

**République Algérienne Démocratique et Populaire**  
**Ministère d'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique**  
**Université Mouhamed El Bachir El Ibrahimi de Bordj Bou Arréridj**



**Faculté des sciences et de la technologie**

**Domaine des sciences de la matière**

**Filière : Physique**

**Spécialité : Physique des matériaux**

**Mémoire de master**

**Thème**

**Affinement structurale des  
composés type AB par la méthode  
de Rietveld**

**Présenté par :**  
**Nom et prénom**  
**BELHADLI ZOULIKHA**

**/09/2021**

**Jury de soutenance :**

Président	:	Abdelhakim LATRECHE	Prof	UBBA
Encadreur	:	Nadjet BENCHIHEUB	MCB	UBBA
Examineur:		Noudjoud LEBGAA	MCA	UBBA

**2020-2021**

## *Remerciements*

*Dans un premier lieu, j'exprime ma profonde gratitude à DIEU pour m'avoir permis de réaliser ce travail et pour m'avoir guidée tout au long de mon trajet.*

*Je tiens à exprimer mes sincères remerciements aux:*

*Nadjet BENCHIHEUB, MCB, UBBA pour m'avoir accueillie et aidée à réaliser ce travail avec rigueur et patience.*

*membre de jury: Abdelhakim LATRECHE professeur à l'université BBA d'avoir accepter et DR Noudjoud LEBGAA, MCA, UBBA maître de conférence à l'université de BBA*

*d'avoir accepter d'escaminer ce travail.*

*A tous les professeurs qui me suives de puis la 1ere année sans exception.*

*En fin, que toutes les personnes qui y ont contribuées de prés ou de loin trouvent ici ma sincère reconnaissance et mes remerciements.*

*Dédicace*

*Il n'est pas toujours facile de traduire une pensée ou un sentiment par des mots.*

*Alors je prends mon courage à deux mains*

*Et je dédie ce modeste travail à*

*tous ceux qui ont su être présents dans ma vie ;*

*Ma lumière du jour et l'étoile de mes nuits*

*Ma perle rare, mon symbole de patience, d'amour et de tendresse*

*Ma mère*

*Aussi à mon très cher père, cette flamme de sacrifice et d'honnêteté  
que je remercie pour tout ce qu'il m'a donné.*

*Je le dédie également à ceux qui ont été présents et à tout moment*

*A mon frère et mes sœurs*

*Aux personnes qu'ont partagée avec moi cette année*

*en toutes ses couleurs à mes chers collègues*

*Aïcha , Yousra; Amel ; Nadhra ; Nihade ;. Oum Elkhair et Meriem; Amira*

*A tous mes enseignants,*

*A tous mes amis et à toute personne ayant contribué de près  
comme de loin à sa concrétisation*

*Belhadli Zoulikha*

# Table des matières

<b>Introduction</b>	<b>1</b>
<b>1 RAPPEL CRISTALLOGRAPHIQUE ET DIFFRACTION DES RX PAR LES POUDRES</b>	<b>3</b>
1.1 Introduction . . . . .	3
1.2 Notion de réseau . . . . .	3
1.2.1 Réseau unidimensionnel . . . . .	4
1.2.2 Réseau bidimensionnel . . . . .	5
1.2.3 Réseau tridimensionnel . . . . .	5
1.3 Notion du motif . . . . .	6
1.4 Notion de maille . . . . .	7
1.4.1 Maille simple (ou primitive P) . . . . .	7
1.4.2 Maille multiple (ou conventionnelle) . . . . .	7
1.5 Notion des rangées réticulaires . . . . .	8
1.6 Notion des plans réticulaires (Indices de Miller) . . . . .	9
1.6.1 Distance interréticulaire $d_{hkl}$ . . . . .	10
1.7 Notion de symétrie . . . . .	10
1.7.1 Eléments de symétrie . . . . .	11
1.7.2 Opérations de symétrie . . . . .	12
1.7.3 Produit d'opérations de symétrie . . . . .	14
1.7.4 Groupe d'espace d'un cristal . . . . .	15
1.8 Les 14 réseaux de Bravais : . . . . .	16
1.8.1 Les 7 systèmes cristallins : . . . . .	16
1.9 Diffraction de rayons X par des échantillons polycristallin : . . . . .	17
1.9.1 Nature des rayons X : . . . . .	17
1.9.2 Principe de diffraction des rayons X . . . . .	18
1.9.3 Définition d'une poudre . . . . .	19
1.9.4 Diffractomètre de poudre . . . . .	20

1.10	Composition d'un diagramme de poudre . . . . .	22
1.10.1	Le profil de raies . . . . .	22
1.10.2	Largeur d'un pic de diffraction[14] . . . . .	22
1.10.3	Facteur de forme : . . . . .	23
1.11	Origine des profils de raie . . . . .	24
1.11.1	Fonction instrumentale $g(x)$ . . . . .	24
1.11.2	Fonction intrinsèque ou vrai $f(x)$ . . . . .	25
1.12	L'intensité des pics de diffraction . . . . .	25
1.12.1	L'intensité du fond continu . . . . .	25
1.12.2	L'intensité intégrée . . . . .	26
1.12.3	Facteur de Lorentz . . . . .	27
1.12.4	Facteur de polarisation . . . . .	27
1.12.5	Facteur de multiplicité . . . . .	28
1.12.6	Facteur de température . . . . .	28
1.12.7	L'absorption . . . . .	28
1.13	TYPES DES CRISTAUX . . . . .	30
1.13.1	Les cristaux ioniques . . . . .	30
1.13.2	Les cristaux covalents . . . . .	30
1.13.3	Les cristaux moléculaires . . . . .	31
1.13.4	Les cristaux liquides . . . . .	31
1.13.5	Les cristaux photoniques . . . . .	32
<b>2</b>	<b>MODELISATION ET METHODES D'AJUSTEMENT DU SPECTRE DE DIFFRACTION</b>	<b>33</b>
2.1	Introduction . . . . .	33
2.2	Les facteurs nécessaire pour la modélisation du profil des raies . . . . .	33
2.2.1	La modélisation du fond continu . . . . .	34
2.2.2	L'asymétrie des pics de diffraction . . . . .	34
2.2.3	La correction du déplacement systématique des pics . . . . .	35
2.2.4	Correction des élargissements expérimentaux . . . . .	36
2.3	Les fonctions généralement utilisées pour modéliser les profils de diffractions . . . . .	37
2.3.1	La fonction Gaussienne . . . . .	37
2.3.2	La fonction Lorentzienne . . . . .	37
2.3.3	La fonction voigt . . . . .	37
2.3.4	Fonction pearson VII . . . . .	38
2.3.5	La fonction pseudo voigt . . . . .	38

---

2.4	Méthodes d'affinement du diagramme de diffraction des poudres . . .	39
2.4.1	Méthode de décomposition (pic par pic) . . . . .	39
2.4.2	Méthodes d'affinement globales du diagramme du type WPPF(Whole Powder Profile Fitting) . . . . .	40
2.5	Facteur de reliabilité d'un affinement de type wppf ( whole powder pattern fitting) . . . . .	44
2.5.1	Affinement type wppd (whole powder pattern decomposition)	44
2.5.2	Affinement type Rietveld . . . . .	44
<b>3</b>	<b>Résultats d'affinement de la structure du Florure de Lithium (<i>LiF</i>) et l'Oxyde de Zinc (<i>ZnO</i>)</b>	<b>46</b>
3.1	Enregistrement du spectre de diffraction X du LiF et ZnO . . . . .	46
3.2	Extraction des positions de raies de diffractions . . . . .	48
3.3	Indexation automatique des diagrammes de diffraction par RX des poudres . . . . .	51
3.3.1	Les principes des méthodes utilisées . . . . .	51
3.3.2	Les critères de qualité . . . . .	52
3.3.3	Indexation du diagramme de poudre du LiF et ZnO . . . . .	53
3.3.4	Recherche du groupe d'espace . . . . .	55
3.4	Affinement globale des diagrammes de diffraction des composés LiF et ZnO (Profile Matching) . . . . .	55
3.4.1	Présentation du logiciel d'affinement utilisé . . . . .	55
3.4.2	Comment juger les résultats d'un affinement ? . . . . .	56
3.4.3	Affinement par la méthode de Le Bail (Pattern-Matching) . . . . .	56
3.4.4	Affinement par la méthode Rietveld . . . . .	57
3.4.5	Résultats de l'affinement . . . . .	58
3.5	Représentation des structures . . . . .	59
	<b>Conclusion</b>	<b>61</b>
	<b>Bibliographie</b>	<b>62</b>

# Table des figures

1.1	Représentation schématique d'un réseau [5] . . . . .	4
1.2	Réseau à une seule dimension[2] . . . . .	4
1.3	Réseau à deux dimensions[2] . . . . .	5
1.4	Répétition d'un motif dans un espace bidimensionnel[2] . . . . .	6
1.5	Représentation d'un grain de poudre formé de plusieurs monocristaux[5] . . . . .	7
1.6	Notion des rangées réticulaires[7] . . . . .	9
1.7	Indice de Miller d'un plan[7] . . . . .	10
1.8	Equidistance des plans réticulaires[2] . . . . .	11
1.9	Exemple d'éléments de symétrie[9] . . . . .	11
1.10	Opération de translation[9] . . . . .	12
1.11	Opération de rotation à 2D[9]. . . . .	13
1.12	Opération d'inversion[9] . . . . .	14
1.13	Produit d'un axe binaire par l'inversion. . . . .	15
1.14	Spectre des ondes électromagnétiques[23] . . . . .	18
1.15	Schéma de la loi de Bragg [4]. . . . .	19
1.16	Orientation préférentiel des grains. . . . .	20
1.17	L'arrangement géométrique du montage de Bragg-Brentano[13] . . . .	21
1.18	Largeur à mi hauteur FWHM[4] . . . . .	23
1.19	Illustration du phénomène d'ionisation par effet photoélectrique[20] .	29
1.20	Schéma de l'extinction primaire à gauche et secondaire à droite[18, 33] . . . . .	30
1.21	Le cristal est une phase intermédiaire aux phases solide et liquide[39] .	31
1.22	Les différents types de cristaux photoniques[40] . . . . .	32
2.1	Comparatif entre les différentes fonctions de profil[4] . . . . .	38
2.2	Exemple de décomposition pic par pic . . . . .	40

---

3.1	Le diagramme de la diffraction des rayons X du composé LiF. . . .	47
3.2	Le diagramme de diagramme de la diffraction des rayons X du ZnO. . . .	48
3.3	Figure de la fenêtre FULLPROF. . . . .	56
3.4	Maille élémentaire du LiF après affinement Rietveld. . . . .	60
3.5	Maille élémentaire du ZnO après affinement Rietveld. . . . .	60



# INTRODUCTION

L'étude des propriétés physico-chimique des matériaux cristallisés ne peut pas être effectuée sans passer par l'analyse de leur structure à l'échelle atomique, car elle permet de comprendre ces propriétés de ces matériaux. Pour ce faire on utilise une technique d'analyse expérimentale basée sur la diffraction par les Rayons X (ou DRX) sur des matériaux cristallisés sous forme de monocristal ou sur des échantillons polycristallin. Cette méthode non destructive s'est développée, elle est maintenant considérée comme une plus puissante, plus souple technique analytique pour l'identification, la détermination des structures cristallines.

L'objectif de notre étude consiste à mettre en pratique la méthode d'affinement de *Rietveld*; cette est méthode d'analyse du diffractogramme des RX développée par le cristallographie *H. Rietveld*. C'est une méthode puissante dans toute démarche de résolution structurale, lorsque les paramètres atomiques d'un isotype sont connus. Afin d'appliquer cette méthode on s'est intéressé à la résolution de structure des deux échantillons en poudres : le Fluorure de Lithium ( $LiF$ ) et L'oxyde de Zinc ( $ZnO$ ). Ces deux composés formés par deux ions d'électronégativité opposée font partie des cristaux ioniques de type  $AB$ . ce type de cristaux sont considérés rigide ils sont de mauvais conducteur de l'électricité.

Ce mémoire regroupe dans son contenu trois chapitres essentiels dont :

Nous aborderons dans **le chapitre 1** d'une part quelques notions de base sur la cristallographie, le phénomène de diffraction sur les matériaux polycristallin vérifiant la condition de Bragg. D'autre part, des généralités sur les profils de raie, l'origine des diagrammes de diffraction X par une poudre marqueront la fin du chapitre.

**Le deuxième chapitre** est réservé à l'explication des facteurs nécessaire pour la modélisation du profil des raies, les différentes fonctions mathématiques utilisées pour la modélisation du spectre de la diffraction tel que (fonction Gaussienne , Lorentzienne , Pseudo-Voigt...). d'autre part nous allons décrire les méthodes d'affinement utilisées : Méthodes d'affinement sans contrainte de maille c'est la

méthode par décomposition, la méthode d'affinement du spectre globale sans modèle structural, on a alors de types de **le Bail** et de **Pawley** et l'affinement du spectre globale en présence du modèle structurale dite Méthode de Rietveld.

Quant au **troisième chapitre** : nous exposons les résultats de l'indexation du diffractogramme du composé LiF et ZnO ; par le logiciel DICVOL04 ; dont nous avons déterminés le système cristallin, les paramètres de maille : dimensions :  $a, b, c$ , et angles  $\alpha, \beta$  et  $\gamma$ . et une proposition des groupes d'espace possible.

L'ajustement du spectre expérimentale par un spectre simulé ; en appliquant la méthode de Whole pattern Matching dite de le Bail aide à confirmer la maille et le groupe d'espace dans lequel ces composés peuvent se cristallisés. Ces paramètres peuvent nous servir dans la prochaine étape de détermination de structure : affinement par la méthode de Rietveld.

Enfin, le travail est ponctué par une conclusion générale.

# Chapitre 1

## RAPPEL CRISTALLOGRAPHIQUE ET DIFFRACTION DES RX PAR LES POUDRES

### 1.1 Introduction

La découverte de la diffraction des rayons X par Max Von Laue dans le dernier siècle était un événement véritablement important dans l'histoire de la science. Peu de temps après, c'est la découverte de W.H.Bragg et son fils W.L.Bragg , qui a permis de déterminer la structure cristalline de Chlorure de Sodium, Sulfure de Zinc et de diamant. Depuis ce temps là, l'utilisation de la diffraction des rayons X c'est développée, elle est considérée maintenant comme une des plus puissante et plus souple technique analytique pour l'identification et la détermination quantitative des phases cristallines des solides et des échantillons en poudres[1], elle à permis l'étude des structures cristallines en précisant des atomes dans l'espace. Pour cela un rappel des notions utiles pour identifier les structures, ainsi le principe de diffraction sur les RX sera présente dans cet chapitre.

### 1.2 Notion de réseau

Le réseau est un arrangement périodique régulier de points dans l'espace : on distingue trois types :

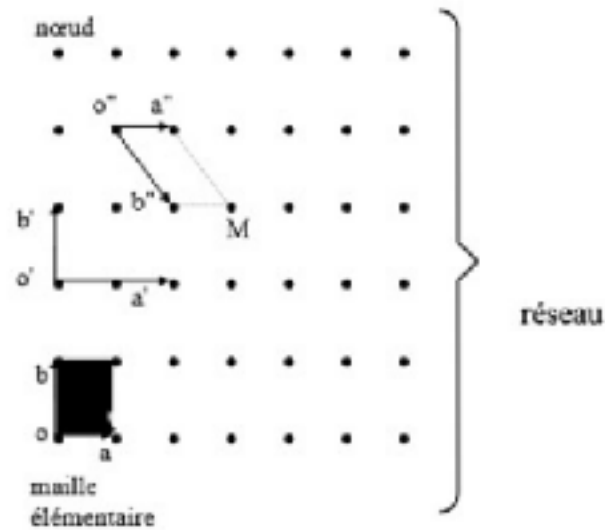


FIG. 1.1 – Représentation schématique d'un réseau [5] .

### 1.2.1 Réseau unidimensionnel

C'est un ensemble infini de points équidistants appelés noeuds du réseau de même nature et appartenant à une droite. Tout noeud du réseau sera défini par[2] :

$$\vec{O_n} = U\vec{a}, \quad (1.1)$$

ou :  $U$  : est un entier positif ou nul.

$\vec{a}$  : est le vecteur de base.



FIG. 1.2 – Réseau à une seule dimension[2] .

### 1.2.2 Réseau bidimensionnel

C'est l'association de deux familles de rangées parallèles et équidistantes, dont l'intersection donne les nœuds du réseau bidimensionnel [2]. Ce dernier est infini et peut être utilisé pour décrire la surface d'un matériau. La maille élémentaire ou base du réseau est définie par l'association des deux vecteurs  $\vec{a}$  et  $\vec{b}$ .

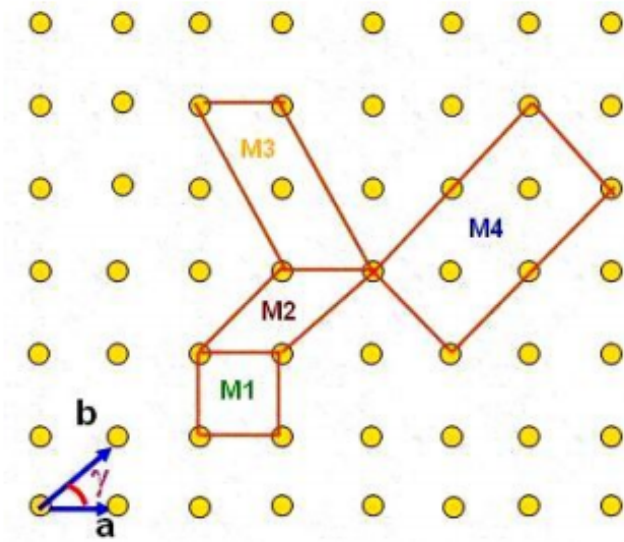


FIG. 1.3 – Réseau à deux dimensions[2] .

### 1.2.3 Réseau tridimensionnel

Le réseau tridimensionnel utilisé pour décrire le cristal parfait, est représenté par une famille de réseaux plans équidistants, qui peuvent être décrites par les trois vecteurs  $\vec{a}$ ,  $\vec{b}$  et  $\vec{c}$ , ces vecteurs définissent tous les points du réseau par les translations selon l'équation suivante[2] :

$$\vec{OM} = \vec{r} = U\vec{a} + V\vec{b} + W\vec{c}, \quad (1.2)$$

ou :

$U, V, W$  : sont des entiers négatifs ou positifs.

$\vec{r}$  : est le vecteur de translation du réseau.

### 1.3 Notion du motif

Tous les points d'un réseau représente un même motif[3]. Tel que Le motif est constitue par la plus petite entité discernable qui se répète périodiquement par translation. Pour un cristal, à l'échelle microscopique, le motif est un ensemble de particules constituées d'atomes, d'ions ou de molécules[5].



FIG. 1.4 – Répétition d'un motif dans un espace bidimensionnel[2] .

L'ensemble réseau et motif forment un cristal avec arrangement périodique tridimensionnel d'atomes. Cette structure conduit à des propriétés physique particulières par rapport à l'atome; la conductivité électriques ou thermique d'un métal. il se présente sous deux formes distincts [6].

#### Cristal parfait

Le cristal idéal ou parfait est constitué d'une répartition régulière des atomes , des ions ou des molécules suivant les trois dimensions de l'espace et l'arrangement régulier des atomes s'étend pratiquement à l'infini [5] .

#### Cristal réel

Contient un nombre très grand mais fini d'atomes. Il n'est pas parfaitement périodique car il présente des défauts comme les lacunes .

Un cristal réel (ou poly cristal) est constitué de plusieurs monocristaux, appelés grains ou cristallites. Ces monocristaux ont des orientations différentes et sont séparés entre eux par des joints de grains[5].

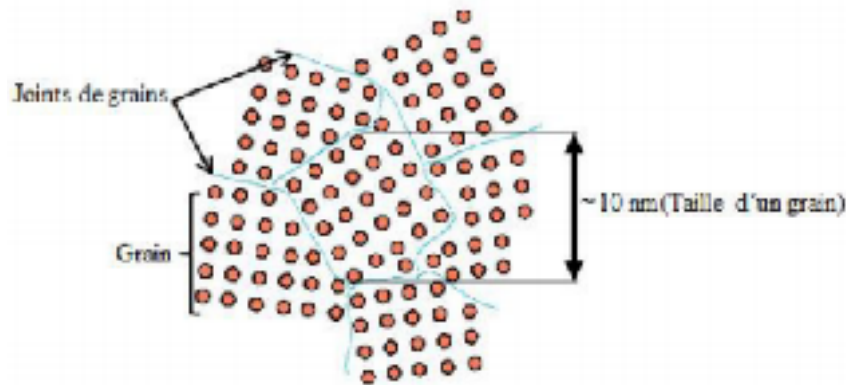


FIG. 1.5 – Représentation d'un grain de poudre formé de plusieurs monocristaux[5]

## 1.4 Notion de maille

Une maille est une unité de base parallélépédique à partir de laquelle on peut engendrer tout le cristal uniquement par des translations. Elle est définie par une origine  $O$  et trois vecteurs de base  $\vec{a}$ ,  $\vec{b}$  et  $\vec{c}$ . Les longueurs  $a, b, c$  sont des arêtes et les mesures  $\alpha, \beta, \gamma$  sont des angles entre les vecteurs de base. La maille élémentaire possède deux types[5] :

### 1.4.1 Maille simple (ou primitive P)

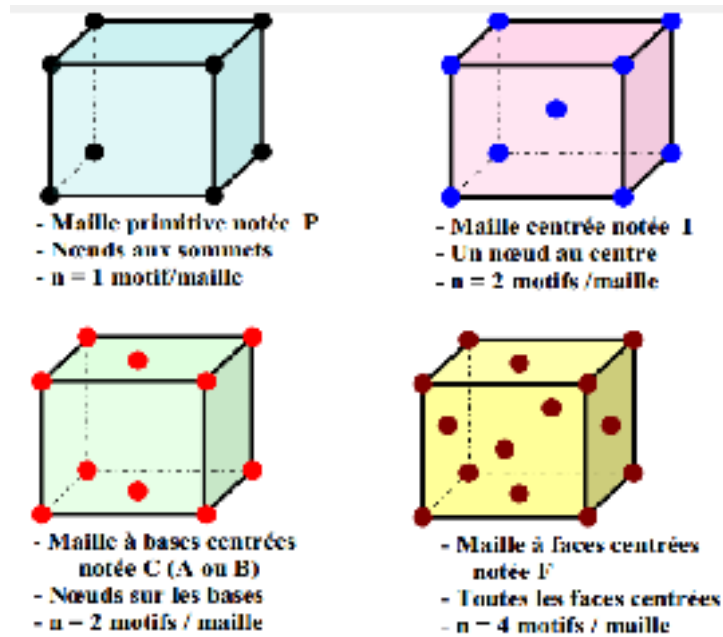
Possède un seul nœud par maille, et de volume élémentaire  $V_0$  tel que[2]

$$V_0 = \pm \vec{a} \cdot (\vec{b} \wedge \vec{c}) = \pm \vec{b} \cdot (\vec{c} \wedge \vec{a}) = \pm \vec{c} \cdot (\vec{a} \wedge \vec{b}), \quad (1.3)$$

### 1.4.2 Maille multiple (ou conventionnelle)

C'est une maille contenant plus d'un nœud. Elle a pour multiplicité  $m > 1$ , la maille est dite multiple d'ordre  $m$ ; elle est directe ou inverse selon le signe de  $m$ .

Les mailles multiples d'ordre 2, 3 et 4 sont appelées maille centrée  $A$ , maille à bases centrées  $C$  ( $A$  ou  $B$ ) et maille à faces centrées  $F$  respectivement[2].



Exemple de maille élémentaire : primitive et multiples[2] .

## 1.5 Notion des rangées réticulaires

la rangée est représentée par deux points de deux nœuds consécutifs, soit elle est définie par les coordonnées  $(X, Y, Z)$  soit on a deux de ces coordonnées sont des valeurs est l'une est nulle[7] .

Supposons que les coordonnées de la première nœud sont  $U_1, V_1, W_1$  et de la deuxième nœud sont  $U_2, V_2, W_2$ . Une rangée réticulaires est définie par les coordonnées  $[UVW]$  données par :

$$U = U_2 - U_1, \tag{1.4}$$

$$V = V_2 - V_1, \tag{1.5}$$

$$W = W_2 - W_1, \tag{1.6}$$



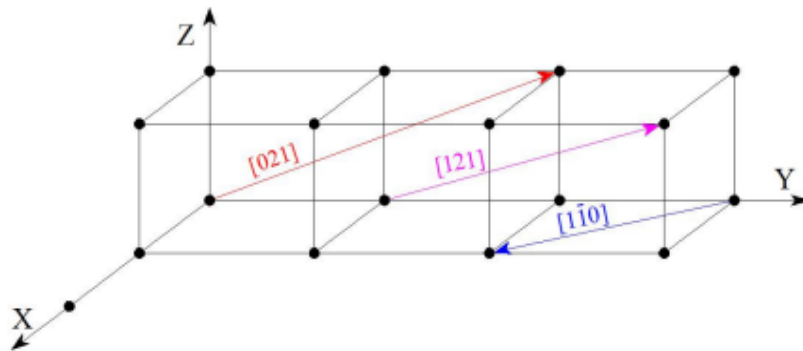


FIG. 1.6 – Notion des rangées réticulaires[7] .

## 1.6 Notion des plans réticulaires (Indices de Miller)

Elle consiste à préciser le symbole d'une face d'un réseau cristallin. l'intersection de ce plan avec les trois axes  $a$ ,  $b$  et  $c$ , conduit aux trois points ( dites indices de Miller) qui précisent la direction du plan

- $h$  est l'intersection du plan avec l'axe des abscisses  $x$  ,
- $k$  est l'intersection du plan avec l'axe des ordonnées  $y$ .
- $l$  est l'intersection du plan avec l'axe des côtes  $z$ .

Ce plan est plus proche de l'origine mais qui ne passe pas par l'origine, il est indiqué par les trois indices de Miller décrits entre parenthèses  $(hkl)$ .

les valeurs des axes d'un plan peuvent être négative si elles sont mesurées dans les directions négatives, le plan est noté par  $(\bar{h}\bar{k}\bar{l})$

Le principe pour déterminer les trois indices de Miller du plans réticulaire; consiste à prendre les valeurs absolues des inverses des trois nombres d'intersection  $\left(\frac{1}{x}, \frac{1}{y}, \frac{1}{z}\right)$  multipliées par leur plus petit commun multiple. On garde que les numérateurs donnent trois entiers premier entre eux qu'on appelle indices de Miller  $hkl$ [7].

**Exemple 1** dans la figure, le plan coupe les axes  $X$  et  $Y$  en 6 et l'axe  $Z$  en 3. Puis l'inverse des trois nombres  $\left(\frac{1}{6}, \frac{1}{6}, \frac{1}{3}\right)$  et on multiplie par leur plus petit commun multiple  $\frac{112}{6}$ . On garde les numérateurs (112) qui correspondent à l'indice de Miller du plan considéré.

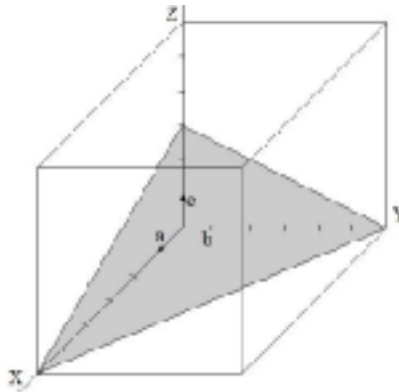


FIG. 1.7 – Indice de Miller d'un plan[7] .

### 1.6.1 Distance interréticulaire $d_{hkl}$

Dans un cristal , il existe une infinité de plans parallèles entre eux. L'équidistance des plans réticulaires qui sépare deux plans parallèles voisins est appelée distance inter réticulaire notée  $d_{hkl}$ , elle est mesurée par la distance de l'origine de maille au premier plan de la famille  $(hkl)$  [2] .

La distance  $d_{(hkl)}$  est donnée par la projection du vecteur  $\overrightarrow{OM} = \overrightarrow{X}$  sur la direction du vecteur  $\overrightarrow{S}$  perpendiculaire au plan  $P$  d'équation :

$$hx + ky + lz = 1, \quad (1.7)$$

de composantes non entières en générale, dans la base  $\overrightarrow{a}$ ,  $\overrightarrow{b}$ , et  $\overrightarrow{c}$  .

La distance réticulaire  $d_{hkl}$  est donnée par :

$$d_{hkl} = | \overrightarrow{x} | \cdot \cos \theta, \quad (1.8)$$

## 1.7 Notion de symétrie

Une opération de symétrie fait passer le cristal d'une position initiale à une position finale indiscernable. Cette opération est une translation? une inversion ou une combinaison de celles -ci-.l'opérateur est appelé élément de symétrie[8] .

L'étude de la symétrie du système permet la classification des cristaux qui facilite, l'interprétation de la diffraction des RX et la résolution des structures.

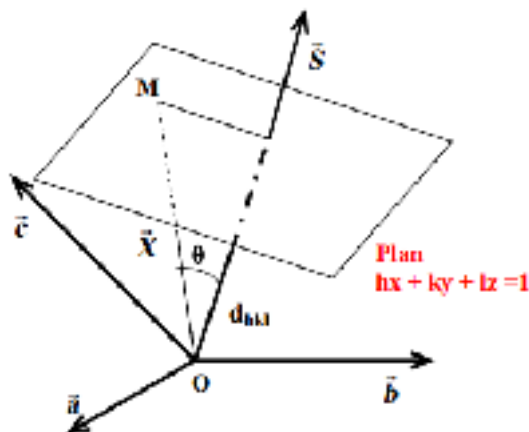


FIG. 1.8 – Equidistance des plans réticulaires[2] .

### 1.7.1 Eléments de symétrie

On appelle élément de symétrie[9], l'ensemble des points fixes (points ou plans) d'une opération de symétrie. Ces éléments de symétrie sont utilisés pour la représentation graphique de l'opération à laquelle il sont associés.

Les éléments de symétrie qui interviennent en cristallographie sont :

- Le centre de symétrie associé à l'inversion,
- Le plan de réflexion ou miroir  $m$  associé aux réflexions ,
- Axe de rotation  $c$  associé aux rotations,

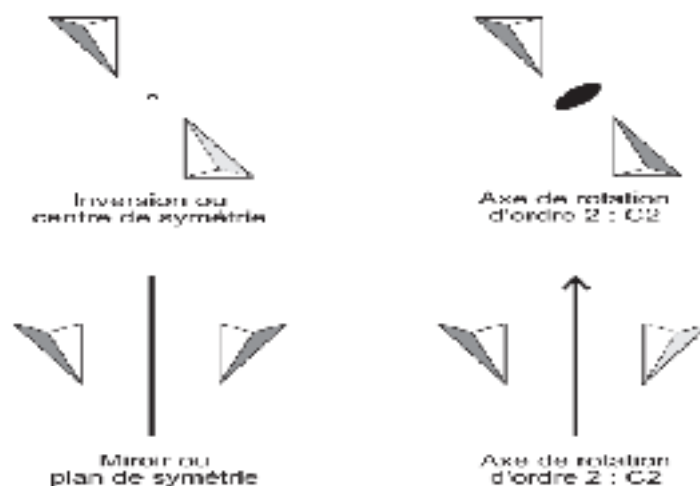


FIG. 1.9 – Exemple d'éléments de symétrie[9] .

### 1.7.2 Opérations de symétrie

Le postulat fondamental de la cristallographie géométrique est que le réseau cristallin reste invariant lors de certains déplacement dans l'espace. Ces déplacements ramènent le réseau en coïncide avec lui-même et sans déformation [9] :

#### a. Les translations

Dans cette opération de symétrie il n'ya aucun point fixe (sauf pour translation nulle).

Le vecteur  $T$  de la translation doit être un vecteur équipollent à une combinaison linéaire des vecteurs de base de ce réseau. Afin de laisser celui ci invariant dans l'opération de symétrie, l'objet initial et l'objet final sont rigoureusement superposables. Une opération qui laisse l'objet initial invariant sera notée  $\leq E \geq$  [9].



FIG. 1.10 – Opération du translation[9] .

#### b. Les rotations

Dans l'opération de symétrie, les rotations sont caractérisées par l'axe de rotation  $\mu$  et par l'angle  $\varphi$  de rotation[9]. Les rotations laissent un ensemble de point invariant ( l'axe de rotation ) on note habituellement les rotations par :  $R(\mu, \varphi)$

Si :

$$\varphi = \frac{2\pi}{n}, \tag{1.9}$$

(avec  $n$  entier), on dit que l'axe de rotation est d'ordre  $n$  et on le note  $C_n$ .

Après  $n$  opérations on retrouve la situation initial :

$$(C_n^n = C_n^n) = E, \tag{1.10}$$

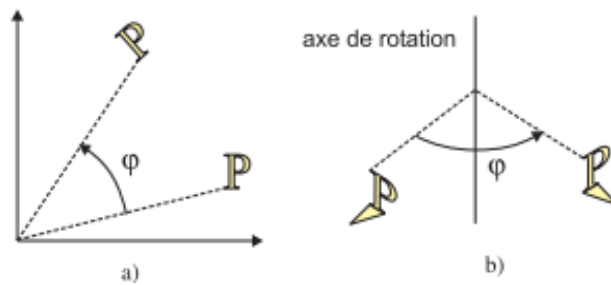






FIG. 1.11 – Opération de rotation à 2D[9].

Axe de rotation	ordre $n$	Notation	symbole
binaire	2	$C_2$	
ternaire ou trigonaux	3	$C_3$	
quaternaire	4	$C_4$	
hexagonaux	6	$C_6$	

Dans une rotation l'objet initial et l'objet final sont rigoureusement superposables après une succession de rotation infinitésimales .

**c. L'inversion**

L'inversion  $I$  ou < symétrie -point > est une opération qui transforme un vecteur en son opposé et ne laisse qu'un point de l'espace invariant ( ce point est le centre de symétrie ). On écrit :

$$I(U) = I.U = -U, \tag{1.11}$$

Il faut remarquer qu' à la suite d'une inversion, il est impossible d'envisager une transformation continue de l'espace (et donc sans changement d'orientation de l'espace ) qui permette de faire coïncides l'objet initial et l'objet finale. Dans la figure au dessus, la flèche de l'objet initial pointe vers l'avant alors que celle

de l'objet final pointe vers l'arrière .l'objet final est l'image dans un miroir de l'objet initial (comme une mais droite et une main gauche ). De tels objet sont dit ≤énantiomorphes≥[9].

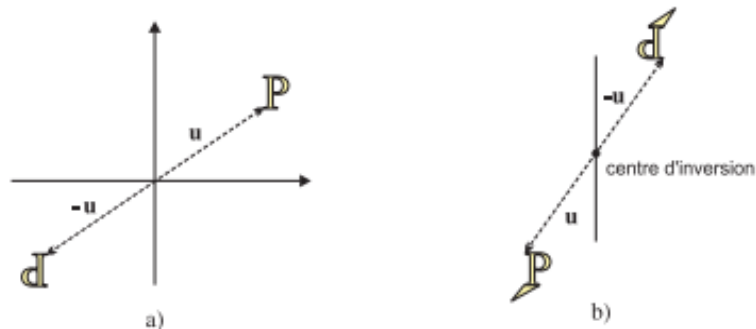


FIG. 1.12 – Opération d'inversion[9] .

### 1.7.3 Produit d'opérations de symétrie

On appelle produit de symétrie l'opération de symétrie qui résulte de l'application successive de deux opérations de symétrie.

En général le résultat final dépend de l'ordre dans lequel sont effectuées les opérations : le produit est alors non commutatif. On distingue :

- a. Produit des rotations par l'inversion** : On fait une inversion  $I$  suivie d'une rotation d'angle  $\varphi$  dont l'axe de rotation  $U$  contient le centre d'inversion[9]. Ce produit d'une rotation par une inversion est noté par le symbole de la rotation  $\overline{R}$ , définit par :

$$I.R(U, \varphi) = R(U, \varphi) . I = \overline{R} . (U, \varphi) , \quad (1.12)$$

Si  $\varphi = \frac{2\pi}{n}$  (avec  $n$  entier ), On note l'opération produit  $\overline{C}_n$  ou  $I_n$  et après  $n$  application de l'opération, on retrouve l'élément initial :  $\overline{C}_n^n = I_n^n = E$ .

- b. Produit d'un axe binaire par l'inversion** (Le miroir) : est le produit d'un axe binaire  $C_2$  par une inversion dont le centre est situé sur l'axe, produit noté  $\overline{C}_2 = I.R(U, \pi)$ , est une symétrie - plan ou miroir que l'on note aussi  $\sigma^2$  avec :  $\sigma = I.C_2 = I.R(U, \pi)$ . Ce miroir est perpendiculaire à l'axe et contient le centre d'inversion[9].

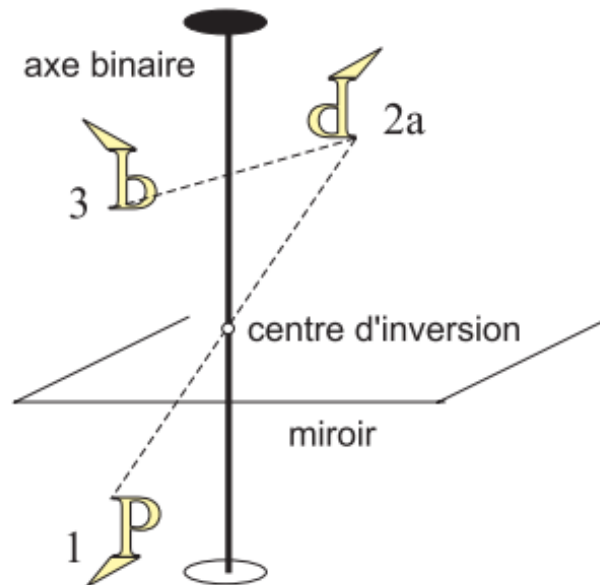


FIG. 1.13 – Produit d'un axe binaire par l'inversion.

#### 1.7.4 Groupe d'espace d'un cristal

Le groupe d'espace d'un système cristallin regroupe l'ensemble des opérations de symétrie du groupe ponctuel auxquelles s'ajoutent les opérations de translation. Il a été démontré par Fedorov et Schoenflies, vers 1890, l'existence de 230 groupes d'espace qui représente toutes les combinaisons possibles de réseaux et d'opération de symétrie pour une figure tridimensionnelle infinie[2].

##### Notation du groupe d'espace

Le symbole international du groupe d'espace est une notation abrégée décrivant les éléments de symétrie présents. Il y a une importante différence dans la notation du groupe d'espace à celle utilisée dans le groupe ponctuel. Un groupe d'espace peut être désigné soit par son numéro d'ordre (de 1 à 230), soit par les symboles de Hermann -Mauguin qui décrivent les symétries du groupes. Cette notation consiste à précéder le groupe ponctuel par des lettres majuscules ( $P, I, F, A, B, C, R$ ) qui indiquent le type de maille suivie d'une succession de nombres et de lettres (par exemple :  $Im3m, Pm3m, \dots$ )[2].

## 1.8 Les 14 réseaux de Bravais :

### A deux dimensions :

On parle plutôt de cinq réseaux de Bravais différents : Réseau carrée, Réseau Rectangulaire, Réseau Rectangulaire Centré, Réseau Hexagonal, Réseau Oblique.

### A trois dimension :

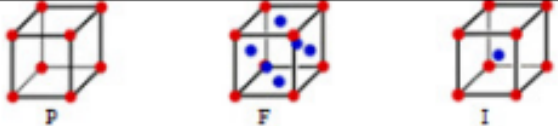
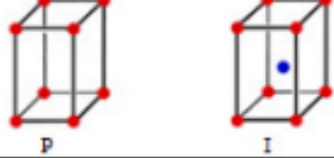
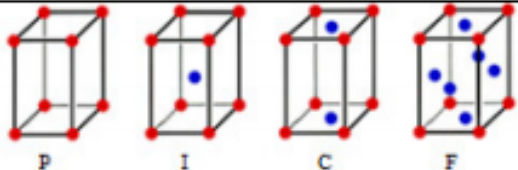
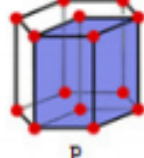

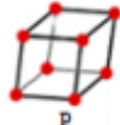

L'ensemble de tous les réseaux de mailles répétitive d'un espace donné[7].

#### 1.8.1 Les 7 systèmes cristallins :

Les mailles cristallines constituantes d' un réseau en trois dimensions représentées par les périodicités  $(\vec{a}, \vec{b}, \vec{c})$  correspondent aux parallélépipèdes et il existe sept types de maille cristallines représentatives des sept grande systèmes cristallins. Ces systèmes cristallins sont obtenus par les combinaisons possibles entre les paramètres linéaires  $(a, b, c)$  et les paramètres angulaires  $(\alpha, \beta, \gamma)$  .

les formes obtenues des parallélépipèdes sont donc fonction de la variations de leurs dimensions suivant la longueur  $(\overline{OX})$ , la largeur  $(\overline{OY})$ , la hauteur  $(\overline{OZ})$  d'une maille élémentaires[7].



<b>Les 14 réseaux cristallins de Bravais</b>	
Système cubique $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$ $a=b=c$	
Système tétragonal $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$ $a=b \neq c$	
Système orthorhombique $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$ $a \neq b \neq c$	
Système hexagonal $\alpha=\beta=90^\circ, \gamma=120^\circ$ $a=b \neq c$	
Système monoclinique $\alpha=\gamma=90^\circ, \beta \neq 120^\circ$ $a \neq b \neq c$	
Système triclinique $\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$ $a \neq b \neq c$	
Système rhomboédrique $\alpha=\beta=\gamma \neq 90^\circ$ $a=b=c$	

Les 14 réseaux de Bravais et les 7 systèmes cristallins de Bravais.

## 1.9 Diffraction de rayons X par des échantillons polycristallin :

### 1.9.1 Nature des rayons X :

Les rayons X font partie du spectre de rayonnement électromagnétiques .la dualité particule - onde de ces rayonnements s'exprime par une relation entre

l'énergie  $E$  d'un photon et la longueur d'onde  $\lambda$  [10] par :

$$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda}, \quad (1.13)$$

d'où

$$\lambda = \frac{hc}{E}, \quad (1.14)$$

$h$  : constante de planck.

$C$  : la vitesse de la lumière.

Les rayons X se situent entre les rayons ultraviolets et les rayons  $\gamma$  avec une longueur d'onde comprise couramment entre environ 1 nm et  $10^{-3}$ nm.

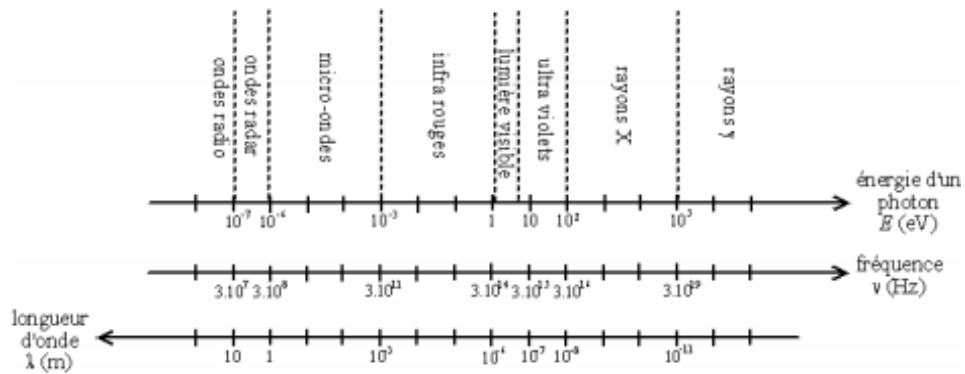


FIG. 1.14 – Spectre des ondes électromagnétiques[23] .

### 1.9.2 Principe de diffraction des rayons X

Lorsque les rayons X atteignent les plans réticulaires des réseaux cristallins ils entrent en contact avec les nuages électroniques des atomes constituant ce plan. En diffusant des rayonnements X selon une 1<sup>er</sup> orientation dans l'espace. Ces rayonnements diffusés interfèrent entre eux, l'intensité représente donc des maxima dans certaines directions, on parle de phénomène de **diffraction**. Plus le plan diffracte , plus le pic de diffraction est intense.

Les directions dans les quelles les interférences sont constructives sont appelées pic de diffraction, peuvent être déterminées par la loi de Bragg tel que Cette relation permet de mesurer les angles de Bragg ( $\theta$ ) [3]. :

$$2d \sin \theta = n\lambda, \quad (1.15)$$

où  $d$  la distance inter réticulaire,  $\theta$  est l'angle d'incidence des rayons X,  $n$  est un entier et  $\lambda$  est la longueur d'onde des rayons X.

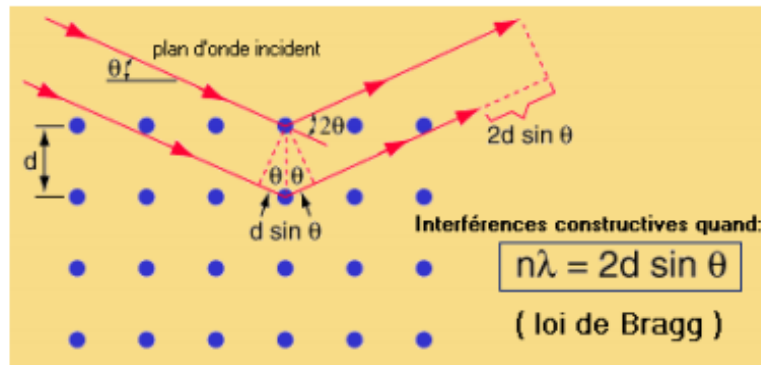


FIG. 1.15 – Schéma de la loi de Bragg [4].

### 1.9.3 Définition d'une poudre

En cristallographie, le terme "**poudre**" est généralement associé à une substance solide divisée en très petite particules homogènes, mais peut aussi bien être appliqué à un matériau poly cristallin compact comme une pièce de métal de céramique ou de polymère.

En effet, les paramètres importants pour définir la notion de poudre pour une expérience de diffraction sont le nombre de la taille des particules individuelles qui constituent le solide. Une poudre idéale pour une expérience de diffraction doit être constituée d'un grand nombre de petits cristallites aléatoirement orientés les uns par rapport aux autres[11]. Il faut prendre en compte trois paramètres :

#### a) La statistique de comptage

Elle est liée à la quantité de matière diffractant, c'est -à-dire au nombre de cristallites en position de diffraction. Pour améliorer cette statistique, il faut utiliser le plus grande volume possible de poudre et faire tourner le porte -échantillon .

**b) La taille des grains**

Afin d'éviter les problèmes de micro-absorption et d'extinction il est nécessaires de travailler avec une poudre homogène ayant des grains de petite taille. pour un échantillon moyennement absorbant ,on travaille en général avec des grains de taille inférieure ou égale à  $10 \mu m$ .

**c) L'orientation des grains**

Une distribution non aléatoire des orientations des grains donne lieu à des orientations préférentielles qui se manifestent par le renforcement de certaines familles de raies de diffraction[12].

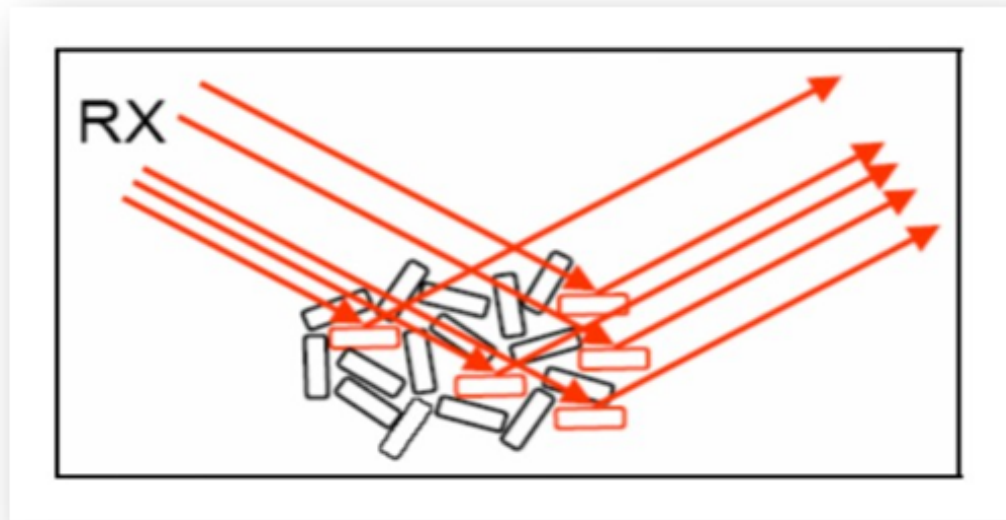


FIG. 1.16 – Orientation préférentiel des grains.

**1.9.4 Diffractomètre de poudre**

Dans cette géométrie, la source est fixe , l'échantillon tourne sur lui-même à une vitesse angulaire  $\theta$  donnée et le détecteur tourne autour de même axe à une vitesse angulaire double de celle de l'échantillon[13].

Le faisceau X incident, issu de la ligne focale du tube de rayon X , divergeant mais limité par une série de diaphragmes, éclaire la surface plane de l'échantillon

placé au centre du diffractomètre sur le cercle de focalisation. Le faisceau diffracté converge vers le diaphragme du détecteur placé à deux fois l'angle d'incidence  $\theta$ .

Des fentes supplémentaires sont couramment positionnées en amont du détecteur pour éliminer les radiations indésirables. De même, pour limiter la divergence des différents faisceaux, des fentes de soller ( $S$ ) peuvent être placées avant le diaphragme en entrée et avant ou après le diaphragme en sortie. De plus un filtre  $K - M (K\beta)$ , ou mieux un monochromateur, peut être ajouté.

Lorsque le monochromateur est placé sur le faisceau incident, il permettra l'élimination de la radiation  $K - L2 (K\alpha_2)$ , améliorant ainsi notablement la résolution instrumentale, et réduira la fluorescence sans toute fois la supprimer.

Lorsque le monochromateur est placé après l'échantillon, il ne permettra pas la séparation  $K - L3 \setminus K - L2$  mais éliminera complètement la fluorescence due à l'échantillon et le fond continu issu de longueurs d'onde différentes de celle sélectionnées par le monochromateur.

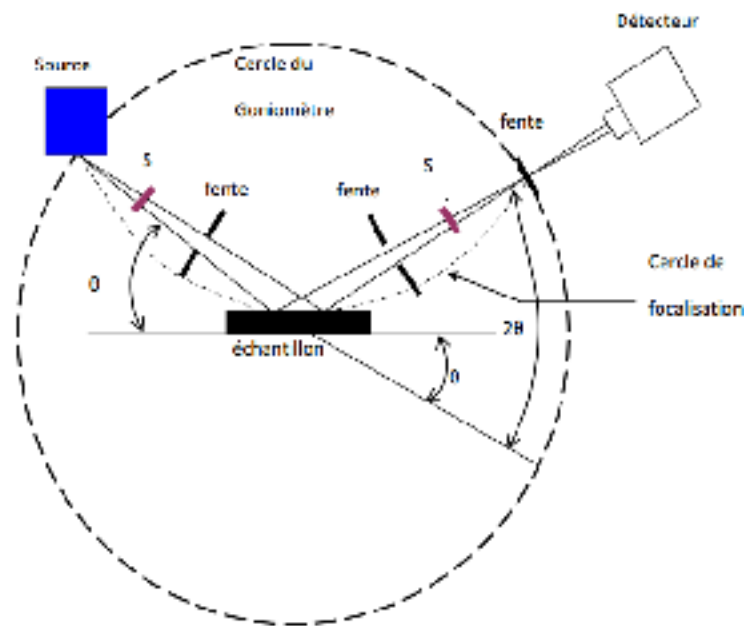


FIG. 1.17 – L'arrangement géométrique du montage de Bragg-Brentano[13].

## 1.10 Composition d'un diagramme de poudre

La méthode générale consiste à bombarder l'échantillon polycristallin avec des rayons X et enregistrer la déviation  $2\theta$  du faisceau en fonction de l'intensité diffusée, la courbe obtenue s'appelle le diffractogramme ou diagramme de diffraction ou encore spectre de diffraction, elle est caractérisée par les paramètres suivants :

### 1.10.1 Le profil de raies

La distribution d'intensités autour de la position de diffraction définit par une courbe correspondant à un pic de diffraction est appelée profil de raie. Chaque profil de raie de diffraction peut être défini par les paramètres de position, le paramètre de dispersion, la surface du pic et le paramètre de forme, ce dernier étant défini seulement dans le cas d'un profil de type Voigt. Ces divers paramètres seront expliqués dans les paragraphes suivants[14] :

#### Paramètre de position[14]

##### 1. Position par le maximum d'intensité

La position  $2\theta_{\max}$  d'une distribution, tel que le profil d'une raie de diffraction est l'angle  $2\theta$  pour lequel l'intensité est maximale.

##### 1. Position définie par le centre de gravité

Le centroïde ou le centre de gravité de la surface du profil de raie s'utilise également pour définir la position d'une raie de diffraction. Centroïde est défini par :

$$\frac{\int (2\theta) \cdot I(2\theta) \cdot d(2\theta)}{\int I(2\theta) \cdot d(2\theta)} = \langle 2\theta \rangle, \quad (1.16)$$

$I(2\theta)$  : étant la distribution de la raie .

### 1.10.2 Largeur d'un pic de diffraction[14]

La mesure de dispersion est aussi nécessaire pour définir un pic. Pour fixer la dispersion du pic, on utilise les trois paramètres suivants :

**Largeur à mi -hauteur (FWHM)**

La largeur à mi -hauteur noté  $2W$  ou plus souvent  $FWHM$  (full of with at Hall Maximum ) est une distance angulaire entre deux points pour lesquelles l'intensité vaut la moitié de l'intensité maximale. La droite horizontale passant par la moitié de l'intensité maximale coupe le profil en deux points l'angle  $2\theta_1$  et  $2\theta_2$  on a souvent :

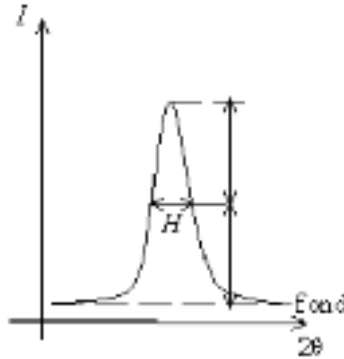


FIG. 1.18 – Largeur à mi hauteur FWHM[4] .

$$FWHM + \nabla (2\theta) = 2W = 2\theta_2 - 2\theta_1 \tag{1.17}$$

**Largeur intégrale  $\beta$**

La largeur intégrale est égale au rapport de l'intensité de la distribution  $I (2\theta)$  à la valeur de l'intensité maximal .

$$\beta = \int I (2\theta) .d(2\theta) \setminus I_{\max}. \tag{1.18}$$

**1.10.3 Facteur de forme :**

Il est défini par[14] :

$$\phi = FWHM \setminus \beta, \tag{1.19}$$

Le facteur de forme est généralement inférieure à l'unité pour les profils de raie. Il aide à caractériser chaque type du profil voigtien. On distingue deux cas :

- Les grandes valeurs de  $\phi$  indiquent une chute rapide des intensités en queue de courbe .
- Les petites valeur de  $\phi$  indiquent une baisse lente des intensités au delà de l'angle ou l'intensités est maximale.

## 1.11 Origine des profils de raie

Cette distribution d'intensité définit par le profil expérimental  $h(x)$  d'une raie de diffraction qui dépend de la résolution instrumentale du diffractomètre caractérisée par une fonction instrumentale  $g(x)$  et de la microstructure de l'échantillon étudié  $f(x)$  .

Selon le théorème de superposition , l'opération mathématique est donnant le profil expérimental le produit de convolution des deux fonctions donnée par[14] :

$$h(x) = f(x) \times g(x) = \int f(x) \times g(x-y) dy, \quad (1.20)$$

ou les variables  $x$  et  $y$  définissent l'écart angulaire de chaque point à l'angle  $\theta_{\max}$  du pic .

### 1.11.1 Fonction instrumentale $g(x)$

La fonction instrumentale  $g(x)$  représente l'ensemble des aberrations dues à l'appareillage ( les sources d'aberrations différentes d'une technique de DRX à l'autre) . Après la recherche des aberrations du diffractomètres[14], Alexandre et Wilson ont montré que la fonction instrumentale :

$$g(x) = g_1 \times g_2 \times g_3 \times g_4 \times g_5, \quad (1.21)$$

où :

$g_1$  : représente l'effet de la fente de la source du faisceau des RX de dimension non nul ;

$g_2$  : représente l'effet de la surface plane de l'échantillon ; cette fonction a pour effet de déplacer le profil dans la direction de l'axe des abscisses ( $2\theta$ ) aux petites angles de Bragg,

$g_3$  : représente la fonction de la divergence axiale du diffractomètre de poudre,

$g_4$  : représente la transparence de l'échantillon ;



$g_4$  : représente l'effet de la fente de réception ;pour les diffractomètres automatiques , elle doit être de même largeur que la source des RX pour éviter la perte d'intensité ;

$g_5$  : est la fonction qui représente le désalignement existant dans le diffractomètre lorsqu'on fait corriger le décalage entre le profil de raie calculé et celui observé.

l'élargissement angulaire des raies du à l'instrument est souvent décrit par la fonction de résolution de cagliotti :

$$(FWHM) = U \tan^2 \theta + V \tan \theta + W, \quad (1.22)$$

$FWHM$  : représente la largeur à mi-hauteur de la réflexion de Bragg située à l'angle  $2\theta$ , elle dépend de la fonction instrumentale  $g(x)$  par la fonction de cagliotti :

$U, V, W$  : sont des constantes.

### **1.11.2 Fonction intrinsèque ou vrai $f(x)$**

Après l'enregistrement d'un diagramme de diffraction par les poudres, on remarque que les largeurs des raies de pic ne correspondent pas à la fonction de résolution instrumentale qui serait trouvée par l'utilisation d'un échantillon de référence (standard)[14]. Le changement de la forme de pic (élargissement ) entre les diffractogrammes respectifs du composé étudié et des standards est traduit par une fonction nommée fonction intrinsèque ou vrai. Cet élargissement intrinsèque supplémentaire est du à la microstructure de l'échantillon et provient essentiellement de deux effets :

- Élargissement due à l'effet de taille ; dans ce cas les pics sont représentés par une fonction de type gaussien .
- Élargissement due à l'effet de contraintes internes : il est produit par les distorsions cristallines non uniformes comme par exemple les microcontraintes ,les dislocations ,.....

## **1.12 L'intensité des pics de diffraction**

### **1.12.1 L'intensité du fond continu**

L'intensité du fond continu est la somme d'une contribution instrumentale et d'une contribution de l'échantillon :

### Fond continu instrumental

Ce type de fond continu est produit par le rayonnement utilisé par la diffractomètre ou par l'environnement de l'échantillon ou du détecteur[17].

### Fond continu d'échantillon

Il a pour origine soit d'autre processus d'interaction du RX avec l'échantillon ,soit certaines particularités structurales de l'échantillon. Les processus des interactions RX -échantillon produisent un fond continu monotone, tandis que les caractères structuraux de l'échantillon donnent un signal dont la variation est plus ou moins accentuée [14].

## 1.12.2 L'intensité intégrée

L'intensité d'une réflexion  $(h, k, l)$  s'exprime par la relation établie selon la théorie cinématique de la diffraction X pour des cristaux ayant des imperfections de réseau suivante :

$$I_{hkl} = \left( \frac{I_0 \lambda^3 I_s}{64\pi R} \right) \cdot \frac{1}{\mu} \cdot \left( \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 mc^2} \right)^2 \cdot \frac{j_{hkl}}{V_c} \cdot [L] \cdot [P] \cdot |F_{HKL}|^2, \quad (1.23)$$

Avec :

$I_0$  :est l'intensité du faisceau incident ;

$\lambda$  :sa longueur d'onde .

$I_s$  : est la hauteur de la fente du détecteur (perpendiculaire au plan d'incidence ou équatorial ), c'est-à-dire la longueur du cône de diffraction mesuré par la détecteur ;

$R$  :est la distance échantillon-détecteur (et apparaissent car l'intensité n'est intégrée que dans un angle solide réduit ).

$\mu$  : est le coefficient linéaire d'absorption :

$\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 mc^2} = R_0$  :est le rayon classique de l'électron où  $e$  est la charge et  $m$  la masse de l'électron .

$c$  :la vitesse de la lumière et  $\epsilon_0$ est la permittivité du vide ;

$j_{hkl}$  :est la multiplicité de la réflexion (hkl)ou  $h, k, l$  sont des indices de Miller ;

$V_c$  :est le volume de la maille ;

$[L]$  :est le facteur de Lorentz ( $L = \frac{1}{\sin \theta_{hkl} \cdot \sin 2\theta_{hkl}}$ );

$[P]$  :est le facteur de polarisation monochromateur sur une source de rayon X classique (est l'angle de réflexion de Bragg du monochromateur)[15].

$F_{HKL}$  :est le facteur de structure de la réflexion  $(hkl)$ .

Les termes constants à toutes les réflexions du diagramme peuvent être regroupés pour donner une expression plus simple de l'intensité[16] :

$$I_{hkl} = S \cdot j_{hkl} \cdot [L] \cdot [P] \cdot |F_{HKL}|^2 . \quad (1.24)$$

$S$  :étant le facteur d'échelle qui est commun à toutes les réflexions d'une même phase cristalline.

A cette expression donnant l'intensité des raies doivent s'ajouter des contributions influant également l'intensité :la statistique de comptage , l'orientation préférentielle des cristallites ,l'absorption de l'échantillon ou encore l'extinction.

L'intensité des réflexions contient l'information permettant d'accéder à l'arrangement structural (position des atomes dans la maille) par le fait que ces positions sont directement fonction du facteur de structure .

### 1.12.3 Facteur de Lorentz

L'intensité du faisceau diffracté dépend de la vitesse avec laquelle le noeud du réseau réciproque traverse la sphère d'Ewald. L'augmentation de cette vitesse diminue l'intensité diffractée d'un facteur  $L$ [18] .

Le facteur de Lorentz dépend de la géométrie de l'expérience. Pour les diffractomètres de poudre, ona[8] :

$$L(\theta) = \frac{l}{\sin^2 \theta \cdot \cos \theta} , \quad (1.25)$$

### 1.12.4 Facteur de polarisation

A la sortie du tube cathodique[19], un faisceau de RX n'est pas polarisé, mais lorsque ce faisceau est diffracté par un cristal, il devient partiellement polarisé, il en résulte une atténuation que l'on peut représentée par le facteur  $P$  appelé facteur de polarisation, il donné en général par la relation :

$$P(\theta) = (1 - p) + P \cos 2\theta, \quad (1.26)$$

Dans le cas d'un faisceau non polarisé (rayonnement d'anticathode,  $P = \frac{1}{2}$ ) et le facteur de polarisation est donnés par la formule :

$$P = \frac{1}{2}(1 + \cos^2 2\theta), \quad (1.27)$$

Les termes trigonométriques des deux relations ( 1.18 et 1.19) sont regroupés dans une seule expression appelée "Lorentz -Polarisation " ou "LP" telle que :

$$Lp = \frac{1 + \cos^2 \theta}{\sin^2 \theta \cos \theta}, \quad (1.28)$$

Dans le cas ou on utilise un monochromateur, ce facteur est donné par l'équation suivante [19] :

$$LP = \frac{1 + \cos^2 2\theta \cos^2 \theta \alpha}{\sin^2 \theta \cos \theta (1 + \cos^2 2\alpha)}, \quad (1.29)$$

$\alpha$  : étant l'angle de Bragg du monochromateur, cet angle vaut généralement 13.28°.

### **1.12.5 Facteur de multiplicité**

La correction par le facteur de multiplicité tient compte du fait que par symétrie plusieurs familles de plans d'indices de Miller différents sont équivalentes et présentent la même distance interréticulaire . Ces familles de plans contribueront donc au même anneau de diffraction .

### **1.12.6 Facteur de température**

De l'augmentation de la température résulte les variations suivantes :

- Une augmentation de l'intensité du fond continu,
- Une diminution de l'intensités diffractée,
- Des changements dans les positions des raies de diffraction  $2\theta$ ,
- Ces changements sont due à l'expansion de la maille élémentaire.

### **1.12.7 L'absorption**

L'absorption a pour principale origine l'ionisation ou effet photoélectrique[20]. Un photon incident ionisant un atome perd toute son énergie. ces photons ne seront pas présents dans le diagramme de diffraction.

Pour un traversée d'échantillon sur une distance X, la correction mathématique de ce phénomène se fait par la relation ci dessous ou loi de Beer-Lambert qui décrit le phénomène de l'absorption.

L'intensité transmise décroît donc du fait de l'absorption . :

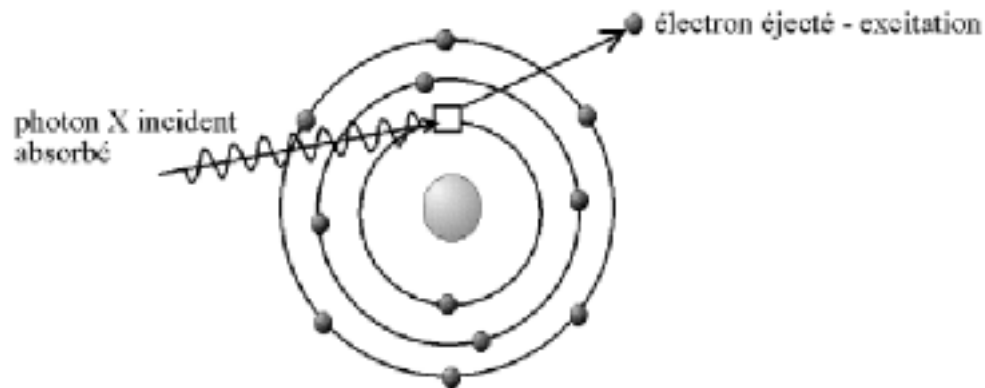


FIG. 1.19 – Illustration du phénomène d’ionisation par effet photoélectrique[20] .

$$I = I_0 \cdot e^{-\mu x} \quad (1.30)$$

$I$  : est l’intensité du faisceau transmis.  
 $I_0$  : l’intensité arrivant sur l’échantillon.  
 $\mu$  : coefficient d’absorption linéaire

### L’extinction

Il existe deux types d’extinction[18, 33]

#### Extinction primaire

Lorsque un faisceau incident de RX subit une fois la diffraction sur une poudre, il peut arriver que lors de sa traversée il rencontre un autre plan atomique et sera diffracté une deuxième fois par la même famille de plans. Ce dernier (deuxième faisceau) va être en opposition de phase avec le premier. Ce qui aura pour conséquence une réduction de l’intensité.

#### Extinction secondaire

Elle résulte de la réduction progressive du faisceau incident par les plans successifs qui diffractent. Mais cet effet importe généralement peu dans le cas des poudres.

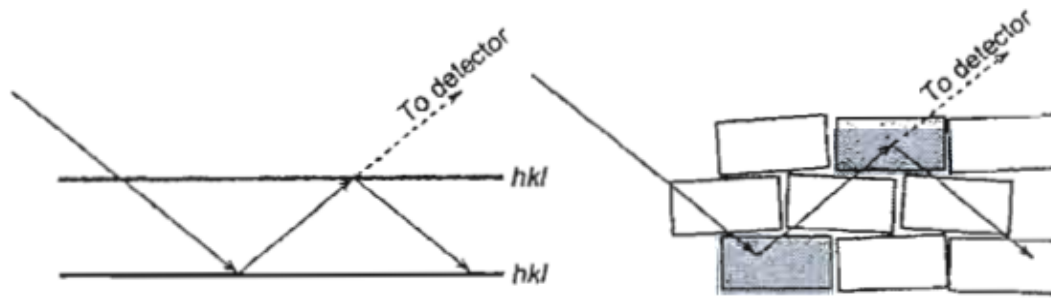


FIG. 1.20 – Schéma de l'extinction primaire à gauche et secondaire à droite[18, 33]

## 1.13 TYPES DES CRISTAUX

### 1.13.1 Les cristaux ioniques

Les cristaux ioniques résultent de l'association d'un élément fortement électropositif et d'un élément fortement électronégatif. L'élément électropositif a généralement un seul électron périphérique (métaux alcalin :Li,Na,K,Rb,Cs), qu'il cède facilement pour devenir un ion positif avec une configuration électronique stable de couche saturées. L'élément électronégatif a généralement sept électrons périphériques (halogène :F,Cl,Br,I), il accepte facilement un huitième électron pour devenir un ion négatif avec une configuration électronique stable. Les deux ions ainsi créés sont liés par attraction coulombienne d'où le nom de cristaux ioniques.

L'électron libéré par le métal alcalin est fortement fixé sur l'halogène de sorte qu'aucun électron n'est libéré dans le réseau du matériau, ces cristaux sont les isolants. En outre, l'énergie de liaison entre les atomes est très importante de sorte que ces cristaux sont généralement très durs[22].

### 1.13.2 Les cristaux covalents

Les cristaux covalents sont construits avec des éléments de la colonne IV du tableau périodiques tel que (C,Si,Ge,Sn). Ces éléments ont quatre électrons périphériques qu'il mettent en commun avec quatre voisins pour établir des liaisons covalentes.

Les électrons de valence sont liés mais leur énergie de liaison est beaucoup plus faible que dans les cristaux ioniques. Cette énergie de liaison est importante dans

le carbone diamant ,ce qui en fait un isolant, elle est nulle dans l'étain, ce qui en fait un conducteur .Dans le silicium et le germanium cette énergie a une valeur intermédiaire qui fait de ces matériaux des Semi-conducteurs[22].

### 1.13.3 Les cristaux moléculaires

Les cristaux moléculaires, comme leur nom l'indique ,sont bâtis sur une unité de base qui n'est plus l'atome mais la molécule. Les forces de liaisons sont grandes à l'intérieure de la molécules mais du type van der waals entre molécules et par conséquent faibles. Ces matériaux sont peu résistants et fondent à basse température[22].

### 1.13.4 Les cristaux liquides

Le cristal liquide est une nouvelle étape de la matière, n'entrant dans la classification habituelle distinguant trois états :

Solide, liquide et gaz et les faisant entrer dans la grande famille de la matière molle.

Cet état possède une phase intermédiaire entre deux phases (solide et liquide) ,aussi il combine à la fois les propriétés d'un liquide conventionnel et celles d'un solide cristallisé. Ces états baptisés cristaux liquides par Lehman sont dits aussi mésomorphes (du grec : de forme intermédiaire ) ou mésophases qui présente certains composés organiques .

Le cristal liquide peut se subdiviser en trois catégories (phases) suivant l'orientation et la disposition des molécules, les principales mésophases sont les phases : nématiques, chole stériques, et smectique[39].

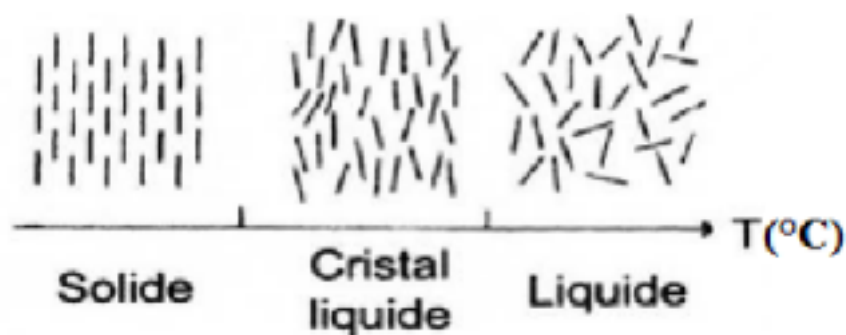


FIG. 1.21 – Le cristal est une phase intermédiaire aux phase solide et liquide[39] .

### 1.13.5 Les cristaux photoniques

Les cristaux photoniques sont des matériaux dont l'indice diélectrique varie de manière périodique à l'échelle de longueur d'onde, sur une ou plusieurs directions de l'espace. La périodicité peut être unidimensionnelle (miroir de Bragg), bidimensionnelle ou encore tridimensionnelle. Cette variation périodique de l'indice optique suivant les différentes directions entraîne l'apparition de gamme de fréquence pour laquelle la lumière ne peut alors se propager. C'est l'analogie entre la propagation d'une onde électromagnétique dans ces milieux et la propagation des électrons dans un cristal photonique qui a mené à l'appellation de ces bandes de fréquence  $\leq$ bande interdites photoniques $\geq$ .

La réalisation d'une périodicité sur toutes les directions de l'espace permet de réfléchir une onde lumineuse quelque soit son angle d'incidence ou sa polarisation[40].

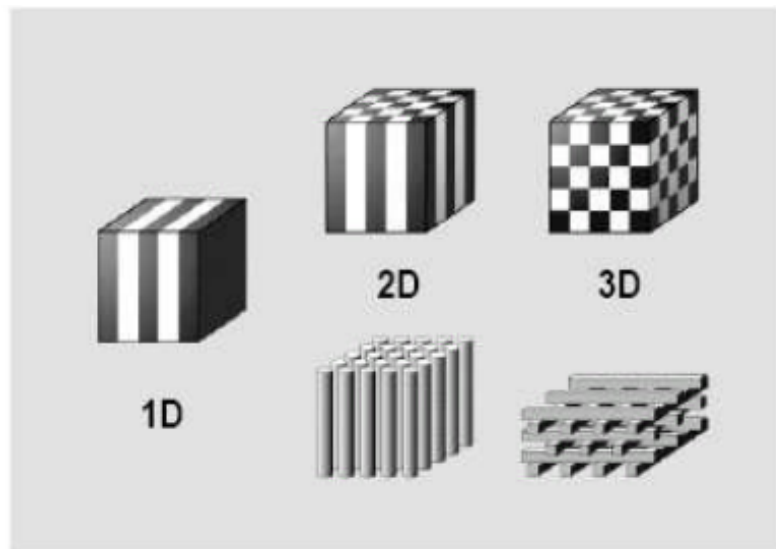


FIG. 1.22 – Les différents types de cristaux photoniques[40] .



## Chapitre 2

# MODELISATION ET METHODES D'AJUSTEMENT DU SPECTRE DE DIFFRACTION

### 2.1 Introduction

Les techniques de traitements des diagrammes de poudre reposent essentiellement sur des méthodes d'ajustement de modèles calculés aux données observées afin d'obtenir l'information recherchée (paramètre de maille ,taille des particules, .....etc.).[23]dont nous présenterons ces méthodes, ces avantages et ces inconvénients dans le présent chapitre.

### 2.2 Les facteurs nécessaire pour la modélisation du profil des raies

La modélisation du profil des raies nécessite de prendre en compte les facteurs suivants[14] :

- L'asymétrie du pic par rapport à sa position de diffraction.
- En diffraction des RX , la contribution de l'échantillon à l'élargissement des raies est très importante contrairement au cas de la diffraction neutroniques. Il est donc plus difficile de modéliser les profils dans le cas de diffraction des

rayons X.

- La fonction mathématique qui simule le mieux la distribution d'intensité autour de la position de diffraction ,
- La largeur de la raie. nous utilisons ici la largeur à -mi-hauteur (FWHM) ,

### **2.2.1 La modélisation du fond continu**

Pour obtenir un spectre calculé s'approchant le plus possible du spectre expérimental, il faut modéliser le fond continu pour séparer au mieux la contribution des pics de celle du fond continu.

Une fonction phénoménologique ,utilisée en l'absence d'un modèle meilleur est un polynôme d'ordre 10 dont on spécifie l'origine pour permettre une meilleur modélisation, par exemple pour tenir compte des bosses due aux phase amorphe. Si  $\gamma_{bi}$  est l'intensité du fond continu au  $i^{ème}$  pas du diagramme, cette fonction polynomiale est donnée par[14] :

$$\gamma_{bi} = \sum B_m \left[ \frac{2\theta}{BKPOS} - 1 \right]^m , \quad (2.1)$$

où :

$BKPOS$  : est la valeur initiale de  $2\theta_i$  pour le calcul du polynôme du fond continu ( valeur usuelle =  $45^\circ$ ).

$B_m$  :Sont des coefficients du polynôme.

$2\theta_i$  : est l'angle au  $i^{ème}$  pas du diagramme .

### **2.2.2 L'asymétrie des pics de diffraction**

Les pics de diffraction mesurés à bas angles présentent une certaine asymétrie. Une surface courbée introduit ,à travers le cône de diffraction des distorsions dans la forme des pics. Ces distorsions sont habituellement faibles sauf aux très bas et aux très grande angles.

Cet effet peut être pris en compte pour corriger les intensités ( par exemple lors d'un affinement de profil) en multipliant l'intensité calculée à chaque pas par un facteur d'asymétrie empirique de la forme :

$$A(\theta_i - \theta_h) = 1 - A \sin(2\theta_i - 2\theta_h) \cdot (2\theta_i - 2\theta_h)^2 / \tan \theta_H, \quad (2.2)$$

$A$  : étant le paramètre à affiner .

$\theta_h$  : est la position de la raie.

Cette approximation proposée par Rietveld, ne donnent pas des résultats satisfaisants dans l'approche de l'asymétrie des profils de raie de diffraction .

Les travaux de J.F.Bérar et Baldinozzi ont débouché sur une relation d'approximation[24] qui est plus efficace. Elle contient quatre paramètres et est donnée par l'équation suivantes :

$$A = 1 + \frac{P_1 F \alpha(z) + 2Pb(z)}{\tan n_h(\theta)} + \frac{p_1 F \alpha(z) + 4P_1 b(z)}{\tan n_h(\theta)}, \quad (2.3)$$

### **2.2.3 La correction du déplacement systématique des pics**

Le dérèglement de montage d'une expérience de diffraction des RX sur poudre peut produire des erreurs systématiques provenant soit de l'échantillon ,soit du diffractomètre ou du montage de l'échantillon[25], les programmes de Rietveld[26] incluent la possibilité de corriger les déplacements des positions des raies qui résultent de ces erreurs systématiques.

#### **L'excentricité de l'échantillon (géométrie Bragg -Brentano)**

Dans les expériences de diffraction des RX par un composé polycristallin, la plus grande source d'erreur sur les positions des raies est le déplacement de l'échantillon dans le montage. L'erreur est donnée par la relation suivantes [24] :

$$\Delta(2\theta) = -2SR^{-1} \cdot \cos \theta, \quad (2.4)$$

pour la méthode de Rietveld, le paramètres affiné est  $:(-2SR^{-1})$ .

$S$  : Le déplacement de l'échantillon par rapport à l'axe du goniomètre.

#### **La planéité de l'échantillon**

La surface de l'échantillon n'est pas concentrique au cercle de focalisation du goniomètre Bragg-Brentano. Il résulte un élargissement du profil de diffraction et un déplacement de son centre de gravité

#### **Transparence de l'échantillon**

La transparence de l'échantillon est un phénomène caractéristique de tous les grains de la poudre : pour cela le déplacement des pics est systématique. La correction de ce décalage est donnée par la relation :

$$\Delta(2\theta) = -(\mu R)^{-1} \cdot \sin \theta, \quad (2.5)$$

Où :

$\mu$  : est le coefficient d'absorption linéaire de l'échantillon .Notons que cette relation est valable dans le cas d'échantillon minces[27].

$R$  : est le rayon du goniomètre.

### **La correction de l'orientation préférentielle**

L'orientation préférentielle est un phénomène trouvé, en général, dans les expériences de la diffraction des rayons X sur poudre. Ceci s'explique par le fait que dans un tel cas, l'échantillon est formé d'un grand nombre de cristallites orientés aléatoirement. Lorsque on s'écarte de cette règle, on parle alors de texture ou d'orientation préférentielle. Le texture peut provenir soit de l'échantillon lui-même (alliage ou céramique ) soit de la méthode de préparation de l'échantillon pulvérulent . Les intensités correspondant à ces plans privilégiés seront fortement accentuées. Dans le cas de DRX sur poudre. La texture est définie par trois paramètres[9] :

- La normale à la surface plane de l'échantillon (en configuration Bragg-Brentano) représentée par un axe de texturation lié à la symétrie de l'échantillon .
- Une direction d'orientation préférentielle (le vecteur de diffraction ) qui définit la normale à un plan cristallographique particulier et qui s'aligne préférentiellement le long de l'axe de texturation de l'échantillon.
- Un taux de texturation.

#### **2.2.4 Correction des élargissements expérimentaux**

La déconvolution du profil expérimental est une opération nécessaire pour la détermination de la taille des cristallites et des micro contraintes.

Cette convolution est réalisée par l'utilisation d'un composé standard (par exemple le quartz ) ayant une microstructure ne donnant lieu à aucun élargissement (pic de Dirac). L'analyse de ces élargissements est effectuée de deux façons :

- Soit par des pics individuels ou des groupes limités de pics, tel qu'utilisé dans des programmes de fitting qui peuvent s'appliquer préalablement à la connaissance de la structure et voire même à la détermination de la maille.
- Soit par le diffractogramme complet, c'est le cas d'un pattern matching ou de la décomposition d'un diagramme de diffraction par la méthode de Rietveld[26].

## 2.3 Les fonctions généralement utilisées pour modéliser les profils de diffractions

Pour affiner un diagramme de poudre on utilise les fonctions de forme des raies .Chacune de ces fonctions comporte un ou plusieurs termes permettant d'ajuster la forme des raies ou pics de diffraction enregistrés[28] :

### 2.3.1 La fonction Gaussienne

La Fonction Gaussienne est principalement utilisée pour l'affinement des profils en diffraction neutronique car elle représente bien le profil due à l'instrumentation dans le cas d'une source continue , son expression est :

$$G(\theta) = \frac{2}{H_G} \left[ \frac{\ln(2)}{\pi} \right]^{1/2} \exp \left[ -\frac{4 \ln(2)}{H_G^2} (2\theta - 2\theta_{hkl})^2 \right], \quad (2.6)$$

$H_G$  : la largeur à mi -hauteur de la raie gaussienne,

$\theta_{hkl}$  : L'angle de diffraction de la raie hkl.

$G(2\theta)$  : La distribution d'intensité du profil au point  $2\theta$  de la fonction Gaussienne[28].

### 2.3.2 La fonction Lorentzienne

Définit par la relation :

$$L(2\theta) = \frac{2}{\pi H_L} \left[ 1 + \frac{4(\sqrt{2}-1)}{H_L^2} \cdot (2\theta - 2\theta_{hkl})^2 \right]^{-1}, \quad (2.7)$$

$H_L$  : La largeur à mi -hauteur de la raie lorentzienne .

$\theta_{hkl}$  : L'angle de diffraction de la raie Lorentzienne.

$L(2\theta)$  : La distribution d'intensité du profil au point  $2\theta$  de la fonction Lorentzienne.

### 2.3.3 La fonction voigt

Est la convolution d'une fonction Gaussienne et d'une Lorentzienne[29] :

$$V(2\theta) = G(2\theta) \times L(2\theta), \quad (2.8)$$

### 2.3.4 Fonction pearson VII

Caractérisée par une relation de la forme[30] :

$$PVII(2\theta) = \frac{2\sqrt{m}(2^{1/m} - 1)^{1/2}}{\sqrt{m} - 0.5\sqrt{\pi H}} \times \left[ 1 + 4(2^{1/m} - 1) \cdot \frac{(2\theta - 2\theta_{hkl})^2}{H^2} \right]^{-m}, \quad (2.9)$$

La variation du paramètres  $m$  en fonction de l'angle de diffraction est donnée par la relation suivantes :

$$m = m_0 + 100 \cdot \frac{x}{2\theta} + 10000 \cdot \frac{y}{(2\theta)^2}, \quad (2.10)$$

Dont les termes affinales seront  $m_0$ ,  $x$  et  $y$ .

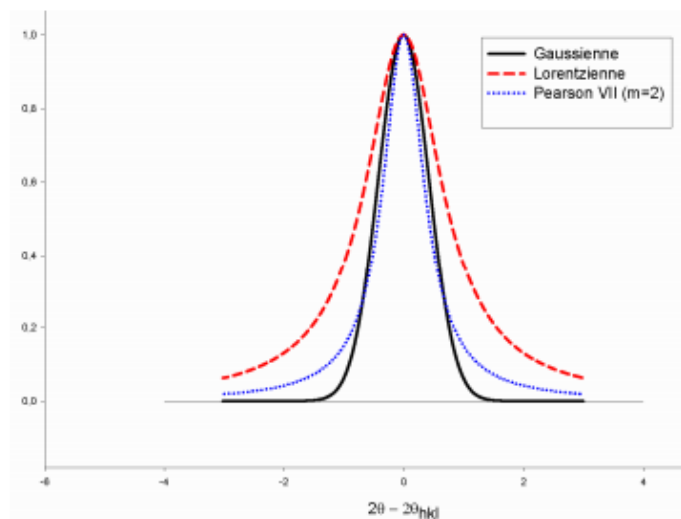


FIG. 2.1 – Comparatif entre les différentes fonctions de profil[4] .

### 2.3.5 La fonction pseudo voigt

En incorporant le paramètre de forme de la fonction pseudo-voigt  $\eta$  comme variable, la flexibilité du profil de la fonction pseudo-voigt donne un fit satisfaisant entre les profils calculés et observés des pics ou individuels des clusters de pics[32]

La fonction pseudo -voigt normalisée, addition partielle de  $L$  et  $G$  est donnée par[31] :

$$PV(x) = [\eta L(x) + (1 - \eta) G(x)], \quad (2.11)$$

Où :  $X = 2\theta - 2\theta_0$ .

$2\theta$  : est la position où on évalue l'intensité est maximale (angle de Bragg) ;

$G(x)$  : la distribution d'intensité du profil Lorentzien à l'angle  $2\theta$ .

$L(x)$  : est la distribution d'intensité du profil Lorentzien à l'angle  $2\theta$ .

Le facteur de mélange  $\eta$  varie avec l'angle de diffraction comme suit :

$$\eta = \eta + X.2\theta, \quad (2.12)$$

$X$  : étant une constante.

Cette superposition additive peut prendre plusieurs formes intermédiaires entre les deux fonctions pures  $L$  et  $G$ , selon les valeurs de variables de proportions  $\eta$ .

En effet, la fonction pseudo -voigt présente selon le pourcentage du caractère de chaque fonction deux cas limites est :

$\eta = 0$ ; La fonction est purement gaussienne .

$\eta = 1$ ; La fonction est purement Lorentzienne.

## **2.4 Méthodes d'affinement du diagramme de diffraction des poudres**

### **2.4.1 Méthode de décomposition (pic par pic)**

Dans ce type d'étude , les raies sont simulées indépendamment les unes des autres, soit une par une , soit par groupes l'ors qu'elles sont partiellement superposées, on parle de simulation pic par pic, cette méthode est la plus couramment utilisées en DRX, elle est très souple et permet de traiter correctement un grand nombre de problèmes. Il arrive cependant que les raies soient trop fortement superposées pour qu'il soit possible de séparer la contribution de l'une de celles des autres. Il est alors nécessaire de fournir des informations supplémentaires qui permettront de corrélérer la position relative des différentes raies du diagramme ou encore leur intensités, on parle de simulation globale[34].

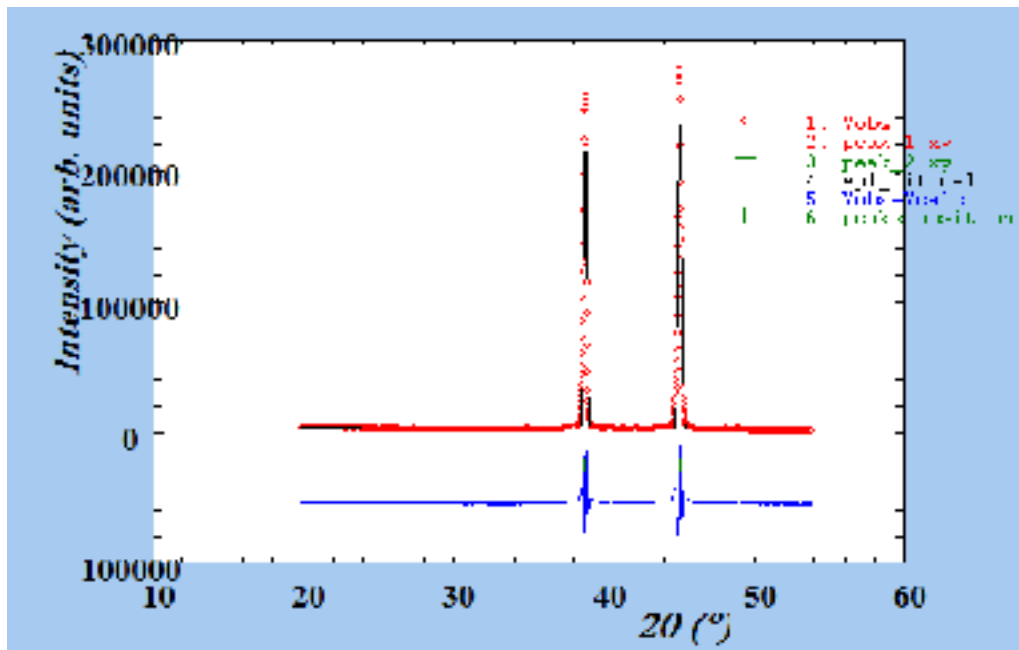


FIG. 2.2 – Exemple de décomposition pic par pic .

## 2.4.2 Méthodes d'affinement globales du diagramme du type WPPF(Whole Powder Profile Fitting)

### Introduction

Les méthodes de types *WPPF* (whole powder pattern Fiting ) peuvent être définies comme étant des méthodes pouvant affiner les paramètres de profil et les paramètres de structure à partir de la considération de la totalité du diagramme de diffraction. La méthode de Rietveld est une méthode d'affinement de ce type[14]. Parallèlement à la méthode de Rietveld, il existe des méthodes d'affinement de type *WPPF* celles qui s'intéressent qu'à l'affinement des paramètres de profil et les paramètres de maille. Ces méthodes sont de types *WPPd*.(whole powder pattern decomposition).

### Principe des méthodes d'affinement

L'affinement des diagrammes de diffraction des rayons X par la méthode Rietveld repose sur la minimisation de la différence entre les intensités observées et



calculées, affectées de leur poids statistique[35, 26]. Cette minimisation effectuée selon la méthode des moindres carrés (permettant d'approcher à partir d'un modèle structural le diagramme expérimental ) concerne la grandeur suivante appelée résidu :

$$M = \sum W_i [Y_{i_{calc}} - Y_{i_{obs}}]^2, \quad (2.13)$$

dans laquelle :

$W_i$  :représente le poids statistique de la valeur de l'intensité à l'angle  $2\theta_i$ .

$Y_{i_{obs}}$  :est l'intensité observée pour l'angle  $2\theta_i$  .

$Y_{i_{calc}}$  :est l'intensité calculée pour l'angle  $2\theta_i$  . Elle est la somme de toutes les contributions des intensités de Bragg au point  $2\theta_i$  .

L'affinement est réalisé généralement en deux étapes : un affinement de type *WPPd* suivi d'un affinement de Rietveld.

### **Affinement de type wppd (whole powder profil décomposition)**

Un affinement de type *wppd* constitue, donc une première étape importante permettant ensuite de mener un affinement de structure dans de bonnes conditions.

Ce type de méthode fournit une technique pratique et efficace pour extraire le maximum d'informations du diagramme de diffraction d'échantillon dont on connaît la maille cristalline mais pas l'arrangement structural. Un affinement de type *wppd* sert également dans la démarche de détermination *ab initio* d'une structure inconnue à partir des seules données de poudre tout comme il peut servir comme le point de départ d'un affinement de structure. En général, l'approche du diagramme de diffraction par les poudres est effectuée par deux méthodes de whole powder pattern decomposition, soit la méthode dite "pawley" soit la méthode de "le Bail", cette dernière étant la plus récente[14].

**La méthode de pawley** Est une méthode typique d'affinement des paramètres par le principe des moindres carrés. Cette méthode dérive de la méthode de Rietveld car elle minimise le même résidu. les paramètres à affiner sont les paramètres de maille, les paramètres de profil de raie et des intensités intégrées[36]. La matrice de covariance de l'ajustement pawley décrit le degré de corrélation entre les intensités individuelles des réflexions voisines.

#### **a. Avantages :**

Cette méthode intègre quelques avantages par rapport à la méthode de le Bail  
Pour un composé où, la méthode peut fournir le pourcentage de chacune d'elles.

- La méthode peut être utilisée pour les composés magnétiques ;

### b. Inconvénients :

- Avec la méthode pawley ,les intensités sont affinées et par conséquent ,on doit ajouter au nombre de paramètres affinés ( paramètre de maille et paramètres de profil) le nombre de raie du diffractogramme , par exemple ajouter 1000 paramètres si on a 1000 réflexions , ce qui explique la médiocrité pour la vitesse de calcul ainsi que pour la stabilité de l'affinement .
- Par cette méthode , les valeurs de facteur de reliabilité  $R_P$  et  $R_F$  (correspondant à l'extraction de l'intensité intégrée) sont supérieures à ceux que l'on obtient par la méthode de le Bail, ceci signifie une fiabilité des résultats d'affinement plus faible.

**Méthode de le Bail (Whole profile Matching)** Le Bail a développé un algorithme plus efficace que la procédure originale de pawley. Cet algorithme consiste à simuler le diagramme expérimental, les intensités intégrées ne sont plus considérées comme des variables à affiner.

D'autre part, l'intensité intégrée, déterminée par le facteur de structure ( donc par les positions atomiques ) n'est ici pas un facteur prépondérant de l'affinement et le seul facteur de reliabilité significatif est  $R_P$  puisqu'il rend compte de la position des raies des diffractogrammes expérimental et calculé, cette position étant gouvernée par les paramètres de la maille.

Le résultat de cette approche est plus concis et plus rapide que celui de la méthode précédente .[36]

### a. Avantages :

En plus des avantages communs à la méthode de pawley et à la méthode de le Bail, cette dernière se distingue par deux autres avantages :

- Elle est plus rapide et plus efficace (il y a beaucoup moins de paramètres à affiner)..
- Les résultats qui s'obtiennent par cette méthode semblent plus précis.

### b. Inconvénients :

- On peut citer trois insuffisance majeures de la méthode "le Bail", à savoir :

- Cette méthode nécessite une amélioration parce qu'elle ne peut pas être utilisée en cas de composés magnétiques .
- Elle ne permet pas de connaître les pourcentages de phases cristallines dans les échantillons cristallins polyphasés .
- La méthode fournit des valeurs d'intensité quasi identiques pour des raies qui se croisent. Les valeurs correspondantes sont d'autant plus proche que les raies se chevauchent plus étroitement.

### **Affinement Rietveld**

La méthode de Rietveld a été publiée dans le "Journal of Applied Crystallography" en 1969, intitulé "A profile refinement method for nuclear and magnetic structures", elle est l'approche la plus efficace déployée dans les analyses des diagrammes de diffraction.

Le caractère essentiel de la méthode de Rietveld considère le diagramme mesuré dans son intégralité, son algorithme va ajuster toutes les variables effectant ce diagramme (le diagramme de diffraction expérimental), elles sont comme suite :

- Caractéristiques instrumentales ( la courbe de résolution de diffractomètre et le profil instrumental) ;
- Paramètre structuraux ( paramètre de la maille, position atomique) ;
- Paramètre microstructuraux ( taille et déformation des cristallites)[37].

Dans un affinement de Rietveld, les intensités des pics de diffraction sont affinées en faisant varier légèrement la position des atomes, les taux d'occupation et les facteurs d'agitation thermique, tout en fixant , initialement les paramètres de maille aux valeurs affinées lors du whole powder pattern décomposition.

Pour les données obtenues par diffraction des, dans un premier temps , les paramètres de profils  $U, V, W$  et  $\eta$  aux valeurs obtenues en( $WPPd$ ).

A la fin de l'affinement, tout ces paramètres sont affinés. Pour les données obtenues par diffraction des rayons X, on fixe les paramètres de profil  $V$  et  $W$  à ceux déterminés pour un standard de référence utilisé pour déterminer la fonction instrumentale.

-Les positions atomiques de chaque élément sont successivement affinées , puis si cela est justifie, le taux d'occupation de chaque site et enfin les facteurs de déplacements atomiques isotrope ; à la fin de l'affinement, tous les autres paramètres ( de profil, de maille....) sont libérés. L'accord entre les diffractogrammes expérimental et calculé pour l'hypothèse structurales considérée est estimé par les facteurs reliabilité [36].

## 2.5 Facteur de reliabilité d'un affinement de type wppf ( whole powder pattern fitting)

La qualité des affinements est contrôlée par des facteurs d'accord statistiques suivants[38] :

### 2.5.1 Affinement type wppd (whole powder pattern de- composition)

**Le résidu de profil**

$$R_P = \frac{\sum_i^N / Y_i^{obs} - Y_i^{calc} /}{\sum_i^N = Y_i^{obs}}, \quad (2.14)$$

$Y_i^{obs}$  : L'intensité observée pour l'angle  $2\theta_i$  .

$Y_i^{calc}$  : L'intensité calculée pour l'angle  $2\theta_i$ , elle est la somme de toutes les contributions des intensités de Bragg au point  $2\theta_i$ .

**Le résidu pondéré du profil**

$$R_{WP} = \left[ \frac{M}{\sum_i^N = W_i (Y_i^{obs} x^2)} \right]^{1/2} = \left[ \frac{\sum_i^N = W_i (Y_i^N - Y_i^N)^2}{\sum_i^N = W (Y_i^{obs})^2} \right]^{1/2}, \quad (2.15)$$

$W_i$  : Le poids associé à l'intensité  $Y_i$  au ième pas de mesure.

### 2.5.2 Affinement type Rietveld

Les facteurs de Rietveld conventionnels  $R_P$  et  $R_{WP}$  Sont obtenue en remplaçant les intensités  $Y_i^{obs}$  dans les équations( 2.13 et 2.14) par les intensités corrigées par des bruits du fond ( $Y_i^{obs} - bi$ ) .

**Le résidu de Bragg**

$$R_{Bragg} = \frac{\sum_{\vec{H}} / I_{\vec{H}}^{obs} (\vec{H}) - I_{\vec{H}}^{calc} (\vec{H}) /}{\sum_{\vec{H}} I_{\vec{H}}^{obs}}, \quad (2.16)$$

Où :  $I_{\vec{H}}^{obs}$  :est l'intensité intégrée calculée pour chaque réflexion  $K$  ou moyen de la fonction normalisée  $\Omega(2\theta, K)$  selon la relation :

$$I_{\vec{H}}^{obs} = \sum_i^k I_{\vec{H}}^{calc} \Omega(2\theta, k) \frac{(Y_i^{obs} - b_i)}{(Y_i^{calc} - b_i)}, \quad (2.17)$$

**Le facteur de fiabilité espéré**

$$R_{exp} = \left[ \frac{N - P + C}{\sum_{i=1}^N W_i (Y_i^{obs})^2} \right]^{1/2},$$

Où  $N$  est le nombre de points expérimentaux,  $P$  le nombre de paramètres affines et  $C$  et le nombre de contrainte. La valeur  $N - P + C$  représente donc le nombre de degré de liberté.

**Le facteur de mérite Godness of fit (GOF)**

$$\chi_v^2 = \left( \frac{R_{WPF}}{R_{exp}} \right)^2 = \frac{\sum_i^N (Y_i^{obs} - Y_i^{calc})^2}{N + P + C}, \quad (2.18)$$

## Chapitre 3

# Résultats d'affinement de la structure du Fluorure de Lithium ( $LiF$ ) et l'Oxyde de Zinc ( $ZnO$ )

Ce chapitre est consacré à la présentation des différentes étapes suivies afin de permettre la résolution structurale des deux composés cristallisés oxyde de zinc ( $ZnO$ ) et fluorure de lithium ( $LiF$ ). et mettre en pratique les méthodes d'affinement de Le Bail et Rietveld. Chaque étape permet d'obtenir une information qui sera utile pour l'étape suivante. Avant d'aboutir à l'étape finale de la résolution de structure, nous devons passer par :

- La détermination des paramètres définissant la maille élémentaire  $a, b, c, \alpha, \beta, \gamma$  et la précision du système cristallin à partir des positions  $2\theta$  des raies extraites du diagramme de diffraction par les poudres,
- La recherche manuelle du groupe d'espace ensuite le confirmer à l'aide d'un affinement global du diagramme par la méthode de Le Bail (*whole profile matching*)
- La résolution de structure cristalline par l'affinement de Rietveld en présence d'un modèle structural. Permet d'affiner la structure cristalline.

### 3.1 Enregistrement du spectre de diffraction X du LiF et ZnO

L'enregistrement du spectre de diffraction des poudres est effectué à température ambiante. Le mode le plus utilisé consiste à mesurer l'intensité diffractée par

### 3. Résultats d'affinement de la structure du Fluorure de Lithium ( $LiF$ ) et l'Oxyde de Zinc ( $ZnO$ )

47

un déplacement pas à pas de l'échantillon et du détecteur. Les données brutes des profils de raies collectées dans un tel diffractomètre seront ensuite exploitées selon l'application envisagée. Les trois grandeurs les plus importantes

sont : la position des raies de diffraction  $2\theta$ , l'intensité diffractée  $I$  et la largeur à mi-hauteur des raies ( $FWHM$ ).

L'enregistrement a été réalisé sur le domaine angulaire  $2\theta$  de 5 à 80° avec un pas de 0.01° pour le Fluorure de lithium ( $LiF$ ) celui-ci présentant un diffractogramme ne contenant pas beaucoup de raies. Et le domaine angulaire  $2\theta$  de 27 à 146.37° avec un pas de 0.03° pour l'oxyde de Zinc ( $ZnO$ ) représentés par les diffractogrammes ci dessous :

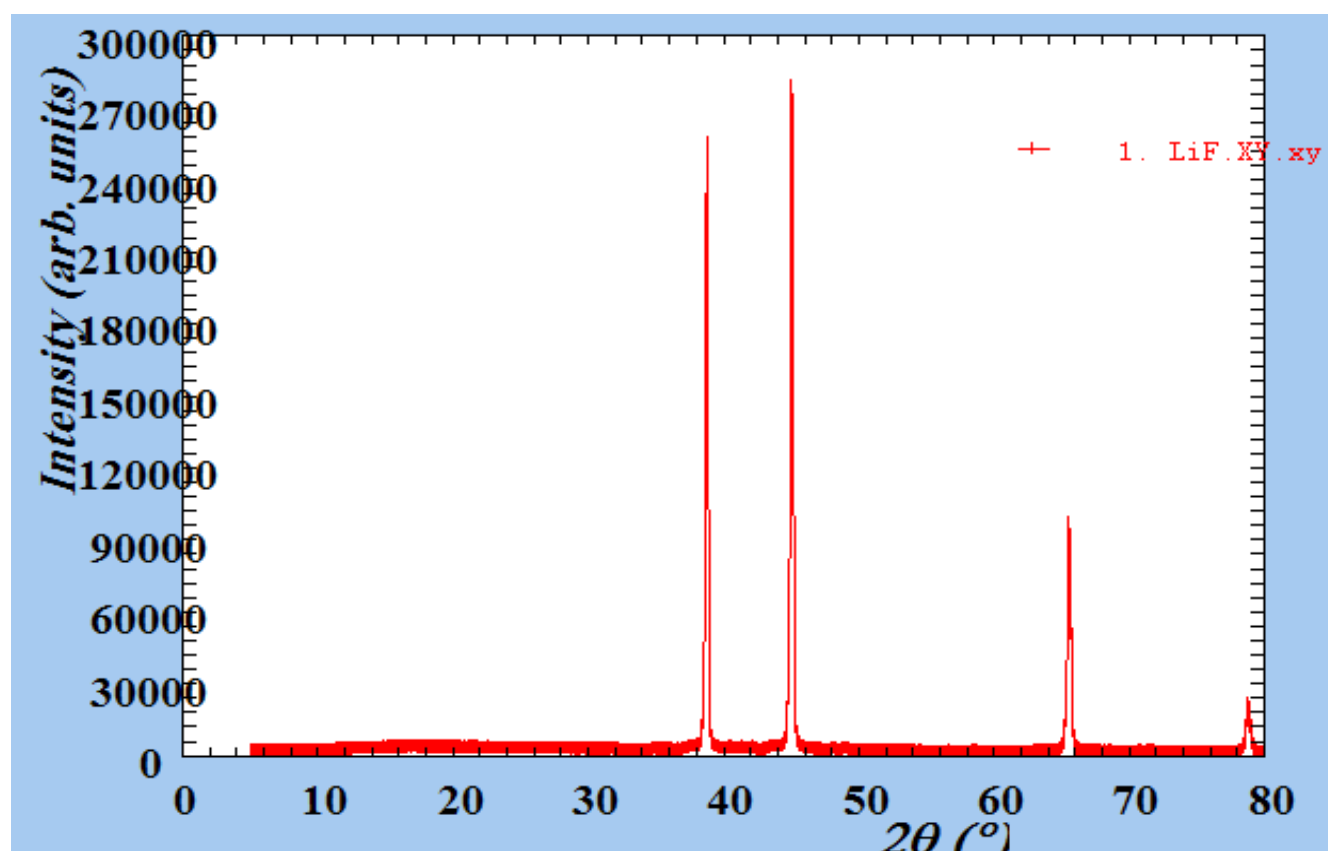


FIG. 3.1 – Le diagramme de la diffraction des rayons X du composé LiF.

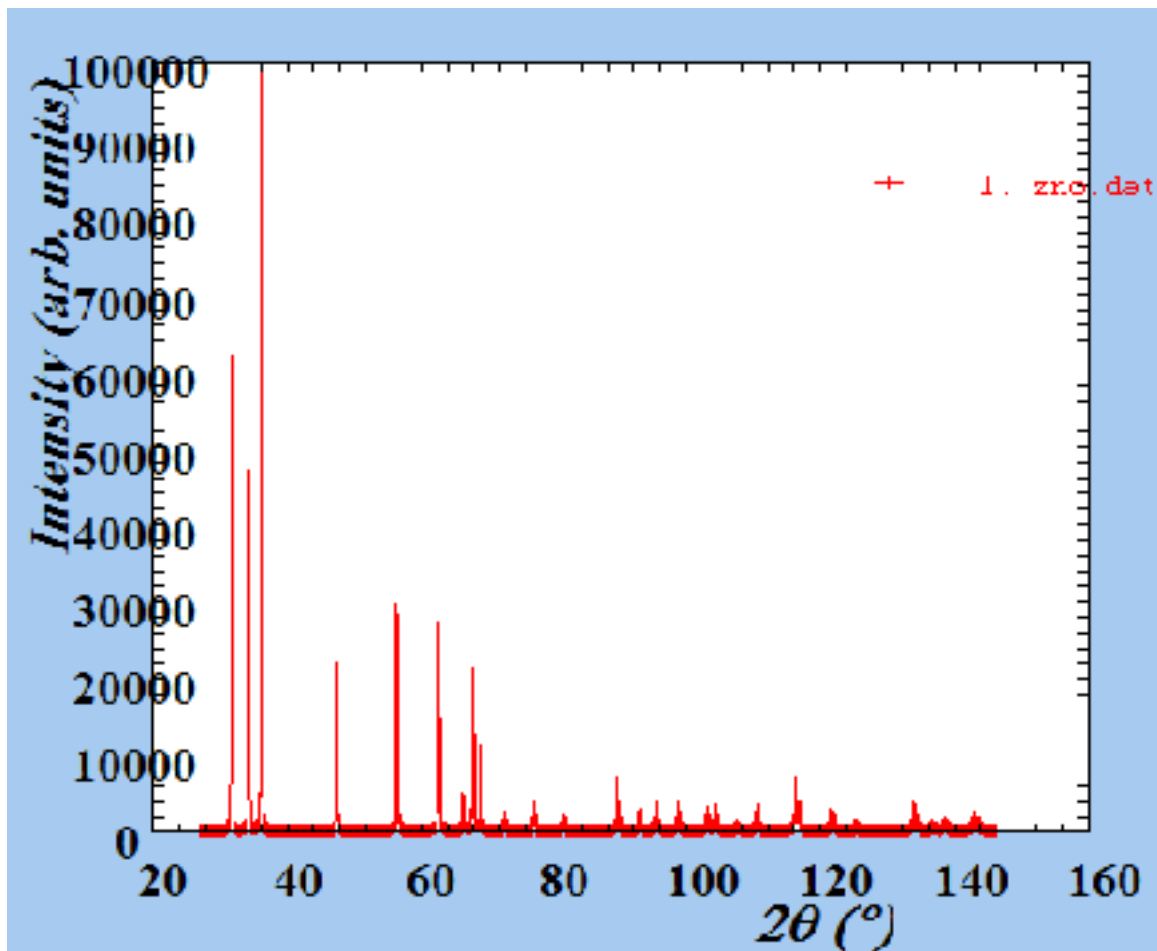


FIG. 3.2 – Le diagramme de diagramme de la diffraction des rayons X du ZnO.

### 3.2 Extraction des positions de raies de diffractions

La détermination des positions des raies de diffraction ( $2\theta$ ) a été réalisée au moyen d'un programme de Fitting «Win-Fit» du logiciel *winplotr* [54]. L'intensité relative des pics a été déterminée à partir de la hauteur des pics au dessus du fond continu. Les détails de *fitting des positions des raies*, intensités et les facteurs de qualité  $R_P$  et  $R_{WP}$  sont regroupés dans les tableaux suivants :



**3. Résultats d'affinement de la structure du Florure de Lithium ( $LiF$ ) et l'Oxyde de Zinc ( $ZnO$ )** **49**

---

Les positions $2\theta$ .	Les Intensités $I(u.a.)$ .	$R_P$	$R_{WP}$
34.882046	177.12	1.8	2.2
38.759254	60548.09	9	11.5
40.476738	212.41	1.9	2.4
41.316753	190.97	1.9	2.4
42.132076	381.36	1.9	2.4
45.048695	74966.16	9	11.5
65.551933	32479.67	5.4	7.3
65.757454	20336.66	5.4	7.3
70.764954	64.72	2	2.5
71.564957	187.38	2	2.5
78.787872	7830.55	3.7	4.7
79.0394977	1072.12	3.7	4.7

Tableau 1 : Résultat de fitting obtenu par le logiciel Winploter pour le LiF.

**3. Résultats d'affinement de la structure du Florure de Lithium ( $LiF$ ) et l'Oxyde de Zinc ( $ZnO$ )** **50**

Les positions $2\theta$	Les Intensités $I (u.a)$	$R_p$	$R_{wp}$
31.750143	13293.49	6.3	11.7
34.414513	10022.69	6.3	11.7
36.244312	22611.63	6.3	11.7
47.540821	5388.78	5.7	8.1
56.548950	5509.64	5.7	8.1
56.251274	89.32	8.5	11.1
56.599953	7737.21	8.5	11.1
56.689579	2551.15	5.7	8.1
62.815536	5429.34	8.5	11.1
66.332985	852.62	2.8	4.6
66.513161	375.82	2.8	4.6
67.904228	4510.7	2.8	4.6
68.090408	1860.59	2.8	4.6
69.040085	2209.19	2.8	4.6
89.567825	1671.10	2.4	3.6
92.744110	575.53	2.4	3.6
93.037056	245.45	2.4	3.6
95.258896	1735.83	2.4	3.6
98.579483	940.12	2.7	3.9
102.886467	688.86	2.7	3.9
103.242348	300.70	2.7	3.9
104.096794	1295.07	2.7	3.9
104.457306	564.98	2.7	3.9
107.398529	202.66	2.7	3.9
107.779640	89.30	2.7	3.9
110.330994	864.70	2.7	3.9
110.738243	390.77	2.7	3.9
116.228088	2243.53	2.9	5.9
121.510704	947.88	2.9	5.9

122.020508	539.95	2.9	5.9
125.148674	255.22	2.9	5.9
133.881287	1295.44	2.3	3.1
134.552994	591.76	2.3	3.1
136.498291	310.64	2.3	3.1
137.217560	151.73	2.3	3.1
138.471695	438.07	2.3	3.1
139.221710	209.81	2.3	3.1
142.862839	1046.35	2.3	3.1
143.718417	483.84	2.3	3.1

Tableau 2 : Résultats de fitting obtenu par le logiciel Winploter pour le ZnO.

### 3.3 Indexation automatique des diagrammes de diffraction par RX des poudres

#### 3.3.1 Les principes des méthodes utilisées

Les positions des raies ainsi trouvées dans l'étape précédente, sont nécessaire pour entamer la recherche des paramètres de maille des échantillons poly cristallin. L'indexation automatique consiste à retrouver le réseau réciproque à partir de la position des pics, donc à partir de la liste de  $d_{hkl}^*$ . Elle repose sur la résolution de l'équation suivante de forme quadratique :

$$Q_{hkl} = d^{*2} = h^2 a^{*2} + k^2 b^{*2} + l^2 c^{*2} + 2klb^*c^* + 2lhc^*a^* + 2hka^*b, \quad (3.1)$$

où  $h, k, l$  sont les indices de Miller.

La résolution de cette équation a suscité de l'intérêt au tout début de la radio-cristallographie en 1912. Trois méthodes d'indexation automatique se présentent :

- *La méthode de Runge et Ito de Wolf* (Runge à mis les fondements de l'indexation qui par la suite a été généralisée par de Wolf) fondée sur la recherche de zone, s'appuie sur l'existence des relations particulières dans l'espace réciproque. Cette méthode est mise en pratique par **Visser** [47] qui a proposé ainsi le premier programme d'indexation automatique des poudres (**ITO**) efficace pour l'indexation des diagrammes de poudre et qui s'avère performant pour les cristaux de basse symétrie.

- *La procédure élaborée par Werner* [48], basée sur une permutation des indices de Miller des raies de base et qui utilise la méthode d'essai et d'erreurs semi-exhaustive. Le principe de Werner est utilisé dans plusieurs programmes d'indexation automatique comme par exemple les programmes réalisés par D.Taupin [49]; KholBeck et Horl [50] et le programme (**TREOR**) élaboré par Werner et al, ce dernier est gratifié d'un taux de succès supérieur à 90% pour les symétries orthorhombique ou plus élevées.
- *La méthode dichotomique*, son principe repose sur la variation des paramètres directs par dichotomies successives. Les premiers programmes d'indexation automatique ( $P1$  et  $P2$ ) utilisant cette méthodes fut développée par D.Louër et M. Louër [51], tenant en compte que les systèmes à haute symétries jusqu'au système orthorhombique. Puis une extension aux système monoclinique fut reportée par Louër et Vergas dans le programme informatique **Dicvol**. La méthode s'est étendue aux réseaux tricliniques dans le programme **Dicvol91** de A. Boultif et Louër Ce programme est amélioré vers les deux versions récentes Dicvol04 [55] Dicvol06 cette dernière propose de nouvelles facilités introduisant une tolérance pour les raies parasites, un affinement du point origine du diagramme,...

### 3.3.2 Les critères de qualité

Les programmes cités ci -dessus sont utilisables comme des boites noires et la question est de savoir lequel d'eux est la plus efficace est en fait superflue, car la réponse dépend en partie du système cristallin.

L'approche pragmatique pour un jeu de données particulier, consiste à essayer plusieurs programmes jusqu'à obtention d'une solution. Lorsque ces programmes génèrent plus d'une solution, le meilleure il faut l'espérer, la bonne peut être sélectionnée sur la base d'un facteur de qualité ou figure de mérite. Les figures de mérites les plus couramment utilisées sont  $M_N$  et  $F_N$ .

$M_N$  proposé par de Wolf[52] est considéré comme étant plutôt sensible à la justesse de l'indexation, donné par :

$$M_N = \frac{Q_N}{2\langle\Delta Q_N\rangle N_{POSS}}, \quad (3.2)$$

et  $F_N$  introduit par Smith et Snyder [53] est plutôt décrit comme une mesure de la précision des données expérimentales, il est définit par :

$$F_N = \frac{Q_N}{\langle \Delta(2\theta) \rangle N_{POSS}}, \quad (3.3)$$

avec :

$$Q = (1 \setminus d^2).$$

$N_{POSS}$  le nombre de raies calculées et théoriquement possible jusqu'à la  $n$ 'ième raie observée .

$\langle \Delta Q \rangle$  et  $\langle \Delta(2\theta) \rangle$  sont les écarts moyens sur  $Q_{obs}$  et  $Q_{cal}$  entre  $2\theta_{obs}$  et  $2\theta_{cal}$ .

Il est bien sur impossible de fixer une valeur absolue de  $M_N$  qui garantirait la validité d'une solution d'indexation. Mais les solutions ayant généralement  $M_N$  inférieures à 10 sont considérées fausses. Alors que les solutions ayant des valeurs supérieures à 20 sont presque toujours correctes.

### 3.3.3 Indexation du diagramme de poudre du LiF et ZnO

Pour l'indexation, nous avons utilisés la version DICVOL04[55], ce programme nécessite deux fichiers :

-Le fichier d'entré (\*.in) contient les positions des raies récitées dans la phase d'extraction précédente nécessaires pour l'indexation

Le fichier de sortie (\*.out) montre les résultats de l'indexation.

-L'indexation réalisée sur les 4 raies les plus intense du diagrammes de diffraction du *LiF* a conduit à la solution suivante :

Système	Cubique
Paramètres de mailles	$a = b = c = 4.02903A^\circ$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Volume de la maille	$V = 65.40A^\circ$
Les facteurs de confiance	$M(4) = 1011.5$ $F(4) = 140.9 (0.0026, 11)$

les indices de Miller  $HKL$ , les distances calculées  $DCAL$  et observées  $DOBS$  avec leur différences  $DOBS - DCAL$ , les angles de diffraction calculées  $2Th.CAL$  et observées  $2\theta_{obs}$  sont regroupées ainsi leur différences  $\Delta 2\theta$  dan le tableau ci-dessous :

$HKL$	$DOBS$	$DCAL$	$DOBS - DCAL$	$2\theta_{obs}$	$2Th.CAL$	$\Delta 2\theta$
111	2.32193	2.32176	0.00017	38.750	38.753	-0.003
200	2.01119	2.01128	-0.00009	45.040	45.038	0.002
220	1.422994	1.42300	-0.0006	65.550	65.547	0.003
311	1.21384	1.21381	0.00003	78.780	78.780	-0.002

### 3. Résultats d'affinement de la structure du Florure de Lithium ( $LiF$ ) et l'Oxyde de Zinc ( $ZnO$ )

54

Tableau1 :Indexation du diagramme de diffraction du LiF.

Par ailleurs l'indexation imposée sur les 20 raies du diagrammes du  $ZnO$  nous donne la solution suivante :

Système	Hexagonale
Paramètres de mailles	$a = b = 3.25038A^\circ$ et $c = 5.20616A^\circ$ $\alpha = \beta = 90^\circ$ et $\gamma = 120^\circ$
Volume de la maille	$V = 47.64A^3$
Les facteurs de confiance	$M(20) = 160.9$ $F(20) = 49.1(0.0116, 35)$

les indices de Miller  $HKL$ , les distances calculées  $DCAL$  et observées  $DOBS$  avec leur différences  $DOBS - DCAL$ , les angles de diffraction calculées  $2Th.CAL$  et observées  $2\theta_{obs}$  sont regroupées ainsi leur différences  $\Delta 2\theta$  dan le tableau ci-dessous :

$HKL$	$DOBS$	$DCAL$	$DOBS - DCAL$	$2Th.OBS$	$2Th.CAL$	$\Delta 2\theta$
100	2.81604	2.81736	-0.00132	31.750	31.735	0.015
002	2.60420	2.60558	-0.00139	34.410	34.391	0.019
101	2.47678	2.47810	-0.00132	36.240	36.220	0.020
102	1.9110	1.91239	-0.00129	47.540	47.506	0.034
110	1.62638	1.62592	0.00046	56.540	56.558	0.018
103	1.47826	1.47798	0.00028	62.810	62.823	-0.013
200	1.40809	1.40797	0.00012	66.330	66.336	-0.006
112	1.37930	1.37912	0.0018	67.900	67.910	-0.010
201	1.35929	1.35917	0.00012	69.040	69.047	-0.007
203	1.06423	1.09346	0.00012	89.560	89.572	-0.012
210	1.06423	1.06417	0.00006	92.740	92.746	-0.006
211	1.04271	1.04262	0.00009	95.250	95.261	-0.011
114	1.01627	1.01621	0.00007	98.570	98.579	-0.009
212	0.98509	0.98505	0.00004	102.880	102.886	-0.006
105	0.97692	0.97688	0.00005	104.090	104.097	-0.007
300	0.938447	0.93845	0.00002	110.330	110.334	-0.004
213	0.90723	0.90720	0.00003	116.220	116.226	-0.006
302	0.88283	0.88283	-0.00001	121.510	121.509	0.001
205	0.83719	0.83723	-0.00003	133.880	133.870	0.010
220	0.81261	0.81265	-0.00004	142.860	142.844	0.016

Tableau2 : Indexation du diagramme de diffraction du  $ZnO$ .

### 3.3.4 Recherche du groupe d'espace

La maille élémentaire est maintenant connue, la recherche du groupe d'espace est l'étape qui suit l'indexation. Elle sera réalisée soit manuellement en examinant les raies absentes (Extinction systématiques) ou durant l'extraction ou même au cours de la résolution de structure.

A ce stade, la recherche a été réalisée manuellement en effectuant des recherches dans plusieurs endroits sur le web. Dont nous avons utilisé le site Bilbao[56], pour notre recherche effectuée dans les systèmes cubique et hexagonale; la recherche a révélée que le Fluorure de lithium et l'oxyde de Zinc peuvent se cristalliser dans plusieurs groupes d'espaces possibles. De cet effet, il est nécessaire de faire un affinement globale du spectre de diffraction par la méthode de LE BAIL, afin de confirmer le groupe d'espace approprié.

## 3.4 Affinement globale des diagrammes de diffraction des composés $LiF$ et $ZnO$ (Profile Matching)

Cette opération s'effectue par l'option " full -pattern -matching" du programme FULLPROF[57] on doit utilisé deux fichier d'entrés nécessaires :

- **Le fichier \*.Pcr** où on mentionne les données cristallographiques,
- **Le fichier \*.Dat**, qui contient les informations du diagramme de diffraction de la matière analysée. Il peut se présenter également sur d'autres format préciser par l'analaliseur.

### 3.4.1 Présentation du logiciel d'affinement utilisé

Le programme FULLPROF le plus utilisé et celui de Wiles et Young[42], celui -ci existe sous plusieurs version et sont offertes gratuitement, elles permettent de faire l'analyse des données obtenues par rayons X ou par neutrons et permettent de traiter plusieurs phases simultanément. Il offre désormais la possibilité d'ajuster le profil de raie d'un diagramme de diffraction, sans connaissance de la structure .

Nous avons utilisés dans notre étude la version récente du programme FULLPROF. La fenêtre de ce programme est illustrée par la figure ci-dessous en pré-

sentant les différentes entrées possibles :

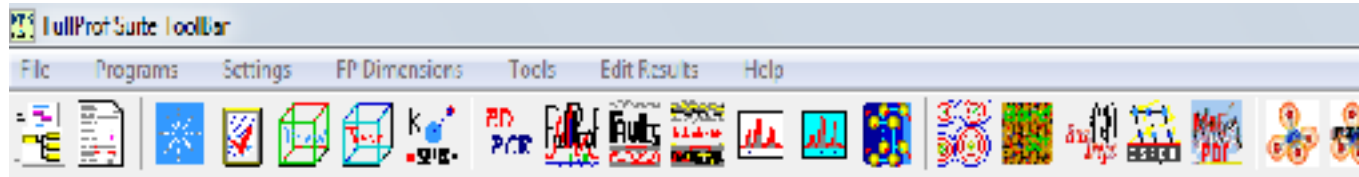


FIG. 3.3 – Figure de la fenêtre FULLPROF.

Dont les principaux entrées sont :

- **Win PLOTR** : pour déterminer les positions des raies (fit).
- **DICVOL04** : pour déterminer la maille cristalline.
- **PCR** : logiciel d'affinement.
- **Graphics** : logiciel de dessin .(FULL PROF STUDIO)
- **Help** : aide des logiciels.

### 3.4.2 Comment juger les résultats d'un affinement ?

1. Inspection visuelle du fit ;
2. Observer les valeurs numérique de :
  - (a)  $R_{WP}$  (appréciation du modèle).
  - (b)  $R_{exp}$  (appréciation de la statistique).
  - (c)  $\chi^2$  sachant que  $\chi^2 = (R_{WP} \setminus R_{exp})^2$  (Bon  $R_{WP}$  typiquement 7-1% , mais aussi 15% si  $R_{exp}$  élevé) .
3. Vérifier graphiquement en cours d'affinement si les indices des réflexions mal emboîtées ne correspond pas à une orientation préférentielle.

### 3.4.3 Affinement par la méthode de Le Bail (Pattern-Matching)

1. Le protocole d'affinement qui a été utilisé est le suivant :
2. **Première étape** : Affinement Zéro : dans cette étape le nombre de paramètres à affiner est pris égale à 0, ensuite le programme FULLPROF est exécuté pour quelques nombres de cycle ; ne dépassant pas 20 cycles.



3. **Deuxième étape** : consiste à faire un affinement avec facteur d'échelle constant, le nombre de cycle est supérieure à 20 et l'affinement est réalisé (toute en libérant les variables progressivement) sur les paramètres suivants :

- (a) Le décalage du Zéro du détecteur ;
- (b) Les six coefficients d'un polynôme décrivant la dépendance angulaire du fond continu ;
- (c) Les paramètres de maile  $a, b, c; \alpha, \beta$  et  $\gamma$
- (d) Les coefficient  $W, V$  et  $U$  définissant la largeur à mi -hauteur (fonction de Gaglioti),

### Résultats de l'affinement par le Bail

après l'affinement par la méthode de le Bail, on trouve les résultats suivants :

pour le  $LiF$  :

Systeme	Cubique
Paramètres de mailles	$a = b = c = 4.0283 \text{Å}$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Groupe d'espace	$Fm - 3m$
Les facteurs de confiance	$R_F = 0.640$ $R_B = 0.590$

Pour le  $ZnO$  :

Systeme	Hexagonal
Paramètres de mailles	$a = b = 3.25015 \text{Å}$ $c = 5.2065 \text{Å}$ $\alpha = \beta = 90^\circ$ $\gamma = 120^\circ$
Groupe d'espace	$P6_3mc$
Les facteurs de confiance	$R_F = 0.640$ $R_B = 0.590$

#### 3.4.4 Affinement par la méthode Rietveld

La méthode de Rietveld est une méthode d'affinement de structure et non de détermination de structure. En pratique les étapes d'affinement par cette méthode sont comme suit :

- Facteur d'échelle et les premiers termes du polynôme du fond continu.
- Ajouter ensuite le paramètre du décalage de zéro du détecteur et les paramètres de maille.
- Libérer après les positions atomiques des atomes .
- Ajouter les paramètres de la fonction de forme de profil et les paramètres de profil  $U, V, W$ .
- Ajouter le facteur d'occupation des sites  $Occup$ .
- En dernier on affine les paramètres de Debye-Waller individuels isotropes  $B_{iso}$

### 3.4.5 Résultats de l'affinement

après l'affinement par la méthode de Rietveld, on trouve les résultats suivants :

pour le  $LiF$  :

Système		Cubique
Paramètres de mailles		$a = b = c = 4.0283 \text{Å}$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Groupe d'espace		$Fm - 3m$
Volume de la maille		$V = 65.40 \text{Å}^3$
Les facteurs de confiance		$R_F = 2.67$ $R_B = 3.68$
Les positions atomiques $x, y, z$	$Li1 (0, 0, 0)$	$F1 (\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$
Facteur de température	2.905	-5.928
Occupation	1	1

Pour le  $ZnO$  :

Systeme	Hexagonal	
Paramètres de mailles	$a = b = 3.2500 \text{ \AA}$ $c = 5.2065 \text{ \AA}$ $\alpha = \beta = 90^\circ$ $\gamma = 120^\circ$	
Groupe d'espace	$P6_3mc$	
Volume de la maille	$V = 47.64 \text{ \AA}^3$	
Les facteurs de confiance	$R_F = 2.36$ $R_B = 3.37$	
Les positions atomiques $x, y, z$	$Zn1 (0.33, 0.6667, 0)$	$O1 (0.33, 0.6667, 0.38548)$
Facteur de température	0.527	0.491
Occupation	1	1

### 3.5 Représentation des structures

La structure de  $LiF$  après l'affinement Rietveld représentée par la figure ci dessous, montre une maille élémentaire cubique à faces centrées, dont les atomes de Lithium ( $Li$ ) occupent les sommets et les centres des faces de la maille, tandis que un atome du fluore ( $F$ ) se situe au milieu les autres atomes se situent au milieu des arêtes de la maille

La structure de  $ZnO$  après l'affinement Rietveld est définie par une maille élémentaire Rhomboédrique simple, dont les atomes de  $Zn$  occupent le site  $(0.33, 0.6667, 0)$  et les atomes **d'oxygène** se situent à la position  $(0.33, 0.6667, 0.38548)$ .

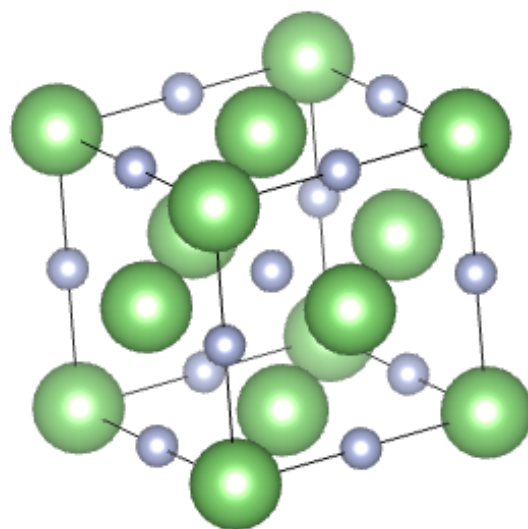


FIG. 3.4 – Maille élémentaire du LiF après affinement Rietveld.

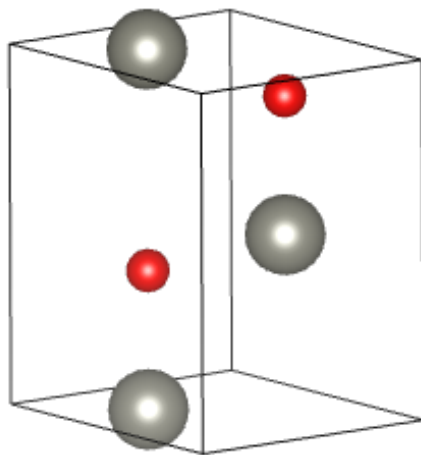


FIG. 3.5 – Maille élémentaire du ZnO après affinement Rietveld.

# Conclusion

Ce mémoire riche en notion ; est le résultat d'un travail long qui nous a pris un temps considérable pour le réaliser. Assigné à une large recherche bibliographique dans le domaine de la cristallographie structurale ; un apprentissage sur l'exécution des programmes informatiques utilisés par les techniques d'analyse des données de diffraction sur poudre et la représentation géométrique des structures obtenues. Par ailleurs des recherches des données cristallographiques pour déterminer les positions des atomes. La résolution structurale des deux composés pulvérulents du Fluorure de Lithium ( $LiF$ ) et l'oxyde de Zinc ( $ZnO$ ) est réalisée selon les étapes suivantes :

- Détermination des paramètres de la maille à partir des angles de diffraction  $2\theta$  extraite à partir du spectre de diffraction des composés, nécessaire pour l'indexation.
- Une proposition d'une série de groupe d'espace possible dans chaque système cristallin.
- Afin de confirmer les groupe d'espace dont lequel ces deux produits peuvent se cristalliser, par affinement globale de leur diagrammes de diffraction via la méthode de le Bail (Whole Profil Powder Matching) a conduits sur deux exemples de symétrie différentes :  $LiF$  cristallise dans le groupe d'espace  $Fm - 3m$  du système cubiques et le  $ZnO$  cristallise dans le groupe d'espace  $P6_3mc$  de système hexagonal.
- L'étape final de la résolution structurale consiste à faire un affinement global du diffractogramme par la méthode de *Rietveld*.

La structure cristalline du composé  $LiF$  a été résolue dans le groupe d'espace  $Fm - 3m$  du système cubique conduit aux :

Paramètres de la maille :

$$a = 4.02835A^\circ, b = 4.02835A^\circ \text{ et } c = 4.02835A^\circ$$

Et les paramètres angulaires :

$$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$$

Idem, le composé  $ZnO$  cristallise dans le groupe d'espace  $P6_3mc$  avec les paramètres de maille :

$$a = 3.25015A^\circ, b = 3.25015A^\circ c \text{ et } = 5.20649A^\circ$$

Et les paramètres angulaires sont :

$$\alpha = \beta = 90^\circ \text{ et } \gamma = 120^\circ$$

Les résultats obtenus sont conformes aux résultats trouvés dans les travaux de [58, 59] pour le fluorure de Lithium et les travaux les plus récents de [60, 61] sur l'oxyde de Zinc.

# Bibliographie

- [1] M. Fransen, Faster X- ray powder diffraction measurements, (2002).
- [2] S. Alleg, Elément de cristallographie, cours et exercices corrigés, Edition Al -Djazair,(2014).
- [3] J. Martin. développement d'une méthode d'analyse quantitative du quartz dans diffraction matrices par diffraction des rayons x combinée à la méthode Rietveld, mémoire en chimie, université du Québec Montréal, ( 2012).
- [4] C. Plateau, Détermination de la structure cristalline de matériaux d'intérêt pharmaceutique à partir de diagramme de diffraction X sur poudre, thèse Doctorat ,université de Lile, (2004).
- [5] H. Yahy, Polycopié de cours cristallographie, université 8 Mai 1945 Guelma, (2017).
- [6] S. Ravy, Structure de la matière condensée, (2012), disponible sur [http :/www.Ips.u-psud.fr/utilisateurs/ravy/](http://www.Ips.u-psud.fr/utilisateurs/ravy/), (consulté le :24/06/2019).
- [7] B, Saadali, cours cristallographie, université Larbi Ben M'hidi-Oum El Boua-ghi, (2019).
- [8] R. Ouahes, Element de radiocristallographie. Ed, OPU, 1282, Alger, (1984).
- [9] J. J . Rousseau, A. Gibaud, Cristallographie Géométrique et Radiocristallographie, 3<sup>e</sup> édition Dunod, Paris, (2000).
- [10] N. Roinel, Microanalyse Electronique Spectrométrie de Rayon X, Paris, ( 1987).
- [11] R. Jenkins, R. L. Snyder, Introduction to X-ray powder diffractometry chemical analysis, vol 138 , (1996).
- [12] Z. Mounia, caractérisation et étude structurale par diffraction de rayon X des oxalates mixte à base de cuivre, de titane et de plomb, thèse de magister, université de Mentouri de Constantine, (2007).

- [13] B. Sahraoui, Analyse de la densité de charge de composés organiques photovoltaïques, cas de tris (8-Hydroxy Quinoline) Aluminium ( $Alq_3$ ), mémoire magistère, université Abd Elhamid Ibn Badis -Mostaganem, (2013).
- [14] A. Bedra, Approche d'un diagramme de diffraction par la méthode de le Bail, mémoire Magistère, université Mentouri- Constantine, (2012).
- [15] R. Kahn, R. Fourne, A. Gadet, J. Janin, C. Dumas, DJ. André, Appl Cryst, 15 ; 320, (1982).
- [16] J. I. Langford. D. Louer, Rep. Prog. Phys, 59 ; 131-234, (1996).
- [17] A. Lakel, Etude de la microstructure de quelque kaolins avec la méthode de Warren et Averbach, thèse de Magistère, université Mentouri Constantine, (2009).
- [18] R. Lemoudda, étude relative au problème de la stabilité de la matrice de déconvolution des profils de raies par la méthode L. W. L, thèse Magistère, université Constantine, Algérie, (2003).
- [19] B. E. Warren, X-ray diffraction, Ed, Wesley, New York, (1969).
- [20] E. N. Maslen, International tables for crystallography(vol.C) : pp 520-529, (1995).
- [21] M. J. Buerger, crystal structure analysis, Wiley, New York ; pp204-231, (1960).
- [22] F. Mechai, Etude et simulation des structures photovoltaïques à base de chalcogénures de métaux de transition  $MX_2$  ( $M=W, Mo$  ;  $X=S, Se$ ), mémoire de Magistère, université Mouloud Mammeri de Tizi -Ouzou, (2016).
- [23] S. Bekhbekh, Etude structural par la méthode de Rietveld des précurseurs de faible stabilité thermique, mémoire magistère, université. Mentouri Constantine, (2012).
- [24] J. Bergmann, A. le Bail, R. Shirly, and V. Zlokazov, Z. Kristallogr, 219, 783-790, (2004).
- [25] A. J. C. Wilson, Ed. Einahven .
- [26] H. M. Rietveld, J. Apply. Cryst, 2, 56, (1969).
- [27] M. Maccario, caractérisation de nanomatériaux C-LiFe PO<sub>4</sub> optimisés pour matériaux d'électrode positive pour batteries lithium-ion, détermination du mécanismes de désintercalation /intercalation du lithium à partir de ces matériaux, thèse de doctorat d'Etat, université de Bordeaux1, (2007).
- [28] Young. R. A, Wiles D. B. J. Appl. Cryst. 15 ; 430-438, (1982).



- [29] J. Langford, *J. Appl. Cryst.*, 11;10-14, (1987).
- [30] M. Hall, Veeraghavan VG. Rubin H. Winchell P. G. *J. Appl. Cryst.* 10;66-68, (1977).
- [31] R. Delhez, T. H. Keiser, J. I. Langford, D. Louer and E. J. Mittemeijer, *Monograph or Crystallography*, 5, (1993).
- [32] C. E. Matulis and J. C. Taylor, *J. Appl. Cryst.*, 26,351, (1993).
- [33] R. Satish and C. R. Houska, *J. Acta, Cryst, A* 42,6-13, (1989).
- [34] R. Guinebrière, *Diffraction des rayons X sur échantillons polycristallins instrumentation et étude de la microstructure*, 2<sup>e</sup> édition revue et augmentée.
- [35] N. Megag, *contribution à l'étude structurale ab initio de composés sous forme de poudre par diffraction des rayons X*, thèse de magistère, université M'Sila, (2003).
- [36] G. S. Pawley, *J. Appl. Cryst.*, 14,357-361, (1981).
- [37] A. A. Zina, *Etude de quelque aspects de la bio-minéralisation du carbonate de calcium*, mémoire de magister, université A. MIRA-BEJAIA, (2012).
- [38] E. Borissenko, *Etude structurale par diffraction ,absorption des rayons X et simulation Monte-Carlo de matériaux zéolithiques*, thèse de doctorat d 'Etat, université d'Henri Poincaré, (2008).
- [39] F. Semdani, *Etude de l'influence de la nature du cristal liquide sur les diagrammes de phases de type PDLC*, université Abou-Bekr Belkaid-Tlemcen, mémoire Magistère, (2010).
- [40] A. Bemmerkhi, *Influence des paramètres géométriques sur la cavité à cristaux photoniques bidimensionnels*, mémoire Magistère, université Mentouri Constantine, (2008).
- [41] F. Bouaicha, *Effet du dopage sur les propriétés cristallographiques et physiques de céramiques supraconductrices  $B_{1.6} Pb_{0.4} Sr_2 Ca Cu_2 O_{8+d}$* , thèse de doctorat, université Mentouri Constantine, (2011).
- [42] D. B. Wiles, R. A. Young, *J. APPL. Cryst.*, 14,149, (1981).
- [43] G. Cagliotti, P. Paoletti and F. P. Ricci, *Nucl. Instrm Méthode*, 35,223, (1958).
- [44] R. Shirley, *computing in crystallography*, Ed . H. Shenk, Delf université . Press, 221, (1990).
- [45] R. Shirley, *Nat. Bur. Stand, (US). Publ.N°576*.
- [46] D. Louer, *Mater. Sci. Forum*, (1991).

- [47] G. W. Visser, J. Appl. cryst, 6,380, (1973).
- [48] Werner, Ziests. Krist, 120,375, (1946).
- [49] D. Taupin, J. Appl. cryst, 6,380, (1973).
- [50] F. Kholbeck, E. M. Horl, J. Appl, Cryst ; 2,89, (1969).
- [51] D. Louer, M. Louer, J.Appl. Cryst, 5, 271, (1972).
- [52] P. M. Wolf, J. Appl. Cryst. 12,60, (1968).
- [53] G. S. Smith, R. L. Snyder, J. Appl. Cryst, 12, 60, (1979).
- [54] J. Rodriguez -Carvajal and T. Roisnel, commission on powder Diffract. Inter, Union of crystallo Newsletter 20 ;35, (1998).
- [55] A. Boultif, D. Louer, J. Appl. Cryst, 37 ;724-731.
- [56] Disponible Sur : <http://www.cryst.ehu.es>.
- [57] J. Rodriguez-Carvajal, Collected Abstracts of powder Diffraction Meeting, Toulouse (France), P,127, (1990).
- [58] Ott, H. Die Strukturen von MnO, MnS, AgF, NiS, SnJ4, SrCl2, BaF2 ; Präzisionsmessungen einiger Alkalihalogenide Zeitschrift für Kristallographie, Kristallgeometrie, Kristallphysik, Kristallchemie, 63, 222-230, (1926)
- [59] R. W. G. Wyckoff, 2<sup>nd</sup> edition, Interscience Publishers, New York, New York rocksalt structure, crystal Structures, Vol1, Pp 85-237, (1963).
- [60] H. Sowa, H. Ahsbahs, High-pressure X-ray investigation of zincite ZnO single crystals using diamond anvils with an improved shape, Journal of Applied Crystallography, Vol 39, 169-175, (2006).
- [61] M. Schreyer, L. Guo, and *all* Simultaneous determination of several crystal structures from powder mixtures : the combination of powder X-ray diffraction, band-target entropy minimization and Rietveld methods, Journal of Applied Crystallography, Vol 47, 659-667, (2014).

## Résumé

---

Dans ce travail, nous avons réalisés un affinement de structure cristalline par la méthode de **Rietveld**, des deux composés en poudres ; Fluorure de lithium (LiF) et l'oxyde de Zinc (ZnO). La simulation du diagramme de diffraction des RX par cette méthode montre que c'est deux composés cristallisent dans deux systèmes différents : le système cubique pour le fluorure de lithium, tan disque le ZnO cristallise dans le système hexagonale.

**Mots clés:** Affinement de Rietveld, Diffraction des RX par les poudres, structure cristalline.

## ملخص

---

في هذا العمل ، أجرينا تنقيحًا للبنية البلورية بطريقة **Rietveld** للمركبين: فلوريد الليثيوم (LiF) وأكسيد الزنك (ZnO) على شكل مسحوق. تُظهر محاكاة نمط حيود الأشعة السينية بهذه الطريقة أن هذين المركبين يتبلوران في نظامين مختلفين: الشبكة البلورية المكعبة لفلوريد الليثيوم ، أما ZnO يتبلور في الشبكة السداسية.

**الكلمات المفتاحية:** صفل ريتفيلد ، انعراج الأشعة السينية للمساحيق ، البنية البلورية

## Abstract

---

In this work, we carried out a refinement of crystal structure by the Rietveld method, of the two powders compounds; Lithium fluoride (LiF) and Zinc oxide (ZnO). The simulation of the X-ray diffraction pattern by this method shows that these two compounds crystallize in two different systems: the cubic system for lithium fluoride, while the ZnO crystallizes in the hexagonal system.

**Key words:** Rietveld refinement, X-ray powder diffraction, crystalline structure.