B* 41 (1985) 405.
- [60] G.A. Wiegers et A. Meerschaut, *Mater. Sci. Forum* 100-101 (1992) 101.
- [61] E. Makovicky et B.G. Hyde, *Mater. Sci. Forum* 100-101 (1992) I.
- [62] A. Janner et T. Janssen, *Acta Cryst. A* 36 (1980) 399–408;
- [63] P.M. de Wolff; T. Janssen et A. Janner, *Acta Cryst. A* 37 (1981) 625.
- [64] S. Van Smaalen, *Cryst. Rev., Overseas Publishers Association*, (1995).
- [65] S. Van Smaalen, *Materials Science Forum*, 100&101, A. Meerschaut (Ed.), *Incommensurate Sandwiched Layered Compounds*, Trans. Tech. Publications, (1992) 173.
- [66] V. Petricek, K. Maly, P. Coppens, X. Bu, I. Cisarova et A. Frost-Jensen, *Acta Cryst. A* 47 (1991) 210.
- [67] A. Meerschaut, R. Roesky, A. Lafond, C. Deudon et J. Rouxel, *J. Alloys Comp* 219, (1995) 157.

- [68] G.A. Wiegers, Prog. Solid State Chem. 24 (1996) 1.
- [69] J. Rouxel, A. Meerschaut et G.A. Wiegers, Alloys Comp. 229 (1995) 144.
- [70] A. Meetsma, G.A. Wiegers, R.J. Haange et J.L. de Boer, Acta Cryst A45 (1989) 285.
- [71] G.A. Wiegers, A. Meetsma, R.J. Haange, S. van Smaalen, J.L. de Boer, A. Meerschaut, P Rabu et J. Rouxel, Acta Cryst B46 (1990) 324.
- [72] P. Rabu, A. Meerschaut et J. Rouxel, J. Solid State Chem. 88 (1990) 451.
- [73] A. Jobst et S. van Smaalen, Acta Cryst. B58 (2002) 179.
- [74] R. Roesky, A. Meerschaut, A. van der Lee et J. Rouxel, Mat. Res. Bull. 29 (1994) 1149.
- [75] L. Cario, P. Palvadeau, A. Lafond, C. Deudon, Y. Moelo, B. Corraze et A. Meerschaut, Chem. Mater 15 (2003) 943.
- [76] G.A. Wiegers et W.Y. Zhou, Mat. Res. Bull. 26 (1991) 879.
- [77] C. Auriel, R. Roesky, A. Meerschaut et J. Rouxel, Mat. Res. Bull. 28 (1993) 247.
- [78] W.Y. Zhou, A. Meetsma, J.L. de Boer et G.A. Wiegers, Mat. Res. Bull. 27 (1992) 563.
- [79] A. Meerschaut, L. Guemas, C. Auriel et J.Rouxel, Eur. J. Solid State Inorg. Chem. 27 (1990) 557.
- [80] C. Auriel, A. Meerschaut et J.Rouxel, Mat. Res. Bull. 28 (1993) 675.
- [81] L.M. Hoistad, A. Meerschaut, P. Bonneau et J. Rouxel, J. Solid State Chem. 114 (1995) 435.
- [82] C. Auriel, A. Meerschaut, R. Roesky et J. Rouxel, Eur. J. Solid State Znorg. Chem. 29 (1992) 1079.
- [83] R. Roesky, A. Meerschaut, J. Rouxel et J. Chenl, Z. Anorg. allg. Chem. 619 (1993) 117.
- [84] Y. Oosawa, Y. Gotoh, J. Akimoto, T. Tsunoda, M. Sohma et M. Onoda, Jap. J. Appl. Phys. 31 (1992) L1096.
- [85] S. Kuypres, J. Van Landuyt, et S. Amelinckx, J Solid State Chem. 86 (1990) 212.
- [86] Y. Moelo, A. Lafond, C. Deudon, N. Coulon, M. Lancin et A. Meerschaut, C. R. Acad. Sci. Paris, t. 325, SCrie II b, (1997) 287.
- [87] L.C. Otéro- Díaz, R.L. Withers, A. Gómez-Herrero, T.R. Welberry, S. Schmid, J.Solid State Chem.115 (1995) 274.
- [88] A. Gómez -Herrero, A.R. Landa-Canovas, S. Hansen et L.C. Otéro- Díaz, Micron 31 (2000) 587.
- [89] T.B. Williams et B.G. Hyde, 1988. . Phys. Chem Miner. 15 (1988) 521.
- [90] L. Guemas, P. Rabu, A. Meerschaut, et J. Rouxel, Mater. Res. Bull. 23 (1988)1061.

- [91] D. Bernaerts, S. Amelinckx, G. Van Tandeloo et J. Van Landuyt, *J. Cryst.Growth*.172 (1997) 433.
- [92] Y. Moëlo, A. Meerschaut, J. Rouxel et C. Auriel, *Chem. Mater.* 7 (1995) 1759.
- [93] Y. Gotoh, M. Onoda, M. Akimoto, J. Oosawa, *Jap. J. Appl. Phys.* 30 (1991) L–1039.
- [94] J.P Espinos, A.R. Gonzalez-Elipé, J.C Jumas, J. Olivier-Fourcade, J. Morales, J.L Tirado et P. Lavela, *Chem. Mater.* 9 (1997) 1393.
- [95] L.C. Otéro- Díaz, *Microscopy and Microanalysis*, 8 S02 (2002) 310.
- [96] L.N. Salamanca-Oviedo, A. Gómez-Herrero, A.R.L Canovas et L.C. Otéro- Díaz, *Micron*. 31 (2000) 597.

Chapitre III : Résultats et discussion

III-1 Partie expérimentale :

III-1-1 Préparation des cristaux :

La synthèse par transport en phase vapeur (CVT) est la technique la plus appropriée à la croissance des cristaux des chalcogénures des métaux de transition. Tous les cristaux étudiés ont été synthétisés par CVT, dont le principe très simplifié est décrit dans la **Figure III-1**. Un gradient de température est établi, de manière que les composés purs se trouvant dans la zone à haute température, se déposent par les phénomènes d'évaporation et de convection, sous forme monocristalline dans la zone à basse température.

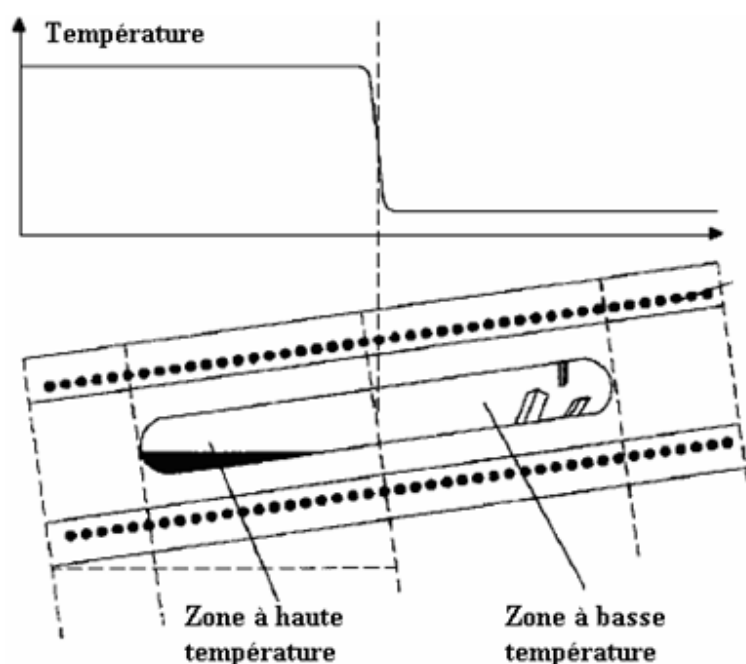


Figure III-1 : Schéma d'un four tubulaire utilisé pour le transport en phase vapeur (CVT).

III-1-1-1 Les composés d'intercalations Ge_xNbX_2 ($X = \text{S}, \text{Se}$):

Les cristaux de la phase Ge_xNbSe_2 , sont préparés par une réaction à l'état de poudre d'un mélange stoechiométrique des éléments Ge (4N), Nb (4N) et Se (4N), selon un rapport de 0.5 :1:2, en présence d'iode ($< 5\text{mg/cm}^3$) comme agent de transport, pour favoriser la croissance.

Le mélange est scellé sous vide dans un tube en quartz, chauffé progressivement jusqu'à une température de 1040 °C pendant 10 jours, puis refroidit lentement jusqu'à température ambiante.

Les échantillons de la phase Ge_xNbS_2 ont été préparés par une réaction de transport en phase vapeur, selon deux procédés différents :

Le premier procédé est identique au précédent; avec un mélange stoechiométrique des éléments Ge (4N), Nb (4N) et S (4N) dans un rapport de 0.5 :1:2 en présence d'iode ($< 5\text{mg}/\text{cm}^3$). Le mélange est ensuite chauffé à une température de 1000 °C pendant 20 jours, puis refroidi lentement jusqu'à température ambiante.

Le deuxième procédé, consiste en un mélange stoechiométrique de Ge (4N) et NbS_2 dans un rapport de 0.5 :1 à une température entre 1000-1050 ° C durant 10 à 20 jours, sans agent de transport. La phase NbS_2 a été préparée au préalable, en chauffant un mélange approprié des éléments dans un tube en silice à 1000° C durant une semaine.

III-1-1-2 Les composés misfits $(\text{SbX})_{1+x}(\text{NbX}_2)_n$ ($X = \text{S, Se}$; $n = 1, 2$) :

Les composés misfits $(\text{SbX})_{1+x}(\text{NbX}_2)_n$ ($X = \text{S, Se}$; $n = 1, 2$) sont préparés par CVT selon deux procédés différents:

- 1) Les misfits ternaires sont préparés à partir d'un mélange stoechiométrique de Sb, Nb et S ou Se (4N), placé dans un tube en quartz scellé sous vide, puis chauffé progressivement à 1000 °C durant une dizaine de jours.
- 2) Les misfits quaternaires sont préparés à partir d'une phase ternaire de composition nominale SbNb_2S_5 préparée selon le premier procédé. Cette phase, est broyée une seconde fois, puis remise dans les mêmes conditions de synthèse que précédemment avec une petite quantité (~10 %) de sélénium (4N). Le four est ensuite éteint, et le mélange est refroidit lentement jusqu'à température ambiante.

III-1-2 Méthodes d'analyse :

III-1-2-1 Diffraction sur monocristal :

Plusieurs monocristaux ont été testés, et les meilleurs ont été sélectionnés pour la collecte des intensités.

La collecte des intensités des composés d'intercalations Ge_xNbX_2 ($X = \text{S}, \text{Se}$) a été effectuée sur un diffractomètre à rayon X SMART-APEX CCD (Bruker AXS), avec un monochromateur de graphite utilisant la radiation $K\alpha$ du Mo. Le traitement des intensités a été effectué à l'aide de la chaîne de programme SMART [1].

Pour le composé misfit quaternaire, la collecte s'est effectuée grâce à un diffractomètre XCalibur S, avec un monochromateur de graphite utilisant la radiation $K\alpha$ du Mo. Une correction d'absorption empirique utilisant le programme SADABS [2] a été appliquée. Et la résolution structurale des différentes phases, s'est effectuée par méthode directe, et l'affinement avec la chaîne de programme JANA2000 [3].

III-1-2-2 Microscopie électronique en transmission (TEM) :

Les expériences de microscopie électronique en transmission (TEM) ont été réalisées au Centre de Microscopie Electronique, de l'Université Complutense de Madrid (Espagne), sous la direction du Pr, L.C. Otero-Diaz.

L'étude par microscopie électronique en transmission (TEM), a été réalisée grâce à un microscope Philips CM 200 FEG, équipé d'un système de microanalyse EDAX DX4 et d'un goniomètre à double inclinaison de $\pm 35^\circ$. Les images à haute résolution TEM (HRTEM) ont été obtenues à l'aide d'un microscope JEM 3000 F (point de résolution de 0.17 nm), ajusté avec un micro- analyseur Oxford INCA suite.

Préparation des échantillons

Les échantillons utilisés pour la caractérisation par TEM, sont préparés par dispersion ultrasonique dans du butanol, pendant 5 minutes de manière à limiter la présence potentielle d'agrégats. En effet, l'échantillon observé, doit être très mince (de l'ordre de quelques dizaines de nanomètres d'épaisseur), pour ne pas absorber tous les électrons, mais permettre leur transmission. Quelques gouttes de la suspension, sont ensuite déposées sur une grille en cuivre, recouverte par un film de carbone amorphe comme support de cristallites. On laisse le butanol s'évaporer à l'air ensuite on introduit la grille dans le microscope.

III-2 Résultats et discussion :

III-2-1 Les composés d'intercalation au Germanium :

III-2-1- Etude par diffraction des rayons X :

Dans cette partie, nous présentons les résultats concernant la diffraction des rayons X sur monocristal de deux nouveaux composés dichalcogénures dopés au germanium : 2H-Ge_{0.217}NbSe₂ et 4H-Ge_{0.288}NbS₂ [4]. Le **Tableau III-1**, résume les conditions d'acquisition et les résultats d'affinement des diagrammes de diffraction X. En plus de ces phases, nous avons trouvé dans les échantillons préparés de Ge_xNbX₂ (X = S, Se) des monocristaux de différents composés connus :

- La forme hexagonale de Nb₂Se₃ ($a = 3.4 \text{ \AA}$, $c = 13.03 \text{ \AA}$) [5].
- Le polytype rhomboédrique 3R-NbS₂ ($a = 3.33 \text{ \AA}$, $c = 17.93 \text{ \AA}$) [6].
- La phase Ge_{1/3}NbS₂ superstructure de 2H-NbS₂ ($a = 5.7613(2) \text{ \AA}$, $c = 13.469(6) \text{ \AA}$) identique à celle trouvée par Pocha et al. [7].
- Une phase monocristalline dont les paramètres de maille ($a = 3.33 \text{ \AA}$, $c = 38.8 \text{ \AA}$) sont proches de ceux du composé trigonal 6R-Cu_{0.23}Nb_{1.20}S₂ ($a = 3.3227(6) \text{ \AA}$, $c = 38.409(8) \text{ \AA}$) trouvé par Harbrecht et al. [8], que de ceux de l'hexagonal polymorphe 6H-Ge_{1/4}NbS₂ caractérisé par Pocha et al. ($a = 3.339(1) \text{ \AA}$ et $c = 37.326(7) \text{ \AA}$) [7]. Mais la collecte n'a pas été entamée, faute de cristaux de bonne qualité.

La structure Ge_{0.217} NbSe₂ [4] a été affinée selon le modèle α (P6₃/mmc) proposé par Omloo et al. [9]. L'affinement final converge vers un facteur de confiance $R_{\text{obs}} = 2.68\%$, $R_{\text{wobs}} = 2.61\%$ et un taux d'occupation de 0.217. La carte finale de densité électronique, montre que les pics résiduels les plus élevés (2.71 et -1.56 e⁻/Å³) sont autour de l'atome Se. Ge_{0.217}NbSe₂ cristallise avec une structure type 2H-NbSe₂, caractérisée par des couches formées par des prismes trigonaux NbS₆, joints par les arêtes. Les atomes de Ge, s'intercalent dans les sites vides octaédriques des lacunes de Van der Waals situées entre les couches NbSe₂, avec une séquence d'empilement AcA γ BcB γ (A, B = Se ; c = Nb ; γ = Ge), (voir **Figure III-2**).

Formule	Ge _{0.217} NbSe ₂	Ge _{0.33} NbS ₂	Ge _{0.288} NbS ₂
Masse molaire (g.mol ⁻¹)	266.58	181.22	177.93
Dimension du cristal (mm ³)	0.06-0.05-0.015	0.09- 0.075- 0.05	0.056-0.047-0.020
Groupe d'espace (N°)	P6 ₃ /mmc (194)	P6 ₃ /mcm (193)	P6 ₃ mc (186)
Nombre de motifs Z	2	2	4
Paramètres de maille (Å)	a = b = 3.4560(9) c = 12.966(3)	a = b = 5.7613(2) c = 13.4696(5)	a=b=3.3392(9) c=25.404(7)
Volume (Å ³)	134.11(6)	387.19 (2)	245.31(11)
Densité calculée (g.cm ⁻³)	6.5992	4.6617	4.8163
Coefficient d'absorption (mm ⁻¹)	33.631	9.691	9.652
Temperature (K)	298	100	298
Longueur d'onde (Å)	0.71073	0.71073	0.71073
Longueur angulaire de balayage T (°)	3.41-28.81	4.08- 39.93	1.60-28.75
h, k, l limite des indices	-2< h<4, -4< k<4, -16< l<11	-10<h<10,-10<k<10,-24< l<24	-4< h<4, -4< k<4, -29< l< 34
Nombre de réflexions mesurées	1112	9574	3966
Nombre de réflexions indépendantes	90	469	293
Nombre de réflexions avec I> 3σ(I)	84	333	268
Correction d'absorption	empirique	empirique	empirique
T _{min} /T _{max}	0.6119	0.6720	0.5903
Paramètres affinés	10	15	23
GOF	1.76	1.85	4.65
(R/R _w) _{obs} (%)	2.68/2.61	2.89/3.15	6.89/8.47
(R/R _w) _{all} (%)	3.41/2.80	4.32/3.3'	7.87/8.53
Densité électronique résiduelle max et min (e ⁻ /Å ³)	2.71 et -1.56	4.66 et -3.01	3.64 et -3.87

Tableau 1 : Données cristallographiques, conditions d'acquisition des données et d'affinement de paramètres des phases : Ge_{0.217}NbSe₂, Ge_{0.33}NbS₂ et Ge_{0.288}NbS₂.

La coordination autour de l'atome de Nb est trigonale prismatique parfaite; les six distances Nb-Se = 2.6070 (7) Å équivalentes, sont comparables à celles observées dans 2H-NbSe₂ (Nb-Se = 2.5983 (5) Å) [10]. Les six distances Ge-Se = 2.5349 (7) Å sont aussi équivalentes, ceci indique que l'atome intercalant est localisé au centre d'un octaèdre d'atomes de sélénium. Ces distances sont proches de celles calculées à partir des rayons ioniques des atomes Ge et Se (1.22 and 1.16 Å) [11], mais plus larges comparées à celles observées dans d'autres composés comme dans Ge₄Se₉ (2.331(2) - 2.370(2) Å) [12] et dans SrCu₂GeSe₄ (2.345(2) - 2.370(4) Å) [13].

Les positions atomiques, les principales distances inter- atomiques, et les différents paramètres U_{ij}, sont regroupés respectivement dans les Tableaux III-(2- 3 et 4).

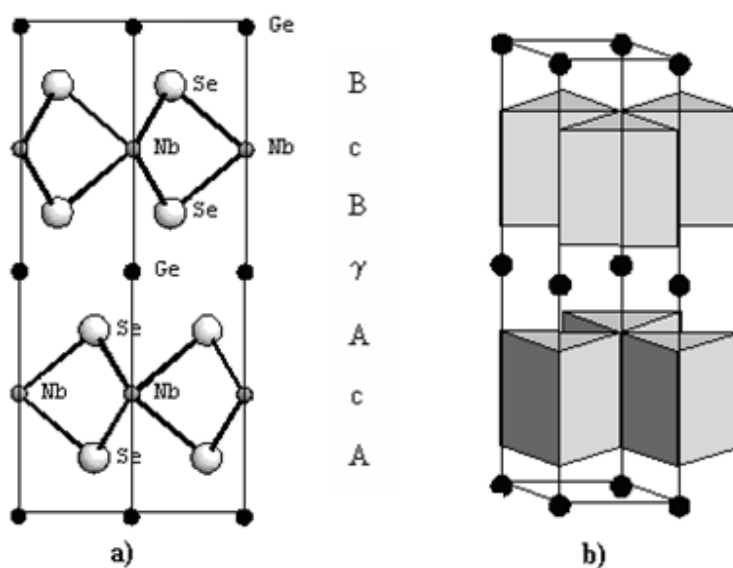


Figure III-2 : (a) Projection de la structure de $\text{Ge}_{0.217}\text{NbSe}_2$ le long de la direction $[11 -2 0]$.
(b) Structure de $\text{Ge}_{0.217}\text{NbSe}_2$ montrant la coordination trigonale prismatique des atomes de niobium ; les atomes de germanium (cercles noirs) occupent les sites octaédriques.

Formule	Atome	Position	x	y	z	U_{eq}	Occupation
$\text{Ge}_{0.217}\text{NbSe}_2$	Nb	2b	0	0	1/4	0.0075 (4)	1
	Se	4f	1/3	2/3	0.12059 (8)	0.0081 (4)	1
	Ge	2a	0	0	0	0.013(3)	0.217(8)
$\text{Ge}_{0.33}\text{NbS}_2$	Nb1	4c	1/3	2/3	0.25	0.00343(10)	1
	Nb2	2a	0	0	0.25	0.00344(12)	1
	S	12k	0.33553(12)	0	0.36632(5)	0.00456(18)	1
	Ge	2b	0	0	0	0.00838(17)	1
$\text{Ge}_{0.288}\text{NbS}_2$	Nb1	2b	1/3	2/3	0	0.0075(13)	1
	Nb2	2b	1/3	2/3	0.2663(2)	0.0071(12)	1
	S1	2a	0	0	0.3271(5)	0.0062(16)	1
	S2	2a	0	0	0.2040(5)	0.0062(16)	1
	S3	2b	2/3	1/3	-0.0611(6)	0.0077(19)	1
	S4	2b	1/3	2/3	0.5628(7)	0.0077(19)	1
	Ge1	2b	1/3	2/3	0.1282(11)	0.016(4)	0.323(17)
	Ge2	2b	1/3	2/3	0.8728(11)	0.016(4)	0.253(19)

U_{eq} est défini comme le tiers de la trace du tenseur orthogonalisé U_{ij} .

Tableau III-2 : Positions atomiques et facteurs de déplacements atomiques isotropes ($\text{\AA}^2$) des phases : $\text{Ge}_{0.217}\text{NbSe}_2$, $\text{Ge}_{0.33}\text{NbS}_2$ et $\text{Ge}_{0.288}\text{NbS}_2$.

Formule	Atomes connectés	Distances (Å)	Formule	Atomes connectés	Distances (Å)
$\text{Ge}_{0.217}\text{NbSe}_2$	Nb-Se ($\times 6$)	2.6070 (7)	$\text{Ge}_{0.288}\text{NbS}_2$	Nb1-S3 ($\times 3$)	2.475 (9)
	Nb-Ge ($\times 2$)	3.2414 (7)		Nb1-S4 ($\times 3$)	2.503 (11)
	Ge-Se ($\times 6$)	2.5349 (7)		Nb1-Ge1 ($\times 3$)	3.26 (3)
$\text{Ge}_{0.33}\text{NbS}_2$	Nb1-S ($\times 6$)	2.4736 (5)		Nb1-Ge2 ($\times 3$)	3.23 (3)
	Nb1-S ($\times 6$)	2.4884 (4)		Nb2-S1 ($\times 3$)	2.470 (8)
	Nb-Ge ($\times 2$)	3.3674 (5)		Nb2-S2 ($\times 3$)	2.494 (9)
	Ge-S ($\times 6$)	2.6418 (7)		Nb2-Ge2 ($\times 3$)	3.32 (2)
				Ge1-S2 ($\times 3$)	2.73 (2)
				Ge1-S4 ($\times 3$)	2.54 (2)
				Ge2-S1 ($\times 3$)	2.251 (15)
				Ge2-S3 ($\times 3$)	2.56 (2)

Tableau III-3 : Distances interatomiques (Å) pour les phases : $\text{Ge}_{0.217}\text{NbSe}_2$, $\text{Ge}_{0.33}\text{NbS}_2$ et $\text{Ge}_{0.288}\text{NbS}_2$.

Formule	Atome	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
$\text{Ge}_{0.217}\text{NbSe}_2$	Ge	0.015(3)	0.015(3)	0.009(5)	0.0077(16)	0	0
	Nb	0.0058(5)	0.0058(5)	0.0111(8)	0.0029(3)	0	0
	Se	0.0063(5)	0.0063(5)	0.0119(7)	0.0031(2)	0	0
$\text{Ge}_{0.33}\text{NbS}_2$	Ge	0.0079(2)	0.0079(2)	0.0094(3)	0.00393(10)	0	0
	Nb1	0.00327(13)	0.00327(13)	0.00375(17)	0.00163(6)	0	0
	Nb2	0.00335(15)	0.00335(15)	0.0036(2)	0.00168(7)	0	0
	S	0.0048(2)	0.0045(3)	0.0043(2)	0.00225(13)	0.00041(18)	0
$\text{Ge}_{0.288}\text{NbS}_2$	Ge1	0.013(4)	0.013(4)	0.022(9)	0.007(2)	0	0
	Ge2	0.013(4)	0.013(4)	0.022(9)	0.007(2)	0	0
	Nb1	0.0057(15)	0.0057(15)	0.011(2)	0.0028(8)	0	0
	Nb2	0.0029(13)	0.0029(13)	0.016(3)	0.0015(6)	0	0
	S1	0.0036(17)	0.0036(17)	0.011(4)	0.0018(8)	0	0
	S2	0.0036(17)	0.0036(17)	0.011(4)	0.0018(8)	0	0
	S3	0.006(2)	0.006(2)	0.012(4)	0.0028(11)	0	0
	S4	0.006(2)	0.006(2)	0.012(4)	0.0028(11)	0	0

Tableau III-4 : Facteurs de déplacements atomiques anisotropes pour les phases : $\text{Ge}_{0.217}\text{NbSe}_2$, $\text{Ge}_{0.33}\text{NbS}_2$ et $\text{Ge}_{0.288}\text{NbS}_2$.

La structure de $\text{Ge}_{0.288}\text{NbS}_2$ [4] a été déterminée, en utilisant les positions atomiques de la structure $4\text{H-Ag}_{0.22}\text{NbS}_2$ trouvée par Wiegers et al. [14]. Nous avons considéré, une phase hypothétique $4\text{H}_c\text{-NbS}_2$ seulement connue pour TaSe_2 [15] comme structure hôte pour les atomes de Ge intercalant.

Dans la structure $4H\text{-Ag}_{0.22}\text{NbS}_2$, l'atome intercalant (l'argent), occupe la moitié des sites entre les couches NbS_2 , avec un taux d'occupation de 43% (il y a seulement une seule position atomique pour l'Ag). Dans notre cas la synthèse de Fourier- différence révèle l'existence du Ge en deux positions atomiques : Ge1 ($1/3 \ 2/3 \ 0.128$) avec une occupation de 23.3% (la même position que celle de l'Ag dans $4H\text{-Ag}_{0.22}\text{NbS}_2$), et Ge2 ($1/3 \ 2/3 \ 0.872$) occupant une nouvelle position dans la structure avec un taux d'occupation de l'ordre de 25.3%.

L'affinement final converge vers un facteur de confiance $R_{\text{obs}} = 6.89\%$ et $R_{\text{wobs}} = 8.47\%$. La carte finale de densité électronique, indique une intensité des pics résiduels (maximum et le minimum), un peu élevée autour de l'atome Nb2 (3.64 et $-3.87 \text{ e}^-/\text{\AA}^3$); probablement liée au désordre dans la maille, causé par des défauts d'empilements.

Le sous- réseau NbS_2 dans la structure de $\text{Ge}_{0.288}\text{NbS}_2$, présente un polytype $4H$, caractérisé par des sandwichs NbS_2 , dont le Nb en coordination trigonale prismatique avec les atomes de soufre. Les atomes de Ge sont localisés dans les sites vides octaédriques de Van der Waals, situés entre les couches NbS_2 , avec une séquence d'empilement $\text{AbA}\beta\text{CaC}\alpha\text{BaB}\alpha\text{CbC}\beta$ (A, B, C = S; a, b = Nb; α , β = Ge), voir Figure III-3.

Toutes les distances Nb-S autour des atomes de Nb (en coordination trigonale prismatique) sont similaires : Les polyèdres sont légèrement déformés, et les distances Nb-S varient de $2.470(8) \text{ \AA}$ à $2.503(11) \text{ \AA}$. Elles sont comparables à celles observées par Pocha et al. [7] dans Ge_xNbS_2 , $x = 1/3$ et $1/4$ (Nb-S : $2.473(1)$ à $2.491(2) \text{ \AA}$), et par Wiegers et al dans quelques composés d'intercalation $\text{Ag}_{0.6}\text{NbS}_2$ ($2.479(1) \text{ \AA}$) [16] et dans $\text{Sn}_{1/3}\text{NbS}_2$ ($2.470(2)$ à $2.493(2) \text{ \AA}$) [17]. En revanche, les distances Ge-S, présentent respectivement, trois courtes et trois longues distances $2.251(15) \text{ \AA}$ et $2.56(2) \text{ \AA}$ autour du premier atome de Ge, ces distances sont similaires à celles observées dans $\text{Ge}_{1/4}\text{NbS}_2$ [7]. Le second atome de Ge est lui aussi déplacé du centre d'un arrangement octaédrique d'atomes de soufre, avec respectivement, trois courtes et trois longues distances $2.54(2) \text{ \AA}$ et $2.73(3) \text{ \AA}$.

Les positions atomiques, les principales distances inter- atomiques et les différents paramètres U_{ij} sont regroupés respectivement dans les Tableaux III-(2, 3 et 4).

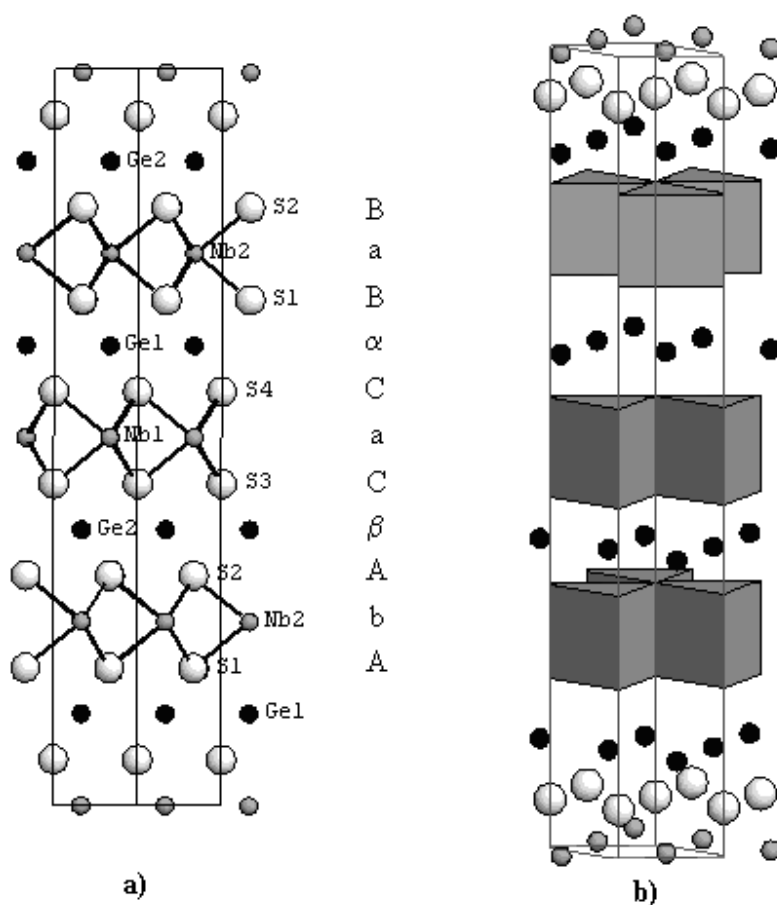


Figure III-3 : (a) Projection de la structure de $\text{Ge}_{0.288}\text{NbS}_2$ le long de la direction $[11 -2 0]$. (b) Structure de $\text{Ge}_{0.288}\text{NbS}_2$ montrant la coordination trigonale prismatique des atomes de niobium ; les atomes de germanium (cercles noirs) occupent les sites octaédriques.

La phase $\text{Ge}_{1/3}\text{NbS}_2$ ($a = 5.7613(2) \text{ \AA}$, $c = 13.469(6) \text{ \AA}$), est identique à celle trouvée par Pocha et al. [7], avec un paramètre c légèrement inférieur ($c = 13.518(3) \text{ \AA}$), ceci peut s'expliquer par les conditions de la collecte qui sont différentes, ou par une légère variation de la composition. Dans notre cas nous avons entamé l'affinement de la structure $\text{Ge}_{1/3}\text{NbS}_2$ dans les deux groupes d'espaces $P6_3/\text{mcm}$ et $P6_322$. Dans le groupe $P6_3/\text{mcm}$, le facteur de confiance a convergé vers $R_{\text{obs}} = 2.89\%$ et $R_{\text{wobs}} = 3.15\%$, mais dans le groupe d'espace $P6_322$, et contrairement à Pocha et al. [7], l'affinement a été effectué dans une structure de type $\text{Pb}_{1/3}\text{TaS}_2$ (Pb en position 2b) et non de type $\text{Sn}_{1/3}\text{TaS}_2$, comme c'est le cas des composés $\text{M}_{1/3}\text{NbS}_2$ ($\text{M} = \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$) [18]. En effet, le type d'empilement des couches des atomes de Pb et Sn est différent, il est de type AA dans le cas de Pb, et de type AB dans le cas de Sn (Figure III-4). L'affinement a conduit à un facteur de confiance $R_{\text{obs}} = 2.81\%$ et $R_{\text{wobs}} = 3.08\%$ comparable à celui obtenu dans $P6_3/\text{mcm}$ ($R_{\text{obs}} = 2.89\%$ et $R_{\text{wobs}} = 3.15\%$) et à une côte $z = -0.00075(9)$ de

l'atome Nb en position 4f ($1/3, 2/3, z$) ne dévient pas trop de la valeur $z = 0$. Enfin, il faut noter que lors de l'affinement dans $P6_322$ de plusieurs phases du type $M_{1/3}NbS_2$ ($M = Mn, Fe, Co, Ni$) [18], le facteur de confiance obtenu est d'autant plus large que l'affinement de la cote z du métal M en position 4f ($1/3, 2/3, z$), dévie de la valeur $z = 0$.

Dans le cas de $P6_3/mcm$, toutes les distances obtenues : $Nb1-6S = 2.4736 (5) \text{ \AA}$, $Nb2-6S = 2.4884 (4) \text{ \AA}$ et $Ge-6S = 2.6418 (7) \text{ \AA}$, sont très similaires à celles obtenues par Pocha et al. [7], ($Nb1-6S = 2.477 (1) \text{ \AA}$, $Nb2-6S = 2.491 (2) \text{ \AA}$ et $Ge-6S = 2.649 (2) \text{ \AA}$). Des distances similaires sont aussi observées dans $P6_322$ avec : $Nb1-6S = 2.4883 (10) \text{ \AA}$, $Nb2-6S = 2.4669 (14) \text{ \AA}$ à $2.4804 (17) \text{ \AA}$ et $Ge-6S = 2.6418 (9) \text{ \AA}$.

Les positions atomiques, les principales distances inter-atomiques et les différents paramètres U_{ij} sont regroupés respectivement dans les Tableaux III-(2, 3 et 4).

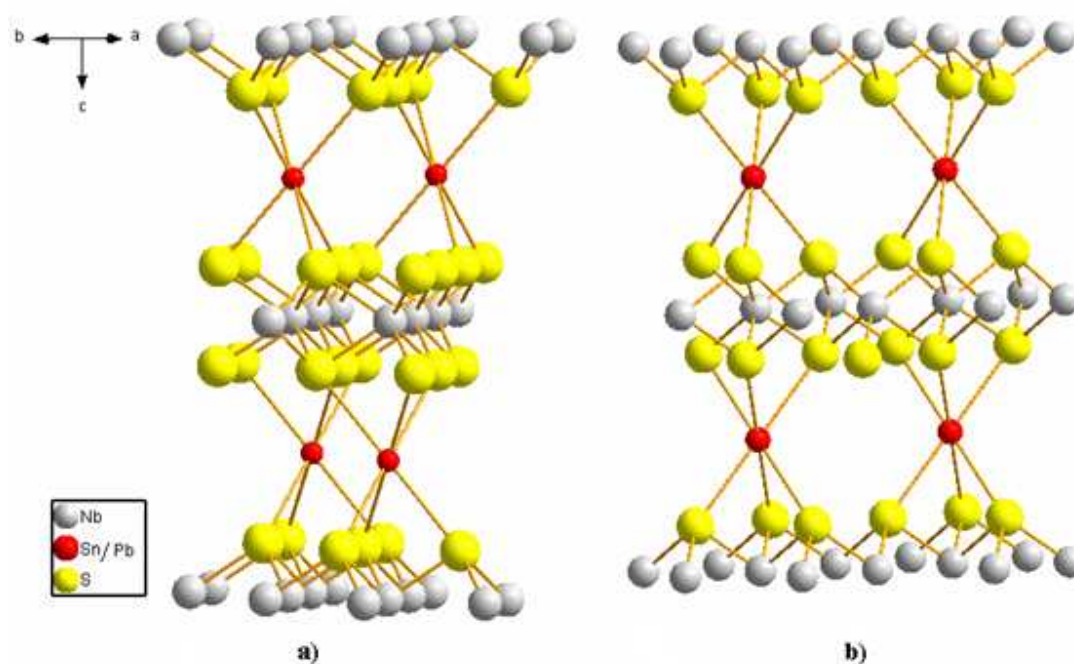


Figure III-4 : Structure de (a) $Sn_{1/3}NbS_2$ (b) $Pb_{1/3}NbS_2$.

III-2-2 Etude par microscopie électronique en transmission :

Les observations par microscopie à balayage, ont permis d'analyser la morphologie de nos échantillons. La Figure III-5, rassemble les micrographies de Ge_xNbSe_2 et Ge_xNbS_2 . Dans les deux cas, les particules présentent une répartition homogène avec une morphologie lamellaire.

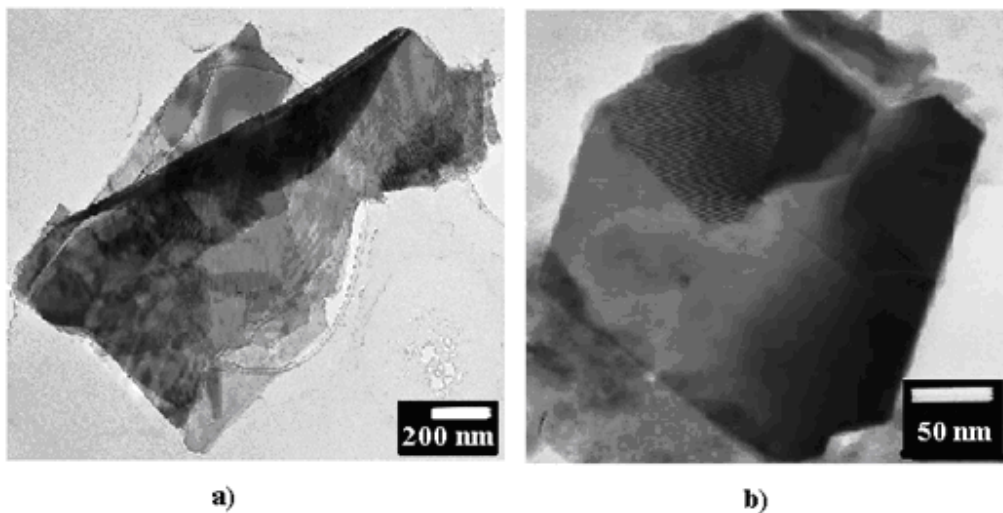


Figure III-5 : Micrographes à balayage de monocristaux de morphologie lamellaires : (a) Ge_xNbSe_2 et (b) Ge_xNbS_2 .

Les résultants des analyses par XEDS de plusieurs cristaux de la phase Ge_xNbSe_2 avec une gamme de compositions $0.15 < x < 0.5$ sont résumés dans le **Tableau III-5**.

SAED type	Ge at. %	Nb at. %	Se at. %	S at. %
Ge_xNbSe_2				
Fig. 6a	5.0	33.5	61.5	
Fig. 6b	7.9	29.7	62.4	
Fig. 3c	8.3	29.9	61.8	
Fig. 3d	15.2	30.1	54.7	
Ge_xNbS_2				
Fig. 9a	4.0	33.0		63.0
Fig. 9b	7.6	30.7		61.8
Fig. 11c	9.60	38.10		52.30

Tableau III-5 : Résultats obtenus par XEDS pour différents cristaux de Ge_xNbX_2 ($X = \text{S}, \text{Se}$).

Pour une composition $x \sim 0.15$, les clichés de diffraction SAED obtenus le long de la direction $[0001]$, présentent les réflexions (spots) basiques de la phase 2H-NbSe_2 et de très faibles spots caractéristiques de superstructures, avec des périodicités de $a_0^*/2 \times a_0^*/2$ et $a_0^*/\sqrt{3} \times a_0^*/\sqrt{3}$ (a_0 est le paramètre de maille de la structure hôte), voir **Figure. III-6(a)**.

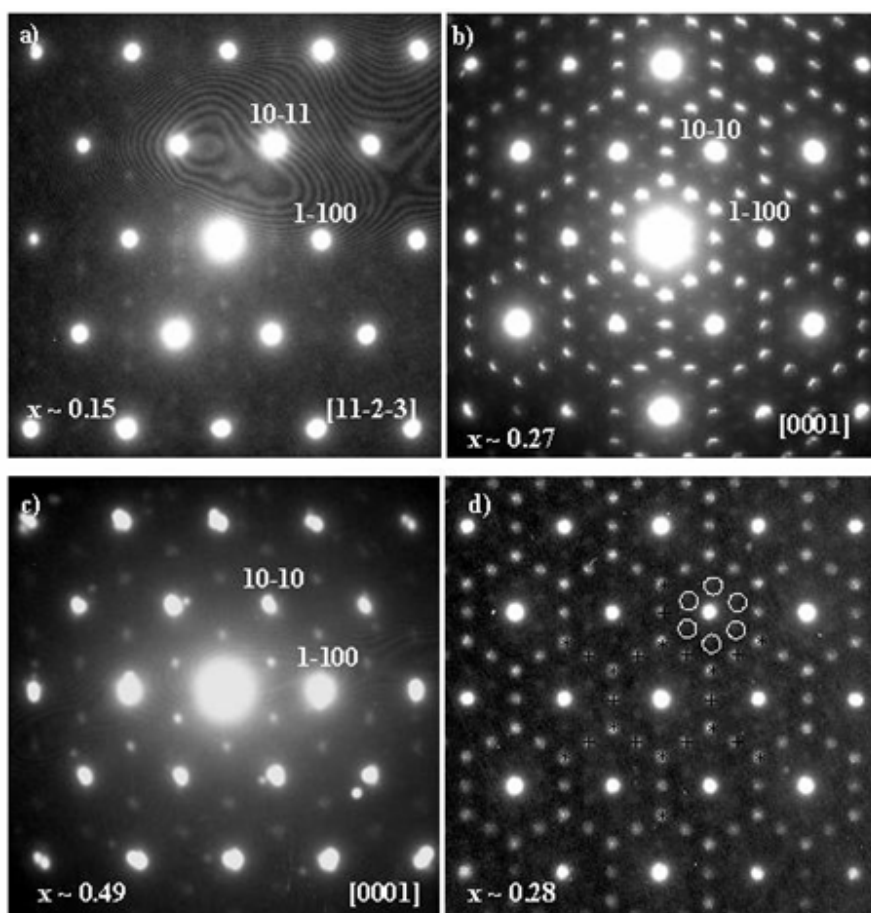


Figure III-6 : Clichés de SAED d'axes de zones des cristaux de Ge_xNbSe_2 pour les compositions : (a) $x \sim 0.15$, (b) $x \sim 0.27$, (c) $x \sim 1/2$, (d) : spots (avec différents symboles) caractérisant des superstructures de différents types de familles : $\text{O} \Rightarrow 1/(2\sqrt{3}) a^*$; $+$ $\Rightarrow 1/2 a^*$; $*$ $\Rightarrow 1/\sqrt{3} a^*$.

Dans la gamme de compositions $0.15 < x < 1/3$, les clichés SAED montrent des satellites de forte intensité autour des réflexions basiques de 2H-NbSe_2 (Figure. III-6(b)). L'intensité de ces réflexions satellites augmente avec la proportion du germanium (x) dans le cristal. Le même type de clichés a été observé par Van Tendeloo et al [19], lors de l'étude par microscopie électronique du composé d'intercalation $\text{Fe}_{1/4}\text{NbS}_2$. Ces clichés peuvent s'expliquer, par la superposition de deux familles de satellites : la première correspond à une superstructure du type $2a_0 \times 2a_0$ (a_0 est le paramètre de maille de la structure hôte), et la deuxième à une superstructure du type $a_0\sqrt{3} \times a_0\sqrt{3}$. Les très faibles réflexions du type $1/(2\sqrt{3}) a_0^*$, marquées par des cercles (O) dans la Figure III-6(d), sont dues probablement à la double diffraction.

La composition obtenue par XEDS pour des cristaux autour de $x \sim 0.25$ est $\text{Ge}_{0.25}\text{Nb}_{0.95}\text{Se}_2$, elle est en bon accord avec la formulation obtenue lors de l'affinement de la structure de $\text{Ge}_{0.217}\text{NbSe}_2$.

Les images de haute résolution HRTEM prises avec un faisceau incident parallèle à la direction d'empilement, sont dominées par des superstructures de types $2a_0 \times 2a_0$ ou $a_0\sqrt{3} \times a_0\sqrt{3}$ dépendant de l'aire du cristal soumis à l'observation (Figure III-7). Ceci suggère la présence de microdomaines, où les atomes de germanium dans le cristal sont ordonnés suivant des schémas différents.

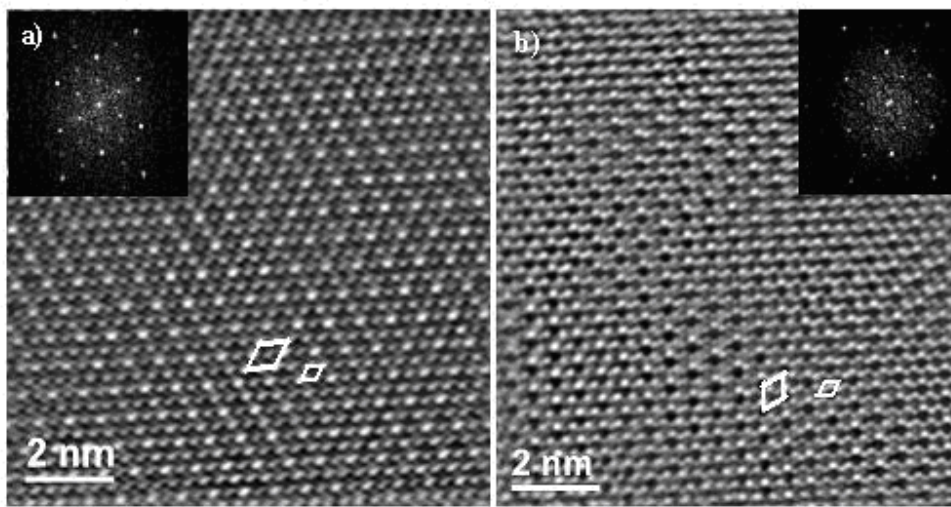


Figure III-7 : Fourier filtrée d'un axe de zone [0001] d'une image HRTEM d'un cristal de composition nominale $x \sim 1/4$. Dans (a) le contraste est dominé par une superstructure du type $2a_0 \times 2a_0$, dans (b) du type $\sqrt{3}a_0 \times \sqrt{3}a_0$. Les DDPs correspondantes sont insérées dans les images.

Dans le but de connaître la séquence d'empilement, des images HRTEM sont prises sur des courbures qui peuvent se présenter aux bords de quelques cristaux. Les clichés de diffraction digitales (DDPs), correspondant aux images HRTEM, présentent pour quelques cristaux de composition $x \sim 0.32$ et dans deux orientations différentes (Figures III-8(a,b)), montrent une séquence d'empilement de type 2H, identifiée par les conditions d'extinctions ($h\ h\ -2h\ l : l=2n$) et une périodicité de $c_0 = 1.28\text{ nm}$.

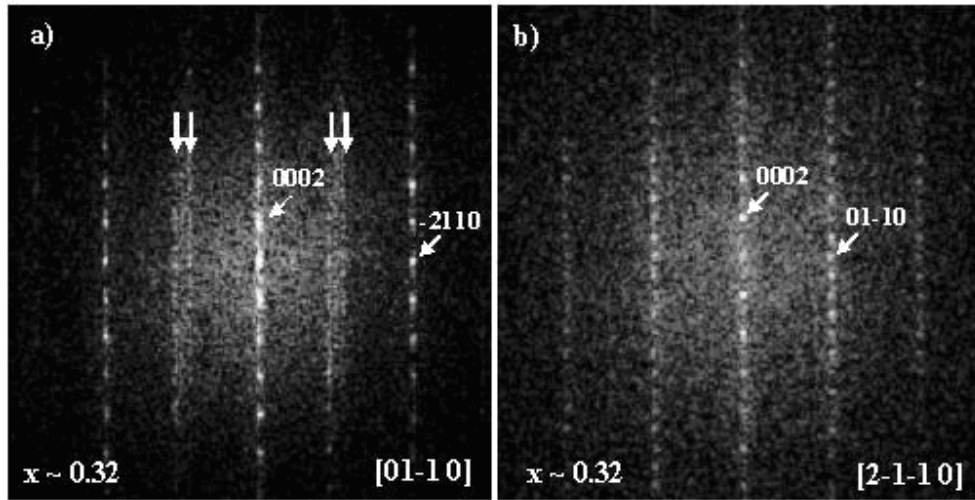


Figure III-8 : (a) DDPs d'une image f HRTEM montrant la sequence d'empilemnt 2H avec une périodicité de 1.28 nm le long de c. (a) axe de zone [0 1 -1 0], (b) axe de zone [2 -1 -1 0].

D'autres part, les analyses XEDS de nombreux cristaux de la phase Ge_xNbS_2 , révèlent une gamme de composition comprise entre $0.12 < x < 0.3$. Les clichés de diffraction SAED obtenus avec un faisceau incident le long de la direction [0001] (Figures III-9(a,b)), montrent des réflexions satellites correspondant à une superstructure de type $a_0\sqrt{3} \times a_0\sqrt{3}$. L'intensité de ces satellites augmente avec la proportion du germanium (x), comme c'est le cas pour la phase Ge_xNbSe_2 . Les paramètres de la supermaille mesurée à partir des clichés SAED : $a_0 = 0.33$ nm, $a_0\sqrt{3} = 0.58$ nm, sont proches des valeurs idéales : $a_0 = 0.33$ nm et $a_0\sqrt{3} = 0.57$ nm (a_0 valeur donnée par Fisher et al. [21]). La Figure III-10, montre une image HRTEM correspondante au cliché SAED de la Figure III-9(b), dont le contraste est dominée par la superstructure $a_0\sqrt{3} \times a_0\sqrt{3}$.

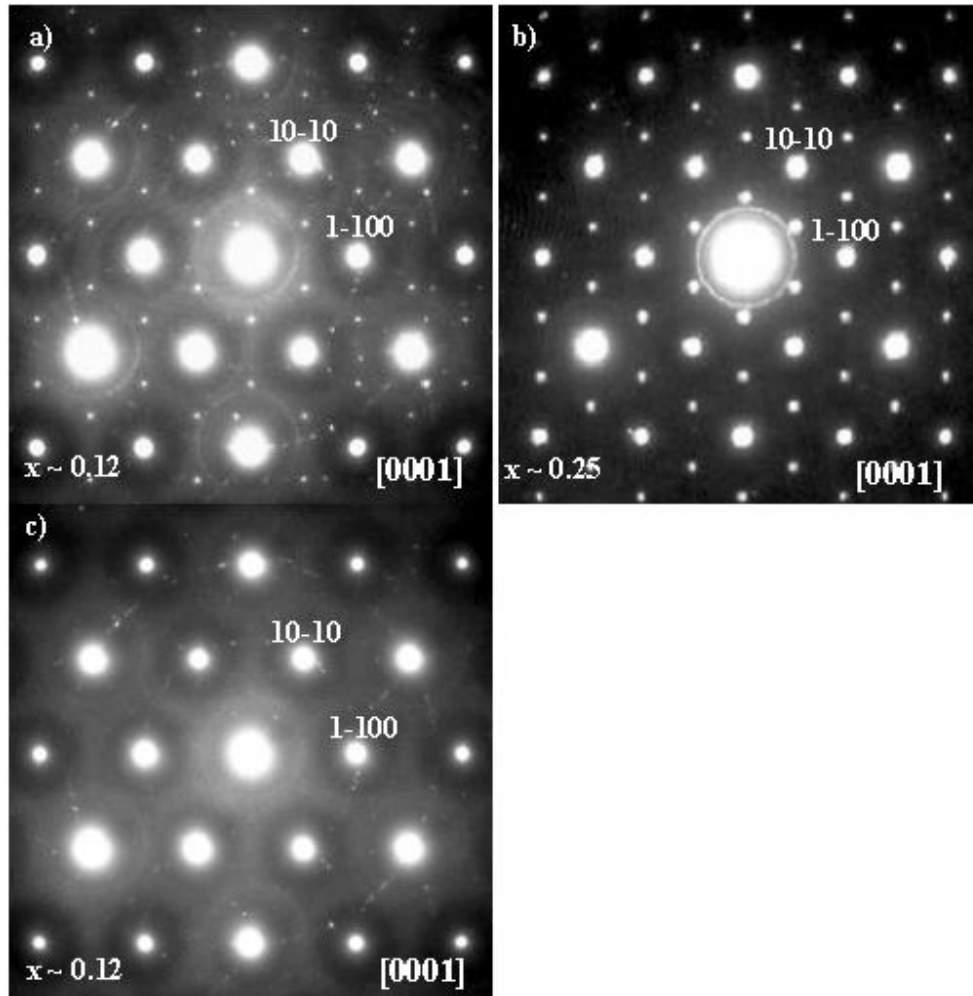


Figure III-9 : Clichés de SAED d'axes de zones [0001] du composé Ge_xNbS_2 pour les compositions : (a) $x \sim 0.12$, le cliché montre des satellites de faibles intensité du type $\sqrt{3}a_0 \times \sqrt{3}a_0$; (b) $x \sim 1/4$, le cliché montre des satellites intense du type $\sqrt{3}a_0 \times \sqrt{3}a_0$; (c) cliché de SAED pris dans le cristal indiqué en (a) après l'image HRTEM, les réflexions satellites ont disparues et seul le phénomène de diffusion est observée.

Le cliché SAED de la **Figure III-11(a)**, montre une supermaille d'ordre quatre avec une périodicité le long de l'axe c de l'ordre de 2.56 nm. Cette dernière est proche du paramètre de maille de la structure hôte, mesuré par diffraction des rayons X ($c_0 = 2.54$ nm).

L'image HRTEM correspondante (**Figure III-11(b)**), est un micrographe élargi, où la supermaille apparaît comme un imposant rectangle noir. En haut et en bas de l'image sont insérés respectivement, une Fourier filtrée ainsi que sa DDP, montrant des spots de supermaille. La composition obtenue par XEDS pour des cristaux autour de $x \sim 0.2$ est : $\text{Ge}_{0.29}\text{Nb}_{1.55}\text{S}_2$, elle est en bon accord avec la formulation obtenue lors de l'affinement de la structure $\text{Ge}_{0.288}\text{NbS}_2$.

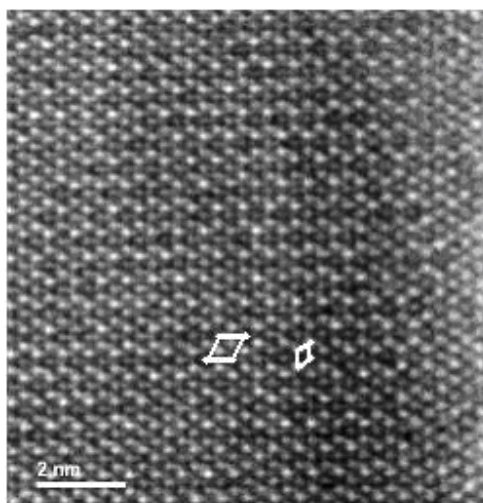


Figure III-10: image HRTEM d'axe de zone [0001] d'un cristal de composition nominale $x \sim 1/4$. Le contraste est dominé par une superstructure du type $\sqrt{3}a_0 \times \sqrt{3}a_0$.

Cependant, le désordre le long de la direction d'empilement est une chose commune dans ce genre de cristaux. Ainsi, la **Figure III-11(c)** montre une image HRTEM, d'un cristal différent, présentant un désordre d'empilement le long de la direction c , et des périodicités égales à deux, quatre et six fois l'épaisseur d'une monocouche NbS_2 . L'image insérée correspond à sa DDP, où seuls des rangées de taches continues (traînées) sont observées le long de l'axe c^* . La présence de désordre n'est pas une chose étrange dans les polytypes, car ces derniers, sont apparentés par des déplacements, et/ou des rotations de couches avec de faibles interactions. En plus différentes étapes sont nécessaires, si l'atome de germanium occupe, de manière hétérogène les lacunes de Van der Waals le long de l'axe c .

Finalement, il faut remarquer que dans les deux types de chalcogénures, l'ordre des atomes de germanium est seulement détecté par microscopie électronique par la présence de spots de réflexions. Ceci est probablement dû, à la taille très petite du domaine cohérent dans lequel l'ordre des atomes de germanium prend place dans la majorité du cristal, et à la forte interaction des électrons avec la matière. Cet ordre n'est détecté par microscopie électronique et par diffraction des rayons X, que pour une occupation totale des atomes de germanium des sites cristallographiques ; c'est le cas de $\text{Ge}_{0.33}\text{NbS}_2$.

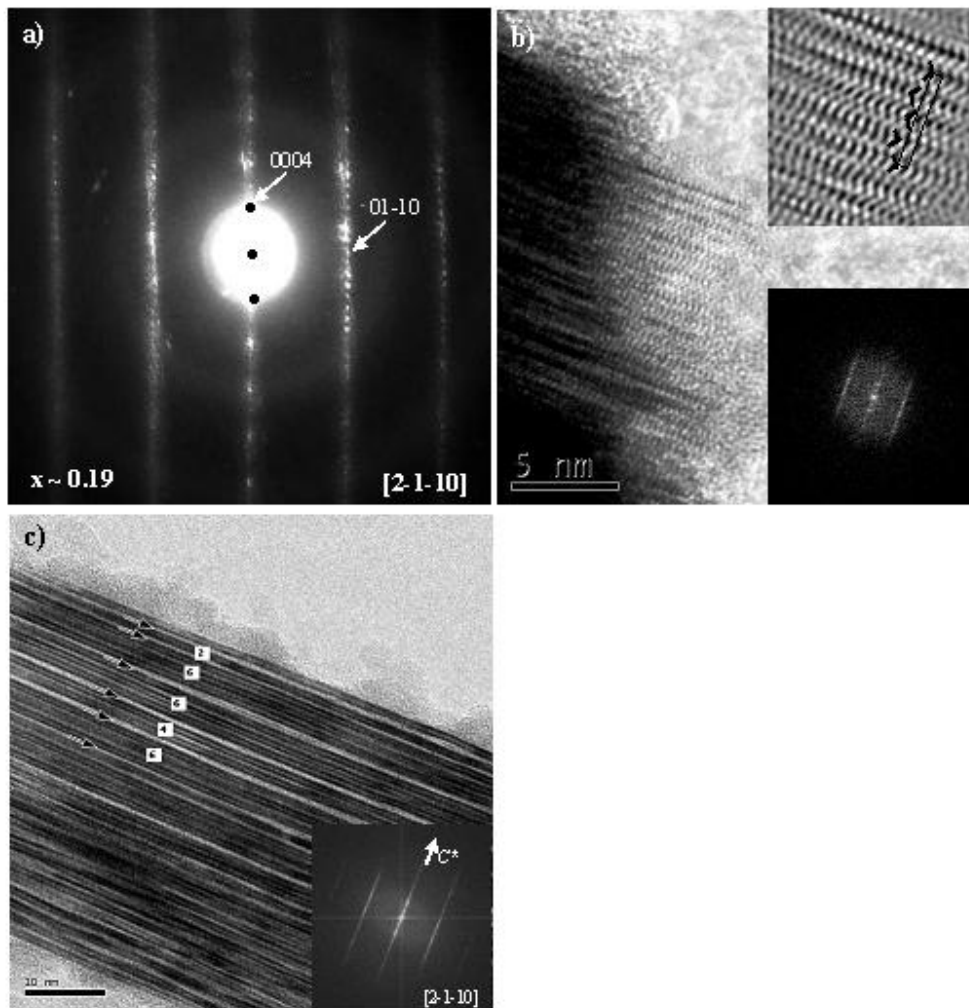


Figure III-11 : (a) Cliché SAED d'axe de zone $[2\ 1\ -1\ 0]$ montrant une périodicité de 2.56 nm, en plus des trainées de diffusion le long de c^* . (b) L'image HRTEM correspondante, une image Fourier filtrée et une DDP élargie sont insérées. (c) une image HRTEM d'un cristal différent montrant le désordre le long de la direction d'empilement

III-3 Les composés misfits du système Sb-Nb-S(Se) :

L'exploration du système Sb- Nb- S- Se a permis d'isoler plusieurs phases misfits de morphologie lamellaires (Figure III-12).

L'analyse semi- quantitative de nombreux cristaux par XEDS, montre l'existence de composés ternaires et quaternaires ayant des compositions comprises entre 1.14 et 1.20 (voir Tableau III-6); il s'agit :

- de monocouches $(\text{SbX})_{1+x}\text{NbX}_2$ ($\text{X} = \text{S}, \text{Se}$), et de quelques rares cristaux du bicouche $(\text{SbS})_x(\text{NbS}_2)_2$. Ces phases ont déjà été synthétisées et caractérisées par microscopie électronique en transmission (TEM), par Otero-Diaz [22] et par Salamanca- Oviedo et al. [23].
- du misfit $(\text{SbS}_{1-x}\text{Se}_x)_{1.16}(\text{NbS}_2)_2$ ($x \sim 0.41\text{-}0.47$) [24]; qui selon notre connaissance, il s'agit du premier misfit à anions mixtes reporté dans cette large gamme de composés [25].

Dans le but de vérifier le type de structure de ces composés misfits, différentes analyses par DRX et TEM ont été menées.

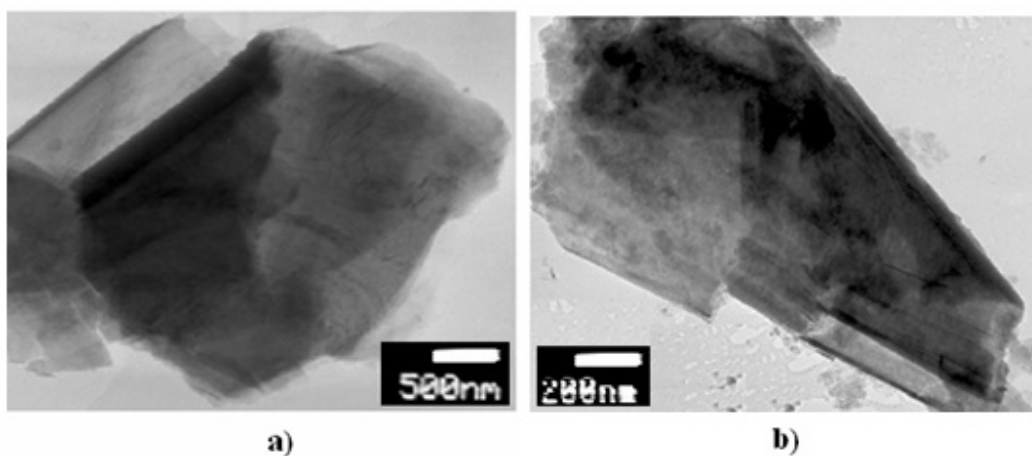


Figure III-12 : Micrographies à balayage de monocristaux de morphologie lamellaire du système Sb-Nb-S(Se). (a) la phase $(\text{SbS}_{1-x}\text{Se}_x)_{1.16}(\text{NbS}_2)_2$. (b) la phase $(\text{SbSe})_{1+x}(\text{NbSe}_2)$.

Système	at% Sb	at% Nb	at% S	at% Se
Sb- Nb- S	23.46	23.13	53.42	
	21.0	17.0	62.0	
	20.7	16.9	62.4	
	19.7	19.6	60.7	
	14.43	26.19	59.37	
	15.29	25.49	59.22	
	13.3	22.5	64.2	
Sb- Nb- Se	20.51	19.00		
	21.90	19.69		60.49 58.41
Sb- Nb- S- Se	11.6 (3)	29.6 (4)	51.9 (3)	
	13.0 (3)	32.3 (4)	48.3 (3)	6.9 (2)
	11.0 (3)	28.6 (4)	53.5 (3)	6.4 (2)
	12.3 (2)	23.8 (8)	58.7 (1)	6.9 (2)
	11.9 (2)	23.6 (8)	58.6 (1)	5.1 (6)
	12.0 (2)	22.3 (8)	60.6 (1)	6.0 (6)
				5.0 (6)

Tableau III-6 : Résultats obtenus par XEDS pour différents cristaux dans le système Sb-Nb-S(Se).

III-3-1- Etude par diffraction des rayons X du composé ‘misfit’ $(\text{SbS}_{1-x}\text{Se}_x)_{1.16}(\text{Nb}_{1.036}\text{S}_2)_2$:

Dans cette partie, nous présentons les résultats concernant la diffraction des rayons X sur monocristal d'un nouveau chalcogénure composite dans le système Sb- Nb- S- Se : $(\text{SbS}_{1-x}\text{Se}_x)_{1.16}(\text{Nb}_{1.036}\text{S}_2)_2$ [24]. Il s'agit du premier misfit présentant à la fois des atomes de Se et S dans le sous- réseau Q et seulement des atomes de S dans le sous- réseau H.

Les clichés de diffraction des rayons X (DRX) sont plutôt complexes, ils peuvent être indexés à travers l'identification de quatre jeux de réflexions (voir Figure III-13), partageant un axe commun désigné par $\mathbf{c}^*$. Deux jeux de réflexions causés par une maille réciproque pseudo-hexagonale et provenant des couches NbS_2 (H), sont reliés les uns aux autres par approximativement une rotation de 90° autour de l'axe $\mathbf{c}^*$ (Figures III-13(a,b)). Les deux autres jeux de réflexions causés par une maille réciproque pseudo- quadratique, proviennent des couches $\text{SbS}_{1-x}\text{Se}_x$ (Q), sont reliés les uns aux autres par une rotation d'une maille de 60° autour de l'axe $\mathbf{c}^*$ (Figures III-13(c,d)). La nature complémentaire de ces macles, suggère une insertion des blocs pseudo- quadratiques entre les couches pseudo- hexagonaux de NbS_2 . Cette insertion engendre une macle de 90° dans la part NbS_2 , alors que la nature pseudo- hexagonale de NbS_2 , entraîne une rotation de 60° des insertions quadratiques. Cette image soutient nos essais de

résoudre cette structure, en utilisant seulement un jeu de réflexion pseudo- hexagonal. La structure résultante consiste, en une double couche de NbS_2 formée par des prismes trigonaux $\{\text{NbS}_6\}$, reliés par les côtés, et séparés par de grandes lacunes. La taille de ces lacunes donne une indication sur les blocs Q, elle correspond parfaitement à l'espace requis pour deux couches d'atomes $\text{SbS}_{1-x}\text{Se}_x$. En effet, le paramètre de la maille $c = 17.62 \text{ \AA}$ est quelque peu large comparé à l'épaisseur totale des couches SbS et $(\text{NbS}_2)_2$: $5.68 + 11.88 = 17.56 \text{ \AA}$. Comme l'épaisseur des couches $(\text{NbS}_2)_2$ reste presque inchangée malgré les extra atomes de Nb, cette différence est alors attribuée à l'expansion des couches du sous- réseau Q, causée par une substitution partielle des atomes de S par des atomes de Se. Malheureusement, une solution directe de la structure du sous- réseau Q est compliquée, due à l'apparition du phénomène de diffusion affectant les réflexions correspondantes. Ces réflexions laissent apparaître des traînées le long de l'axe c^* (Figure III-14), ce qui empêche l'indexation et l'intégration des réflexions individuelles du sous- réseau Q, condition préalable pour un affinement conventionnel de la structure à partir des données de diffraction des rayons X.

La présence de ces lignes de diffusion est probablement liée au nombre élevé de défauts d'empilement présents dans le sous- réseau Q, le long de la direction c. En effet, avec de faibles liaisons de Van der Waals joignant les couches voisines entre elles, les défauts structuraux, à savoir les mésorientations entre les blocs adjacents (voir Kuypers et al. [26]) et l'existence de variétés de polytypes dans le même cristal, peuvent jouer un rôle important, quant à l'apparition de ces lignes de diffusion.

Alors qu'une détermination de la structure atomique du sous- réseau, à partir des données des rayons X n'est pas possible, un modèle structural est alors construit en supposant que, les couches du sous- réseau Q consistent en un bloc d'épaisseur de deux couches d'atomes, d'une structure type NaCl. La structure complète du composite, contenant à la fois les couches Q et H a été ensuite élaborée, en utilisant une approche composite à (3+1)-dimensions. La validité de ce modèle a été vérifiée par l'intégration des intensités des réflexions de la couche H. La couche H contient des informations limitées concernant la structure atomique des couches Q, car il y a un recouvrement total des réflexions ($h0l$) des deux sous- réseaux.

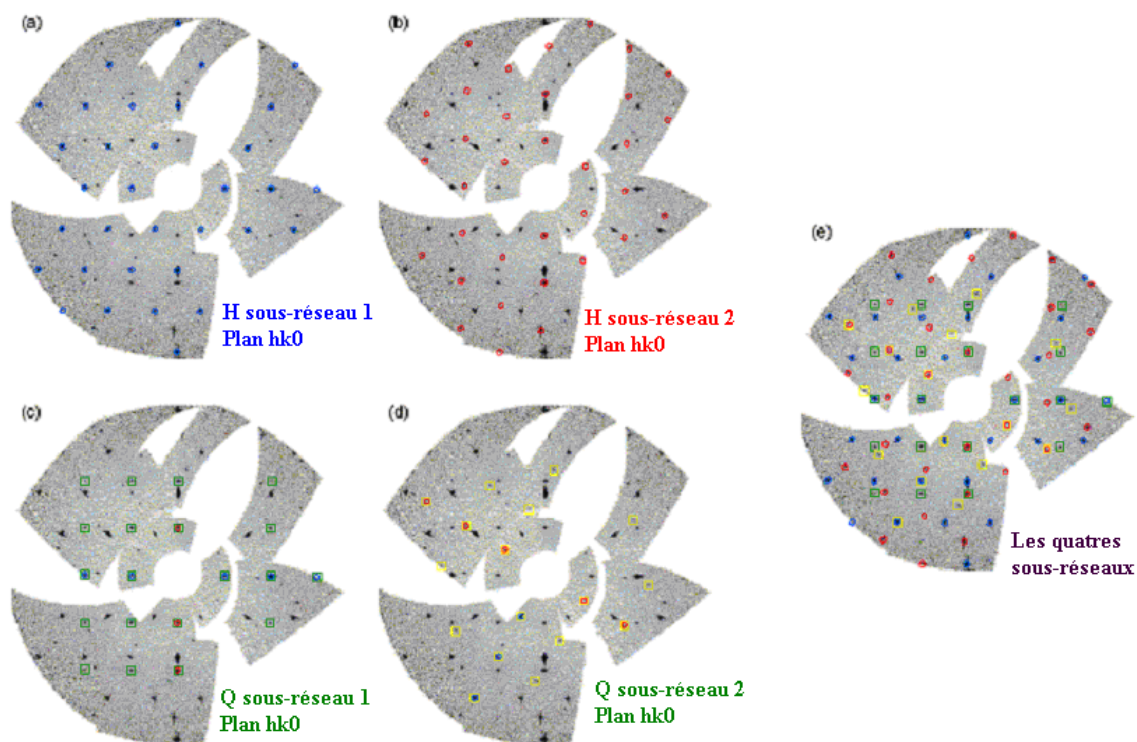


Figure III-13 : Section $hk0$ du réseau réciproque d'un cristal $(\text{SbX})_{-1}(\text{NbX}_2)_2$ ($X = \text{S}, \text{Se}$), montrant les réflexions de quatre sous- réseaux.

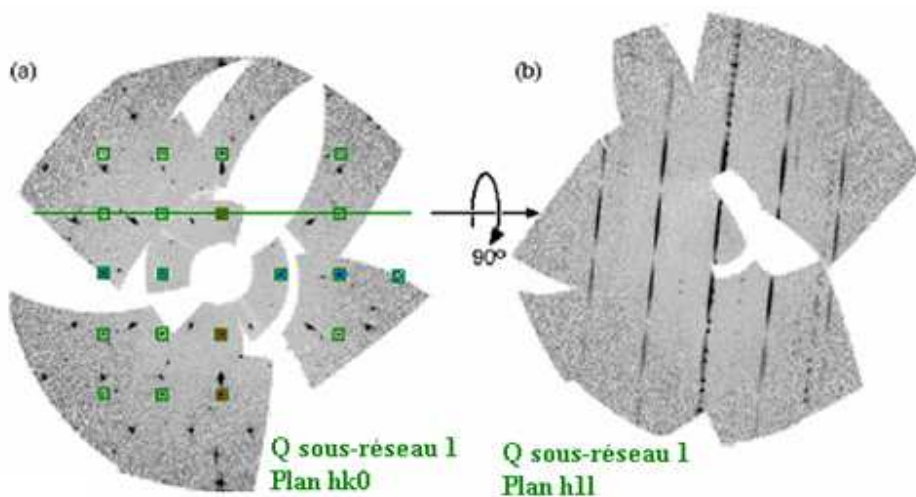


Figure III-14 : Désordre d'empilement, engendrant des traînées le long de l'axe c^* dans sous- réseau Q.

Le **Tableau III-7** résume les conditions d'acquisition et les résultats d'affinement des diagrammes de diffraction X.

La **Figure III-15** montre une projection dans le plan (ac) de la structure résultante de l'affinement de la part commune. Cette structure est constituée d'une double couche de NbS_2

séparée par une épaisseur de deux couches d'atomes de $\text{SbS}_{1-x}\text{Se}_x$, avec $a = 5.7672(19) \text{ \AA}$, $c = 17.618(6) \text{ \AA}$ et $\beta = 96.18(3)^\circ$ pour les mêmes composants, mais une incommensurabilité apparaît le long de la direction des axes b : $b_1 = 3.3442(13) \text{ \AA}$ pour le sous- réseau NbS_2 et $b_2 = 2.8755(13) \text{ \AA}$ pour $\text{SbS}_{1-x}\text{Se}_x$.

La structure de la part NbS_2 est similaire à celle trouvée par Auriel et al. [27] dans le monoclinique MLD $(\text{PbS})_{1.14}(\text{NbS}_2)_2$. Les deux sandwichs adjacents NbS_2 séparés par des lacunes de Van der Waals, sont empilés de manière à décrire les deux- tiers de la structure du composé non- stoechiométrique 3R-NbS_2 [21].

Toutes les distances Nb-S sont similaires à celles trouvées dans $3\text{R-Nb}_{1.09}\text{S}_2$ [10] et dans les deux polytypes $(\text{PbS})_{1.14}(\text{NbS}_2)_2$. L'affinement de la part NbS_2 a donné la formule $\text{Nb}_{1.036}\text{S}_2$. La coordination trigonale prismatique autour de l'atome Nb est légèrement distordue avec des distances Nb- S variant de $2.46(4) \text{ \AA}$ à $2.49(3) \text{ \AA}$.

La synthèse de Fourier- différence, révèle l'existence d'un atome de Nb interstitiel (extra atome), occupant le site désigné Nb3 entre les lacunes vdw. Cet atome additionnel occupe statistiquement 7.2(7) % des sites octaédriques vacants entre les blocs NbS_2 . Cette occupation est légèrement faible comparé à celle trouvée par Auriel et al. [27] (autour de 9.7(8)%). Ce phénomène d'atomes interstitiels est couramment observé dans les structures baties par un empilement de couches NbS_2 .

Les distances Nb-S autour de l'atome Nb3 varient de $2.26(4) \text{ \AA}$ à $2.56(5) \text{ \AA}$, cet atome additionnel est alors légèrement déplacé des centres des polyèdres octaédriques formés par les atomes de soufre. Ce déplacement peut être expliqué en regardant l'environnement de ces octaèdres Nb_3S_6 : chaque octaèdre est mono- capté par un atome de Nb de l'une des couches voisines NbS_2 . Le site Nb3 est alors déplacé loin de cette captation des atomes Nb, ceci suggère que les répulsions Nb-Nb sont responsables de cette distorsion.

Diffractomètre	Oxford XCalibur S System					
Radiation	Mo K α ($\lambda = 0.71069$ Å)					
Méthode d'acquisition des données	Phi rotation					
Nombre de réflexions mesurées	1225					
$\Theta_{\min}$ (°)	26.82					
$\Theta_{\max}$ (°)	4.66					
h, k, l limite des indices	$-7 < h < 6, -4 < k < 4, -21 < l < 21$					
Rint (obs)	0.1155					
F(000)	495					
Système cristallin	Monoclinique					
Groupe superspace	Cm (0 β 0)0, Xm (0 β 0)0					
Centering vectors	$(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0, 0); (\frac{1}{2}, 0, 0, \frac{1}{2})$					
W_1, W_2	1 0 0 0 1 0 0 0 0 1 0 0 0 0 0 1 0 0 1 0 0 0 1 0 0 0 0 1 0 1 0 0					
Vecteurs de modulation	(0, 1.163, 0); (0, 0.859, 0)					
H-part (NbS ₂)						
a (Å)	5.7672(19)					
b (Å)	3.3442(13)					
c (Å)	17.618(6)					
β (°)	96.18(3)°					
V (Å ³)	337.8(2)					
Formule chimique	Nb _{1.036} S ₂					
Nombre de réflexions totales	637					
Nombre de réflexions mesurées $I \geq 3\sigma(I)$	577					
Nombre de paramètres affinés	51					
Densité électronique résiduelle : $\Delta\rho_{\min}$ (eÅ ⁻³), $\Delta\rho_{\max}$ (eÅ ⁻³)	-1.88, 2.46					
Chemin de pondération	$W = 1/(\sigma^2(F) + 0.0001F^2)$					
Extinction secondaire	0.082(16)					
Q-part (SbS _{1-x} Se _x)						
a (Å)	5.7672(19)					
b (Å)	2.8755(13)					
c (Å)	17.618(6)					
β (°)	96.18(3)°					
V (Å ³)	290.5(2)					
	R _{obs}	R _{wobs}	R _{all}	R _{wall}	n _{obs}	n _{all}
Réflexions basiques	7.35	8.42	7.70	8.45	577	637
H-part (NbS ₂)	6.69	7.80	7.01	7.83	444	496
Part-commune	9.07	9.98	9.51	10.03	133	141

Tableau III-7 : Données cristallographiques, conditions d'acquisition des données et d'affinement de paramètres de la phase (SbS_{1-x}Se_x)_{1.16}(NbS₂)₂.

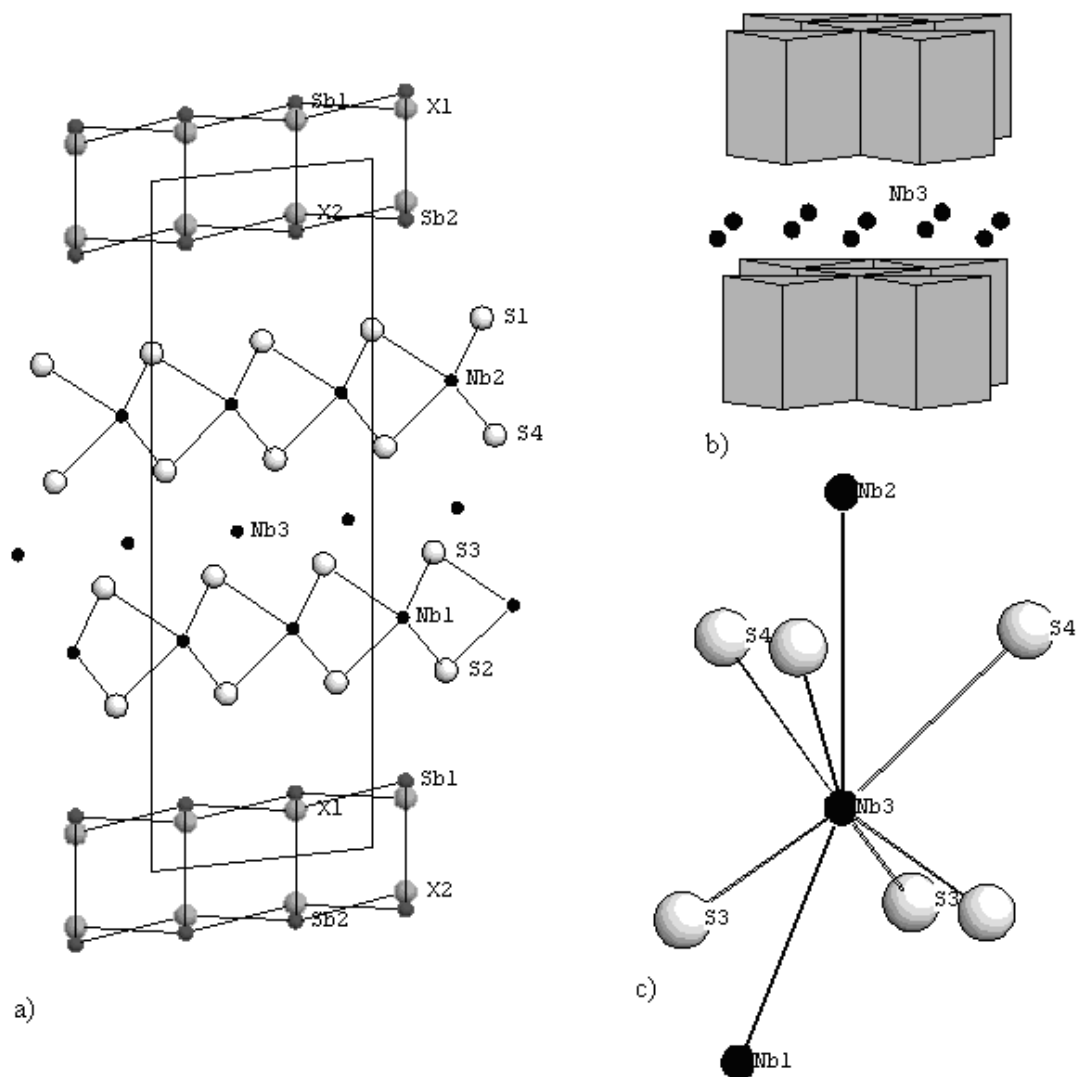


Figure III-15 : (a) Projection de la structure le long de la direction [010], X = S, Se; (b) structure du sous-réseau H (Nb_{1.036}S₂), montrant un enchaînement de polyèdres trigonaux en gris de {NbS₆} joints par les côtes; les atomes de niobium interstitiels Nb3 sont indiqués par des cercles noirs; (c) coordination octaédrique autour de Nb3, intercalé statistiquement entre les lacunes de Van der Waals du sous- réseau H (Nb_{1.036}S₂).

Les positions atomiques, les différents paramètres U_{ij} du sous- réseau H et les principales distances inter- atomiques sont regroupés respectivement dans les **Tableaux III-(8, 9 et 10)**.

Atom	x	y	z	s.o.f.	U_{iso}^*/U_{eq}
Nb1	0.055(5)	0	0.1537(17)	1	0.0174(13)
Nb2	0.835(5)	0	0.4953(17)	1	0.0147(12)
Nb3	0.274(8)	0.5	0.309(3)	0.072(6)	0.0147(12)
S1	0.697(5)	0.5	0.5837(17)	1	0.0117(19)
S2	0.359(5)	0	0.0643(18)	1	0.015(2)
S3	0.416(5)	0	0.2417(18)	1	0.013(2)
S4	1.138(4)	0	0.4060(17)	1	0.011(2)
Sb1	0	0	0.74508	0.58	0.144(8)*
Sb2	0.553(6)	0	0.895(2)	0.58	0.144(8)*
X1 (S, Se)	0.013(8)	0	0.751(3)	0.58	0.013(4)*
X2 (S, Se)	0.565(7)	0	0.899(2)	0.58	0.013(4)*

U_{eq} est défini comme le tiers de la trace du tenseur orthogonalisé U_{ij} .

Tableau III-8 : Positions atomiques et facteurs de déplacements atomiques isotropes ($\text{\AA}^2$) du bloc H et du bloc commun ; groupe d'espace Cm (0 β 0)0.

Atom	U11	U22	U33	U12	U13	U23
Nb1	0.016(2)	0.014(2)	0.022(2)	0	0.0052(15)	0
Nb2	0.0097(18)	0.009(2)	0.027(2)	0	0.0070(14)	0
Nb3	0.0097(18)	0.009(2)	0.027(2)	0	0.0070(14)	0
S1	0.009(3)	0.007(3)	0.020(3)	0	0.006(2)	0
S2	0.019(4)	0.012(4)	0.015(3)	0	0.004(3)	0
S3	0.012(4)	0.008(4)	0.019(4)	0	0.004(2)	0
S4	0.008(3)	0.008(3)	0.019(4)	0	0.006(3)	0

Tableau III-9 : Facteurs de déplacements atomiques anisotropes du sous- réseau H.

Atom 1	Atom 2	Distance ($\text{\AA}$)	Atom 1	Atom 2	Distance ($\text{\AA}$)
Nb1	S2 ($\times 2$)	2.48(3)	Nb3	S3 ($\times 2$)	2.26(4)
	S2	2.48(4)		S3	2.27(5)
	S3 ($\times 2$)	2.47(3)		S4 ($\times 2$)	2.57(5)
	S3	2.46(4)		S4	2.56(5)
Nb2	S1 ($\times 2$)	2.47(3)	Sb	X (S, Se)	2.828
	S1	2.47(4)		Moyenne	
	S4 ($\times 2$)	2.49(3)		S1	3.17(3)
	S4	2.48(4)		Courte	
				S2	3.29(5)
				Courte	

Tableau III-10 : Principales distances interatomiques ($\text{\AA}$).

Dans les composés ternaires à l'antimoine de formule $(\text{SbS})_{-1}\text{TS}_2$ et $(\text{SbS})_{-1}(\text{TS}_2)_2$ ($\text{T} = \text{Ti, Ta, Nb}$), une résolution structurale sur monocristal par XRD n'a été reportée que par Y. Ren et al. [28,29] pour les phases $(\text{SbS})_{1.15}(\text{TiS}_2)_{n=1, 2}$. Dans notre misfit, les paramètres de maille du sous- réseau Q, $a = 5.7672(19) \text{ \AA}$, $b_2 = 2.8755(13) \text{ \AA}$, $c = 17.618(6) \text{ \AA}$ et $\beta = 96.18(3)^\circ$, sont très similaires à ceux trouvés dans $(\text{SbS})_{1.15}(\text{TiS}_2)_{n=1,2}$ [28,29]. En effet, dans la structure fondamentale de cette sub- structure, chaque atome Sb est en coordination avec cinq atomes X ($\text{X} = \text{S, Se}$) localisés aux sommets d'une pyramide carrée légèrement distordue. Les distances moyennes Sb-X qui valent $2.828 \text{ \AA}$, sont proches de celles observées dans Sb_2Se_3 [30] et dans le composé quaternaire $\text{SbSe}_{0.75}\text{S}_{0.25}\text{I}$ [31].

Les distances Sb-S inter- couches (de l'atome Sb vers l'atome S dans le sous- réseau NbS_2) fluctuent le long de la direction c à cause du caractère incommensurable. Ceci a déjà été observé dans les composés misfits contenant Sn, Pb et Bi [32-37]. Les plus courtes distances Sb-S ($3.17(3) \text{ \AA}$ et $3.29(5) \text{ \AA}$) sont très voisines de celle trouvées dans $(\text{SbS})_{1.15}(\text{TiS}_2)_{n=1, 2}$ et dans Sb_2S_3 [38].

Dans le composé misfit au titane décrit par Y. Ren et al. [28,29], dans une approche de superespace en (3+2)-dimensions, le sous- réseau SbS possède une structure complexe. Ainsi, on peut distinguer différents types de sous- structures dans la maille SbS contenant le composé misfit : une est une simple structure distordue du type NaCl, les autres résultent d'une modulation additionnelle de la structure basique SbS le long de la direction $[1 \ -1 \ 0]$ par l'insertion de joints d'antiphase APBs (antiphase boundaries). Dans le cas de $(\text{SbS})_{1.15}(\text{TiS}_2)_{n=1, 2}$, des chaînes de Sb-Sb et S-S, liées et en forme de zigzag sont formées, avec 22% des atomes de Sb impliqués dans les liaisons Sb-Sb. Ainsi, l'APBs n'est pas construite en paires de blocs Bi-Bi et S-S ou Se-Se le long de l'axe a, comme c'est le cas dans les composés misfits au bismuth [37, 39].

En se basant sur l'affinement de la sous- structure H et du rapport des paramètres de maille b_2/b_1 des deux sous- réseaux, la formulation du composé misfit est déduite comme $(\text{SbS}_{1-x}\text{Se}_x)_{1.16}(\text{Nb}_{1.036}\text{S}_2)_2$. Les résultats des analyses élémentaires obtenus par XEDS sur plusieurs cristaux (voir tableau 5) montrent clairement un déficit de sélénium dans le sous- réseau Q, mais seule une étude complète en groupe de superespace peut expliquer ces résultats.

III-3-2 Etude par microscopie électronique en transmission :

III-3-2-1 Les composés misfits monocouches $(\text{SbX})_{1+x}\text{NbX}_2$ ($X = \text{S}, \text{Se}$) :

Les cristaux lamellaires sont explorés sur leur bordure, là où l'épaisseur des lamelles est suffisamment faible pour les rendre transparents aux électrons, ce qui permet de diffracter les rangées réciproques a^* et b^* . Le cliché de diffraction électronique d'aire sélectionnée (SAED) (Figure 16(a-c)), ayant c comme axe de zone, ont permis de vérifier le caractère composite de ces structures, liés à l'alternance de deux types de feuillet : Le premier feuillet, définissant un sous-réseau pseudo-quadratique SbX ($X = \text{S}, \text{Se}$), noté Q, et le second, un sous-réseau pseudo-hexagonal NbX_2 ($X = \text{S}, \text{Se}$), noté H, avec une incommensurabilité suivant a (a_Q et a_H distincts).

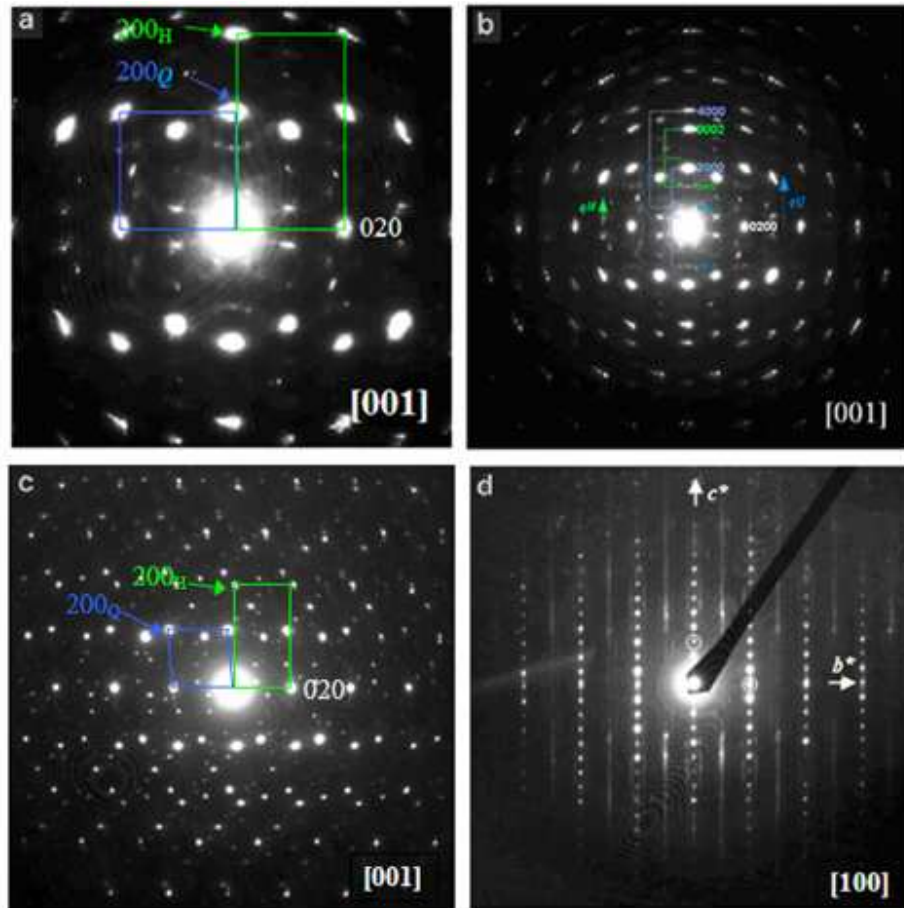


Figure III-16 : (a-b) et (c) Clichés SAED pris le long de la direction [001] respectivement pour deux cristaux de composition $(\text{SbS})_{1.10}\text{NbS}_2$ et $(\text{SbSe})_{1.18}\text{NbSe}_2$. Les indices Q et H désignent respectivement les sous-réseaux. (d) cliché SAED d'axe de zone [100], pris à la courbure d'un cristal lamellaire du système Sb-Nb-Se

Ces phases sont similaires à celles déjà caractérisées par microscopie électronique en transmission (TEM), par Otero-Diaz [22] et par Salamanca- Oviedo et al. [23]. En effet, le cliché SAED observé sur une courbure d'un cristal du système Sb-Nb-Se de composition $(\text{SbSe})_{1.18}\text{NbSe}_2$, montre des traînées de diffusion diffuse le long de l'axe c^* (voir Figure 16(d)) et une périodicité de $\approx 12 \text{ \AA}$. La présence de l'intensité diffuse sur les clichés de diffraction, indiquant un désordre d'empilement dans l'un des deux sous-réseaux.

Les paramètres de maille des deux sous- réseaux calculés à partir des clichés SAED sont proches de ceux de la phase monoclinique $(\text{SbSe})_{1.19}\text{NbSe}_2$ [23] (voir Tableau 11).

Les images de haute résolution HRTEM, sont prises avec un faisceau incident parallèle à la direction d'empilement. Le contraste dans le micrographe de la Figure 17(b), d'un cristal du système Sb-Nb-S de composition $(\text{SbS})_{1.10}\text{NbS}_2$, est dominé par le sous- réseau H. En effet, le contraste peut être dominé soit par le sous- réseau H ou par le sous- réseau Q, dépendant des conditions de diffraction et de l'épaisseur du cristal [26]. Ces cristaux sont de nature lamellaire ayant un axe c parallèle au faisceau incident, rendant difficile l'obtention des informations le long de la direction d'empilement, mais occasionnellement ces cristaux ont tendance à présenter des courbures. Ainsi, dans l'image HRTEM (Figure 17(a)) prise sur une courbure du même cristal, les plans atomiques (dans Q) sont clairement résolus, montrant sans ambiguïté une séquence d'empilement $\cdots\text{QHHQ}\cdots$.

Phases	Bloc	a (nm)	b (nm)	c (nm)	α (°)	β (°)	γ (°)
^a $(\text{SbSe})_{1.19}\text{NbSe}_2$	Q (SbSe)	0.5844(2)	0.5981(1)	2.3927(6)	90	90	96(3)
	H (NbSe ₂)	0.3439(1)	0.5994(2)	1.1956(3)	90	90	90
^b $(\text{SbSe})_{1.18}\text{NbSe}_2$	Q (SbSe)	≈ 0.58	≈ 0.60	≈ 2.40	≈ 90	≈ 90	≈ 95
	H (NbSe ₂)	≈ 0.34	≈ 0.60	≈ 1.20	≈ 90	≈ 90	≈ 90

^a Paramètres de maille des deux sous- réseaux déduits par la méthode de diffraction X des poudres.

^b Paramètres de maille des deux sous- réseaux calculés à partir des clichés SAED.

Tableau III-11 : Paramètres cristallographiques de quelques composés misfits du système Sb-Nb-Se.

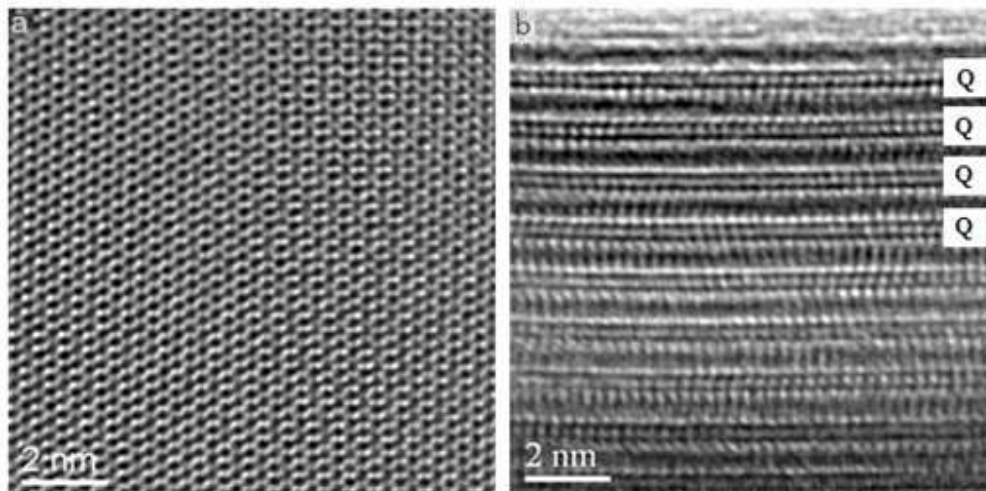


Figure III-17 : (a) Image HRTEM le long de l'axe de zone [001] d'un cristal lamellaire de composition $(\text{SbS})_{1.10}\text{NbS}_2$, le contraste est dominé par le sous- réseau H. (b) image HRTEM filtrée du même cristal, prise avec un faisceau d'électrons le long de l'axe de zone [100]. On remarque que les plans atomiques des deux types de couches sont bien résolus.

III-3-2-2 Le composé misfit $(\text{SbS}_{1-x}\text{Se}_x)_{1.16}(\text{NbS}_2)_2$ ($x \sim 0.41-0.47$) :

Les clichés SAED pris avec un faisceau incident perpendiculaire aux couches, le long de la zone d'axe [001], contiennent différents types de réflexions (voir Figure III-18(a)) : des réflexions de fortes intensités provenant des sous- réseaux $(\text{SbS}_{1-x}\text{Se}_x)$ et $(\text{NbS}_2)_2$, indexées respectivement par Q et H, et d'autres réflexions de faibles intensités, causées par une modulation mutuelle des deux sous- réseaux. Dans la zone d'axe [001], le cliché SAED de la Figure III-18(b) présente des réflexions extra- spots, caractéristiques des orientations variantes du sous- réseau Q (comme observé par XRD sur monocristal), et qui sont reliées au degré de déformation de la symétrie idéale quadratique ou hexagonale correspondant aux sous- réseaux. Ces défauts sont fréquemment observées dans les composés misfits [25, 26, 40].

Les images de haute résolution HRTEM, sont prises avec un faisceau incident parallèle à la direction d'empilement. Le contraste dans le micrographe de la Figure III-19 est dominé par le sous- réseau H et la modulation du misfit. En effet, le contraste peut être dominé par le sous- réseau H ou Q, dépendant de la valeur de défocalisation de la lentille objectif et de l'épaisseur du cristal [26].

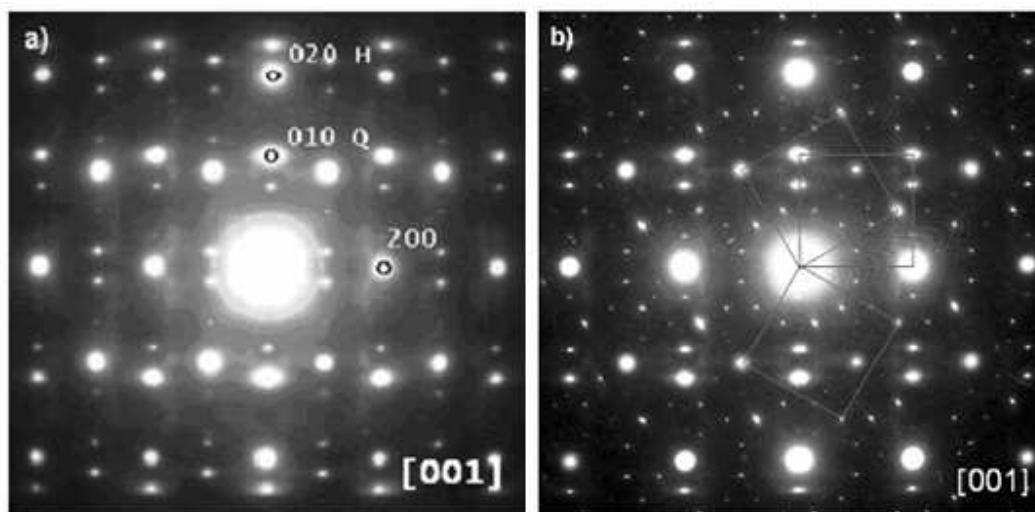


Figure III-18 : Clichés SAED de deux types d'axes de zone [001], avec quelques taches de réflexions des deux sous- réseaux indexées; (a) Cliché SAED d'un mono sous- réseau Q, (b) Cliché SAED montrant trois orientations variants du sous- réseau Q.

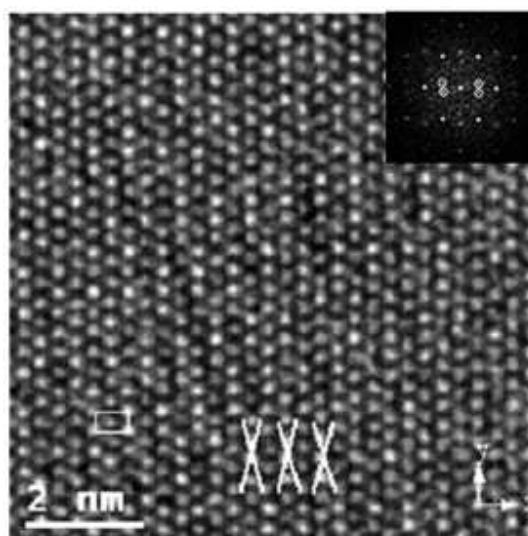


Figure III-19 : Image HRTEM le long de l'axe de zone [001] d'un cristal lamellaire, le contraste est dominé par le sous- réseau H (le contour de la maille orthohexagonale est décrite dans l'image); à côté une partie frange associée à des réflexions satellites plus intenses est mise en évidence. En encart l'image DDP correspondante, où les satellites les plus intenses ont été encerclés.

D'autre part, les clichés SAED observés sur les courbures de ces cristaux, montrent des raies d'intensités (sous forme de traînées) le long de l'axe c^* (voir Figure III-20(a)), et une périodicité de 17 Å. Cette distance, correspond parfaitement à un empilement alternant une couche $\text{SbS}_{1-x}\text{Se}_x$ et deux couches NbS_2 , comme le montre l'étude DRX sur monocristal. L'image

HRTEM correspondante contient les deux types de couches. Les plans atomiques (dans Q) sont clairement résolus, montrant sans ambiguïté une séquence d'empilement $\cdots\text{QHHQ}\cdots$ **Figure III-20(b,c)**. L'intensité des raies observées sur les clichés de SAED, varie selon le type de cristallite examiné. Ceci, est une indication quant au degré variable du désordre existant dans l'empilement des couches.

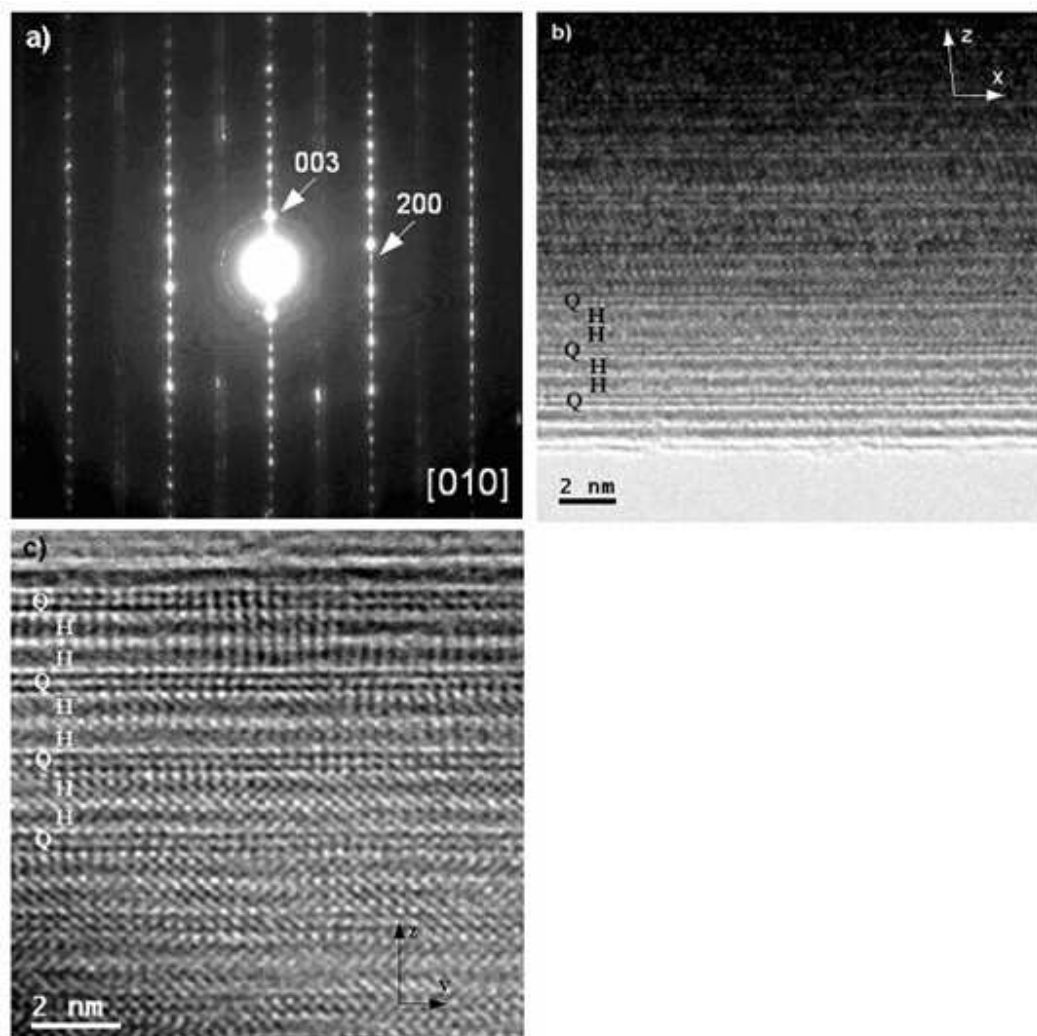


Figure III-20 : (a) Cliché SAED d'axe de zone [010], pris à la courbure d'un cristal lamellaire; (b) l'image HRTEM correspondante montre une périodicité de 17.6 Å le long de la direction d'empilement [001]; (c) image HRTEM filtrée prise avec un faisceau d'électrons le long de l'axe de zone [100]. On remarque que les plans atomiques des deux types de couches sont bien résolus. Les axes principaux ont été également indiqués dans les deux images.

Enfin, Les défauts d'empilement sont très courants dans ce genre de composés à structure lamellaire. Les phénomènes de diffusion dus aux défauts d'empilement contribuent à l'intensité totale diffractée. Ceci explique la valeur un peu élevée du facteur de confiance R. Cependant, les résultats obtenus paraissent conformes à ceux obtenus dans les structures parentes.

Vu les difficultés de synthèses rencontrées dans ce genre de composés lamellaire, de nouvelles approches de synthèse sont maintenant utilisées, dans le but de préparer de nouveaux composés misfits ; c'est le cas des familles de composés $[(AX)_p]_m [(NbX_2)_n]$ ($A = Pb, Ce$ and $X = Nb, Ta$) avec ($1 \leq m, n \leq 8$) synthétisées par Heideman et al. [41], en utilisant une technique de déposition de multicouches en films minces, combinée avec une réaction des éléments à l'état solide sur précurseur.

Références :

- [1] SMART 5.054, Bruker AXS Inc., Madison (1997-2001).
- [2] G.M. Sheldrick SADABS v. 2.03 Bruker AXS Inc., Madison (1997-2001).
- [3] V. Prticek and M. Dusek (2000), Jana2000. Structure Determination Software programs. Institute of physics, Praha, Czech Republic.
- [4] M. Kars, A. Gómez-Herrero, A. Rebbah et L.C. Otero-Díaz, Mat. Res. Bull. 44 (2009) 1601.
- [5] K. Selte et A. Kjekshus, Acta. Chem. Scand. 18 (1964) 697.
- [6] B. Morison, Z. Kristallogr. 217 (2002) 522.
- [7] R. Pocha et D. Johrendt, Z. Naturforsch. 57b (2002) 1367.
- [8] B. Harbrecht et G. Kreiner, Z. Anorg Chem. 572 (1989) 47.
- [9] W.P.F.A.M. Omloo et F. Jellinek, J. Less-Common Met. 20 (1970) 121.
- [10] A. Meerschaut et C. Deudon, Mat. Res. Bull. 36 (2001) 1721.
- [11] R.D. Shannon, Acta Cryst. A32 (1976) 751.
- [12] J. E. Kwak et H. Yun, Acta. Cryst. C61 (2005) i81.
- [13] M. Tampier et D. Johrendt, Z. Anorg. Allg. Chem. 627 (2001) 312.
- [14] G. A. Weigers, A.J. Haange et F. van Bolhuis, Phys. Status. Solidi. A 107 (2) (1988) 817.
- [15] R. Huisman et F. Jellinek, J. Less Common Metals. 17 (1969) 111.
- [16] A. van der Lee, G.A. Wiegiers, R.J. Haange et J.L. de Boer, Acta. Cryst. C46 (1990) 976.
- [17] C.M. Fang, G.A. Wiegiers, A. Meetsma, R.A. de Groot et C. Haas, Physica B 226 (1996) 259.
- [18] K. Anzenhofer, J. M. van den berg, P. Cosee, et J. N. Helle, J. Phys. Chem. Solids. 31, 1057 (1970).
- [19] G. Van Tandeloo, R. De Ridder, L. Van Goethem, R. Van Dyck, J. Van Landyt et S. Amelincks, Phys. Stat. Solid A 42 (1977) 319.
- [20] T. Hibma, J. Solid. State Chem.34 (1980) 97.
- [21] W.G. Fischer et M. Sienko, Inorg. Chem. 11 (1980) 39.
- [22] L.C. Otero- Díaz, Microscopy and Microanalysis, 8 S02 (2002) 310.
- [23] L.N. Salamanca-Oviedo, A. Gómez-Herrero, A.R.L Canovas et L.C. Otero- Díaz, Micron. 31 (2000) 597
- [24] M. Kars, D. C. Fredrickson, A. Gómez-Herrero, S. Lidin, A. Rebbah, L.C. Otero-Díaz Mat. Res. Bull. 45 (2010) 982.

- [25] G.A. Wiegers, *Prog. Solid Stat. Chem.* 24 (1996) 1.
- [26] S. Kupers, J. van Landuyt et S. Amelinckx, *J. Solid. Chem* 86(1990) 212.
- [27] C. Auriel, A. Meerschaut et J. Rouxel, *Mat. Res. Bull.* 28 (1993) 675.
- [28] Y. Ren, A. Meetsma, G.A. Wiegers et S. van Smaalen, *Acta Crystallogr.* B52 (1996) 389.
- [29] Y. Ren, A. Meetsma, V. Petricek, S. van Smaalen et G. Wiegers, *Acta Crystallogr.* B51 (1995) 275.
- [30] N.W. Tideswell, F.H. Kruse et J. D. McCullough, *Acta Crystallogr.* 10 (1957) 99.
- [31] G.P. Voutsas, P.J. Rentzeperis et D. Siapkias, *Z. Kristallogr.* 178 (1987) 289.
- [32] A. Meetsma, G.A. Wiegers, R.J. Haange et J.L. de Boer, *Acta Cryst.* A45 (1989) 285.
- [33] G.A. Wiegers, A. Meetsma, R.J. Haange, S. van Smaalen, J.L. de Boer, A. Meerschaut, P. Rabu et J. Rouxel, *Acta. Cryst.* B46 (1990) 324.
- [34] S. van Smaalen, A. Meetsma, G.A. Wiegers et J.L. De Boer, *Acta. Cryst.* B47 (1991) 314.
- [35] G.A. Wiegers, A. Meetsma, J.L. De Boer, S. van Smaalen et R.J. Haange, *J. Phys. Condens. Matter.* 3 (1991) 2603.
- [36] J. Wulff, A. Meetsma, S. van Smaalen, R.J. Haange, J.L. de Boer et G.A. Wiegers, *J. Solid State Chem.* 84 (1990) 118.
- [37] J. Wulff, A. Meetsma, R.J. Haange, J.L. de Boer et G.A. Wiegers, *Synth Metals.* 1(1990) 39.
- [38] Šcavnicar, *Z. Kristallogr* 114 (1960) 85.
- [39] W.Y. Zhou, A. Meetsma, J.L. de Boer et G.A. Wiegers, *Mat. Res. Bull.* 27 (1992) 563.
- [40] G.A. Wiegers et A. Meerschaut, *Mater. Sci. Forum* 100-101 (1992) 101.
- [41] C. Heideman, N. Nyugen, J. Hanni, Q. Lin, S. Duncombe, D. C. Johnson et P. Zschack, *J. Solid. State. Chem.* 181 (2008) 1701.

Conclusion :

Ce travail a permis la synthèse et la caractérisation de nouveaux composés chalcogénures des familles : $IV_A.V.VI_A$ (Ge, Nb, (S, Se)) et $V_A.V.VI_A$ (Sb, Nb, (S, Se)).

L'investigation de ces systèmes s'est avérée très délicate, comparée à celle du système Cu- Nb- X (X =S, Se).

L'intercalation d'unités structurales, engendre de faibles interactions entre les blocs. Ainsi, un ordre imparfait de blocs est souvent observé dans les structures. Différents types d'empilements de blocs peuvent alors exister ayant une énergie équivalente. On peut aussi observer un désordre rationnel ou irrationnel, qui cause des traînées sur les clichés de diffraction électronique le long de l'axe d'empilement. Il est ainsi difficile d'obtenir des cristaux caractérisés par une mono- phase. En revanche, ceci cause de sérieux problèmes, lors de l'évaluation des données obtenues par diffraction des rayons X et par microscopie électronique. Ainsi, au cours de l'investigation de ces systèmes, il est possible d'obtenir différentes structures, ayant les mêmes blocs avec différents types d'empilements.

Dans le système Ge- Nb- X (X =S, Se), la structure de deux composés d'intercalation $Ge_{\sim 0.2}NbSe_2$ et $Ge_{\sim 0.3}NbS_2$, a été étudiée par diffraction des rayons X sur monocristaux et par microscopie électronique (SAED, HRTEM et XEDS). Il s'agit du premier composé sélénide $2H-Ge_{0.217}NbSe_2$, qui adopte une structure type $2H-NbSe_2$, et du composé $4H-Ge_{0.288}NbS_2$ ayant une structure hypothétique du type $4H_c-NbS_2$ connue pour $TaSe_2$. L'étude par diffraction électronique en transmission, a permis de mettre en évidence l'existence de superstructures caractérisées par des satellites de faible intensité correspondant à des superstructures du type $a_0\sqrt{3} \times a_0\sqrt{3}$ et $2a_0 \times 2a_0$ pour Ge_xNbSe_2 et du type $a_0\sqrt{3} \times a_0\sqrt{3}$ pour Ge_xNbS_2 . Un désordre d'empilement de long de l'axe c a été observé sur quelques cristaux.

Dans le système Sb-Nb-X (X =S, Se), un nouveau misfit chalcogenide $(SbS_{1-x}Se_x)_{1.16}(NbS_2)_2$ (x : 0.41~0.47) a été synthétisé pour la première fois. La structure de ce composé a été déterminée par diffraction des rayons X sur monocristal utilisant une approche composite en (3+1)D, et par différentes techniques de microscopie électronique. Les interactions intercouches sont très faibles dans ce genre de composés. L'observation d'intensité diffractée qui diffuse le long de l'axe c^* indique que le sous- réseau $(SbS_{1-x}Se_x)$ est sujet à des défauts le long de la direction d'empilement.

Ce travail ouvre des perspectives prometteuses en matière d'intercalation du germanium dans d'autres composés dichalcogénures lamellaires. Les propriétés physiques de ces matériaux feront l'objet d'études ultérieures.

Annexe I : Microscopie Electronique en Transmission (TEM)

AI-1 Introduction :

La microscopie électronique en transmission est l'une des techniques que nous avons utilisée pour étudier nos matériaux d'un point de vue structural. Nous pouvons qualifier cette technique d'essentielle en science des matériaux pour toute étude cristallographique, car il permet d'accéder quasi simultanément à deux (voire trois) types d'informations : la microstructure grâce à l'imagerie, la nature cristalline et l'orientation des phases par le diagramme de diffraction et, si le MET est équipé, la composition chimique locale grâce à une sonde de spectrométrie à dispersion d'énergie (EDX).

Le premier avantage réside dans la facilité de préparation des échantillons. Le deuxième avantage se situe du fait qu'en mode diffraction, la théorie générale de la diffraction s'applique également aux électrons, ce qui permet une comparaison avec les résultats obtenus avec des rayons X. Cependant, l'interaction de ces rayonnements avec la matière est différente et permet donc une étude sous un angle différent des matériaux cristallisés. Dans le cas des rayons X, on fait l'hypothèse que l'intensité d'un faisceau diffracté est suffisamment faible par rapport au faisceau transmis pour ne pas diffracter de nouveau : la diffraction est unique, on est dans l'approximation cinématique. Dans le cas des électrons, l'interaction avec la matière est plus complexe et plus forte, ce qui entraîne que l'intensité diffractée n'est pas forcément faible par rapport au faisceau incident, et les faisceaux transmis subissent de multiples diffractions (phénomène de double diffraction). Ceci revient à dire qu'il existe un couplage entre les faisceaux. L'approximation cinématique n'est plus valable, il faut entrer dans le cadre de la théorie dynamique de la diffraction. Cette forte interaction électrons- matière entraîne que l'observation sera limitée aux seuls cas d'échantillons minces (lames minces, bords de cristallites, etc.). Mais cette étude cristallites par cristallites permet la mise en évidence de phénomènes souvent inaccessibles par diffraction des rayons X classique; telles que les sur- structures et les structures modulées commensurables ou incommensurables.

AI-2 Principe du MET :

Un faisceau d'électrons est accéléré sous vide (10^{-6} Torr) à 200 kV, entre en interaction avec l'échantillon étudié placé dans le microscope. La longueur d'onde de ces électrons λ_e est de l'ordre de 0.0026 nm, soit environ 100 fois plus petite que les distances inter-atomiques dans un cristal. Ceci permet aux électrons d'être diffractés par un matériau cristallin ou diffusés par un matériau amorphe. Ainsi, les électrons sont soit transmis directement, soit diffractés, soit diffusés, avant d'être analysés.

Il existe deux modes de fonctionnement d'un microscope :

- le mode diffraction, qui permet l'obtention du cliché de diffraction de l'échantillon étudié.
- le mode image, qui permet l'observation de la morphologie de cet échantillon.

AI-2-1 Modes d'imageries :

AI-2-1-1 Le mode diffraction (Figure AI-1) :

En faisant converger les rayons diffractés ou diffusés grâce à une lentille objective, une figure de diffraction est obtenue. Elle permet de déduire la nature des atomes et la symétrie du matériau cristallin. Elle est en effet constituée d'une tache centrale très intense résultant du faisceau directement transmis, et si le matériau étudié est :

- monocristallin, le cliché de diffraction est constitué de taches de diffraction bien définies.
- polycristallin, il est composé d'anneaux concentriques. Ces anneaux sont continus dans le cas d'un vrai "diagramme de poudres".
- amorphe, il présente des anneaux diffusion.

AI-2-1-2 Le mode imagerie en champ clair et en champ sombre :

L'imagerie repose sur la sélection des faisceaux d'électrons diffractés et transmis pour former des contrastes entre les différentes structures du matériau. L'image est créée par :

- le faisceau transmis : on parle alors de microscopie en champ clair et l'échantillon apparaît alors d'autant plus sombre qu'il diffracte les électrons.

- un faisceau diffracté sélectionné par le diaphragme : c'est la microscopie en champ sombre. Seules les zones de l'échantillon qui contribuent à la tache de diffraction sélectionnée apparaissent en blanc sur l'image MET, alors que les cristallites qui ne sont pas en condition de diffraction sont en noir.

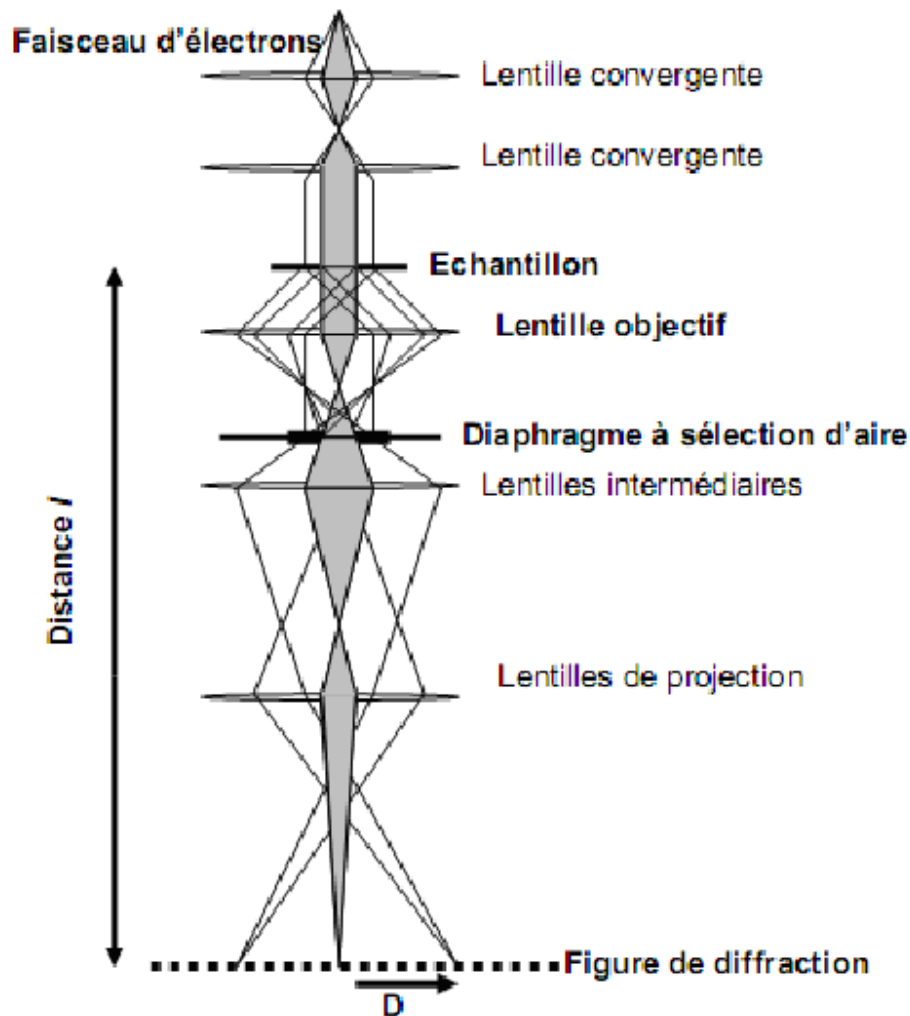


Figure AI-1 : Schéma du principe de fonctionnement d'un microscope électronique à transmission, en mode diffraction

AI-2-1-3 Microscopie à haute résolution :

Ce mode d'imagerie consiste à observer la matière à l'échelle atomique. Certains électrons sont déviés (diffractés), d'autres sont transmis en ligne directe. Si l'on fait interférer un faisceau

transmis en ligne directe avec un faisceau diffracté, on obtient une figure d'interférence. Les contrastes sur l'image obtenue sont donc directement corrélés au potentiel projeté de l'échantillon. Suivant la défocalisation et la taille de l'échantillon, cette corrélation change. Une simulation de la figure d'interférence est alors nécessaire pour interpréter l'image obtenue et dire si les colonnes atomiques sont situées sur les points blancs, noirs ou entre les deux. Il ne faut pas croire qu'une image HRMET est une simple photographie où les points blancs ou noirs sont des atomes. Ces images, après traitements, nous permettent tout de même de tirer des informations sur l'organisation cristalline ainsi que les défauts qui s'y trouvent, comme les joints de grain, dislocations, etc.

Avec ce mode imagerie "haute résolution", qui permet de grossir l'échantillon d'un facteur maximal de 580 000, Il est alors possible d'observer les plans inter- réticulaires dans les cristaux et de mesurer directement la distance entre ces plans $dhkl$ et donc le paramètre de maille a .

AI-2-1-4 Diffraction d'aire sélectionnée SAED :

Ce mode permet de découper virtuellement une portion de l'objet à l'aide du diaphragme d'aire sélectionnée situé dans le plan image de l'objectif (voir Figure AI-1). L'excitation des lentilles intermédiaires qui suivent est choisie pour former une image du plan focal de l'objectif dans lequel se trouve la figure de diffraction (de Fraunhofer). Les faisceaux diffractés observés ne proviennent (en principe) que de la plage sélectionnée. L'aberration sphérique limite la qualité de la sélection autour d'une fraction de micromètre (dépend de l'angle de Bragg).

AI-2-1-5 Microscopie électronique en transmission à balayage (MEB) :

Cette technique (STEM de l'anglais *scanning transmission electron microscopy*) consiste à focaliser le faisceau électronique en une sonde électronique aussi petite que possible et à donner à cette sonde un mouvement de balayage. Cette technique est similaire à celle utilisée en microscopie électronique à balayage, sauf qu'ici le volume d'interaction est beaucoup plus petit, étant donné que l'échantillon est mince.

Les observations peuvent se faire en champ clair ou en champ sombre. Ce mode a plusieurs avantages :

- réduction des effets des aberrations, car il n'y a pas de formation d'image comme en mode image, mais une reconstruction point par point de l'image de l'intensité transmise.
- haute résolution en champ sombre ;
- contrôle facile de la zone observée, utile pour des analyses EELS ou EDX.

Il est possible de dresser une cartographie chimique de l'échantillon, soit en analysant les rayons X émis par les atomes sous l'effet des électrons, soit en effectuant des études spectrales des pertes d'énergie.

a- Principe :

Un faisceau d'électrons est accéléré sous vide, pénètre dans le matériau et interagit avec la matière dans un volume appelé poire d'interaction. Différents rayonnements sont réémis du matériau : électrons Auger, électrons secondaires, électrons rétrodiffusés et rayons X. Le microscope à balayage permet de récupérer les électrons secondaires et rétrodiffusés. Les clichés obtenus à partir des électrons secondaires sont plus sensibles à la topographie de la surface de l'échantillon, tandis que ceux obtenus à partir des électrons rétrodiffusés sont plus sensibles aux contrastes chimiques (plus une région est claire, plus son numéro atomique moyen est élevé).

b- Appareil et conditions d'observation :

Le principe d'un canon à émission de champ repose sur l'utilisation d'une cathode métallique en forme de pointe très fine comme source d'électron, au lieu d'un filament de tungstène ou d'un cristal d'hexaborure de lanthane. L'application d'une tension entre la pointe et l'anode permet d'obtenir, par un « effet de pointe », un champ électrique très intense. Cette source plus petite et plus intense permet d'obtenir des images de très haute résolution sur différents types d'échantillons (films minces, nanopoudres, nanotubes, matériaux semi-conducteurs...).

Avec le canon à émission de champ froid, l'observation de la surface des céramiques obtenues s'est effectuée, sans les métalliser malgré leur nature isolante, à faible voltage (1kV) et ampérage (7 μ A) ce qui permet d'éviter notamment les effets de charge indésirables.

c- Principe de la microanalyse par EDX :

Les atomes qui interagissent avec le faisceau d'électrons passent dans des états excités. En se dés excitant, ils émettent des photons X qui sont analysés par une sonde. L'analyse de leur énergie, caractéristique de chaque élément, permet une identification des éléments présents dans le matériau. Pour avoir une évaluation quantitative, il est nécessaire de prendre en compte le facteur de sensibilité de l'élément ainsi que son facteur d'absorption dans l'échantillon. C'est la technique de spectrométrie à dispersion d'énergie (EDX). La composition d'un échantillon est généralement déterminée en pourcentage atomique, avec une incertitude de 0,1 % sur les éléments lourds (tels que Yb, Er) et de 0,25 % sur l'oxygène et le fluor. En pratique, la zone analysée est un "cône" d'une épaisseur de 20-30 nm, dont le diamètre est défini par la taille du faisceau d'électrons, et la taille du faisceau d'électrons est généralement de l'ordre de 15-20 nm.

AI-3 Préparation des échantillons :

Les échantillons de TEM sont préparés par dispersion ultrasonique dans du butanol pendant 5 min de manière à limiter la présence potentielle d'agrégats. En effet, l'échantillon observé doit être très mince (de l'ordre de quelques dizaines de nanomètres d'épaisseur) pour ne pas absorber tous les électrons, mais permettre leur transmission. Quelques gouttes de la suspension sont ensuite déposées sur une grille en cuivre recouverte par un film de carbone amorphe carbone comme support de cristallites. On laisse le butanol s'évaporer à l'air puis la grille est introduite dans le microscope.

Références :

Ouvrages de référence, détaillés, avec bases physiques :

- L. Reimer, Transmission Electron Microscopy (Springer Verlag éditions 1984/1988/1993, 545 p).
- J.M. Cowley (éd), Electron Diffraction Techniques (IUCr Oxford Univ. Press, vol. 1 (1992) 584 et vol. 2 (1993) 423 p).

Ouvrages orientés vers l'application :

- D.B. Williams et C. B. Carter, Transmission Electron Microscopy, Plenum 1996.
- S. Amelinckx et al, Handbook of Microscopy: Applications in Material Science, Solid State Physics and Chemistry (vol. 1 and 2), VCH (1997)
- R.W. Cahn et al., Materials Science and Technology, Characterization of Materials (vol. 1 and 2), VCH (1992)
- J.W. Edington, Practical Electron Microscopy in Materials Science (Philips Technical Library vol.1 1974 à vol.5 1977.
- M.H. Loretto et R.E. Smallman, Defects Analysis in Electron Microscopy, (Chapman & Hall 1975, 134 p).

Haute resolution:

- P. Busek, J. Cowley et L. Eyring, High-Resolution Transmission Electron Microscopy and Associated Techniques (Oxford Univ. Press 1988, 645 p).
- J.C.H. Spence, Experimental High-Resolution Electron Microscopy (Clarendon Press/Oxford Science Publ. 1980, 370 p).

Ouvrages multi-techniques :

- M. Amou éd., Microcaractérisation des Solides, Ecole CRAM Centre Régional d'Analyse des Matériaux (CRAM 1989, 541)
- J.P. Eberhart, Analyse structurale et chimique des matériaux, Dunod, (1989)
- E. Fuchs, H. Oppolzer et H. Rehme, Particle Beam Microanalysis (VCH Verlag 1990, 507p), ± orienté semiconducteurs
- A.G. Fitzgerald, B.E. Storey et D. Fabian eds, Quantitative Microbeam Analysis (NATO SSUSSP 40, IOP 1992, 478 p), microanalyse.

Annexe II : Rappel sur les structures modulées

AII-1 Introduction :

Nous présenterons dans cette partie les notions de base de la théorie sur la cristallographie en $(3 + d)$ -dimensions (de Wolff) [1], où d est le nombre de vecteur de modulation nécessaire pour prendre en compte la totalité des satellites. Pour cette raison, nous nous restreindrons au cas le plus simple et le plus courant où il n'existe dans le cristal qu'une seule direction de modulation.

D'une manière générale, une structure modulée se caractérise tout d'abord par des figures de diffractions particulières. Aux taches principales intenses du réseau de base s'ajoutent des réflexions supplémentaires appelées satellites de plus faible intensité, cette intensité décroît suivant une direction particulière appelée la direction de modulation. Il est clair qu'un tel cliché (Figure AII-1) ne peut s'expliquer qu'avec seulement deux vecteurs de bases. C'est pour cette raison que l'on fait appel à un vecteur de base supplémentaire : le vecteur de modulation ($\vec{q}^* = \alpha \vec{a}^* + \beta \vec{b}^* + \gamma \vec{c}^*$) (α , β et γ sont des coordonnées réduites). Par extension, l'ensemble des noeuds du réseau réciproque se décrit à partir d'une base comportant quatre vecteurs avec un vecteur de diffraction $\vec{S} = h\vec{a}_1^* + k\vec{a}_2^* + l\vec{a}_3^* + m\vec{q}$. Il est possible de distinguer plusieurs classes de structures modulées (Figure AII-2(a, b et c)) :

structure 1D



structure modulée



Figure AII-1 : Exemple de structure (a) commensurable et (b) incommensurable.

1) Le vecteur de modulation ne comporte que des coordonnées réduites rationnelles, il s'agit d'une modulation dite commensurable (Figure AII-2(a)). Il convient, de distinguer ce cas d'une surstructure. Deux observations au moins nous le permettent :

- L'observation dans une structure modulée commensurable d'une répartition particulière des intensités diffractées, qui décroît lorsque l'ordre du satellite augmente.
- L'observation éventuelle de règles d'existence incompatibles avec les groupes d'espace à trois dimensions. Néanmoins une détermination structurale en 3D est possible compte tenu de la commensurabilité.

2) Le vecteur de modulation comporte au moins une coordonnée réduite irrationnelle, la modulation est dite incommensurable. Dans ce cas la modulation possède une période qui ne coïncide pas avec celle du réseau de base. Sur la Figure AII-2(b) on peut noter que les spots ne s'alignent pas entre- eux, l'intensité diminue avec l'ordre du satellite suivant la direction de modulation.

3) Dans la troisième classe de structure modulée certains satellites d'ordres élevés ont une intensité plus importante que ceux qui les précèdent. Pour tenir compte de cette particularité, ce type de cliché sera préférentiellement expliqué à partir du concept de structure « composite » ou « misfit » (Figure AII-2(c)). Ce concept fait intervenir au moins deux sous- réseaux imbriqués l'un dans l'autre. Les interactions entre les deux sous-systèmes font que chacun sera modulé avec un vecteur de modulation qui est fonction de la périodicité du réseau de l'autre sous-système.

La modulation se traduit donc par la présence de taches supplémentaires reflétant l'existence d'un ordre à longue distance. Deux types de modulation ont été définis d'un point de vue structural pour générer des satellites.

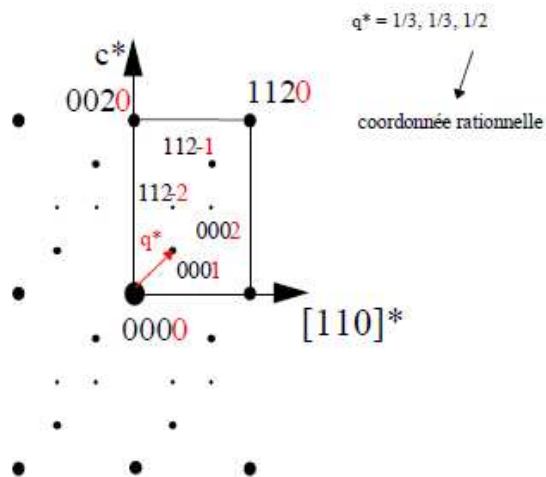
-La modulation dite de déplacement ou displacive : la modulation est due à un déplacement des atomes autour de leur position moyenne [2].

-La modulation dite de substitution : la modulation implique des variations de probabilité d'occupation d'un atome sur son site cristallographique dans la structure de base [3].

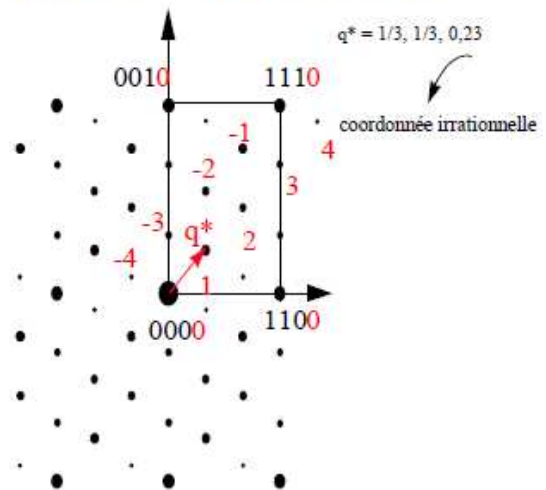
Une structure modulée se décrit donc comme une déformation périodique d'une structure de base tridimensionnelle. Seulement, nous avons vu que si une coordonnée réduite est irrationnelle, comme dans notre cas, la structure n'est plus périodique selon cette direction. On peut donc dire qu'une structure modulée incommensurable ne peut être décrite dans un espace R^3 (représentant l'espace à 3 dimensions) dans la mesure où celui-ci n'est plus périodique dans cet

espace, mais elle n'est en aucun cas désordonnée. La structure peut être complètement déterminée à partir d'une structure de base et de l'onde de modulation (c'est à dire : les paramètres de maille de la structure de base, les positions atomiques de la structure de base, les composantes du vecteur de modulation et les fonctions de modulation des positions atomiques).

a - Structure modulée commensurable



b - Structure modulée incommensurable



c - Structure «composite»

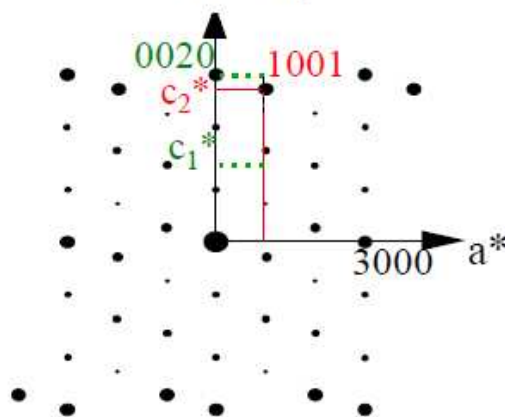


Figure AII-2 : Schémas des diagrammes de diffraction des différentes classes de structures modulées.

Les opérations de symétrie utilisées habituellement en trois dimensions ne permettent donc plus de décrire le système cristallin. Pour pallier cette difficulté, de Wolff [1, 4] et Janssen [5] ont considéré le diagramme de diffraction observé comme la projection orthogonale, sur l'espace physique R_3 , des noeuds d'un réseau de dimension quatre (R_4^*). Ce réseau se définit de façon à ce que les réflexions principales soient confondues avec leurs projections et que les

réflexions satellites s'interprètent comme la projection des noeuds du réseau à quatre dimensions (Figure AII-3 (a et b)). Symboliquement la quatrième dimension est un vecteur e_4 perpendiculaire à l'hyperplan R_3 . Les réflexions sont indexées sur la base d'un nombre minimum de $(3 + d)$ vecteurs dans l'espace réciproque. L'introduction de la quatrième dimension rend l'objet parfaitement symétrique et de Wolff et al. ont proposé [6, 7] une liste complète de supergroupes d'espace s'appliquant aux modulations à une dimension.

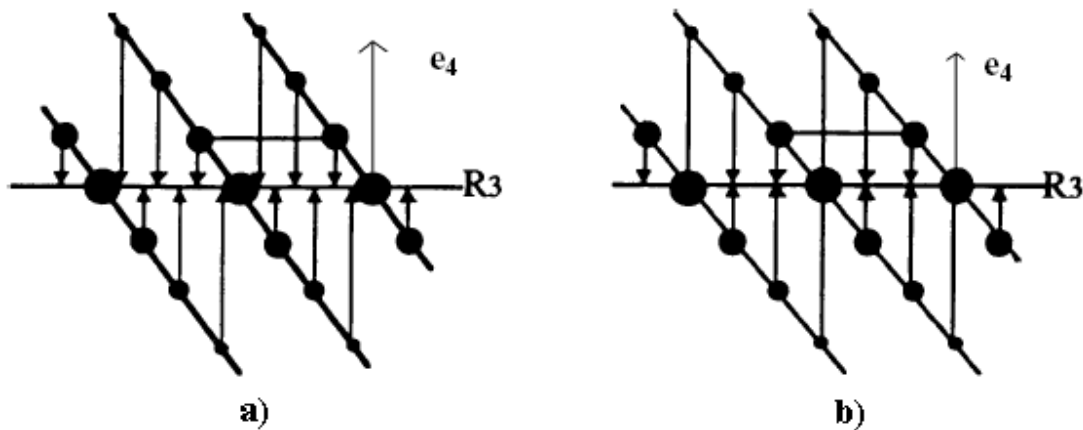


Figure AII-3 : Représentation symbolique de la quatrième dimension. a) Cristal incommensurable; aucun nœud du réseau ne se projette sur un même point de R_3 . Il y a correspondance biunivoque entre les nœuds et leurs projections. b) cristal commensurable; plusieurs nœuds se projettent en un même point.

En résumé, une structure modulée incommensurable se caractérise par :

- * Un ordre à longue distance qui se traduit par des taches de diffractions parfaitement définies.
- * Une perte de la périodicité du réseau tridimensionnel, qui implique des réflexions supplémentaires non indexées par un réseau tridimensionnel.

Il apparaît généralement, dans le cas de structure modulée, qu'un examen attentif de l'intensité des taches satellites apporte un début de solution. Il faut toutefois noter qu'en microscopie électronique en transmission se pose toujours le problème de la double diffraction. Cependant une analyse plus fine de cette intensité nous montre que certains satellites du premier ordre sont plus intenses que les spots principaux correspondants. Ce phénomène se décrit par le concept de structure "composite" ou "misfit".

Nous venons de voir que la limite entre une structure modulée incommensurable (ou commensurable) et une structure "composite" n'est pas évidente. Il apparaît que si la diffraction électronique permet sans aucun doute de mettre en évidence la modulation (qui se traduit par des

taches satellites non indéxables en trois dimensions), il n'est pas aisé de mettre en avant une classe particulière de modulation. Cependant, dans le cas du cristal "composite", il est impératif d'observer au moins deux sous-réseaux de taches intenses. L'observation de taches satellites traduit la forte interaction entre ces deux sous-réseaux.

AII-2 Les structures composites :

Ce concept fait intervenir au moins deux sous- réseaux imbriqués l'un dans l'autre. Chaque sous-réseau peut être décrit avec son propre groupe d'espace en 3D. Ces groupes d'espace en 3D décrivent seulement des structures approchées sans les modulations mutuelles de chaque un des sous- réseaux. Janner et al. [8] ont montré que les structures composites peuvent être décrites en utilisant la symétrie en superspace, et toutes les réflexions sur le cliché de diffraction peuvent s'indexer avec quatre indices hklm.

Dans les structures composites de formulation $(MX)_{1+x}(TX_2)_n$ ($M =$ Terres rares, Sn, Pb, Sb, Bi...; $T =$ Ti, V, Cr, Nb, Ta; $X =$ S, Se; $1.08 < x < 1.28$; $n = 1, 2, 3$), l'axe a est souvent choisi comme direction d'incommensurabilité. Les blocs du misfit forment ainsi une inter- croissance le long de l'axe c , le plan commun dans l'espace réciproque est (b^*c^*) , comme les blocs ne se croisent pas alors les plans $(a\ b)$ des deux sous- système sont parallèles. Le premier sous-système MX est décrit par les vecteurs $\bar{a}_1, \bar{b}_1, \bar{c}_1$ avec les paramètres a_1, b_1, c_1 et des angles α, β, γ entre les vecteurs; le second sous-système TX_2 est décrit par les vecteurs $\bar{a}_2, \bar{b}_2, \bar{c}_2$ et les angles mêmes angles. Le vecteur de diffraction s'écrit : $\bar{S} = h\bar{a}_1^* + k\bar{a}_2^* + l\bar{a}_3^* + m\bar{a}_4^*$, où $\bar{a}_1^* = \bar{a}_{TX_2}^*$, $\bar{a}_2^* = \bar{b}_{TX_2}^*$, $\bar{b}_{MX}^* = \bar{a}_{TX_2}^*$, $\bar{a}_3^* = \bar{b}_{TX_2}^*$, $\bar{b}_{MX}^*$ et $\bar{a}_4^* = \bar{a}_{MX}^*$. Cette relation diffère légèrement de celle des structures modulées incommensurables par la présence de deux modulations mutuelles à savoir $\bar{a}_1^*$ et $\bar{a}_4^*$ jouant dans ce cas le même rôle.

Les interactions entre les deux sous-systèmes impliquent que chacun d'eux va être modulé, avec un vecteur de modulation qui est fonction de la périodicité du réseau de l'autre sous-système. Le vecteur de modulation du bloc TX_2 est $\bar{a}_4^*$, et $\bar{a}_1^*$ pour le bloc MX . Cette mutuelle modulation cause l'apparition de satellites à la fois dans les clichés de diffraction des rayons X et les clichés de diffraction électroniques, en plus des réflexions basiques des deux sous-systèmes.

La Figure AII-4 représente la projection de l'espace réciproque dans le plan ($\bar{a}_{S1}^*$ $\bar{a}_{S4}^*$). Les positions dans l'espace 3D sont obtenues par la projection sur $\bar{a}_{S1}^*$. Dans le superspace (3+1)D, les fonctions périodiques parallèles à $\bar{a}_{S4}^*$ décrivent les modulation du premier sous-système causées par des déplacements atomiques, alors que fonctions périodiques parallèles à $\bar{a}_{S1}^*$ sont relatifs aux atomes du second sous-système (Figure AII-5).

Le groupe d'espace dans un superspace (3+1)D est le même que celui dans les structures modulées incommensurables avec un seul vecteur q ($d=1$), et les groupes d'espace 3D pour chaque sous-système peuvent être déterminées en utilisant les réflexions avec les indices $hkl0$ et $0klm$. Les réflexions $0kl0$ sont communes aux deux sous- réseaux, alors que les réflexions $hkl0$ ($h \neq 0$) et $0klm$ ($m \neq 0$) appartiennent seulement aux blocs TX_2 et MX respectivement. Les réflexions $hklm$ sont des satellites et semblent dues aux modulations mutuelles des deux sous-réseaux. L'intensité des satellites est déterminée par les déplacements atomiques par rapport aux positions moyennes dans les deux sous- systèmes. Ces déplacements ne contribuent pas de façon équitable à cette intensité, par exemple le satellite avec des indices de Miller $3kl1$ est un satellite de premier ordre pour le premier sous- système, et de troisième ordre pour le deuxième sous-système. Ceci implique que les déplacements atomiques dans le premier sous- système contribuent plus à l'intensité du satellite. An effet, chaque satellite possède une contribution à partir des deux sous- systèmes; les réflexions $1kl0$ sont des satellites de premier ordre du deuxième sous- système et des réflexions basiques $1kl$ du premier sous- système.

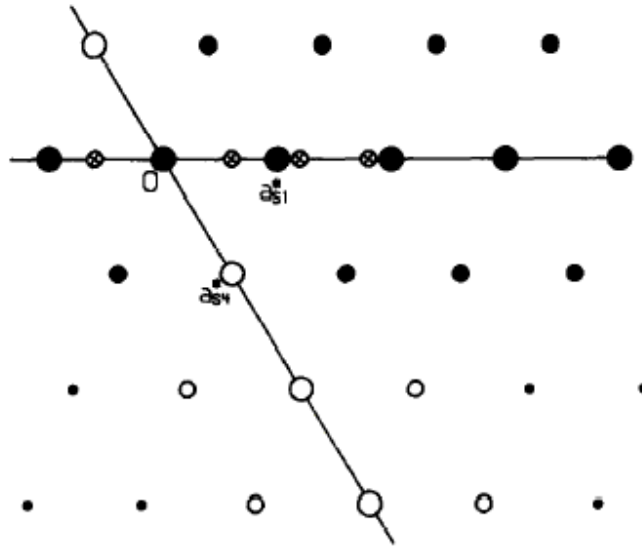


Figure AII-4 : Section de l'espace réciproque selon $(\bar{a}_{S1}^* \bar{a}_{S4}^*)$ d'un composite ayant deux sous-systèmes. Les grands cercles pleins représentent les réflexions du premier sous- système, elles définissent la section de l'espace physique du superspace. Les grands cercles vides représentent les positions dans le superspace du second sous- système, leur projection sur l'espace physique est désignée par des cercles en croix, et représentent les réflexions observées du second sous- système. Les cercles moyens sont des satellites : hklm avec m=1 (pleins) et h=1 (vides). Les cercles les plus petits désignent les satellites d'ordre supérieur.

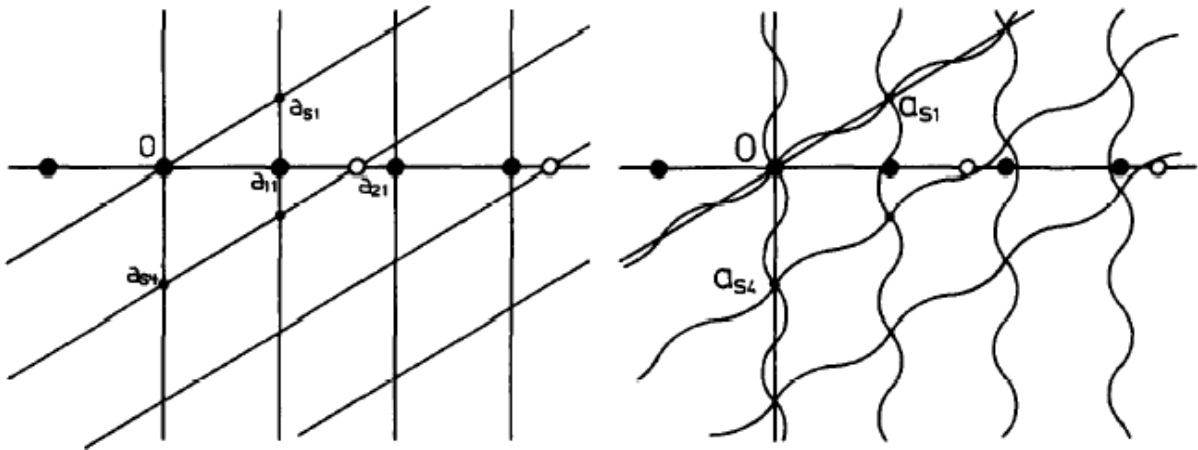


Figure AII-5 : (a) Section de l'espace réciproque selon $(\bar{a}_{S1}^* \bar{a}_{S4}^*)$ d'un composite ayant deux sous-systèmes, sans tenir compte des modulations mutuelle. Pour chaque sous- système il y a un seul atome par maille. L'intersection avec l'espace physique est indiquée par des cercles pleins (sous- système 1) et des cercles vides (sous- système 2). (b) le même cas avec des lignes onduleuses représentant la modulation displacive.

La théorie de la cristallographie (3+1)D a été largement développée par Janner et al. [8], et appliquée pour les composés chalcogénures misfits par Kato et al. [9, 10], Van Smaalen [11-14] et Yamamoto [15, 16]. Les paramètres de maille des deux sous- systèmes (blocs) $v = 1, 2$ sont déterminés par les vecteurs $\Lambda_v = \{\bar{a}_{vi}\}$ ($i=1, 2, 3$) avec les vecteurs correspondant dans l'espace réciproque $\Lambda_v^* = \{\bar{a}_{vi}^*\}$. Le nombre de vecteurs minimum dans l'espace réciproque nécessaire pour l'indexation est un jeu de quatre vecteurs $M^* = \{\bar{a}_1^*, \bar{a}_2^*, \bar{a}_3^*, \bar{a}_4^*\}$, trois d'entre eux doivent être linéairement indépendants. A partir d'un jeu de quatre vecteurs $M^* = \{\bar{a}_1^*, \bar{a}_2^*, \bar{a}_3^*, \bar{a}_4^*\}$, les matrices Z^1 et Z^2 formées avec des coefficients entiers et les vecteurs dans l'espace réciproque des sous- systèmes Λ_v^* sont [6]:

$$\bar{a}_{vi}^* = \sum_{k=1}^4 Z_{ik}^v \bar{a}_k^* \quad (i=1, 2, 3)$$

$$Z^1 = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \end{pmatrix} \quad Z^2 = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \end{pmatrix}$$

Le vecteur de modulation $\bar{q}_v$ pour chaque sous- système peut être décrit par $\{\bar{a}_1^*, \bar{a}_2^*, \bar{a}_3^*, \bar{a}_4^*\}$, en utilisant des matrices (1x4) V^1 et V^2 : $\bar{q}_v = \sum_{k=1}^4 V_k^v \bar{a}_k^*$. Comme $\bar{q}_1 = \bar{a}_4^*$ et $\bar{q}_2 = \bar{a}_1^*$, alors $V^1 = (0001)$ et $V^2 = (1000)$. Van Smaalen [11] a introduit des matrices carrées (4x4) W^1 et W^2 , qui définissent la transformation du jeu de vecteurs $M^* = \{\bar{a}_i^*, (i=1, 2, 3)\}$, vers le jeu Λ_v^* , utilisant le vecteur de modulation $\bar{q}_v$. Les matrices W^1 et W^2 sont obtenues à partir de Z^1 et Z^2 en ajoutant une rangée additionnelle, correspondante aux matrices V^1 et V^2 .

$$\bar{a}_{vi}^* = \sum_{k=1}^4 W_{ik}^v \bar{a}_k^* \quad (i=1, 2, 3, 4)$$

$$W^1 = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad W^2 = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

Alors $\bar{a}_4^*$ peut être représenté comme combinaison linéaire des trois premiers vecteurs, tout en définissant une matrice σ [8]: $\bar{a}_4^* = \sum_{i=1}^3 \sigma_i \bar{a}_i^*$. Ainsi $\bar{a}_4^*$ est un $\bar{q}$ vecteur du premier sous- système ($\bar{q}_1$), alors la matrice $\sigma (= \sigma^1)$ définit les modulations du premier sous- système $v = 1$,

causée par le second sous- système $v=2$. De même avec les modulations du second sous- système $\bar{q}_2=\bar{a}_1^*$, ce vecteur peut être définie par $\bar{a}_2^*$, $\bar{a}_3^*$, $\bar{a}_4^*$ (ces vecteurs définissent la matrice σ^2).

Chaque atome appartenant à l'un des deux sous- système, voit ses coordonnées repérées par la base de la maille du sous- système Λ_v :

$$X_{vi}(\mu) = n_{vi} + x_{vi}^0(\mu) + u_{vi}^0(x_{vs4}^0)$$

$i = 1, 2, 3$; n étant la somme de tous les entiers μ correspond à un atome dans la maille Λ_v , avec une coordonnée moyenne $x_{vi}^0(\mu)$; $u_{vi}^0(x_{vs4}^0)$ est la fonction de modulation atomique (FMA), décrivant les modulations displacives à partir d'une position moyenne de cet atome. Une telle description considère chaque sous- système indépendamment. Ainsi, et dans le but de relier les descriptions des deux blocs, et de calculer les distances entre les atomes appartenant à des blocs différents, il est nécessaire de donner les coordonnées des atomes à travers une même origine et une base commune :

$$X_{vi}(\mu) = \bar{x}_{vi}(\mu) + u_{vi}^v(\bar{x}_{vs4})$$

La modulation est donnée par les coefficients A_{nj}^j et B_{nj}^j dans la transformée de Fourier :

$$u_{vi}^j(\bar{x}_{vs4}) = \sum_n A_{nj}^j \sin(2\pi n \bar{x}_{vs4}) + B_{nj}^j \cos(2\pi n \bar{x}_{vs4})$$

Où j est le nombre d'atomes, n détermine les différents harmoniques dans la fonction de modulation. Les coefficients, A_{nj}^j et B_{nj}^j sont des paramètres dans l'affinement par DRX du monocristal. Le terme « superespace » à 4 dimensions indique finalement une perturbation périodique (généralement faible) par rapport à une structure de base. Les modulations peuvent donc être :

- de position : la position de l'atome dans la structure modulée est définie par sa position. moyenne à laquelle est ajoutée une perturbation (voir Figure AII-6).
- d'occupation : un site atomique est occupé de façon modulée.
- d'agitation thermique : en effet, si l'environnement d'un atome est modulé, il est logique que l'agitation de cet atome soit affectée).

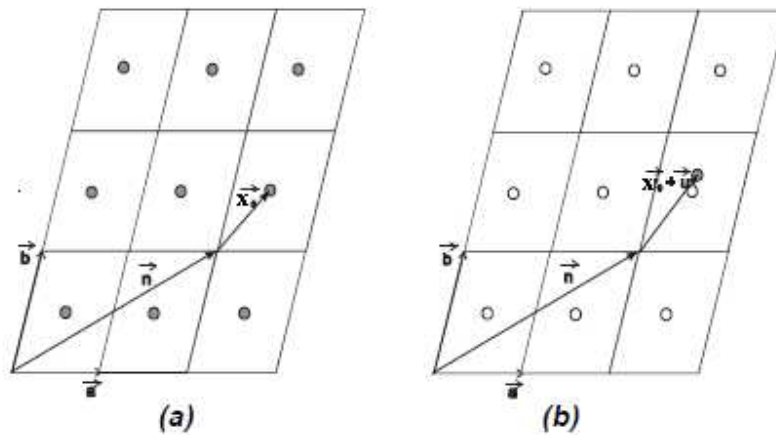


Figure AII-6 : Représentation schématique d'une structure (a) non modulée, (b) modulée.

de Wolff et al. (International Tables for Crystallography, Vol C, 9.8.) [6, 17], ont reporté l'ensemble des groupes de superspace possibles dans le cas d'une modulation unidimensionnelle avec $(3+1)$ vecteurs. En cristallographie en 3 dimensions, par définition, à partir des opérations de symétrie de chaque groupe ponctuel (opérations appelées couramment rotation) il est possible de trouver des opérations de symétrie avec translation. On engendre ainsi des groupes d'opérations qui ne laissent pas toujours invariant un point du cristal. On les appelle groupes spatiaux. Par analogie, un groupe de superspace va être défini par la partie rotation d'un groupe tridimensionnel à laquelle on ajoute une partie rotation appelée ϵ dans la quatrième direction. Par définition ϵ est toujours égale à -1 ou $+1$. Parallèlement, on ajoute à la partie translation tridimensionnelle une partie translation appelée τ suivant la quatrième direction. A partir de là, un groupe de superspace est défini par la classe de bravais de son groupe ponctuel et les composantes des translations correspondantes. Pour définir un groupe de superspace il faut donner :

- Le symbole donné dans les tables internationales pour le groupe d'espace généré par les éléments d'un groupe d'espace tridimensionnel (composantes externes) correspondant.
- Les composantes du vecteur de modulation $\vec{q}^*$.
- La partie translation dans la quatrième dimension donnée par la valeur de τ :

$$\tau = 0, 1/2, 1/3, 1/4, 1/6,$$

une lettre caractérise τ : symbole 0 s t q h

$$\text{Exemple : } \overbrace{\text{R3m}(00\gamma_2)}^{1 \quad 2 \quad 3} : 0s$$

1) Les composantes externes forment le groupe tridimensionnel R3m (les mots « externe ou physique » sont relatifs à la partie tridimensionnelle alors que pour la quatrième dimension, on emploie généralement le mot « interne »). Le groupe ponctuel en quatre dimensions est (3m,11), les éléments de rotation 3 et le miroir m sont associés à $\varepsilon = 1$.

2) le vecteur de modulation est $\vec{q}^* = \gamma_2 \vec{c}^*$ (avec $\gamma_2 = 0.661$).

3) L'élément (3,1) du groupe ponctuel en quatre dimensions est associé à une translation primitive qui est indiquée par 0. Alors que pour l'élément (m, 1) est associée la translation 0 0 0 1/2 indiquée par la lettre s ($\tau = s = 1/2$).

AII-3 Exemples de composés misfits :

AII-3-1 Le composé misfit (SbS_{1-x}Se_x)_{1.16}(Nb_{1.036}S₂)₂ :

Dans le cas du composé (SbS_{1-x}Se_x)_{1.16}(Nb_{1.036}S₂)₂, l'analyse des conditions d'extinctions dans le superspace (3+1)D à permis de sélectionner le groupe de superspace ($G_s = G_s^1$) Cm (0 β 0)0 pour le bloc NbS₂, et le groupe de superspace $G_s^2 = X_m$ (0 β 0)0 pour le bloc SbS_{1-x}Se_x. X correspond à une maille pseudo-centrée C, avec un vecteur de translation (0,0,0,0 ; 1/2,0,0,1/2).

Cette écriture n'est pas conventionnelle selon de Wolff et al. (Table Internationale de Cristallographie, Vol C, 9.8.) [17, 18], mais peut être facilement utilisée par les programmes comme JANA2000 [19]. Le groupe de superspace Cm (0 β 0)0 est équivalent à Cm (0 0 γ) N° 83 dans la Table Internationale de Cristallographie, Vol C, 9.8.

Les deux matrices sont :

$$W^1 = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad W^2 = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

Pour le sous- système Q : $\bar{a}_2 = 5.7672 (19) \text{ \AA}$, $\bar{a}_4 = 2.8755 (13) \text{ \AA}$ et $\bar{a}_3 = 17.618(6) \text{ \AA}$, alors $\bar{a}_2^* = 1/5.7672 = 0.1734 \text{ \AA}^{-1}$, $\bar{a}_4^* = 1/2.8755 = 0.3477 \text{ \AA}^{-1}$, $\bar{a}_3^* = 1/17.618 = 0.0567 \text{ \AA}^{-1}$ et $\bar{q}_2 = 0.859 \bar{a}_4^* = 0.859 \times 0.3477 = 0.299 \text{ \AA}^{-1} = \bar{a}_1^*$. En effet $\bar{a}_1/\bar{a}_4 = 2.8755/3.3442 = 0.859$.

$$\begin{pmatrix} a_2^* \\ b_2^* \\ c_2^* \\ q_2^* \end{pmatrix} = W^2 \times \begin{pmatrix} a_1^* \\ b_1^* \\ c_1^* \\ q_1^* \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \end{pmatrix} \times \begin{pmatrix} 0.1734 \\ 0.3477 \\ 0.0567 \\ 0.3477 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0.1734 \\ 0.2990 \\ 0.0567 \\ 0.2990 \end{pmatrix}$$

Donne les paramètres de maille et q_2 pour le sous- système H : $\bar{b}_1 = 1/\bar{b}_1^* = 3.3442 \text{ \AA}$, $\bar{a}_1 = \bar{a}_2$, $\bar{c}_1 = \bar{c}_2$ et $\bar{q}_1 = 1.163 \bar{a}_1^* = 1.163 \times 0.299 = 0.3477 \text{ \AA}^{-1} = \bar{a}_4^*$. Dans le but de noter l'incommensurabilité de l'axe b, β est utilisée. Les matrices σ^1 et σ^2 définissent la composée du vecteur de modulation pour chaque bloc du cristal composite. Dans notre cas σ^1 et σ^2 possèdent une forme simple $\sigma^1 = [0, \beta, 0]$ et $\sigma^2 = [0, \beta^{-1}, 0]$.

AII-3-2 Le composé misfit (SnS)_{1.17}NbS₂ :

Dans le cas du composé (SnS)_{1.17}NbS₂, [12, 20, 21], l'analyse des conditions d'extinctions dans le superspace (3+1)D à permis de déterminer le supergroupe ($G_s = G_s^1$) Cm2m($\alpha_0, 0, 0$) $\bar{1}\bar{1}s$ pour le bloc NbS₂ (le groupe d'espace en 3D est Cm2m), et le supergroupe $G_s^2 = \text{Cm}2a(\alpha_0^{-1}, 0, 0) \bar{1}\bar{1}1$ pour le bloc SnS (le groupe d'espace en 3D est Cm2a). Dans la littérature on peut trouver une ancienne expression P : Cm2a($\alpha_0^{-1}, 0, 0$) $\bar{1}11$. La lettre capitale P pour les mailles modulées, est différente de celle utilisée dans les réseaux de Bravais à 3D. Le **Tableau AII-1** indique les vecteurs de translation des mailles rationnelles pour les structures modulées. Le P est généralement omis et $\alpha_0 = a_{\text{NbS}_2}/a_{\text{SnS}}$. $\bar{1}\bar{1}1$ représente la symétrie des éléments m_x , 2_y et m_z dans la quatrième dimension, de même pour $\bar{1}\bar{1}s$ qui représente la symétrie des éléments m_x , 2_y et a_z . Le **Tableau AII-2** rassemble quelques exemples de groupes de superspace (3+1)D de quelques composés misfits.

P	(0, 0, 0)	R	(1/3, 1/3, 0)		
A	(1/2, 0, 0)	B	(0, 1/2, 0)	C	(0, 0, 1/2)
L	(1, 0, 0)	M	(0, 1, 0)	N	(0, 0, 1)
U	(0, 1/2, 1/2)	V	(1/2, 0, 1/2)	W	(1/2, 1/2, 0)

Tableau AII-1 : Vecteurs de translation des mailles rationnelles pour les structures modulées, et les préfixes correspondant utilisés dans les symboles des superespaces.

Composés sulfide	Centering	MS ₂ (M = Nb, Ta)	AS (A = Sn, La, Pb)
(SnS) _{1.17} NbS ₂	CC	Cm2m(α_0 , 0, 0) $\bar{1}\bar{1}s$	Cm2a(α_0^{-1} , 0, 0) $\bar{1}\bar{1}1$
(LaS) _{1.14} NbS ₂	CF	Fm2m(α_0 , 0, 0) $\bar{1}\bar{1}s$	Cm2a(α_0^{-1} , 0, 0) $\bar{1}\bar{1}1$
(PbS) _{1.13} TaS ₂	FF	Fm2m(α_0 , 0, 0) $\bar{1}\bar{1}s$	Fm2m(α_0^{-1} , 0, 0) $\bar{1}\bar{1}1$

Tableau AII-2 : Exemples de groupes de superspace (3+1)D de quelques composés misfits sulphides selon van smaelen [10].

Références :

- [1] P.M. de Wolff, Acta Cryst. A30 (1974) 777.
- [2] P.M. de Wolff, T. Janssen, A. Janner et A. Vos-Looijenga, International Tables for Crystallography, Vol C, ed. A. J. C. Wilson, (1992).
- [3] D.P. Matheis, et R.L. Snyder, Powder Diffraction. 9 (1994) 28.
- [4] P.M. de Wolff, Acta Cryst. A33 (1977) 493.
- [5] T. Janssen, Physica. 42 (1969) 71.
- [6] P.M. de Wolff, T. Janssen et A. Janner, Acta Cryst. A37 (1981) 625.
- [7] I. Orlov et G. Chapuis, (2005a), Superspace groups, Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne, Switzerland <http://superspace.epfl.ch/groups>.
- [8] A. Janner et T. Janssen, Acta Cryst. A36 (1980) 408.
- [9] K. Kato et M. Onoda, Acta Cryst. A47 (1991) 55.
- [10] K. Kato et M. Onoda, Acta Cryst. A47 (1991) 448.
- [11] S. Van Smaalen, Materials Science Forum, 100&101, in: A. Meerschaut (Ed.), Incommensurate Sandwiched Layered Compounds, Trans. Tech. Publications, (1992) 173.
- [12] S. Van Smaalen, J. Phys Condensed Matter. 1 (1989) 2791.
- [13] S. Van Smaalen, Phys. Rev. B43 (1991) 1330.
- [14] S. Van Smaalen, J. Phys. Condensed Matter. 3 (1991) 1247.
- [15] A. Yamamoto, Acta Cryst. A49 (1993) 831.
- [16] A. Yamamoto, Acta Cryst. A48 (1992) 476.
- [17] T. Janssen, A. Janner, A. Looijenga-Vos et P.M. de Wolf, International Tables for Crystallography, Volume C, by Kluwer Academic Publishers, Dordrecht / Boston / London, for International Union of Crystallography, Hardbound, Third edition January 2004, 1032.
- [18] I. Orlov et G. Chapuis, (2004-2007), Superspace Finder - Web database of 3D derivatives for (3+1)D space groups in analytical form, Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne, Switzerland <http://superspace.epfl.ch/finder>.
- [19] V. Prticek and M. Dusek (2000), Jana2000. Structure Determination Software programs. Institute of physics, Praha, Czech Republic.
- [20] A. Meetsma, G.A. Wiegers, R.J. Haange et J.L. de Boer, Acta Cryst. A45 (1989) 285.
- [21] G.A. Wiegers, A. Meetsma, R.J. Haange et J.L. de Boer, Mat. Res. Bull. 23 (1988) 1551.