

CHAPITRE IV

ETUDE STRUCTURALE PAR LA METHODE DE RIETVELD

IV-1. INTRODUCTION

La méthode privilégiée de détermination structurale des matériaux cristallins est la diffraction des rayons x par un monocristal. Cependant il est aujourd'hui possible de réaliser une étude structurale sur des échantillons polycristallins (poudre). La méthode est utilisée actuellement dans le cas où l'obtention de monocristaux est relativement difficile ou, lorsqu'ils sont obtenus, leur qualité n'est pas suffisante pour envisager une détermination structurale.

Dans un diagramme de poudre la position et le profil des raies de diffraction constituent les éléments fondamentaux pour la détermination de la structure cristalline. L'obtention de ces grandeurs repose actuellement sur un traitement mathématique qui est fondé sur l'ajustement d'un modèle calculé au diagramme expérimental. Cette opération impose en particulier de connaître la forme des raies de Bragg contenu dans un diagramme.

Dans une expérience de diffraction sur poudre, l'intensité diffractée par l'échantillon est enregistrée en fonction de l'angle 2θ entre les faisceaux incident et diffracté. Dans ce cas, le réseau réciproque tridimensionnel se trouve réduit à une seule dimension définie par la relation de Bragg ($\lambda = 2d\sin 2\theta$), ce qui a pour conséquence le chevauchement, voir la superposition des réflexions se situant à des angles de Bragg proches. Sur un diagramme de diffraction de poudre, quand un recouvrement important apparaît entre des réflexions adjacentes, il n'est pas possible d'obtenir directement l'intensité intégrée de chaque réflexion [1].

En 1969, H. M. Rietveld [2-3] a décrit une méthode permettant d'extraire le maximum d'informations structurales à partir du profil de diagramme de diffraction. Il est important d'ajouter que, récemment l'extraction d'information (par cette méthode) est devenue plus pratique et facile, ceci est dû aux développements des appareils de diffraction, l'apparition de la haute résolution et celle de nouveaux logiciels d'exploitation des diagrammes.

La méthode de Rietveld est en réalité une méthode d'affinement des structures avec un arrangement structural partiellement connue. On commence donc par la détermination des paramètres de maille, du groupe d'espace puis du modèle structural [4-5].

Donc dans ce chapitre nous étudie sur poudre dans les domaines céramiques piézoélectriques de symétrie tetragonale de formule générale $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.3}, \text{Ti}_{0.7})\text{O}_3$.

IV-2. PREPARATION DE L'ECHANTILLON

L'échantillon à été préparée, selon le mode opératoire précédent (chapitre III), afin d'étudier la structure de ce compose par la méthode de Rietveld. La température de frittage est 1150°C, le frittage se fait sous atmosphère de PbO afin de contrôler la volatilité du PbO [6].

L'analyse radiocristallographie a été réalisée à l'aide du diffractomètre **SIEMENS D500** opérant en géométrie focalisante de type Bragg Brentano. L'enregistrement de donnée s'effectue sur un domaine 20°-115° avec un pas de 0.02° (2 θ) et un temps de comptage de 50 secondes par pas (figure 1). Ainsi, ce type d'enregistrement, qui permet par la suite l'affinement de structure par la méthode **Rietveld**, nous donne les paramètres et le groupe d'espace de la maille ainsi que les positions des atomes dans la structure. La figure 2 représente la succession des étapes intervenant lors d'une résolution structurale par les poudres.

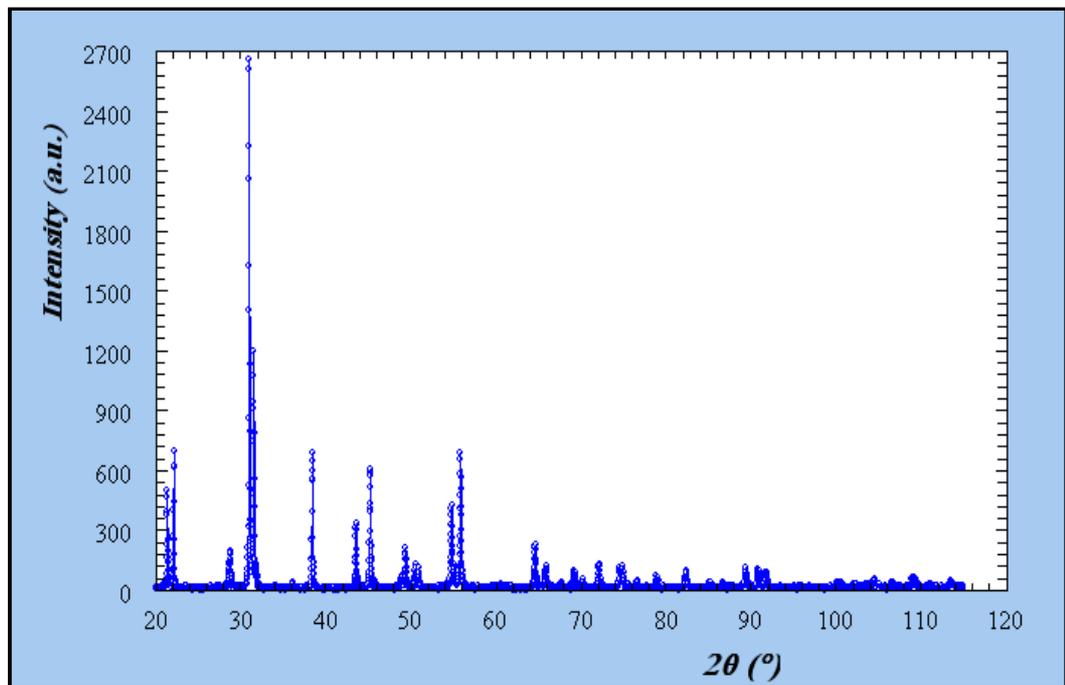


Figure 1:
Spectre de diffraction X du composé $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.3}, \text{Ti}_{0.7})\text{O}_3$.

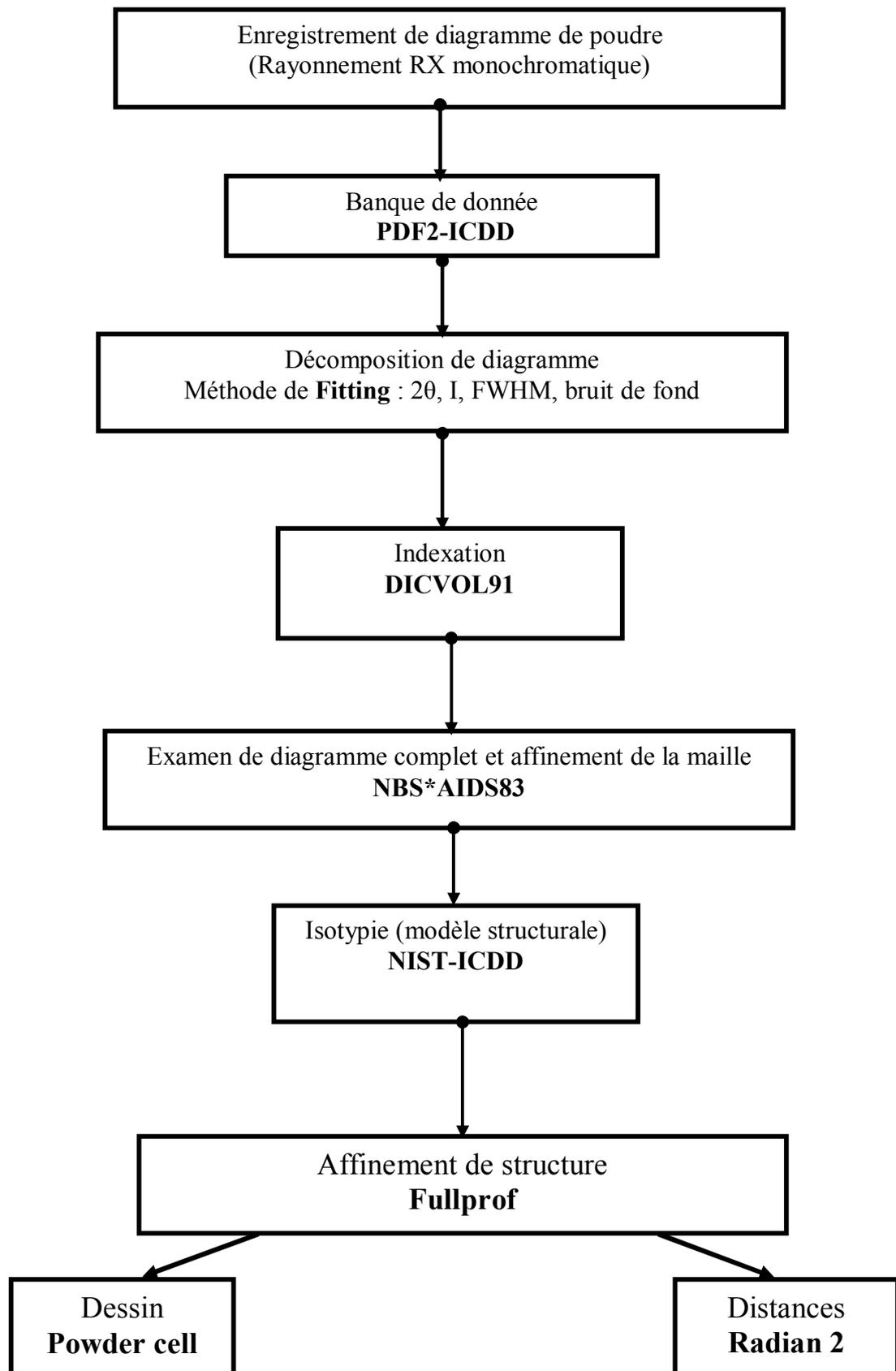


Figure 2:
Organigramme montrant la succession des étapes intervenant lors
d'une résolution structurale par les poudres.

IV-3. RESULTATS ET DISCUSSIONS

IV-3.1. Détermination des positions des raies

La détermination des positions des raies de diffraction a été réalisée au moyen d'un programme de *fitting* "win-fit" du logiciel WINPLOTER [7].

L'intensité relative des pics a été déterminée à partir de la hauteur des pics au dessus du fond continu.

Résultat de fitting obtenu par ce logiciel pour le composé $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.3}, \text{Ti}_{0.7})\text{O}_3$ est donnée dans le tableau 1.

IV-3.2. Indexation de diagramme de poudre

L'indexation du diagramme de poudre réalisée à l'aide du programme DICVOL91 [8] a conduit à une maille quadratique de paramètre $a = b = 4.0052 (2) \text{ \AA}$, $c = 4.1497 (4) \text{ \AA}$ et $V = 66.57 \text{ \AA}^3$, avec les figures de mérite $M_{20} = 169.5$ et $F_{20} = 109 (0.006, 29)$. Ces valeurs ont été ensuite affinées à l'aide du programme NBS*AIDS83 [9]. Les paramètres obtenus après affinement valent respectivement: $a = b = 4.0054 (2) \text{ \AA}$, $c = 4.1498 (3) \text{ \AA}$, $V = 66.57 (1) \text{ \AA}^3$. Les facteurs de qualité finaux, tenant compte du groupe d'espace sont $M_{20} = 232.3$ et $F_{20} = 136.3 (0.0049, 30)$. L'absence systématique des réflexions est compatible avec le groupe d'espace: $P4mm$. Le tableau 2 rassemble les résultats de l'affinement par NBS*AIDS83 de la phase quadratique de la solution solide PZT. La recherche d'une isotypie dans la base de données NIST-ICDD a permis de montrer que la composition $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.3}, \text{Ti}_{0.7})\text{O}_3$ Cristallisait dans le même système que PbTiO_3 [10].

IV-3.3. Affinement de la structure par la méthode de Rietveld

Les coordonnées atomiques de PbTiO_3 ($\text{Pb} (0, 0, 0)$, Ti ou $\text{Zr} (1/2, 1/2, 1/2 + \delta_{\text{ZTi}})$, $\text{O1} (1/2, 0, 1/2 + \delta_{\text{ZO1}})$ ou $(0, 1/2, 1/2 + \delta_{\text{ZO1}})$ et $\text{O2} (1/2, 1/2, \delta_{\text{ZO2}})$ [10], ont été utilisées comme modèle de départ pour l'affinement par la méthode de Rietveld. L'affinement de la structure a été effectué à l'aide du programme FULLPROF [11] sur le domaine angulaire $20\text{-}115^\circ (2\theta)$. Les profils des raies de diffraction ont été ajustés à l'aide d'une fonction de type pseudo-voigt.

Tableau 1:
Résultat de fitting obtenu par le logiciel winplotr pour le composé
Pb (Zr_{0.3}, Ti_{0.7}) O₃.

Les positions 2θ (°)	Les intensités I (u.a)	Facteur de qualité	
		R_P (%)	R_{WP} (%)
21.3910	500.9	7.4	11.9
22.1768	702.6	7.4	11.9
31.0060	2661	3.9	8.0
31.5674	1204	3.9	8.3
38.4589	690.5	4	5
43.5815	337.6	6.3	8.6
45.2640	609.3	3.6	5.1
49.4278	219.9	7.9	10.8
50.5690	135.9	6.7	8.8
50.9359	116.3	6.7	8.8
54.8020	427.2	7.9	11.0
64.6320	228.3	7.0	9.4
65.9120	124.7	8	11.8
69.2359	102.3	8	11.8
72.1900	135.8	9.6	14.2
74.6156	124.7	8.1	9.3
76.5920	50	14.6	9.6
82.3860	105.1	6.4	9.2
90.8990	107.9	9.3	13.3
91.7250	91.10	9.3	13.3
Moyenne générale de R_P et R_{WP}		7.3	10

Tableau 2:
Indexation du diagramme de diffraction X du composé
Pb (Zr_{0.3}, Ti_{0.7}) O₃.

N	D_{CAL}	D_{OBS}	HKL	2Θ_{OBS}	2Θ_{CAL}	$\Delta 2\Theta$
1	4.1498	4.1506	001	21.391	21.391	0.000
2	4.0053	4.0052	100	22.177	22.176	-0.001
3	2.8819	2.8819	101	31.006	31.006	0.000
4	2.8322	2.8320	110	31.567	31.564	-0.003
5	2.3393	2.3388	111	38.459	38.451	-0.008
6	2.0749	2.0750	002	43.582	43.585	0.003
7	2.0027	2.0025	200	45.246	45.242	-0.004
8	1.8424	1.8424	102	49.428	49.430	0.002
9	1.8036	1.8035	201	50.569	50.565	-0.004
10	1.7912	1.7914	210	50.936	50.940	0.004
11	1.6738	1.6738	112	54.802	54.802	0.000
12	1.4410	1.4409	202	64.632	64.630	-0.002
13	1.4161	1.4160	220	65.912	65.907	-0.005
14	1.3559	1.3559	212	69.236	69.238	0.002
15	1.3075	1.3075	103	72.190	72.193	0.003
16	1.2710	1.2709	301	74.616	74.613	-0.003
17	1.2429	1.2430	113	76.592	76.594	0.002
18	1.1697	1.1696	222	82.386	82.382	-0.004
19	1.0811	1.0809	312	90.899	90.881	-0.018
20	1.0731	1.0733	321	91.725	91.751	0.026
M (20)				232.3		
F (20)				136.3		

Les coefficients U, V et W ont été initialement calculés à partir des valeurs de FWHM définies pour quelques raies de diagramme de poudre. Le fond contenu a été évalué dans un premier temps point par point, puis affiné par un polynôme de cinq degré. L'affinement de la structure a conduit à l'ajustement de quatre paramètres atomiques, incluant 3 paramètres de déplacement atomique isotropes, un facteur d'échelle, l'origine du diagramme, 3 paramètres de largeur à mi-hauteur (U, V et W) définissant la fonction de Caglioti, 4 coefficients polynomiaux définissant le fond contenu, 1 variable décrivant la dépendance angulaire du facteur de forme η pour la fonction pseudo-voigt, 3 paramètres de maille, 2 paramètres de taux d'occupation, 2 paramètres de correction d'asymétrie des raies. L'affinement des 22 paramètres a conduit aux facteurs de reliabilité de profil $R_P = 19.4\%$, $R_{WP} = 26.4\%$ et de structure $R_B = 7.03\%$ et $R_F = 5.85\%$.

Le diagramme représenté sur la figure 3, montre l'accord entre le diagramme observé et le diagramme calculé. Les analyses par diffraction des RX sur poudre dans les conditions expérimentales sont développées dans le tableau 3. Le tableau 4 regroupe les données cristallographiques, les conditions de cet affinement ainsi que les facteurs de confiance.

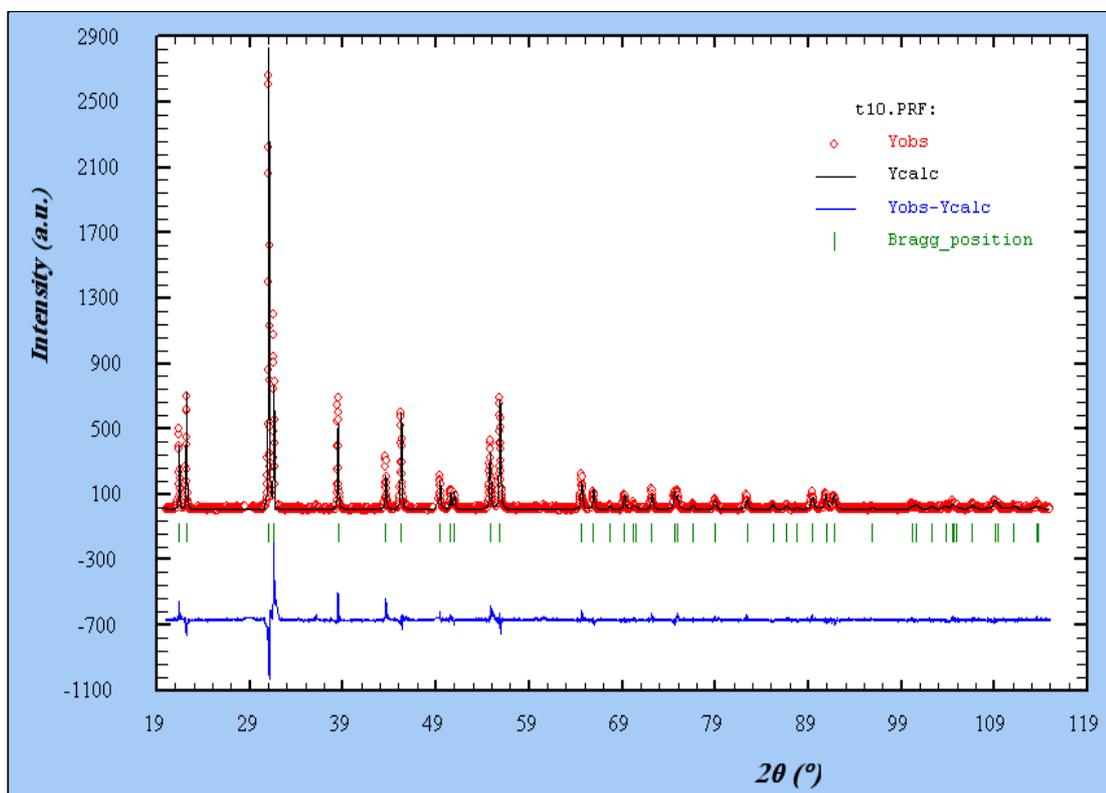


Figure 3:

Diagramme issu de l'affinement de la structure du composé $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.3}, \text{Ti}_{0.7})\text{O}_3$. Les intensités observées sont représentées en cercle rouge. Les intensités calculées et la différence sont représentées en traits pleins. Les traits verticaux marquent les positions des réflexions.

Tableau 3:
Condition d'acquisition des diagrammes de diffraction de rayon X
du composé Pb (Zr_{0.3}, Ti_{0.7}) O₃.

Conditions d'acquisition des données RX	
Radiation	$\lambda_{\text{CuK}\alpha 1} = 1.5406 \text{ \AA}$
Domaine angulaire	$20 < 2\theta < 115^\circ$
Pas d'enregistrement	0.02 par pas
Durée d'enregistrement	50 s (par °)

Tableau 4 :
Données cristallographiques et résultats de l'analyse Rietveld du diagramme de
diffraction des RX à température ambiante de Pb (Zr_{0.3}, Ti_{0.7}) O₃.

Données Cristallographiques	
Symétrie	Quadratique
Groupe d'espace	P4mm
Z	8
Masse Molaire	316.086 g.mol ⁻¹
Paramètres	a = 4.004 (2) Å et c = 4.149 (2) Å V = 66.53 Å ³
Conditions d'affinement (RX)	
Nombre de phases	1
Formule de phase	Pb (Zr _{0.3} , Ti _{0.7}) O ₃
Nombre de réflexions	44
Nombre de paramètres affinés	22
Bruit de fond	Polynomial (degré 5)
Fonction de profil et paramètre	Pseudo-voigt U = 0.136 V = -0.013 W = 0.038
Facteurs de confiance	
$R_B = 7.03 \%$; $R_F = 5.85\%$; $R_P = 19.4\%$; $R_{Wp} = 26.4\%$	

Les positions atomiques et les facteurs d'agitation thermique sont indiqués dans le tableau 5. Le tableau 6 rassemble les valeurs des principales distances et des principaux angles de liaison déterminées par logiciel **Radian 2** [12].

Tableau 5:
Résultats de l'affinement du diagramme de diffraction des RX de
Pb (Zr_{0.3}, Ti_{0.7}) O₃: positions atomiques, facteurs d'agitation thermique
et taux d'occupation.

ATOMES	x	y	z	Biso (Å ²)	Taux d'occupation
Pb	0.0	0.0	0.000	0.376	0.125
Ti	0.5	0.5	0.539 (3)	0.551(2)	0.085 (3)
Zr	0.5	0.5	0.539 (3)	0.551(2)	0.040 (3)
O1	0.5	0.0	0.591 (5)	0.000	0.250
O2	0.5	0.5	0.121 (4)	0.000	0.250

Tableau 6:
Principales distances interatomiques (Å) et angles de liaisons (°).

Distances interatomiques	
Pb-O1	2.62 (1)
Pb-O2	2.84 (3)
Ti-O1 = Zr-O1	2.01 (4)
Ti-O2 = Zr-O2	2.13 (2)
	2.02 (2)
O1-O2	2.95 (2)
	2.82 (2)
O1-O1	2.83 (1)
Angles de liaisons	
O1PbO1	65.3
	99.5
O1PbO2	61.9
O2PbO2	89.4
O1TiO1 = O1ZrO1	89.7
O1TiO2 = O1ZrO2	85.9

IV-3.4. Description de la structure

La structure de $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.3}, \text{Ti}_{0.7})\text{O}_3$ est décrite sous forme cubique (figure 4) où les sommets sont occupés par les atomes de plomb (Pb), le centre est occupé par les atomes Ti ou Zr et les faces centrées par les oxygènes O1 et O2. Les atomes d'oxygène (1) et (2) se trouvent décaler un peu du milieu des faces (voir tableau 5).

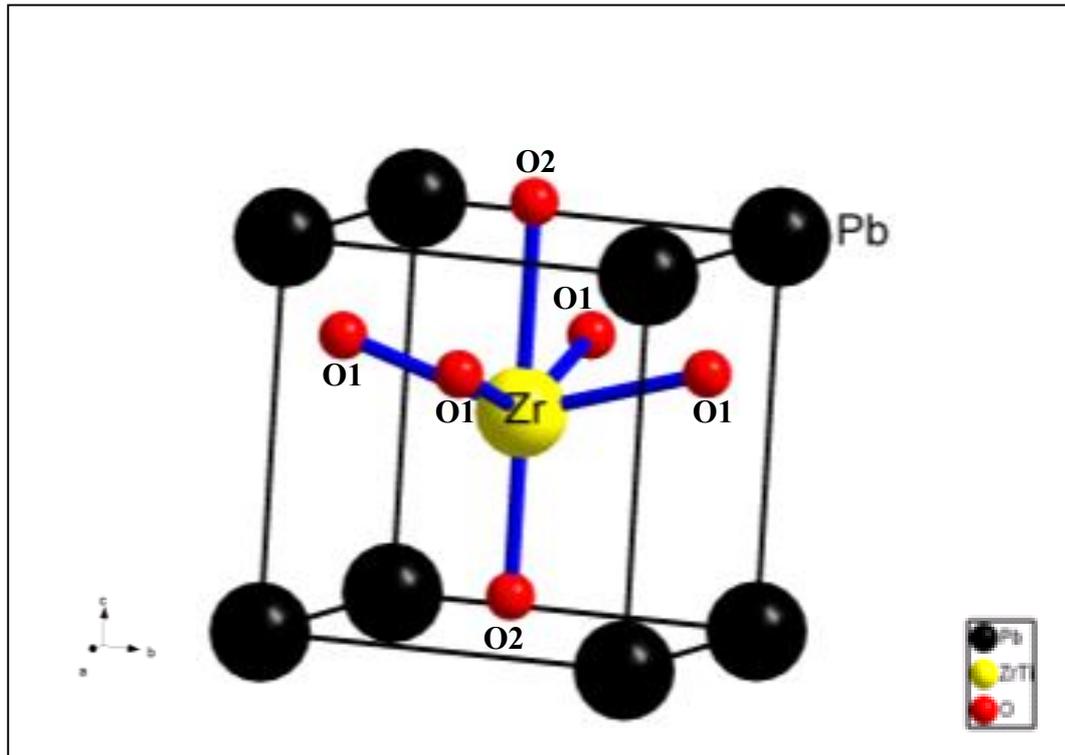


Figure 4:
Représentation de la structure de $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.3}, \text{Ti}_{0.7})\text{O}_3$.

La coordinence de l'atome de plomb est égale à 8 (figure 5). Cet atome est entouré par 4 atomes d'oxygène (1) et 4 atomes d'oxygènes (2), les distances Pb-O1 et Pb-O2 sont 2,62 Å et 2,84 Å dont la valeur moyenne égale à 2,73 Å. Ces valeurs sont comparables aux valeurs déterminées dans la littérature [10, 13, 14]. Les valeurs des distances moyennes de Pb-O dans PbTiO_3 (2,86 Å), PbZrO_3 (2,65 Å) et dans BaTiO_3 (2,82 Å). Il faut signaler que les distances Pb-O1 sont plus courtes que Pb-O2. Les angles entre l'oxygène et plomb varient de 61.9° et 99.5° respectivement.

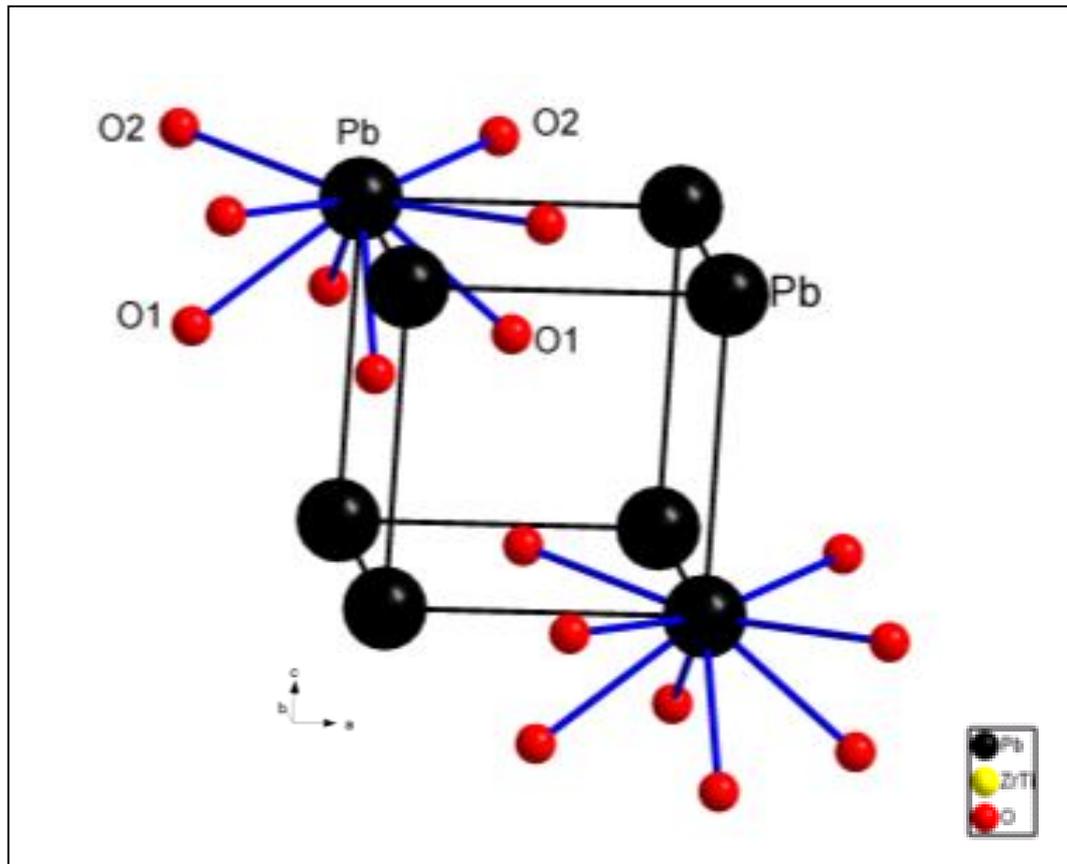


Figure 5:
Coordination de l'atome de plomb dans la structure
de $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.3}, \text{Ti}_{0.7})\text{O}_3$.

La coordination du zirconium (ou titane) est égale à six (figure 6). Cet atome est entouré par quatre atomes d'oxygène O1 et deux atomes d'oxygène O2 formant ainsi un octaèdre représenté sur la figure 7. Les sites octaédriques dans le centre de la maille sont limités par 6 « O » et occupés par Zr ou Ti. Les unités de structures sont alors les octaèdres $(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_6$ coordonnés entre eux par les oxygènes. Les distances Zr-O (ou Ti-O) varient entre 2,01 Å et 2,13 Å (la distance moyenne égale à 2,05 Å). A titre d'information, les distances moyennes Zr-O et Ti-O observés dans PbZrO_3 [13, 15, 16] et dans PbTiO_3 [10, 14, 17] sont égaux à 2,10 Å et 2,05 Å respectivement.

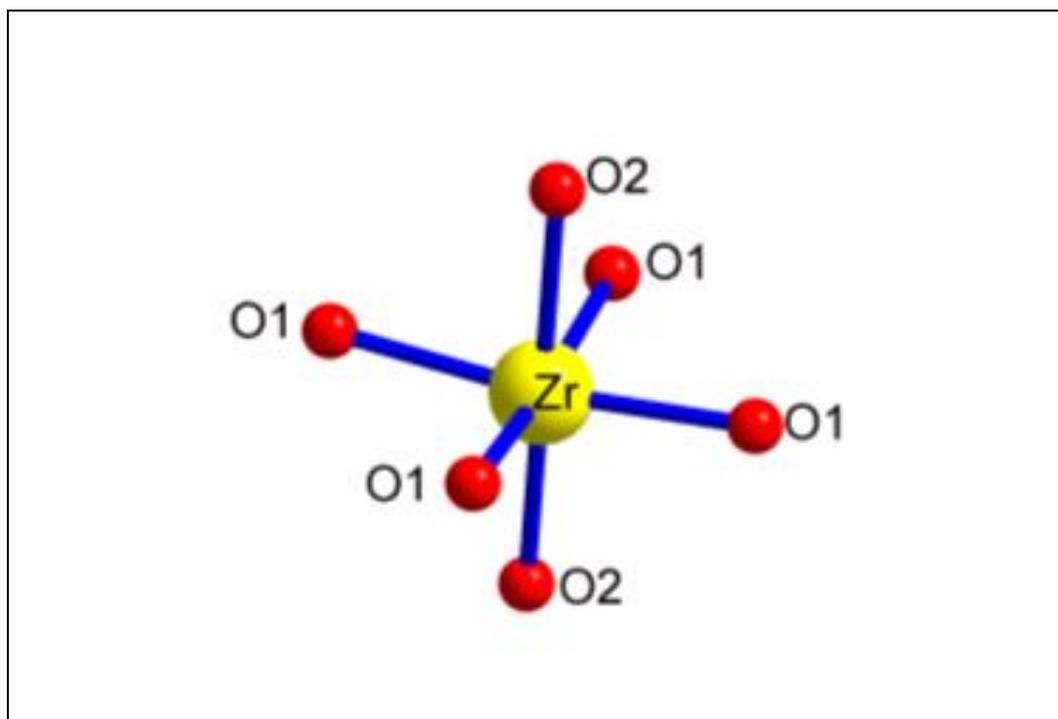


Figure 6:
Environnement de l'atome de zirconium dans la structure
de $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.3}, \text{Ti}_{0.7})\text{O}_3$.

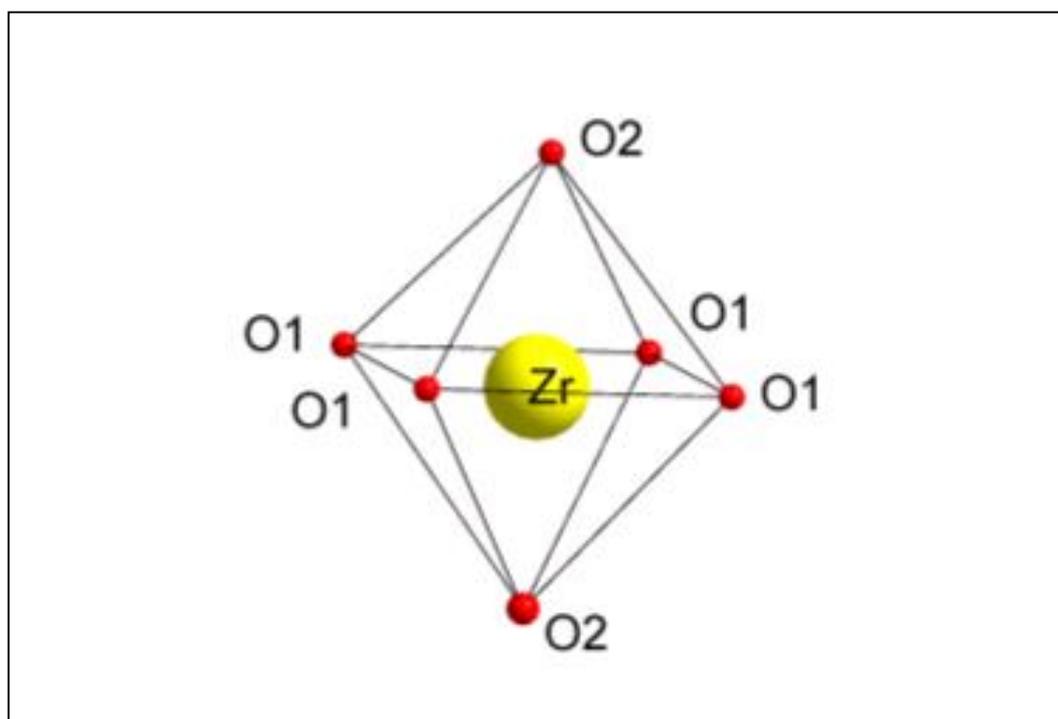


Figure 7:
Vue de la structure de $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.3}, \text{Ti}_{0.7})\text{O}_3$ montrant
un octaèdre $(\text{Ti}, \text{Zr})\text{O}_6$.

IV-4. CONCLUSION

Ce chapitre est consacré à l'affinement structural par la méthode de Rietveld, à partir des données de la diffraction par la poudre, de la phase tetragonale de la solution solide de $\text{Pb (Zr}_{0.3}, \text{Ti}_{0.7}) \text{O}_3$. Elle est décrite sous forme tetragonale où les sommets sont occupés par les atomes de plomb (Pb), le centre est occupé par les atomes Ti ou Zr et les faces centrées par les oxygènes O1 et O2. Cette structure est tridimensionnelle avec les atomes de zirconium (ou titane) en coordinence 6 et les atomes de plomb en coordinence 8. Les unités de structures sont les octaédres (Zr, Ti) O_6 coordonnés entre eux par les oxygènes.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] F. Hamzaoui, N. Bettahar, *Cristallographie*, Alger, (2001).
- [2] H. M. Rietveld, *Acta. Cryst.*, 6 (1967) 266.
- [3] H. M. Rietveld, *J. Appl. Cryst.*, 2 (1969) 65.
- [4] J. Jacques Rousseau, *Cristallographie Géométrique et Radiocristallographie*, Paris, (2000).
- [5] F. Z. Sriti, Thèse de Doctorat, Université de CAEN, (2002).
- [6] B. Jaffe, R. S. Roth and S. Marzullo, *J. Res. Nat. Pur. Std.* 55 (1955) 239.
- [7] J. Rodriguez-Carvajal and T. Roisnel, Commission on Powder Diffraction, Inter. Union of Crystallography, Newsletter 20 (1998) 35.
- [8] A. Boulif et D. Louër, *J. Appl. Cryst.*, 24 (1991) 987.
- [9] A. D. Mighell, C. R. Hubbard et J. K. Stalick (1981). NBS*AIDS80.A Fortran Program for Crystallographic Data Evaluation. Nat. Bur. Stand. (U.S) Tech. Note. 1141.
- [10] A.M. Glazer et S. A. Mabud, *Acta Cryst.* B34 (1978) 1065-1070.
- [11] 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).
- [12] V. Caignaert, calcul de distances interatomiques, (1994).
- [13] D. L. Corker, A. M. Glazer, W. Kaminsky, R. W. Whatmore, J. Dec and K. Roleder, *Acta Cryst.* B54 (1998) 128-28.
- [14] J. Harada, T. Pedersen and Z. Barnea, *Acta Cryst.* A26 (1970) 336-344.
- [15] K. Yamasaki, Y. Soejima and K. F. Fischer, *Acta Cryst.* B54 (1998) 524-530.
- [16] H. Fujishita, Y. Shiozaki, N. Achiwa and E. Sawaguchi, *Journal of the Physical Society of Japan*, vol. 51 No. 11, (1982) 3583-3591.
- [17] C. Muller, J. L. Baudour, V. Madigou, F. Bouree, J.M. Kiat, C. Favotto and M. Roubin, *Acta Cryst.* B55 (1999) 8-16.