

**UNIVERSITE KASDI MERBAH OUARGLA**

**Faculté des Mathématiques et des Sciences de la Matière**

**Département de Physique**



**Mémoire**

**MASTER ACADEMIQUE**

**Domaine : Science de la Matière**

**Filière: Physique**

**Spécialité: Physique de Rayonnement**

**Spectroscopie et optoélectronique**

**Présenté par : MAYOU Djemaa**

**Thème**

**ETUDE STRUCTURALE DES DEUX COMPOSES**

**SPINELLE  $\text{Cu}_{1.20}\text{Cr}_{1.20}\text{Zr}_{0.80}\text{Se}_4$**

**ET  $\text{Cu}_{1.25}\text{Cr}_{1.25}\text{Zr}_{0.75}\text{Se}_4$**

**Soutenu publiquement**

**Le:.../05/2016**

**Devant le jury :**

<b>Mr. K .AIADI</b>	<b>Pr</b>	<b>Présiden</b>	<b>UKM Ouargla</b>
<b>Mme. K. BELAKROUM</b>	<b>MCA</b>	<b>Encadreur/rapporteur</b>	<b>UKM Ouargla</b>
<b>Mr. O. BENTOUILA</b>	<b>MCB</b>	<b>Examineur</b>	<b>UKM Ouargla</b>

**Année Universitaire : 2015/2016**

# **Remerciements**



## ***Remerciements***

*Je tiens à exprimer ma reconnaissance, envers ma directrice de thèse Docteur **Karima BELAKROUM** qui a dirigé mon mémoire avec enthousiasme.*

*Je suis très honoré que Monsieur **AIADI Kameleddine**, Professeur à l'Université Kasdi Merbah-Ouargla ait accepté de juger ce travail et aussi, d'être président du jury.*

*Je suis extrêmement reconnaissante à Monsieur **Omar BENTOUILA** Maître de conférences classe B à l'Université Kasdi Merbah-Ouargla pour avoir pris part au jury.*

*Mes sincères remerciements vont également à mes amies les étudiantes de la promotion de physique de rayonnement Spectroscopie et optoélectronique de l'année 2015-2014, chacun avec son nom.*



# Dédicaces

*Je dédie ce travail:*

*Aux prunelles de mes yeux, les deux premiers amours de ma vie:*

*mon père Alsagir et ma mère Moubaraka.*

*A mes frères et à mes sœurs:*

*Fatima, Mohamed Lakhder, Saida, Bachir, Nasima,  
Mohamed, Abd Alkader, Yamina, Rywan et Ali.*

*A toutes mes amies,  
A ma tante et ma voisine,*

*A tous ceux qui me connaissent de loin ou de près,*

*A tous ceux qui m'ont aidé;*

*Djemaa MAYOU*



## Sommaire

Introduction générale.....	1
<b>Chapitre I : Généralités sur les spinelles</b>	
I. Description générale.....	3
I.1. La structure spinelle.....	3
I.1.2. La superstructure des spinelles .....	6
I.3. Fondement de la théorie du champ cristallin .....	7
<b>Chapitre II : Diffraction des RX sur poudre</b>	
II. Appareillage .....	9
II.1. Diffractomètre diffraction.....	9
II. 2. Méthode de Rietveld.....	11
II.2.1.Description de la méthode : Analyse par la méthode Rietveld.....	12
II.2.1.1.Forme des pics.....	16
II.2.1.2.Algorithme.....	16
II.3.Applications.....	18
II.3.1.Quantification sans étalon .....	18
II.3.2.Détermination et affinement de structure.....	18
<b>Chapitre III: Propriétés structurales de <math>\text{Cu}_y\text{Cr}_y\text{Zr}_{2-y}\text{Se}_4</math> pour <math>y = 1.20</math> et <math>1.25</math></b>	
III.1. Préparation des composés $\text{Cu}_y\text{Cr}_y\text{Zr}_{2-y}\text{Se}_4$ .....	19
III.2. Caractérisation structurale.....	19
III.3. Diffraction des RX sur poudre.....	20
III.4. Caractérisation RX des composés $\text{Cu}_y\text{Cr}_y\text{Zr}_{2-y}\text{Se}_4$ .....	20
III.5. Conditions expérimentales .....	21
III.6. Le spinelle stœchiométrique $\text{CuCrZrSe}_4$ ( $y = 1$ ) .....	21
III.7. Etude structurale de $\text{CuCrZrSe}_4$ .....	26
III.8. Les spinelles non stoechiométrique $\text{Cu}_y\text{Cr}_y\text{Zr}_{2-y}\text{Se}_4$ (Pour $y = 1.20$ et $1.25$ ) .....	35
III.9. Evolution paramétrique.....	45
<b>Conclusion générale</b> .....	48
<b>Références bibliographiques</b> .....	49

# **Introduction générale**

## Introduction générale

La méthode de diffraction des R-X par les polycristaux, ou habituellement par des poudre cristalline a été utilisée indépendamment par Debye et Scherrer en 1916 en Allemagne, et par Hull au Etat Unis en 1917. Cependant, la méthode n'a cessée d'être améliorée jusqu'à devenir un demi siècle plus tard un des instruments capitaux pour plusieurs applications, tels les identifications de phase, les déterminations des paramètres de maille et l'analyse des imperfections structurales. C'est durant les années 70 q'un formidable éveil d'intérêt des scientifique pour le domaine des poudres s'est manifesté, après l'introduction par Rietveld en 1967 de sa vigoureuse méthode d'affinement de structure cristalline a partir des données tirées des poudres après diffraction. Dès lors, cette méthode a été intensément utilisée, initialement par la diffraction des neutrons, ensuite par des R-X. Parallèlement, les techniques qui n'impliquaient pas les données structurales étaient introduites pour la modélisation des profils de raie après diffractions pour tirer des informations sur plusieurs facteurs (forme, largeur des pic, etc.) qui définissent les réflexions individuelles. Celles-ci sont très utilisées dans la plupart des applications de diffraction par les poudres et sont à la base de nouvelles procédures de caractérisation de propriétés microstructurales des matériaux. Actuellement, la diffraction sur poudre est une des techniques les plus valides pour les études structurale et microstructurale des cristaux.

L'analyse des profils des raies de diffraction des rayons X et de leurs positions dans les diagrammes de poudres conduit à l'interprétation des structures et des propriétés des échantillons cristallisés qui sont importantes dans l'investigation de l'état solide.

Des progrès spectaculaires ont été réalisés dans la caractérisation des propriétés microstructurales qui résultent de nombreuses imperfections structurales. Le plus important est celui de la construction en 3 dimensions de propriétés d'échantillons polycristallins. Cela inclut la forme des domaines de diffraction et la distribution des tailles, des anomalies de structure sont provoquées pendant l'élaboration ou le traitement de l'échantillon. La principale innovation, ici, est celle de pouvoir comparer les données expérimentales avec celles tirées d'un model physique basé sur des données issues d'autres techniques ou de la connaissance antérieure de l'échantillon étudié.

De nombreuses méthodes ont été élaborées pour que cette analyse soit possible. L'une de ces méthodes et sur laquelle nous allons fonder notre étude est la méthode de Langford qui utilise la fonction de Voigt comme moyen d'analyse.

La recherche de la distribution de cation dans les spinelles, parmi les sites tétraédriques et octaédriques, est une méthode appropriée pour connaître les différents facteurs qui déterminent des préférences de coordination en chimie structurale. L'affinement de Rietveld des données de RX est une technique fructueuse pour obtenir ce type d'information. Jusqu'à ce jour et à notre connaissance, aucune étude systématique n'avait été réalisée au sein d'un même système. Relativement peu de travaux ont été consacrés à l'étude des systèmes  $\text{Cu}(\text{Cr}_{1-x}\text{Sn}_x)\text{S}_4$ . Notre motivation principale est basée sur la détermination des propriétés structurales du système spinelle  $(\text{Cu}_y)[\text{Cr}_y^{\text{III}}\text{Zr}_{2-y}^{\text{IV}}]\text{Se}_4$  pour  $y = 1.20$  et  $1.25$  en utilisant la méthode de Rietveld. Il s'est avéré que la localisation des atomes de cuivre excédentaire dans la structure spinelle est loin d'être trivial. C'est pourquoi nous décrivons dans le premier chapitre la structure spinelle en détail, nous précisons la répartition des cations dans les sites tétraédriques (notés A) et octaédriques (notés B) de cette structure pour quelques oxydes spinelles. Le deuxième chapitre concerne les méthodes de diffraction et le troisième chapitre regroupe les résultats des affinements structuraux obtenus sur ces spinelles en utilisant la méthode de Rietveld.



**Chapitre 1**

**Propriétés Structurales**

**des spinelles**

# Chapitre I

## Généralités sur les spinelles

### I. Description générale

#### I.1. La structure spinelle

La structure spinelle a été déterminée pour la première fois par Bragg (1915) et Nishikawa (1915) [1-3] ; une description détaillée de cette structure a été donnée par divers auteurs [4-,9]. Dans les oxydes de structure spinelle, les anions  $O^{2-}$  forment un réseau cubique à faces centrées, définissant des sites cationiques tétraédriques et octaédriques. Les sites tétraédriques seront désignés par la notation A et les sites octaédriques par la notation B. La maille unitaire est une maille rhomboédrique contenant deux groupes formulaires  $AB_2O_4$ . Comme elle n'est pas commode pour décrire la structure, nous décrivons dans la suite la plus petite maille multiple cubique. Cette maille contient 32 atomes d'oxygène, qui définissent 32 sites B et 64 sites A. Seulement 8 sites A et 16 sites B sont occupés par des cations. La plus petite maille cubique contient donc 8 groupes formulaires de type  $AB_2O_4$ . On note  $a$  le paramètre de cette maille cubique.

Pour décrire la structure, on divise la maille de paramètre  $a$  en 8 cubes, appelés octants, d'arêtes  $a/2$ . Les figs. I.1 et I.2. montrent les positions des cations et des anions dans deux octants adjacents. Les anions oxygène sont positionnés de la même façon dans tous les octants : ils forment les sommets d'un tétraèdre inscrit dans un cube d'arête  $a/4$ . Les sites A occupés se situent au centre d'un octant sur deux, ainsi que sur la moitié des sommets de tous les octants. Les sites A forment dans la maille cubique deux sous-réseaux cubiques à faces centrées translétés l'un par rapport à l'autre de  $a\sqrt{3}/4$  le long de la direction [111]

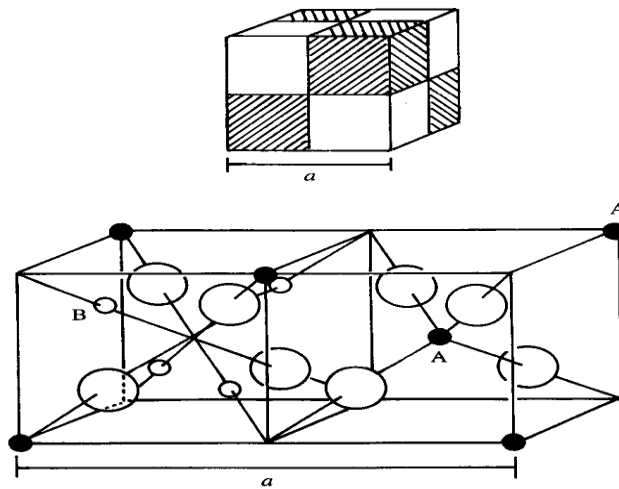
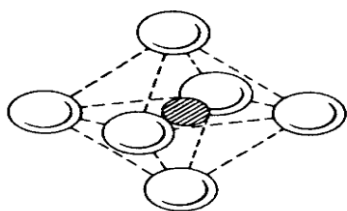
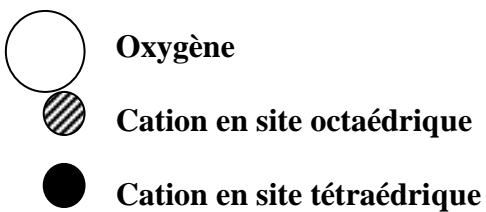
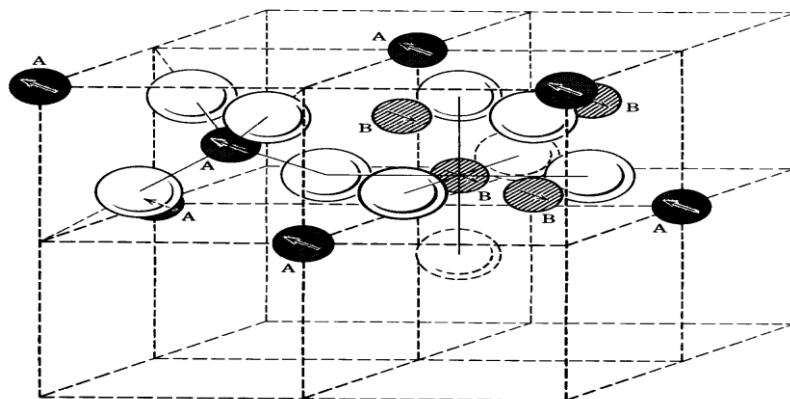
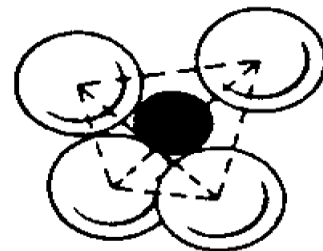


Fig.I.1 : La structure spinelle. La maille élémentaire peut être divisée en petits cubes; site A, sites B, et les atomes O (grands cercles) sont montrés en deux cubes.



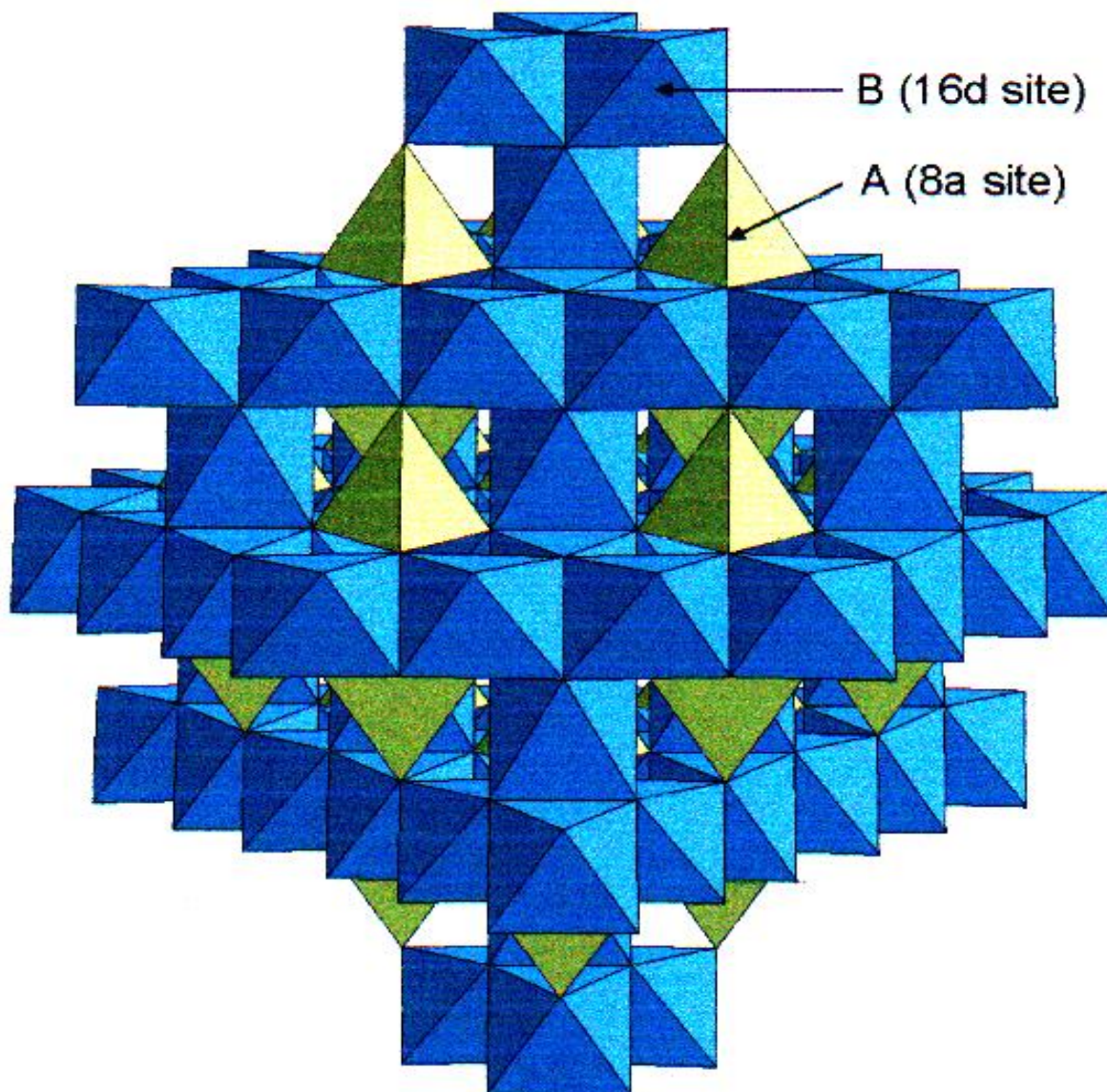
Site interstitiel octaédrique



Site interstitiel tétraédrique

Fig.I.2 : Maille élémentaire de la structure spinelle montrant les positions des ions dans deux cubes adjacents.

Généralement les atomes d'oxygènes (les anions) ne sont pas situés en position exacte du sous-réseau CFC. Leurs positions détaillées sont déterminées par un paramètre  $u$ , qui reflète des ajustements de la structure pour adapter les différences dans le rapport de rayon des cations dans les sites tétraédriques et octaédriques. Le paramètre  $u$  a une valeur de 0.375 pour un arrangement idéal d'un empilement cubique compact d'atomes d'oxygènes, en considérant comme maille élémentaire celle représentée dans la fig.I.2



**Fig.I.3 :** Représentation de la structure spinelle directe  $AB_2O_4$  où les cations A et B occupent respectivement les sites tétraédriques 8a et octaédrique 16d, les atomes d'oxygène occupant les sommets des deux polyèdres (sites 32e) [10].

La fig.I.3 représente les octaèdres  $BO_6$  de la structure spinelle et les tétraèdres  $AO_4$  qui partagent chaque sommet avec trois octaèdres  $BO_6$ . Les polyèdres de coordination des atomes d'oxygènes sont des pyramides à base triangulaire  $AB_3$

Au dessus de la température de Verwey (120 K), la structure de la magnétite,  $(Fe^{3+})_A[Fe^{3+}Fe^{2+}]_BO_4$ , appartient également au groupe d'espace  $Fd\bar{3}m$ . L'affinement de la structure de  $Fe_3O_4$  au dessus de la température de Verwey est donné dans le tableau I.1, d'après la référence [10,12]. Les sites B ont une symétrie ponctuelle  $\bar{3}m$ , compatible avec une distorsion trigonale de symétrie  $\bar{3}m$  [13-15].

### 1.2. La superstructure des spinelles : Ordre à longue portée des cations

La distribution de cation sur un sous réseau est aléatoire [16] mais si un sous réseau contient plus d'un seul type de cation, l'ordre à longue portée de cation ou la superstructure, a été mis en évidence. Quelques exemples des superstructures spinelles sont récapitulés dans le tableau I.4. Au moins cinq types ont été observés avec 1:1 ou 1:3 ordre en sites A, ou avec 1:1, 1:3 ordre en sites B. Cet ordre à longue portée de cation a certaine similitudes pour le comportement ordre/désordre observé dans les alliages [16].

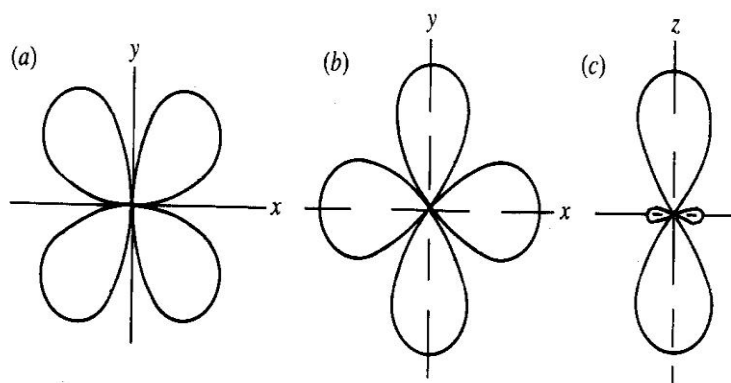
Tableau 1.1 : Superstructure du spinelle [16].

Composés	Sites tétraédriques	Sites octaédriques	
$Zn(LiNb)O_4$	Zn	Nb      Li	$O_4$
$V^V(LiCu)O_4$	V	Li      Cu	$O_4$
$Fe_3O_4(\bar{G} < 120^\circ K)$	$Fe^{3+}$	$Fe^{2+}$ $Fe^{3+}$	$O_4$
	8	16	$O_{32}$
$8Fe_5LiO_8(Al_5LiO_8)$	8Fe	4Li      12Fe	$O_{32}$
$\gamma-Fe_2O_3$	8Fe	4Li      12Fe	$O_{32}$
$(LiFe)Cr_4O_8$	4Li      4Fe	4/3 $Fe^{3+}$ 8/3 □      12Fe	$O_{32}$
$In_2S_3$	16/3 In      8/3 □	16 Cr 16 In	$S_{32}$
$Zn_2Ge_3O_8$	2 Zn	3Ge □	$O_8$
$LiZn(LiGe_3)O_8$	Li, Zn	3GeLi	$O_8$
$Co_3(Vo_4)_2(Iow)$	2V	3Co□	$O_8$
$LiGaTiO_4$	2Ga, Li	3Ti, Ga, 2Li	$O_{12}$

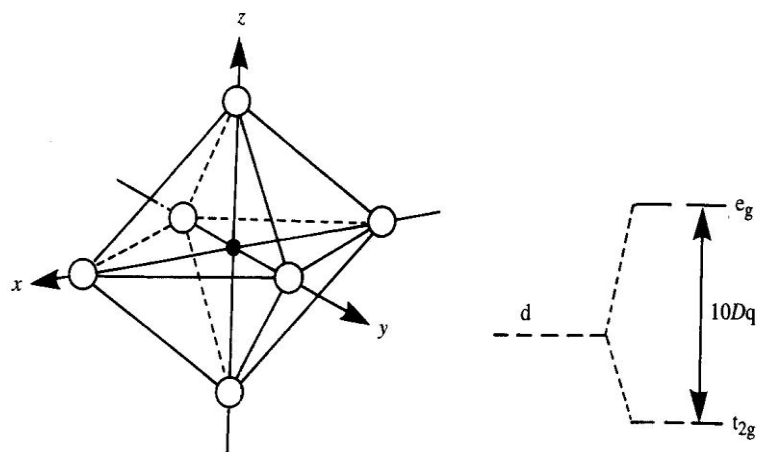
□: Lacune

### 1.3. Fondement de la théorie du champ cristallin

L'application de la théorie du champ cristallin à la compréhension de la préférence de site occupé par des cations a été suggérée la première fois par Romeijn (1953) [16]. Il est de même que bien connu, que la densité de charge des orbitales d fig.1.4, interagit avec la distribution de charge de l'environnement dans le quel l'ion de transition est placé. Les cinq orbitales de d (généralement désignées par  $d_{xy}$ ,  $d_{yz}$ ,  $d_{zx}$ ,  $d_{z^2}$  et  $d_{x^2-y^2}$ ) n'ont plus la même énergie, mais sont dédoublées selon la symétrie du champ électrostatique produit par les anions de sites particuliers dans la maille. La physique donne une explication simple pour ce dédoublement, c'est la répulsion électrostatique entre les électrons de l'orbital d, et les électrons des orbitales des anions (qui l'entourent). Des aspects du groupe théorique de la théorie du champ cristallin sont passés en revue par Craknell (1975) [17,18]. Dans un domaine octaédrique, le niveau d'énergie du dédoublement mène à deux groupes d'orbitales, à un triplet inférieur formé par les orbitales  $d_{xy}$ ,  $d_{yz}$  et  $d_{zx}$  et un plus haut doublet avec les orbitales  $d_{z^2}$  et  $d_{x^2-y^2}$ , (fig.1.5). L'énergie du doublet est augmentée pendant que ces orbitales se dirigent directement aux anions, alors que l'énergie du triplet diminue, parce que les orbitales se dirigent aux régions de basse densité électronique. La différence d'énergie entre le triplet et le doublet est donnée par  $10Dq$ , ou  $\Delta$ .



**Fig.I.4 : Géométrie spatiale des orbitales d :**  
(a)  $d_{xy}$ , (b)  $d_{x^2-y^2}$  et (c)  $d_{z^2}$ .



*Fig.I.5 : Cation de métal de transition dans un domaine octaédrique et le diagramme de niveau d'énergie correspondant.*

Les règles de Hund déclarent que les états d'électron avec le plus grand  $(2S+1)$  sont les plus stables, et de ceux, le plus stable est celui avec le plus grand  $L$ . Ceci à une tendance à l'état élevé de spin (H S) c'est à dire avec le nombre le plus élevé d'électron spins dépariés. Pour  $d^1$ ,  $d^2$  et  $d^3$  les cations dans les sites octaédriques, l'énergie à plus basse triplet est occupé par les électrons dépariés, l'état  $d^3$  ( $V^{2+}$ ,  $Cr^{3+}$ ,  $Mn^{4+}$ ) a l'énergie de stabilisation la plus élevée,  $Ni^{2+}$  avec la configuration  $d^8$  (le triplet occupé par les six électrons appariés et le doublet par deux électrons dépariés) sera également stable dans la coordination octaédrique.

**Chapitre 2**

**Diffraction des RX sur**

**poudre**



# Chapitre II

## Diffraction des RX sur poudre

Découverte au début du siècle, la diffraction cristalline de rayons X révolutionna les débuts de la physique du solide. D'énormes progrès ont été réalisés depuis ces premières tentatives qui permettent maintenant d'étudier des matériaux à structures très complexes, non seulement dans des conditions de température et pression ambiantes, mais aussi jusqu'à des pressions de plusieurs millions d'atmosphères à des températures variant des quelques kelvin jusqu'à plusieurs milliers de degrés [19] .

Technique de base de la caractérisation des matériaux, la diffraction de rayons X permet la détermination des phases minérales micro et poly-cristallines des matériaux. Cette méthode n'est applicable qu'à des matériaux composés d'un nombre relativement important de cristaux aux orientations non préférentielles (céramiques, roches et monocristaux) et pratiquement tous les domaines de la physique du solide ont recours à l'une ou l'autre des méthodes de caractérisation des rayons X.

Dans ce chapitre, nous allons d'abord faire une description détaillée de l'appareillage utilisé en diffraction rayon X, ensuite décrire son principe de fonctionnement et enfin parler de la méthode d'analyse de Rietveld.

## II. Appareillage

### II.1. Diffractomètre

Le diffractomètre est un appareil qui permet de faire la mesure de la diffraction d'une onde sur une cible. Ce terme est surtout utilisé pour la diffraction de rayons X. Il est constitué de :

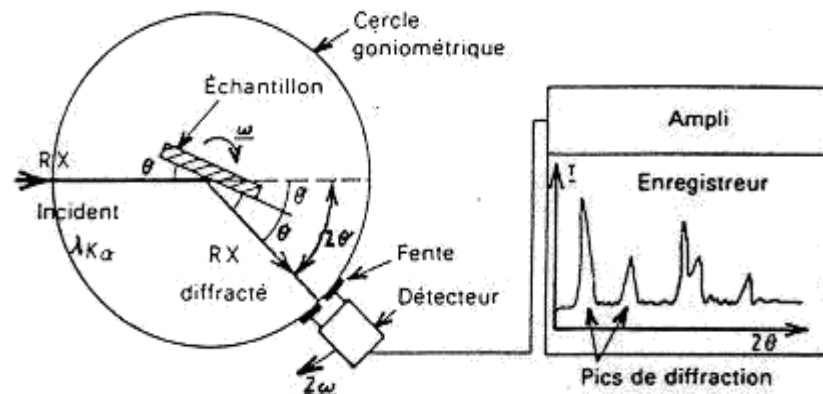
- d'un générateur de rayons X
- d'un ensemble de goniomètre
- d'une optique
- d'une chaîne de détections ou de mesures

■ Générateur de rayons X

Il existe plusieurs types de générateur de rayons X (Tube de Crookes, Tube de Coolidge, Tube à anode tournante, Tubes à cathode chaude, etc.) dont le principe reste toujours le même. Une haute tension électrique (de l'ordre de quelques dizaines de kV) est établit entre deux électrodes. Il se produit alors un courant d'électrons de la cathode vers l'anode parfois appelé anticathode ou cible. Les électrons sont freinés par les atomes de la cible, ce qui provoque un rayonnement continu de freinage ou « Bremsstrahlung » dont une partie du spectre est dans le domaine des rayons X. Ces rayons X excitent les atomes de la cible et ceux-ci réémettent un rayonnement X caractéristiques par le phénomène de fluorescence X[19].

Le spectre sortant du tube est donc la superposition du rayonnement de freinage et de la fluorescence X de la cible. Les tubes de rayons X ont un rendement extrêmement mauvais, la majeure partie de la puissance électrique (99%) est dissipée sous la forme de chaleur. Les tubes doivent donc être refroidis, en général par une circulation d'eau. C'est le même refroidisseur qui refroidisse l'anode et les amplificateurs.

Le générateur de rayons X coûte environ 15 000 euros.



**Figure II.1** : Schéma d'un diffractomètre à compteur

- ✓ des détecteurs à gaz
- ✓ des détecteurs à localisation courbé
- ✓ des détecteurs de solides (d'un générateur rayon X, des filtres, des cristaux monochromatiques)

## II. 2. Méthode de Rietveld

La méthode de Rietveld est une méthode d'analyse en diffractomètre de rayons X sur poudre. Elle fût développée en 1969 par le cristallographe néerlandais Hugo Rietveld [20,21]. Cette méthode consiste à simuler un diffractogramme à partir d'un modèle cristallogramme simulé soit le plus proche possible du diffractogramme mesuré. Selon les propriétés auxquelles on s'intéresse et le nombre de paramètre à affiner, le logiciel peut être plus ou moins complexe. Le logiciel utilisé pour la simulation est le programme M.A.UD (Material Analysis Using Diffraction) [19].

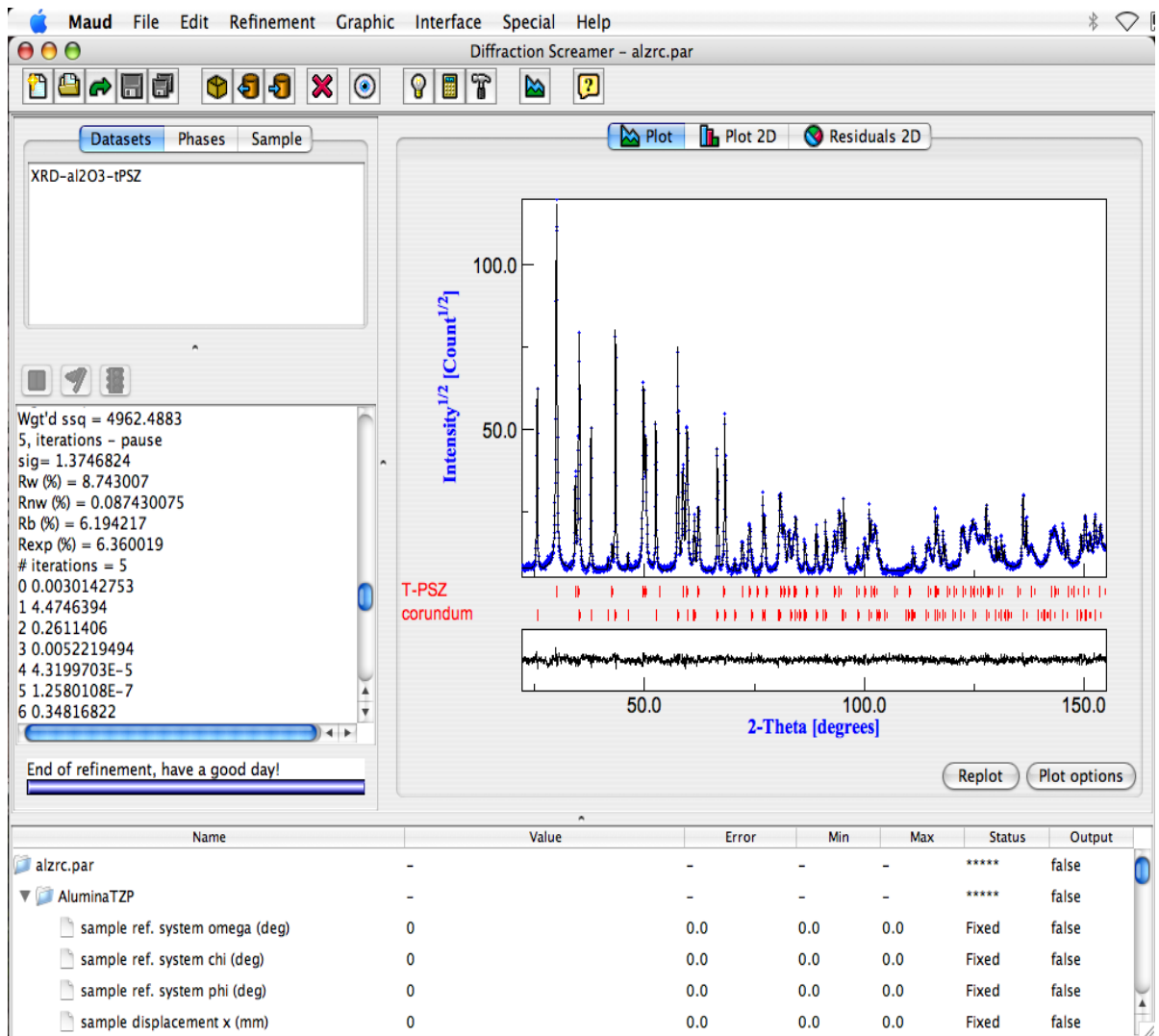


Fig.II.2 : Résultat d'un affinement de Rietveld

MAUD représente l'analyse matérielle en utilisant la diffraction. C'est un programme général de diffraction/analyse de réflectivité principalement basé sur la méthode de Rietveld.

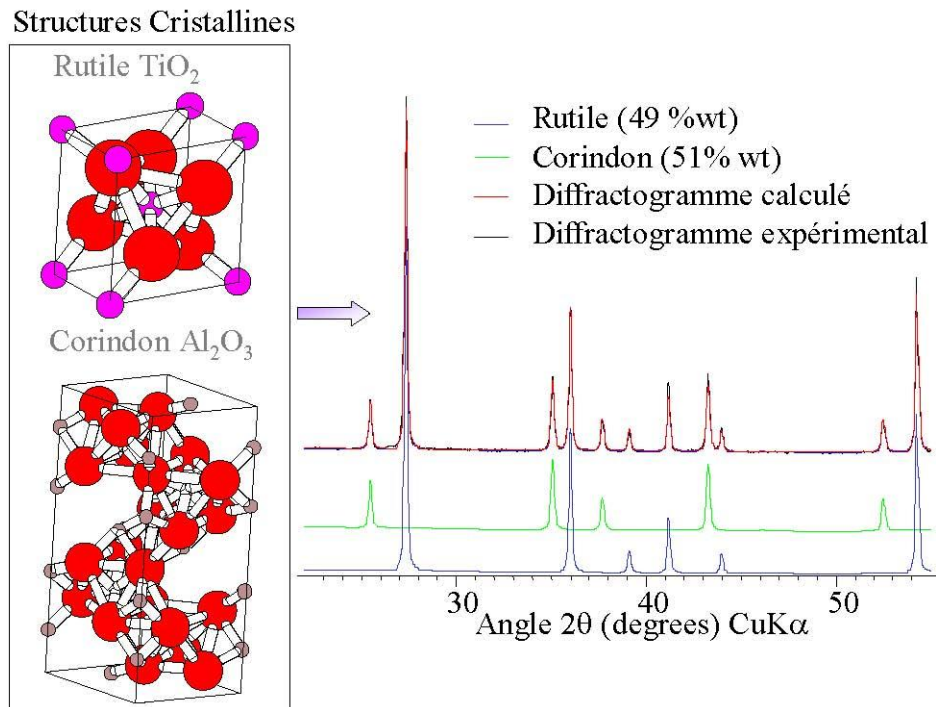
Les caractéristiques principales sont :

- Écrit dans Java peut courir sur Windows, MacOSX, Linux, l'Unix (VM 1.4 de Java du besoin ou plus tard)
- Facile à employer, chaque action est commandée par un GUI
- Travaux avec le rayon X, synchrotron, neutron, TOF
- Développé pour l'analyse de Rietveld, multi les spectres simultanés et les différents instruments/techniques soutenues
- Structurer ab initio l'intégration de solution, de la conclusion maximale, classant sur la solution
- Différents algorithmes d'optimisation disponibles (recuit de LS, évolutionnaire, simulée, Metadynamics)
- Ajustage de précision de Le Bail
- Analyse quantitative de phase
- Analyse de microstructure (taille-contrainte, anisotropie et distributions incluses)
- Texture et analyse résiduelle d'effort en utilisant la partie ou les pleins spectres
- Algorithme de MEM pour les cartes et l'ajustage de précision de densité d'électron
- La couche mince et averti multicouche ; modèles d'épaisseur et d'absorption de film
- Ajustage de précision de réflectivité par différents modèles, de Parratt (Matrix) à l'approximation soutenue discrète
- Plusieurs formats d'entrée de fichiers de données
- Travaux et images entrées des 2D détecteurs (plats d'image, CCD)
- Conformité de CAF pour l'entrée-sortie ; structures d'importation des bases de données

### **II.2.1.Description de la méthode : Analyse par la méthode Rietveld**

Lorsque l'on a un mélange de phases, plus une phase est présente en proportion importante, plus l'intensité ses pics est grande. On peut donc faire une analyse quantitative, c'est à dire calculer la composition de l'échantillon en % massique.

La méthode Rietveld consiste, à partir de la structure cristallographique des phases (on connaît les "coefficients de réflexion" des atomes pour les rayons X ainsi que l'emplacement de chaque atome dans la maille), à simuler le diffractogramme que l'on aurait pour des concentrations données. On ajuste alors les concentrations pour se rapprocher du diffractogramme mesuré. La méthode Rietveld permet de simuler les superpositions de pics, et dans une moindre mesure les variations de hauteur relative (orientation préférentielle).



**Figure II.3: Principe de la méthode Rietveld**

Cette méthode d'affinement de structure (et non de détermination de structure) utilise une technique de minimisation de moindres carrés permettant d'approcher à partir d'un modèle structural le diagramme expérimental[19].

La fonction minimisée, ou résidu, s'écrit :

$$M = \sum_i w_i \cdot (Y_i - Y_{ci})^2 \dots\dots\dots(\text{II.1})$$

Où  $Y_i$  et  $Y_{ci}$  sont respectivement l'intensité observée et calculée,  $w_i$  est le poids associé l'intensité  $Y_i$ . Lors de l'affinement par moindres carrés,  $w_i$  est pris égal à  $\frac{1}{Y_{ci}}$ .

A partir d'un modèle structural, chaque contribution  $Y_{ci}$  est obtenue par la sommation des différentes contributions de Bragg et du fond continu :

$$Y_{ci} = Y_{bi} + \sum_{\phi=1}^N S_{\phi} \sum_k j_{\phi k} \cdot Lp_{\phi k} \cdot O_{\phi k} \cdot A \cdot |F_{\phi k}|^2 \cdot \Omega_{i\phi k} \dots\dots\dots (II.2)$$

Pour toutes
Pour toutes les  
les phases de
réflexions contribuant  
l'échantillon
à la mesure du point i

Avec

- $Y_{bi}$  intensité du bruit de fond à la position  $2\theta_i$
- $S$  facteur d'échelle
- $J_{\phi k}$  facteur de multiplicité de la  $k^{i\text{ème}}$  réflexion
- $Lp_{\phi k}$  facteur de Lorentz incluant le facteur de polarisation et de multiplicité
- $O_{\phi k}$  fonction d'orientation préférentielle
- $A$  facteur d'absorption
- $|F_{\phi k}|$  facteur de structure
- $\Omega_{i\phi k}$  fonction de profil des pics

La fonction  $\Omega_{i\phi k}$  rendant compte du profil de raie est une fonction Pseudo-Voigt définie comme la contribution d'une Lorentzienne pure et d'une Gaussienne pure (qui sera corrigée pour l'asymétrie des pics), tandis que le fond continu est décrit par une fonction polynomiale. Le modèle de profil consiste à l'affinement de la position du pic, l'intensité maximum, la demi largeur à mi-hauteur HWHM et le paramètre de mélange  $\eta$ .

$$FWHM^2 = U \cdot \tan^2 \theta + V \cdot \tan \theta + W \dots\dots\dots (II.3)$$

$$PV(2\theta_i) = \eta L(2\theta_i) + (1 - \eta)G(2\theta_i) \dots\dots\dots (II.4)$$

Les premiers paramètres U, V, et W, liées à l'instrumentation sont ajustables, tout comme le paramètre de mélange  $\eta$ .

Les programmes utilisant la méthode de Rietveld procèdent par itérations successives. La qualité de l'affinement obtenu est évaluée en faisant la différence entre le diagramme calculé et les valeurs observées.

On utilise fréquemment le facteur de profil pour rendre compte de la qualité de l'affinement :

$$R_p = \frac{\sum_i |Y_i - Y_{ci}|}{\sum_i Y_i} \dots\dots\dots (II.5)$$

De même pour permettre la comparaison avec les résultats d'affinement de structure basée sur les intensités intégrées, on calcule habituellement le facteur de Bragg[19] :

$$R_p = \frac{\sum_i |I_k - I^{cal}_k|}{\sum_k I_k} \dots\dots\dots(II.6)$$

Le facteur de Bragg représente le meilleur critère pour s'assurer de l'accord entre les données expérimentales et le modèle structural utilisé.

Il est possible de calculer un paramètre statistique qui doit tendre vers l'unité pour un affinement réussi, dénommé le « *goodness of fit* » :  $\chi^2$

$$\chi^2 = \frac{R_{wp}}{R_{exp}} \dots\dots\dots(27)$$

$$R_{exp} = \left[ \frac{(N - P)}{\sum_i w_i \cdot Y_{ci}^2} \right]^{\frac{1}{2}} \quad \text{et} \quad R_{wp} = \left[ \frac{\sum_i w_i \cdot Y_i^2 \cdot (Y_i - Y_{ci})^2}{\sum_i w_i \cdot Y_i^2} \right]^{\frac{1}{2}} \dots\dots\dots(II.8)$$

où N est le nombre de points mesurés dans le diagramme et P le nombre de paramètres libres utilisés lors de l'affinement.

Ces facteurs caractérisent la qualité de l'affinement dans son ensemble, en tenant compte à la fois des formes des raies, de la position et de la surface des pics :

La base de la méthode est la théorie de la diffraction sur un cristal. Si l'on connaît :

- la structure du cristal,
- la nature et la position des atomes au sein de la maille
- les facteurs de diffusion atomique (coefficient de diffusion de Rayleigh des rayons X sur les atomes) ;
- les coefficients d'absorption ;

Alors on est capable de déterminer la position des pics de diffraction, ainsi que leur surface à un facteur près (ce facteur dépendant de la puissance de la source de rayonnement, du rendement du détecteur...).

Il faut aussi éventuellement prendre en compte l'orientation préférentielle (texture)

**II.2.1.1. Forme des pics**

Pour simuler la forme de chaque pic, on peut recourir à une fonction mathématique *a priori*, sans signification particulière, par exemple une fonction gaussienne, ou mieux un pseudo fonction de Voigt ou une fonction de Pearson VII, et affiner sa largeur *H*. On a donc autant de largeurs à affiner que de pics. Cependant, on sait que la largeur suit une loi dépendant de la position  $2\theta$  du pic, on peut donc lier les largeurs des pics appartenant à une même phase par cette loi et affiner les paramètres de la loi. La loi typique pour la diffractométrie X est[19] :

$$H(2\theta) = H_0 + \frac{H_1}{\cos \theta} + H_2 \cdot \tan \theta \dots\dots\dots(\text{II.9})$$

Pour de la diffraction de neutrons, on utilise en général la loi de Cagliotti (1958) :

$$H(2\theta) = \sqrt{U \cdot \tan^2 \theta + V \cdot \tan \theta + W} \dots\dots\dots(\text{II.10})$$

On n'a donc que trois paramètres de largeur à affiner par phase, quelque soit le nombre de pics. On peut aussi déterminer la forme des pics à partir des lois de l'optique géométrique appliquée à la configuration du diffractomètre.

**II.2.1.2. Algorithme**

L'algorithme d'ajustement de paramètres, appelé *fitting* en anglais, utilisé est un algorithme visant à minimiser l'écart quadratique entre la courbe simulée et la courbe expérimentale ; on parle d'algorithme de minimisation de l'erreur[19].

On définit un facteur de fiabilité (*reliability factor*) *R*

$$R = \sqrt{\frac{\sum_i (I_i^{exp} - I_i^{cal})^2}{\sum_i I_i^{exp2}}} \dots\dots\dots(\text{II.11})$$



où  $I_i^{exp}$  est le i-ème point mesuré et  $I_i^{calc}$  est le i-ème point calculé. On utilise plus couramment le facteur de fiabilité pondérée (*weighted reliability factor*)  $R_{wp}$  :

$$R_{wp} = \sqrt{\frac{\sum_i w_i \cdot (I_i^{exp} - I_i^{calc})^2}{\sum_i w_i \cdot I_i^{exp2}}} \dots\dots\dots(\text{II.13})$$

où  $w_i$  est le poids attribué au point  $i$ , qui vaut  $1/I_i^{exp}$

C'est donc un algorithme itératif : à chaque étape, on modifie un ou plusieurs facteurs et on regarde si cela provoque une diminution ou une augmentation de la fonction de fiabilité. Le jeu de paramètre retenu pour l'étape suivante est celui qui donne la plus faible valeur du facteur de fiabilité. Le calcul s'arrête lorsque l'on n'arrive plus à diminuer le facteur de fiabilité, on parle de convergence. Si l'on note  $(p^k)$  l'ensemble des paramètres, l'intensité calculée en chaque point  $i$  s'exprime par

$$I_i^{calc} = f(p_i^1, p_i^2, \dots, p_i^n) \dots\dots\dots(\text{II.14})$$

Pour simplifier les calculs, on peut faire un développement limité du premier ordre de cette fonction  $f$ , alors en appliquant des petites perturbations  $\Delta p^k$  aux paramètres, on peut écrire

$$f(p_i^1 + \Delta p_i^1, p_i^2 + \Delta p_i^2, \dots, p_i^n + \Delta p_i^n) \simeq f(p_i^1, p_i^2, \dots, p_i^n) + \sum_k \frac{\partial f}{\partial p^k} \Delta p^k \dots\dots\dots(\text{II.15})$$

en imposant  $I_i^{calc} = I_i^{exp}$ , on obtient ainsi un ensemble d'équations linéaires qui peut se résoudre par une inversion de matrice, ce qui permet de calculer les  $\Delta p^k$  et donc les valeurs des paramètres à l'étape suivante. On peut aussi utiliser un algorithme plus complexe utilisant les dérivées secondes. Il peut arriver que le programme converge vers un minimum local de  $R$  qui n'est pas le minimum absolu. Pour éviter cette situation, on utilise l'algorithme de Metropolis : lorsque l'on a convergé, on fait varier les paramètres d'une certaine valeur et on recommence le processus pour voir si l'on arrive à converger vers un autre jeu de paramètres ayant un facteur de fiabilité plus faible. Si la simulation était parfaite, le facteur de fiabilité aurait une valeur dépendant du rapport signal sur bruit. Si la source de rayonnement est un tube à rayons X, on sait que le bruit suit une loi de Poisson : son écart type est égal à la racine carrée du nombre de coups cumulé à chaque point. On peut ainsi définir un facteur de fiabilité minimal  $R_0$ . La fonction  $R_{wp}/R_0$  doit normalement tendre vers 1 [19].

## II.3.Applications

### II.3.1.Quantification sans étalon

Avec cette méthode, on peut simuler un mélange de plusieurs phases. La proportion de chaque phase étant un des paramètres à affiner, la méthode de Rietveld permet donc de faire de la quantification. Cette méthode est dite « sans étalon » car, contrairement aux méthodes quantitatives classiques, il est inutile d'étalonner l'appareil en passant des échantillons de composition connue. Cette méthode est particulièrement intéressante lorsque les phases ont des pics proches avec de nombreuses superpositions. Par contre, contrairement à une méthode quantitative classique (basée sur la surface ou la hauteur de quelques pics par phase), la méthode de Rietveld impose une mesure sur une grande plage angulaire (typiquement de 20 à 90 °) et avec un bon rapport signal sur bruit, donc un temps d'acquisition relativement long (plusieurs dizaines de minutes à plusieurs heures selon le rapport signal sur bruit) [19].

### II.3.2.Détermination et affinement de structure

On peut utiliser la méthode de Rietveld pour déterminer la structure d'un cristal ; c'est une méthode alternative aux clichés de Laue sur des monocristaux .

La première étape consiste à déterminer la symétrie du cristal à partir de la position des pics : le réseau de Bravais puis le groupe d'espace. Il existe des programmes dédiés qui procèdent en général par essai-erreur : le programme passe en revue les différents groupes d'espace possible et détermine le groupe d'espace qui correspond le mieux. On détermine également les paramètres de maille. Cette étape est appelée indexation, chaque pic du diffractogramme étant alors associé à un plan cristallographique d'indices de Miller ( $hkl$ ). La méthode de Rietveld est ensuite utilisée pour déterminer la position de chaque atome au sein de la maille. Pour aider le programme à converger, on peut indiquer des contraintes :

forcer la position de certains atomes, avec une tolérance

- forcer des atomes à rester groupés comme des sortes de molécules, on parle de « corps rigides » (*rigid body*).

Dans la méthode dite du recuit simulé (*simulated annealing*), on place les atomes au hasard puis on laisse l'algorithme converger ; on refait cette opération plusieurs fois et l'on choisit la solution donnant le plus faible facteur de fiabilité. On peut se servir de la méthode de Rietveld pour déterminer n'importe quel paramètre affiné[19].

**Chapitre 3**

**Propriétés structurales**

**de  $\text{Cu}_y\text{Cr}_y\text{Zr}_{2-y}\text{Se}_4$  pour  $y =$**

**1.20 et 1.25**

## Chapitre III

### Propriétés structurales de $\text{Cu}_y\text{Cr}_y\text{Zr}_{2-y}\text{Se}_4$ pour $y = 1.20$ et $1.25$

Comme nous l'avons vu dans le chapitre des généralités de ce manuscrit la structure cristallographique des spinelles de formule générale  $\text{AB}_2\text{O}_4$  possédants des cations occupant les sites tétraédriques A et octaédriques B. Il existe environ 300 composés à structure spinelles sont connus avec  $X = \text{Se}, \text{S}$ . Le composé  $\text{CuCr}_2\text{Se}_4$  est semiconducteur possédant une structure magnétique spirale, et métallique, avec une transition de la phase ferromagnétique à la phase paramagnétique à  $T_c = 420\text{K}$  [1].

Dans ce chapitre, notre motivation principale est basée sur la détermination des propriétés structurales du système spinelle  $\text{Cu}_y\text{Cr}_y\text{Zr}_{2-y}\text{Se}_4$ , riche en nombre de phase.

#### III.1. Préparation des composés $\text{Cu}_y\text{Cr}_y\text{Zr}_{2-y}\text{Se}_4$

Ces composés sont obtenus par chauffage, en tubes scellés de silice, issus du mélange  $y(\text{CuCrSe}_2) + (2-y)\text{ZrSe}_2$ . Le traitement thermique dure cinq jours environ, avec maintien à  $700^\circ\text{C}$  pendant un jour, puis quatre jours à  $950^\circ\text{C}$ .

Les deux termes du pseudo-binaire sont au préalable broyés ensemble très finement de façon à assurer une bonne homogénéité des produits de réaction. Il est nécessaire, durant le traitement thermique de limiter autant que possible le gradient de température auquel sont soumises les ampoules réactionnelles. En effet,  $\text{ZrSe}_2$  se transporte très facilement, ce qui nous écarterait de la formulation attendue. On a donc opéré dans des tubes scellés courts (5 à 6 cm) à cause du gradient longitudinal, et de faible diamètre ( $\Phi$  intérieur 6 mm) en raison du gradient radial. Ces tubes sont disposés dans une brique réfractaire creusée à cet effet, et celle-ci placée dans le four.

#### III.2. Caractérisation structurale

Il été nécessaire, lors de cette étude, d'essayer de bien connaître et peut-être de bien comprendre la nature cristallographique et la composition chimique réelle des échantillons préparés. Ce sont des points utile d'aborder pour pouvoir par la suite comprendre correctement les données de caractérisation magnétique.

### III.3. Diffraction des RX sur poudre

La diffraction des rayons x des composés réduits en poudre (dite « diffraction X sur poudre ») est utilisée couramment pour la caractérisation des solides. La méthode consiste à soumettre le composé en poudre à un faisceau de rayons X monochromatique et à recueillir le spectre de diffraction qu'il émet; de la valeur  $\theta_{hkl}$  de chaque raie, on tire la distance interréticulaire de la famille de plan (h k l) correspondante (relation de Bragg).

Le spectre de diffraction X d'un composé a les caractéristiques suivantes :

- La valeur des  $d_{hkl}$  dépend des paramètres de la maille et du mode de réseau.
- Les intensités des raies dépendent du contenu atomique de la maille (nature et position des atomes).

Dans ces conditions, chaque composé a un spectre de diffraction caractéristique (fiche d'identité répertoriée dite « fiche **ASTM** », du nom de la banque de données qui les rassemble).

On présente ici des exemples d'utilisation assez courants de la diffraction X sur poudre :

- 1- Mise en évidence du caractère cristallisé (structure périodique) ou amorphe (structure désordonnée);
- 2- Identification d'une phase cristallisée;
- 3- Mise en évidence de distorsions cristallographiques (effet de taille des ions).

### III.4. Caractérisation RX des composés $\text{Cu}_y\text{Cr}_y\text{Zr}_{2-y}\text{Se}_4$

Un diagramme de poudre fournit un nombre de données de diffraction, ce qui impose qu'il soit nécessaire de minimiser l'incertitude sur les intensités mesurées. Pour cela, une haute résolution instrumentale et l'utilisation d'une radiation X strictement monochromatique sont recommandées. Les conditions d'enregistrement des données de diffraction sont données

### III.5. Conditions expérimentales

Les échantillons pulvérulents obtenus sont soumis à l'analyse par rayons X sur diffractomètre Siemens D5000, l'enregistrement a été effectué sur le domaine angulaire  $14^\circ$ - $100^\circ$  avec un pas de  $0.02^\circ$  ( $2\theta$ ). Les résultats de diffraction des rayons X ont été réalisés par planimétrie (surface plane; afin d'éliminer les orientations préférentielles des grains [22]) à température ambiante. Notons, par ailleurs que l'appareil est censé être bien réglé, en particulier son «zéro», le couplage theta-2-theta [22].

### III.6. Le spinelle stœchiométrique $\text{CuCrZrSe}_4$ ( $y = 1$ )

Nous présentons dans ce paragraphe des résultats d'analyse aux rayons X de la structure  $\text{CuCrZrSe}_4$ .

Le spectre de poudre, diagramme de diffraction correspondant, qui est une représentation graphique de l'intensité I en fonction de l'angle  $2\theta$ , est représenté dans la fig.III.1.

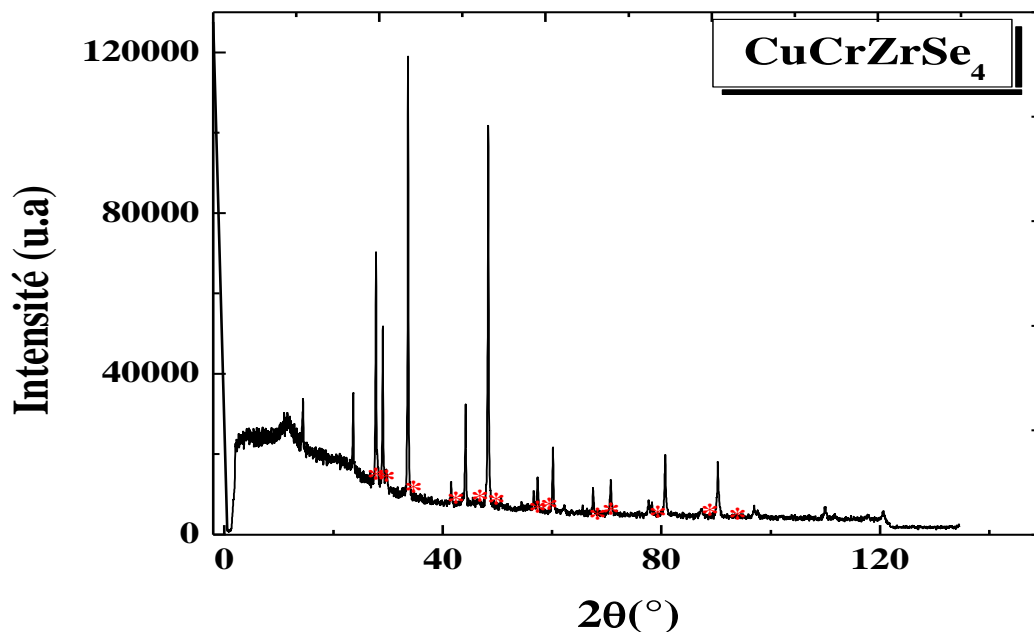


Fig.III.1 : Diagramme de diffraction X de  $\text{CuCrZrSe}_4$ .

- Consultation de la base de données

En premier lieu, nous avons observé les données de spectre de diffraction au moyen du logiciel d'identification de phase EVA (Socabum / Bruker) couplé avec la base de données ICDD-JCPDS PDF-2 le résultat est représenté dans la fig.III.2 [23]. Ce qui peut mettre en évidence un composé isostructural qui servira comme un modèle pour l'affinement.

# CuCrZrSe4

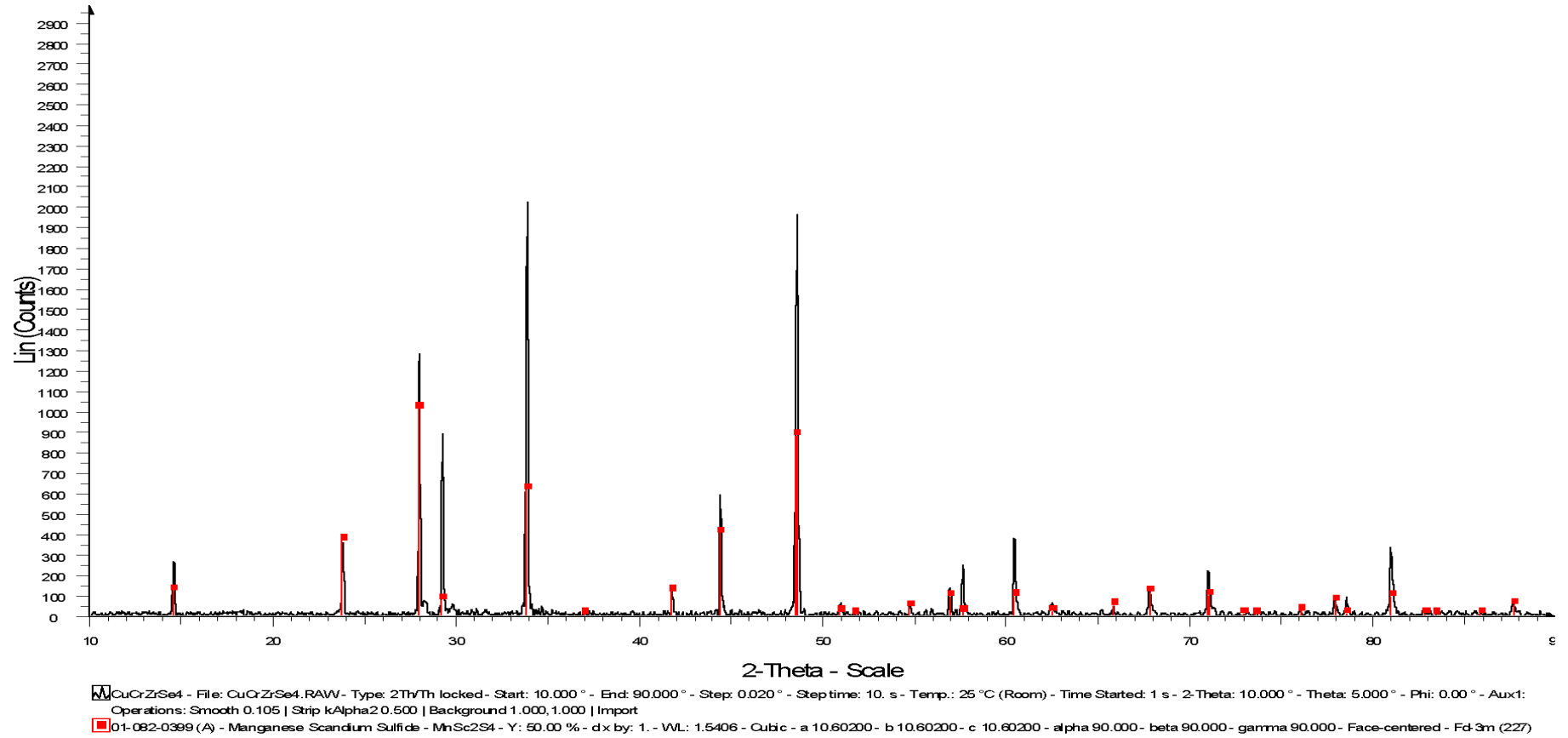


Fig.III.2 : Résultat d'identification de la phase CuCrZrSe

- **Extraction des composantes de Bragg**

La détermination précise de la position des raies de diffraction (extraction des composantes de Bragg) est réalisée par la méthode de LeBail [24], celle-ci génère une liste exhaustive des modules des facteurs de structure observés  $|F_{\text{obs}}|$ . Cette opération s'effectue avec l'option pattern matching du programme **FULLPROF**, lequel est introduit dans le logiciel **WinPLOTR** développé par **LLB-LCSIM**, les profils de raies ont été ajustés par une fonction Pseudo-Voigt, et l'intensité relative des pics a été déterminée à partir de leurs hauteurs au dessus du fond continu.

- **Indexation automatique d'un diagramme de diffraction sur poudre**

L'objectif de l'indexation d'un diagramme de diffraction de poudre est la détermination de la symétrie, des dimensions de la maille unitaire et des indices de Miller hkl de chaque réflexion. D'un point de vue chimique, l'indexation du diagramme d'une poudre nous permet de démontrer que celle-ci est pure. L'indexation est une étape déterminante de la résolution ab initio [24].

Ce n'est qu'au cours des deux dernières décennies que des progrès considérables ont été réalisés, grâce au développement de méthodes d'indexation automatique .

Les choses sérieuses se passent sur ordinateur, mais pas toute seules : le terme automatique n'est pas à prendre à la lettre, car en définitive c'est nous qui aurons à choisir le plus souvent entre de multiples propositions sur des critères de qualité du résultat (figure de mérite). Nous ne pouvons en aucun cas faire confiance aveuglement en ce que propose un programme d'indexation. D'ailleurs la preuve ultime qu'une indexation est correcte ne s'obtient que lorsque la structure est déterminée et affinée, même cela n'exclut pas que l'on ait pu négliger une maille plus petite de plus haute symétrie [24]; en revanche, c'est l'une des étapes les plus difficiles à franchir.

L'indexation de nos diagrammes de poudre s'est faite à l'aide du programme **DICVOL04** [25] qui est le successeur **DICVOL91** réalisé par A. Boulton et D. Louer [26], incluant de nouvelles performances telles que la tolérance à des raies d'impureté, l'évaluation du décalage du zéro de l'appareil ainsi que l'analyse des solutions n référence au concept de la maille réduite.



Le tableau rend compte des distances interréticulaires, des indexations des raies et des positions de Bragg sont représentés ci-dessous dans le tableau III.1.

Notons bien que les solutions de l'indexation ont été considérées comme satisfaisantes lorsque les valeurs de facteurs de qualité étaient supérieures à vingt.

● **Affinement des paramètres de maille**

Une très grande précision des paramètres de maille peut être obtenue d'un affinement par moindres carrés pour une liste de distances interréticulaires pour les symétries élevées, telles que cubiques, hexagonales trigonales ou tetragonales. Pour les symétries les plus basses, c'est-à-dire orthorhombiques, monocliniques, et tricliniques, l'exactitude des résultats est moins certaine en raison du recouvrement des raies qui rend ambiguë l'indexation. Un affinement du diagramme dans son ensemble sans référence au modèle structural est alors préférable.

- Le spectre de poudre est indexable selon **une maille cubique**; les paramètres cristallographiques sont :  $\mathbf{a} = 10.6487(2) \text{ \AA}$  et  $\mathbf{V} = 1207.50 \text{ \AA}^3$ .
- Même si DICVOL04 procède à l'affinement du diagramme, nous avons souhaité confirmer nos résultats à l'aide du programme NBS\*AIDS83
- lequel conduit à la valeur suivantes :  $\mathbf{a} = 10.649 \text{ \AA}$ .
- Et les extinctions systématiques observées ( $\mathbf{h} + \mathbf{k} = 2\mathbf{n}$ ,  $\mathbf{h} + \mathbf{l}$ ,  $\mathbf{k} + \mathbf{l} = 2\mathbf{n}$ ,  $\mathbf{k}$ ,  $\mathbf{l} = 2\mathbf{n}$ ,  $\mathbf{h} + \mathbf{l} = 2\mathbf{n}$  et  $\mathbf{h} = 4\mathbf{n}$ ) permettent de retenir le groupe d'espace  $\text{Fd}\bar{3}m$  auquel est rattaché le spinelle.
- A partir des résultats de l'indexation, nous pouvons estimer que notre phase est pure (toutes les raies appartiennent à la phase  $\text{CuCrZrSe}_4$ ).

Tableau III.1 : Résultat de l'indexation de  $\text{CuCrZrSe}_4$ .

```

*****
SEARCH OF CUBIC SOLUTION(S)
*****

VOLUME DOMAIN BEING SCANNED :
=====
LOWER BOUND = 0.00 A**3    HIGHER BOUND = 2500.00 A**3

      C U B I C    S Y S T E M
DIRECT PARAMETERS :    A= 10.64869    VOLUME= 1207.50
STANDARD DEVIATIONS :    0.00024
REFINED ZERO-POINT SHIFT :-0.0127 deg. 2-theta

H   K   L   DOBS   DCAL   DOBS-DCAL  2TH.OBS  2TH.CAL  DIF.2TH.
1   1   1   6.14698  6.14265   0.00433   14.398   14.408   -0.010
2   2   0   3.76231  3.76289  -0.00058   23.629   23.625    0.004
2   2   2   3.07282  3.07270   0.00012   29.036   29.037   -0.001
4   0   0   2.66143  2.66120   0.00023   33.648   33.651   -0.003
4   2   2   2.17306  2.17302   0.00004   41.523   41.524   -0.001
3   3   3   2.04887  2.04878   0.00009   44.168   44.170   -0.002
5   1   1       2.04878   0.00009       44.170   -0.002
4   4   0   1.88207  1.88198   0.00009   48.320   48.322   -0.002
5   3   1   1.79956  1.79954   0.00002   50.688   50.688   -0.001
5   3   3   1.62313  1.62358  -0.00045   56.664   56.647    0.017
6   2   2   1.60487  1.60503  -0.00016   57.368   57.362    0.006
4   4   4   1.53671  1.53671  -0.00001   60.168   60.167    0.000
5   5   1   1.49134  1.49084   0.00050   62.198   62.221  -0.023
7   1   1       1.49084   0.00050       62.221  -0.023
6   4   2   1.42272  1.42275  -0.00003   65.562   65.560    0.001
5   5   3   1.38622  1.38611   0.00011   67.516   67.522  -0.006
7   3   1       1.38611   0.00011       67.522  -0.006
8   0   0   1.33092  1.33088   0.00004   70.729   70.731  -0.002
5   5   5   1.22932  1.22944  -0.00012   77.601   77.592    0.009
7   5   1       1.22944  -0.00012       77.592    0.009
6   6   2   1.22123  1.22132  -0.00009   78.212   78.205    0.007
8   4   0   1.19045  1.19040   0.00004   80.642   80.645  -0.004
9   3   1   1.11621  1.11616   0.00005   87.277   87.282  -0.005
8   4   4   1.08677  1.08671   0.00006   90.275   90.281  -0.006

* NUMBER OF LINES
  .- LINES INPUT      = 20
  .- LINES INDEXED    = 20
  .- LINES CALCULATED = 132
* MEAN ABSOLUTE DISCREPANCIES
                                     <Q> =0.6579E-04
                                     <DELTA(2-THETA)> =0.5527E-02
MAX. ERROR ACCEPTED (DEG. 2-THETA) =0.4500E-01
* FIGURES OF MERIT
  1.- M( 20) = 48.8
  2.- F( 20) = 27.4(0.0055, 132)

```

DICVOL91 : USEFUL REFERENCES

- 
- \* LOUER, D. & LOUER, M. (1972). J. APPL. CRYST. 5, 271-275.
  - \* BOULTIF, A. & LOUER, D. (1991). J. APPL. CRYST. 24, 987-93

### III.7. Etude structurale de $\text{CuCrZrSe}_4$

La question qui se pose maintenant c'est comment une structure totalement inconnue peut-elle être résolue à partir de données de diffraction de poudres ? La première étape, et probablement la plus délicate, consiste à indexer le diagramme, c'est-à-dire à trouver la maille élémentaire du composé qui permette d'attribuer à chaque réflexion un triplet d'indices de Miller  $hkl$ . Lorsqu'aucune information a priori sur le diagramme n'est disponible (paramètres de maille inconnus), les données de diffraction sont analysées numériquement, afin de déterminer la position angulaire du plus grand nombre possible de réflexions. L'étape suivante sera alors la détermination des paramètres de maille par une méthode d'indexation automatique [27,28].

Une fois les paramètres de maille approximativement déterminés, une analyse du profil total avec contrainte de maille est alors entreprise, qui permettra d'extraire du diagramme de diffraction sur poudre les paramètres de maille affinés et les intensités.

L'étape suivante sera la détermination de la structure à l'aide de la fonction de Patterson et / ou des méthodes directes, ou bien par quelque autre procédure [29,30].

Le modèle cristallographique, très souvent incomplet, est optimisé par affinement du profil total et les atomes manquants sont alors localisés au moyen de synthèses de Fourier-différence. L'étape finale consistera en l'affinement de tous les paramètres ajustables du modèle structural complet.

Schématiquement, on peut considérer qu'une détermination structurale, à partir de données de diffraction sur poudre, comporte cinq étapes :

- ❖ Obtention de la maille élémentaire, à partir des positions des pics de Bragg mesurés, en utilisant une méthode d'indexation automatique.
- ❖ Détermination des symétries possible pour le groupe spatial, par l'examen des réflexions systématiquement absentes.
- ❖ Affinement par moindres carrés des intensités,  $I_{hkl}$ , et donc des modules des facteurs de structure,  $F_{hkl}$ , de toutes les réflexions de Bragg mesurées.
- ❖ Recherche du modèle structural à optimiser, en utilisant la fonction de Patterson ou les méthodes directes, à partir des modules des facteurs de structure observés.
- ❖ Affinement par moindres carrés de la structure cristalline approchée, obtenue à l'étape précédente.

➤ Noter par ailleurs qu'il est légitime de conserver à l'esprit que la procédure décrite ici ne pourra être appliquée avec une certaine chance de succès que sur des données de bonne qualité. La plupart des difficultés rencontrées proviennent en effet soit d'un réglage défaillant du diffractomètre (présence d'un décalage de zéro non corrigé, par exemple), soit de la présence de phases parasites dans l'échantillon. Il est donc nécessaire de veiller à la qualité des données avant de se lancer dans des opérations complexes et qui pourraient se révéler peu fructueuses.

Nous allons donc essayer de réaliser la détermination structurale de  $\text{CuCrZrSe}_4$  en se basant sur un modèle structural.

#### ● **Modèle structural proposé**

La méthode de Rietveld est une technique d'affinement de structure et non une méthode de détermination de structure [30]. Elle est utilisée au stade quasi final d'une détermination structurale ab-initio ou bien d'un affinement par isotypie. Il est donc nécessaire d'avoir un modèle structural de départ qui soit le proche possible de la solution recherchée. La recherche dans les différentes banques de données permet de proposer quelques modèles possibles.

$\text{CuCrZrSe}_4$  est cubique avec un paramètre de maille voisin de celui de  $\text{MnSc}_2\text{S}_4$  :  $a = 10.602 \text{ \AA}$ . Les résultats des coordonnées atomiques et les références provenant de la consultation de la base de données ICSD sont regroupés dans les deux tableaux ci dessous (tableau III.2 et tableau III.3).

Tableau III.2 : Fiche première de  $\text{MnSc}_2\text{S}_4$ 

COL ICSD Collection Code 74406  
 DATE Recorded Oct 17, 1995  
 NAME **Manganese discandium sulfide**  
 FORM  **$\text{Mn Sc}_2 \text{S}_4$**   
        **$= \text{Mn S}_4 \text{Sc}_2$**   
 TITL Magnetic and structural properties of scandium chalcogenide  
       spinels with iron and manganese  
 REF Int. J. Mod. Phys. B  
       IJPBE 7 (1993) 1020-1022  
 AUT Pawlak L, Duczmal L, M  
 CELL  **$a=10.602$   $b=10.602$   $c=10.602$   $\alpha = 90.0$   $\beta = 90.0$   $\gamma = 90.0$**   
       V=1191.7 Z = 8  
 SGR **F d -3 m S (227) - cubic**  
 CLAS m-3m (Hermann-Mauguin) - Oh (Schoenflies)  
 PRS cF56  
 ANX AB2X4  
 PARM Atom\_\_ No OxStat Wyck ----- X----- Y----- Z----- -SOF-  
       Mn 1 2.000 8a 0. 0. 0.  
       Sc 1 3.000 16d 5/8 5/8 5/8  
       S 1 -2.000 32e 0.382 0.382 0.382  
 WYCK e d a  
 REM XDP (X-ray diffraction from a powder)  
 TEST No R value given in the paper. (Code 51)  
 TEST At least one temperature factor missing in the paper. (Code 53)

Tableau III.3 : Fiche deuxième de  $\text{MnSc}_2\text{S}_4$ .

COL ICSD Collection Code 37424  
 DATE Recorded Jan 1, 1980; updated Dec 30, 1999  
 NAME **Manganese discandium sulfide**  
 FORM **Mn Sc2 S4**  
     **= Mn S4 Sc2**  
 TITL Sur une nouvelle serie de spinelles sulfres, contenant des terres  
       rares ou du scandium  
 REF Comptes Rendus Hebdomadaires des Seances de l'Academie des  
       Sciences (1884 - 1965)  
       COREA 258 (1964) 2585-2586  
 REF Journal of Applied Physics  
       JAPIA 40 (1969) 1023-1024  
 AUT Patrie M, Flahaut ?J, Domange ?L  
 CELL **a = 10.623(6) b = 10.623 c = 10.623  $\alpha = 90.0$  ;  $\beta = 90$  ;  $\gamma = 90.0$**   
       V = 1198.8 D = 3.03 Z = 8  
 SGR **F d -3 m S (227) - cubic**  
 CLAS m-3m (Hermann-Mauguin) - Oh (Schoenflies)  
 PRS cF56  
 ANX AB2X4  
 PARM Atom\_No OxStat Wyck ----- X----- Y----- Z----- -SOF-  
       Mn 1 2.000 8a 0. 0. 0.  
       Sc 1 3.000 16d 5/8 5/8 5/8  
       S 1 -2.000 32e 0.385(4) 0.385 0.385  
 WYCK e d a  
 REM M PDF 77-5  
 REM M Cell from 2nd reference: 10.615, R = 0.03  
 TEST No R value given in the paper. (Code 51)  
 TEST At least one temperature factor missing in the paper. (Code 53)

Nous avons essayé d'appliquer la méthode de Rietveld dans le but d'affiner la structure de  $\text{CuCrZrSe}_4$ .

• **Stratégie utilisée dans l'affinement de profil**

L'affinement de la structure a été fait à l'aide du programme **FULLPROF** sur le domaine angulaire  $10^\circ - 90^\circ$  ( $2\theta$ ). Une fonction Pseudo-Voigt a été sélectionnée pour représenter le profil des raies de diffraction. Les coefficients U, V et W ont été initialement calculés à partir des valeurs de FWHM définies pour quelques raies du diagramme de poudre. Le fond continu a été évalué point par point.

Nous avons, par ailleurs, entamé l'affinement par un whole pattern fitting pour affiner par ordre les paramètres suivants :

- Correction du décalage du zéro du détecteur.
- Les paramètres du bruit de fond, en utilisant, pour l'étude de notre structure, une interpolation linéaire entre quelques points.
- Le paramètre de maille a.
- W, U et V.

Après cette étape, l'affinement est poursuivi par la méthode de Rietveld, en introduisant :

- Le facteur d'échelle.
- Les positions atomiques.
- Les facteurs d'agitation thermique.
- Les taux d'occupations des sites.
- Les paramètres d'asymétrie.
- L'orientation préférentielle

L'affinement de la structure  $\text{CuCrZrSe}_4$  nous a mené aux résultats suivants :

$a = 10,6103 \text{ \AA}$ , groupe d'espace étant  $\text{Fd}\bar{3}m$ .

L'affinement de diffraction des rayons X, réalisé avec le model d'une structure spinelle directe  $[\text{Mn}]_{8a}[\text{Sc}_2]_{16d}[\text{S}]_{32e}$ , conduit à un acceptable accord entre les différences  $Y_{\text{obs}} - Y_{\text{cal}}$ . Le paramètre de maille obtenu est également en accord avec ceux mentionnés dans la littérature :  $a = 10.67 \text{ \AA}$ . La structure a ainsi été décrite dans le groupe d'espace  $Fd\bar{3}m$  où les sites cristallographiques 8a, 16d et 32e ont pour coordonnées respectives  $(1/8, 1/8, 1/8)$ ,  $(1/2, 1/2, 1/2)$  et  $(0.25434, 0.25434, 0.25434)$ . Les paramètres d'agitation thermique isotrope  $B_{\text{iso}}$  correspondant à un même site ont été fixé identiques (voir le tableau III.4).

La fig.III.4 représente les diagrammes de diffraction des RX expérimental et calculé du composé stœchiométrique  $\text{CuCrZrSe}_4$  issus par la méthode de Rietveld.

L'analyse structurale de  $\text{CuCrZrSe}_4$  confirme donc, que la phase  $\text{CuCrZrSe}_4$  adopte bien une structure spinelle directe, où le cuivre occupe exclusivement les sites tétraédriques, le chrome et le zirconium (métal tétravalent) partagent les sites octaédriques. Une description détaillée de la structure est donné dans le paragraphe suivant.



*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  $\text{CuCrZrSe}_4$ .*

$\text{CuCrZrSe}_4$

Groupe d'espace :  $\text{Fd}\bar{3}m$

$a = 10.647 (3) \text{ \AA}$

Volume calculated:  $1207.03 \text{ \AA}^3$

Density calculated: **0.8396**

Atome	Site	Positions Wykoff			Taux d'occupation	Biso( $\text{\AA}^2$ )
		x	y	z		
Cu	8a	1/8	1/8	1/8	0.25000	2.99591
Cr	16d	1/2	1/2	1/2	0.25000	1.67741
Zr	16d	1/2	1/2	1/2	0.25000	1.67741
Se	32e	0.25434	0.25434	0.25434	1.00000	1.78646

**Conditions of the run**

Temperature	300K
Angular range	$10^\circ < 2\theta < 120^\circ$
Step scan increment ( $2\theta$ )	$0.02^\circ$
Number of fitted parameters	13
Wavelength ( $\text{\AA}$ )	1.5406

**Profile parameters**

Pseudo-Voigt function

$\text{PV} = \eta\text{L} + (1-\eta)\text{G}$  with  $\eta = \eta_0 + X(2\theta)$

$X = 0.000000$

Hafwidth parameters

$U = 0.099644$

$V = -0.010879$

$W = 0.025225$

**Conventional Rietveld R-factors for points with Bragg contribution**

$R_{\text{wp}} = 25.8\%$ ,  $R_{\text{B}} = 7.793\%$

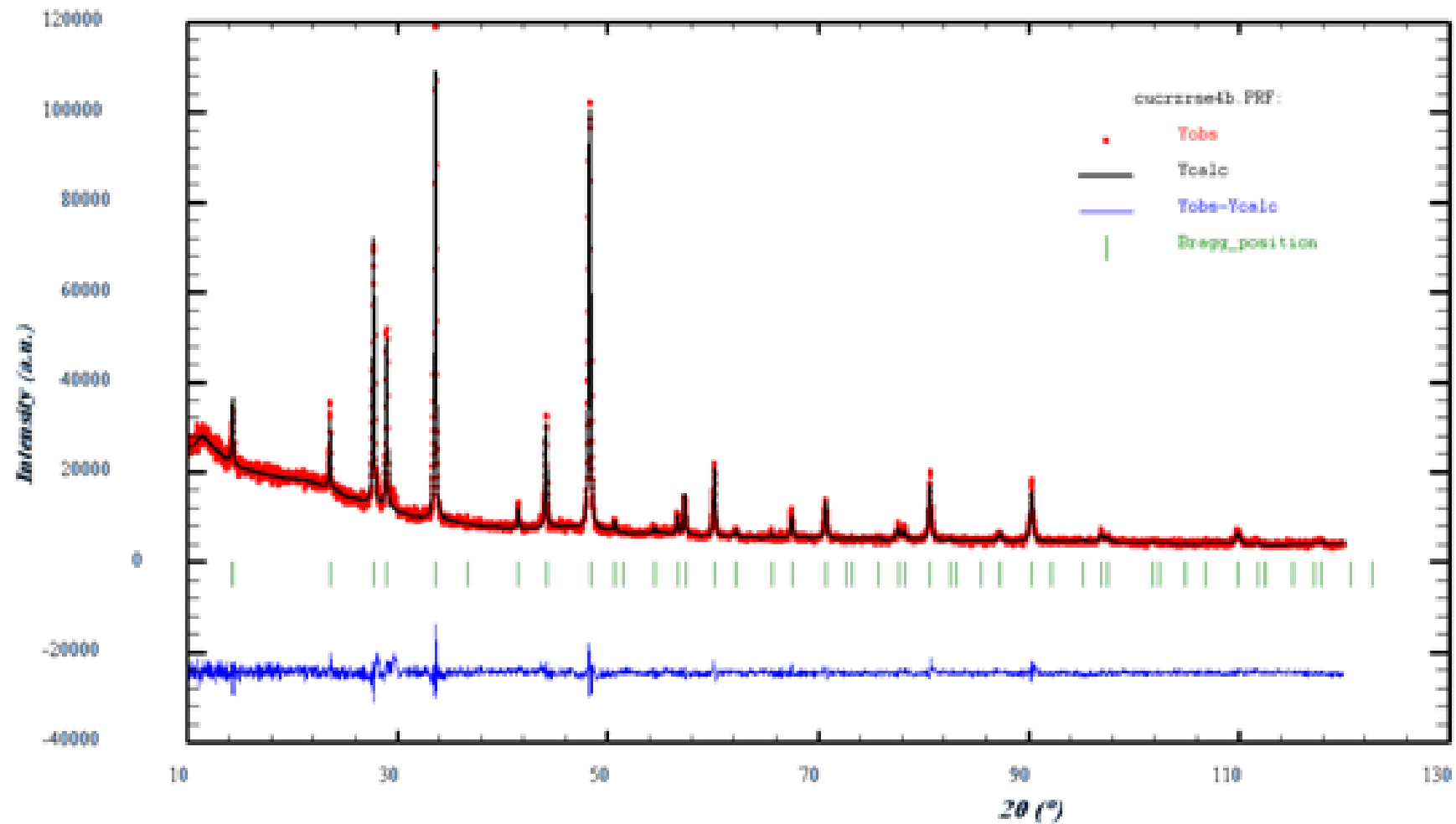
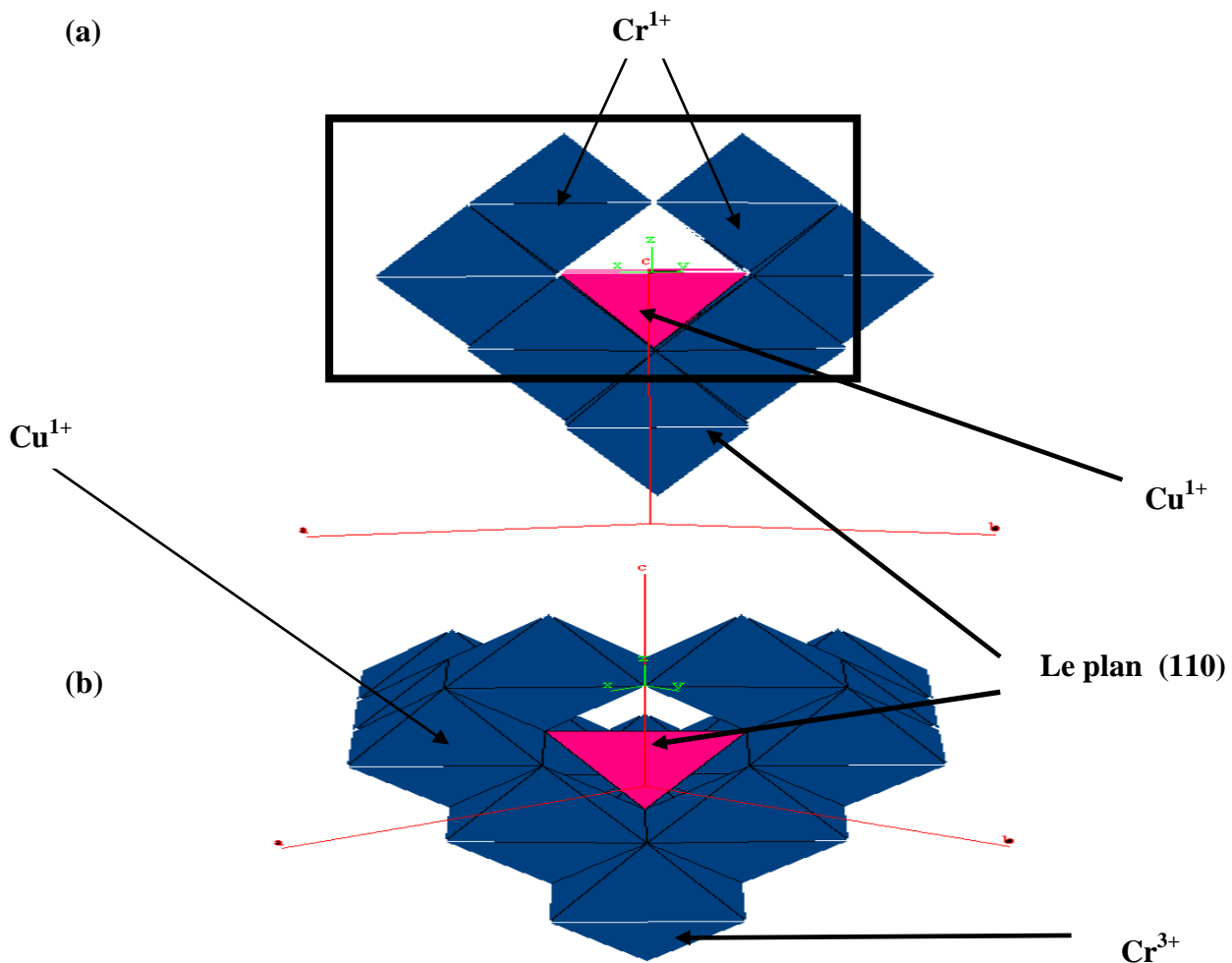


Fig.III.3 : Diagrammes des rayons X expérimental et calculé de la phase CuCrZrSe<sub>4</sub>. La fonction différence entre les deux diagrammes  $Y_{obs}-Y_{calc}$ , ainsi que les positions de Bragg sont données.

◆ Description de la structure

La structure de la phase  $\text{CuCrZrSe}_4$  est décrite comme un empilement cubique faces centrées d'ions de sélénium  $\text{Se}^{2-}$  dans lequel la moitié des sites octaédriques et le huitième des sites tétraédriques sont occupés. Sur la fig.III.4 est représentée l'environnement des octaèdres  $\text{CrSe}_6$  et des tétraèdres  $\text{CuSe}_4$ .

Les polyèdres de coordination des atomes de sélénium sont des pyramides à base triangulaire  $\text{CuCr}_3$  ou  $\text{CuZr}_3$ . Compte tenu de l'environnement du cuivre en site tétraédrique dans la structure spinelle comme le montre la fig.III.4 (b), une représentation de la section dans le plan (110) de l'environnement du cuivre dans la structure spinelle  $\text{CuCrZrSe}_4$ , vérifiant bien la structure spinelle reporté dans la littérature.



**Fig.III.4:** Représentation de l'environnement d'un tétraèdre  $\text{CuSe}_4$  dans la phase spinelle  $\text{CuCrZrSe}_4$  montrant le plan (110) perpendiculaire (a) et (b) parallèle au plan de la feuille. Seuls les ions cuivre mentionnés sur la figure appartiennent au plan (110).

Le tableau III.4 résume les dimensions calculées respectivement pour les sites tétraédriques et octaédriques de notre composé spinelle  $\text{CuCrZrSe}_4$ . On constate que les distances Cu-Se et (Cr,Zr-Se) sont compatible avec les sites tétraédriques et octaédriques respectivement. Le chrome partage donc les sites octaédriques avec le métal tétravalent.

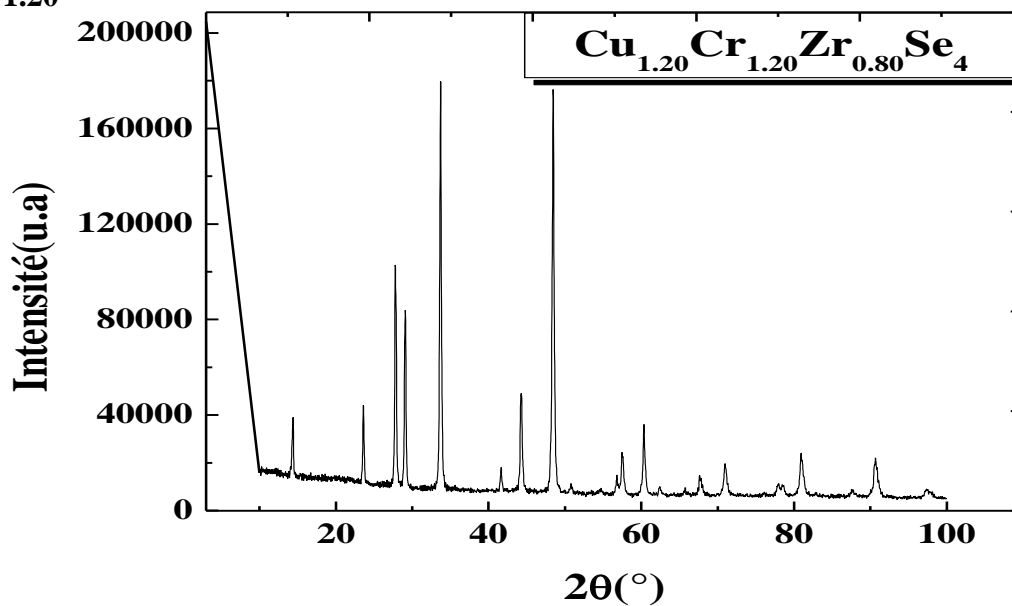
**Tableau III.4 : distances interatomiques dans les sites tétraédriques et octaédriques de la phase  $\text{CuCrZrSe}_4$**

Distances interatomiques (Å)		
$\text{CuCrZrSe}_4$	$(\text{Cu-Se})_{\text{Td}}$	$(\text{Cr, Zr-Se})_{\text{Oh}}$
	2.37	2.63

**III.8. Les spinelles non stoechiométrique  $\text{Cu}_y\text{Cr}_y\text{Zr}_{2-y}\text{Se}_4$  (Pour  $y = 1.20$  et  $1.25$ )**

Nous avons réalisé une série de diagramme de diffraction sur poudre aux rayons X dans les mêmes conditions expérimentales. Ces diagrammes présentent l'intensité de rayonnement en fonction de l'angle  $2\theta$  dont la gamme de variation s'étend le plus souvent entre  $10^\circ$  et  $120^\circ$ .

■  $y = 1.20$



**Fig.III.5 : Diagramme de diffraction X de  $\text{Cu}_{1.20}\text{Cr}_{1.20}\text{Zr}_{0.80}\text{Se}_4$**

■  $y = 1.25$

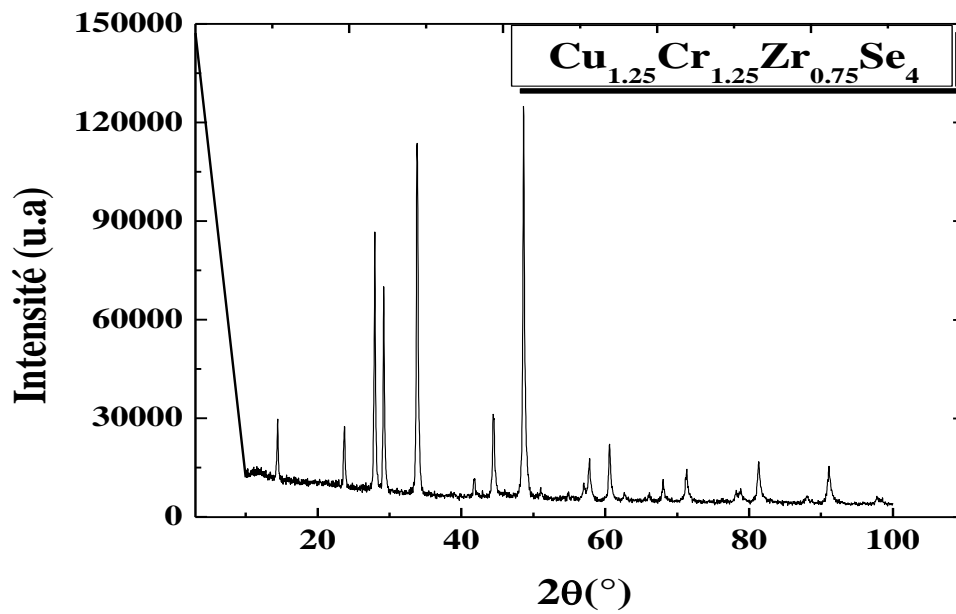


Fig.III.6 : Diagramme de diffraction X de  $\text{Cu}_{1.25}\text{Cr}_{1.25}\text{Zr}_{0.75}\text{Se}_4$ .

Les diagrammes de diffractions des rayons X sont tous indexés en considérant une seule phase de symétrie cubique décrite dans le groupe d'espace  $Fd\bar{3}m$  (voir les tableaux , III.8 et III.9). Les paramètres de maille du système  $\text{Cu}_y\text{Cr}_y\text{Zr}_{2-y}\text{Se}_4$  sont représentés dans le tableau suivant :

Tableau III.5 : Paramètres de maille du système spinelle  $\text{Cu}_y\text{Cr}_y\text{Zr}_{2-y}\text{Se}_4$

Composés	y	a (Å)
$\text{Cu}_y\text{Cr}_y\text{Zr}_{2-y}\text{Se}_4$	1.00	10.6472 (3)
	1.20	10.6100 (0)
	1.25	10.5718 (9)

Tableau III.8 : Résultat de l'indexation de  $\text{Cu}_{1.20}\text{Cr}_{1.20}\text{Zr}_{0.80}\text{Se}_4$ 

```

*****
SEARCH OF CUBIC SOLUTION(S)
*****
VOLUME DOMAIN BEING SCANNED :
=====
LOWER BOUND =      0.00 A**3      HIGHER BOUND =      2500.00 A**3
      C U B I C      S Y S T E M
DIRECT PARAMETERS :      A= 10.60958      VOLUME= 1194.25
STANDARD DEVIATIONS :      0.00034
REFINED ZERO-POINT SHIFT :-0.0191 deg. 2-theta

H   K   L   DOBS      DCAL      DOBS-DCAL  2TH.OBS  2TH.CAL  DIF.2TH.
1   1   1   6.12788  6.11739   0.01049   14.443   14.468   -0.025
2   2   0   3.74728  3.74807  -0.00079   23.725   23.720    0.005
3   1   1   3.19720  3.19676   0.00044   27.883   27.887   -0.004
2   2   2   3.06074  3.06075  -0.00001   29.153   29.153    0.000
4   0   0   2.65155  2.65094   0.00062   33.777   33.785   -0.008
4   2   2   2.16409  2.16472  -0.00063   41.703   41.690    0.013
3   3   3   2.04083  2.04098  -0.00014   44.351   44.348    0.003
5   1   1           2.04098  -0.00014           44.348    0.003
4   4   0   1.87470  1.87483  -0.00013   48.522   48.518    0.004
5   3   1   1.79272  1.79272   0.00000   50.895   50.895    0.000
6   2   0   1.67669  1.67698  -0.00029   54.699   54.689    0.010
5   3   3   1.61724  1.61745  -0.00021   56.889   56.881    0.008
6   2   2   1.59875  1.59897  -0.00022   57.608   57.599    0.009
4   4   4   1.53073  1.53092  -0.00019   60.427   60.419    0.008
5   5   1   1.48524  1.48523   0.00001   62.482   62.482    0.000
7   1   1           1.48523   0.00001           62.482    0.000
6   4   2   1.41729  1.41740  -0.00011   65.845   65.839    0.006
5   5   3   1.38088  1.38091  -0.00002   67.812   67.811    0.001
7   3   1           1.38091  -0.00002           67.811    0.001
8   0   0   1.32596  1.32589   0.00008   71.033   71.038   -0.005
5   5   5   1.22476  1.22484  -0.00008   77.944   77.938    0.006
7   5   1           1.22484  -0.00008           77.938    0.006
6   6   2   1.21673  1.21675  -0.00002   78.557   78.555    0.002
8   4   0   1.18598  1.18595   0.00002   81.009   81.011   -0.002
9   3   1   1.11211  1.11199   0.00012   87.680   87.692   -0.012
8   4   4   1.08274  1.08266   0.00008   90.704   90.713   -0.009
7   7   3   1.02558  1.02552   0.00006   97.370   97.377   -0.008
9   5   1           1.02552   0.00006           97.377   -0.008
6   6   6   1.02099  1.02076   0.00023   97.957   97.987   -0.030
10  2   2           1.02076   0.00023           97.987   -0.030

* NUMBER OF LINES
.- LINES INPUT      = 24
.- LINES INDEXED   = 24
.- LINES CALCULATED = 158
* MEAN ABSOLUTE DISCREPANCIES
<Q> =0.8305E-04
<DELTA(2-THETA)> =0.7339E-02
MAX. ERROR ACCEPTED (DEG. 2-THETA) =0.4500E-01
* FIGURES OF MERIT
1.- M( 24) = 36.6
2.- F( 24) = 20.7(0.0073, 158)
-----

```

Tableau III.9 : Résultat de l'indexation de  $\text{Cu}_{1.25}\text{Cr}_{1.25}\text{Zr}_{0.75}\text{Se}_4$ .

\*\*\*\*\*

## SEARCH OF CUBIC SOLUTION(S)

\*\*\*\*\*

VOLUME DOMAIN BEING SCANNED :

=====

LOWER BOUND = 0.00 A\*\*3 HIGHER BOUND = 2500.00 A\*\*3

## C U B I C S Y S T E M

DIRECT PARAMETERS : **A= 10.59624** VOLUME= 1189.75STANDARD DEVIATIONS : **0.00026**

REFINED ZERO-POINT SHIFT :-0.0156 deg. 2-theta

H	K	L	DOBS	DCAL	DOBS-DCAL	2TH.OBS	2TH.CAL	DIF.2TH.
1	1	1	6.11539	6.11119	0.00420	14.473	14.482	-0.010
2	2	0	3.74345	3.74391	-0.00047	23.750	23.747	0.003
3	1	1	3.19375	3.19314	0.00062	27.914	27.919	-0.006
2	2	2	3.05718	3.05727	-0.00009	29.188	29.187	0.001
4	0	0	2.64838	2.64787	0.00051	33.819	33.825	-0.007
4	2	2	2.16129	2.16218	-0.00089	41.760	41.742	0.018
3	3	3	2.03806	2.03857	-0.00051	44.415	44.403	0.012
5	1	1		2.03857	-0.00051		44.403	0.012
4	4	0	1.87246	1.87260	-0.00014	48.584	48.580	0.004
5	3	3	1.61550	1.61551	0.00000	56.956	56.955	0.000
6	2	2	1.59693	1.59705	-0.00011	57.680	57.675	0.004
4	4	4	1.52905	1.52908	-0.00003	60.501	60.499	0.001
5	5	1	1.48290	1.48344	-0.00054	62.592	62.566	0.025
7	1	1		1.48344	-0.00054		62.566	0.025
6	4	2	1.41567	1.41568	-0.00001	65.930	65.929	0.001
5	5	3	1.37906	1.37923	-0.00017	67.914	67.904	0.009
7	3	1		1.37923	-0.00017		67.904	0.009
8	0	0	1.32430	1.32428	0.00002	71.136	71.137	-0.001
5	5	5	1.22305	1.22334	-0.00029	78.074	78.051	0.022
7	5	1		1.22334	-0.00029		78.051	0.022
6	6	2	1.21535	1.21527	0.00008	78.664	78.670	-0.006
8	4	0	1.18448	1.18451	-0.00003	81.133	81.130	0.002
9	3	1	1.11073	1.11063	0.00010	87.817	87.827	-0.010
8	4	4	1.08128	1.08133	-0.00005	90.861	90.855	0.005
7	7	3	1.02415	1.02425	-0.00011	97.552	97.538	0.013
9	5	1		1.02425	-0.00011		97.538	0.013
6	6	6	1.01967	1.01950	0.00017	98.128	98.149	-0.022
10	2	2		1.01950	0.00017		98.149	-0.022

\* NUMBER OF LINES

.- LINES INPUT = 22

.- LINES INDEXED = 22

.- LINES CALCULATED = 158

\* MEAN ABSOLUTE DISCREPANCIES

&lt;Q&gt; =0.1017E-03

&lt;DELTA(2-THETA)&gt; =0.8354E-02

MAX. ERROR ACCEPTED (DEG. 2-THETA) =0.4500E-01

\* FIGURES OF MERIT

1.- **M( 22) = 29.9**2.- **F( 22) = 16.7(0.0084, 158)**

-----

En comparant les diagrammes des rayons X de  $\text{Cu}_{1.20}\text{Cr}_{1.20}\text{Zr}_{0.80}\text{Se}_4$ , et  $\text{Cu}_{1.25}\text{Cr}_{1.25}\text{Zr}_{0.75}\text{Se}_4$ , et  $\text{CuCrZrSe}_4$  on constate quels présentent de très fortes similitudes : on n'observe en effet, aucune variation significative de la position des raies de diffraction entre le différent diagramme, suggérant que les différentes phases ayant des paramètres de maille proches à l'écart type près. Ces diagrammes présentent également des largeurs de raies à mi-hauteur très similaires. Il apparait par conséquent très difficile, au premier abord, de distinguer par diffraction des rayons X les matériaux non- stœchiométriques. On constate notamment que les raies ont tendance à diminuer lorsque y augmente. Cela n'est pas la conséquence d'un effet trivial de « composition » des échantillons qui favoriserait l'intensité d'une raie plutôt qu'une autre à cause d'une éventuelle anisotropie d'orientation des particules des poudres. Des précautions doivent être prises lors de l'acquisition des diagrammes de diffraction RX.

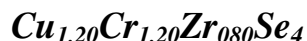
Nous nous trouvons ainsi en présence d'un nouvel argument en faveur de réaliser un affinement structurale pour toutes les phases non stœchiométriques  $\text{Cu}_y\text{Cr}_y\text{Zr}_{2-y}\text{Se}_4$

**◆ Affinement des structures**

Les résultats des affinements des données de diffraction des rayons X par la méthode de Rietveld pour l'ensemble de la série  $\text{Cu}_y\text{Cr}_y\text{Zr}_{2-y}\text{Se}_4$  ( $y = 1.20$  et  $1.25$ ) sont rassemblés dans les tableaux III.10 et III.11. L'hypothèse structurale que nous venons considérée pour affiner les données de diffraction des rayons X de  $\text{Cu}_y\text{Cr}_y\text{Zr}_{2-y}\text{Se}_4$  est également celle de la phase spinelle directe  $\text{MnSc}_2\text{S}_4$ . De la même manière que pour  $\text{CuCrZrSe}_4$



**Tableau III. 10: Paramètres structuraux et facteurs de réalisabilité déduits de l'affinement par la méthode de Rietveld des diagrammes de diffraction des rayons X de  $\text{Cu}_{1.20}\text{Cr}_{1.20}\text{Zr}_{0.80}\text{Se}_4$ .**



Groupe d'espace :  $\text{Fd}\bar{3}m$

$a = 10.6100 (0) \text{ \AA}$

Volume calculated:  $1194.39 \text{ \AA}^3$

Density calculated: **0.8485**

Atome	Site	Positions Wykoff			Taux d'occupation	Biso( $\text{\AA}^2$ )
		x	y	z		
Cu	8a	1/8	1/8	1/8	0.25000	2.03090
Cr	16d	1/2	1/2	1/2	0.25000	2.16612
Zr	16d	1/2	1/2	1/2	0.25000	2.16612
Se	32e	0.25413	0.25413	0.25413	1.00000	1.42873

#### Conditions of the run

Temperature	300K
Angular range	$10^\circ < 2\theta < 120^\circ$
Step scan increment ( $2\theta$ )	$0.02^\circ$
Number of fitted parameters	10
Wavelength ( $\text{\AA}$ )	1.5406

#### Profile parameters

Pseudo-Voigt function

$\text{PV} = \eta\text{L} + (1-\eta)\text{G}$  with  $\eta = \eta_0 + X(2\theta)$

$X = 0.000000$

Hafwidth parameters

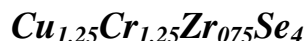
$U = 0.467143$

$V = -0.198319$

$W = 0.114288$

**Conventional Rietveld R-factors for points with Bragg contribution  $R_{wp} = 23.1\%$ ,  $R_B = 7.679\%$**

Tableau III. 11: Paramètres structuraux et facteurs de réalisabilité déduits de l'affinement par la méthode de Rietveld des diagrammes de diffraction des rayons X de  $\text{Cu}_{1.25}\text{Cr}_{1.25}\text{Zr}_{0.75}\text{Se}_4$ .



Groupe d'espace :  $\text{Fd}\bar{3}m$

$a = 10.5718 (9) \text{ \AA}$

Volume calculated:  $1181.57 \text{ \AA}^3$

Density calculated:  $0.8577$

Atome	Site	Positions Wykoff			Taux d'occupation	Biso( $\text{\AA}^2$ )
		x	y	z		
Cu	8a	1/8	1/8	1/8	0.25000	2.22843
Cr	16d	1/2	1/2	1/2	0.25000	2.52364
Zr	16d	1/2	1/2	1/2	0.25000	2.52364
Se	32e	0.25413	0.25413	0.25413	1.00000	1.72427

#### Conditions of the run

Temperature	300K
Angular range	$10^\circ < 2\theta < 120^\circ$
Step scan increment ( $2\theta$ )	$0.02^\circ$
Number of fitted parameters	10
Wavelength ( $\text{\AA}$ )	1.5406

#### Profile parameters

Pseudo-Voigt function

$\text{PV} = \eta\text{L} + (1-\eta)\text{G}$  with  $\eta = \eta_0 + X(2\theta)$

$X = 0.000000$

Halfwidth parameters

$U = 0.438073$

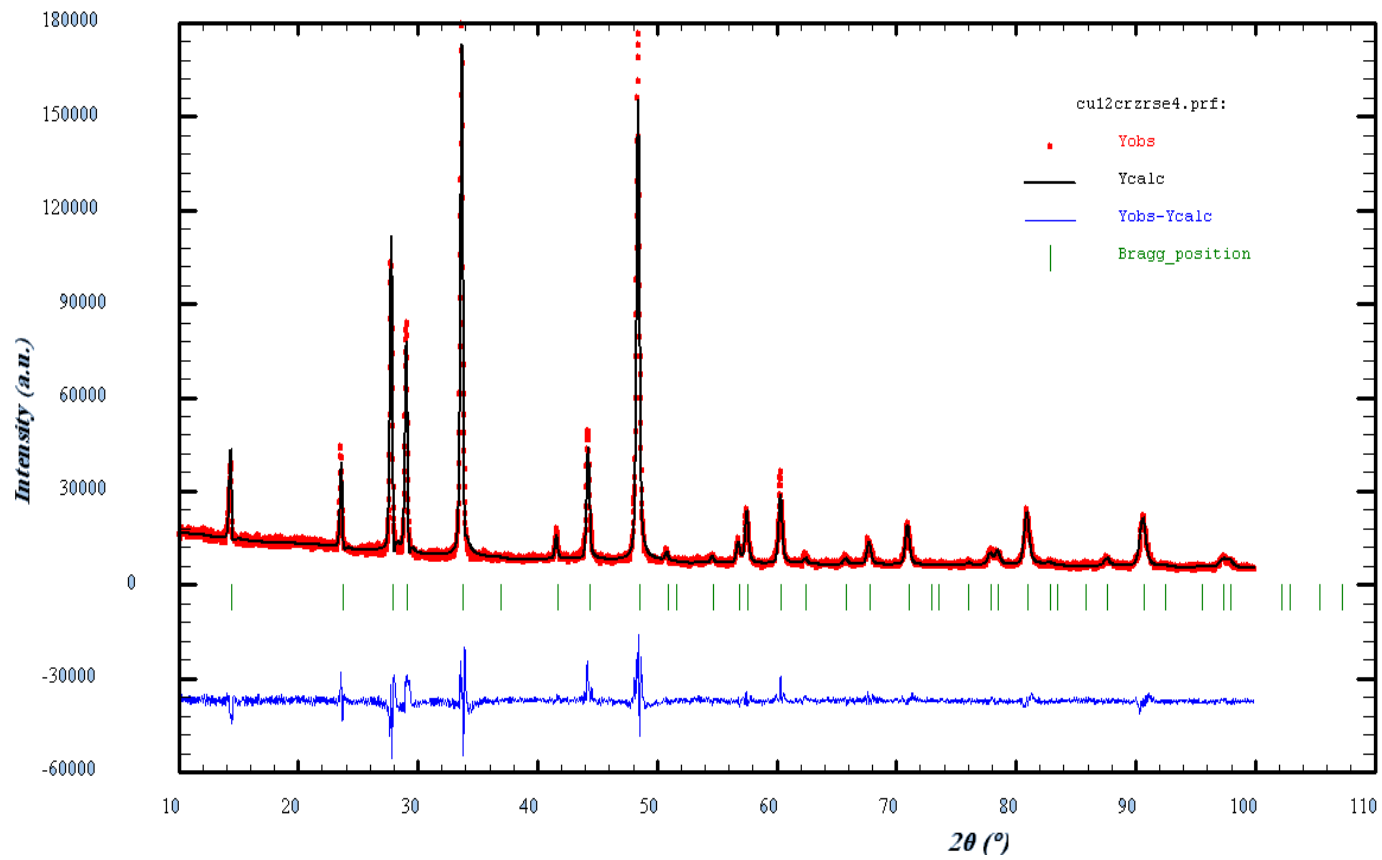
$V = -0.138444$

$W = 0.130343$

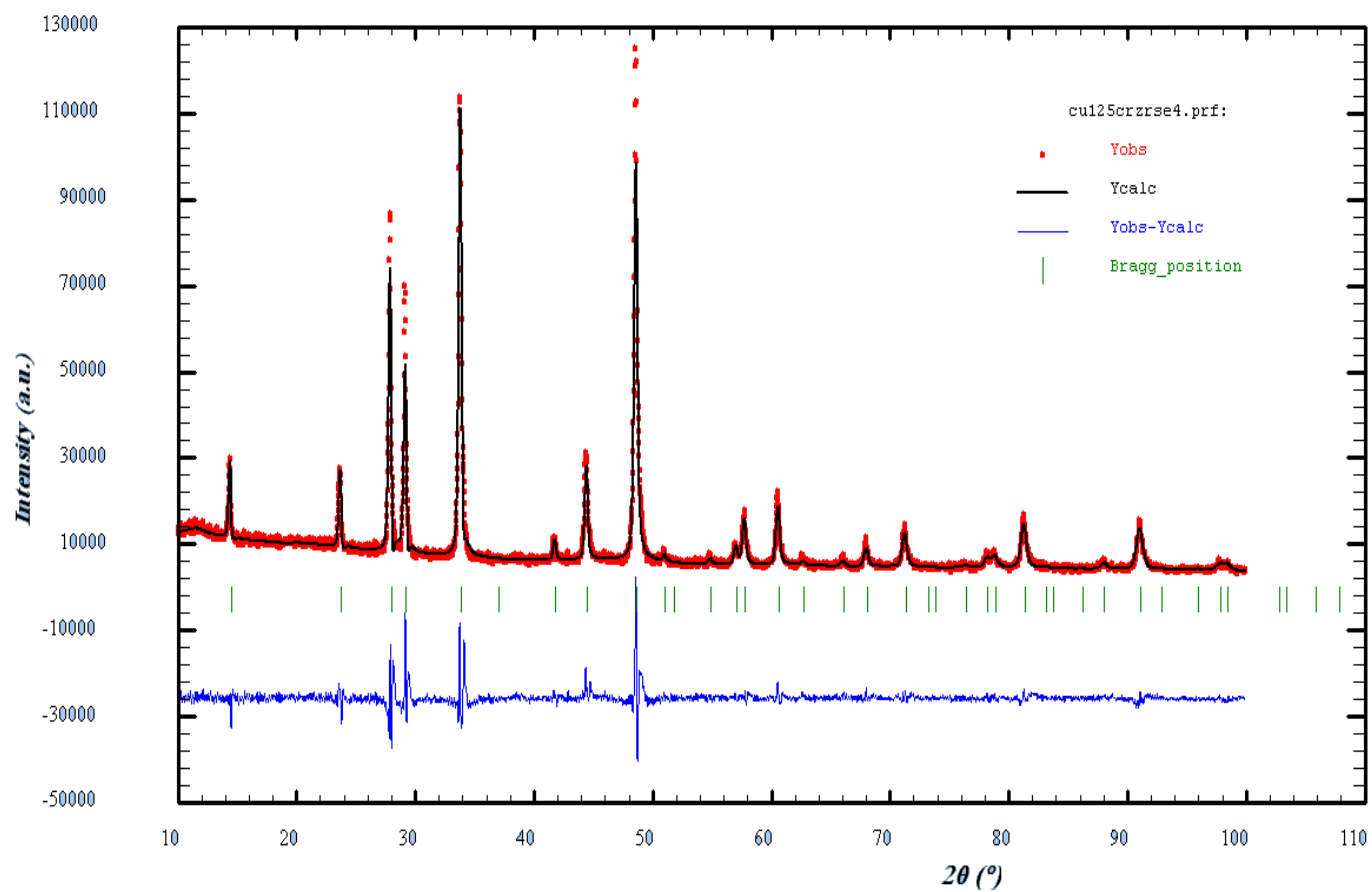
Conventional Rietveld R-factors for points with Bragg contribution  $R_{wp} = 26.9\%$ ,  $R_B = 7.125\%$

► Pour  $y = 1.20$ , une fonction de type pseudo-Voigt a été utilisé afin de décrire le profil du diagramme de diffraction RX, et nous avons considéré le modèle structural le même que celui de la phase pour  $y = 1$ , pour décrire la structure de  $\text{Cu}_{1.20}\text{Cr}_{1.20}\text{Zr}_{1.80}\text{Se}_4$ . Les taux d'occupation de chaque site cristallographique et les paramètres d'agitation thermique isotrope  $B_{\text{iso}}$  ont été affinés. Il semble que les valeurs de  $R_{\text{wp}} = 23.1\%$  et  $R_{\text{B}} = 7.679\%$  soient le signe d'un relatif mauvais accord entre les diagrammes expérimental et calculé. Le tableau III.10, résume les conditions d'acquisition et les résultats d'affinement des diagrammes de diffraction X. Sur la fig.III.7 est représenté les diagrammes de diffractions X calculées, observés et leurs différences.

► Pour  $y = 1.25$ , les paramètres de déplacement atomique isotrope d'un même site ont été contraints à être identiques. Les coordonnées atomiques de sélénium ainsi que les paramètres d'agitations thermique isotrope ont été affinés. La fig.III.8 donne une comparaison des diagrammes des RX expérimental et calculé pour la phase  $\text{Cu}_{1.25}\text{Cr}_{1.25}\text{Zr}_{0.75}\text{Se}_4$ , reflétant un mauvais accord entre les diagrammes expérimental et calculé, on pourrait penser à ce stade que cela, est du fait de la non prise en compte des impuretés plutôt que le signe d'un modèle structurale non adéquat pour les composés non-stœchiométriques, les résultats de l'affinement des paramètres structuraux par la méthode de Rietveld de la phase  $\text{Cu}_{1.25}\text{Cr}_{1.25}\text{Zr}_{0.75}\text{Se}_4$  sont reportés dans le tableau III.11.



**Fig.III.7: Diagrammes de diffraction X observés (pointillés), calculés (trait plein) et leurs différences de  $\text{Cu}_{1.20}\text{Cr}_{1.20}\text{Zr}_{0.80}\text{Se}_4$ .**



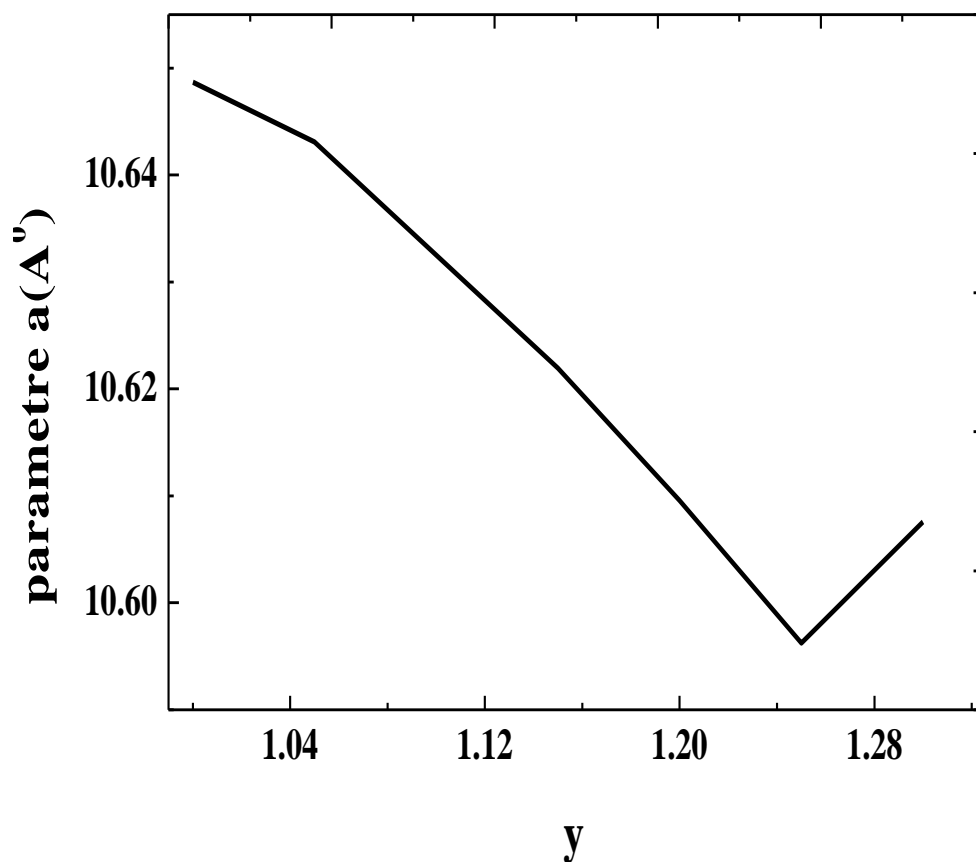
**Fig.III.8 : Diagrammes de diffraction X observés (pointillés), calculés (trait plein) et leurs différences de  $\text{Cu}_{1.25}\text{Cr}_{1.25}\text{Zr}_{0.75}\text{Se}_4$ .**

Ayant comme point de mire la localisation du cuivre excédentaire dans la matrice spinelle, nous avons donc réalisé un affinement de Rietveld pour la série  $\text{Cu}_y\text{Cr}_y\text{Zr}_{2-y}\text{Se}_4$ , néanmoins compte tenu de l'analyse des résultats et des facteurs de confiance, l'affinement pour  $y = 1.20$  et de même pour  $y = 1.25$  n'est pas totalement satisfaisant comme le montrent les valeurs des facteurs de fiabilité élevées, ceci est de plus appuyé par le fait que, la valeur obtenue pour le paramètre de déplacement atomique isotrope associé au site 16d du cuivre est élevée, suggérant un déficit de densité électronique par rapport au modèle structural considéré et, par conséquent le taux d'occupation réel du cuivre en site 8a est inférieur à la valeur 0.25000, de plus la valeur négative du paramètre de profil V (non satisfaisant pour un profil de raies de type Pseudo-Voigt) reflète également ce relatif mauvais accord. Il s'ensuit que l'emplacement du cuivre en excès dans la matrice spinelle n'est pas trivial, il n'a néanmoins pas été possible d'affiner a priori le diagramme de diffraction des rayons X de la phase de 0.25 de cuivre en excès en considérant les positions nominales des sites tétraédriques libres.

### III.9. Evolution paramétrique

Pour mieux comprendre notre démarche, nous allons brièvement jeter les bases et les principales conclusions des études sur le système  $\text{Cu}_y\text{Cr}_y\text{M}_{2-y}\text{S}_4$ , fort bien résumées d'ailleurs dans une des références que nous avons déjà citées. Le spectre de la phase cubique existe, seul, dans une large gamme de composition, et les domaines biphasés ne se manifestent que loin de la composition stœchiométrique  $\text{CuCrMS}_4$ .

En effet, il est intéressant de noter, qu'il y a, une similitude entre l'évolution paramétrique de  $\text{Cu}_y\text{Cr}_y\text{Ti}_{2-y}\text{S}_4$  et celle de nos phases :  $\text{Cu}_y\text{Cr}_y\text{Zr}_{2-y}\text{Se}_4$ , pour  $y \geq 1$  : Le spectre de la phase cubique, existe seul, dans une large gamme de composition; les paramètres de la maille cubique évoluent d'une façon significative. Le paramètre  $a$  diminue avec  $y$  (fig.III.9), la pente s'accroît au dessus de  $y = 1$ . L'ampleur de l'évolution paramétrique est ici faible.



**Fig.III.9 : Evolution paramétrique de  $\text{Cu}_y\text{Cr}_y\text{Zr}_{2-y}\text{Se}_4$ .**

Nous pensons que l'arrangement de type spinelle est conservé pour la partie stœchiométrique  $(\text{Cu})[\text{Cr}_y\text{M}_{2-y}]\text{S}_4$ . L'excédent de cuivre viendrait occuper des sites disponibles selon une répartition de symétrie peut être légèrement différente impliquant un changement de groupe d'espace changement que nous n'aurions pas décelé compte tenu des faibles contributions qui l'induisent. Lotgering [1] s'est déjà heurté à ce genre de difficulté au sujet de  $\text{Cu}_2\text{Cr}_2\text{Te}_4$ . Seule une maille spinelle lui paraît susceptible de permettre la description de ce composé. Il propose pour l'atome de cuivre supplémentaire les sites tétraédriques 48f du groupe  $\text{Fd}3m$ . Cependant les calculs ne s'avèrent pas très concluants.

L'introduction de métal excédentaire dans une matrice spinelle conduit nécessairement à des distances métal-métal courtes. Dans de telles conditions, l'apparition de liaisons métal-métal est inévitable, et la formation de clusters métalliques possible.

La création de liaisons métal-métal devrait s'accompagner d'une contraction de la distance correspondante et par conséquent du paramètre  $\mathbf{a}$  de la maille c'est en effet ce qui se produit. L'évolution du paramètre  $\mathbf{a}$  présente en effet une discontinuité pour  $y = 1$



# **Conclusion générale**

## Conclusion générale

Nos travaux mené sur la diffraction des RX sur les poudres ont permis de mettre en évidence que les spectres de poudres de différentes phases ( $y = 1.20$  et  $1.25$ ) sont indexables selon une maille cubique auquel sont rattachés les spinelles, et que les extinctions systématiques observées permettent de retenir le groupe d'espaces  $Fd-3m$ . La recherche d'identification de la phase  $CuCrZrSe_4$  nous a fourni  $MnSc_2S_4$  comme isotype, nous avons donc entamé la structure par isotypie en utilisant la méthode de Rietveld les facteurs de structure jugeant l'affinement  $R_F$  et  $R_B$  ont été respectivement  $R_F = 0.0869$ ,  $R_B = 0.116$ .

Nos travaux ont permis de mettre en évidence l'existence de nouvelle phase thiospinelle, Ce fait nous avons été amené à caractériser des composés dont certains inédits au niveau structural. L'analyse des spectres de diffraction RX pour  $Cu_yCr_zZr_{2-y}Se_4$ s'appuie sur la comparaison avec les courbes nous avons constaté que des questions (l'influence de la substitution du cuivre au zirconium) ont été soulignées et leur solution nécessite sans doute un effort expérimental supplémentaire.

Nous pouvons conclure que nos phases au Zr-Se sont différentes de celles Sn-S, mis à part l'évolution du paramètre de maille  $a$  qui montre qu'il ya bien du cuivre exédentaire dans la maille du spinelle. On est tenté de penser à un mélange de deux phases (phase ferromagnétique + paramagnétique). et puisque il n'y avait pas d'évolution de  $\theta_p$  en fonction de  $y$  ni de  $\mu_{eff}$  en fonction de  $y$ , il est claire que nous n'avons pas d'amas métallique comme pour  $CuCrSnS_4$ .

# **Références bibliographiques**

## Références bibliographiques

- [1] : **M. Tremblet, Thèse de doctorat 3<sup>ème</sup> cycle**, Université de Nantes (1980).
- [2] : R. Valenzuela – **Magnetic Ceramics** – Instituto de Investigaciones en Materiales, National University of Mexico, (1993).
- [3] : Shang-Di Mo, Lizhi Ouyang, W. Y. Ching, Isao Tanaka and Yukinori Koyama & Ralf Riedel. **Phys. Rev. Letter**. Vol. 83, N 24 (1999).
- [4]: A. Van der Ven & G. Ceder, **J. Phys. Rev. B** 1, Vol. 59, N 2 (1999).
- [5] : E. Soignar, M. Soayazula, H. K. Mao, J. Dong, O. F. Sankey & D.F. McMillan, **J. Solide State Comm.** 120, 237-242 (2001).
- [6] : J. Dong, J. Deslippe, O. F. Sankey, E. Soignard & P. McMillan, **Phys. Rev. B**. 67, 094104.
- [7] : R. W. Cahn, P. Haasen, E. J. Kramer –**Materials Science and Technology**- Vol. 3B, Ed. VCH (1994).
- [8] : C.A. Jouenne – **Traité de Céramiques Et Matériaux Minéraux** – Ed. Septima, Paris (1990).
- [9]: D. W. Richerson – **Modern Ceramic Engineering Properties, Processing, and Use in Design** - 2<sup>nd</sup> Ed. The University of Utab (1992).
- [10]: **K.BELAKROUM, Thés de doctorat, Université Mentouri-Constantine (Avril 2009)**
- [11] : G. Aliprandi –**Matériaux Réfractaires et Céramiques techniques** – Ed. Septima, Paris (1996).
- [12]: H. D. Megaw - **Crystal Structures : A Working Approach** – Ed. Saunders Company (1973).
- [13]: T. Hahn – **International Tables For Crystallography volume A Space-Group Symmetry** – Ed. D. Reidel Publishing Company Holland / Bostan : U.S.A (1983).
- [14] : J. M. Recio, R. Franco, A. Martn Pendas, M. A. Blanco, L. Pueyo & Ravindra Pandey **Phys. Rev.B**, Vol. 63, 184101 (2001).
- [15]: S. A. T. Reddfern, R. J. Harisson, H. St. C. O’Neil, and David R.R. Wood –**American Mineralogist** -, Vol.84, P 299-310, (1999).

- [16]: A. S. Wills, N. P.Raju, C.Morin & J. E.Greedan, **Chem. Mater.** 11, 1963-1941 (1999).
- [17]: D. Mandrus, V. Keppens, & B.C. Chakoumakos, **Mat. Res. Bull.**, Vol. 34, No. 7, pp. 1013–1022 (1999).
- [18]: B. Gillot & V. Nivoix, **Mat. Res. Bull.**, Vol. 34, N. 10-11, pp. 1735–1747 (1999).
- [19]: S. Samah & O. MOSSANA, TP diffraction des RX, école nationale supérieure d'ingénieurs de CAEN
- [20] :J. Protas –**Diffraction des rayonnements introduction aux concepts et méthodes**- Ecoles d'ingénieurs. Ed. Dunod, Paris(1999).
- [21]: H. M. Rietveld, **J. Appl. Cryst.** 2, 65-71 (1969).
- [22] : W. Paulus, J. Meinel, **J. phys. IV**, **103** (2003).
- [23] : C. Boudaren, **Thèse de doctorat d'état**, Université Mentouri-Constantine (2002).
- [24] : A. Le Bail, Power Diffraction II, NIST Special Publication, 846 (1992).
- [25] : N. Benchiheb, **Thèse de magistère**, Université Mentouri-Constantine (2001).
- [26] : S. Ouhenia, **Thèse de magistère**, Université Mentouri-Constantine (1999).
- [27] : M. Evain, **Diffraction par les poudres. D.E.A. Chimie avancée de l'état solide**, Faculté des sciences et des Techniques de Nantes (1999-2000).
- [28]: J. Rodriguez-Carvajal, **Structural Analysis From Powder Diffraction Data The Rietveld Method Ecole Thématique : Cristallographie et Neutrons** (1997).
- [29] : R. W. Cahn, P. Haasen, E. J. Kramer –**Materials Science and Technology – Vol 2A** Ed. VCH (1994).
- [30]: W. A. Dollase & H. Sr. C. O'Neill, **Acta Cryst.** C53, 675-659, (1999).

**Résumé :** Le système possède la structure spinelle, mais la formule indique un excès de cuivre par rapport au spinelle idéal. En appliquant le full pattern fitting de la méthode de Rietveld par l'utilisation du programme FullProf, les coordonnées exactes des atomes, les dimensions de la maille élémentaire, le taux d'occupation, le facteur de température isotopique, le paramètre de profile de forme ainsi que les distances interatomiques ont été déterminés pour les composés spinelles  $\text{Cu}_y\text{Cr}_y\text{Zr}_{2-y}\text{Se}_4$  pour  $1.00 \leq y \leq 1.25$ . Il a été établi que le paramètre de maille diminue avec l'augmentation du substituant. Nos calculs effectués à partir des données de la diffraction des RX ne nous permettent pas de déterminer avec exactitude l'emplacement du métal en excès ( $y = 1.20$  et  $1.25$ ).

**Mots clés :** structure spinelle, Diffraction des RX sur poudre, affinement de Rietveld

**ملخص:** إن النظام لديه هيكل الإسبنيل، ولكن الصيغة تشير النحاس الزائد من الإسبنيل المثالي. تطبيق نمط الكامل المناسب من طريقة ريتفيلد مع استخدام برنامج FullProf، الإحداثيات الدقيقة للذرات في أبعاد الخلية وحدة، ونسبة الإشغال، وعامل درجة الحرارة النظائر، المعلمة الشخصي شكل وكذلك تم تحديد المسافات interatomic للمركبات سبينيلس  $\text{Cu}_y\text{Cr}_y\text{Zr}_{2-y}\text{Se}_4$  عن  $1.00 \leq y \leq 1.25$ . وقد ثبت أن المعلمة شعرية تنخفض مع زيادة المستبدلة. حساباتنا على أساس البيانات حيود الأشعة السينية لا تسمح لنا أن تحدد بدقة موقع المعدن الزائد ( $y = 1.20$  و  $1.25$ ).

**كلمات البحث:** الإسبنيل مسحوق هيكل الحيود RX، طريقة ريتفيلد

**Summary:** The system has the spinel structure, but the formula indicates excess copper from the ideal spinel. Applying the full pattern fitting of the Rietveld method with the use of FullProf program, the exact coordinates of the atoms in the unit cell dimensions, the occupancy rate, the isotopic temperature factor, the shape profile parameter as well as the interatomic distances were determined for compounds spinels  $\text{Cu}_y\text{Cr}_y\text{Zr}_{2-y}\text{Se}_4$  for  $1.00 \leq y \leq 1.25$ . It was established that the lattice parameter decreases with increasing of the substituent. Our calculations based on the X-ray diffraction data does not allow us to accurately determine the location of the excess metal ( $y = 1.20$  and  $1.25$ ).

**Keywords:** spinel structure powder diffraction RX, Rietveld refinement