

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche
Scientifique

Université Ibn Khaldoun – TIARET
Faculté des Sciences de la Matière
Département de Chimie



Mémoire de Master

Filière : Chimie
Spécialité : Chimie des Matériaux

Présenté par :
M^{me}. Belhocine Fatma

Sujet :

***Analyse structurale des matériaux par deux approches :
La diffraction des rayons X et la modélisation moléculaire***

Soutenu le : 26 Juin 2023

Devant le jury :

Dr. SOUALMI Saida (M.C.A)	Présidente	UNIV. Tiaret
Pr. KADARI Ahmed	Examinateur	UNIV. Tiaret
Pr. DRISSI Mokhtaria	Encadrante	UNIV. Tiaret
Dr MOUMENE Taqiyeddine (M.C.A)	Co-Encadrant	UNIV. Tiaret

UNIV. Tiaret 2022-2023

Remerciements

Je tien tout d'abord Dieu, le tout puissant de nous avoir donné la volonté, la patience et le courage pour mener à terme ce travail.

Au terme de ce travail, je veux remercier M^{me}. **DRISSI. M** professeur à l'Université de TIARET pour son encadrement, sa disponibilité, sa compétence, son dévouement et de ses conseils judicieux qui ont été d'un grand soutien moral et qui ont amené à réaliser ce travail. et aussi **Dr. MOUMENE Taqiyeddine** comme un Co-encadrent.

Je veux ensuite remercier tous les membres du jury qui vont juger ce modeste travail et nous faire profiter de leurs connaissances et remarques constructive à savoir comme président de jury M^{me} **SOUALMI Saida** et comme examinateur **Mr. KADARI Ahmed**.

Tous remerciements et estimations vont à tous les enseignants du département de Chimie de la faculté des sciences de la matière de l'université Ibn Khaldoun de TIARET et le directeur du laboratoire **Pr. BELARBI EL-habib**.

Puis celle de laboratoire DFT de l'université Abdelhamid Ibn Badis de Mostaganem. Sincèrement **Pr. CHOUAIIH Abdelkader**

J'exprime aussi ma profonde et respectueuse gratitude à **Dr. BOUKABCHA Nourdine** qui s'est toujours montré à l'écoute et très disponible tout au long de la réalisation de cette mémoire, ainsi pour l'inspiration, l'aide et le temps qu'il a bien voulu me consacrer.

Je voudrais exprimer mes reconnaissances envers mes parents et frères et sœurs, qui m'ont apporté leur support moral et les discussions animées tout au long de ma démarche.

DEDICACE

Je dédie ce travail à :

- *Mon cher père Said ; A chaque fois que je me souviens de toi j'ai des larmes aux yeux. De bonne grâce tu étais tout pour nous : Doux père ; Tendre père ; Vénérable père ; Tu resteras toujours pour nous un modèle et un exemple de vie. Merci pour tous ce que tu as fait pour nous.*
- *Ma chère mère ; Nous avons été guidés par ton amour, tes multiples conseils, tes bénédictions et sacrifices.*
- *Mes frères: Lhadj, Hamza, Khaled, Mohamed.*
- *Mes très chères sœurs : Amel, Habiba, Zohra, khaldia.*
- *Et tous les collègues de la promotion 2022/2023.*

Belhocine Fatma



SOMMAIRE

Remerciements.....	
Dédicace.....	
Liste des tableaux.....	
Liste des figures.....	
Introduction générale.....	1

Chapitre I : RAPPEL CRISTALLOGRAPHIQUE

I.1. Introduction.....	2
I.2. Définitions	2
I.2.1. Etat cristallin	2
I.2.1.a. Cristal idéal	3
I.2.1.b. Cristal Réel.....	3
I.3. Notion de cristallographie : Maille, réseau, motif et structure cristalline	5
I.3.1. Maille élémentaire.....	5
I.3.2. Réseau.....	6
I.3.3. Motif	7
I.3.4. Structure cristalline.....	7
I.3.5. Les 14 réseaux de Bravais	7
I.4. Groupe d'espace d'un cristal	8
I.5. Étudier la structure cristallographique avec la diffraction.....	8
I.5.1. Introduction.....	8

I.5.2. Maille élémentaire, système cristallin	9
I.5.3. Groupe d'espace	9
I.5.4. Structure du motif.....	10

Chapitre II :Diffraction de rayons X sur poudre et Méthodes d'affinement

II.1. Introduction	13
II.2. Diffraction de rayons X sur poudre	13
II.2.1. Nature des rayons X	13
II.2.2. Principe de diffraction des rayons X.....	14
II.3. Un peu sur la diffraction X sur poudre.....	15
II.4. Pourquoi la diffraction sur poudre ?	15
II.5. Préparation de l'échantillon.....	15
a) Broyage des échantillons	16
b) Mise en place des poudres	16
II.7. Composition d'un diagramme de Poudre.....	18
II.7.1. La position des pics de diffraction	19
II.7.2. L'intensité des pics de diffraction.....	20
II.7.3. Profil des pics de diffraction.....	20
II.7.4. Fond continu	21
II.8. Intensité des pics de diffraction	22
II.8.1. Intensité du fond continu	22

II.8.2. Intensité intégrée	22
II.9. Détermination structurale à partir d'un Diffractogramme de poudre	23
II.10. Modélisation et méthodes d'ajustement du Spectre de diffraction	24
II.10.1. Méthode de Rietveld	24
II.10.2. Méthode de Le Bail	26
II.10.3 Outils mathématiques d'ajustement d'un Diffractogramme	27
II.11. Les outils informatiques utilisée	28
II.11.1. PowDIIConvereter	28
II.11.2. Logiciel Fullprof	28

Chapitre III : Etude structurale par la méthode Rietveld

III.3 Affinement et Résolution structurale	36
III.3.1. Affinement de la structure par la méthode de Rietveld	36
III.4. Description de la structure	44
III.5. La densité électronique	46
Conclusion	48

Conclusion Générale

Références	
Annexe	
Résumé	

Liste des Tableaux

Tableau II.1. Fonctions mathématiques communément utilisées pour modéliser le profil de diffraction	28
Tableau II.2. Fichier créés par FULLPROF	29
Tableau III.1. Données cristallographiques de composés ACr_2O_4	33
Tableau III.2. Table des pics de " CuCr_2O_4 "	35
Tableau III.3. Tables des pics de " NiCr_2O_4 "	35
Tableau III.4. Paramètres structuraux et facteurs de réalisabilité déduits de l'affinement par la méthode de Rietveld des diagrammes de diffraction des rayons X de CuCr_2O_4 et NiCr_2O_4	42
Tableau III.5. Paramètres structuraux de l'affinement par la méthode de Rietveld des diagrammes de diffraction des rayons X de CuCr_2O_4	42
Tableau III.6. Paramètres structuraux déduits de l'affinement par la méthode de Rietveld des diagrammes de diffraction des rayons X de NiCr_2O_4	43
Tableau 1 : Mailles définissant les 5 réseaux de Bravais à 2 dimensions	Annexe A
Tableau 2 : Mailles définissant les 14 réseaux de Bravais dans l'espace à 3 dimensions	Annexe A
Tableau 3 : Groupes ponctuels et 230 groupes d'espace	Annexe B

Liste des figures

Figure I.1. Représentation de quelques formes polyédriques	3
Figure I.2. Arrangement des atomes dans un cristal	3
Figure I.3. Représentation d'un cristal réel formé de plusieurs monocristaux	4
Figure I.4. Arrangement des atomes dans un cristal	4
Figure I.5. Représentation d'une maille tridimensionnelle	5
Figure I.6. Représentation de différentes formes de mailles dans un réseau bidimensionnel	6
Figure I.7. Représentation schématique d'un réseau de nœuds	6
Figure I.8. Structure cristalline tridimensionnelle	7
Figure II.1. Spectre des ondes électromagnétiques	14
Figure II.2. Schéma descriptif de la loi de Bragg	14
Figure II.3. Les outils nécessaires pour la préparation des échantillons	16
Figure II.4. Allure du diagramme de DRX sur poudre	19
Figure II.5. Diagramme de diffraction avec comme seule information la position des raies de diffraction	19
Figure II.6. Diagramme de diffraction ne comportent que la position et l'intensité des raies de diffraction	19
Figure II.7. Diagramme de diffraction ne comportent que la position et l'intensité des raies de diffraction	20
Figure II.8. Diagramme de poudre avec la position, l'intensité le profil des raies de diffraction	21
Figure II.9. Diagramme de diffraction complet (avec la position, l'intensité et le profil des raies de diffraction et le fond continu)	21
Figure II.10. Organigramme des étapes successives de l'analyse structurale ab initio à partir de la diffraction de la poudre	24
Figure II.11. Fonction analytique du profil	27
Figure III.1. Structure cristallographique de Cr ₂ O ₃ (a) dans le système rhomboédrique et (b) dans le système hexagonal. Les atomes de Cr sont en gris et les atomes de O sont en rouge. Les flèches vertes indiquent la direction de spin dans l'état antiferromagnétique	32
Figure III.2. Comparaison du spectre observé (en noir) avec les positions du spectre de la banque de donné (en rouge) CuCr ₂ O ₄	34
Figure III.3. Comparaison du spectre observé (en noir) avec les positions du spectre de la banque de donné (en rouge) NiCr ₂ O ₄	34

Liste des figures

Figure III.4. La structure de CuCr_2O_4 avant la résolution structurale	35
Figure III.5. Diagramme de Rietveld issu de l'affinement de la structure du composé CuCr_2O_4 (avec $\chi^2 = 1.26$)	44
Figure III.6. Diagramme de Rietveld issu de l'affinement de la structure du composé NiCr_2O_4 (avec $\chi^2 = 2.51$)	44
Figure III.7. Représentation de la structure de CuCr_2O_4	44
Figure III.8. Représentation de la structure de CuCr_2O_4 selon l'axe Z	45
Figure III.9. Représentation de la structure de NiCr_2O_4	45
Figure III.10. Représentation de la structure de NiCr_2O_4 selon l'axe Z	45
Figure III.11. les cartes de la répartition de densité électronique de CuCr_2O_4	47
Figure III.12. les cartes de la répartition de densité électronique de NiCr_2O_4	47

***INTRODUCTION
GENERALE***

Introduction générale

Les techniques de diffraction des rayons X sont très efficaces et largement utilisées compte tenu de la nature cristalline du matériau. Il peuvent être utilisés pour le suivi de production dans les usines et les cimenteries, ainsi que pour l'analyse pharmaceutique afin de valider les molécules produites. Plusieurs techniques analytiques et de nombreux instruments basés sur la diffraction ont été développés pour obtenir ces informations. À partir du Diffractogramme caractéristique du matériau étudié qui contient des informations permettant de retracer les propriétés du matériau utilisé pour l'obtenir. L'analyse cristallographique consiste finalement à comparer des parcelles expérimentales et calculées. Cela se fait à partir de deux ensembles l'angle de Bragg et facteurs de structure de diverses réflexions. Cette recherche s'inscrit dans le domaine de la cristallographie des poudres. Un problème fondamental dans la diffraction des poudres est le chevauchement des pics de diffraction. C'est-à-dire que les réflexions diffractées à des angles adjacents se rapprochent jusqu'à ce qu'elles soient adjacentes. Le résultat final est un profil continu difficile à exploiter. Cela explique également le fait que pendant longtemps l'analyse des poudres s'est limitée à l'examen de structures simples, c'est-à-dire de composés à forte symétrie et peu d'atomes [1].

Le logiciel Full Prof a été principalement développé pour réaliser l'analyse de Rietveld [2] de neutrons ou données de diffraction des rayons X sur poudre recueillies à pas constant ou variable de l'angle de diffusion 2θ . Les premières versions du logiciel Full Prof étaient basées sur le code du logiciel DBWS [3], ce qui était également une modification majeure du logiciel original Rietveld-Hewat. Le logiciel Full Prof a été réécrit en utilisant toutes les capacités du nouveau standard Fortran 95 au cours de 1997-1998. Il est progressivement transformé en un logiciel basé sur le logiciel Cristallographique Bibliothèque de modules Fortran 95 [4].

L'objectif de notre travail est la résolution et l'affinement structural de deux matériaux de type alliage ACr_2O_3 par l'oxyde thermodynamiquement stable : l'oxyde de chrome Cr_2O_3 avec ($A = Cu$ et Ni) par la méthode de Rietveld en utilisant le logiciel full prof.

Le manuscrit de ce travail se compose de trois chapitres :

Le premier chapitre est consacré aux rappels cristallographiques et la diffraction des rayons X.

Le deuxième chapitre est dédié à la Diffraction des rayons X sur poudre et méthodes d'affinement

Le troisième chapitre regroupe les résultats de l'affinement structural obtenus sur ces composés CuCr_2O_4 et NiCr_2O_4 en utilisant la méthode de Rietveld (Full prof) plus la détermination des cartes de leurs densités électroniques.

A la fin, le travail est ponctué par une conclusion générale.

Références bibliographiques

- [1] Jean-Jacques Rousseau, Alain Gibaud, livre cristallographie géométrique et radiocristallographie 3^{eme} édition 07/03/2007.
- [2] C. Plateau, Détermination de la structure cristalline de matériaux d'interdit pharmaceutique partir de diagramme de diffractions X sur poudre, thèse Doctorat université de Lille, (2004).
- [3] H. Yahia, Polycopié de cours cristallographie, université 8 Mai 1945 Guelma, (2017).
- [4] Jean Jacques Rousseau, Alain Gibaut cristallographie géométrique et Radiocristallographie 3^o édition Paris 2000 /2007

Chapitre I :

RAPPEL CRISTALLOGRAPHIQUE

« La théorie, c'est quand on sait tout et que rien ne fonctionne.

La pratique, c'est quand tout fonctionne et que personne ne sait pourquoi.

Ici, nous avons réuni théorie et pratique :

Rien ne fonctionne et personne ne sait pourquoi »

Albert Einstein

I.1. Introduction

La cristallographie concerne la structure et les propriétés de l'état cristallin. Les cristaux font l'objet d'études et de spéculations depuis des centaines d'années, et chacun a une certaine familiarité avec leurs propriétés. Notre connaissance de la chimie nous aidera à comprendre les structures et les propriétés des cristaux, et nous verrons comment l'étude des cristaux peut fournir de nouvelles informations chimiques [5]. La matière se présente sous trois formes 3 états : solide, liquide ou gazeuse, Elles peuvent de passer d'un état à l'autre [6]. La forme sous laquelle se trouve la matière est déterminée par les interactions entre ses particules constitutives (atomes, molécules ou ions).

-Les liquides et les gaz sont des fluides qui sous l'action de forces très faibles, se déforment et prennent la forme des récipients qui les contiennent.

-Les solides ont leur propre forme et leur déformation nécessite une force considérable. Les solides peuvent exister dans deux états différents.

* Un état désordonné caractérisé par une structure désordonnée est le cas dans les systèmes amorphes tels que le verre.

* Les états ordonnés caractérisés par des structures ordonnées correspondent à des solides cristallins [7].

I.2. Définitions

I.2.1 Etat cristallin

Un cristal est un solide polyédrique, ayant des faces planes qui se rencontrent le long d'arêtes droites (Figure I.1). Il a une structure régulière et périodique, formée d'un ensemble ordonné d'un grand nombre d'atomes (Figure I.2) de molécules ou d'ions. L'état cristallin n'est pas un état isotrope, comme l'état liquide où les propriétés sont semblables dans toutes les directions, mais un état anisotrope où certaines directions sont privilégiées [5].

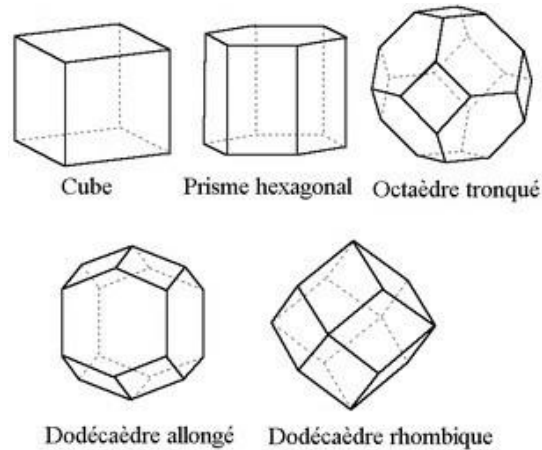


Figure I.1. Représentation de quelques formes polyédriques

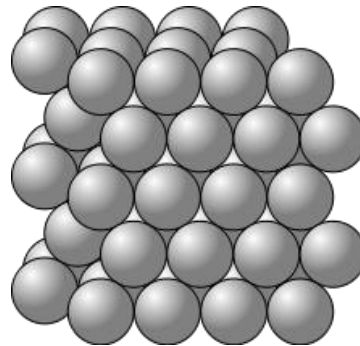


Figure I.2. Arrangement des atomes dans un cristal

I.2.1.a. Cristal idéal

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. Il peut être caractérisé comme l'association : d'un réseau de points obtenu par des translations d'un motif, plus petite entité discernable qui se répète par translation [3].

I.2.1.b. Cristal Réel

Un cristal réel contient un nombre très grand mais fini d'atomes. Il n'est pas parfaitement périodique car il présente des défauts comme des lacunes ou des dislocations [6]. Un cristal réel (ou poly cristal) est constitué de plusieurs monocristaux, appelés grains ou cristallites (Figure I.3). Ces monocristaux ont des orientations différentes et sont séparés entre eux par des joints de grains [5].

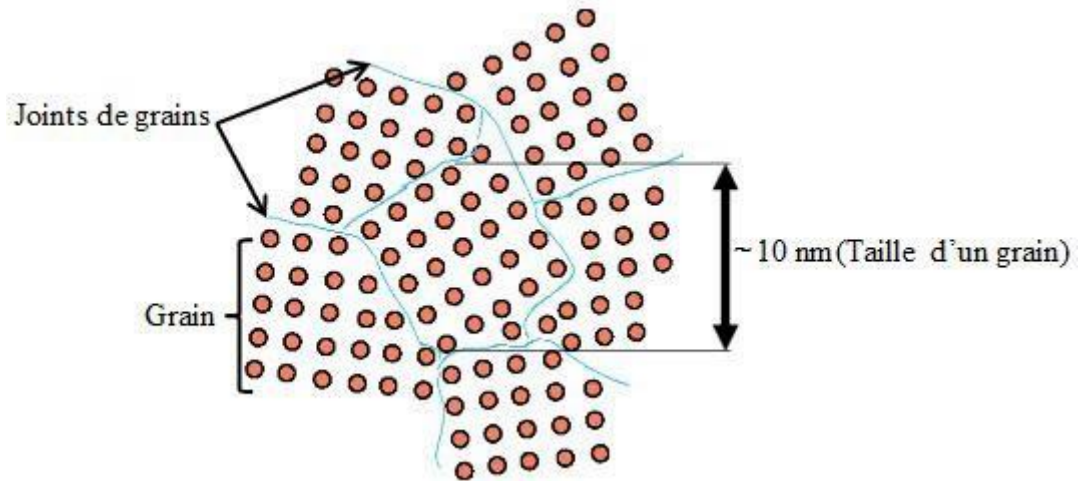


Figure I.3. Représentation d'un cristal réel formé de plusieurs monocristaux

La description du cristal nécessite la connaissance du réseau et celle du motif [7].

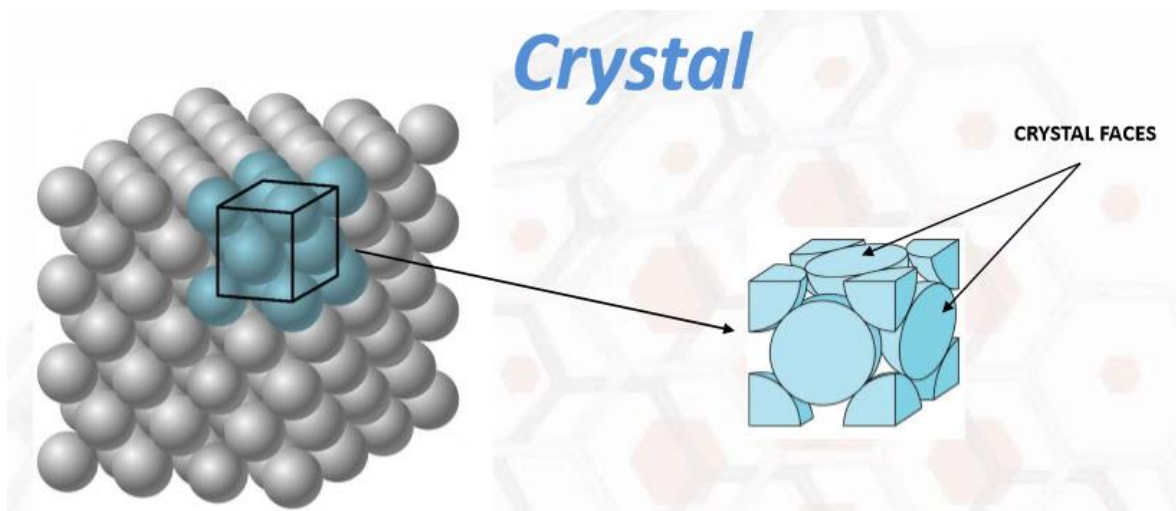


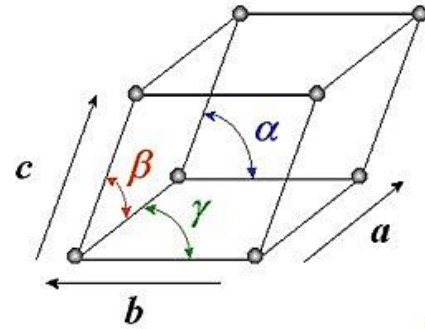
Figure I.1. Arrangement des atomes dans un cristal

I.3. Notion de cristallographie : Maille, réseau, motif et structure cristalline

I.3.1. Maille élémentaire

Une maille est une unité de base parallélépipédique à partir de laquelle on peut engendrer tout le cristal uniquement par des translations [6]. Elle est définie par une origine $O(0, 0, 0)$ et trois vecteurs de base \vec{a} , \vec{b} et \vec{c} . Les longueurs a , b , c sont des arêtes, et les mesures α , β , δ , sont des angles entre les vecteurs de base (Figure I.5).

Figure I.2. Représentation d'une maille tridimensionnelle



Le choix d'une maille n'est pas unique car il existe une infinité de mailles pouvant être choisies pour engendrer un cristal. Parmi celles-ci, on appelle maille élémentaire ou primitive une maille de volume minimal, donné par la valeur du produit mixte des trois vecteurs de base, soit :

$$V = |\vec{a} \cdot (\vec{b} \wedge \vec{c})| \quad (\text{I.1})$$

Par ailleurs, la maille de description doit faire apparaître toutes les symétries du système, ce qui n'est pas toujours le cas de la maille élémentaire. Il est alors utile de considérer une maille multiple ou conventionnelle, comportant plusieurs nœuds (qui ne sont pas tous situés aux sommets de la maille), faisant clairement apparaître la symétrie de la structure. Le nombre de nœuds inclus dans la maille est appelé ordre – ou multiplicité – de la maille. Sur la (figure I.6) apparaît une maille primitive d'ordre 1 qui contient seulement des nœuds aux sommets de la maille [8,9]. La maille multiple d'ordre 2 contient, plus des nœuds aux sommets, un nœud au centre du volume.

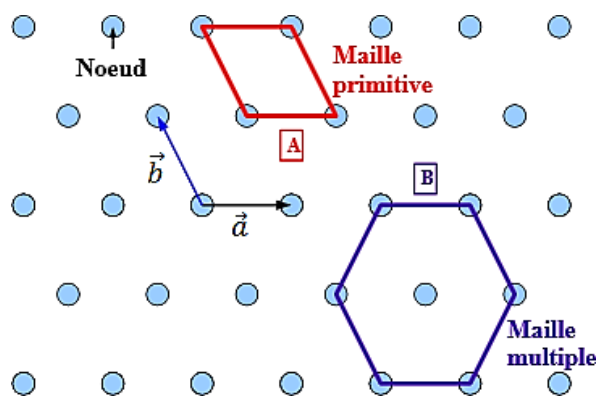


Figure I.3. Représentation de différentes formes de mailles dans un réseau bidimensionnel.

I.3.2. Réseau

On appelle réseau un ensemble de points équivalents de l'espace appelés nœuds, engendrés par une translation par les vecteurs de base \vec{a} , \vec{b} et \vec{c} . Ce n'est pas un cristal. C'est un ensemble de points qui n'a aucune matérialité (Figure I.7). L'ensemble des points M forme les nœuds du réseau, occupés ou non par des particules. L'origine « O » est un nœud, donné par $x = y = z = 0$. Les vecteurs de base ne sont pas uniques pour un réseau et le vecteur de translation est donné par la relation :

$$\vec{T} = u\vec{a} + v\vec{b} + w\vec{c} \quad (\text{I.2})$$

Tel que : u, v et w sont trois entiers. \vec{a} , \vec{b} et \vec{c} sont les trois vecteurs de base suivant les trois

Directions de l'espace O_x, O_y et O_z , respectivement [10].

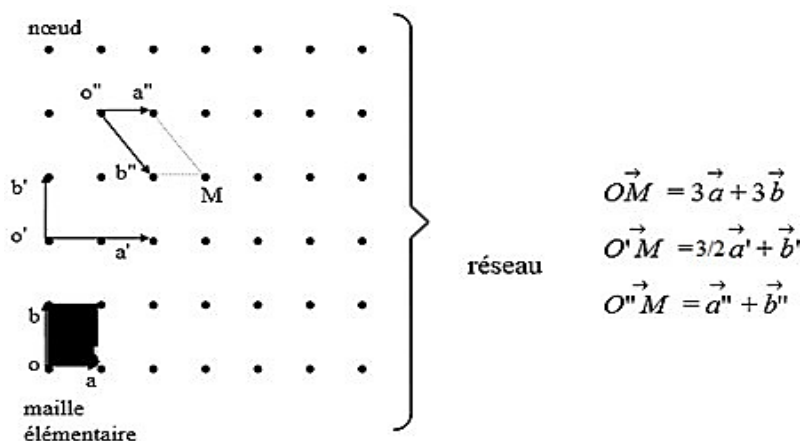


Figure I.4. Représentation schématique d'un réseau de nœuds

I.3.3. Motif

Le motif est constitué 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 [11].

I.3.4. Structure cristalline

D'une façon plus simple, une structure cristalline est formée d'un réseau de nœuds plus un motif (Figure I.8). Ainsi, par exemple, dans un cristal de cuivre, le motif est l'atome de cuivre. Dans un cristal de benzène, le motif est une molécule de benzène (et non un fragment C-H). Dans un cristal de carbonate de calcium, le motif est formé d'un ion calcium et d'un ion carbonate. Dans un cristal de fluorure de calcium CaF_2 , le motif est formé d'un ion calcium et de deux ions fluorure [12].

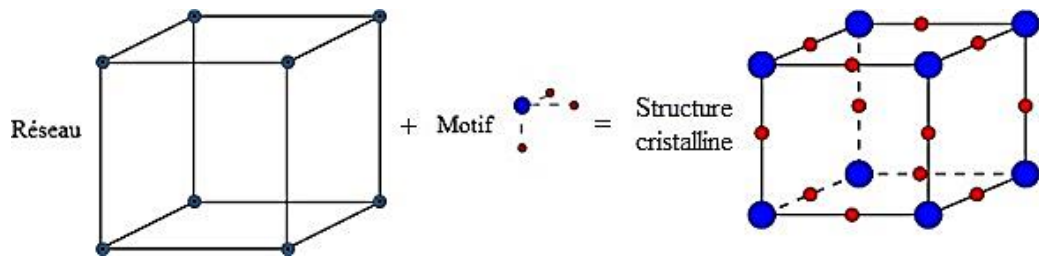


Figure I.5. Structure cristalline tridimensionnelle

I.3.5. Les 14 réseaux de Bravais

Avant la description atomique des cristaux, en recherchant mathématiquement les structures qui sont compatibles avec une périodicité dans les trois directions de l'espace, Auguste Bravais (1848) a montré que le nombre de systèmes cristallins possibles était très limité. Il a répertorié 14 types de réseaux qui sont des variantes de seulement 7 systèmes cristallins [13] [Annexe A].

❖ **Système cubique :**

- Réseau cubique simple (P) : atomes présents uniquement aux points du réseau.
- Réseau cubique centré (I) : il y a un atome supplémentaire au centre du cube.
- Réseau cubique faces centrées (F) : chaque face comporte un atome au centre de celle-ci.

❖ **Système hexagonal :** le système hexagonal peut se décomposer en prismes à base losangique (P).

- ❖ *Système orthorhombique* : simple (P), à 2 faces centrées (C), à faces centrées (F), à prismes centrés (I).
- ❖ *Système monoclinique* : simple (P), à faces centrées (F).
- ❖ *Système rhomboédrique* : 1 seul réseau (P),
- ❖ *Système tétragonal (quadratique)* : simple (P), centré (I).
- ❖ *Système triclinique* : 1 seul réseau (P) [14].

I.4. Groupe d'espace d'un cristal

Un groupe d'espace est l'ensemble des opérations de symétrie d'une structure triplement périodique. Les opérations de symétrie de position possibles sont : les rotations propres (incluant l'identité), les rotations impropres (incluant l'inversion et la réflexion par rapport à un plan), les translations pures (translations du réseau), les translations hélicoïdales et les réflexions avec glissement.

L'ordre d'un groupe d'espace est toujours infini, du fait de la présence de l'ensemble des translations du réseau. Les positions générales équivalentes d'un groupe d'espace, indénombrables, sont données en se limitant à une maille cristallographique, les autres se déduisent par l'application des translations du réseau [15].

Dans l'espace à 3 dimensions, il existe 230 groupes d'espace dans un triplement périodiques [Annexe B]. La connaissance des groupes d'espace est indispensable pour la détermination des structures cristallines. Ils sont désignés par des symboles répertoriés dans les tables internationales de cristallographie créés en 1929, elle répond au besoin d'un ouvrage international avec une nomenclature servant de référence pour tous les travaux de cristallographie [16].

I.5. Étudier la structure cristallographique avec la diffraction

I.5.1. Introduction

Les techniques de diffraction sont les méthodes les plus efficaces et les plus utilisées en cristallographie. Pour déterminer une structure cristalline, il faut déterminer les différentes composantes de celle-ci : le réseau (système cristallin, réseau de Bravais, paramètres de maille), l'ensemble des éléments de symétrie du cristal (i.e. son groupe d'espace) et le contenu de la maille, positions et facteurs de déplacement des atomes (i.e. les facteurs de structures)[17]. Tout un ensemble de techniques d'analyse et d'instruments basés sur la diffraction ont été développés pour obtenir ces informations. Elles se divisent en deux grandes familles suivant le type d'échantillon : monocristal ou poudre. Dans le cas d'un monocristal, on pourra accéder à une mesure tridimensionnelle du réseau réciproque, alors

que pour une poudre, du fait de la moyenne réalisée par la répartition statistiquement aléatoire des orientations des grains, on observe qu'une projection sur une dimension de celui-ci.

I.5.2. Maille élémentaire, système cristallin

La détermination de la maille élémentaire est obtenue à partir de la position des réflexions de Bragg. Dans le cas d'un monocristal, on a directement accès à la mesure des vecteurs du réseau réciproque et donc très facilement à la maille et au système cristallin. Pour les poudres, on ne dispose que des angles de Bragg des réflexions, et on doit donc résoudre un système d'équations non linéaires du type :

$$d_{hkl} = f(h, k, l, a, b, c, \alpha, \beta, \gamma) \quad (\text{I.3})$$

Où h, k, l sont les indices de Miller et $a, b, c, \alpha, \beta, \gamma$ les paramètres de maille à déterminer. Ce système n'a pas de solution unique et la résolution de ce problème est encore très difficile dans le cas de composés de basse symétrie et de grandes mailles, pour lesquels la superposition des réflexions de Bragg rend la mesure de leur position imprécise. Les différents logiciels d'indexation automatiques, travaillant dans l'espace direct ou réciproque, nécessitent des données de haute résolution soigneusement corrigées de tous les effets pouvant influencer la position des réflexions (asymétrie, décalage de zéro . . .). Cela dit, une fois la maille obtenue et les réflexions du diagramme indexées, la détermination de l'angle de Bragg est souvent plus précise pour une mesure sur poudre que sur monocristal, pour lequel la forme de la tache de diffraction peut être complexe [18]. On peut donc obtenir plus aisément des paramètres de maille précis à partir de Diffractogramme de poudres que de données de monocristaux.

I.5.3. Groupe d'espace

La détermination du groupe d'espace est réalisée en observant les extinctions systématiques de classes de réflexions, liées à la présence d'éléments de symétrie avec translation (centrage du réseau, miroirs à glissements, axes hélicoïdaux). Par exemple, pour un réseau corps centré I, le vecteur $(\vec{a} + \vec{b} + \vec{c})/2$ est une translation du réseau. Le facteur de structure peut donc s'écrire :

$$F_{hkl} = \sum_{j \in \text{cell}} f_j \exp(2i\pi (hx_j + ky_j + lz_j)) \quad (\text{I.4})$$

Pour $h + k + l$ pair, le second terme vaut 2, sinon il est nul. Les réflexions (hkl) dont la somme des indices est impaire sont donc systématiquement nulles. Suivant qu'on a une translation de réseau, due à un miroir ou à un axe, les conditions d'extinctions dites respectivement intégrales, zonales ou sériales porteront sur 3, 2 ou 1 indices. Elles sont

listées ci-dessous. L'observation des extinctions systématiques permet en général de limiter le nombre de groupes d'espace possible. Seul un nombre relativement faible de groupes d'espaces peuvent être déterminés de façon univoque à partir des extinctions. Ils sont notés en gras dans la figure 6. Sinon, il faudra tenter de résoudre la structure dans chacun des groupes d'espaces compatibles avec les extinctions systématiques observées. Là encore, la détermination des conditions d'extinction est beaucoup plus aisée sur monocristaux que sur poudres, à cause des chevauchements de réflexions inhérents aux Diffractogramme de poudres.

I.5.4. Structure du motif

La difficulté fondamentale dans la détermination d'une structure par diffraction est le fait que les données cristallographiques disponibles sont liées seulement aux intensités des pics de Bragg, proportionnelles aux carrés des facteurs de structure. Ces derniers étant des nombres complexes ($F_{hkl} = |F_{hkl}| e^{i\phi}$, où ϕ est la phase), l'information portée par la phase semble a priori être perdue.

Afin de déterminer la structure à partir des données de diffraction, les phases des facteurs de structure doivent être redéterminées. Il existe diverses méthodes permettant d'obtenir les modèles conduisant aux phases et la liste suivante n'est pas exhaustive :

- Méthodes de Patterson
- Méthodes directes
- Méthodes de l'atome lourd
- Méthodes de recherche

Lorsque plusieurs atomes ont été localisés par l'une ou l'autre de ces méthodes, le modèle cristallographique formé est utilisé pour calculer les facteurs de structure (FC), et ceux-ci serviront de sources de phases pour les calculs de synthèses de Fourier. Nous ne détaillerons ici que les deux techniques les plus communément utilisées, qui sont les méthodes de Patterson et les méthodes directes.

Chapitre II :
Diffraction de rayons X sur poudre
et Méthodes d'affinement

**« Je pense et j'ai pendant des mois et des années, 99 fois le
résultat de ma Pensée est erronée ; une fois pour
Cent j'ai raison..... »**

Albert Einstein

II.1. Introduction

L'identification par spectrométrie des matériaux est une méthode d'analyse spectrale couramment utilisée pour examiner la structure de nouveaux matériaux fonctionnels. Cette méthode est basée sur des techniques d'analyse physicochimique incluant la diffraction des rayons X et les méthodes spectroscopiques : infrarouge, UV-visible et RMN.

L'analyse quantitative par diffraction des rayons X sur poudre est entièrement employée pour :

- Découvrir la présence d'un éventuel trouble structurel.
- Détermination des phases cristallines.
- Trouver les paramètres cristallins (a , b , c , α , β , γ), les groupes d'espace, les positions atomiques...

La spectroscopie est utilisée pour fournir des informations sur l'identité, la structure et les niveaux d'énergie des atomes et des molécules dans les matériaux [19].

II.2. Diffraction de rayons X sur poudre

II.2.1. 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 par :

$$E = h \frac{hc}{\lambda}$$

$$\text{D'où } \lambda = \frac{hc}{E}$$

h : constante de Planck.

C : la vitesse de la lumière.

Les rayons X se situent entre les rayons ultraviolets et les rayons avec une longueur d'onde comprise couramment entre environ 1 nm et 103nm [20]:

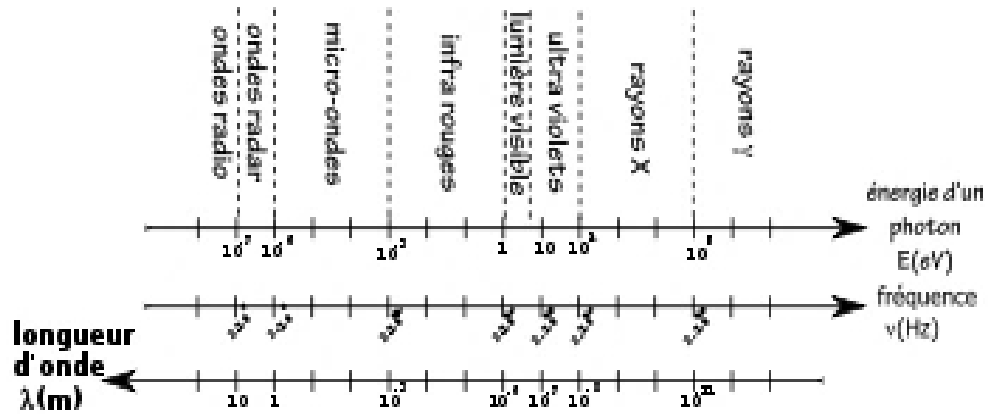


Figure II.1. Spectre des ondes électromagnétiques

II.2.2. Principe de diffraction des rayons X

Lorsqu'un rayon X atteint un plan de réseau du réseau cristallin, il entre en contact avec les nuages d'électrons des atomes qui composent ce plan. En diffusant les rayons X selon leur première direction dans l'espace. Comme ces rayonnements diffusés interfèrent les uns avec les autres, l'intensité présente un maximum dans une direction particulière, ce que l'on peut dire des phénomènes de diffraction. Plus un plan diffracte [18], plus les pics de diffraction ne sont forts. La direction de l'interférence constructive, appelée pic de diffraction, peut être déterminée par la loi de Bragg, et l'angle de Bragg peut être mesuré à partir de cette relation.

$$2d \sin 2\theta = n\lambda \quad (\text{II.1})$$

Où d la distance inter réticulaire, θ est l'angle d'incidence des rayons X, n est un entier et est la longueur d'onde des rayons X [20].

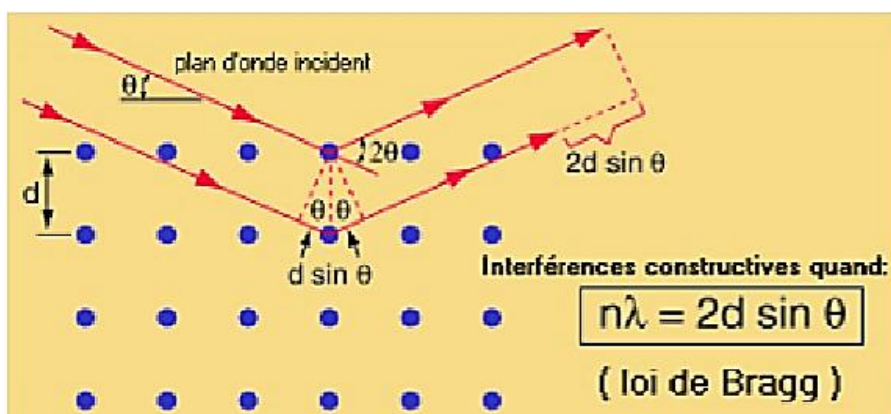


Figure II.2. Schéma descriptif de la loi de Bragg

II.3. Un peu sur la diffraction X sur poudre

La diffractométrie des poudres a été inventée par Debye et Scherrer en 1916. Par Hull en Allemagne et aux États-Unis en 1917. La technologie se développe petit à petit sur un demi-siècle. A été utilisé pour l'application identification de phase, mesure précise des paramètres cristallins, ou Il n'y a pas non plus d'analyse des défauts structurels à partir des profils de raies de diffraction. D'après avoir été introduite par Rietveld en 1967, la méthode a suscité beaucoup d'intérêt dans les années 1970. Une méthode puissante pour affiner les structures cristallines à partir de diagrammes poudre. La méthode a été initialement appliquée à des données de diffraction neutronique. Cela s'étend au domaine de la diffraction des rayons X [21].

II.4. Pourquoi la diffraction sur poudre ?

La poudre se définit de façon plus précise en cristallographie comme un échantillon Poly cristallin qui par définition est formé d'un grand nombre de cristallites orientées aléatoirement les unes par rapport aux autres. Chaque cristallite est une entité monocristalline [22]. La préparation des échantillons pour la collecte de données est une étape Obtenir les meilleurs résultats possibles est difficile. Vous devez accepter Il a 3 paramètres :

Compter les statistiques : Elle est liée à la quantité de matière diffractive. C'est-à-dire le nombre de cristallites à la position de diffraction. Renforcer Cette statistique doit être fabriquée en utilisant autant de poudre que possible Faites pivoter le porte-échantillon.

La taille des grains : éviter les problèmes de micro-absorption, Doit fonctionner avec des poudres homogènes éteintes Minuscule. Pour les échantillons moyennement absorbants, Cela fonctionne généralement pour les particules de 10 μm ou moins.

L'orientation des grains : distribution non aléatoire dans l'orientation de Les grains conduisent à une orientation préférentielle révélée par Améliorations pour des familles spécifiques de raies de diffraction [23].

II.5. Préparation de l'échantillon

La préparation de l'échantillon pour la diffraction des rayons X sur poudres est une étape délicate pour l'obtention des meilleurs résultats possibles. En effet, la précision des enregistrements de diagrammes de diffraction et les informations qui peuvent être extraites, sont affectées par cette préparation. La méthode de préparation de l'échantillon poly cristallin pour la mesure de diffraction peut induire de l'orientation préférentielle. Le tassement de la poudre, qui est effectué pour préparer les échantillons plans requis pour les diffractomètres de rayons X fonctionnant en géométrie Bragg-

Brentano, est ainsi une source fréquente d'orientation préférentielle. Différentes méthodes permettent d'assurer une bonne mise en forme des échantillons, parmi lesquelles on cite le broyage et la mise en place de l'échantillon [24].

a) Broyage des échantillons : Lors du broyage, le plus grand soin doit être apporté pour ne pas altérer l'état physico-chimique de l'échantillon. Différentes transformations peuvent survenir lors du processus de broyage, telles que l'amorphisation, introduction de contraintes et la décomposition chimique. Avec un simple mortier, il est difficile d'obtenir manuellement de très petites tailles de particules. De meilleurs résultats sont généralement obtenus avec des mortiers automatiques à boules. L'ajout d'un liquide lubrifiant améliore souvent le broyage et souvent réduit la détérioration du produit [25].

b) Mise en place des poudres : Le support d'échantillon commercial le plus commun est une plaque évidée en surface. Celle-ci est donc chargée par le dessus et placée de telle sorte que la surface coïncide avec le cercle du diffractomètre. Or cette méthode favorise l'orientation préférentielle. Ce problème peut être surmonté en appliquant une légère pression pour obtenir une surface plane. La figure (II.3) illustre les différents outils utilisés pour mettre en place l'échantillon dans le support. [26,27].



L'anneau du porte-échantillon est fixé sur le socle de préparation



Placer l'échantillon dans le Capillaire monté sur le porte-
 Porte - échantillon tournant Si (zéro bruit de fond)

Figure II.3. Les outils nécessaires pour la préparation des échantillons

Pour l'obtention des meilleurs résultats possibles, il faut prendre en compte trois paramètres.

- ✓ **La statistique de comptage** Elle est liée à la quantité de matière diffractant, donc au nombre de cristallites en position de diffraction. Pour améliorer cette statistique, il faut utiliser le plus grand volume possible de poudre et faire tourner le porte-échantillon [28].
- ✓ **La taille des grains** Afin d'éviter les problèmes de micro-absorption et d'extinction, il est nécessaire 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 μ m [27].
- ✓ **L'orientation des grains** Une distribution non aléatoire des orientations des grains donne lieu à des orientations préférentielles.

II.6. Diffractomètre de poudre

Les premiers modelés de diffractomètre de poudre étaient mus par des manivelles ; puis sont venus les bras motorisés les diffractomètres modernes sont entièrement automatisés et commandés par ordinateur.

Dans le cas général, l'appareil possède un goniomètre à deux cercles ; c'est-à-dire ne permettant de faire varier que deux angles : l'angle d'incidence des rayons X sur échantillon γ ; et l'angle de déviation 2θ ceci peut être réalisé par deux montages, dites $(\theta-2\theta)$ (*thêta*—deux *thêta*) et $(\theta-\theta)$ (*thêta*—*thêta*). Dans les deux cas, le détecteur est mobile, c'est sa position qui détermine la déviation 2θ la différence est dans la détermination de l'incidence γ .

- La configuration $\theta-2\theta$ (Bragg – Brentano)

Le tube à rayons X est fixe, l'échantillon bouge d'un angle θ et le détecteur de rayons X d'un angle 2θ ; c'est la configuration la plus courante ; le tube étant le dispositif le plus lourd et le plus encombrant, il est plus simple de le fixer. Son nom vient du fait qu'en géométrie **Bragg–Brentano** (Fig. II.4), l'angle que parcourt le porte-échantillon par rapport à la déviation γ vaut $1/2 \cdot 2\theta = \theta$; tandis que le détecteur parcourt un angle 2θ .

- La configuration $\theta-\theta$

Le porte-échantillon est fixe ; le tube est mobile ; l'avantage de ce montage est que le porte-échantillon reste horizontal (Fig.II.4) ; ce qui empêche la poudre de s'écouler et facilite le montage d'un dispositif autour du porte-échantillon, comme un four ou une chambre à atmosphère contrôlée.

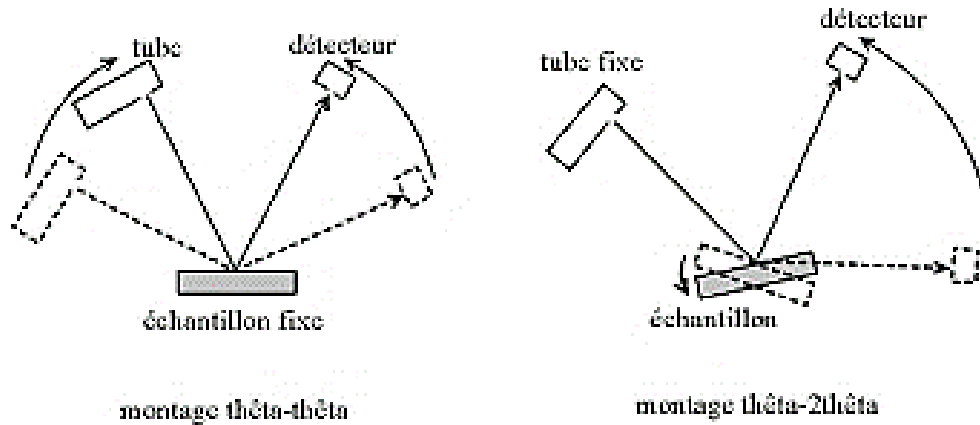


Figure II.4. Montage $\langle\theta-\theta\rangle$ (échantillon fixe) et $\langle\theta-2\theta\rangle$ (tube fixe).

-Méthode de Debye Scherrer

Même si elle est de moins en moins utilisée par les physiciens depuis l'essor des technologies de l'informatique ; est une technique d'analyse par diffractométrie de rayons X ; qui a l'avantage d'exiger une instrumentation moins onéreuse que la plupart des autres technique alternatives ; comme le diffractomètre de poudres automatise par exemple. Exclusivement conclue pour l'étude des échantillons poudreux ou poly cristallins ; la méthode de Debye-Scherrer permet entre autres de déterminer le paramètre de maille ainsi que la structure cristalline du matériau étudié.

II.7. Composition d'un diagramme de Poudre

Afin d'élucider la structure cristalline par diffractométrie des poudres, d'abord Une étape est un enregistrement d'un schéma [30]. Une fois l'enregistrement terminé. Nous avons Un graphique bidimensionnel montrant le nombre de coups de photons sous forme de données brutes Position angulaire 2θ (intensité diffractée) reçue par le détecteur en fonction du cercle diffraction.

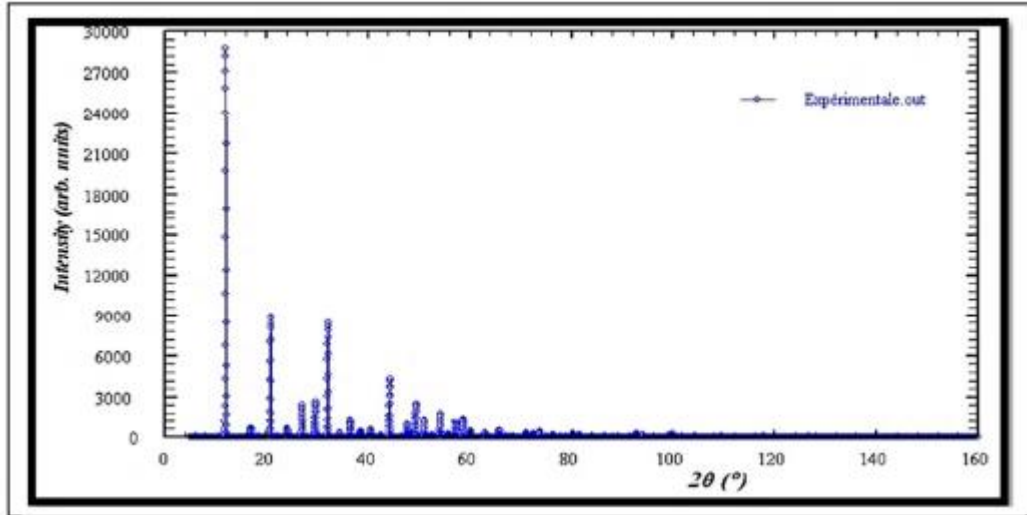


Figure II.5. Allure du diagramme de DRX sur poudre

Un diagramme de poudre est la somme de quatre contributions différentes :

- La position des raies de diffraction, liée à la maille élémentaire du cristal.
- L'intensité de ces raies de diffraction, qui sont significatives de la structure à l'intérieur de la maille.
- Le profil des raies, qui dépend de la résolution expérimentale du diffractomètre et des caractéristiques de la poudre à étudier.
- Le fond continu, qui peut donner une information sur la présence d'une composante due à la présence d'un matériau amorphe.

II.7.1. La position des pics de diffraction

La connaissance de la position des pics de diffraction est une étape préliminaire indispensable pour trouver les paramètres de maille cristalline, le type de réseau cristallin et le groupe d'espace.

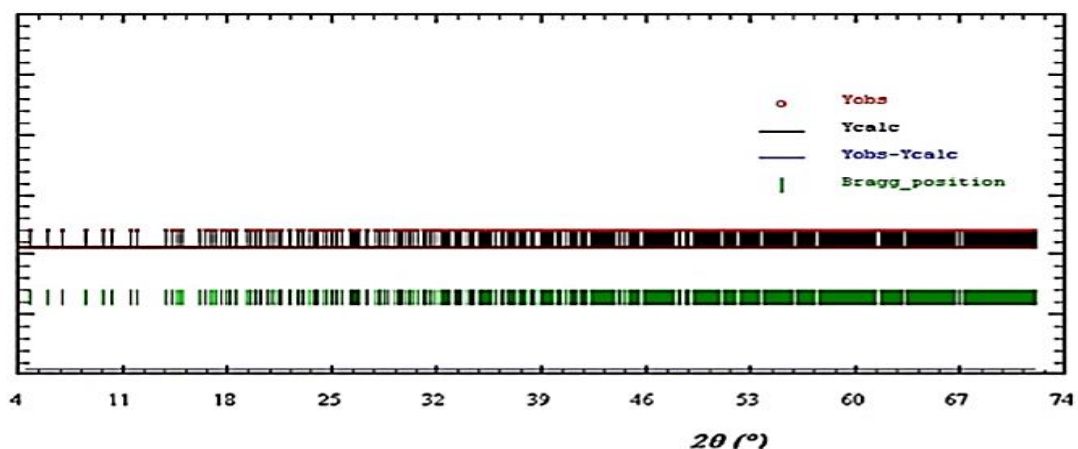


Figure II.6. Diagramme de diffraction avec comme seule information la position des raies

II.7.2. L'intensité des pics de diffraction

L'intensité de rayons X diffractés comporte les informations essentielles pour déterminer : la nature des éléments chimiques, l'arrangement structurale, le positionnement atomique ou moléculaire dans la maille cristalline et les facteurs de déplacement atomiques (isotropes ou anisotropes). Cela peut s'effectuer moyennant d'un paramètre principal dans la théorie de la diffractométrie de rayons X ce paramètre s'appelle le facteur de structure F_{hkl} .

Pour chaque pic de diffraction le carré du module du facteur de structure est proportionnel à l'intensité intégrée de rayonnement X diffracté, c'est-à-dire, l'aire sous la courbe $I(\theta)$ ou l'aire en dessous d'un pic de diffraction. Cela s'exprime sous la forme suivante :

$$I_{hkl} = cste |F^2| \quad (\text{II.2})$$

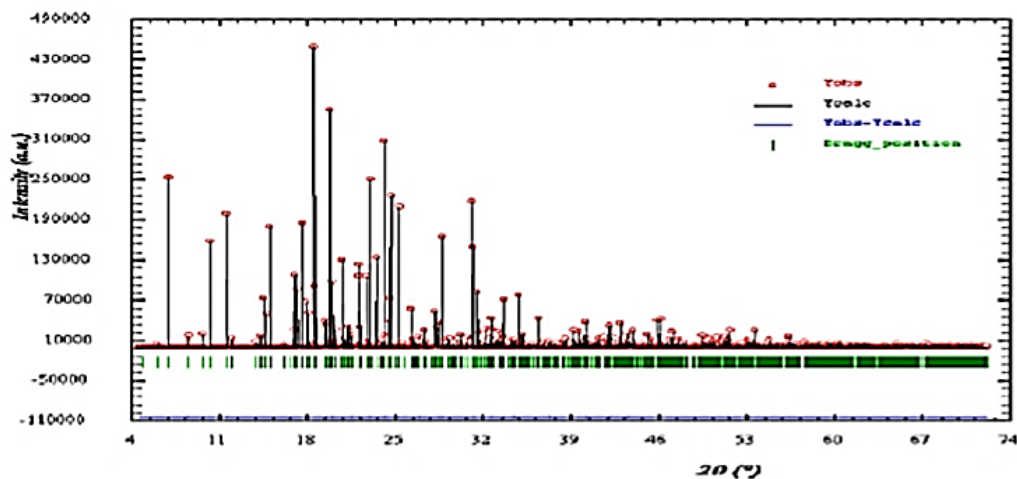


Figure II.7. Diagramme de diffraction ne comportent que la position et l'intensité des raies de diffraction

II.7.3. Profil des pics de diffraction

Le profil de pics de diffraction est la représentation graphique de la répartition des pics de diffraction. La forme du profil correspond à une fonction mathématique $I(\theta)$ déterminée à partir des mesures expérimentales des intensités de rayons X diffractés en fonction des angles de diffraction. Cette fonction dépend principalement par des paramètres accordés au montage expérimental du diffractomètre et par les caractéristiques de l'échantillon poudre analysé.

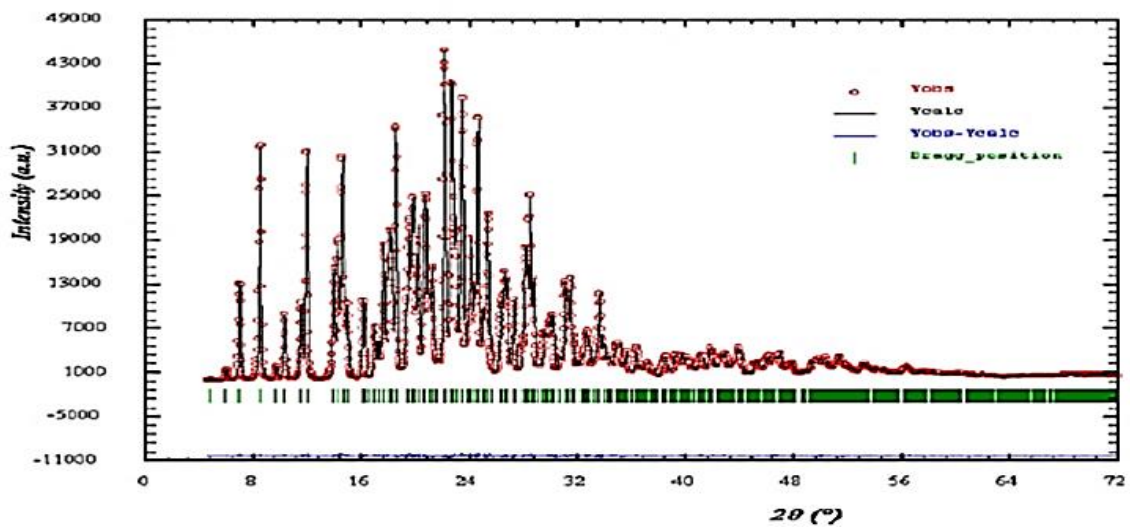


Figure II.8. Diagramme de poudre avec la position, l'intensité le profil des raies de diffraction

II.7.4. Fond continu

Le fond continu ou ce qu'on appelle le bruit de fond, c'est la lumière parasite résulté dans le Diffractogramme de poudre. Elle est due principalement au montage expérimental étaux composantes de l'échantillon étudié, elle relève par exemple s'il y a une présence d'une partie amorphe dans l'échantillon étudié [19].

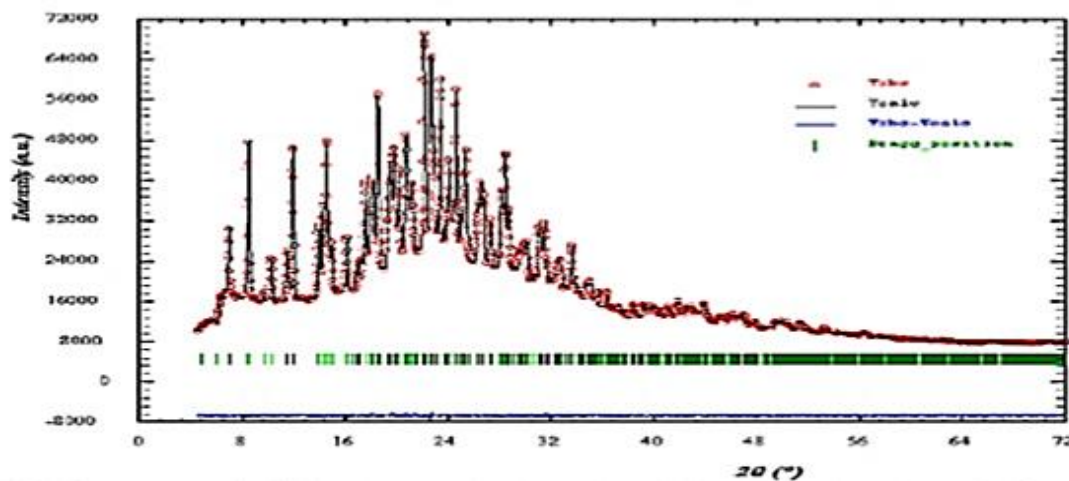


Figure II.9. Diagramme de diffraction complet (avec la position, l'intensité et le profil des raies de diffraction et le fond continu)

II.8. Intensité des pics de diffraction

II.8.1. 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 le 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].

II.8.2. Intensité intégrée

L'intensité des faisceaux diffractée (intégrée) est l'air en dessous du pic, elle est beaucoup plus importante que l'intensité maximale (plus influencée par le réglage du diffractomètre). Elle contient des informations essentielles sur l'arrangement structural ; c'est-à-dire sur le nombre d'électrons et la position des atomes dans la maille élémentaire, et sur les facteurs de déplacement atomiques (isotropes ou anisotropes) [12].

L'intensité d'une réflexion (h k l) s'exprime par : [4]

$$I_{hkl} = \left(\frac{I_0 \lambda^3 l_S}{64\pi R} \right) \frac{1}{\mu} (R_0)^2 \frac{j_{hkl}}{V_c^2} [L][P]|F_{hkl}|^2 \quad (\text{II.3})$$

Avec :

- I_0 Est l'intensité du faisceau incident
- λ Sa longueur d'onde
- l_S Est la hauteur de la fente du détecteur (perpendiculaire au plan d'incidence), c'est-à-dire la longueur du cône de diffraction mesuré par le détecteur
- R Est la distance échantillon-détecteur
- μ Est le coefficient linéaire d'absorption
- R_0 Est le rayon classique de l'électron j_{hkl} est la multiplicité de la réflexion (h k l) ou hkl sont ses indices de Miller

- V_C Est le volume de la maille

Facteurs influent sur l'intensité diffractée sont :

- $[L]$ Est le facteur de Lorentz
- $[P]$ Est le facteur de polarisation
- F_{hkl} Est le facteur de structure de la réflexion (h k l)

Pour donner une expression plus simple de l'intensité, les termes constants à toutes les réflexions du diagramme peuvent être regroupés :

$$I_{hkl} = S j_{hkl} [L][P] |F_{hkl}|^2 \quad (\text{II.4})$$

S Étant le facteur d'échelle qui est commun à toutes les réflexions d'une phase cristalline.

II.9. Détermination structurale à partir d'un Diffractogramme de poudre :

Il s'agit de l'utilisation de données brutes obtenues par diffraction des rayons X pour déterminer la structure cristalline de nouveaux matériaux :

- Chercher les dimensions de l'entité de base, qu'on appelle la maille élémentaire, à partir de laquelle le réseau cristallin est construit.
- Trouver les éléments de symétrie de la maille cristalline (groupe d'espace).
- Déterminer la position, l'orientation et la conformation des molécules contenues dans la maille cristalline.

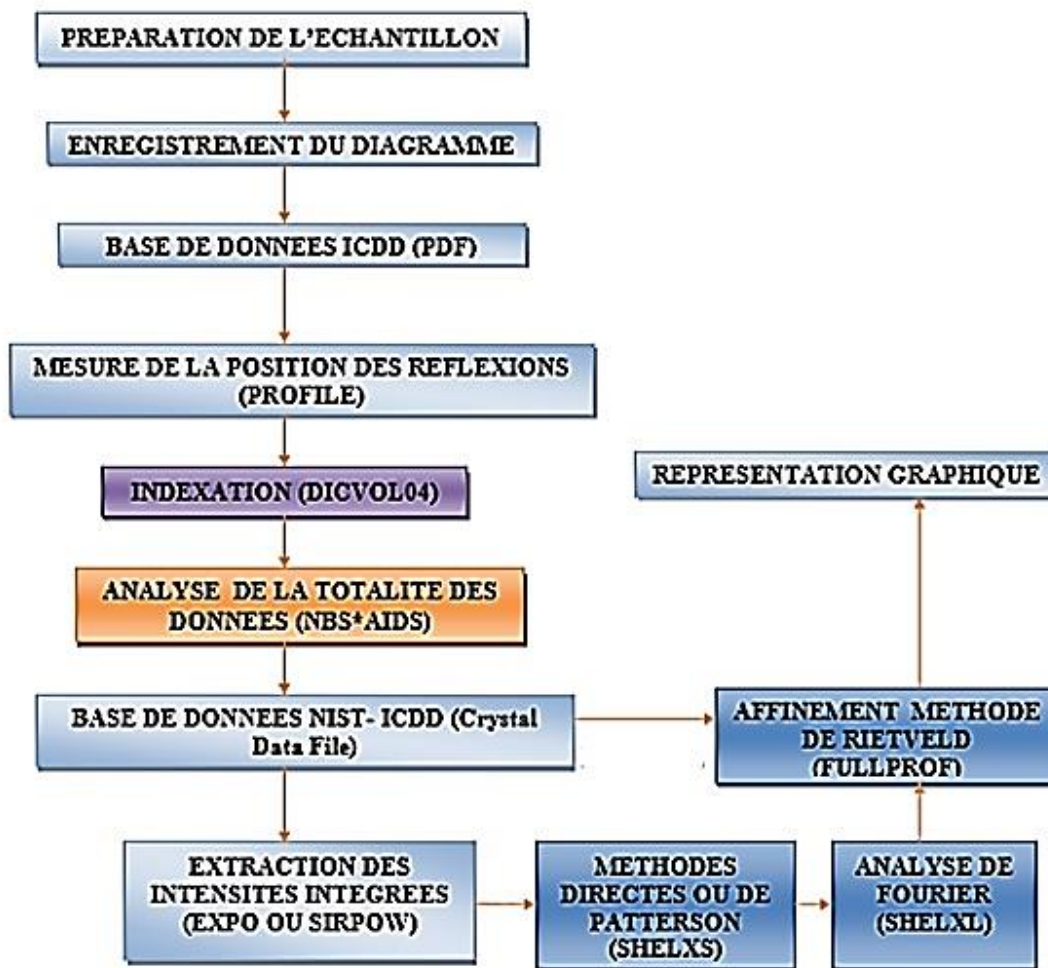


Figure II.9. Organigramme des étapes successives de l'analyse structurale ab initio à partir de la diffraction de la poudre

La consultation de la base de données, comme PDF commercialisée par ICDD (International Centre for Diffraction Data) peut mettre en évidence un composé iso structural dont la structure servira comme modèle pour l'affinement [31].

II.10. Modélisation et méthodes d'ajustement du Spectre de diffraction

II.10.1. Méthode de Rietveld

En 1969, H. M. Rietveld a décrit une méthode pour extraire un maximum d'informations structurales à partir de profils de diagramme de diffraction. Il est important d'ajouter que le développement des dispositifs de diffraction, l'avènement des résolutions plus élevées et le nouveau logiciel de diffraction pour les diagrammes ont récemment rendu l'obtention d'informations (via cette méthode) plus pratique et plus facile.

La méthode de Rietveld est en fait une méthode de raffinement de structure dans laquelle l'arrangement structural est partiellement connu. Par conséquent, nous commençons par déterminer les paramètres du réseau, le groupe spatial et le modèle structure [32].

Il est possible de simuler un patron de diffraction complet si les paramètres suivants sont connus [33]:

- ✓ Le groupe d'espace
- ✓ Les dimensions de la maille élémentaire
- ✓ La nature des atomes
- ✓ Les coordonnées relatives des atomes dans la maille.

Les étapes de l'affinement doivent être effectuées selon l'ordre suivant :

- ➤ Affinement de facteur d'échelle
- ➤ Affinement de décalage du zéro du détecteur
- ➤ Affinement des constantes du polynôme du bruit de fond
- ➤ Affinement des paramètres de maille cristalline
- ➤ Affinement des positions atomiques
- ➤ Affinement de déplacement atomique
- ➤ Affinement des paramètres de fonction de profil et d'asymétrie
- ➤ Affinement des facteurs d'occupation atomique
- ➤ Affinement des paramètres thermiques isotropes
- ➤ Affinement des paramètres thermiques anisotropes
- La qualité d'un modèle structural obtenu par l'affinement de Rietveld est basée sur de faibles valeurs des facteurs de reliabilité Ces critères d'affinement sont donnés par les expressions suivantes :
- *Facteurs de profil :*

$$R_p = \frac{\sum_i^N |y_{iobs} - y_{icalc}|}{\sum_i^N y_{iobs}} \quad (\text{II.5})$$

Où y_{iobs} et y_{icalc} sont respectivement les intensités observées et calculées du i ème pas du diagramme.

Facteurs de profil pondéré :

$$R_{wp} = \left[\frac{\sum_i^N \omega_i (y_{iobs} - y_{icalc})^2}{\sum_i^N \omega_i y_{iobs}^2} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (\text{II.6})$$

Où $\omega_i = 1/\sigma_i^2$ est le poids associé à l'intensité y_i au i ème pas du diagramme et σ_i est la variance associée à l'observation y_i .

Facteur d'erreur statistique :

$$R_{exp} = \left[\frac{N-P}{\sum_i^N \omega_i y_i^2} \right]^2 \quad (\text{II.7})$$

Où N est le nombre d'informations utilisées (nombre de points de mesure) et P est le nombre de paramètres affinés.

Le résidu :

$$\chi^2 = \left[\frac{R_{wp}}{R_{exp}} \right]^2 \quad (\text{II.8})$$

Facteur de Bragg :

Où I_{iobs} et I_{icalc} sont respectivement les intensités observées et calculées de la i ème réflexion.

$$R_B = \frac{\sum_i^N |I_{iobs} - I_{icalc}|}{\sum_i^N I_{iobs}} \quad (\text{II.9})$$

Facteurs de structure :

$$R_F = \left[\frac{\sum_i^N \omega_i (I_{iobs} - I_{icalc})^2}{\sum_i^N \omega_i I_{iobs}^2} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (\text{II.10})$$

II.10.2. Méthode de Le Bail

Cette méthode est utilisée dans l'étape de la détermination du groupe d'espace ainsi que l'étape de la résolution structurale :

- Dans l'étape du groupe d'espace, cette méthode consiste à extraire les intensités intégrées et les normaliser.
- Dans l'étape de la résolution structurale, cette méthode consiste, en plus de l'extraction et de la normalisation des intensités intégrées, à combiner ces deux opérations avec la méthode des moindres carrés pour ajuster le diagramme calculé par rapport au diagramme expérimental. Et durant cette étape, le programme va sélectionner automatiquement un pic de diffraction à partir de lequel toutes les variables des paramètres de profil sont extraites pour les utiliser avec les intensités intégrées pour calculer le Diffractogramme simulé.

Une fois le diagramme est calculé, la minimisation de l'écart entre les intensités observées et les intensités calculées par la méthode des moindres carrés permet d'affiner les paramètres de maille, les coefficients du fond continu et les paramètres de profil. Par contre, dans le cas de la méthode de Rietveld d'autres paramètres seront affinés. C'est ce que nous allons entamer dans la partie suivante.

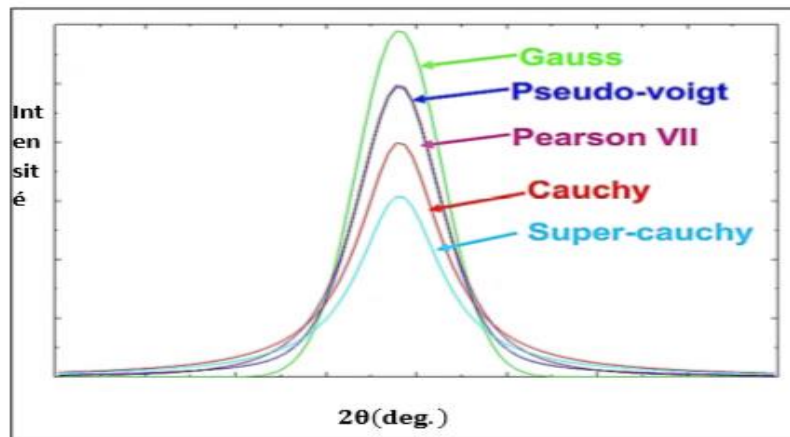


Figure II.10. Fonction analytique du profil

II.10.3 Outils mathématiques d'ajustement d'un Diffractogramme

On trouvera dans le Tableau 1 les outils mathématiques d'ajustement d'un Diffractogramme qui sont équations des diagrammes et les paramètres associés pour modéliser le profil de diffraction.

Tableau II.1. Fonctions mathématiques communément utilisées pour modéliser le profil de diffraction

Fonctions	Expressions mathématiques
Gaussienne (G)	$G(2\theta) = \frac{2}{FWHM} \left[\frac{\ln(2)}{\pi} \right]^{\frac{1}{2}} \exp \left[-\frac{4\ln(2)}{FWHM^2} (2\theta - 2\theta_{hkl})^2 \right] \quad (\text{II.11})$
Lorentzienne (L)	$L(2\theta) = \frac{2}{\pi FWHM} \left[1 + \frac{4(\sqrt{2}-1)}{FWHM^2} (2\theta - 2\theta_{hkl})^2 \right]^{-1} \quad (\text{II.12})$
Voigt (V)	$V(2\theta) = G(2\theta) * L(2\theta) \quad (\text{II.13})$
Pseudo-Voigt (PV)	$pV(2\theta) = \eta L(2\theta) + (1 - \eta)G(2\theta) \quad (\text{II.14})$
Pearson VII (P)	$P VII(2\theta) = \frac{2\sqrt{m} \left(\frac{1}{2^m} - 1 \right)^{\frac{1}{2}}}{\sqrt{m-0.5} \sqrt{\pi FWHM}} \left[1 + 4 \left(\frac{1}{2^m} - 1 \right) \frac{(2\theta - 2\theta_{hkl})^2}{FWHM^2} \right]^{-m} \quad (\text{II.15})$

Fonctions mathématiques communément utilisées pour modéliser le profil de diffraction $FWHM$ est la largeur à mi-hauteur de la raie de la diffraction, $2\theta_{hkl}$ est l'angle de diffraction de la raie hkl , η et m définissent la proportion de chacune des fonctions entre les limites d'un caractère totalement gaussien ($\eta = 0$ et $m = 0$) à un caractère entièrement Lorentzien ($\eta = 1$ et $m = 1$).

II.11. Les outils informatiques utilisés

Les logiciels sont une partie nécessaire de la cristallographie. Les cristallographes macromoléculaires travaillent sur plusieurs milliers de réflexions, plusieurs milliers d'atomes, et sur des images moléculaires très compliquées. Ceci n'est devenu possible que grâce à l'avènement des ordinateurs modernes puissants [28].

II.11.1. PowDllConverter

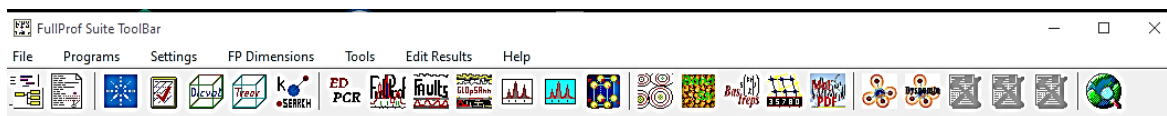
PowDLL est une bibliothèque de liens dynamiques. NET utilisée pour la procédure d'inter conversion entre les formats variables des fichiers radiographiques Powder. La DLL est capable de gérer les formats de fichiers les plus courants (binaire et ASCII). La bibliothèque peut être utilisée comme composant réutilisable avec n'importe quel. Langage NET ou comme utilitaire autonome.

II.11.2. Logiciel Fullprof

Le programme FULLPROF complet le plus utilisé est celui de Wiles et Young. Il existe plusieurs versions disponibles gratuitement, qui permettent l'analyse des données obtenues avec des rayons X ou des neutrons et permettent le traitement simultané de plusieurs phases. Le programme

Fullprof que nous utilisons est un nouveau programme qui offre la possibilité d'adapter le profil de ligne des modèles de diffraction sans connaissance de la structure. La définition des paramètres de profil de sorte que le sol soit continu et l'initialisation correcte des dimensions de la cellule unitaire et des coefficients Carriottian U, V et W sont essentielles pour assurer un raffinement réussi. Ce principe a été introduit par Pawley [34] .

La figure suivante montre la fenêtre de FULLPROF avec les différentes entrées possibles :



Présentation du fichier fichier.dat

Transfert et formatage des données RX (fichier.dat) :

Fullprof sait lire la plupart des formats de données (voir fichier, PCR, paramètre INSTRM=0

: free F, (Ti, step, Tf), pour un format très universel, remplacer toutes les lignes d'en-tête par une première ligne unique-chiffres séparés par des espaces :

20 (min).....step.....20 (max)

Fichier créés par FULLPROF :

Tableau II.2. Fichier créés par FULLPROF

-OUT	Les plus complet-tous détaillé d'affinement, convergence...etc.	Toujours créée
-SUM	Résumé de .OUT après le dernier cycle d'Aff. -le plus utile.	Toujours créée
-PRF	Profils Calc/obs. pour tracés graphiques	IPI.2
-HKL	Liste des réflexions	JLKH
-SYM	Liste des opérateurs de symétrie	JSY
-FOU	Pour carte de Fourier	JFOU
-RPA	Calculs distances/ angles BONDISTER voir. DIS	JCIL
-DIS	Calculs distances/ angles	JDIST
-ATM	Liste des atomes	

Le fichier (.OUT) donne des indications complètes sur l'affinement, cycle après cycle. Il est rarement utile si tout se passe normalement, mais :

- Il peut aider à détecter des erreurs dans le fichier d'entrées (.PCR)
- En cas de difficultés de convergence, corrélations etc., il devient utile pour identifier la cause de difficultés.

Le fichier (.SUM) est une version du (.OUT). C'est le plus utile. Il contient les détails de la procédure d'affinement et les résultats du dernier cycle.

Chapitre III :

Etude structurale par la méthode Rietveld

« L'imagination est plus importante que le savoir..... »

Albert Einstein

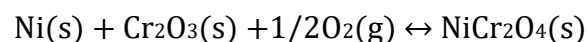
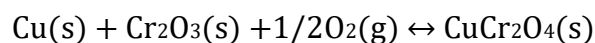
III. Introduction

Dans ce chapitre : nous allons appliquer la méthode de Rietveld pour l'ajustement du diagramme expérimentale des composés « CuCr_2O_4 » « NiCr_2O_4 » par celui simulé et d'extraire les intensités intégrées, en plus confirmer les résultats de l'indexation. Avant d'entamer la modélisation du spectre calculé ; nous aurons besoin de faire une identification de phase des composés choisis dans la banque de donnée, donc on cherche le fichier PDF (Powder Diffraction File) [35]. Par la suite une indexation du Diffractogramme de ces composés a été effectuée afin d'obtenir les paramètres de mailles : le système et les groupes d'espaces dans lesquels ils peuvent se cristalliser

III.1. Un peu sur CrO , $\text{Cu-Cr}_2\text{-O}_4$ et $\text{Ni-Cr}_2\text{-O}_4$

La chromine est de structure corindon où les ions O forment un réseau hexagonal compact et les ions Cr remplissent deux tiers des sites octaédriques. La cellule primitive de Cr_2O_3 contient 4 atomes de Cr, 6 atomes de O et 2 sites inoccupés dans une représentation rhomboédrique (Figure III.1.a). Dans une représentation hexagonale (Figure III.1.b), la cellule conventionnelle contient 12 atomes de Cr, 18 atomes de O et 6 sites inoccupés. La Figure (III.1) montre la structure cristallographique des deux types de cellules. L'état fondamental de Cr_2O_3 est antiferromagnétique (AFM) à très basse température [36]. Dans cet état, les spins de Cr suivent la direction [001], c'est-à-dire l'axe c. Au-dessus de sa température à 318 K [37], Cr_2O_3 est dans un état paramagnétique (PM), dans lequel la distribution des spins devient aléatoire. Pour Cr_2O_3 , les sites interstitiels considérés sont souvent les sites octaédriques du sous-réseau de O qui ne sont pas occupés par Cr [38].

La chromine Cr_2O_3 utilise généralement comme des oxydes thermodynamiquement stables pour effectuer l'oxydation des alliages Ni-Cr et Cu-Cr selon ces réactions [39].



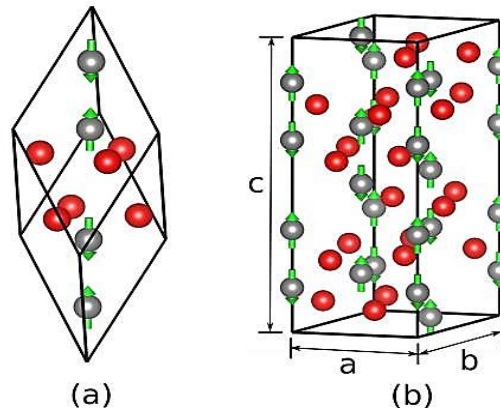


Figure III.1. Structure cristallographique de Cr_2O_3 (a) dans le système rhomboédrique et (b) dans le système hexagonal. Les atomes de Cr sont en gris et les atomes de O sont en rouge. Les flèches vertes indiquent la direction de spin dans l'état antiferromagnétique

Afin d'étudier la structure pour déterminer les paramètres cristallographiques de la maille et les propriétés géométriques tels que les positions atomiques et les paramètres thermiques isotopiques, les systèmes ternaires Cu-Cr₂-O₄ et Ni-Cr₂-O₄ ont été étudiés expérimentalement par la diffraction des rayons X au sein de laboratoire de cristallographie de l'université de Khanchla.

Le spectre de diffraction RX sur poudre a été enregistré à l'aide d'un diffractomètre Phillips PW 1730 utilisant un rayonnement $K\alpha$ d'une anticathode de cuivre ($\lambda_{Cu} = 1.5406 \text{ \AA}$). L'analyse radio cristallographique a été menée dans le but d'identifier la phase formée par les calculs des paramètres de maille et déterminer les propriétés géométriques des matériaux étudiés. Les résultats qui sont les données expérimentales sont présentées sous forme de fichiers Raw qui vont être convertis aux fichiers .dat par un logiciel *PowDIIConverter*.

III.2. Traitement des données

III.2.1 Identification des phases

Il résulte de chaque phase cristalline un spectre de diffraction des rayons X caractéristique de la structure de sa maille, donc les intensités réfléchies I_{hkl} sont en fonction des angles de diffraction 2θ [40]. L'identification de substance par la méthode de poudre consiste à faire une recherche dans la banque de données **ICDD (International Centre for Diffraction Data)** dont laquelle sont réunis tous les diffractogrammes publiés dans la littérature scientifique et fournit les moyens bibliographique et informatique de les comparer avec celui d'une substance inconnue. Elle fournit une liste des valeurs des angles de diffraction (2θ , I_{hkl}). Cette liste est caractéristique d'une espèce cristalline : Celle des angles de diffraction est spécifique du réseau, celle d'est spécifique de la structure. Donc, on peut l'utiliser pour

identification de phase si on dispose d'un fichier de diagramme de toutes les espèces cristallines connues. Un tel fichier a été constitué par L'A.S.T.M. (**American Society for Testing Materials**). La recherche de la phase se fait automatique, car les diffractomètres actuels sont souvent associés à un microordinateur ayant un logiciel ayant un fichier de plusieurs dizaines milliers comme **JCPDS (Joint committee for Powder diffraction standards)** permettant l'identification à l'aide de programme de comparaison des pics expérimentaux avec les angles de diffraction caractéristique des espèces en mémoire sur disque dur [41].

Avec les diffractomètres modernes, le fichier JCPDS (Joint committee for Powder diffraction standards) est accessible à partir d'un CD-ROM dans lequel est aussi stocké le diagramme expérimental [42-44].

III.2.2. Résultat de l'identification de la phase de composés « CuCr_2O_4 » « NiCr_2O_4 »

Le résultat de l'identification de phase dans la banque des données PDF (Powder Diffraction File), a révélé les résultats suivants :

Tableau III.1. Données cristallographiques de composés ACr_2O_4

<i>Formule chimique</i>	<i>$\text{Cu-Cr}_2\text{-O}_4$</i>	<i>$\text{Ni-Cr}_2\text{-O}_4$</i>
<i>Volume de la maille</i>	$V = 284.0412 \text{ \AA}^3$	$V = 572.2004 \text{ \AA}^3$
<i>Système cristallin</i>	Tétraogonal	Cubique
<i>Paramètres de la maille</i>	$a = 6.0400 \text{ \AA}$ $c = 7.7800 \text{ \AA}$ $\alpha = \beta = \delta = 90^\circ$	$a = b = c = 8.3093 \text{ \AA}$ $\alpha = \beta = \delta = 90^\circ$

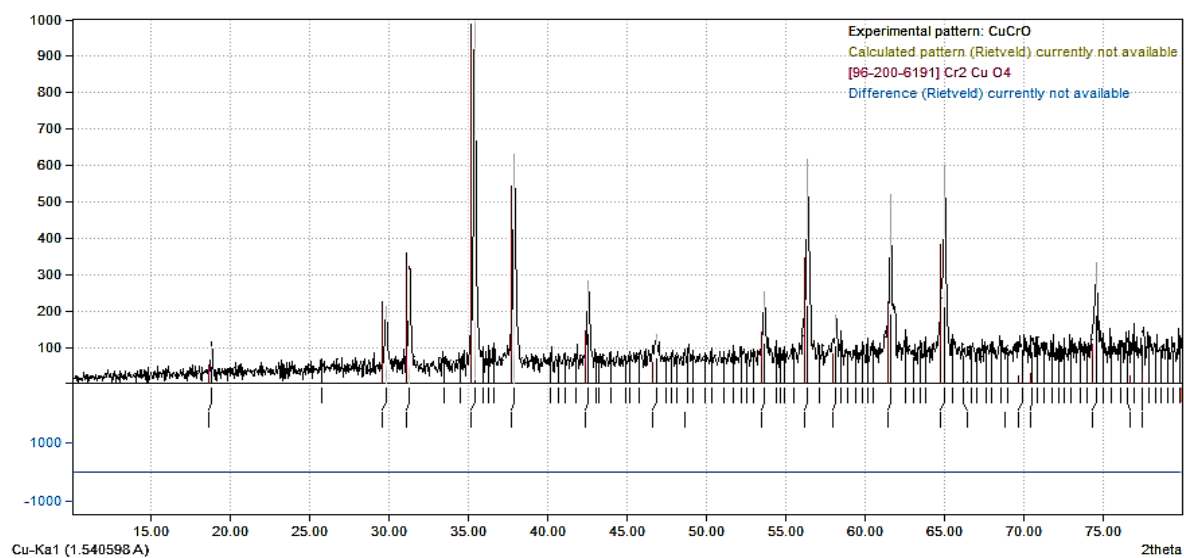


Figure III.2. Comparaison du spectre observé (en noir) avec les positions du spectre de la banque de données (en rouge) CuCr_2O_4

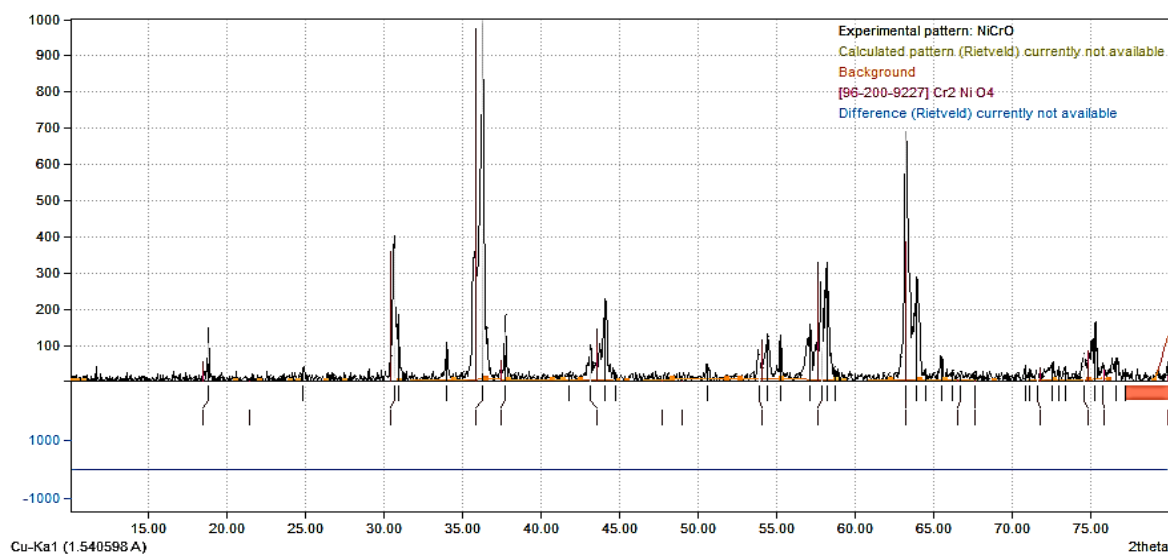
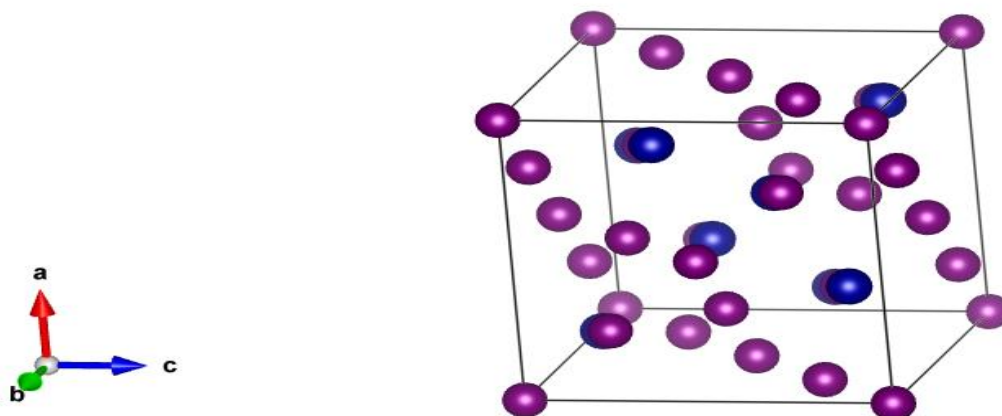


Figure III.3. Comparaison du spectre observé (en noir) avec les positions du spectre de la banque de données (en rouge) NiCr_2O_4

Tableau III.2. Tables des pics de "CuCr₂O₄" Tableau III.3. Table des pics de "NiCr₂O₄"

d [Å]	Int	h	k	l	Multi	FWHM
4.7701	53.4	1	0	1	8	0.1599
3.0171	227.6	2	0	0	4	0.1599
2.8764	363.6	1	1	2	8	0.1599
2.5498	1000.0	2	1	1	16	0.1599
2.3851	88.7	2	0	2	8	0.1599
2.3849	549.1	0	1	3	8	0.1599
2.1334	148.5	2	2	0	4	0.1599
1.9475	4.4	3	0	1	8	0.1599
1.9472	58.2	0	0	4	2	0.1599
1.8709	0.0	2	1	3	16	0.1599
1.7135	142.8	3	1	2	16	0.1599
1.6362	351.4	3	2	1	16	0.1599
1.6360	55.5	0	2	4	8	0.1599
1.5900	83.4	3	0	3	8	0.1599
1.5085	227.4	4	0	0	4	0.1599
1.5083	102.6	0	1	5	8	0.1599
1.4383	1.4	4	1	1	16	0.1599
1.4382	388.8	2	2	4	8	0.1599
1.4067	0.6	4	0	2	8	0.1599
1.4066	6.2	3	2	3	16	0.1599
1.3629	0.0	3	1	4	16	0.1599
1.3493	23.1	2	4	0	8	0.1599
1.3491	0.1	2	1	5	16	0.1599
1.3359	27.7	3	3	2	8	0.1599
1.2749	37.6	4	2	2	16	0.1599
1.2749	110.2	4	1	3	16	0.1599
1.2419	20.8	1	1	6	8	0.1599
1.2316	29.7	0	3	5	8	0.1599
1.1926	3.5	4	3	1	16	0.1599
1.1925	24.5	4	0	4	8	0.1599
1.1924	11.4	0	2	6	8	0.1599
1.1402	2.1	3	2	5	16	0.1599
1.1323	28.3	5	1	2	16	0.1599

d [Å]	Int	h	k	l	Multi	FWHM
4.7974	55.5	1	1	1	8	0.2399
4.1547	0.0	2	0	0	6	0.2399
2.9378	368.4	2	0	2	12	0.2399
2.5053	1000.0	3	1	1	24	0.2399
2.3987	60.9	2	2	2	8	0.2399
2.0773	150.1	4	0	0	6	0.2399
1.9063	0.4	3	1	3	24	0.2399
1.8580	0.0	4	0	2	24	0.2399
1.6961	117.2	4	2	2	24	0.2399
1.5991	340.0	3	3	3	8	0.2399
1.4689	396.9	4	0	4	12	0.2399
1.4045	3.8	5	3	1	48	0.2399
1.3849	0.2	4	2	4	24	0.2399
1.3138	40.5	6	0	2	24	0.2399
1.2672	86.5	5	3	3	24	0.2399
1.2527	31.5	6	2	2	24	0.2399
1.1993	17.0	4	4	4	8	0.2399
1.1635	3.9	5	1	5	24	0.2399
1.1523	0.0	4	6	0	24	0.2399
1.1104	51.2	6	4	2	48	0.2399
1.0818	134.2	5	3	5	24	0.2399
1.0387	50.4	8	0	0	6	0.2399
1.0151	0.7	7	3	3	24	0.2399
1.0077	0.0	6	4	4	24	0.2399
0.9793	28.1	6	0	6	12	0.2399
0.9595	92.6	5	5	5	8	0.2399
0.9531	18.4	6	2	6	24	0.2399
0.9290	23.9	8	0	4	24	0.2399
0.9121	2.3	7	5	3	48	0.2399
0.9066	0.4	8	4	2	48	0.2399
0.8858	12.4	6	4	6	24	0.2399
0.8711	95.8	9	3	1	48	0.2399

Figure III.4. La structure de CuCr₂O₄ avant la résolution structurale

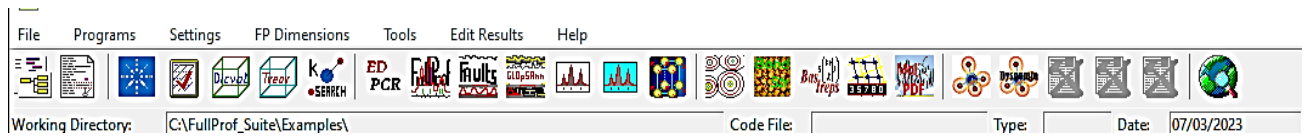
III.3 Affinement et Résolution structurale

III.3.1. Affinement de la structure par la méthode de Rietveld

L'affinement par la méthode de Rietveld est réalisé, à l'aide de logiciel **FULLPROF** et la représentation graphique effectuée à l'aide de logiciel **VESTA**. Une fois que les paramètres de profil des raies sont déterminée précisément, il convient d'affiner avec précaution, c'est-à-dire non simultanément, les paramètres structuraux. Une séquence a été définie et elle semble constituer une bonne indication quant à la façon de procéder.

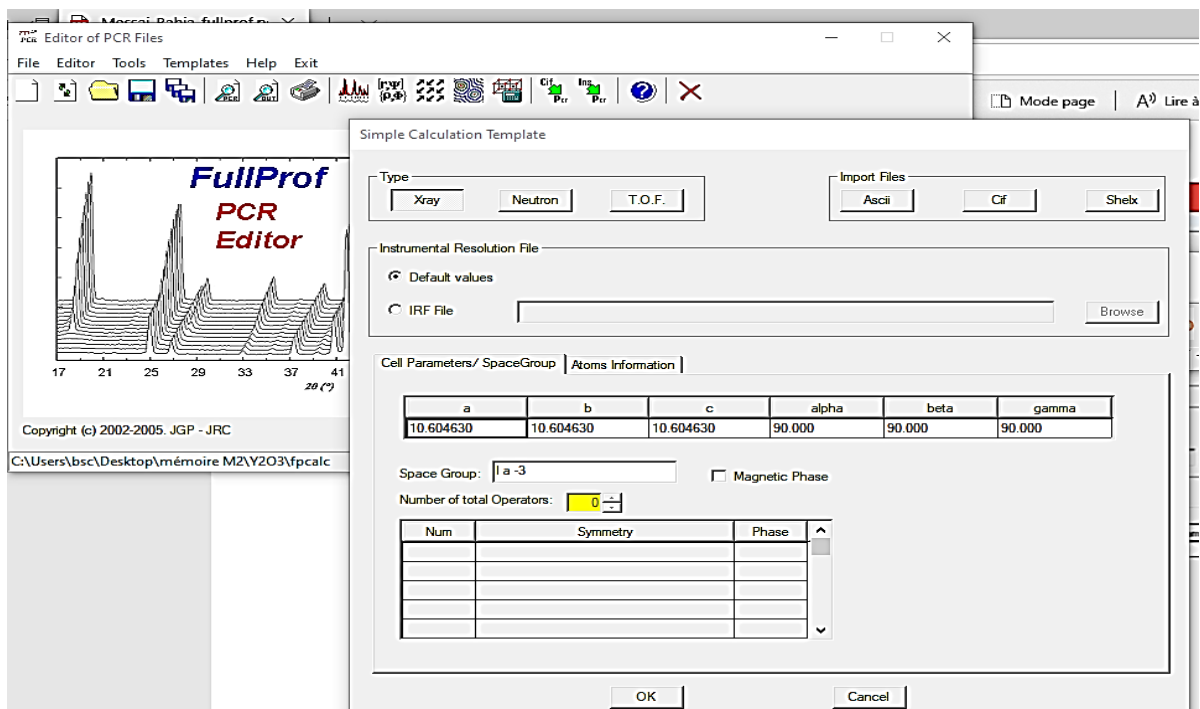
1. Lancer la site **FULLPROF**

2. Dans la suite **FULLPROF**, cliquer sur **EDPCR** « **Run EDPCR** »

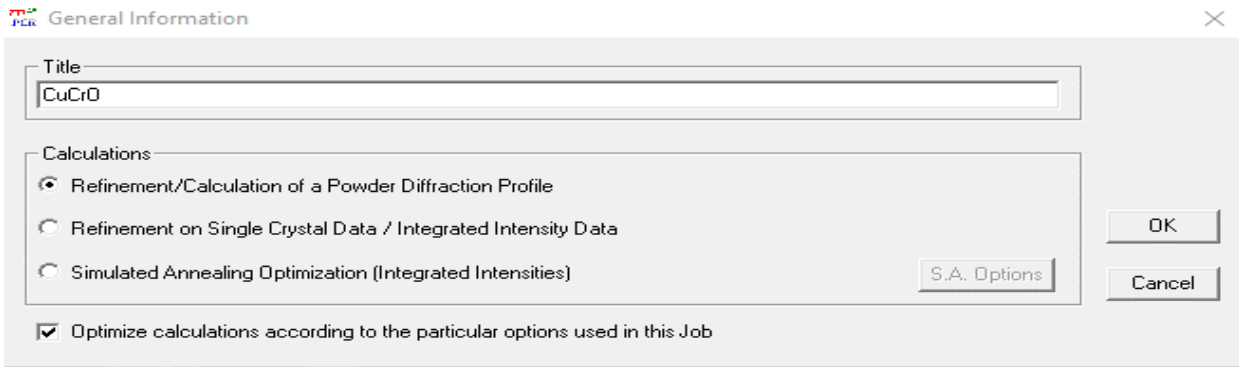


3. créé un nouveau dossier et copier-y le fichier de données CuCr_2O_4 .dat et les fichiers CuCr_2O_4 .Cif.

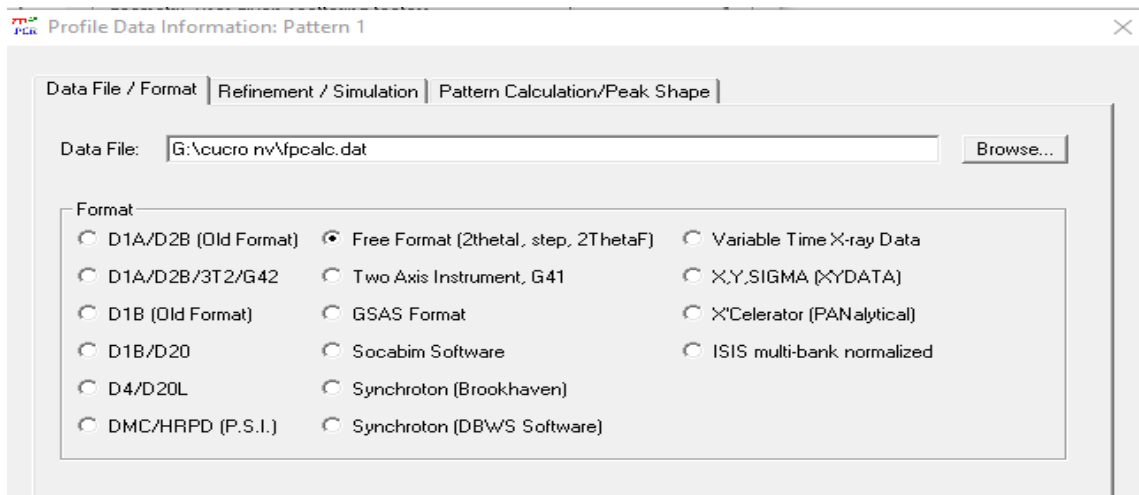
Démarrer WinPlotr et appuyer sur le bouton EDPCR. Appuyer sur Cif-Pcr, sélectionner CuCr_2O_4 .Cif et appuyer sur ok dans la fenêtre qui apparaît. L'étape suivante consiste à réduire chacun des boutons.



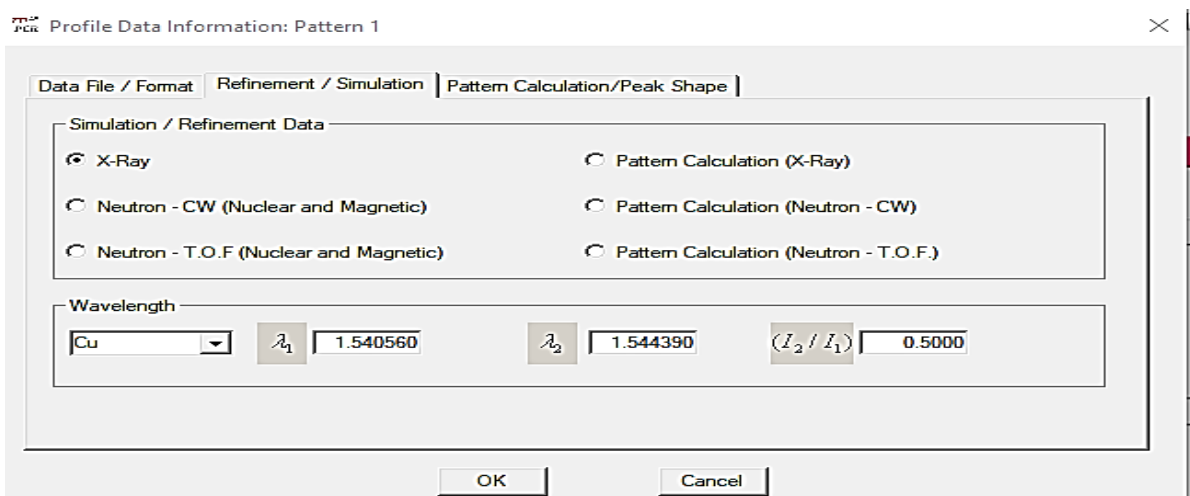
4. Appuyer sur General et taper un titre.



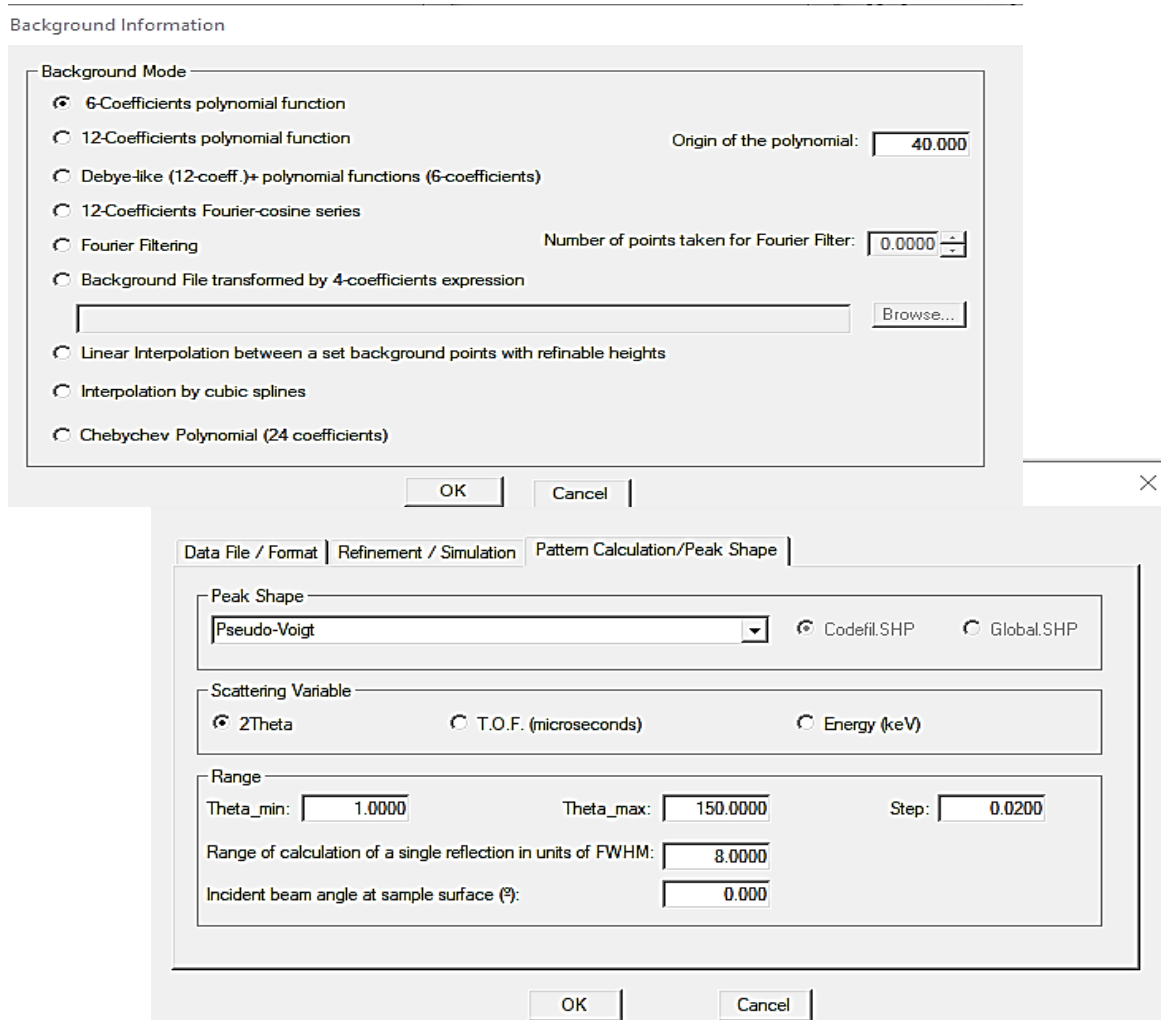
5. Appuyer sur Patterns, fichier de données Data file /peak shape et sélectionnez le fichier de données CuCr₂O₄.dat. Sélectionner X, Y, Sigma (XY data) comme format de données.



5.1. Dans Refinement / simulation X-ray ; assurez-vous que la radiation / wavelength correct est choisi.



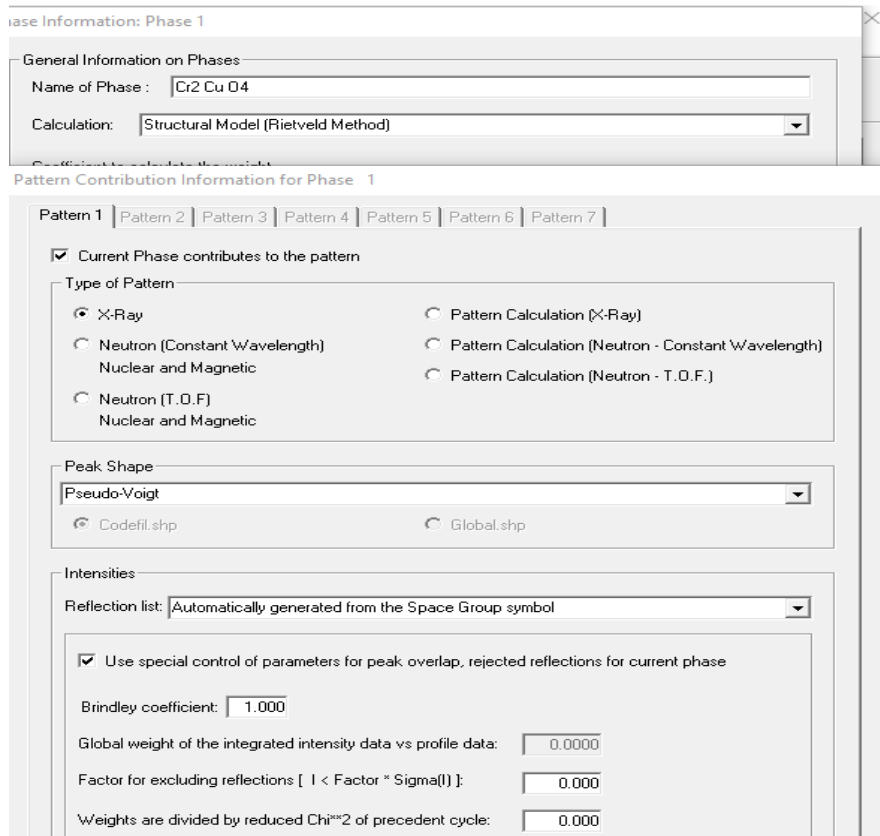
5.2. Pattern calculation / peach shape : sélectionner Pseudo-Voigt ; change Range of calculation en une Valeur seuil raisonnable. Des valeurs plus élevées entraineront des temps de calcul plus longs, des valeurs trop basses conduiront à de mauvais ajustements.



6. Sélectionner le Background type, choisissez à 6-coefficients Polynomial.

7. Revenez à la fenêtre principale EdPCR et cliquer sur Phases information. Tapez sur Name of phase, exemple. CuCr_2O_4 . Sélectionnez la méthode de calcul structural Model (Rietveld method).

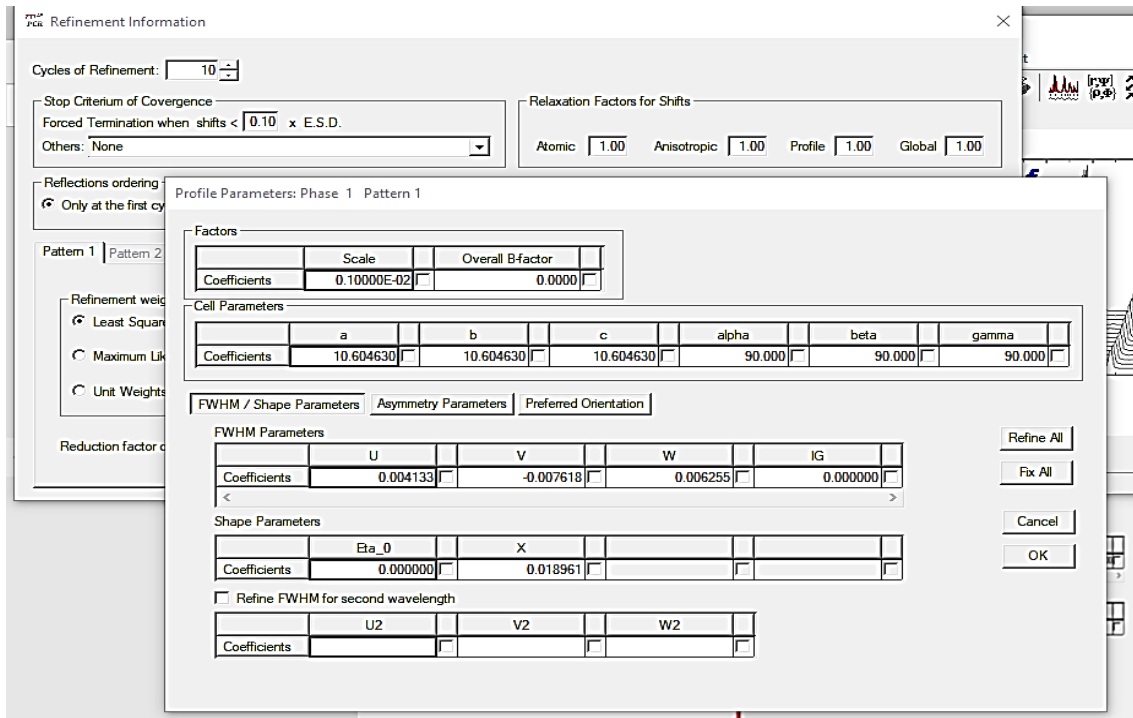
8. Appuyer sur contribution to patterns et sélectionnez X-ray. Sélectionnez la forme Pseudo-Voigt Peak.



9. Appuyer sur raffinement dans la fenêtre principale. Choisissez adéquat de cycles of raffinement. Commencez avec 10 cycles. Cochez les paramètres que vous souhaitez affiner dans les différentes sections de ce menu Raffinement. Sélectionnez un ordre raisonnable pour affiner les paramètres et veillez à augmenter progressivement le nombre de paramètre.

Sélectionner trop de paramètre en une étape entrainera une divergence du raffinement. Commencez cet affinement en sélectionnant les paramètres de réseau, les paramètres de profil W, le facteur d'échelle (from the « Profile » box) et les deux premiers coefficients polynomiaux de fond continu (in background box). Si votre sélection vous convient, appuyer sur OK et enregistrez le fichier d'entrées (file / Save) dans le même dossier que le fichier de données. Il n'est pas nécessaire de fermer la fenêtre EdPCR.

N.B. si vous ne cliquez pas sur Save, the Pcr file ne sera pas mis à jour.



10. Appuyer sur FP dans WinPlotr, sélectionnez le fichier d'entrées et de données. L'affinement commencera et vous informera sur les résidus, χ^2 (2θ) et le paramètre avec le plus grand décalage dans chaque cycle. Continuez avec cet ensemble de données jusqu'à ce que la convergence soit atteinte. Si l'affinement diverge, pensez à une stratégie d'affinement différente. Cliquer sur « ok » pendant que vous voulez continuer à affiner et sur « Non » quand vous êtes content.

Pour affiner le résultat, vous devez suivre les étapes suivantes :

- **Etape1** : Affinement du facteur d'échelle.
- **Etape2** : Décalage du zéro.
- **Etape3** : Paramètre de maille.
- **Etape4** : Positions atomiques.
- **Etape5** : Paramètre de fonction de profil et asymétrie.

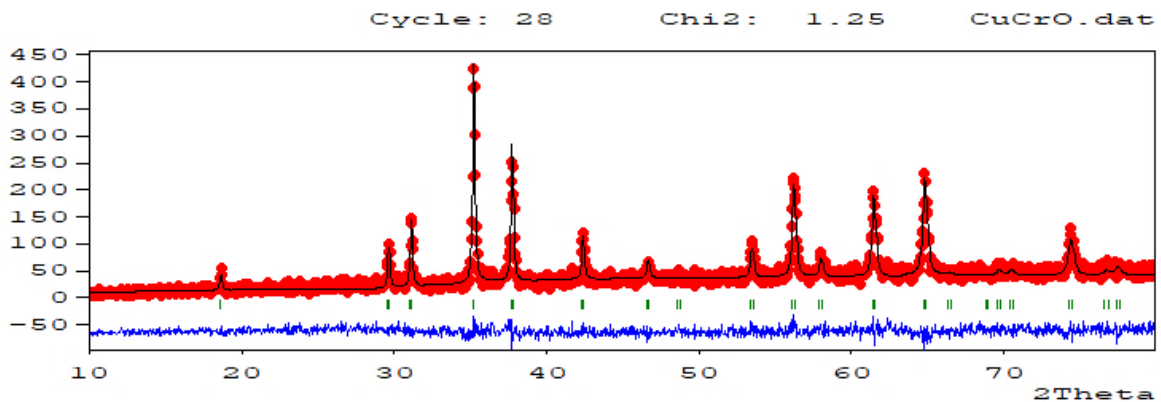
Cliquez sur le bouton PCR de WinPlotr pour ouvrir le fichier PCR avant d'ajuster les paramètres d'asymétrie. Entrez manuellement la valeur 2θ appropriée pour la correction d'asymétrie sous l'indicateur AsyLim (essayez différentes valeurs pour voir le résultat du réglage). Enregistrez le fichier PCR et revenez à la fenêtre EdPCR. Rechargez le fichier

d'entrée, puis commencez à régler les paramètres asymétriques. Assurez-vous que la fonction de profil de crête que vous choisissez est compatible avec votre choix de correction d'asymétrie. Certaines fonctionnalités de profil implémentent déjà la correction d'asymétrie.

- **Etape6** : Paramètre de déplacement atomique isotrope individuel.
- **Etape7** : Taux d'occupation atomique.
- **Etape8** : sélectionnée le fond continu manuellement
- **Etape9** : Paramètres d'orientation préférentielle Pref1 et Pref2.

11. A la fin d'affinement des composés CuCr_2O_4 et NiCr_2O_4 . Inspectez visuellement le résultat de l'affinement et réfléchissez à une stratégie pour améliorer l'ajustement. Sélectionnez des paramètres supplémentaires à affiner, par exemple, U et V et / ou plusieurs coefficients de fond.

Enregistrez le fichier d'entrée et refait l'affinement. Continuez jusqu'à ce que vous soyez satisfait du résultat. Vérifiez régulièrement les valeurs des paramètres pour identifier rapidement les artefacts nécessaires. Si les paramètres ont des valeurs physiquement dénuées de sens, pensez à une autre stratégie d'affinement. Assez souvent, un ordre différent d'affiner les paramètres fait l'affaire. Assurez-vous de réinitialiser les paramètres des valeurs raisonnables avant d'essayer une stratégie différente.



Les résultats de l'affinement des données de diffraction des rayons X sur poudre par la méthode de Rietveld sont reportés dans les tableaux suivants :

Tableau III.4. Paramètres structuraux et facteurs de réalisabilité déduits de l'affinement par la méthode de Rietveld des diagrammes de diffraction des rayons X de CuCr_2O_4 et NiCr_2O_4

Formule Chimique	CuCr_2O_4	NiCr_2O_4
Groupe d'espace	I -4 1 d	F d -3 m
Paramètres de la maille	a= 6.0400 Å c= 7.7800 Å	a= 8.3093 Å
Densité calculée	5.418g/cm³	5.248 g/cm³
Temperature	ambiante	ambiante
Angular range	10° < 2θ < 80°	10° < 2θ < 80.50°
Step scan increment (2θ)	0.04°	0.04°
Profile parameters Pseudo-Voigt Function PV = ηL + (1-η) G with η = η₀ + X (2θ)	X = 0.000000	X = 0.01200
Half width parameters	U = 0.016321 V = 0.044698 W = 0.010258	U = 1.121058 V = 0.000000 W = 0.057542
Conventional Rietveld R-factors for points with Bragg contribution	RWP=10.3% RB=1.26%	RWP=10.3% RB=1.29%

Tableau III.5. Paramètres structuraux de l'affinement par la méthode de Rietveld des diagrammes de diffraction des rayons X de CuCr_2O_4

Atome	Positions			Taux	$B_{\text{iso}}(\text{Å}^2)$
	X	Y	Z	D'occupation	
Cu	0.0000	0.7500	0.12500	0.12500	0.47300
Cr	0.1000	0.0000	0.50000	0.25000	0.23600
O	0.0000	0.47506	0.24278	0.50000	0.07800

Tableau III.6. Paramètres structuraux déduits de l'affinement par la méthode de Rietveld des diagrammes de diffraction des rayons X de NiCr_2O_4

Atome	Positions			Taux D'occupation	$B_{\text{iso}}(\text{Å}^2)$
	X	Y	Z		
Ni	0.37000	0.37500	0.37500	0.04167	0.58900
Cr	0.00000	0.00000	0.50000	0.08333	0.43500
O	0.23952	0.23952	0.23952	0.16667	0.60200

L'affinement réalisé avec le model d'une structure CuCr_2O_4 et NiCr_2O_4 , conduit à un acceptable accord des facteurs de réalisabilité convenables ($R_{\text{WP}}=10.5\%$ et $R_{\text{B}}=1.26\%$ pour CuCr_2O_4 et $R_{\text{WP}}=10.5\%$ et $R_{\text{B}}=1.30\%$ pour NiCr_2O_4). Les paramètres de maille obtenu ($a_{\text{CuCr}_2\text{O}_4}=6.0400 \text{ Å}$ $c=7.7800 \text{ Å}$ et $a_{\text{NiCr}_2\text{O}_4}=8.3093 \text{ Å}$) sont également en accord avec ceux mentionnés dans la littérature : ($a_{\text{CuCr}_2\text{O}_4}=6,07\text{Å}$ et $c=8.18 \text{ Å}$ et $a_{\text{NiCr}_2\text{O}_4}=5,7996 \text{ Å}$) La structure a ainsi été décrite dans les groupe d'espace I -41d et F d-3m respectivement.

Les diagrammes d'affinement full prof représentés sur les figures (III.5) et (III.6) montre l'accord entre le diagramme observé et le celui calculé.

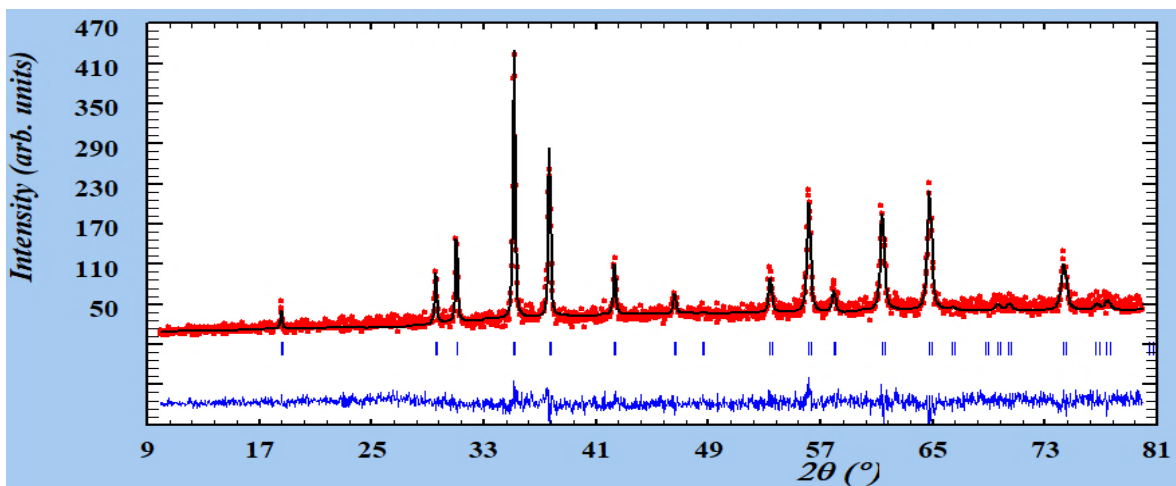


Figure III.5. Diagramme de Rietveld issu de l'affinement de la structure du composé CuCr_2O_4 (avec $\chi^2=1.26$)

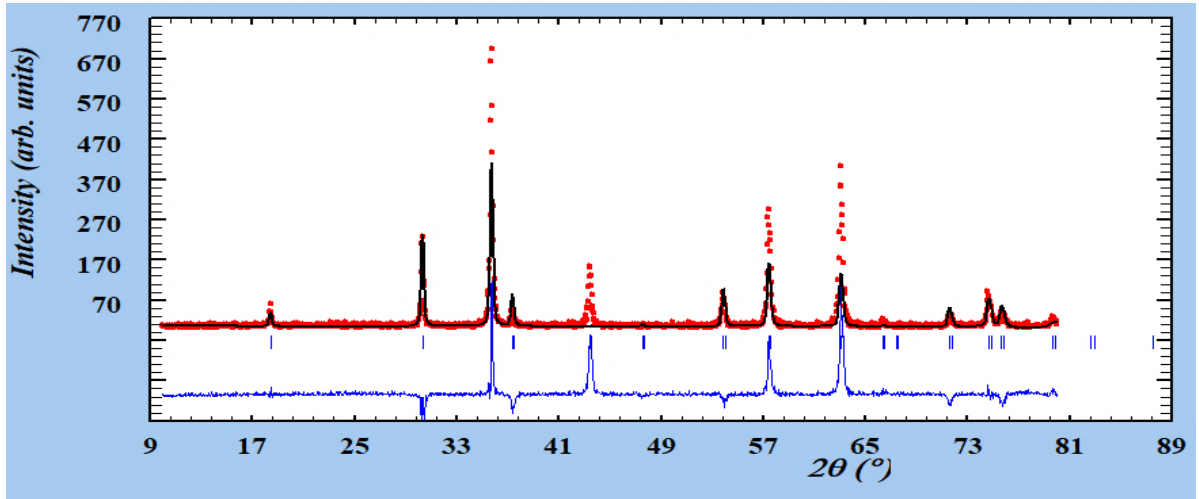


Figure III.6. Diagramme de Rietveld issu de l'affinement de la structure du composé NiCr_2O_4 (avec $\chi^2 = 2.51$)

III.4. Description de la structure

La structure de ACr_2O_4 ($A = \text{Cu}$ ou Ni) est décrite sous forme tétragonale et cubique respectivement ou la première forme est un prisme droit à base carrée ($a = b \neq c$). Tous les angles sont égaux à 90° . L'élément caractéristique de symétrie est un axe de symétrie d'ordre 4 : A_4 . Ainsi que la 2ème les sommets et les centres des faces sont occupés par les atomes de (Ni) et tous les sites tétraédriques par les chromes Cr et l'oxygène O .

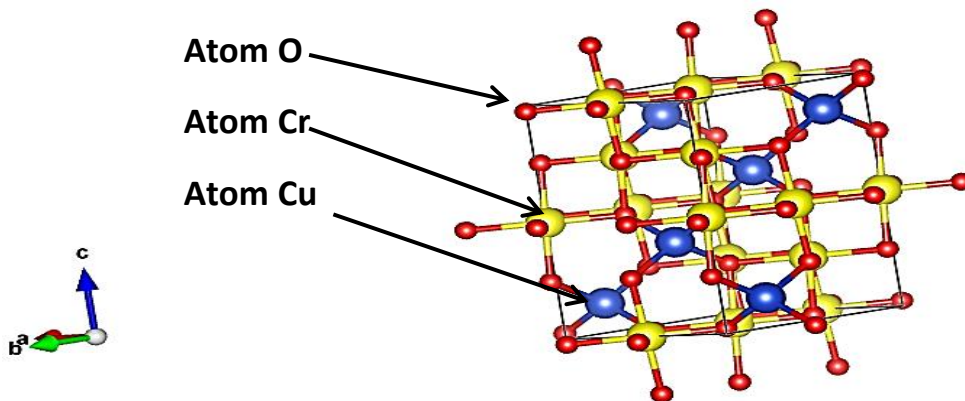


Figure III.7. Représentation de la structure de CuCr_2O_4

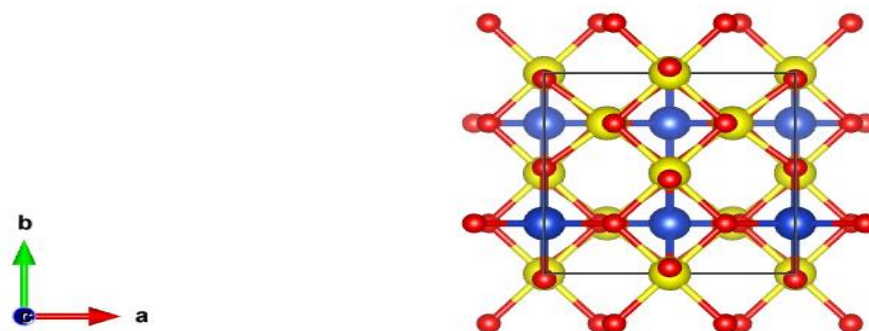


Figure III.8. Représentation de la structure de CuCr_2O_4 selon l'axe Z

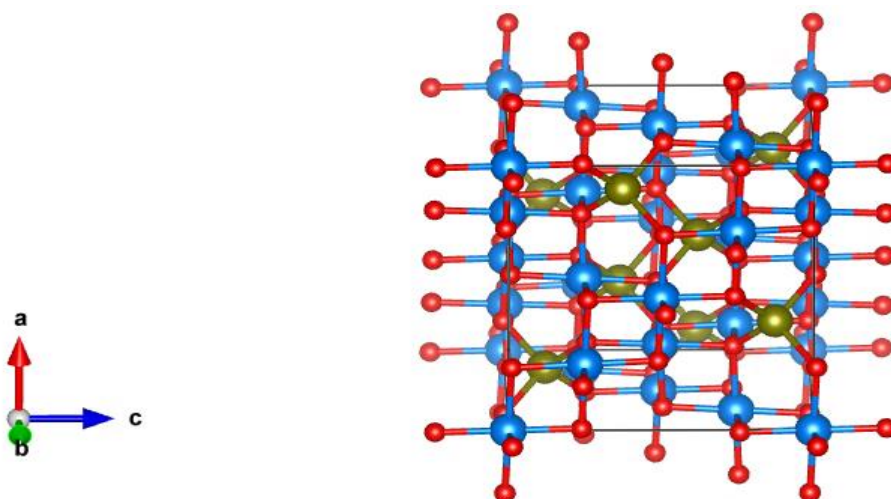


Figure III.9. Représentation de la structure de NiCr_2O_4

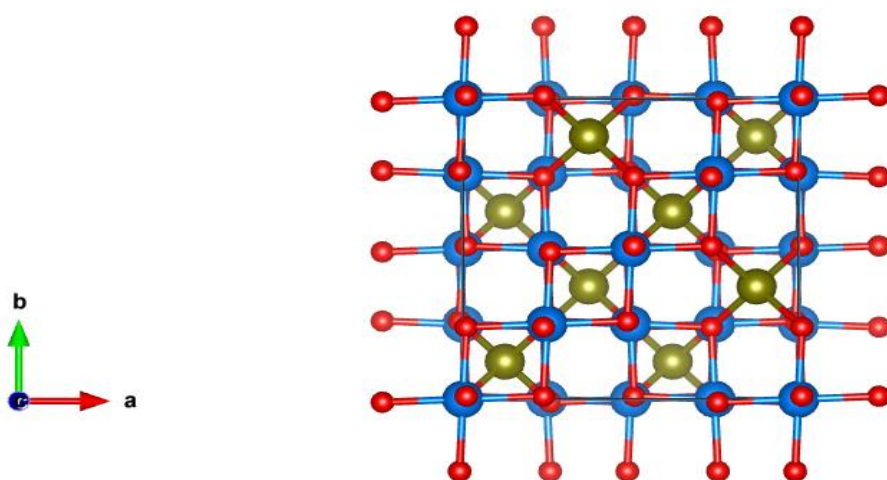


Figure III.10. Représentation de la structure de NiCr_2O_4 selon l'axe Z

III.5. La densité électronique :

Depuis l'avènement des diffractomètres, la diffraction des rayons X est passée du stade de l'analyse structurale à celui de l'analyse de la densité de charge des molécules dans le cristal. Tel que la densité électronique est une observable déterminée par la diffraction des rayons X par les électrons sur des systèmes cristallins. L'amplitude des ondes réfractées dépend directement de la densité électronique car ce sont les électrons qui produisent le phénomène de diffraction. Dans cette définition, le modèle de déformation introduit la convolution de la densité électronique avec l'agitation thermique. Les informations obtenues par les cartes de déformation sont un premier test de validité du modèle utilisé pour décrire la densité électronique de la molécule [30].

La description précise de la densité électronique nécessite la connaissance avec la meilleure précision possible des paramètres de position et de vibration des atomes.

En radiocristallographie structurale, le modèle des atomes isolés sphériques : modèles de pseudo atomes rigides peut apparaître suffisant. Ce modèle suppose que les atomes formant le cristal ont la structure électronique d'atomes isolés à symétrie sphérique et centrés sur les positions des noyaux. La densité électronique de l'atome isolé n'a pas en général, une distribution sphérique, mais on peut la rendre sphérique en moyennant sur toutes les directions de l'espace. Cependant, une description plus précise est nécessaire pour interpréter la densité électronique des solides, puisque les atomes interagissent pour former les molécules ou les solides cristallins.

Les figures (III.11- III.12) représentent les cartes de la répartition de densité électronique sur le long des liaisons dans les matériaux. Nous observons que les répartitions de densité électronique sont centrées dans le noyau des atomes, et ces représentation atteste la qualité du spectre et efficacité des modèles utilisées lors de la résolution et l'affinement structurale.

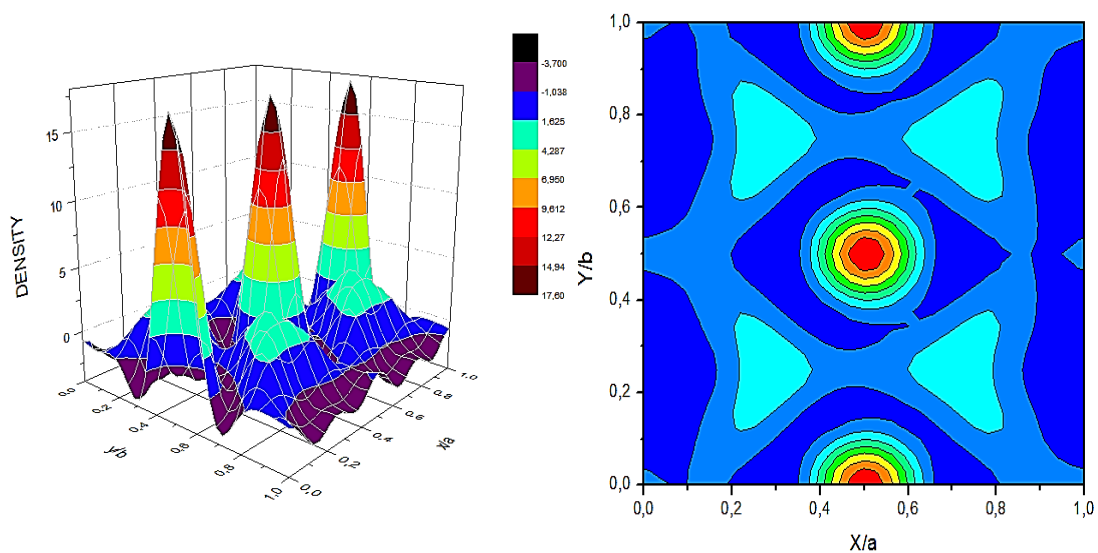


Figure III.11. Les cartes de la répartition de densité électronique de CuCr_2O_4

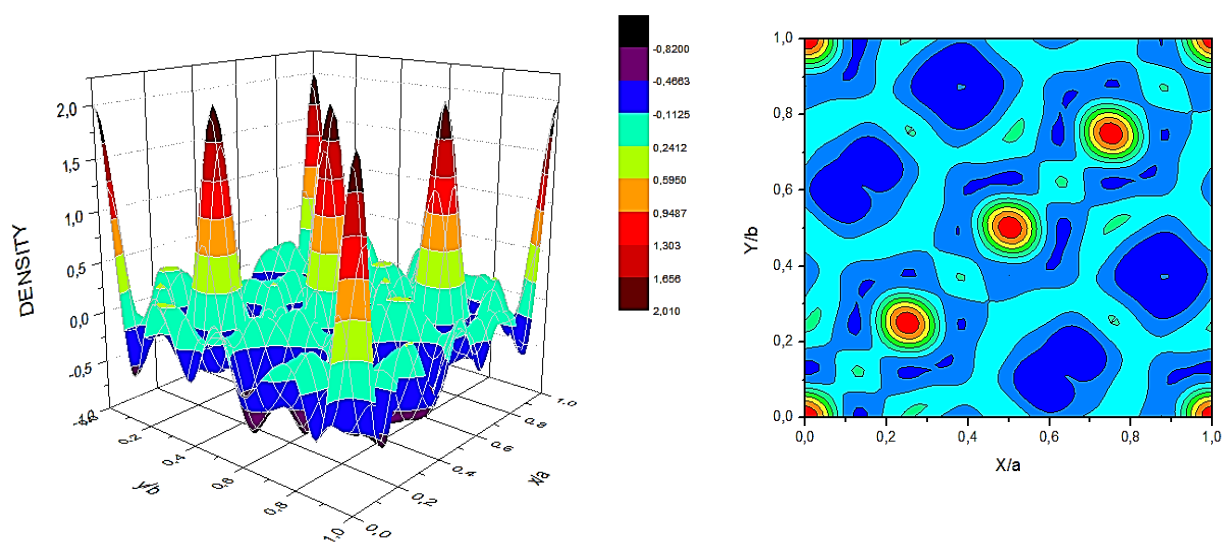


Figure III.12. Les cartes de la répartition de densité électronique de NiCr_2O_4

Conclusion

Ce chapitre est consacré à la résolution l'affinement structural par la méthode de Rietveld, à partir des données de la diffraction des rayons X par la poudre, de deux phases cubiques des composés ACr_2O_4 , La structure cristalline est décrite dans les systèmes tétragonal et cubique

L'affinement réalisé avec le model d'une structure $CuCr_2O_4$ et $NiCr_2O_4$, conduit à un acceptable accord des facteurs de réalisabilité convenables (RWP =10.5% et RB =1.26% pour $CuCr_2O_4$ et RWP =10.5% et RB =1.30% pour $NiCr_2O_4$). Les paramètres de maille obtenu ($a_{CuCr_2O_4} = 6.0400 \text{ \AA}$ $c = 7.7800 \text{ \AA}$ et $a_{NiCr_2O_4} = 8.3093 \text{ \AA}$) sont également en accord avec ceux mentionnés dans la littérature : ($a_{CuCr_2O_4} = 6,07 \text{ \AA}$ et $c = 8.18 \text{ \AA}$ et $a_{NiCr_2O_4} = 5,7996 \text{ \AA}$) La structure a ainsi été décrite dans les groupe d'espace I -42d et F d-3m respectivement.

La description précise de la densité électronique nécessite la connaissance avec la meilleure précision possible des paramètres de position et de vibration des atomes. Les cartes représentent, dans ce travail, la répartition de densité électronique sur le long des liaisons dans les matériaux. Nous observons que les répartitions de densité électronique sont centrées dans le noyau des atomes, et ces représentations attestent la qualité du spectre et efficacité des modèles utilisées lors de la résolution et l'affinement structurale.

Conclusion Générale

CONCLUSION GENERALE

Ce travail s'inscrit dans le cadre d'une étude structurale, par la méthode de Rietveld, de composés d'oxyde de chrome CuCr_2O_4 et NiCr_2O_4 en utilisant les diagrammes de diffraction sur poudres. En fait, c'est une technique d'analyse très fine des diagrammes de diffraction de poudre. Elle consiste à décrire complètement le diagramme y compris le bruit de fond, la forme, la position et les intensités des raies de diffraction observées pour la phase cristalline à l'aide de modèle structural.

Dans une première étape de l'étude structurale par la poudre, nous avons indexé les diagrammes de diffraction des rayons X pour les deux composés à l'aide du programme (DICVOL04). L'indexation des diagrammes de poudre de ces composés de formule générale ACr_2O_4 (A= Cu et Ni) a permis de déterminer les mailles élémentaires et les groupes d'espaces I -42d et F d-3m du système tétragonal et cubique avec des paramètres de maille : $a = 6.0400 \text{ \AA}$ $c = 7.7800 \text{ \AA}$, et $d = 5.418 \text{ g/cm}^3$ pour le composé CuCr_2O_4 et $a = 8.3093 \text{ \AA}$ et $d = 5.248 \text{ g/cm}^3$ pour NiCr_2O_4 . L'affinement Rietveld est ensuite conduit en libérant progressivement les termes structuraux : positions atomiques, facteurs d'agitation thermique isotrope et taux d'occupation.

Cet affinement converge rapidement et montre des critères de confiance satisfaisants $R_{\text{wp}} = 10.3 \%$, $R_p = 5.91 \%$ et $\chi^2 = 0.207$ pour CuCr_2O_4 et $R_{\text{wp}} = 10.3 \%$, $R_p = 5.7 \%$ et $\chi^2 = 2.51$ pour NiCr_2O_4 .

La bonne résolution des paramètres de position et de vibration des atomes d'un matériau conduit à une description précise de la densité électronique. Dans ce travail, nous observons que les répartitions de densité électronique sont centrées autour du noyau des atomes. Donc pour effectuer une meilleure résolution et affinement dans le but d'avoir une description précise de la densité électronique; il faut respecter deux critères: la bonne qualité du spectre DRX et l'efficacité des modèles utilisés.

Références bibliographiques

- [1] Jean-Jacques Rousseau .Alain. Gibaud. Livre cristallographie géométrique et radiocristallographie 3eme édition 07/03/2007.
- [2] C. Plateau, Détermination de la structure cristalline de matériaux d'interdit pharmaceutique partir de diagramme de diffractions X sur poudre, thèse Doctorat université de Lille, (2004).
- [3] H. Yahia, Polycopié de cours cristallographie, université 8 Mai 1945 Guelma, (2017).
- [4] Jean Jacques Rousseau .Alain.Gibaut cristallographie géométrique et Radiocristallographie 3 ° édition Paris 2000 /2007
- [5] R. Jenkins, R. L. Snyder, Introduction to X-ray powder diffractometry chemical analysis, vol 138 , (1996
- [6] Abbas Belfar ; cours et exercices de cristallographie; université des sciences et de la technologie d'oran ; Alger 2014/2015 ; p35-36, consulté le : 05/04/2018.
- [7] M. Franken, Faster X- ray powder diffraction measurements, (2002).
- [8] B. Abdelhakim Approche d'un diagramme de diffraction par la méthode de Le Bail ; Mémoire de Magister; université de Mentouri Constantine 2012.
- [9] A. Bedra, Approche d'un diagramme de diffraction par la méthode de le Bail, mémoire Magistère, université Mentouri- Constantine, (2012).
- [10] R. Kahn, R. Fourne,A. Gadet, J. Janin,C. Dumas, DJ. André, Appl cryst, 15 ; 320, (1982).
- [11] J. I. Langford. D. Louer, Rep. Prog, Phys, 59 ; 131-234, (1996)
- [12] J.-J. Rousseau and A. Gibaud, "Cours et exercices corrigés Cristallographie géométrique et radiocristallographie 3eme édition Licence 3 • Master • Écoles d'ingénieurs.2012"
- [13] Cristallographie. Maurice .Van Meerssseche. Janine Feneau-Dupont. Université de Louvain. 3 -ème édition-1984 ...
- [14] Jean Jacques Rousseau ; Alain Gibaut ; cristallographie géométrique et Radiocristallographie ; 3 ° édition Paris 2000 ; 2007.
- [15] C. Laulhé, "L3 Physique et Applications-Structure de la matière."
- [16] Propriété des rayons x ; Disponible sur: [https:// fr .m.wikipedia.org](https://fr.m.wikipedia.org) ; consulter 09/05/2018.
- [17] J. Jaque Rousseau ; cristallographie ; 2000.
- [18] Abbas Belfar ; cours et exercices de cristallographie; université des sciences et de la technologie d'oran ; Alger 2014/2015 ; p35-36, consulté le : 05/04/2018.

Références bibliographiques

- [19] Jansen.E.Schafer.W .Will.G (1994).R values in analyses of powder diffraction data using Rietveld refinement.Journal of Applied crystallography.27 (4).492.496
- [20] J.I. Langford et D.Louër, Poudre diffraction, Rap. Prog.59 ; consulté Le:06/04/2018.
- [21] MELLAKH Hiba ; Approche de la forme des cristallites par la diffraction des rayons x ; Mémoire de Magister en physique université Constantine I ; soutenu le 18/12/2014.
- [22] S. Bekhbakh .Etude structural par la méthode de Rietveld des précurseurs de faible stabilité thermique ; mémoire de Magister en chimie soutenue le 2012.
- [23] J.I. Langford et D.Louër, Poudre diffraction, Rap. Prog.59 ; consulté Le:06/04/2018.
- [24] F. Boucher. Formation permanente : Diffraction par les matériaux polycristallins. Nantes (1999).
- [25] L. B. McCusker, R. B. Von Dreele, D. E. Cox, D. Louer & P. Scardi, Rietveld Refinement guidelines. J. Appl. cryst. Vol 32, pp 36-50 (1999).
- [26] J. Pannetier, Powder diffraction techniques. Neutrons and synchrotron Radiation For condensed matter studies,1, theory, Instruments and Method.Phys. spinger- Verlag. 207 (1994).
- [27] N. Tancret. Détermination de structures ab-initio par diffraction X sur Poudre: application à quelques oxydes, thèse, université de Lille (1995).
- [28] C. Caglioti, A. Paoletti & F. Ricci, Nuclear Instruments. Vol 3, pp 223-228 (1958).
- [29] L.E Alexander ; J.Appl.Phys ; 21 ; 126(1950).
- [30] U. M. El, B. El, and I.-B. B. Arreridj. affinement des paramètres de maille DU C 4 H 6 N 2 PAR la méthode de le bail,” 2017.
- [31] Pierre Gravereau ; Introduction à la pratique de la diffraction des rayons x par les poudres ; France ; Disponible sur : [https : //cel.archives-ouvertes.fr](https://cel.archives-ouvertes.fr) ; n° de collection 00671294 consulté le : 21/03/2018
- [32] Harouta Ilham ; Belmaloufi Nadjat Simulation d'un diagramme de diffraction des rayons X par les poudres ; Mémoire de Master II en physique ; université de BBA soutenu le 02/07/2017.
- [33] Pawley .G.S.1981.Unit.cell refinement from powder diffraction scans. Journal of Applied Crystallography.14/6.357.361
- [34] Rodriguez-Carvajal J. (1997).Structural analysis from powder diffraction data. The Rietveld method.Lecture courses.Laboratoire Leon Brillouin (CEA –CNRS) France 1-25.
- [35]Riello.P.Fgherazzi.G.Canton.P.Clemente.D(1996).Journal of applied cristallography.5.102-109.

Références bibliographiques

- [36] D. Faïçal, N. Zelikha, and M. Rachid, “MESSAI Bahia L’affinement structural des fluorures SrF₂ et BaF₂ par la méthode de Rietveld (full prof) MÉMOIRE DE MASTER,” 2018.
- [37] L.M. Corliss, J.M. Hastings, R. Nathans, G. Shirane, Magnetic Structure of Cr₂O₃, *J. Appl. Phys.* 36 (1965) 1099–1100. <https://doi.org/10.1063/1.1714118>. 200.
- [38] J. Volger, Anomalous Specific Heat of Chromium Oxide (Cr₂O₃) at the Antiferromagnetic Curie Temperature, *Nature*. 170 (1952) 1027–1027. <https://doi.org/10.1038/1701027a0>.
- [39] B. Medasani, M.L. Sushko, K.M. Rosso, D.K. Schreiber, S.M. Bruemmer, First Principles Investigation of Native Interstitial Diffusion in Cr₂O₃, *J. Phys. Chem. C*. 122.(2018) 12984–12993. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.8b04383>.
- [40] J.J. Carey, M. Legesse, M. Nolan, Low Valence Cation Doping of Bulk Cr₂O₃: Charge Compensation and Oxygen Vacancy Formation, *J. Phys. Chem. C*. 120 (2016) 19160– 19174. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.6b05575>.
- [41] J. P.Eberhart ; *Méthodes Physique d’étude des Matériaux et des Matériaux solides ;* Dion Editeurs ; Paris (1976).
- [42] L.Smart et E .Moore ; *Introduction à la chimie du solide ;* Masson ; Paris ; 1997.
- [43] D.Scharzenbach, *cristallographie ;* Presses polytechniques et universitaire Romande (1996).
- [44] J.Rodriguez Carvajal ; *les fonctions le profil dans FullProf (diffraction à longueur d’onde constante),* T.R.Rennes octobre 2001.

ANNEXES

Annexe A

Tableau 1 : Mailles définissant les 5 réseaux de Bravais à 2 dimensions

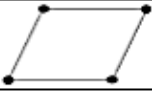
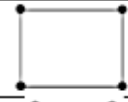
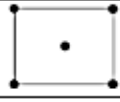
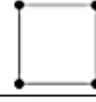
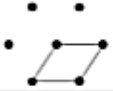

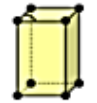

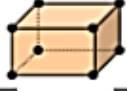
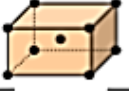


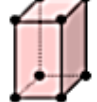






Système cristallin	Conditions sur a, b, γ	Maille primitive	Maille centrée (C)
Oblique	$a \neq b, \gamma \neq 90^\circ$		—
Rectangle	$a \neq b, \gamma = 90^\circ$		
Carré	$a = b, \gamma = 90^\circ$		—
Hexagonal	$a = b, \gamma = 120^\circ$		—

Tableau 2 : Mailles définissant les 14 réseaux de Bravais dans l'espace à 3 dimensions

Système cristallin	Cond. sur $a, b, c, \alpha, \beta, \gamma$	Maille primitive	Centrée (I)	Faces centrées (F)	1 face centrée (C)
Triclinique	$a \neq b \neq c$ $\alpha \neq \beta \neq \gamma$		—	—	—
Monoclinique	$a \neq b \neq c$ $\alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta$		—	—	
Orthorhombique	$a \neq b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$				
Quadratique (Tétragonal)	$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$			—	—
Trigonal (maille rhomboédrique)	$a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$		—	—	—
Hexagonal	$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$		—	—	—
Cubique	$a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$				—

Annexe B

Tableau 3 : Groupes ponctuels et 230 groupes d'espace

Systèmes cristallins	Groupe ponctuels	Groupes d'espace
Triclinique	1	P1
	$\bar{1}$	P $\bar{1}$
Monoclinique	2	P2 P2 ₁ C2
	m	Pm Pc Cm Cc
	2/m	P2/m P2 ₁ /m C2/m P2/c P2 ₁ /c C2/c
Orthorhombique	222	P222 P222 ₁ P2 ₁ 2 ₁ 2 P2 ₁ 2 ₁ 2 ₁ C222 ₁ C222 F222 I222 I2 ₁ 2 ₁ 2 ₁
	mm2	Pmm2 Pmc2 ₁ Pcc2 Pma2 Pca2 ₁ Pnc2 Pmn2 ₁ Pba2 Pna2 ₁ Pnn2 Cmm2 Cmc2 ₁ Ccc2 Amm2 Abm2 Ama2 Aba2 Fmm2 Fdd2 Imm2 Iba2 Ima2
	mmm	Pmmm Pnnn Pccm Pban Pmma Pnna Pmna Pcca Pbam Pccn Pbcm Pnmm Pmmn Pbcn Pbca Pnma Cmcm Cmca Cmmm Cccm Cmna Ccca Fmmm Fddd Immm Ibam Ibca Imma
Tétragonal	4	P4 P4 ₁ P4 ₂ P4 ₃ I4 I4 ₁
	$\bar{4}$	P $\bar{4}$ I $\bar{4}$
	4/m	P4/m P4 ₂ /m P4/n P4 ₂ /n I4/m I4 ₁ /a
	422	P422 P4 ₂ 2 P4 ₁ 22 P4 ₂ 2 ₁ 2 P4 ₂ 22 P4 ₂ 2 ₁ 2 P4 ₃ 22 P4 ₃ 2 ₁ 2 I422 I4 ₁ 22
	4mm	P4mm P4bm P4 ₂ cm P4 ₂ nm P4cc P4nc P4 ₂ mc P4 ₂ bc I4mm I4cm I4 ₁ md I4 ₁ Cd
	$\bar{4}m$	P $\bar{4}2m$ P $\bar{4}2c$ P $\bar{4}2_1m$ P $\bar{4}2_1c$ P $\bar{4}m2$ P $\bar{4}c2$ P $\bar{4}b2$ P $\bar{4}n2$ I $\bar{4}m2$ I $\bar{4}c2$ I $\bar{4}2m$ I $\bar{4}2d$
	4/mmm	P4/mmm P4/mcc P4/nbm P4/nnc P4/mbm P4/mnc P4/nmm P4/ncc P4 ₂ /mmc P4 ₂ /mcm P4 ₂ /nbc P4 ₂ /nmm P4 ₂ /mbc P4 ₂ /mmm P4 ₂ /nmc P4 ₂ /ncm I4/mmm I4/mcm I4 ₁ /amd I4 ₁ /acd
Rhomboédrique	3	P3 P3 ₁ P3 ₂ R3
	$\bar{3}$	P $\bar{3}$ R $\bar{3}$
	32	P312 P321 P3 ₁ 12 P3 ₁ 21 P3 ₂ 12 P3 ₂ 21 R32
	3m	P3m1 P31m P3c1 P31c R3m R3c
	$\bar{3}m$	P $\bar{3}1m$ P $\bar{3}1c$ P $\bar{3}m1$ P $\bar{3}c1$ R $\bar{3}m$ R $\bar{3}c$
Hexagonal	6	P6 P6 ₁ P6 ₅ P6 ₂ P6 ₄ P6 ₃
	$\bar{6}$	P $\bar{6}$
	6/m	P6/m P6 ₃ /m
	622	P622 P6 ₁ 22 P6 ₅ 22 P6 ₂ 22 P6 ₄ 22 P6 ₃ 22
	6mm	P6mm P6cc P6 ₃ cm P6 ₃ mc
	$\bar{6}m$	P $\bar{6}m2$ P $\bar{6}c2$ P $\bar{6}2m$ P $\bar{6}2c$
6/mmm	P6/mmm P6/mcc P6 ₃ /mcm P6 ₃ /mmc	
Cubique	23	P23 F23 I23 P2 ₁ 3 I2 ₁ 3
	$m\bar{3}$	Pm $\bar{3}$ Pn $\bar{3}$ Fm $\bar{3}$ Fd $\bar{3}$ Im $\bar{3}$ Pa $\bar{3}$ Ia $\bar{3}$
	432	P432 P4 ₂ 32 F432 F4 ₁ 32 I432 P4 ₃ 32 P4 ₁ 32 I4 ₁ 32
	$\bar{4}3m$	P $\bar{4}3m$ F $\bar{4}3m$ I $\bar{4}3m$ P $\bar{4}3n$ F $\bar{4}3c$ I $\bar{4}3d$
	$m\bar{3}m$	Pm $\bar{3}m$ Pn $\bar{3}n$ Pm $\bar{3}n$ Pn $\bar{3}m$ Fm $\bar{3}m$ Fm $\bar{3}c$ Fd $\bar{3}m$ Fd $\bar{3}c$ Im $\bar{3}m$ Ia $\bar{3}d$

Annexe C

Présentation de la chaîne des programmes utilisés dans le traitement des données.

POWDLL Converter : utilisée pour la procédure d'inter conversion entre les formats variables des fichiers radiographiques Powder.

FULLPROF : Est formé par un ensemble de programmes cristallographiques (Fullprof, WinPlotr, EdPCR, GFourier...). Principalement développés pour l'analyse de Rietveld.

Expo : c'est un programme d'affinement contient des outils graphiques et informatiques afin d'obtenir un raffinement Rietveld.

HighScore : est le logiciel idéal pour l'identification de phase, l'analyse de semi-quantitative, le traitement de figure....

Match : programme facile à utiliser pour l'analyse de phase utilisant des données de diffraction de poudre.

Vesta : est utilisé pour la visualisation 3D pour les modèles structurales.

Diamant : est une application Windows pour l'exploration et le dessin de structures cristallines et moléculaires.

Annexe D

Les différents fichiers PDF

Après les supports papiers (cartes individuelles, livres), les microfiches, les bandes et disquettes magnétiques, l'année 1987 a vu l'avènement du CD-ROM et l'ouverture de perspectives nouvelles dans l'utilisation du P.D.F. *le nom P.D.F.-1 avait été attribué à un fichier sur disque magnétique qui comportait des "fiches simplifiées"* Actuellement, le "J.C.P.D.S.-I.C.D.D." distribue sur CDROM les fichiers suivants :

P.D.F.-1. : colonnes "d", "I", symbole de qualité, formule chimique, valeur de I/Cor, numéro de la fiche. Ce fichier, moins encombrant, permettait de reconstituer le "spectre en bâtonnets" pour une recherche de phases. Compte tenu de l'évolution de la puissance de l'outil informatique ce fichier simplifié a disparu. Les logiciels de recherche de phases recréent les "spectres en bâtonnets" à partir des fichiers comp

P.D.F.-2. : Fichier de base pour les composés inorganiques:

230.000 fiches en 2010 (~200000 inorganiques ; ~30000 organiques)

Fiches expérimentales : ~1500 fiches nouvelles pour l'année 2010 (~3/4 trouvées dans les publications scientifiques et ~1/4 par des actions spécifiques de l'ICDD).

Depuis 1998, fiches théoriques (avec le symbole "C") : Elles sont simulées à partir des structures cristallines contenues dans la base de données ICSD (Inorganic Crystal Structure Database) de FIZ (Fach Informations Zentrum ; KARLSRUHE –ALLEMAGNE) , ou de celle du NIST (National Institute of Standards and Technology ; GAITHERSBURG- MARYLAND).

P.D.F.-4+ : depuis 2002 la base de données PDF-2 était proposée dans le nouveau format "relationnel" PDF-4. Dans ce format, la nature du produit (minéraux, métaux et alliages, composés pharmaceutiques, composés organiques, polymères, céramiques, produits de corrosion, ciments, explosifs, etc...), les informations contenues dans une fiche (données de diffraction, éléments chimiques, formule, température de fusion, maille cristalline, couleur, symbole de Pearson, groupe d'espace, positions atomiques, etc...) sont réparties en 31 champs de recherche. Une recherche de phases plus performante peut ainsi être effectuée avec des opérateurs booléens sur ces 31 champs.

P.D.F.-4/organics : cette nouvelle base de données (distribuée à partir de 2002) est proposée dans le format relationnel PDF-4 à l'intention des "chercheurs de phases" du domaine de la chimie organique et organo-métallique. Elle résulte d'un accord pour la réalisation de fiches "calculées" à partir des structures cristallines du CCDC (Cambridge Crystallographic Data Center ; CAMBRIDGE - ANGLETERRE). En 2011 elle comportait 437000 fiches (ICDD: 32150 ; FIZ: 5060 ; CCDC: 399662 ; NIST : 29).

Résumé

Dans ce travail, nous avons réalisés un affinement de structure cristalline par la méthode de Rietveld, deux composés en poudres de type l'oxyde De Chrome ACr_2O_4 ($A=Cu$ ou Ni), La simulation du diagramme de diffraction des RX par cette méthode montre que ces composés cristallisent dans deux systèmes différents : le système tétragonal pour l'oxyde de chrome dopé cuivre ($CuCr_2O_4$), tan dis que le $NiCr_2O_4$ cristallise dans le système cubique.

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

ملخص

في هذا العمل ، أجرينا تنقيحًا للهيكال البلوري بطريقة Rietveld ، وهما مركبان في مساحيق من نوع أكسيد الكروم ACr_2O_4 بالنيحاس ($A=Ni$ او Cu) ، ومحاكاة مخطط حيود الأشعة السينية بهذه الطريقة يوضح أن هذه المركبات تتبلور في نظامين مختلفين: نظام رباعي الزوايا لأكسيد الكروم المشبع بالنيحاس ($CuCr_2O_4$) ، بينما يتبلور $NiCr_2O_4$ في النظام المكعب

الكلمات المفتاحية: صقل ريتفيلد. انعراج الأشعة السينية للمساحيق، البنية البلورية

Abstract

In this work, we carried out a crystal structure refinement by the Rietveld method, two compounds in powders of the Chromium oxide type ACr_2O_4 ($A=Cu$ or Ni), The simulation of the X-ray diffraction diagram by this method shows that these compounds crystallize in two different systems: the tetragonal system for copper-doped chromium oxide ($CuCr_2O_4$), while the $NiCr_2O_4$ crystallizes in the cubic system

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