

# ***CHAPITRE I***

## ***TECHNIQUES EXPERIMENTALES***

### **I-1. INTRODUCTION**

Les données brutes obtenues dans une expérience de diffraction des rayons X par une poudre consistent en une liste d'intensités collectées à intervalles angulaires réguliers dans un domaine angulaire donné, qui permet par la suite l'affinement de structure par la méthode de Rietveld. Cette méthode nous donne les paramètres et le groupe d'espace de la maille ainsi que les positions des atomes dans la structure [1].

Nous présentons brièvement dans ce chapitre la technique d'analyse par diffractions des rayons X, l'analyse thermique et l'affinement par la méthode de Rietveld.

### **I-2. ANALYSE RADIOCRISTALLOGRAPHIQUE**

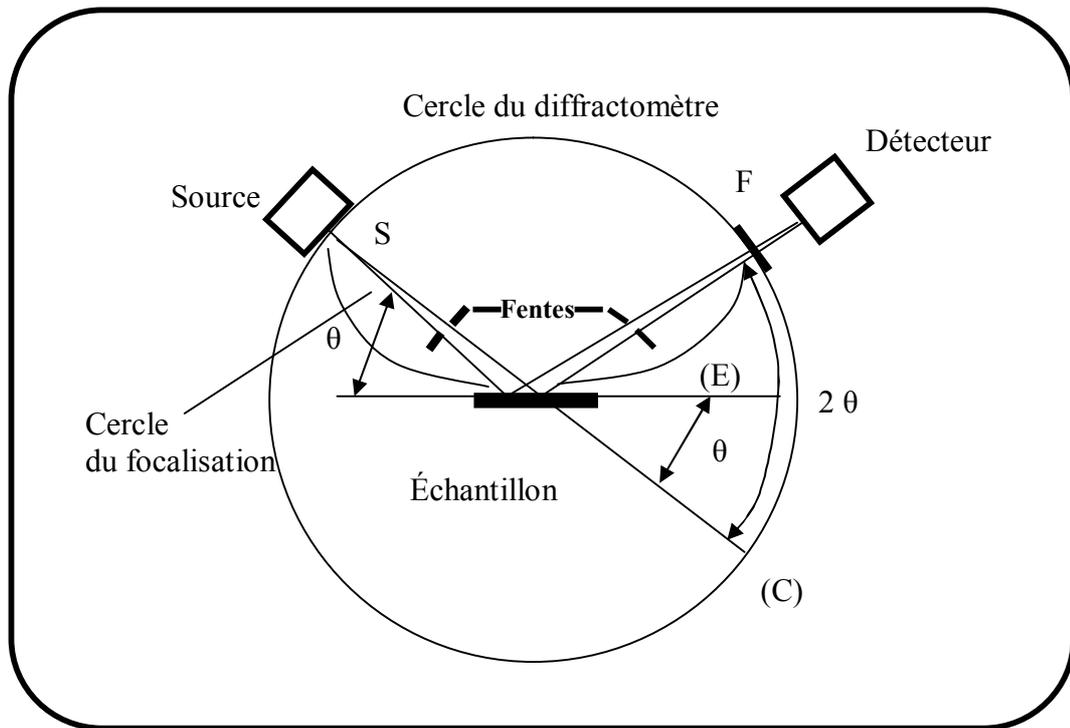
#### **I-2.1. Diffraction des Rayons X par la poudre**

Le terme poudre signifie simplement que le faisceau incident tombe sur un ensemble de cristallites, orientées aléatoirement, suffisamment nombreuses pour que toutes les orientations soient réalisées. L'échantillon doit présenter un plan de référence (E). La figure 1 montre le montage le plus courant, qui est un montage en réflexion dit de Bragg-Brentano le rayonnement incident est monochromatique la source (S) est linéaire et perpendiculaire au plans d'incidence. Elle est placée sur le cercle (C) du diffractomètre. L'échantillon (E) est tel que son plan de référence passe par l'axe du diffractomètre (C) et tourne autour de cet axe avec une vitesse ( $w$ ) réglable.

La fenêtre (F) du compteur se déplace également sur le cercle (C) à une vitesse angulaire double  $2w$ , pour un angle d'incidence nul; S, F et C sont alignés. On réalise un balayage ( $\theta, 2\theta$ ).

Lorsque l'angle d'incidence  $\theta$  correspond à un angle de Bragg pour la longueur d'onde fixée, on enregistre un pic de diffraction dont on mesure l'intensité. La méthode de poudre fournit une liste des couples  $(\theta, I)$  et la longueur d'onde étant connue, on peut donc convertir directement l'angle  $\theta$  en distance interreticulaire [2] :

$$d = \lambda / 2 \sin\theta$$



**Figure 1:**  
Principe du diffractomètre à poudre dans la géométrie de Bragg Brentano.

Aujourd'hui La méthode de diffraction sur poudre est utilisée quotidiennement pour étudier les matériaux pulvérulents [3] :

- Déterminer la composition chimique de la poudre en comparant le spectre obtenu avec ceux contenus dans une base de données.
- Etudier les paramètres cristallins  $a, b, c, \alpha, \beta, \gamma$ .
- Les positions atomiques et le groupe d'espace.
- Evolution en température des paramètres de l'échantillon.
- Déceler la présence d'impuretés.

Les diagrammes de diffraction des rayons X de nos échantillons ont été enregistrés sur le diffractomètre **D500-SIEMENS** avec un rayonnement ( $\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$ ). Les profils de raies ont été mesurés à l'aide d'un système automatique de comptage point par point avec un pas de  $0.02^\circ$ . Tout au long de l'expérience, la température ambiante a été maintenue constante. Le générateur est équipé d'un tube à anticathode de cuivre fonctionnant sous une tension de 45KV et un courant de 40 mA. Les diagrammes de diffraction sont enregistrés dans le domaine angulaire  $10^\circ < 2\theta < 80^\circ$  qui semble être suffisant pour l'identification des différentes phases.

## I-2.2. Identification des phases

Il résulte de chaque phase cristalline des spectres de diffraction des rayons X caractéristiques de la structure de sa maille, distances interréticulaires  $d_{hkl}$  et intensités réfléchies  $I_{hkl}$  [4].

La méthode de poudre permet également l'identification de substances. La banque de données **ICDD** (*International Centre for Diffraction Data*) réunit tous les diffractogrammes publiés dans la littérature scientifique et fournit les moyens bibliographique et informatique de les comparés avec celui d'une substance inconnue.

La méthode des poudres fournit une liste de valeurs ( $d_{hkl}$ ,  $I_{hkl}$ ). Cette liste est caractéristique d'une espèce cristalline : Celle des  $d_h$  est spécifique du réseau, celle de  $I_{hkl}$  est spécifique de la structure. Donc, on peut l'utiliser pour identification de phase si on dispose d'un fichier de diagramme de toutes les espèces cristallines connues. Un tel fichier a été constitué par **L'A.S.T.M.** (*American society for testing materials*).

Pour la recherche manuelle d'une espèce, on peut utiliser la méthode des trois raies, l'expérience ayant montré que dans la plupart des cas les trois couples ( $d_1$ ,  $I_1$ ), ( $d_2$ ,  $I_2$ ), ( $d_3$ ,  $I_3$ ) qui correspond aux trois raies les plus intenses suffisaient pour identifier la substance inconnue [5].

Les diffractomètres actuels sont souvent associés à un micro-ordinateur ayant un fichier de plusieurs dizaines milliers d'espèce en mémoire sur disque dur comme **JCPDS** (*Joint committee for powder diffraction standards*). Un diagramme de référence quelconque du fichier peut ainsi être superposé sur le diagramme expérimental. Un logiciel adapté permet l'identification à l'aide de programmes de comparaison des pics expérimentaux avec les distances interréticulaires ( $d_{hkl}$ ) caractéristiques des espèces en mémoire. Avec les

diffractomètres modernes, le fichier JCPDS est accessible à partir d'un CD-ROM dans le quel est aussi stocké le diagramme expérimental. Il recherche dans le fichier le meilleur accord avec le diagramme expérimental et affiche les phases les plus probables [6-7-8].

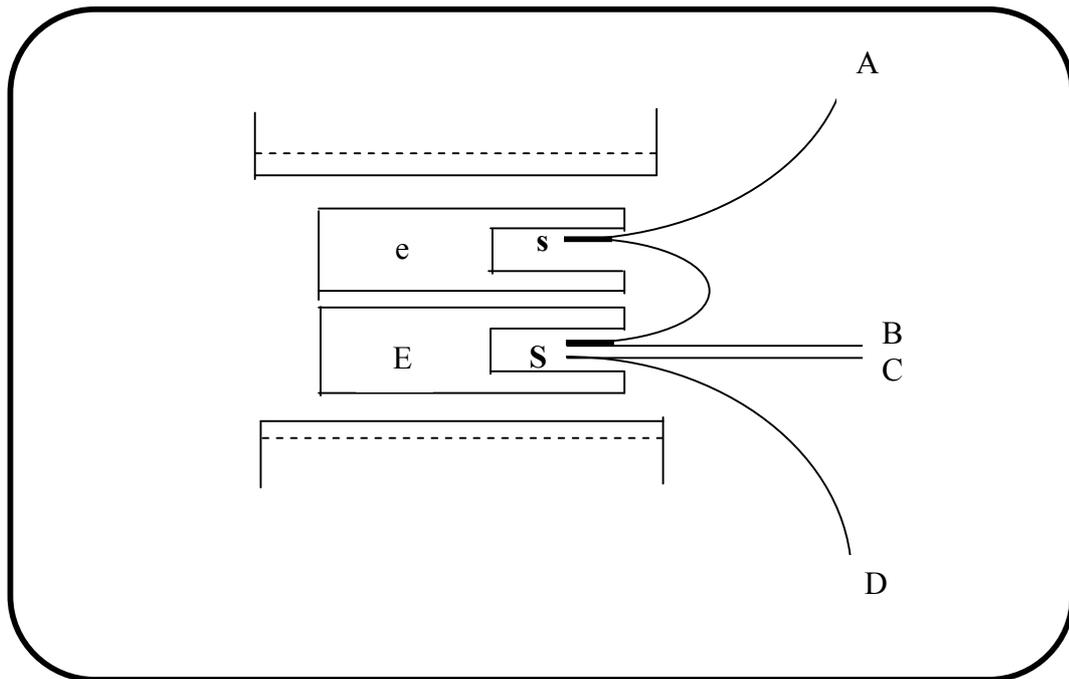
## I-3. ANALYSES THERMIQUES

### I-3.1. Analyse thermique différentiel (ATD)

On suit à température croissante ou décroissante, l'évolution de la différence de deux températures, celle de l'échantillon à étudier et celle d'un étalon qui ne présente pas d'anomalie dans le domaine de température considéré.

L'échantillon à étudier (e) et l'étalon (E) sont placés parallèlement dans la zone isotherme, c'est à dire sans gradient thermique, d'un four électrique (figure 2). Un trou ménagé dans l'échantillon reçoit la soudure (s) d'un couple thermoélectrique différentiel, l'autre soudure (S) du couple est placée dans l'étalon. Enfin la soudure d'un couple thermoélectrique destiné à indiquer la température de l'essai est placée également dans l'étalon (E).

Le couple différentiel est formé par deux couples simples en opposition. La liaison entre (S) et (s) est constituée, par exemple, par un fil de platine et les deux autres branches du couple par un fil de platine rhodié. Si l'échantillon et l'étalon sont à la même température, aucune force électromotrice n'apparaît aux bornes du couple. Par contre, lorsqu'un effet thermique se manifeste dans l'échantillon, sa température est différente de celle de l'étalon et une force électromotrice peut être mesurée aux bornes A-B du couple. Les extrémités A et B du couple différentiel et C et D du couple simple sont reliés aux bornes d'un enregistreur qui trace directement après amplification des tensions, la courbe donnant la différence de température entre les échantillons en fonction de la température[9].



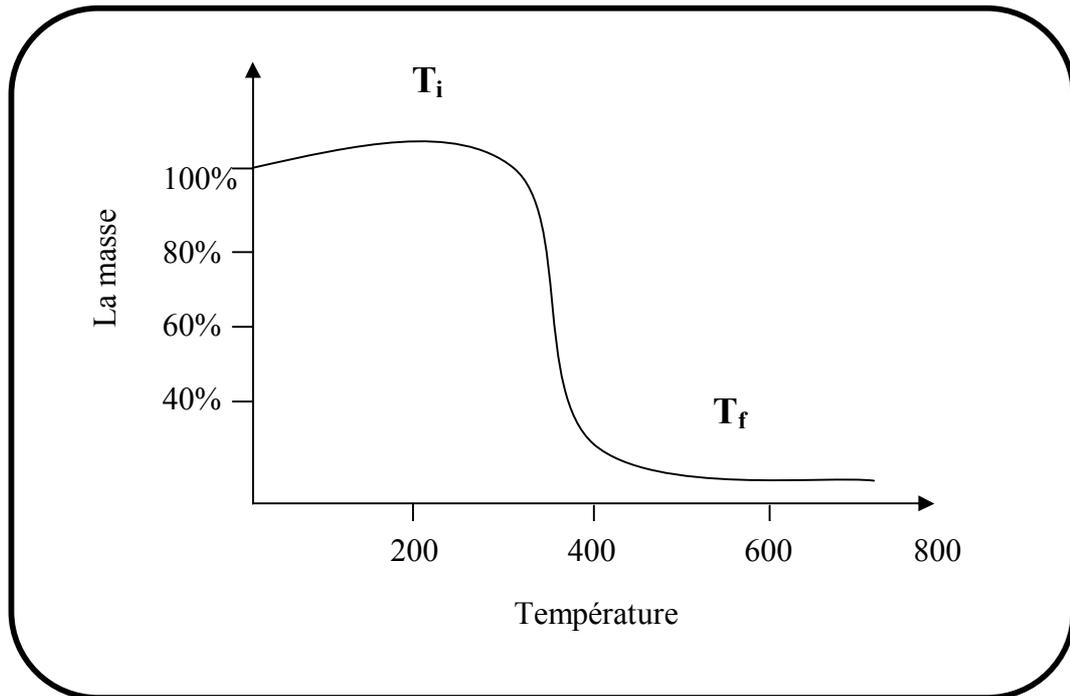
**Figure 2:**  
Schémas d'un dispositif d'analyse thermique différentielle.

### I-3.2. Analyse thermogravimétrique (ATG)

Consiste à mesurer la variation de poids d'un échantillon soumis à un traitement thermique. Les mesures s'effectuent à l'aide d'une thermobalance qui comporte trois parties fondamentales, la balance qui assure la pesée en contenu de l'échantillon, un four avec sa régulation de la température et le dispositif automatique d'enregistrement.

Cette analyse permet d'étudier les phénomènes chimique, physique ou physico-chimique, qui se traduisent sous l'effet de la température et sous atmosphère contrôlée par une variation des poids. Dans le cas d'une réaction de décomposition d'un solide, la masse initiale sera diminuée progressivement à partir d'une température  $T_i$ , désignant le début de la réaction, jusqu'à une masse constante à  $T_f$  désignant la fin de la réaction (figure 3) [10].

Nos analyses thermogravimétries et thermodifférentielle ont été réalisées au laboratoire de cristalochimie de Rennes à l'aide d'une thermo balance **RIGAKU-THERMOFLUX**.



**Figure 3:**  
**L'allure simple d'une courbe thermogravimétrie.**

### **I-3.3. Analyse calorimétrique différentiel (DSC)**

La méthode calorimétrique différentielle mesure la différence de flux (puissance) thermique entre un échantillon et une référence. Cette mesure quantitative permet par l'intégration du pic endothermique ou exothermique d'obtenir l'enthalpie associée à la transformation ou la réaction [11].

Les analyses calorimétriques ont été réalisées entre 100-500°C, la vitesse de chauffage est de 5°C/min et 10°C/min. Les mesures ont été effectuées à l'aide d'un **DSC Dupont 1090**.

## I-4. LA CRISTALLOGRAPHIE MODERNE DES POUDRES

### I-4.1. Origine des diagrammes de diffraction par la poudre

#### I-4.1.1. La position des pics

Dans le cas d'un diffractomètre opérant en rayonnement monochromatique, la distance interreticulaire  $d_h$  correspondant au pic de diffraction  $h = (hkl)$  s'obtient à partir de la position angulaire  $\theta_h$  de cette raie en appliquant la loi de Bragg :

$$\lambda = 2 d_h \sin\theta_h$$

Cette relation simple est la plus utilisée en diffraction par les poudres puisqu'elle est à la base de la détermination et de l'affinement des paramètres de maille [1].

#### I-4.1.2. La fonction de profil

Les paramètres de forme de raie décrivent la fonction du profil de diffraction, c'est à dire la distribution d'intensité autour de la position de Bragg  $2\theta_h$ . Se définit à partir des paramètres suivants:

1- L'intensité: Elle est représentée soit par l'intensité maximale  $I_{\max}$  du profil de raie, soit par l'intensité intégrale  $I$ , au dessus du fond contenu, définie par la relation :

$$I = \int I(2\theta) d(2\theta)$$

2- La position: Elle est généralement définie par l'angle  $2\theta_0$  où l'intensité est maximale, puisque le profil de raie correspond à une distribution d'intensité.

3- La dispersion: L'élargissement des profils de raie est mesuré à l'aide de plusieurs paramètres :

- La largeur à mi hauteur notée **FWHM** (*full-width at half-maximum*), qui est la différence  $\Delta(2\theta) = 2\theta_2 - 2\theta_1$ , où  $2\theta_1$  et  $2\theta_2$  sont les angles pour lesquels l'intensité diffractée vaut la moitié de  $I_{\max}$  (figure 4).
- La largeur intégrale qui est le rapport de l'aire de la raie à l'intensité  $I_{\max}$  :

$$\beta = I / I_{\max} = \int I(2\theta)d(2\theta) / I_{\max}$$

Elle correspond on fait à la largeur du rectangle la même hauteur que le profil de la raie de diffraction (figure 4).

- La variance  $w$  [12-13], qui est la moyenne quadratique de l'écart de la position de profil par rapport au centre de gravité.
- Les coefficients  $A_n B_n$  d'une série de Fourier représentant le profil de raie de diffraction.

4- La forme: Cette grandeur est spécifique de la fonction utilisée lors de la modélisation du profil de raie. D'une manière générale le facteur de forme de la distribution est défini par :

$$\varphi = \text{Fwhm} / \beta$$

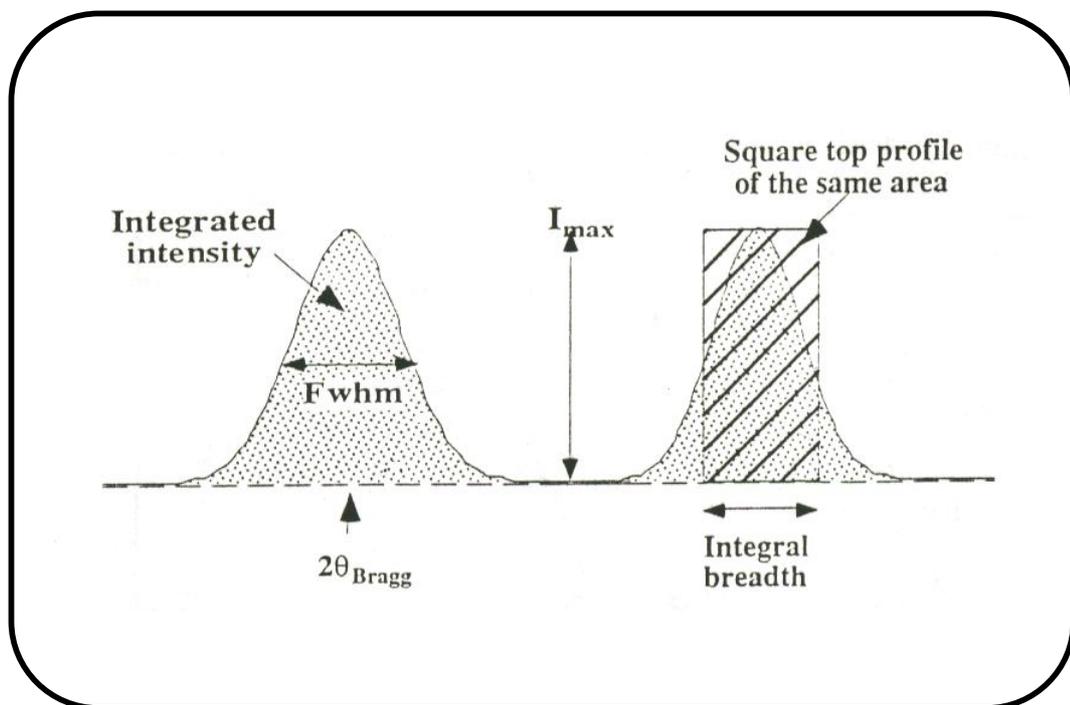


Figure 4:  
Caractéristique d'un pic de diffraction de poudre: position, largeur et intensité [1].

### I-4.2. Méthode de fitting

Le fitting est une technique de traitement des diagrammes de poudre permettant d'ajuster des modèles calculés aux données observées. Ces modèles mathématiques sont générés au moyen d'une simulation du profil des raies de diffraction. Deux types de méthodes peuvent être différenciés:

- L'affinement des composantes de Bragg d'un ensemble de raie de diffraction ou d'un diagramme entier. Cette méthode ne fait pas appel à un modèle structural, elle est appelée méthode de décomposition.
- L'affinement des coordonnées atomiques d'une structure cristalline à partir d'un modèle structural initial. Cette procédure est appelée méthode de Rietveld [14-15]. Dans cette approche l'hypothèse d'un modèle structural de départ est nécessaire.

#### I-4.2.1. Modélisation d'une raie de diffraction

Les diagrammes de diffraction ont en commun l'allure générale en "cloche" du profil des raies. Les fonctions de Gauss (ou Gaussienne) et de Cauchy-lorentz (ou lorentzienne) ont été initialement utilisées pour décrire analytiquement un tel profil de raie de diffraction. Ces fonctions étant rigides, d'autres fonctions plus adaptées et plus souples sont aujourd'hui utilisées. Ce sont des combinaisons de deux formes limite Gaussienne et Lorentzienne. Les fonctions les plus utilisées, notées  $G(x)$ .

$$G(x) = \exp\left(\frac{-\pi x^2}{\beta_G^2}\right) \longrightarrow \text{Expression de fonction Gauss}$$

$$G(x) = \frac{1}{1 + \left(\frac{\pi x}{\beta_L}\right)^2} \longrightarrow \text{Expression de fonction Cauchy lorentz}$$

La fonction de Pearson VII introduite par *Hall et al* [16] est une fonction flexible dérivée d'une lorentzienne. Le paramètre ajustable  $m$  est le facteur de forme. La fonction de Pearson VII devient une lorentzienne quand  $m$  est égale à 1 et une gaussienne quand  $m$  tend vers l'infini  $m > 5$ .

$$G(x) = \frac{1}{\left[1 + \left(\frac{2^{1/m} - 1}{\omega^2}\right)x^2\right]^m} \longrightarrow \text{Expression de fonction Pearson VII}$$

La fonction de voigt proposée par *longford* [17] est une convolution de deux distributions limites: une lorentzienne de largeur intégrale  $\beta_L$  et une Gaussienne de largeur intégrale  $\beta_G$ .

$$G(x)[L * G] = G(x) \int L(y)G(x - y)dy \longrightarrow \text{Expression de fonction voigt}$$

Elle est caractérisée par le facteur de forme  $\phi_V = (\text{FWHM}_V / \beta_V)$  qui donne la fraction des deux composantes de la fonction de voigt comme suit:

Lorentzienne	$\phi_V = 2/\pi$	= 0.6366
Gaussienne	$\phi_V = 2(\ln 2/\pi)^{1/2}$	= 0.9394

La fonction de pseudo-voigt a été introduite par *wertheim et al* [18], elle correspond à une sommation des composantes lorentzienne et Gaussienne, avec facteur de mélange  $\eta$ . Ce paramètre de forme est compris entre les valeurs limites 0 et 1, qui correspondent respectivement à des fonctions purement Gaussienne et purement Lorentzienne.

$$G(x) = [\eta L(x) + (1 - \eta)G(x)] \longrightarrow \text{Expression de Pseudo-Voigt}$$

Les profils des raies pour lesquels le paramètre  $\phi$  est inférieur à  $\phi_L (= 2/\pi)$  sont théoriquement possible, ils sont appelés super- lorentzienne [18]. Les paramètres de forme  $\eta$  et  $m$  peuvent alors être supérieurs à 1 ou inférieurs à 1. Le caractère super-lorentzienne s'explique par la dispersion de la distribution des tailles des cristallites dues à la présence importante de cristallites de faible dimension dans l'échantillon [19].

#### I-4.2.2. Modélisation d'un diagramme de diffraction

L'intensité calculée à un angle  $2\theta_i$  du diagramme, tenant compte des contributions de chaque réflexion intervenant en ce point, s'exprime comme suit :

$$y(2\theta_i) = b(2\theta_i) + \sum h_k(2\theta_i)$$

Où  $b(2\theta_i)$  représente la contribution du fond continu

$h_k(2\theta_i)$  l'intensité de la  $k^{i\text{eme}}$  réflexion individuelle de Bragg à l'angle  $2\theta_i$ .

Chaque composante élémentaire peut s'exprimer par le produit de l'intensité intégrée

$I_k = [\int h(x)dx]$  et de l'une des fonctions normalisées  $G(x)$  décrites dans le paragraphe précédent. Elle s'exprime de la manière suivante:

$$h_k(2\theta_i) = I_k G(2\theta_i - 2\theta_k)$$

La quantité qui est minimisée au cours de l'ajustement des paramètres de la fonction analytique au profil observé est le résidu  $\mathfrak{R}^2$ , obéissant à la loi de variation des moindres carrés:

$$\mathfrak{R}^2 = \sum \omega_i [y(2\theta_i)_{\text{obs}} - y(2\theta_i)_{\text{cal}}]^2$$

Où  $y(2\theta_i)_{\text{obs}}$  et  $y(2\theta_i)_{\text{cal}}$  sont respectivement l'intensité observée et calculée à l'angle  $2\theta_i$

$$y(2\theta_i)_{\text{cal}} = b(2\theta_i) + \sum_k I_k P_k G(2\theta_i - 2\theta_k)$$

$P_k$  fonction décrivant éventuellement l'orientation préférentielle des cristallites.

$\omega_i$  est le facteur de pondération attribué à la  $i^{\text{ème}}$  mesure d'intensité.

#### a- Les méthodes de décomposition

Les applications modernes de la diffraction par les poudres intéressant les caractéristiques de la haute résolution instrumentale, la précision de l'indexation d'un diagramme de poudre, la résolution structurale par les méthodes classiques et l'affinement d'une structure, l'interprétation microstructurale de la forme des raies, ne peuvent se réaliser qu'au moyen d'un traitement numérique de l'information sur ordinateur. Les méthodes de décomposition ont pour objet de restituer, sans faire appel à un modèle structural, les paramètres de profil des composantes de Bragg, à savoir: la position angulaire  $2\theta_i$ , les largeurs FWHM et  $\beta$ , l'intensité maximale et la forme du profil. Ces grandeurs sont restituées après utilisation du programme **PROFILE**, élaboré par la société **SOCABIM** et distribué antérieurement par *Siemens* (actuellement *Bruker*) [20].

#### b- La méthode de Rietveld

Cette méthode repose sur la comparaison entre les intensités et le profil du diffractogramme observé et ceux d'un diffractogramme calculé sur la base d'une hypothèse structurale. En chaque point du diagramme, l'intensité observée est considérée comme la somme des intensités de toutes les raies individuelles. Cela est particulièrement utile lorsque

plusieurs réflexions se superposent. L'intensité de la  $k^{\text{ième}}$  réflexion de Bragg est donnée par l'expression:

$$I_k = S M_k L_k |F_k|^2$$

Avec  $S$  facteur d'échelle.

$M_k$  la multiplicité de la réflexion.

$L_k$  le facteur de lorentz-polarisation.

$F_k$  le facteur de structure tel que :

$$F_k = \sum_j N_j f_{0j} \exp[2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)] \exp \left[ -B_j \frac{\sin^2 \theta}{\lambda^2} \right]$$

Où  $x_j, y_j, z_j$  sont les coordonnées atomiques de l'atome  $j$  dans la maille.

$B_j$  le facteur de déplacement atomique.

$f_{0j}$  le facteur de diffusion atomique.

$N_j$  le taux d'occupation de cet atome.

Les principaux paramètres qui peuvent être affinés au cours de l'affinement par la méthode de Rietveld sont [21]:

- Paramètres structuraux, relatifs au contenu de l'unité asymétrique:
  - Paramètres de maille.
  - Positions atomiques.
  - Taux d'occupation des atomes.
  - Facteurs de déplacement atomique isotrope ou anisotrope.
- Paramètres de profil des raies, relatif au diagramme:
  - L'origine de diagramme (zéro).
  - $U, V$  et  $W$  paramètres de variation de la largeur à mi hauteur sont données par la relation de *caglioti et al* [22]:  $(FWHM)^2 = U \tan^2 2\theta_i + V \tan 2\theta_i + W$ .
  - Paramètres d'asymétrie des raies.
  - Paramètres de fond continu: Le fond continu peut être décrit par un polynôme de degré 5 en  $2\theta$ .

Les facteurs de confiance permettent de suivre la qualité de l'affinement après chaque cycle. Néanmoins, l'examen visuel du profil du diagramme calculé par rapport au diagramme expérimental reste le meilleur moyen de détection d'anomalies et d'indications sur les corrections à apporter.

Les facteurs de confiance sont séparés en deux groupes [20-21]:

✦ Les facteurs d'accord de profil:

$$R_p = \frac{\sum_N |Y_{iobs} - Y_{icalc}|}{\sum_N Y_{iobs}}$$

$$R_{wp} = \left[ \frac{\sum_N \omega_i [Y_{iobs} - Y_{icalc}]^2}{\sum_N \omega_i [Y_{iobs}]^2} \right]^{1/2}$$

$$\mathbf{GoF} = \left[ \frac{\sum_N \omega_i [Y_{iobs} - Y_{icalc}]^2}{N - P + C} \right]^{1/2}$$

✦ Les facteurs d'accord de structure:

$$R_B = \frac{\sum_N |I_{obs} - I_{cal}|}{\sum_N I_{obs}}$$

$$R_F = \frac{\sum_N |I_{obs}^{1/2} - I_{cal}^{1/2}|}{\sum_N I_{obs}^{1/2}}$$

Avec N Le nombre de points de la partie du diagramme affinée.

P Le nombre des paramètres ajustés.

C Le nombre des contraintes appliquées.

Le facteur pondéré  $R_{wp}$  et le facteur **GoF** (*Goodness of Fit*) sont ceux qui reflètent le mieux l'avancement de l'affinement car leur numérateur contient le résidu  $\chi^2$  qui est minimisé. La valeur théorique minimal de  $R_{wp}$  est donnée par le facteur attendu en l'absence d'erreurs systématiques  $R_{exp} (= R_{wp} / \mathbf{GoF})$ .

### I-4.3. Résolution structural ab initio à partir des données de diffraction par la poudre

#### I-4.3.1. Préparation de l'échantillon

La préparation de l'échantillon semble être un des paramètres essentiels à l'obtention de résultats reproductibles et de bonne qualité, car les quatre informations principales obtenues à partir des données de diffraction sont influencées par l'échantillon [21]:

- La position des raies.
- L'intensité des raies.
- La forme des raies.
- Le fond continu.

Bien qu'il n'existe pas de protocole expérimental miracle pour obtenir des résultats reproductibles et de bonne qualité, voici globalement quelques précautions à prendre:

Il faut si possible avoir un produit monophasé (éviter la superposition des raies de diffraction avec les raies des phases parasites), en quantité suffisante (porte échantillon profond pour négliger l'absorption en géométrie Bragg-Brentano) et des cristallites de taille homogène et fine (utilisation d'un tamis de 20 microns). La surface de l'échantillon doit être la plus plane (géométrie Bragg-Brentano) possible tout en évitant les orientations préférentielles (utilisation d'un porte échantillon à remplissage latéral), si non il est possible de corriger dans le traitement informatique les données du phénomène d'orientation préférentielle [23] (implique la connaissance de la direction d'orientation préférentielle).

#### I-4.3.2. Enregistrement des données de diffraction

Un diagramme de poudre fournit un nombre des données de diffraction, ce qui impose qu'il soit nécessaire de minimiser l'incertitude sur les intensités mesurées. Pour cela, une haute résolution instrumentale et l'utilisation d'une radiation X strictement monochromatique sont recommandées. L'enregistrement des données s'effectue sur un domaine angulaire préalablement défini avec un pas de  $0.02^\circ$  ( $2\theta$ ) et un temps de comptage par pas choisi de façon à obtenir la meilleure statistique. A la fin de l'acquisition des données, la stabilité du produit et du faisceau incident de rayon X est vérifiée par un nouvel enregistrement des premières réflexions du diagramme.

## I-4.3.3. Consultation de la base des données

La consultation de la base de données, comme par exemple **PDF** commercialisée par **ICDD** (*International Centre for Diffraction Data*) [20] peut mettre en évidence un composé isostructural dont la structure servira comme modèle pour l'affinement.

## I-4.3.4. Indexation d'un diagramme de diffraction par la poudre

L'objectif de l'indexation d'un diagramme de poudre est la détermination de la symétrie, des dimensions de la maille unitaire et des indices de Miller  $hkl$  de chaque réflexion. D'un point de vue chimique, l'indexation du diagramme d'une phase permet de démontrer que celle-ci est pure ou non. L'indexation est une étape déterminante de la résolution structurale *ab initio*. Le principe de l'indexation repose sur la résolution de la forme quadratique générale  $Q_{hkl} = d_{hkl}^{*2}$ , exprimée en fonction des paramètres de maille dans le réseau réciproque et des indices de Miller:

$$Q_{hkl} = d^{*2} = h^2 a^{*2} + k^2 b^{*2} + l^2 c^{*2} + 2klb^* c^* + 2lhc^* a^* + 2hka^* b^*$$

Ils existent plusieurs méthodes de calcul qui permettent de déterminer puis d'affiner les paramètres de la maille. Les principales méthodes employées sont les suivantes:

- La méthode de *Runge-Ito-De Wolff* [24-25], qui est basée sur la recherche de relations particulières dans le réseau réciproque. Un programme **ITO** qui utilise cette méthode a été publié par *Visser* en 1969 [26]. Celui-ci est particulièrement performant pour les composés de basse symétrie.
- La méthode *Werner* [27] utilise la permutation des indices de Miller des premières raies du diagramme. Le programme **TREOR90** [28] est gratifié d'un taux de succès supérieur à 90 % pour les symétries orthorhombiques ou plus élevées.
- La méthode *dichotomique* fondée sur la variation de paramètres de la maille sur des domaines finis, suivie d'une réduction progressive de ces intervalles par dichotomies successives. Cette méthode exhaustive a été développée par *D. Louer et M. Louer* [29]. Le programme **DICVOL91** écrit par *Boultif et Louër* [30] en est la version la plus récente. Ce dernier a été utilisé dans ce mémoire.

Lorsque ces programmes génèrent plus d'une solution, la meilleure et il faut l'espérer, la bonne peut être sélectionnée sur la base d'un facteur de qualité ou figure de mérite. Deux critères sont couramment employés:

✦  $M_N$  proposé par *De Wolff* [31] et défini par la relation:

$$M_N = \frac{Q_N}{2 \langle \Delta Q \rangle N_{\text{poss}}}$$

Avec  $N_{\text{poss}}$  le nombre des raies théorique possibles jusqu'à la  $N^{\text{ième}}$ .

$$Q = 1 / (d_{\text{hkl}})^2.$$

$\langle \Delta Q \rangle$  et  $\langle \Delta 2\theta \rangle$  l'écart absolu moyen entre  $Q_{\text{obs}}$  et  $Q_{\text{cal}}$  et entre  $2\theta_{\text{obs}}$  et  $2\theta_{\text{cal}}$  respectivement.

✦  $F_N$  introduit par *Smith et Snyder* [32] sous la forme :

$$F_N = \frac{N}{\langle \Delta(2\theta) \rangle N_{\text{Poss}}}$$

Les figures de mérite les plus couramment utilisées sont  $M_{20}$  et  $F_{20}$ . La première est considérée comme étant plutôt sensible à la justesse de l'indexation alors que la seconde est plutôt décrite comme une mesure de la précision des données expérimentales. Il est bien sur impossible de fixer une valeur de  $M_{20}$  qui garantirait la validité d'une solution d'indexation, mais de fausses solutions ont généralement  $M_{20} < 10$  alors que les solutions offrant des valeurs supérieures à 20 sont presque toujours correctes [1-20].

Une fois connue la maille élémentaire, l'examen des extinctions systématiques permet la détermination du groupe d'espace ou, du moins, d'un nombre limitée de groupes possibles à l'aide du programme **NBS\*AIDS83** [33].

*L'exemple suivant montre les étapes précédentes:*

**I- FIT:** est un programme pour la détermination des positions, des intensités et les largeurs à mi-hauteurs des pics avec la validation de la qualité d'un affinement de profil. Le fichier de sortie (\*.DIC) servira par la suite de fichier d'entrée pour le programme dicvol91.

L'application du programme Fit (sous Winplotr) afin de déterminer les positions exactes des raies de diffraction de  $\text{PbSO}_4$  (par exemple) sont illustrés sur les figures 5 et 6. Les résultats de l'applications du Fit (positions exactes des pics, intensité et les facteurs de qualité  $R_p$  et  $R_{WP}$ ) sont représentés sur les figures 7 et 8.

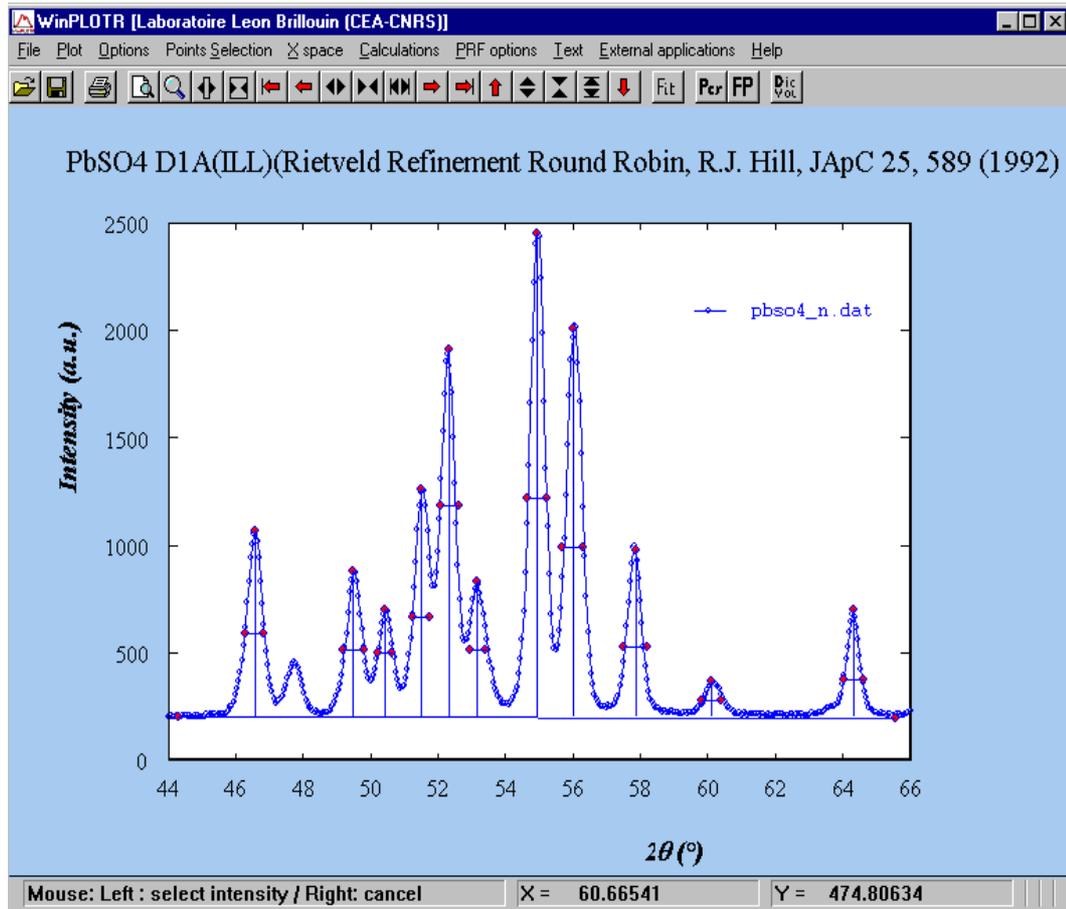


Figure 5:  
Application du programme FIT (graphique) sur quelques raies de diffraction de PbSO<sub>4</sub>.

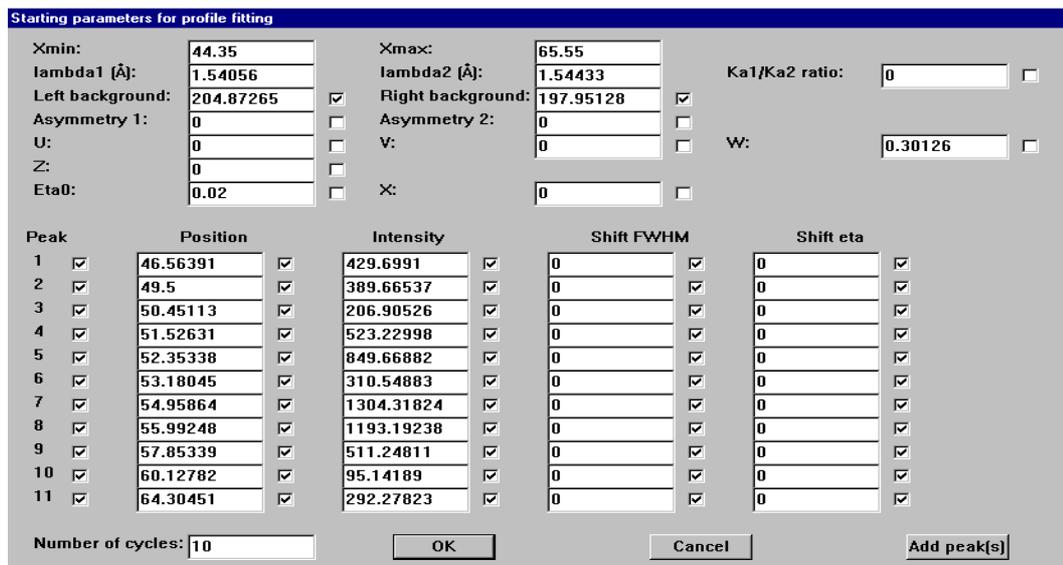


Figure 6:  
Application du programme FIT (numérique) sur le spectre de diffraction de PbSO<sub>4</sub>.

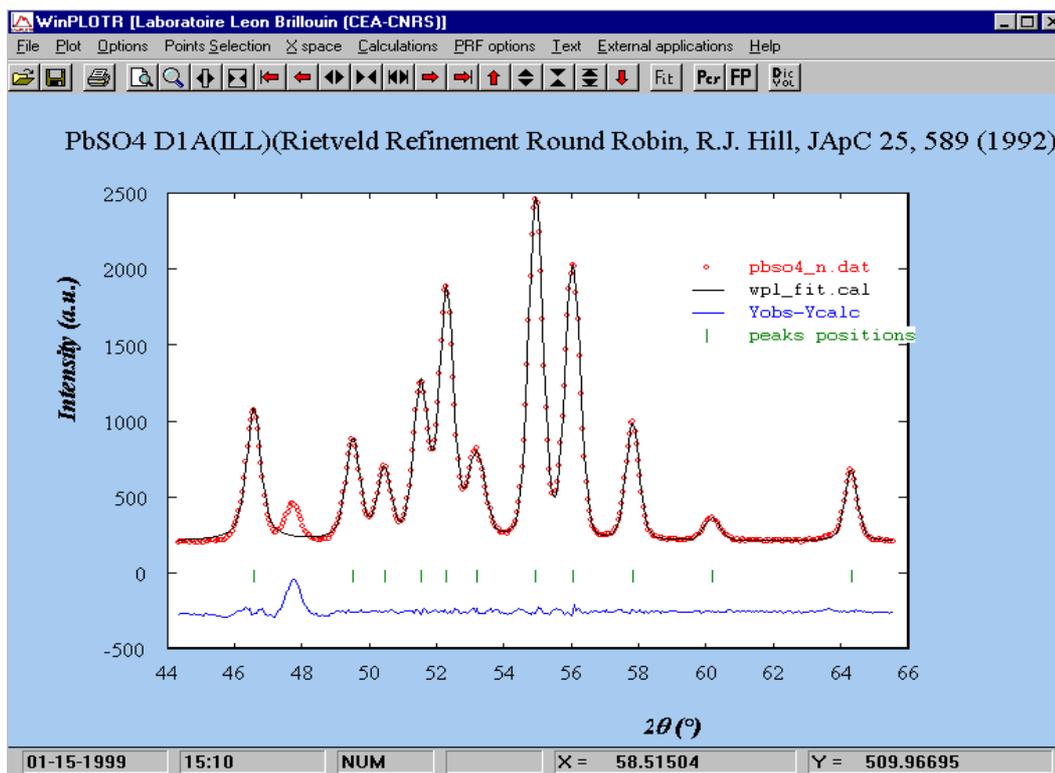


Figure 7:  
Résultats de l'application du programme FIT sur le spectre de diffraction de PbSO<sub>4</sub>.

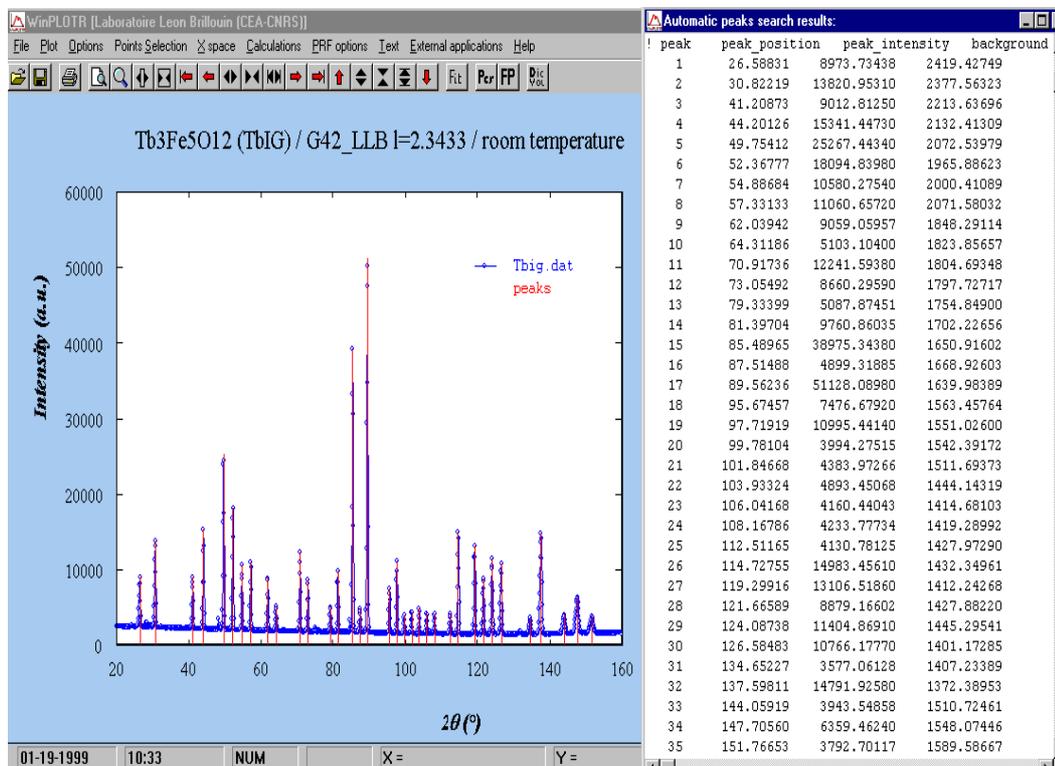
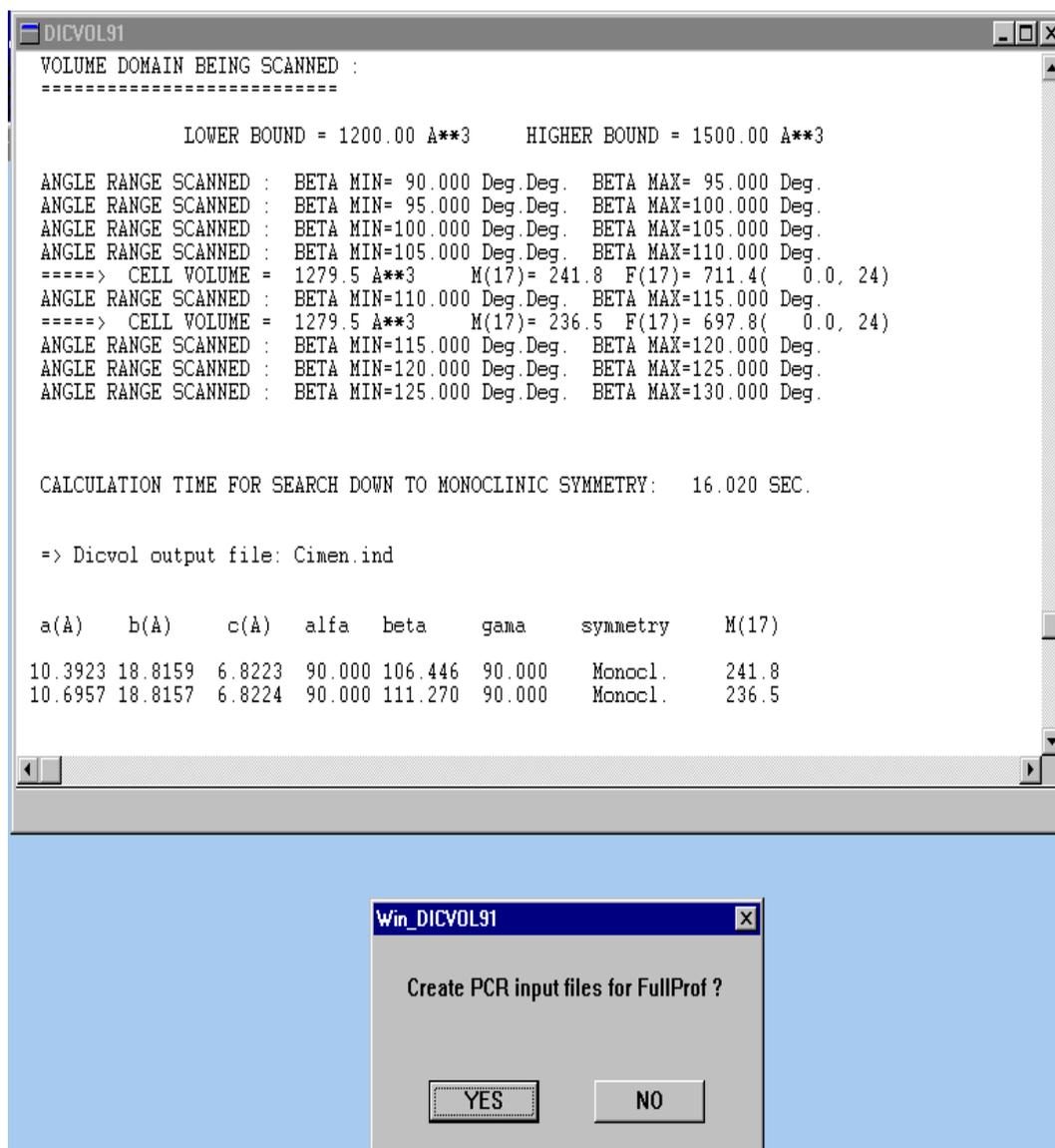


Figure 8:  
Résultats de l'application du programme FIT sur le spectre de diffraction de Tb<sub>3</sub>Fe<sub>5</sub>O<sub>12</sub>.

**2- DICVOL:** est un programme pour l'indexation d'un diagramme de poudre. L'objectif de l'indexation est la détermination des paramètres de maille et le système cristallin. Lors de l'indexation avec le programme DICVOL91, les 20 premières raies du diagramme, pour lesquelles une erreur de  $0,03^\circ$  ( $2\theta$ ) est imposée, sont considérées. Le fichier d'entrée \*.in contient les informations nécessaires pour l'indexation: les positions des raies, Amax, Bmax, Cmax,  $\beta$ max, Volume max.... (figure9). Le fichier de sortie \*.out montre les résultats de l'indexation (figure10).

Fichier d'entrée .in	
Commentaire	
18 2 1 1 1 1 1 0	N,ITYPE,JC,JT,JH,JO,JM,JTR
0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0	
AMAX,BMAX,CMAX,VOLMIN,VOLMAX,BEMIN,BEMAX	
0.00000 0.000 0.000 0.000	WAVE,POIMOL,DENS,DEL DEN
0.000 0.000 1	EPS,FOM, ISUP
21.39083	
22.18098	
28.80889	
31.01314	
31.56914	
31.92135	
38.45848	
43.58609	
45.25525	
49.42878	
50.57937	
50.94498	
54.82049	
55.86941	
64.64424	
65.91155	
69.24319	
72.17327	

**Figure 9:**  
Données du fichier d'entrée pour l'indexation par Dicvol.



**Figure 10:**  
**Données du fichier de sortie (résultats) de l'indexation par Dicvol.**

**3- NBS:** l'étude de la totalité du diagramme de poudre à l'aide du programme NBS\*AIDS83 [33] permet ensuite d'affiner les paramètres de maille trouvés par l'indexation des vingt premières raies. Après transformation éventuelle de la maille élémentaire en maille conventionnelle, les groupes d'espace possibles sont déduits à partir des extinctions systématiques. Le fichier sortie pour ce programme est "PDFEAPC.out" (figure 11 et 12) contient  $2\theta$  observer,  $2\theta$  calculer,  $\Delta 2\theta$  et enfin les meilleurs résultat confirmé par les figures de mérite M, F.

```

Pdfeapc.out

JCPDS - ICDD ** Edit Aids PC-90 **   Revision pc   90/02/28
Numerical Analysis Run

PARAMETERS as INPUT:
IJOB = 0      INCODN = 0      IBK = 0
IWHO = 0      IOUT = 2       IINPUT = 0
IFRMT = 0     ITHMX = 0      ICOL = 0
IXCD = 0      IXPD = 0       IPHKL = 0
IDOLSQ = 1

.....

*** quadratique ***      ***      :3/ 5/23  11:56:26

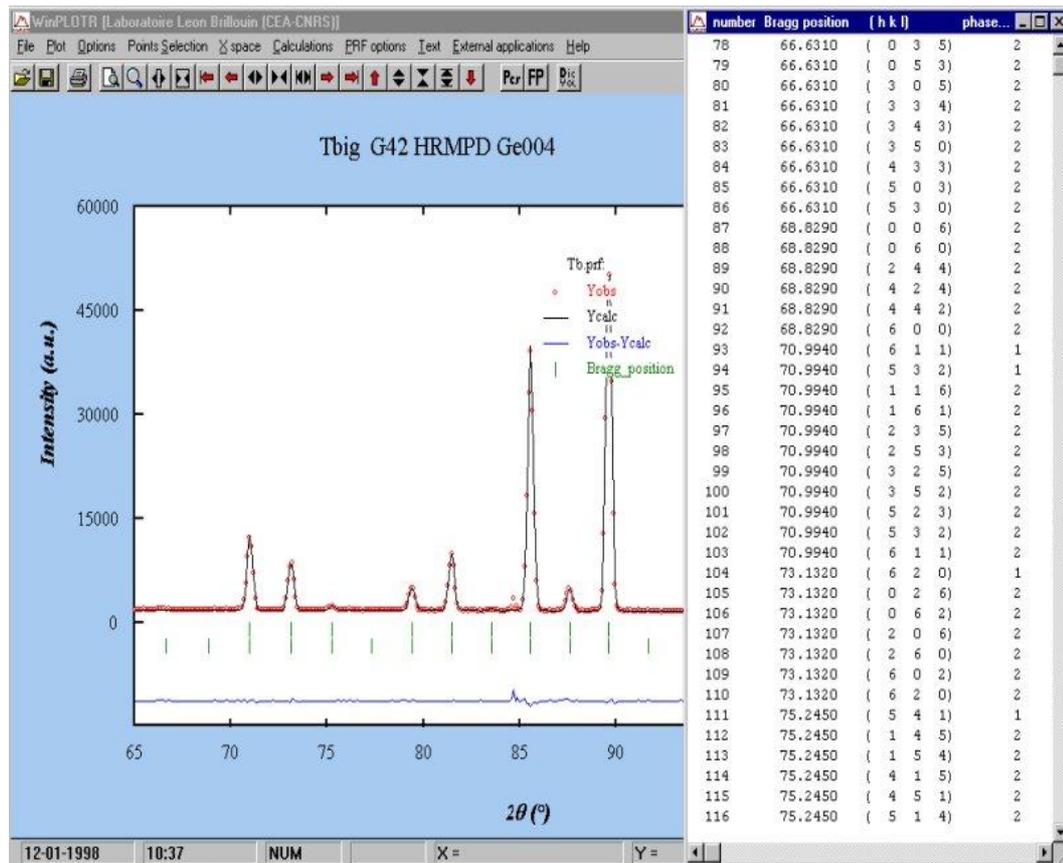
0.....1.....2.....3.....4.....5.....6.....7.
4.005      4.150      CELL 1
123E C-    ESDS 2
P422 89      66.57 SG-13
P422 89      66.57 SG-F 4
I          FLGS 5
T-2 1.00 .00 .00 / .00 1.00 .00 / .00 .00 1.00      MATX
1.00: 1.00 .00 .00 / .00 1.00 .00 / .00 .00 1.00    MATX C
4.005 4.005 4.150 90.00 90.00 90.00 66.57          C-IN
4.005 4.005 4.150 90.00 90.00 90.00 66.57          11 C-RD D
4.005 4.005 4.150 90.00 90.00 90.00 1.0362          C-CD E
16.040 16.040 17.222 .000 .000 .000                DOTM
1.5406      2          PDF1 F
:3/ 5/23 0 0 pc 90/02/28          HIST K
A      B      C      Alpha      Beta      Gamma      VOLume
4.005349 4.005349 4.149791 90.0000 90.0000 90.0000 66.574350
1-THETA ANGLES      THTMX = 20.0 NCYC = 2 TOLMN = .0250 TOLMX = .1000
THEMX = 46.4 DMIN = 1.064365 LAMBDA = 1.5406000
0 CONDITIONS for NON-EXTINCTION requested

<AUTHOR > <PROGRAM>  OBS  CALC  DIFF  FINL
N D calc D obs INT  H  K  L  H  K  L  2Theta 2Theta 2Theta WT
1 4.1498 4.1506 0   0  0  1 C 0  0  1   21.391 21.395 .004 1.0
2 4.0053 4.0052 0   1  0  0C 1  0  0   22.177 22.176 -.001 1.0
3 2.8819 2.8819 0   1  0  1C 1  0  1   31.006 31.006 .000 1.0
4 2.8322 2.8320 0   1  1  0C 1  1  0   31.567 31.564 -.003 1.0
5 2.3393 2.3388 0   1  1  1C 1  1  1   38.459 38.451 -.008 1.0
6 2.0749 2.0750 0   0  0  2C 0  0  2   43.582 43.585 .003 1.0
7 2.0027 2.0025 0   2  0  0C 2  0  0   45.246 45.242 -.004 1.0
8 1.8424 1.8424 0   1  0  2C 1  0  2   49.428 49.430 .002 1.0
9 1.8036 1.8035 0   2  0  1C 2  0  1   50.569 50.565 -.004 1.0
10 1.7912 1.7914 0   2  1  0C 2  1  0   50.936 50.940 .004 1.0
11 1.6738 1.6738 0   1  1  2C 1  1  2   54.802 54.802 .000 1.0
12 1.6446      2  1  1          55.859
13 1.4410 1.4409 0   2  0  2C 2  0  2   64.632 64.630 -.002 1.0
14 1.4161 1.4160 0   2  2  0C 2  2  0   65.912 65.907 -.005 1.0
15 1.3833      0  0  3          67.679
16 1.3559 1.3559 0   2  1  2C 2  1  2   69.236 69.238 .002 1.0
17 1.3402      2  2  1          70.165

M(16) = 232.3 (DLIMIT = 1.0724, # POSSIBLE = 30)
X(16) = 0
F(16) = 136.3 (DELTA 2-Theta = .0049, # POSSIBLE = 30)

```

**Figure 11:**  
**Fichier de sortie PDFEAPC.OUT graphique du programme NBS.**



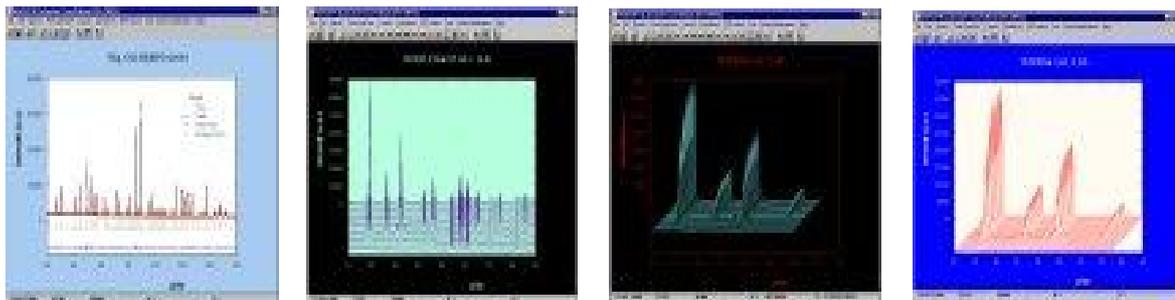
**Figure 12:**  
Fichier de sortie PDFEAPC.OUT graphique du programme NBS.

#### I-4.3.5. Extraction des composantes de Bragg

L'extraction des composantes de Bragg est réalisée par la méthode du *Bail* [34]. Celle-ci génère une liste exhaustive des modules des facteurs de structure observés  $|F_{\text{obs}}|$ . Cette opération s'effectue avec l'option « *pattern matching* » du programme **FULLPROF** [35], lequel est introduit dans le logiciel **WinPLOTR**[36].

Winplotr a été conçu comme un GUI pour plusieurs programme de la cristallographie. En particulier, il peut être considéré comme un partenaire du logiciel du programme de l'affinement [37]: Fullprof, l'indexation automatique programme Dicvol ou Treor, Fitting.

Winplotr est un programme graphique pour l'analyse des modèles structural de la diffraction de poudre [38-39] (figure 13).

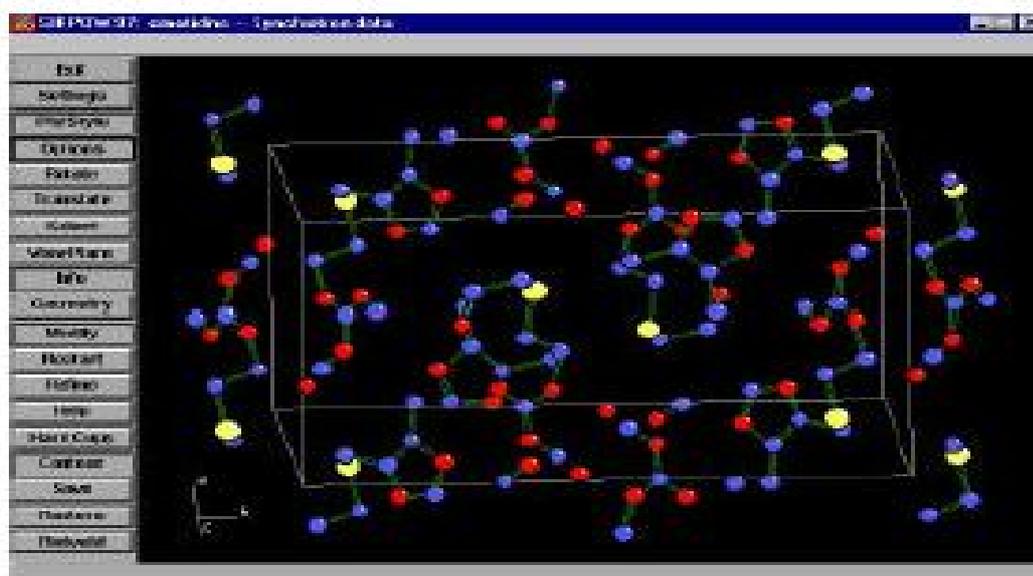


**Figure 13:**  
**Programme d'analyse des modèles de la diffraction**  
**"Winplotr".**

#### I-4.3.6. Détermination d'un modèle structural

Les logiciels utilisés dans ce domaine sont donc des programmes destinés à la résolution structurale à partir des données de monocristaux, **SHELXS-97** et **SCHELXL-97**[40], et également les programmes adaptés aux poudres, **SIRPOW.92** [41] et sa version récente **EXPO** [42] (figure 14). C'est une procédure automatique qui opère en 2 temps:

- Extraction automatique des intensités hkl à partir du diagramme de poudre. Il suffit de connaître la maille et le groupe d'espace.
- Utilisation de ces hkl pour mettre en œuvre les méthodes directes. A la fin du calcul, en résoudre la structure du cristal.

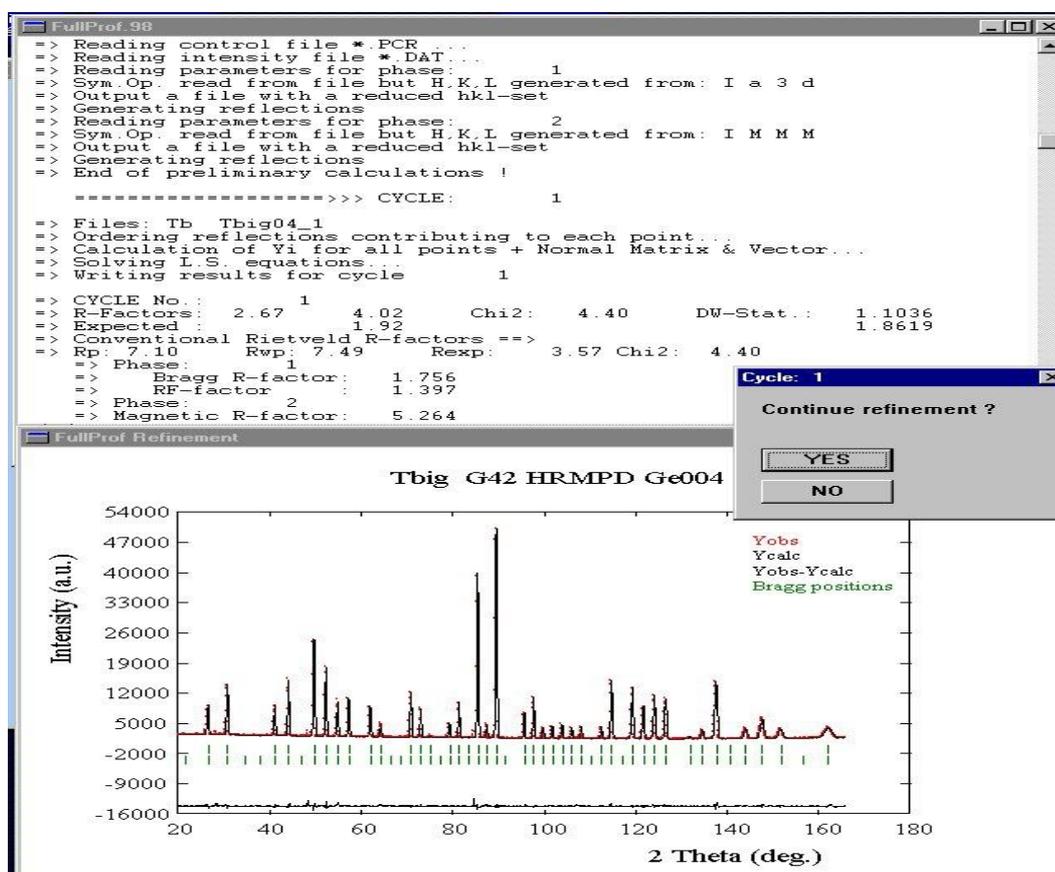


**Figure 14:**  
**Détermination de la structure par EXPO.**

## I-4.3.7. Affinement par la méthode de Rietveld

L'affinement par la méthode de Rietveld est réalisé, à l'aide du programme **FULLPROF** (figure 15) et la représentation graphique effectuées à l'aide du logiciel **Powder cell** [43]. Une fois que les paramètres de profil des raies sont déterminés précisément, il convient d'affiner avec précaution, c'est à dire non simultanément, les paramètres structuraux. Une séquence a été définie et elle semble constituer une bonne indication quant à la façon de procéder [44].

- Affinement du facteur d'échelle.
- Décalage du zéro.
- Paramètre de maille.
- Positions atomiques.
- Paramètre de fonction de profil et asymétrie.
- Paramètre de déplacement atomique isotrope individuel.
- Taux d'occupation atomique.
- Paramètre de déplacement atomique anisotrope individuel.



**Figure 15:**  
Les résultats de l'affinement de structure à l'aide du programme Winplotr.

L'affinement se fait en présence de deux fichiers \*.dat et \*.pcr.

- Fichier \*.dat : Contient les données de mesure (figure 16).
- Fichier \*.pcr : Contient les paramètres de maille, le groupe d'espace, type d'atome et ce qui concerne l'enregistrement, les formes des rais...etc (figure17).

Fichier .dat							
20	0.02	115					
9.	13.	18.	9.	9.	13.	11.	13.
11.	9.	19.	10.	7.	15.	19.	15.
11.	16.	5.	14.	12.	15.	11.	12.
13.	11.	12.	10.	14.	14.	14.	11.
10.	10.	14.	19.	13.	18.	9.	17.
17.	14.	13.	26.	23.	15.	12.	13.
11.	20.	14.	20.	18.	22.	15.	16.
25.	18.	21.	21.	22.	18.	48.	44.
60.	78.	162.	231.	392.	467.	500.	378.
254.	199.	138.	95.	62.	57.	36.	54.
29.	36.	28.	21.	34.	39.	25.	25.
30.	23.	29.	29.	30.	33.	21.	31.
15.	34.	36.	26.	35.	54.	50.	76.
107.	165.	269.	404.	613.	699.	621.	444.
255.	180.	106.	67.	55.	46.	44.	36.
32.	35.	20.	20.	17.	15.	7.	12.
15.	11.	13.	12.	11.	6.	10.	6.
7.	11.	13.	13.	9.	12.	7.	6.
10.	9.	11.	12.	10.	5.	7.	10.
12.	13.	10.	9.	11.	13.	12.	7.
13.	5.	12.	9.	9.	14.	16.	10.
12.	7.	15.	8.	23.	13.	12.	10.
8.	14.	15.	13.	18.	21.	9.	12.
9.	11.	8.	9.	8.	7.	14.	16.
11.	5.	8.	9.	8.	12.	11.	8.
10.	7.	5.	11.	12.	9.	18.	12.
13.	13.	10.	14.	11.	9.	10.	14.
12.	6.	14.	9.	3.	7.	11.	9.
11.	16.	14.	7.	11.	9.	10.	12.
11.	11.	12.	6.	16.	13.	13.	12.
15.	14.	16.	11.	13.	10.	8.	11.
10.	15.	11.	7.	11.	7.	10.	17.
12.	18.	10.	8.	4.	13.	9.	6.
14.	11.	9.	12.	11.	6.	15.	5.
8.	13.	8.	16.	14.	18.	6.	6.
4.	9.	11.	17.	10.	5.	12.	9.
14.	10.	18.	15.	9.	11.	7.	15.

**Figure 16:**  
**Exemplaire d'un fichier .dat pour un composé C60.**

```

Fichier .pcr

COMM Single crystal data of C60 (X-ray, MoKa)
! Files => DAT-file: c60, PCR-file: c60
!Job Npr Nph Nba Nex Nsc Nor Dum Iwg Ilo Ias Res Ste Nre Cry Uni Cor
  0 0 1 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 1 0 0
!
!Ipr Ppl Ioc Mat Per Ls1 Ls2 Ls3 Syo Prf Ins Rpa Sym Hkl Fou Sho Ana
  0 0 1 1 1 0 0 0 1 1 0 0 0 0 0 0 0 0
!
!NCY Eps R_at R_an R_pr R_gl Thmin Step Thmax PSD Sent0
  8 0.30 0.95 0.95 0.95 10.0000 0.1000 89.9000 0.000 0.000
!
!
  3 !Number of refined parameters
!
! Data for PHASE number: 1 ==> Current R_Bragg: 21.12
C60
!
!Nat Dis Mom Pr1 Pr2 Pr3 Jbt Irf Isy Str Furth ATZ Nvk Npr More
  1 0 0.0 0.0 0.0 0 4 0 0 0 0.00 0 0 0
!
F m 3 m <--Space group symbol
!Atom Typ X Y Z Biso Occ In Fin N_t /Codes
! beta11 beta22 beta33 beta12 beta13 beta23 /Codes
C SPHS 0.00000 0.00000 0.00000 7.21803 1.00000 0 0 4
  0.00 0.00 0.00 21.00 0.00
! Form-factor refinable parameters
  3.55513 1.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000
  31.00 0.00 0.00 0.00 0.00 0.00 0.00
  0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000
  0.00 0.00 0.00 0.00 0.00 0.00 0.00
! Scale Factors
! Sc1 Sc2 Sc3 Sc4 Sc5 Sc6
2096. 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000
  11.00 0.00 0.00 0.00 0.00 0.00
! Extinction Parameters
! Ext1 Ext2 Ext3 Ext4 Ext5 Ext6 Ext7
  0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000
  0.00 0.00 0.00 0.00 0.00 0.00 0.00
! a b c alpha beta gamma
14.152000 14.152000 14.152000 90.000000 90.000000 90.000000
  0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000
! Not yet used parameters
0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000
  0.00 0.00 0.00 0.00 0.00

```

**Figure 17:**  
Exemplaire d'un fichier .pcr pour un composé C60.

**BIBLIOGRAPHIE**

- [1] J. Pannetier, Diffraction par les Matériaux Polycristalline, (1995).
- [2] J. Lucmartin, Amend Geor, Caractérisation Expérimental des Matériaux, (1998).
- [3] J. Jacques Rousseau, Cristallographie Géométrique et Radiocristallographie, (2000).
- [4] J.P.Eberhart, Méthodes Physiques d'Etude des Minéraux et des Matériaux Solides, Doin Editeurs, Paris, (1976).
- [5] M. Abba, Thèse de Magister, Université de Batna, (2002).
- [6] L. Smart et E. Moore, Introduction à la Chimie du Solide, Masson, Paris, (1997).
- [7] D. Scharzenbach, Cristallographie, Presses Polytechniques et Universitaires Romande, (1996).
- [8] User's Manual, Bruker Analytical X-Ray Systems.
- [9] J. Benard, Amichel, J. Phalibert et J. Talbot, Métallurgie Générale, (1991).
- [10] J. Lynch, Analyse Physico-chimique des Catalyseurs Industriels, (2001).
- [11] P. Lepartouer, Analyse Thermique et Calorimétrie, (2000).
- [12] M. Tournarie, C.R.Acad.sci.Paris, 242 (1965) 2161.
- [13] A.J.C. Wilson, « X-Ray Optics», London: Methuen & co LTD (1962).
- [14] H.M.Rietveld, Acta.Cryst, 6 (1967) 266.
- [15] H.M.Rietveld, J. Appl. Cryst, 2 (1969) 65.
- [16] M. M Hall, V.C. Verragatiavan, H. Rrubien et P.G. Winghell, J. Appl. Cryst, 10 (1977) 66.
- [17] J.I. Langford, J. Appl. Cryst, 11 (1978) 10.
- [18] G.K. Wertheim, M .A. Butler, K, M, W et D.N.E Buchanan, Rev. Sci. intrum, 45 (1974) 1369.
- [19] J. Plevert et D. Louër, J. Chim. Phys, 87 (1990) 1427.
- [20] C. Boudaren, Thèse de Doctorat, Université de Constantine, (2002).
- [21] F. Grasset, Thèse de Doctorat, Université Bordeaux I, (1998).
- [22] G. Caglioti, A. Paoletti et F. P. Ricci, Nucl. Instr. Meth, 35 (1958) 223.
- [23] A.Le Bail, Stratégies des Déterminations Structurales sur Poudre, (2001).
- [24] C. Runge, Phys. Z, 18 (1917) 509.

- [25] P. M. De Wolff, *Acta. Cryst.*, 10 (1957) 590.
- [26] J. W. Visser, *J. Appl. Cryst.*, 2 (1969) 89.
- [27] P. E. Werner, *Zeits. Krist.*, 120 (1964) 375.
- [28] P. E. Werner, L. Erikson et M. Westdahl, *J. Appl. Cryst.*, 18 (1985) 367.
- [29] D. Louër et M. Louër, *J. Appl. Cryst.*, 5 (1972) 271.
- [30] A. Boulouf et D. Louër, *J. Appl. Cryst.*, 24 (1991) 987.
- [31] P. M. De Wolff, *J. Appl. Cryst.*, 1 (1968) 108.
- [32] G. S. Smith et R. L. Snyder, *J. Appl. Cryst.*, 12 (1979) 60.
- [33] A. D. Mighell, C. R. Hubbard et J. K. Stalick (1981). NBS\* AIDS80. Afortran Program for Crystallographic Data Evaluation. Nat. Bur. Stand. (U.S) Tech. Note. 1141.
- [34] A. Le Bail, H. Duroy et J. F. Fourquet, *Mat. Res. Bull.*, 23 (1988) 447.
- [35] J. Rodriguez-Carvajal, "FULLPROF: A program for Rietveld Refinement and Pattern Matching analysis", Abstracts of the satellite Meeting on powder diffraction of the XV Congress of the IUCr, p. 127. Toulouse, (France), (1990).
- [36] J. Rodriguez-Carvajal et T. Roisnel, *Commission on Powder Diffraction, Inter. Union of Crystallography, Newsletter* 20 (1998) 35.
- [37] T. Roisnel, J. Rodriguez-Carvajal, *Winplotr: a Windows tool for Powder Diffraction Patterns Analysis*, Laboratoire Léon Brillouin, Laboratoire de Chimie du Solide et Inorganique Moléculaire, Université de Rennes, (2002).
- [38] <http://www.llb.cea.fr/fullweb/winplotr/winplotr.htm>.
- [39] R. A. Young, A. C. Larson et C. O. Paiva Santos, *Rietveld Analysis of X-Ray and Neutron Powder Diffraction Patterns*, School of Physics Georgia Institute of Technology Atlanta, (2000).
- [40] G. M. Sheldrick. SHELXS-97. Program for the Solution of Crystal Structure. SHELXL-97. Program for the Refinement of Crystal Structure. Université Göttingen, Allemagne, (1997).
- [41] A. Altomare, G. Cascarano, C. Giacovazzo, A. Guagliardi, M. C. Burla, G. Polidori and M. Camali, *J. Appl. Cryst.*, 27 (1994) 435.
- [42] A. Altomare, M. C. Burla, M. Camali, G. L. Carrozzini, C. Giacovazzo, A. Guagliardi, A. G. G. Moliterni, G. Polidori et R. Rizzi, *J. Appl. Cryst.*, 32 (1999) 339.
- [43] W. Kraus et J. Nolze, *Powder. Diffraction*. 13 (1998) 256.
- [44] F. Z. Sriti, Thèse de Doctorat, Université de CAEN, (2002).