

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 : NAIMA NEGOUTI

Thème

**ETUDE STRUCTURALE DES DEUX COMPOSES
SPINELLE $\text{Cu}_{1.05}\text{Cr}_{1.05}\text{Zr}_{0.95}\text{Se}_4$ ET
 $\text{Cu}_{1.15}\text{Cr}_{1.15}\text{Zr}_{0.85}\text{Se}_4$**

Soutenu publiquement

Le:.../05/2015

Devant le jury :

Mr. R. GHERIANI	MCA	Président	UKM Ouargla
Mme. K.BELAKROUM	MCA	Encadreur/rapporteur	UKM Ouargla
Mr. O.BENTOUILA	MAA	Examineur	UKM Ouargla

Année Universitaire : 2014/2015

Remerciements

*Je tiens à exprimer ma reconnaissance, envers mon encadreur Madame **Karima BELAKROUM** pour ses précieux conseils, ses encouragements, et de m'avoir donné la chance de profiter de sa remarquable compétence, de sa rigueur scientifique et sa grande expérience, qui resteront un modèle.*

*Je suis très reconnaissante, à l'honneur, que me fait Monsieur **Rachid GHERJANI** en acceptant de présider le jury et cela malgré ses multiples occupations.*

*J'adresse mes vifs remerciements et toute ma gratitude à Monsieur **Omar BENTOUILA** pour l'intérêt qu'elle porté à ce modeste travail, en acceptant de faire partie du jury.*

*Nos sincères remerciements vont également à nos amies les étudiantes de la **promotion de physique de rayonnement de l'année 2014-2015**, chacun avec son nom.*

Dédicaces

Je dédie ce modeste travail :

-A mon meilleur exemple ma mère Saida

-A cher mon père Lamri

-A mon cher marie Rachid BASSACI

-Mes chers frères ABDEI Hakim, ZINE ElAbbedin , Djamel

-Mes sœurs Akila, Rahima , Soulef

-Toute ma famille

-Tous les professeurs et les enseignants de département physique

à l'université d'Ouargla

- Toute mes amis

Naïma NEGOUDI

Sommaire

Introduction générale.....	1
Chapitre I : Généralités sur les spinelles.....	3
I. Description générale.....	3
I.1. La structure spinelle.....	3
I.1.2. Groupes d'espace et symétrie ponctuelle.....	6
I.3. Solutions solides des spinelles.....	11
Chapitre II : Diffraction des RX sur poudre	
II. Pourquoi la diffraction sur poudre ?.....	12
II.1. Exploitation d'un diagramme de diffraction sur poudre.....	12
II.1.1. Position des raies de diffraction.....	12
II.1.2. Intensités intégrées.....	13
II.2. Profil des raies de diffraction.....	13
II.2.1. Contribution instrumentale.....	13
II.2.2. Contribution de l'échantillon.....	14
II.2.3. Séparation des deux types d'élargissements.....	14
II.2.4.-Correction des élargissements expérimentaux.....	15
II.3. Méthode d'ajustement de profils.....	15
2.3.1. Ajustement du profil total par contrainte de la maille ("Pattern matching").....	15
2.3.2. Affinement de structure par ajustement de profil total.....	15
2.4. Ajustement individuel des profils expérimentaux.....	16
2.5. Détermination structurale.....	16
2.6. Analyse qualitative et identification de phases.....	18
2.6.1. Détermination de paramètres de maille.....	18
2.6.2. Indexation.....	18
2.6.3. Affinement des paramètres de maille.....	18
2.7. Analyse quantitative.....	19
Chapitre III Propriétés structurale de $\text{Cu}_y\text{Cr}_y\text{Zr}_{2-y}\text{Se}_4$	
III. Préparation des produits de départ.....	20
III.1. Préparation de ZrSe_2	20
III.2. Préparation de CuCrSe_2	21
III.3. Préparation des composés $\text{Cu}_y\text{Cr}_y\text{Zr}_{2-y}\text{Se}_4$	21

III.4. Analyse structurale par diffraction des rayons X	22
III.5. Conditions expérimentales.....	22
III.6. Principe d'un affinement structural par la méthode de Rietveld.....	22
III.6.1. Le spinelle CuCrZrSe_4	24
III.6.3. Les spinelles $\text{Cu}_y\text{Cr}_y\text{Zr}_{2-y}\text{Se}_4$	34
III.7. Evolution paramétrique	44
Conclusion générale.....	45
Références bibliographiques.....	46

Introduction générale

Les composés inorganiques avec la structure spinelle AB_2X_4 ont été étudiés depuis de nombreuses années, en raison de leurs propriétés physiques inhabituelles. La structure cristallographique des spinelles de formule générale AB_2O_4 possédants des cations occupant les sites tétraédriques A et octaédriques B. Il existe environ 300 composés à structure spinelles sont connus avec $X = Se, S$. Dans la plus part de ces composés où $X = Se$, les métaux de transition 3d occupants les sites A et B. Des propriétés physiques souvent très originales se manifestent lorsque les sites B sont occupés par des cations de valences mixtes. Comme ces dernières montrent différents sites préférentielles, et en choisissant les atomes appropriés, il est possible de réaliser une dilution magnétique sélective de l'un des deux sous-réseaux.

Plusieurs dérivés spinelles de formules $M^I M^{III} M^{IV} Se_4$ ont été déjà signalés, mais aucune étude systématique de leur non-stœchiométrie n'avait été menée en fonction de leur appartenance aux pseudo-binaires $M^I M^{III} S_2 \cdot M^{IV} S_2$. Il a été montré que pour $M^I = Ag$ ou Cu , $M^{III} = In$, et $M^{IV} = (Sn, Ti)$, la phase spinelle $M^I_y M^{III}_y M^{IV}_y Se_4$ peut exister dans un vaste domaine de composition. Ce domaine de composition peut s'étendre, non seulement du côté pauvre en métal monovalent ($y < 1$), mais aussi du côté pauvre des composés excédentaires par rapport à la formulation $M^I In Sn S_4$ stœchiométrique ($y > 1$). Par ailleurs, quel que soit y , le métal III et le métal IV se partagent les sites B, sans qu'aucun ordre ne se manifeste au rayon X. Nous nous sommes également intéressé à la famille homologue $Cu_y Cr_y Zr_{2-y} Se_4$: la différence de taille des divers éléments concernés, conjuguée aux électronégativités, ne manquerait pas d'influer sur les recouvrements d'orbitales, et par conséquent, sur les propriétés magnétiques des composés obtenus.

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 réalisé au sein d'un même système. Relativement peu de travaux ont été consacrés à l'étude des systèmes $Cu (Cr_{1-x} Sn_x) S_4$. Notre motivation principale est basée sur la détermination des propriétés structurales du système spinelle $(Cu_y) [Cr_y^{III} Zr_{2-y}^{IV}] Se_4$ pour $y = 1.05$ et 1.15 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

Generalites sur les 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) [1,2,3] ; une description détaillée de cette structure a été donnée par divers auteurs [4,5,6,7,8,9]. 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 $a/2$. La fig. I.1 montre 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]. Les sites B occupés se situent dans un octant sur deux. Comme les atomes d'oxygène, ils sont situés au quart de la diagonale de l'octant en partant de quatre des huit sommets de l'octant. Ils forment un tétraèdre inscrit dans un cube d'arête $a/4$.

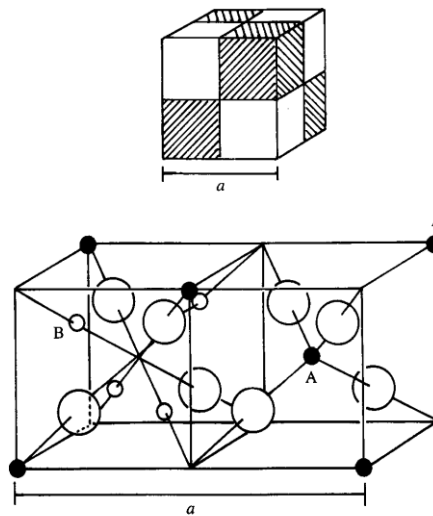


Fig.I.1 : *La structure spinelle. La maille élémentaire peut être divisée en petits cubes; site A, sites B, et les atomes O (grands cercles) sont montrés en deux cubes.*

Les liaisons A-O sont dirigées dans les directions $[111]$, tandis que les liaisons B-O sont dirigées dans les directions $[001]$. Selon la direction $[001]$, des plans ne contenant que des sites A alternent avec des plans ne contenant que des sites B. Le réseau formé par les atomes d'oxygène n'est cubique à faces centrées qu'en première approximation. Les sites A étant généralement trop petits par rapport au rayon ionique des cations des éléments de transition, il y a en général un déplacement des atomes d'oxygène le long des directions $[111]$ des tétraèdres vers les cubes contenant des sites B occupés. La fig. I.2.

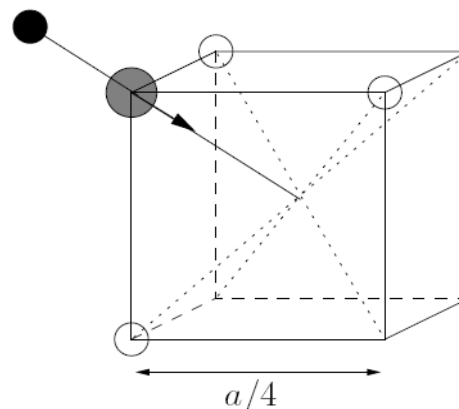
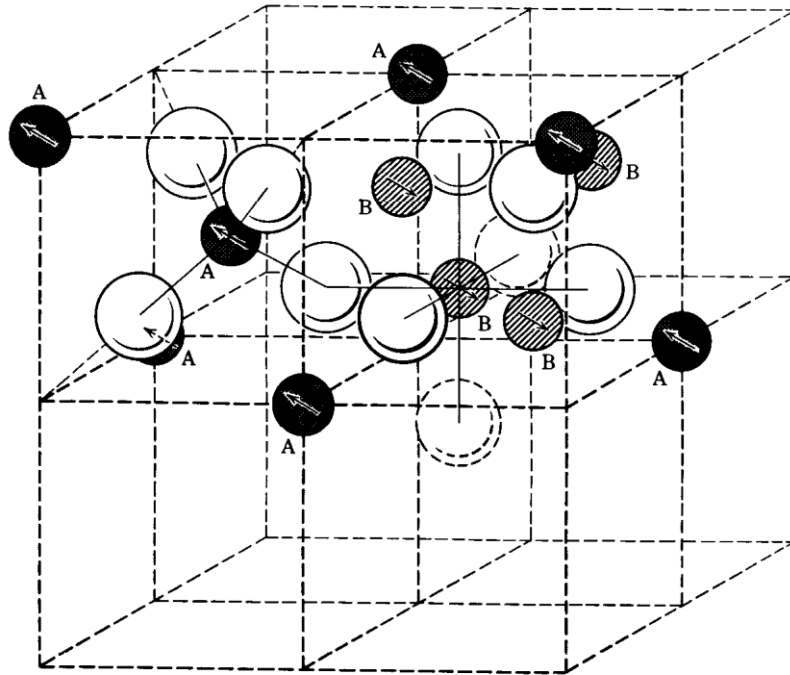



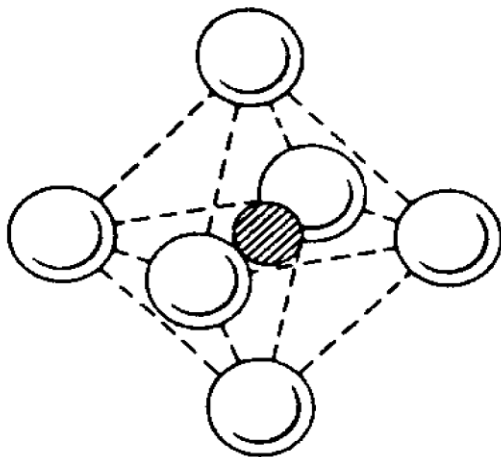


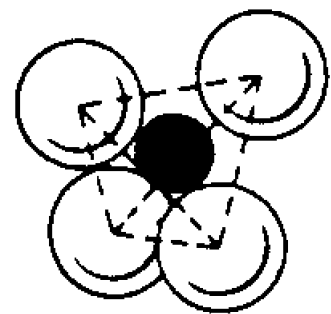
Fig.I.2 : *Environnement de l'atome d'oxygène [26]*



-  Oxygène
-  Cation en site octaédrique
-  Cation en site tétraédrique



Site interstitiel octaédrique



Site interstitiel tétraédrique

Fig.I.3 : 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 est défini dans la fig.1.9, et 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.3. Une définition alternative de ce paramètre peut être donnée en employant le centre de symétrie, situé à (0.125, 0.125, 0.125) [1], comme origine de la maille élémentaire. Dans ce cas, la valeur idéale de u est 0.25. La position idéale n'est jamais presque réalisée, et la valeur de u pour la majorité des spinelles connus situé entre 0.375 et 0.385, u augmente parce que les anions dans des sites tétraédriques sont forcés pour se déplacer dans la direction [111] pour laisser de l'espace aux cations A, qui sont presque toujours plus grand que l'espace idéal permis par l'assemblage compact des oxygènes, mais sans changer la symétrie globale de $\bar{4}3m$. L'octaèdre devient plus petit et assume la symétrie $3m$.

I.1.2. Groupes d'espace et symétrie ponctuelle

Le minéral spinelle est $(Mg^{2+})_A[Al^{3+}_2]_BO_4$. Il sert de référence à la description de la structure. Le contenu des sites A est indiqué entre parenthèses et celui des sites B entre crochets. Le groupe d'espace de $MgAl_2O_4$ est le groupe numéro 227, $Fd\bar{3}m$. Ce groupe est décrit dans les Tables Internationales avec deux origines.

Une vue à trois dimensions de la structure du spinelle minéral $MgAl_2O_4$ ainsi que sa projection selon [111] sont représentées respectivement dans la fig. I.4 et la fig. I.5.

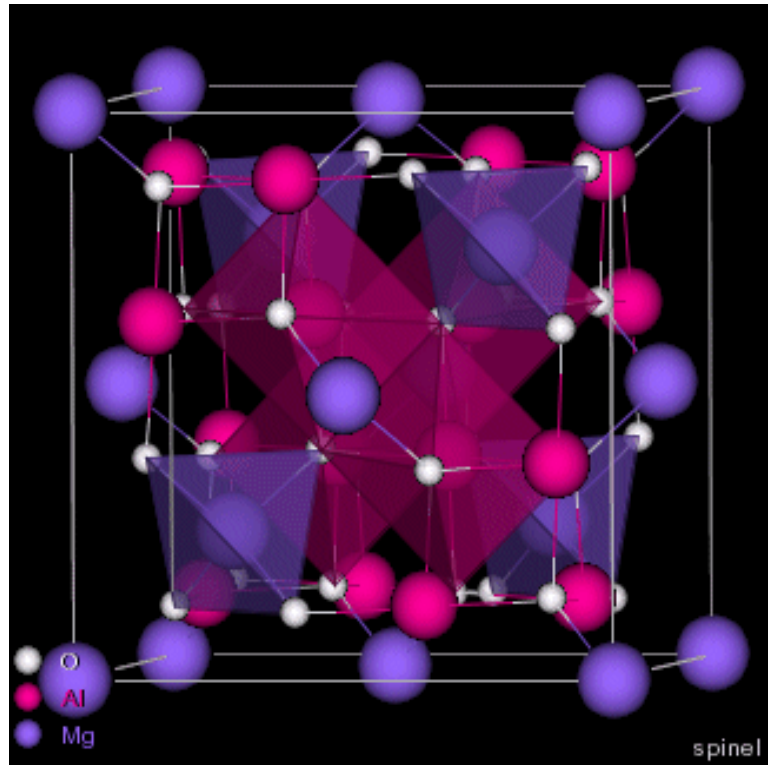


Fig.I.4 : Structure cristalline du spinelle $MgAl_2O_4$.

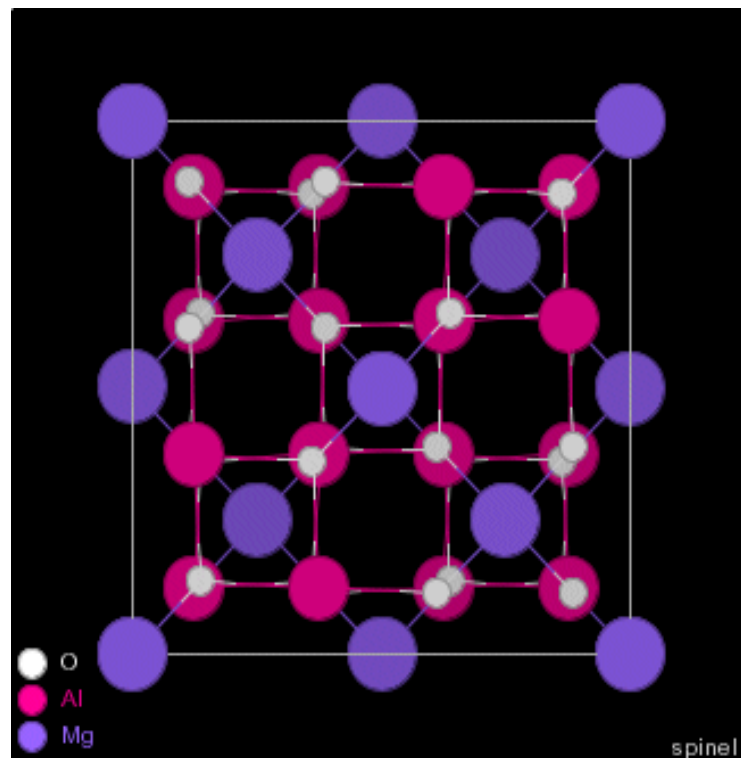


Fig.I.5 : Projection de la structure de $MgAl_2O_4$ suivant [111].

Sur la fig.I.6 est représentée la structure spinelle avec les octaèdres BO_6 et les tétraèdres AO_4 [10].

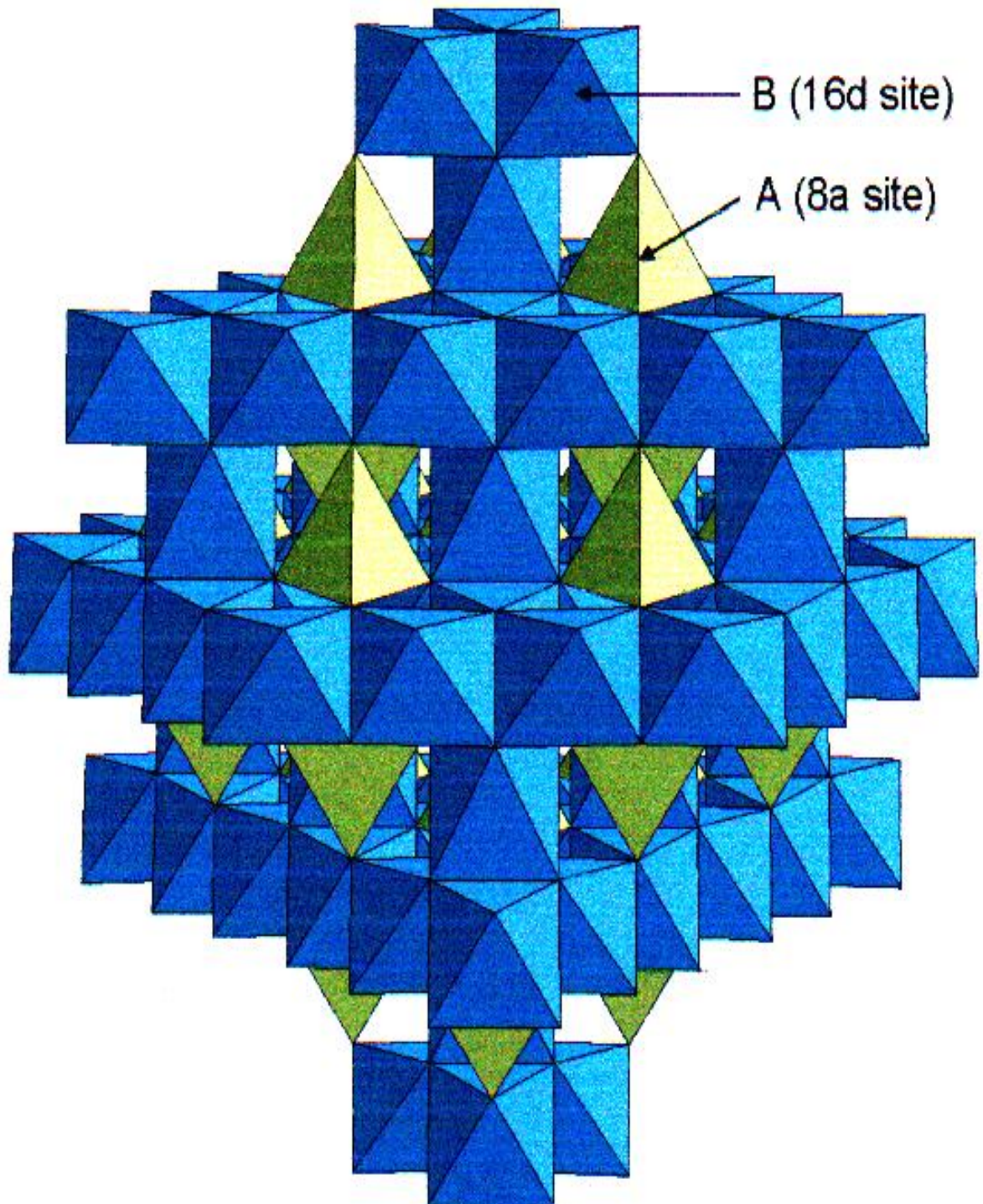


Fig.I.6 : Représentation de la structure spinelle directe AB_2O_4 ou les cations A et B occupent respectivement les sites tétraédriques 8a et octaédrique 16d, les atomes d'oxygène occupant les sommets des deux polyèdres (sites 32e) [10].

La fig.I.6 représente seulement les octaèdres la structure BO_6 de la structure vue sous deux angles différents afin de mieux visualiser l'enchaînement de ces derniers. Les tétraèdres AO_4 partagent chaque sommet avec trois octaèdres BO_6 , formant ainsi douze configurations A-O-B proches de 120° , comme l'illustre la fig.1.7. Les polyèdres de coordination des atomes d'oxygènes sont des pyramides à base triangulaire AB_3

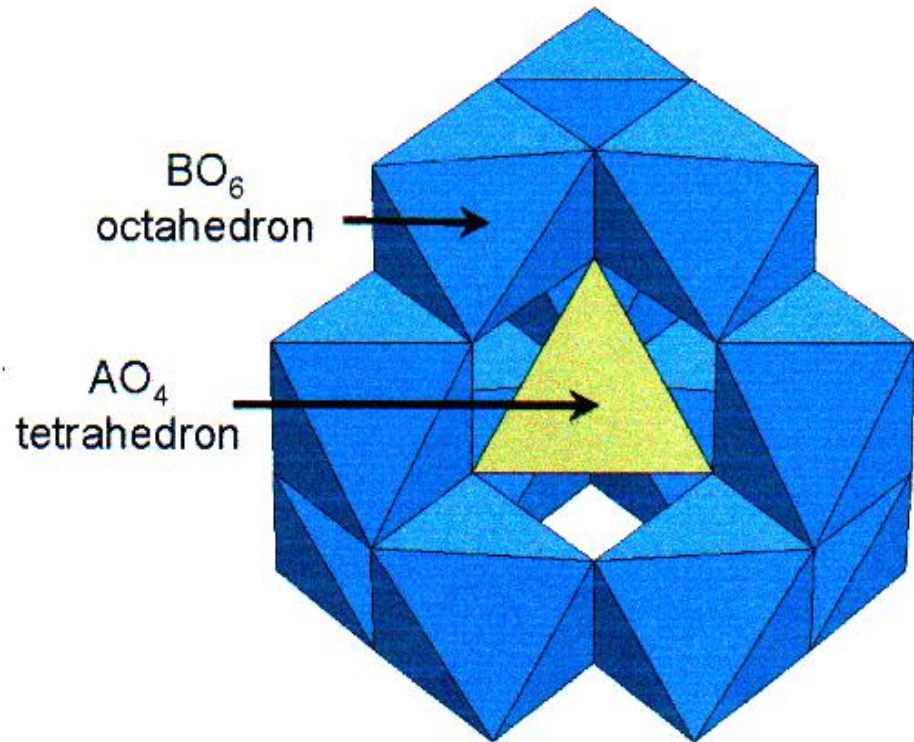


Fig.I.7 : Représentation de l'environnement du tétraèdre AO_4 dans la structure spinelle AB_2O_4 [10].

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 [11,12]. Les sites B ont une symétrie ponctuelle $\bar{3}m$, compatible avec une distorsion trigonale de symétrie $\bar{3}m$ [13,14,15].

Tableau I.1: *Coordonnées réduites des atomes dans la maille cubique de Fe_3O_4 , d'après [13,14]. Les positions de Wyckoff et les symétries ponctuelles de chaque site sont indiquées. La symétrie de l'origine est $\bar{4}3m$. Le paramètre de maille vaut $a = 8,3939(2) \text{ \AA}$ à 130 K [5].*

Atome	Symetrie ponctuelle	Position de Wyckoff	x	y	z
Fe _A	$\bar{4}3m$	8a	1/8	1/8	1/8
Fe _B	$\bar{3}m$	16d	1/2	1/2	1/2
O	3m	32e	0,25490	0,25490	0,25490

1.2. Spinelles normaux et inverses : Distribution des cations dans les spinelles

Dans les spinelles $MgAl_2O_4$, les cations Al et Mg occupent respectivement les sites tétraédriques et octaédriques. En général cette distribution de cation est indiquée par :



Où les crochets indiquent l'occupation des sites octaédriques, et les cations entre parenthèses sont situés dans les sites tétraédriques. C'est la distribution normale ou directe. Si D dénote un cation divalent, et T un cation trivalent, une autre distribution extrême de cation est :



Qui est un spinelle inverse ou renversé, les tétraèdres sont occupés par la moitié des ions trivalents, les octaèdres par l'autre moitié des mêmes ions trivalents et par les ions divalents. Dans beaucoup de cas, une distribution intermédiaire de cation a été observé ; exemple :

$(D_{1-\delta}T_\delta)[D_\delta T_{2-\delta}]O_4$ où δ est le degré d'inversion, avec une valeur égale à zéro pour une distribution normale, et égale à un pour une distribution inverse. Généralement le degré d'inversion dépend de la technique de préparation, il convient donc de noter que δ ne peut être considéré comme propriété intrinsèque du spinelle; pendant qu'il peut être sensiblement changé par un traitement thermique approprié. Un exemple de $NiMn_2O_4$ est donné; où δ a une valeur de 0.93 après un refroidissement lent; mais moins de 0.75 après un recuit rapide de 950°C en dessous de la température ambiante [16]. Les structures des spinelles présentent deux problèmes intéressants. D'abord, pourquoi des composés adoptent-ils la structure normale et d'autres la structure spinelle inverse ? [17] en second lieu, il y a des spinelles qui montrent des déformations de symétrie cubique. Ceci fait partie du problème plus général de

déformations des structures plus symétriques qui a été mentionné en liaison avec la théorie du champ de ligand. Nous traitons ces points à leurs tours un peu plus tard. Les propriétés physiques des spinelles dépendent non seulement des types de cation dans la maille, mais également de leurs distributions dans les sites disponibles dans le cristal. Il est ainsi d'importance majeure de comprendre quels facteurs influencent l'occupation de site.

Les différents facteurs qui contribuent à l'énergie totale de la maille dans les spinelles sont :

- 1- L'énergie élastique ;
- 2- L'énergie électrostatique (Madelung) ;
- 3- Domaine de stabilisation de l'énergie cristalline ;
- 4- Effets de polarisation.

Dans le cas général, les deux premières énergies sont suffisantes pour déterminer l'énergie ionique totale, des oxydes de métal de non transition. L'énergie élastique se rapporte au degré de distorsion dans la structure cristalline due à la différence des rayons ioniques supposant que les ions adoptent la forme sphérique. Des cations avec les rayons ioniques entre 0.225-0.4Å, devraient occuper les sites tétraédriques, alors que les cations ayant des rayons entre 0.4-0.73Å devraient entrer dans les sites octaédriques [19,20]. Puisque les cations trivalents sont plus petits que les divalents, une tendance vers l'arrangement inverse serait prévue.

I.3. Solutions solides des spinelles

En plus de la variété extrêmement grande des spinelles, il est possible de préparer beaucoup de séries de solutions solides. L'avantage principal de former les solutions solides est que leurs propriétés physiques changent d'une façon continue avec la composition.

Chapitre2

Diffraction du rx sur poudre

Chapitre II

Diffraction des RX sur poudre

II. Pourquoi la diffraction sur poudre ?

La poudre se définit de façon plus précise en cristallographie comme un échantillon polycristallin 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. La préparation de l'échantillon pour l'acquisition des données est une étape délicate pour l'obtention des meilleurs résultats possibles. Il faut prendre en compte de trois paramètres

La statistique de comptage : elle est liée à la quantité de matière diffractante, c'est-à-dire 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.

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 [21]. Pour un échantillon moyennement absorbant, on travaille en général avec des grains de taille inférieure ou égale à 10 μm .

L'orientation des grains : une distribution non aléatoire des orientations des grains donne lieu à des orientations préférentielles qui se manifestent par le renforcement de certaines familles de raies de diffraction.

II.1. Exploitation d'un diagramme de diffraction sur poudre.

La diffraction sur poudre donne accès à un certain nombre d'informations importantes [22] bien qu'elle ne représente qu'une projection à une dimension $I = f(2\theta)$ de l'espace réciproque tridimensionnel. On perd donc des renseignements par rapport à la diffraction sur monocristal.

II.1.1. Position des raies de diffraction

Un diagramme de diffraction est caractéristique d'un composé. La position angulaire θ_{hkl} des raies de diffraction obéit à la relation de Bragg : $2d_{hkl} \sin \theta_{hkl} = \lambda$ où λ est la longueur d'onde du rayonnement incident. De la connaissance des angles, on déduit ainsi les distances inter-réticulaires d_{hkl} on peut alors déterminer qualitativement les phases

en présence par comparaison des distances inter-réticulaires calculées avec celles stockées dans des bases de données (fichiers JCPDS par exemple) si le composé est déjà connu et répertorié.

II.1.2. Intensités intégrées

L'intensité diffractée contient des informations essentielles sur l'arrangement structural, c'est-à-dire sur la position des atomes dans la maille et les facteurs de déplacements atomiques (isotropes ou anisotropes).

II.2. Profil des raies de diffraction

Le profil expérimental $h(x)$ d'une raie de diffraction est le produit de convolution d'une fonction instrumentale $f(x)$ et du profil lié à la microstructure de l'échantillon

II.2.1. Contribution instrumentale

Les éléments suivants contribuent à limiter la résolution instrumentale [23,24] :

- _ La divergence du faisceau et la dispersion en longueur d'onde de la source
- _ La mosaïcité du monochromateur, la largeur des fentes, la mauvaise planéité de l'échantillon
- _ Le fond continu expérimental constitué par le bruit électronique du détecteur, la diffusion par l'air et l'environnement de l'échantillon.

L'élargissement angulaire des raies dû à l'instrument est souvent décrit par la fonction de résolution de C. Gaglioti et al (1958) [25].

$$H = U \tan^2 \theta + V \tan \theta + W$$

H représente la largeur à mi-hauteur de la réflexion de Bragg située à l'angle 2θ .

Les profils de raies sont en général décrits par un mélange de fonctions Lorentzienne et gaussienne dont les allures sont représentées sur la Fig.II.1

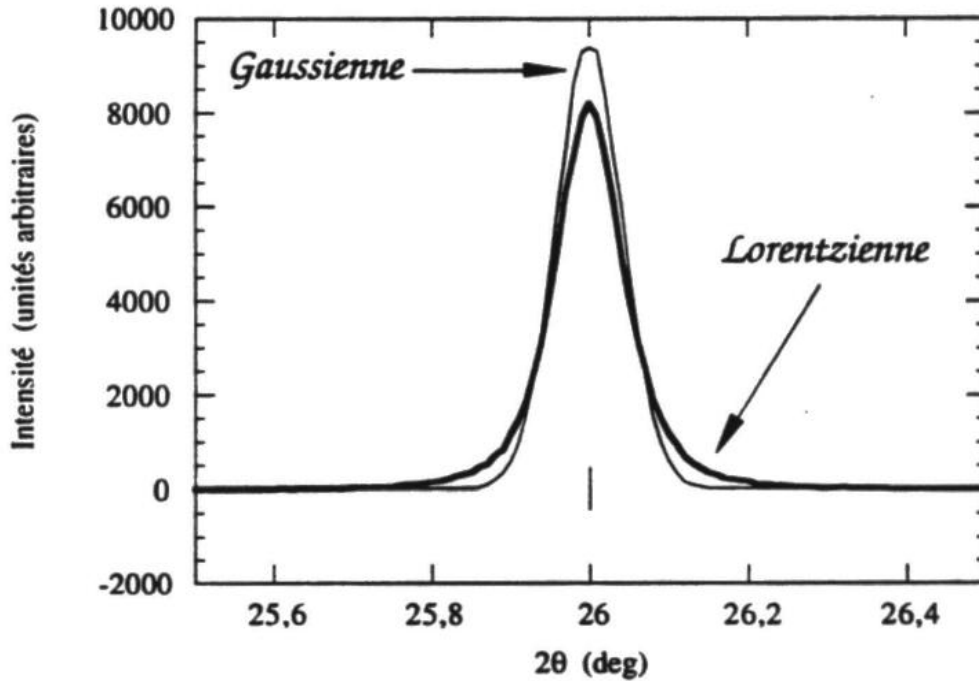


Fig. II.1 : Comparaison de profils gaussien et Lorentzien (d'après [6])

C'est le cas de la fonction de Voigt normalisée définie par le produit de convolution d'une lorentzienne et d'une gaussienne [25] et qui est bien adaptée à la description des profils expérimentaux [26,27] afin de la structure cristallographique des composés.

II.2.2. Contribution de l'échantillon

Sur les diffractomètres possédant une bonne résolution instrumentale, il est possible d'accéder, par analyse fine des profils de raies de diffraction, à des renseignements sur la microstructure de l'échantillon : la taille des cristallites et les microcontraintes.

La taille des cristallites : L'élargissement des raies de diffraction résulte de la taille finie des domaines diffractants de façon cohérente à l'intérieur des grains. Pour des petites cristallites, le réseau ne peut plus être supposé infini, et les taches de diffraction s'élargissent uniformément.

II.2.3. Séparation des deux types d'élargissements

La représentation de Williamson-Hall [28], permet de séparer les effets liés à la taille des cristallites et aux microcontraintes. Ce diagramme consiste à représenter $\beta \cos\theta$ en fonction de $\sin\theta$.

Ainsi le diagramme de Williamson-Hall permet de déterminer :

- _ La taille apparente des cristallites D à partir de la valeur de l'ordonnée à l'origine.
- _ La déformation ε du réseau cristallin à partir de la pente de cette droite.

II.2.4.-Correction des élargissements expérimentaux

La détermination de la taille des cristallites et des microcontraintes nécessite la déconvolution du profil expérimental. La résolution expérimentale est extraite d'un composé standard ayant une microstructure ne donnant lieu à aucun élargissement. Pour les profils gaussien et lorentzien, la déconvolution se résume simplement à une différence des largeurs intégrales expérimentale et instrumentale [29,30].

II.3. Méthode d'ajustement de profils

2.3.1. Ajustement du profil total par contrainte de la maille ('Pattern matching')

Dans cette procédure, le profil total est analysé sans référence à un modèle structural, mais les paramètres approximatifs de la maille, les paramètres de profil et le groupe d'espace doivent être introduits.

2.3.2. Affinement de structure par ajustement de profil total

En 1969, Rietveld a introduit une procédure d'affinement de structure à partir de données sur poudres lorsque la structure de l'échantillon est approximativement connue. Cette méthode est la plus couramment utilisée pour l'affinement des structures cristallographiques. De nos jours, il existe d'autres méthodes basées sur le calcul ab-initio. La procédure d'affinement minimise, par méthode des moindres carrées ou de **maximum de vraisemblance** : Cette méthode permet d'affiner, à partir de l'exploitation d'un diagramme de diffraction de rayons X ou de neutrons sur poudre, la structure cristallographique des composés, connaissant approximativement les paramètres de maille et le modèle structural du composé étudié. La principale limitation de cette technique est liée au recouvrement des raies de diffraction. Ce dernier peut empêcher une séparation convenable des contributions de réflexions voisines et donc fausser la détermination des intensités intégrées de chacune d'elles.

Dans le cadre de ce mémoire, nous avons utilisé le programme développé par J. Rodriguez-Carvajal [31] et appelé FULLPROF. Ce programme utilise tous les concepts décrits plus hauts.

2.4. Ajustement individuel des profils expérimentaux

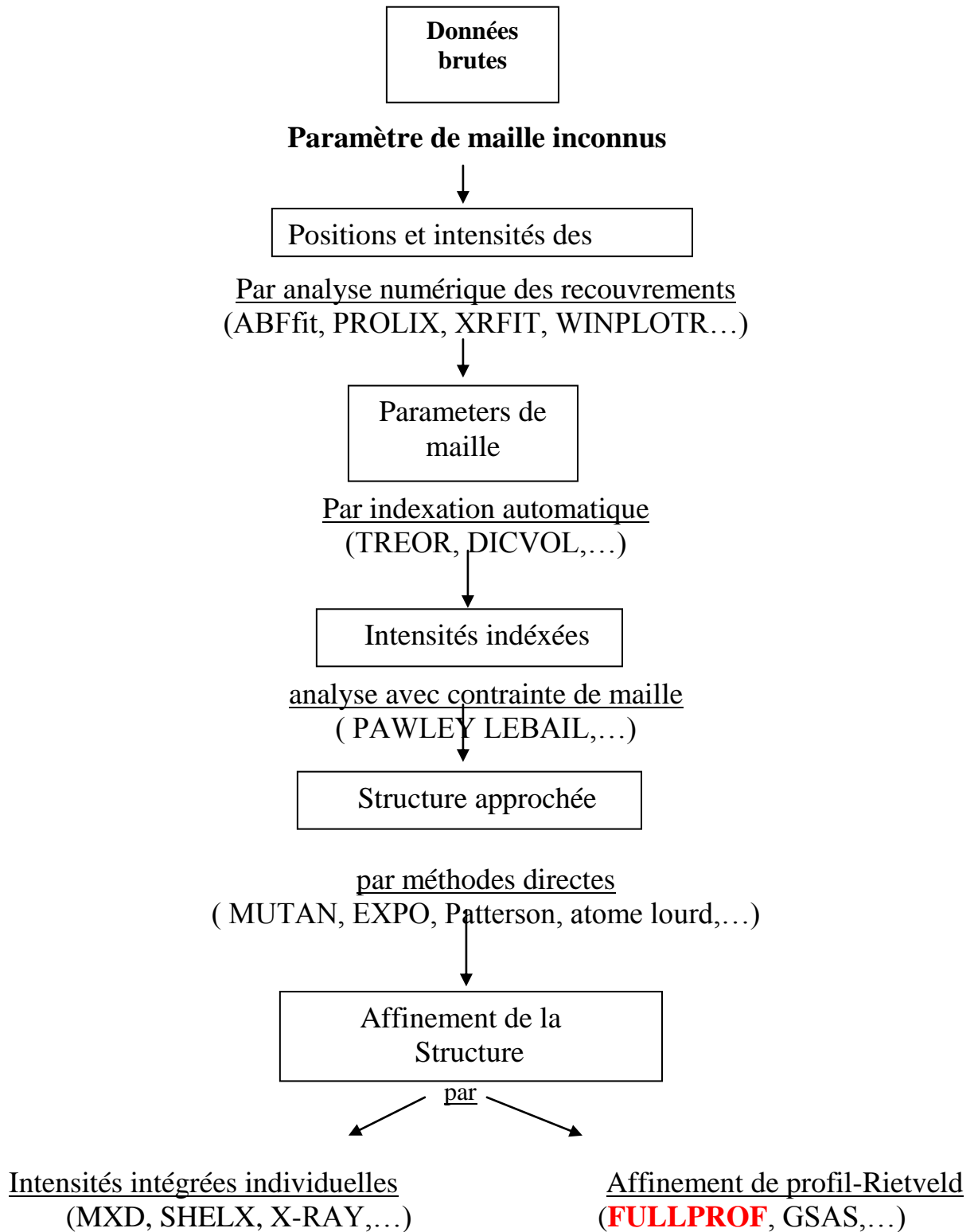
Cette méthode consiste à ajuster une fonction analytique sur un profil expérimental, sans aucune référence à la maille ou à la structure cristallographique du composé. La seule contrainte est liée au choix du profil analytique de la raie dont l'intensité, la position angulaire et la largeur à mi-hauteur sont des paramètres ajustables par une méthode de minimisation par moindres carrés ou par maximum de vraisemblance. Les ajustements individuels de profils présentés s'effectuent souvent à l'aide du programme Winplotr [32].

2.5. Détermination structurale

Une détermination structurale *ab initio*, pour laquelle il est nécessaire de connaître au préalable les paramètres de maille, le groupe spatial et un modèle au moins approximatif de la structure. Une méthodologie pour résoudre les structures totalement inconnues est proposée dans les notes qui suivent, et les différentes étapes d'une détermination structurale *ab initio* à partir des données de diffraction des rayons x et des neutrons sur poudre, y sont développées.

Détermination de structure ab initio

de :

Diagramme de diffraction de poudres

2.6. Analyse qualitative et identification de phases

La fiabilité de la recherche repose sur la précision et la validité des diagrammes servant de référence. Chaque standard doit être chimiquement analysé avec soin et son diffractogramme enregistré avec une précision suffisante et correctement indexé. Malheureusement le fichier PDF actuel contient certaines données qui ne sont pas aussi précises et n'est en aucune façon complet (certains composés bien connus ne figurent pas dans le fichier).

2.6.1. Détermination de paramètres de maille

Une substance identifiée uniquement par son diagramme brut est une substance mal caractérisée. Pour être complet, le diagramme doit être indexé et les paramètres de maille affinés avec précision.

2.6.2. Indexation

Pour réussir une indexation d'un diffractogramme d'un composé inconnu mais pur il existe maintenant différents programmes très efficaces. Puisque ces programmes sont basés sur des approches relativement différentes (relations dans l'espace réciproque, permutation systématique d'indices ou dichotomies successives) si aucun ne parvient à indexer un diagramme correctement, la qualité de ce diagramme peut généralement être mise en cause.

Puisque aucun critère n'assure la validité d'une indexation donnée, celle-ci doit être contrôlée avec beaucoup d'attention.

2.6.3. 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 inter réticulaires pour les symétries élevées, telles que cubiques, hexagonales trigonales ou tétragonales. 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 rais qui rend ambiguë l'indexation. Un affinement du diagramme dans son ensemble sans référence au modèle structural est alors préférable.

2.7. Analyse quantitative

Les intensités des pics d'un diagramme de diffraction X d'un mélange sont directement reliés aux intensités des différents constituants, à une correction près du à l'absorption. Par conséquent, la diffraction par les poudres semble un outil bien adapté pour l'analyse quantitative.

Chapitre 3
Propriétés structurales de
 $C_{uy}CrZrSe_4$

Chapitre III Propriétés structurales de $\text{Cu}_y\text{Cr}_y\text{Zr}_{2-y}\text{Se}_4$

Comme nous l'avons vu dans le chapitre des généralités de ce manuscrit la structure cristallographique des spinelles de formule générale AB_2O_4 possédants des cations occupant les sites tétraédriques A et octaédriques B. Il existe environ 300 composés à structure spinelles sont connus avec $X = \text{Se}, \text{S}$ [1,2,3]. Le composé CuCr_2Se_4 est semiconducteur possédant une structure magnétique spirale, et métallique, avec une transition de la phase ferromagnétique à la phase paramagnétique à $T_c = 420\text{K}$.

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. Préparation des produits de départ

L'examen de la formulation $\text{Cu}_y\text{Cr}_y\text{Zr}_{2-y}\text{Se}_4$ montre que ces composés appartiennent à des pseudo-binaires $\text{CuCrSe}_2\text{-M}^{\text{IV}}\text{Se}_2$ ($\text{M}^{\text{IV}} = \text{Zr}$). Ceci nous a conduit à préparer nos dérivés par interaction des deux composés CuCrSe_2 et ZrSe_2 selon la réaction suivante :



D'autres méthodes de synthèses sont également possibles [33]. Nos échantillons ont été élaborés grâce aux soins et à la collaboration de A. Leblanc du laboratoire de chimie des solides de l'université de Nantes. Le protocole de l'élaboration adopté est donné dans le paragraphe suivant.

III.1. Préparation de ZrSe_2

Du zirconium est chauffé à 724°C en tubes scellés de quartz en présence de sélénium en très léger excès par rapport à la formulation ZrSe_2 . Après refroidissement, on obtient essentiellement du diséléniure, l'excès conduit à un peu de ZrSe_3 qui est détruit ensuite par pyrolyse sous vide à 720°C suivant la réaction : $\text{ZrSe}_3 \rightarrow \text{ZrSe}_2 + \text{Se}$ ↗

III.2. Préparation de CuCrSe_2

Ce composé a été obtenu en tubes de quartz à partir d'un mélange réactionnel stœchiométrique. Ces tubes ont été portés à 478°C pour deux jours puis à 528°C pour quatre jours. Une montée lente en température évite une pression excessive de sélénium

III.3. 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 quartz, issus du mélange $y(\text{CuCrSe}_2) + (2-y)\text{ZrSe}_2$. Les deux termes du pseudo-binaire sont au préalable broyés ensemble très finement de façon à assurer une bonne homogénéité des produits de réaction. Le traitement thermique c'est fait comme suit : un maintien à 450°C pendant quelques jours, puis 650°C et 750°C , et après plus d'une semaine, une montée de température à 950°C pendant 5 jours (voir fig.III.1).

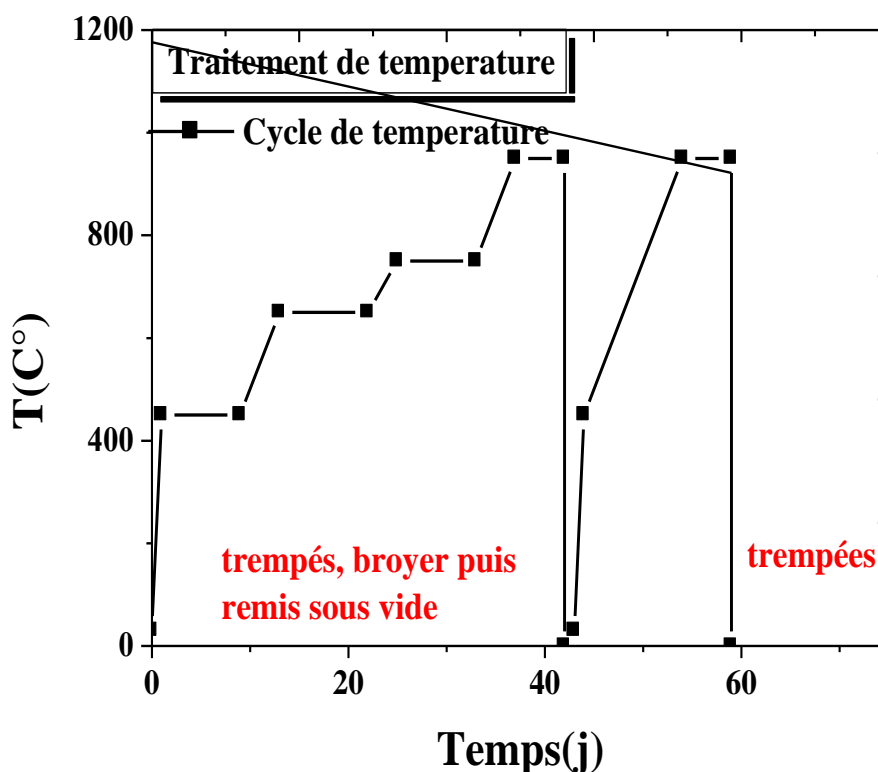


Fig.III.1 : *Traitement thermique du système $\text{Cu}_y\text{Cr}_y\text{Zr}_{2-y}\text{Se}_4$*

III.4. Analyse structurale par diffraction des rayons X

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 exposées.

III.5. Conditions expérimentales

Les échantillons pulvérulents obtenus sont soumis à l'analyse par rayons X sur diffractomètre STAD-IP, l'enregistrement a été effectué sur le domaine angulaire 10° - 120° avec un pas de 0.02° (2θ) pour la radiation de cuivre ($\text{CuK}\alpha_1$ - $\text{CuK}\alpha_2$) avec un monochromateur arrière en germanium, à température ambiante. Notons, par ailleurs que l'appareil est censé être bien réglé, en particulier son «zéro». Des enregistrements lents ont été faits en mode pas à pas de $0,02^\circ$ avec un temps d'acquisition de 40s/pas. L'analyse du profil global des diagrammes ainsi obtenus nous a permis d'effectuer des affinements de structures cristallographiques par la méthode de Rietveld. Dans notre cas, nos affinements ont été réalisés à l'aide du programme Fullprof mis au point par J. Rodríguez-Carvajal [31]. L'interface graphique utilisée est le programme Winplotr [32].

III.6. Principe d'un affinement structural par la méthode de Rietveld

Tout d'abord avant d'entamer l'affinement par la méthode de Rietveld des diagrammes de très bonne qualité sont nécessaire afin que cette méthode donne des résultats fiables. Cette méthode consiste, en tenant compte à la fois des intensités diffractées du profil de diagramme de diffraction de poudre, à ajuster le profil calculés à celui observé, à partir d'une hypothèse structurale correcte. Cette méthode repose sur la minimisation par la méthode des moindres carrés de la différence entre les intensités observées et calculées, affectées de leur poids statique. Divers paramètres sont alors affinés :

- Le fond continu : il est estimé par interpolation linéaire entre les points pour lesquels aucune contribution de pics n'existe.
- Les paramètres de profil des raies de diffraction : η_0 , X, U, V, W définis ci-dessous.

Dans les cas de cette étude, le profil des raies est décrit par une fonction de type Pseudo-Voigt (PV) qui est une combinaison linéaire de fonctions Lorentzienne (L) et gaussienne (G) : $\text{PV} = \eta L + (1 - \eta) G$. Le paramètre de mélange η , qui définit la forme des

pics entre les limites gaussienne ($\eta = 0$) et Lorentzienne ($\eta = 1$), varie avec l'angle de diffraction 2θ comme suit $\eta = \eta + X(2\theta)$ où X prend en compte l'évolution du facteur de forme en fonction de l'angle 2θ . La dépendance angulaire de la largeur H des raies est, quant à elle, habituellement décrite par une relation de type Caglioti :

$$H^2 = U \tan^2\theta + V \tan\theta + W \text{ où } U, V \text{ et } W \text{ sont les coefficients de Caglioti.}$$

- Les paramètres structuraux : paramètre de maille, positions atomiques, taux d'occupation de chaque site par les atomes et les facteurs de déplacements atomique isotrope.

Afin de quantifier l'accord entre les diagrammes de diffraction RX expérimental et calculé pour une hypothèse structurale donnée, on utilise des facteurs de reliabilité (ou de qualité) définis comme suit :

- Le facteur R de profil pondéré :

$$R_{WP} = \sqrt{\frac{\sum_i w_i |y_{iobs} - y_{ical}|^2}{\sum_i w_i y_{iobs}^2}}$$

Avec y_{iobs} : l'intensité observée pour un angle de diffraction $2\theta_i$;

y_{ical} : l'intensité calculée pour l'angle $2\theta_i$;

w_i : poids statique de chaque intensité.

Le facteur R de Bragg basé sur les intensités intégrées :

$$R_{Bragg} = \frac{\sum_i |I_{iobs} - I_{ical}|^2}{\sum_i I_{iobs}},$$

Avec I_i : intensité intégrée de la réflexion i .

La méthode de Rietveld se décompose en deux étapes : la première consiste à simuler le diagramme expérimental en fonction seulement les paramètres de maille est de profil de raies. Cette méthode, dite de Le Bail ou « full-pattern matching », ne prend pas en compte

l'affinement des positions atomiques des taux d'occupation de chaque site ainsi que des facteurs de déplacement atomique isotrope. Par conséquent, l'intensité intégrée, déterminée par le facteur de structure (et donc principalement par les positions atomiques) n'est ici pas un facteur prépondérant de l'affinement et le seul facteur de réalisabilité significatif est R_{WP} puisqu'il rend compte de la position des raies des diagrammes expérimental et calculé gouvernée par les paramètres de maille.

La deuxième étape consiste à prendre en compte une hypothèse structurale puis à affiner les positions atomiques, les taux d'occupation et les facteurs de déplacement atomique isotrope pour quantifier l'accord entre les intensités observées et calculées. Les deux facteurs de qualité sont alors à prendre en considération, au même titre que la courbe différence entre profil expérimental et calculé qui consiste également un moyen efficace et rapide pour juger la qualité de l'affinement.

III.6.1. Le spinelle CuCrZrSe_4

Le diagramme de la diffraction des RX obtenu pour la phase CuCrZrSe_4 est représenté sur les figures ci-contre (figs.III.2 et III.3). Le diagramme de poudre s'indexe selon une maille cubique en utilisant le programme DICVOL06 [34], révélant une structure isotype attendue avec le MnSc_2S_4 (tableau III.1). Le paramètre cristallographique est $a = 10.647267 \text{ \AA}$, ce résultat est en accord avec celui déjà obtenue dans littérature par Von G. Strick et al sur monocristal [35]. Les extinctions systématiques observées ($h + k = 2n$) permettent de retenir le groupe d'espace $Fd\bar{3}m$ au quel est rattaché le spinelle. Notons bien que les solutions de l'indexation ont été considérées comme satisfaisantes lorsque les valeurs des facteurs de qualité étaient supérieures à vingt. Cependant un examen plus approfondi des raies de diffraction pour des angles 29° et 50° révèle la présence systématique d'épaulement aux pieds des raies signalés par* sur la fig.III.3 Ces derniers s'indexent parfaitement selon les raies de la phase impureté CuCrSe_2 avec une faible concentration de 3% à 5%.

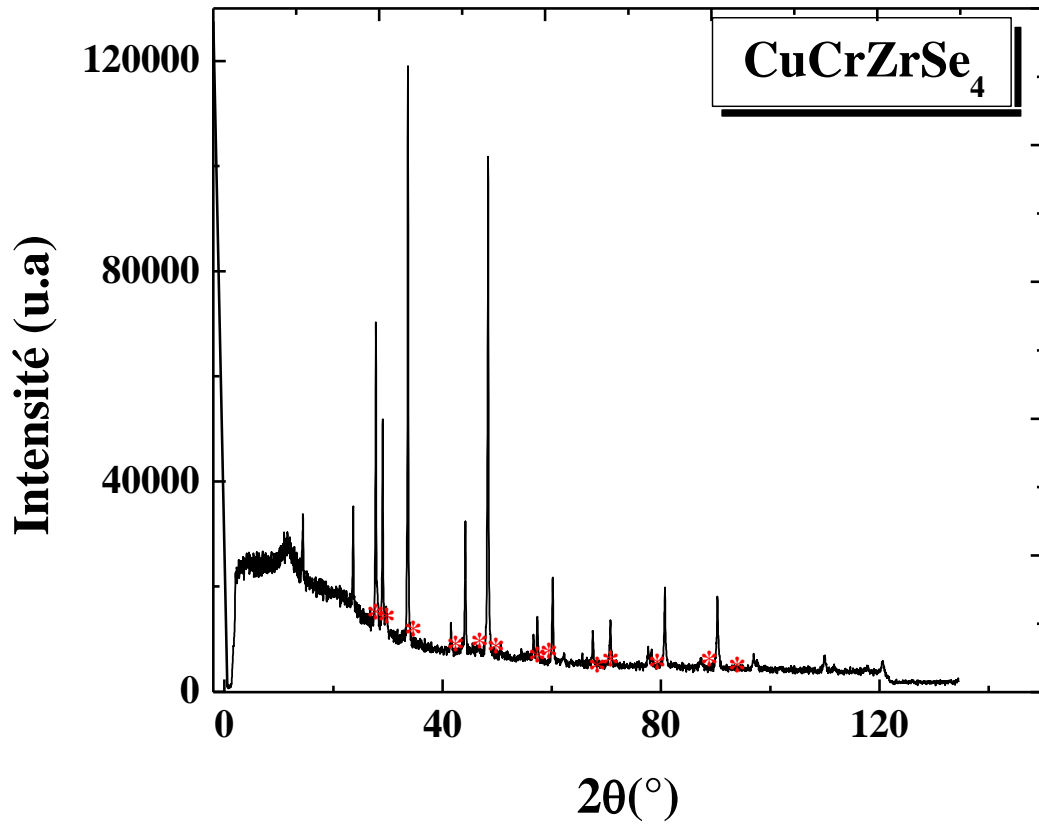


Fig. III.2 : Diagramme de diffraction X de CuCrZrSe_4 .

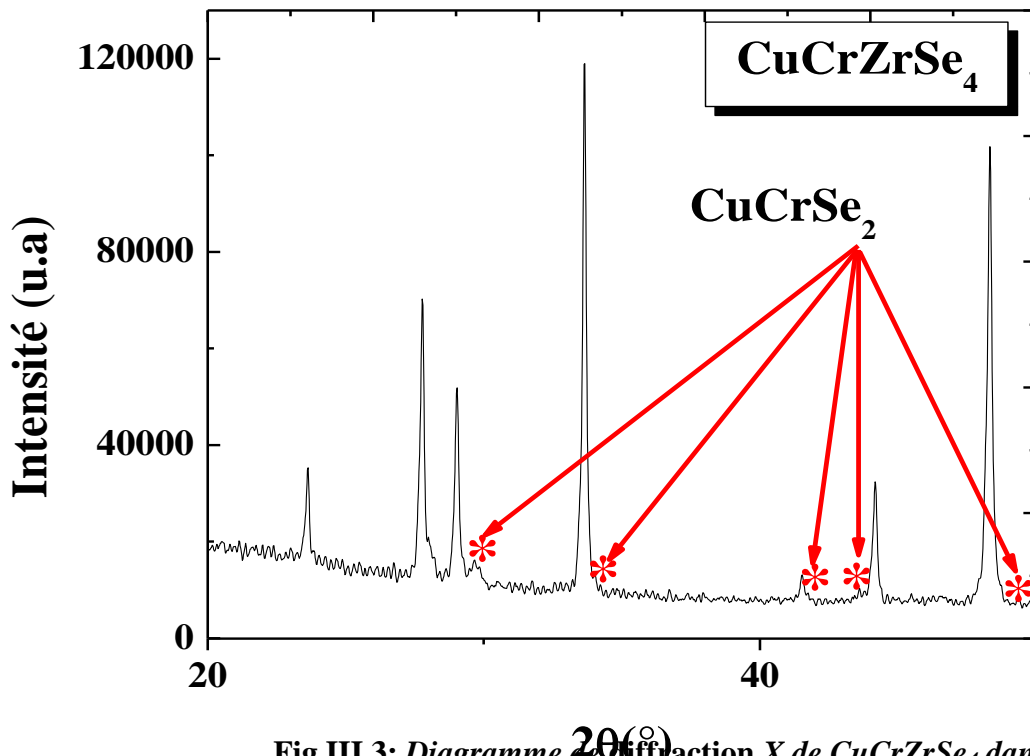


Fig. III 3: Diagramme de diffraction X de CuCrZrSe_4 dans le domaine angulaire 20° - 5°

Tableau III.1 : Fiche résumant les positions atomiques du modèle structurale MnSc_2S_4 utilisé dans l'affinement de Rietveld.

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 soufres, 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)

Tableau III.2 : Résultat de l'indexation de 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

◆ Affinement de la structure

Nous avons affiné ces données de diffraction des rayons X à l'aide du programme Fullprof . L'affinement du profil global a été réalisé. Les paramètres sont affinés dans l'ordre, conformément aux règles citées ci-dessus :

- Le décalage $2\theta_{\text{zéro}}$ de l'appareil ;
- Le facteur d'échelle ;
- Le déplacement de l'échantillon ;
- Le facteur de mixage du profil, la fonction de profil utilisée étant une Pseudo-Voigt ;
- La variation de la largeur en fonction de l'angle, c'est-à-dire les paramètres U, V et W ;
- Les paramètres de maille, c'est-à-dire celui trouvé par l'indexation

Nous avons considéré le modèle structural de la phase spinelle directe, soit $[\text{Mn}]_{8a}[\text{Sc}_2]_{16d}[\text{S}]_{32e}$ avec les ions manganèse, scandium et soufre respectivement dans les sites 8a (1/8, 1/8, 1/8), 16d (1/2, 1/2, 1/2) et 32e.

Les résultats de l'affinement des données de diffraction des rayons X par la méthode de Rietveld sont reportés dans le tableau III.3.

Tableau III. 3: Paramètres structuraux et facteurs de réalisabilité déduits de l'affinement par la méthode de Rietveld des diagrammes de diffraction des rayons X de CuCrZrSe_4 .

CuCrZrSe_4

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

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

Volume calculated: 1207.03 \AA^3

Density calculated: **0.8396**

Atome	Site	Positions Wykoff			Taux d'occupation	Biso(\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 (2θ)	0.02°
Number of fitted parameters	13
Wavelength (\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

$U = 0.099644$

$V = -0.010879$

$W = 0.025225$

Conventional Rietveld R-factors for points with Bragg contribution

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

L'affinement de diffraction des rayons X, réalisé avec le modèle d'une structure spinelle directe $[\text{Mn}]_{8a}[\text{Sc}_2]_{16d}[\text{S}]_{32e}$, conduit à un acceptable accord entre les différences $Y_{\text{obs}} - Y_{\text{cal}}$ ainsi que des facteurs de réalisabilité convenables ($R_{\text{wp}} = 25.8\%$, $R_{\text{B}} = 7.793\%$). Le paramètre de maille obtenu ($a = 10.641(8) \text{ \AA}$) est également en accord avec ceux mentionnés dans la littérature : $a = 10.67 \text{ \AA}$ [36]. La structure a ainsi été décrite dans le groupe d'espace $\text{Fd } \bar{3}m$ 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_{iso} correspondant à un même site ont été fixés identiques. La fig.III.4 représente les diagrammes de diffraction des RX expérimental et calculé du composé stœchiométrique CuCrZrSe_4 issus par la méthode de Rietveld.

L'analyse structurale de CuCrZrSe_4 confirme donc, que la phase 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 donnée dans le paragraphe suivant.

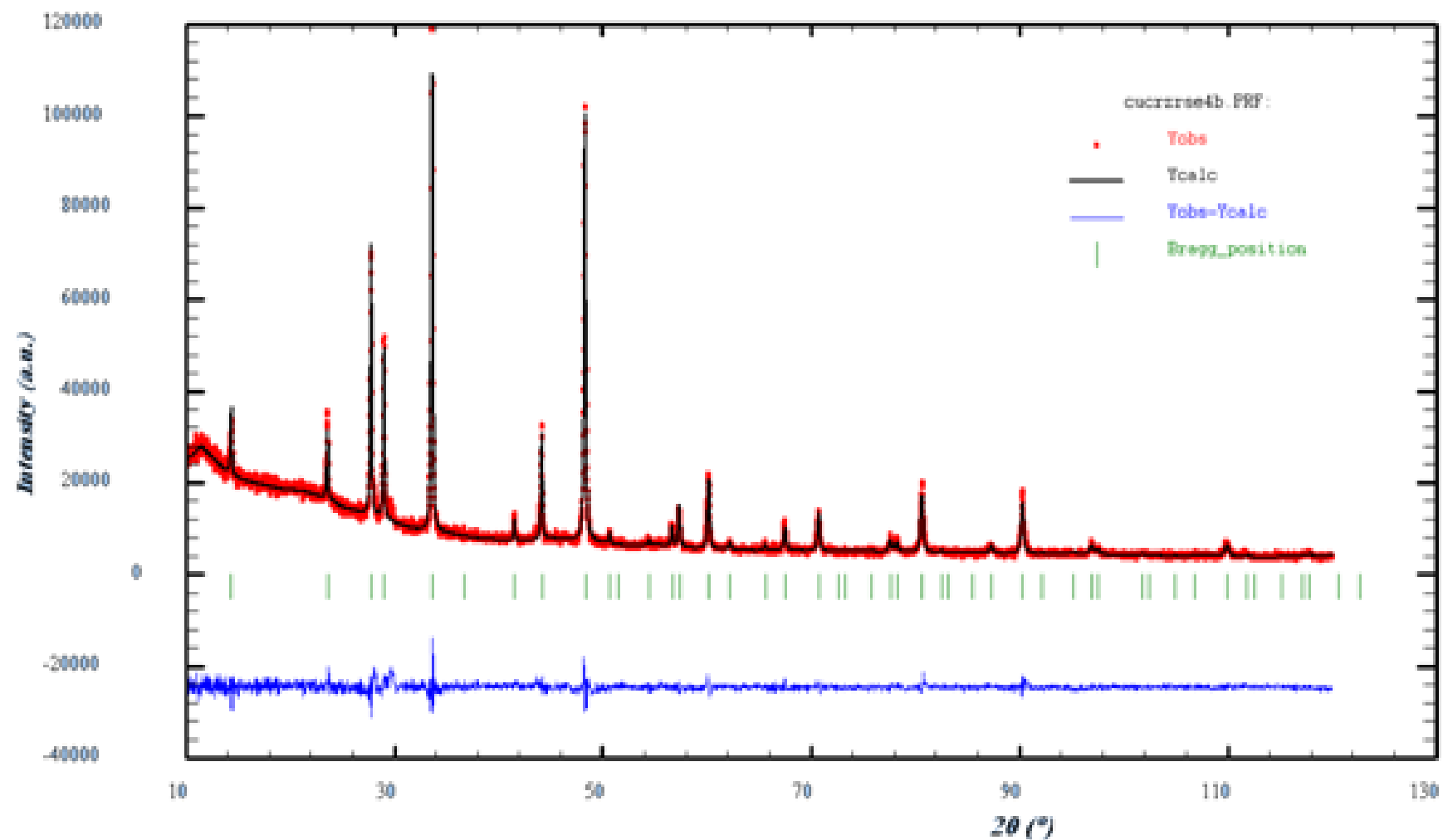


Fig.III.4 : Diagrammes des rayons X expérimental et calculé de la phase CuCrZrSe_4 . La fonction différence entre les deux diagrammes $Y_{obs}-Y_{calc}$, ainsi que les positions de Bragg sont données.

◆ Description de la structure

La structure de la phase CuCrZrSe_4 est décrite comme un empilement cubique faces centrées d'ions de sélénium Se^{2-} dans lequel la moitié des sites octaédriques et le huitième des sites tétraédriques sont occupés. Sur la fig.III.5 est représentée la structure spinelle avec les octaèdres CrSe_6 et les tétraèdres CuSe_4 .

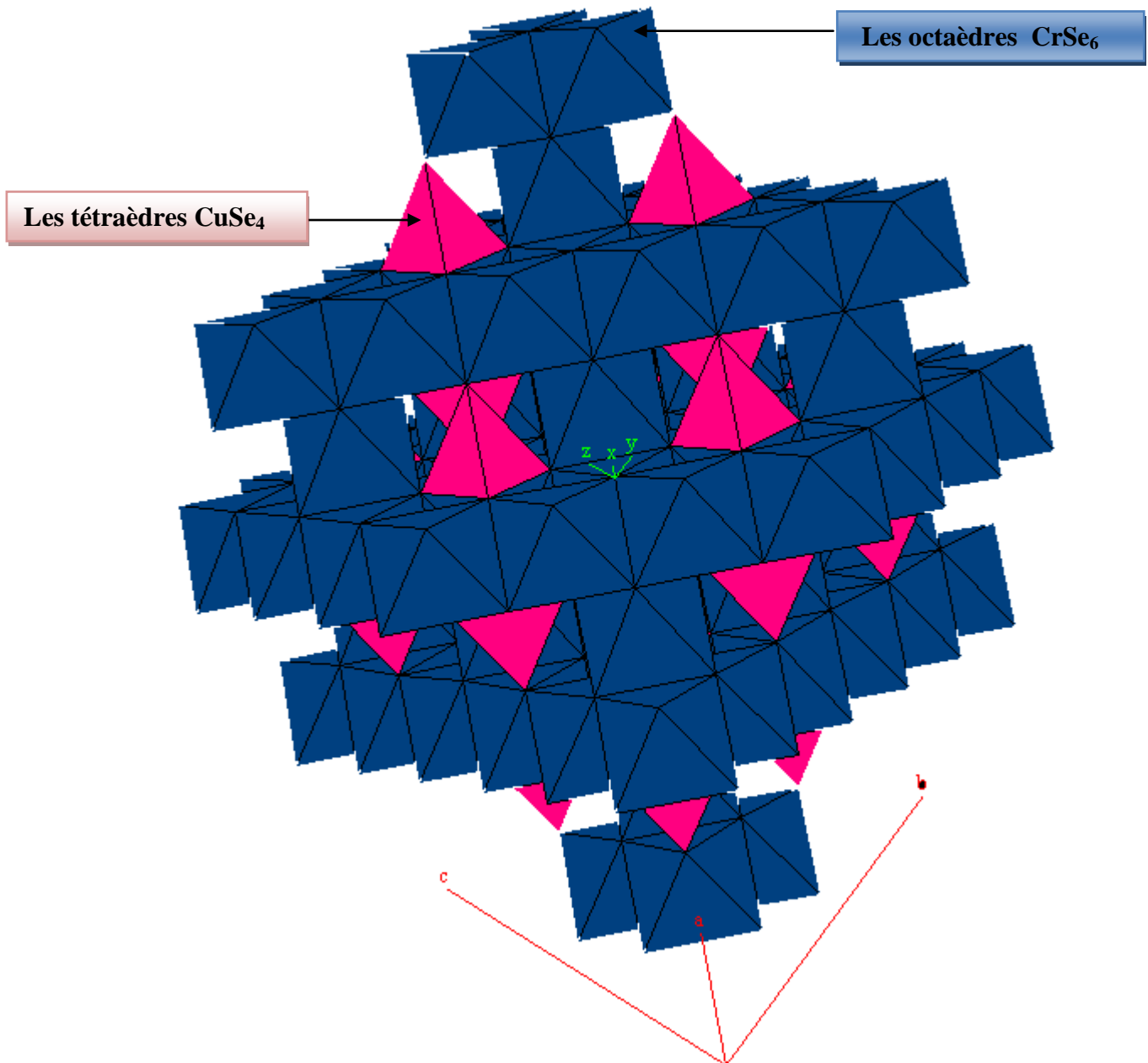


Fig.III.5 : *Spinnelle direct CuCrZrSe_4 où les cations Cu occupent les tétraédriques 8a et les cations Cr et Zr partagent les sites octaédriques 16d, les atomes de sélénium occupant les sommets des deux polyèdres (site32)*

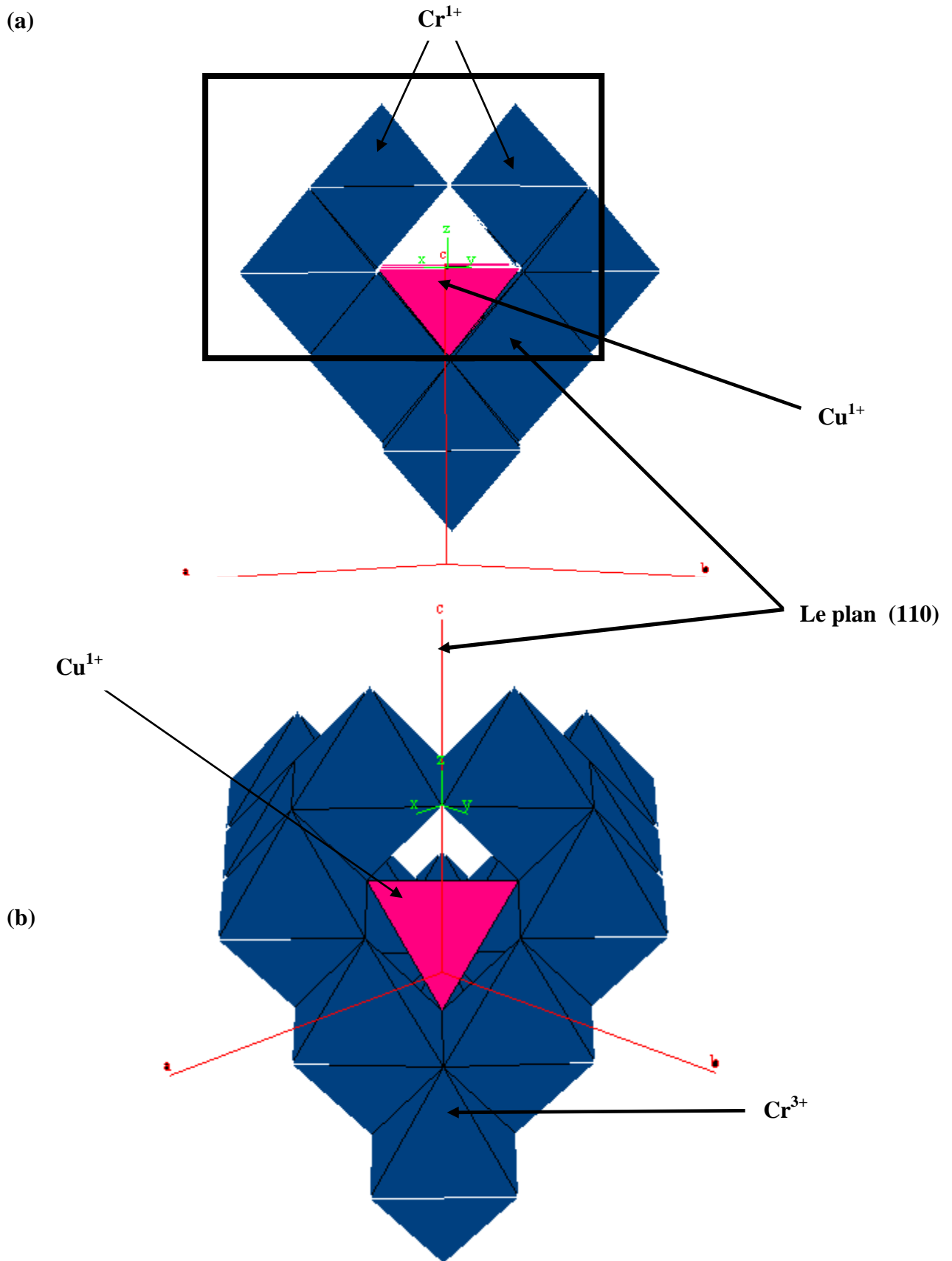


Fig.III.6: Représentation de l'environnement d'un tétraèdre CuSe_4 dans la phase spinelle CuCrZrSe_4 montrant le plan (110) perpendiculaire (a) et (b) parallèle au plan de la feuille. Seuls les ions cuivre mentionnés sur la figure appartiennent au plan (110).

Les polyèdres de coordination des atomes de sélénium sont des pyramides à base triangulaire CuCr_3 ou CuZr_3 . Compte tenu de l'environnement du cuivre en site tétraédrique dans la structure spinelle comme le montre la fig.III.6 (b), une représentation de la section dans le plan (110) de l'environnement du cuivre dans la structure spinelle CuCrZrSe_4 , vérifiant bien la structure spinelle reporté dans la littérature (voir chapitre I).

Le tableau III.4 résume les dimensions calculées respectivement pour les sites tétraédriques et octaédriques de notre composé spinelle CuCrZrS_4

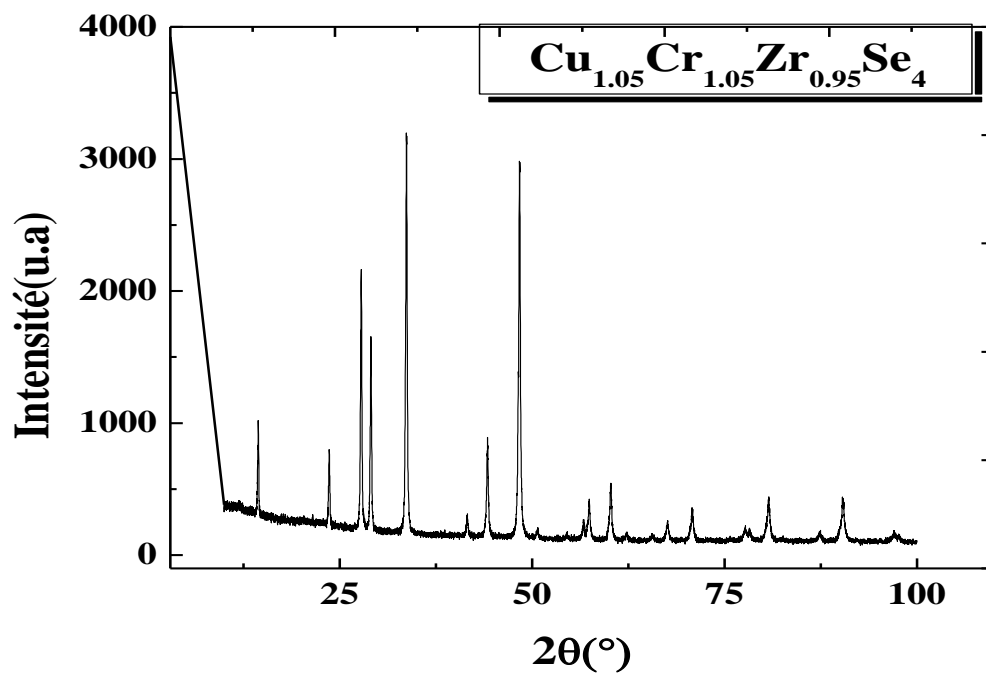
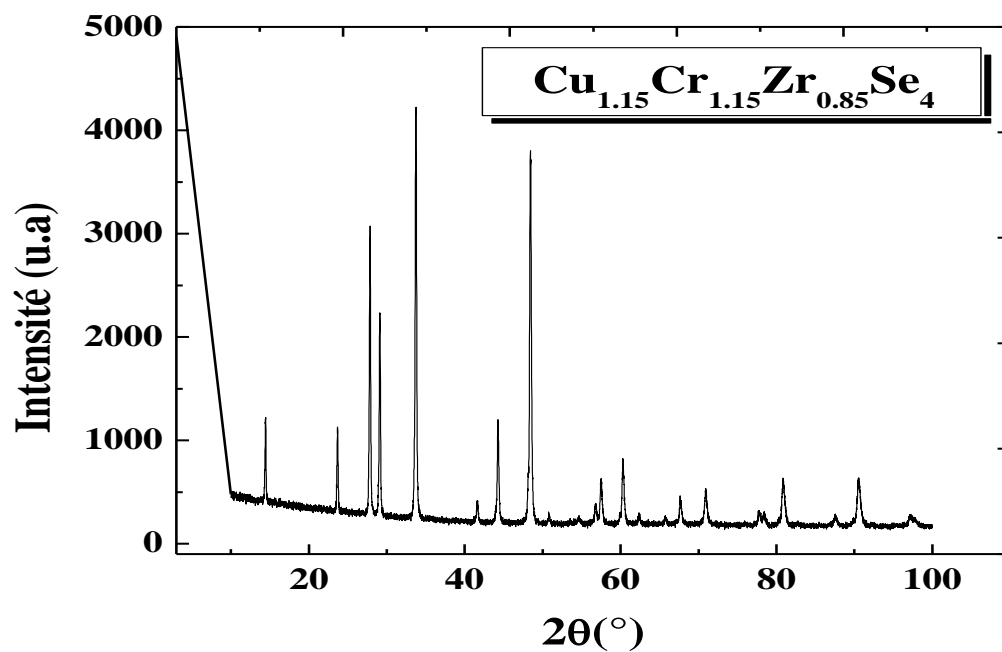
On constate que pour le composé CuCrZrSe_4 , les distances Cu-Se et (Cr,Zr-Se) sont compatible avec les sites tétraédriques et octaédriques respectivement. Le chrome partage donc les sites octaédriques avec le métal tétravalent.

Tableau III.4 : distances interatomiques dans les sites tétraédriques et octaédriques de la phase CuCrZrSe_4

Distances interatomiques (Å)		
CuCrZrSe₄	(Cu-Se)_{Td}	(Cr, Zr-Se)_{Oh}
	2.37	2.63

III.6.2. Les spinelles $\text{Cu}_y\text{Cr}_y\text{Zr}_{2-y}\text{Se}_4$

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 2θ dont la gamme de variation s'étend le plus souvent entre 10° et 120° .

■ $y = 1.05$ Fig.III.7 : Diagramme de diffraction X de $\text{Cu}_{1.05}\text{Cr}_{1.05}\text{Zr}_{0.95}\text{Se}_4$ ■ $y = 1.15$ Fig.III.8 : Diagramme de diffraction X de $\text{Cu}_{1.15}\text{Cr}_{1.15}\text{Zr}_{0.85}\text{Se}_4$

Nous avons déjà mentionné que pour la phase stœchiométrique a été identifié comme étant une phase impureté CuCrSe_2 . Les diagrammes de diffractions des rayons X de $\text{Cu}_y\text{Cr}_y\text{Zr}_{2-y}\text{Se}_4$ $y = 1.05$ et 1.15 peuvent être tous indexés en considérant une seule phase de symétrie cubique décrite dans le groupe d'espace $\text{Fd}\bar{3}m$ (voir les tableaux III.6 et III.7). Les paramètres de maille du système $\text{Cu}_y\text{Cr}_y\text{Zr}_{2-y}\text{Se}_4$ pour $y = 1.05$ et 1.15 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)
	1.05	10.6448 (1)
	1.15	10.6242 (3)

Tableau III.6 : Résultat de l'indexation de $\text{Cu}_{1.05}\text{Cr}_{1.05}\text{Zr}_{0.95}\text{Se}_4$

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= 10.64309 VOLUME= 1205.60**

STANDARD DEVIATIONS : 0.00025

REFINED ZERO-POINT SHIFT :-0.0150 deg. 2-theta

H	K	L	DOBS	DCAL	DOBS-DCAL	2TH.OBS	2TH.CAL	DIF.2TH.
1	1	1	6.14348	6.13845	0.00503	14.406	14.418	-0.012
2	2	0	3.75882	3.76055	-0.00173	23.651	23.640	0.011
3	1	1	3.20710	3.20732	-0.00021	27.795	27.793	0.002
2	2	2	3.07062	3.07085	-0.00023	29.057	29.055	0.002
4	0	0	2.66003	2.65962	0.00041	33.666	33.671	-0.005
4	2	2	2.17200	2.17176	0.00024	41.544	41.549	-0.005
3	3	3	2.04758	2.04760	-0.00002	44.197	44.196	0.001
5	1	1		2.04760	-0.00002		44.196	0.001
4	4	0	1.88085	1.88090	-0.00005	48.353	48.352	0.001
5	3	1	1.79859	1.79851	0.00007	50.717	50.719	-0.002
6	2	0	1.68251	1.68239	0.00012	54.494	54.498	-0.004
5	3	3	1.62249	1.62266	-0.00017	56.688	56.681	0.007
6	2	2	1.60402	1.60412	-0.00010	57.401	57.397	0.004
4	4	4	1.53582	1.53585	-0.00003	60.206	60.205	0.001
5	5	1	1.48997	1.49001	-0.00003	62.261	62.259	0.002
7	1	1		1.49001	-0.00003		62.259	0.002
6	4	2	1.42169	1.42195	-0.00026	65.615	65.602	0.013
5	5	3	1.38547	1.38534	0.00013	67.557	67.564	-0.007
7	3	1		1.38534	0.00013		67.564	-0.007
8	0	0	1.33031	1.33014	0.00017	70.766	70.776	-0.010
5	5	5	1.22878	1.22876	0.00002	77.641	77.643	-0.002
7	5	1		1.22876	0.00002		77.643	-0.002
6	6	2	1.22058	1.22065	-0.00007	78.262	78.256	0.006
8	4	0	1.18981	1.18975	0.00006	80.694	80.699	-0.005
9	3	1	1.11555	1.11555	0.00001	87.341	87.342	-0.001
8	4	4	1.08615	1.08611	0.00004	90.340	90.344	-0.004
7	7	3	1.02891	1.02879	0.00013	96.948	96.964	-0.016
9	5	1		1.02879	0.00013		96.964	-0.016
6	6	6	1.02408	1.02401	0.00006	97.561	97.569	-0.008
10	2	2		1.02401	0.00006		97.569	-0.008

* NUMBER OF LINES

.- LINES INPUT = 24

.- LINES INDEXED = 24

.- LINES CALCULATED = 158

* MEAN ABSOLUTE DISCREPANCIES

<Q> =0.6224E-04

<DELTA(2-THETA)> =0.5408E-02

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

* FIGURES OF MERIT

1.- **M(24) = 48.5**

2.- **F(24) = 28.1(0.0054, 158)**

Tableau III.7 : Résultat de l'indexation de $\text{Cu}_{1.15}\text{Cr}_{1.15}\text{Zr}_{0.85}\text{Se}_4$

```

*****
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= 10.62195      VOLUME= 1198.43
STANDARD DEVIATIONS :      0.00025
REFINED ZERO-POINT SHIFT :-0.0108 deg. 2-theta

H   K   L   DOBS      DCAL      DOBS-DCAL  2TH.OBS   2TH.CAL  DIF.2TH.
1   1   1   6.13216   6.12801   0.00414   14.433   14.443   -0.010
2   2   0   3.75323   3.75374  -0.00051   23.687   23.683    0.003
3   1   1   3.20149   3.20142   0.00007   27.845   27.845   -0.001
2   2   2   3.06518   3.06518   0.00000   29.110   29.110    0.000
4   0   0   2.65530   2.65466   0.00064   33.728   33.736  -0.008
4   2   2   2.16733   2.16766  -0.00033   41.638   41.631    0.007
3   3   3   2.04351   2.04372  -0.00021   44.290   44.285    0.005
5   1   1           2.04372  -0.00021           44.285    0.005
4   4   0   1.87725   1.87732  -0.00007   48.452   48.450    0.002
5   3   1   1.79513   1.79508   0.00005   50.822   50.823  -0.001
6   2   0   1.67922   1.67917   0.00005   54.610   54.611  -0.002
5   3   3   1.61930   1.61955  -0.00025   56.810   56.800    0.009
6   2   2   1.60071   1.60104  -0.00033   57.531   57.518    0.013
4   4   4   1.53267   1.53290  -0.00023   60.343   60.333    0.010
5   5   1   1.48717   1.48714   0.00003   62.392   62.393  -0.001
7   1   1           1.48714   0.00003           62.393  -0.001
6   4   2   1.41941   1.41921   0.00020   65.734   65.744  -0.011
5   5   3   1.38257   1.38267  -0.00009   67.718   67.713    0.005
7   3   1           1.38267  -0.00009           67.713    0.005
8   0   0   1.32767   1.32757   0.00010   70.928   70.934  -0.006
5   5   5   1.22626   1.22637  -0.00012   77.831   77.822    0.009
7   5   1           1.22637  -0.00012           77.822    0.009
6   6   2   1.21829   1.21828   0.00001   78.437   78.438  -0.001
8   4   0   1.18746   1.18744   0.00002   80.887   80.888  -0.002
9   3   1   1.11335   1.11337  -0.00003   87.558   87.555    0.002
8   4   4   1.08405   1.08400   0.00005   90.564   90.569  -0.006
7   7   3   1.02685   1.02678   0.00007   97.209   97.217  -0.009
9   5   1           1.02678   0.00007           97.217  -0.009
6   6   6   1.02223   1.02201   0.00021   97.798   97.825  -0.027
10  2   2           1.02201   0.00021           97.825  -0.027

* NUMBER OF LINES
.- LINES INPUT      = 24
.- LINES INDEXED   = 24
.- LINES CALCULATED = 158

* MEAN ABSOLUTE DISCREPANCIES
                                     <Q> =0.7633E-04
                                     <DELTA(2-THETA)> =0.6251E-02
MAX. ERROR ACCEPTED (DEG. 2-THETA) =0.4500E-01

* FIGURES OF MERIT
1.- M( 24) = 39.7
2.- F( 24) = 24.3(0.0063, 158)

```

On observant les deux diagrammes de poudres des deux phases spinelles ($y = 1.05$ et 1.15) qu'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 apparaît 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

◆ Affinement des structures

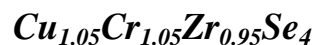
Les résultats des affinements des données de diffraction des rayons X par la méthode de Rietveld sont rassemblés dans les tableaux III.8 et III.9. L'hypothèse structurale que nous venons considérée pour affiner les données de diffraction des rayons X de $\text{Cu}_{1.05}\text{Cr}_{1.05}\text{Zr}_{0.95}\text{Se}_4$ et $\text{Cu}_{1.05}\text{Cr}_{1.105}\text{Zr}_{0.85}\text{Se}_4$ est également celle de la phase spinelle directe MnSc_2S_4 . De la même manière que pour CuCrZrSe_4

☛ Pour $y = 1.05$, nous avons donc affinés les données de diffractions des rayons X pour toute la famille $\text{Cu}_y\text{Cr}_y\text{Zr}_{2-y}\text{Se}_4$ en considérant une fonction de type Pseudo-Voigt pour décrire le profile du diagramme et le modèle structurale. L'affinement du diagramme de diffraction des rayons X réalisé, conduit à un bon accord entre les diagrammes expérimental est calculé (fig.III.8). On observe en effet une bonne minimisation correcte de la différence $Y_{\text{obs}} - Y_{\text{cal}}$ ainsi que des facteurs de réalisabilités faibles ($R_{\text{wp}} = 21.2\%$, $R_{\text{B}} = 3.366\%$). La valeur obtenue pour le paramètre de maille ($a = 10.644794 \text{ \AA}$). Les valeurs obtenues pour les paramètres de déplacement atomique isotrope associés au cuivre, au chrome et sélénium en diffraction des rayons X ($B_{\text{iso}}(\text{Cu}) = 2.27490 (\text{\AA}^2)$, $B_{\text{iso}}(\text{Cr}) = 2.00668 (\text{\AA}^2)$, $B_{\text{iso}}(\text{Zr}) = 2.00668(\text{\AA}^2)$, et $B_{\text{iso}}(\text{Se}) = 1.67842(\text{\AA}^2)$). L'analyse structurale de $\text{Cu}_{1.05}\text{Cr}_{1.05}\text{Zr}_{0.95}\text{Se}_4$ confirme donc quelle adopte bien une structure spinelle directe.

☛ Pou $y = 1.15$, l'affinement du diagramme de diffraction est réalisé dans l'hypothèse d'une structure spinelle directe. Les taux d'occupation associés aux cuivre en site 8a, aux ions

chrome en site 16d, aux ions zirconium en site 16d et aux ions sélénium en site 32e ont donc été affectés des valeurs respectives $1/4$, $1/4$, $1/4$; $1/2, 1/2, 1/2$ et 1 . Les coordonnées de sélénium (identique pour les trois directions de l'espace) ainsi que les paramètres d'agitations thermique ont été affinés. Fig.III.9 représente les diagrammes des rayons X expérimental et calculé de la phase $\text{Cu}_{1.15}\text{Cr}_{1.15}\text{Zr}_{0.85}\text{Se}_4$. Les résultats de l'affinement des paramètres structuraux par la méthode de Rietveld de cette phase sont reportés dans le tableau III.9 Le bon accord observé entre les deux diagrammes illustré par des facteurs de réalisabilité ($R_{\text{Bragg}} = 4.481\%$, $R_{\text{wp}} = 20.4\%$) tout à fait acceptables montre que la phase $\text{Cu}_{1.15}\text{Cr}_{1.15}\text{Zr}_{0.85}\text{Se}_4$ adopte une structure spinelle. L'emplacement du cuivre en excès dans la matrice spinelle n'est pas trivial

Tableau III.8: Paramètres structuraux et facteurs de réalisabilité déduits de l'affinement par la méthode de Rietveld des diagrammes de diffraction des rayons X de $\text{Cu}_{1.05}\text{Cr}_{1.05}\text{Zr}_{0.95}\text{Se}_4$.



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

$a = 10.6448(1) \text{ \AA}$

Volume calculated: 1206.18 \AA^3

Density calculated: **0.8402**

Atome	Site	Positions Wykoff			Taux d'occupation	Biso(\AA^2)
		x	y	z		
Cu	8a	1/8	1/8	1/8	0.25000	2.27490
Cr	16d	1/2	1/2	1/2	0.25000	2.00668
Zr	16d	1/2	1/2	1/2	0.25000	2.00668
Se	32e	0.25451	0.25451	0.25451	1.00000	1.67842

Conditions of the run

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

Profile parameters

Pseudo-Voigt function

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

$$X = 0.000000$$

Hafwidth parameters

$$U = 0.239679$$

$$V = 0.022998$$

$$W = 0.054871$$

Conventional Rietveld R-factors for points with Bragg contribution

$$\mathbf{R}_{\text{wp}} = 21.2\%, \quad \mathbf{R}_{\text{B}} = 3.361\%$$

Tableau III.9 : Paramètres structuraux et facteurs de réalisabilité déduits de l'affinement par la méthode de Rietveld des diagrammes de diffraction des rayons X de $\text{Cu}_{1.15}\text{Cr}_{1.15}\text{Zr}_{0.85}\text{Se}_4$.



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

$a = 10.6242(3) \text{ \AA}$

Volume calculated: 1199.23 \AA^3

Density calculated: **0.831**

Atome	Site	Positions Wykoff			Taux d'occupation	Biso(\AA^2)
		x	y	z		
Cu	8a	1/8	1/8	1/8	0.25000	1.04293
Cr	16d	1/2	1/2	1/2	0.25000	1.73218
Zr	16d	1/2	1/2	1/2	0.25000	1.73218
Se	32e	0.25458	0.25458	0.25458	1.00000	1.01332

Conditions of the run

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

Profile parameters

Pseudo-Voigt function

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

$$X = 0.000000$$

Halfwidth parameters

$$U = 0.217184$$

$$V = 0.025238$$

$$W = 0.035009$$

Conventional Rietveld R-factors for points with Bragg contribution

$$\mathbf{R}_{\text{wp}} = 20.4\%, \quad \mathbf{R}_{\text{B}} = 4.481\%$$

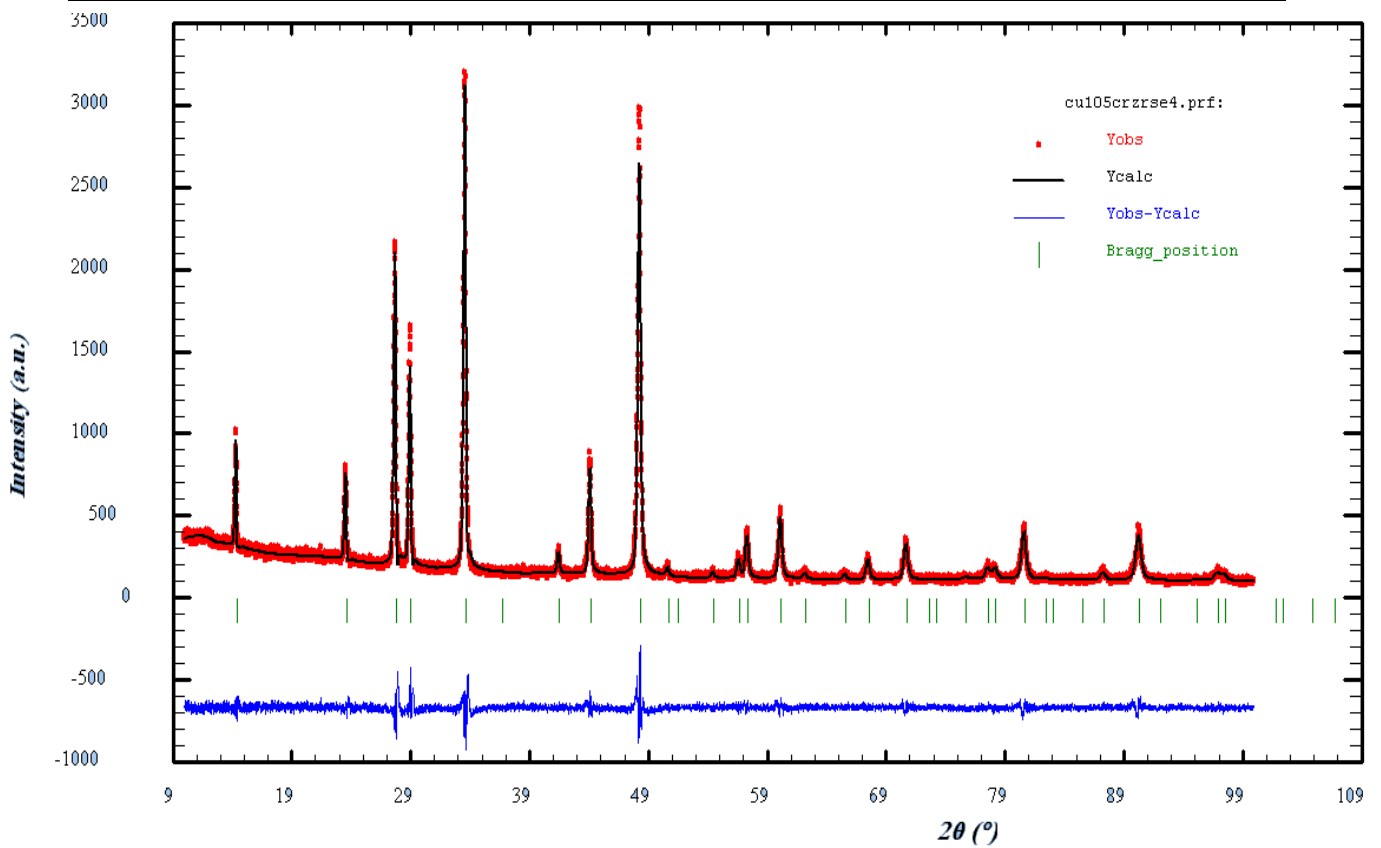


Fig.III.9 : Diagrammes de diffraction X observés (pointillés), calculés (trait plein) et leurs différences de $\text{Cu}_{1.05}\text{Cr}_{1.05}\text{Zr}_{0.95}\text{Se}_4$

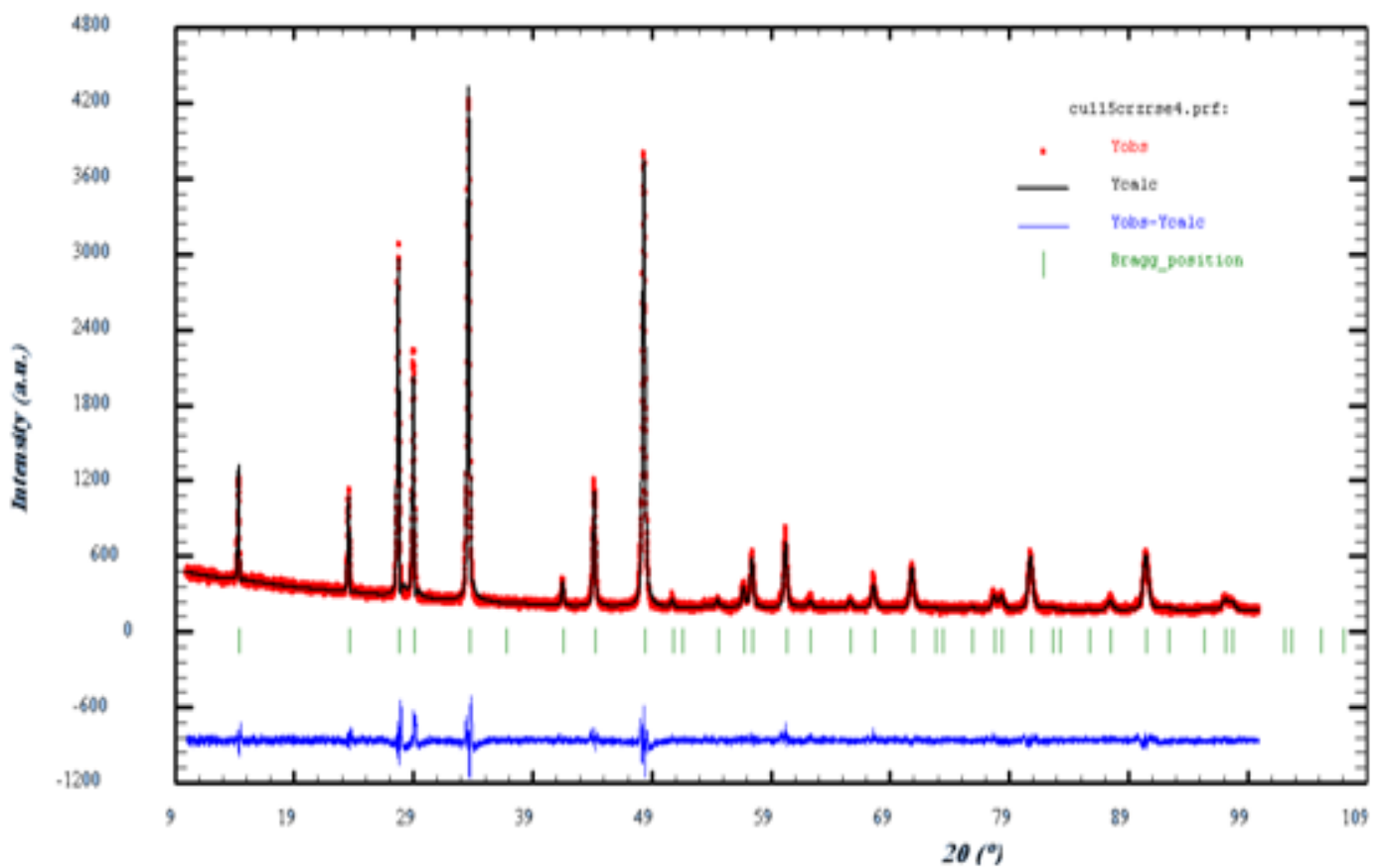


Fig.III.10 : Diagrammes de diffraction X observés (pointillés), calculés (trait plein) et leurs différences de $\text{Cu}_{1.15}\text{Cr}_{1.15}\text{Zr}_{0.85}\text{Se}_4$

III.7. Evolution paramétrique

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.

Nous pensons que l'arrangement de type spinelle est conservé pour la partie stoechiométrique $(\text{Cu})[\text{Cr}_y\text{M}_{2-y}]\text{S}_4$. 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 a de la maille c'est en effet ce qui se produit.

Conclusion générale

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.

Les propriétés structurales de la solution solide $\text{Cu}_y\text{Cr}_y\text{Zr}_{2-y}\text{Se}_4$ ont été déterminées dans tout le domaine de composition ($y = 1.05$ et 1.15), à partir des mesures de la diffraction des rayons X. La formule $\text{Cu}_y\text{Cr}_y\text{Zr}_{2-y}\text{Se}_4$ indique un excès de cuivre par rapport au spinelle idéal. L'application 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 $\text{Cu}_y\text{Cr}_y\text{Zr}_{2-y}\text{Se}_4$. Néanmoins les données de la diffraction RX ne nous permettent pas de déterminer avec exactitude l'emplacement du métal en excès dans le cas des composés non-stœchiométriques ($y = 1.05$ et 1.15).

De nombreuses expériences restent encore à entreprendre pour parfaire notre connaissance de ce système, des mesures de XANES et des mesures d'EXAFS pour mettre en évidence les deux types de Cr qui seraient dans des clusters différents

Références bibliographiques

- [1] R. Valenzuela–Magnetic Ceramics–Instituto de Investigaciones en Materiales, National University of Mexico, (1993).
- [2] M. Wakaki, K. Wakamura & T. Arai–Ternary and Multinary compounds in the 21st Century- IPAP Books 1 (2001)
- [3] R. W. Cahn, P. Haasen, E. J. Kramer,–Materials Science and Technology-vol. 3B, Ed. VCH (1994).
- [4] H. D. Megaw–Crystal Structures: A Working Approach–Ed. Saunders Company (1973).
- [5] C.A.Jouenne–Traité de céramiques et Matériaux–Ed.Septima, Paris (1990)
- [6] D. W. Richerson–Modern Ceramic Engineering Properties, Processing, and Use in Design-2nd Ed. The University of Utah (1992).
- [7] W. D. Kingery, H. K. Bowen & D. R. Uhlmann–Introduction To Ceramics- 2nd Ed Cambridge, Massachusetts (1975).
- [8] G. Aliprandi–Matériaux Réfractaires et Céramiques techniques–Ed. Septima, Paris (1996).
- [9] S. BRICE-PROFETA, Thèse de doctorat, Université Pierre et Marie Curie (2004)
- [10] C. Chazel, Thèse de doctorat, Université BORDEAUX 1(2006).
- [11] J. P. Wright, J. P. Atteld, et P. G. Radaelli, Phys. Rev. B, vol. 66, 1-15 (2002).
- [12] V. N. Antonov et B. N. Harmon, Phys. Rev. B, vol. 67, 024417 (2003).
- [13] P. Novak, H. Stepankova, J. English, J. Kohout, et V. A. M. Brabers, Phys. Rev. B, vol. 61, 1256-1260, (2000).
- [14] S. Krupicka et P. Novak, Ferromagnetic Materials, vol. 3. Amsterdam: North-Holland, (1982).
- [15] V. A. M. Brabers, Progress in spinel ferrite research, vol. 8, coll. Handbook of Magnetic Materials. Elsevier Science, North Holland, (1995).
- [16] C. Greaves, J. Solid State Chem., vol. 49, 325-333, (1983).
- [17] A. N. Shmakov, G. N. Kryukova, S. V. Tsybulya, A. L. Chuvilin, & L. P. Solovyeva, J. Appl. Cryst., vol. 28, 141-145, (1995).
- [18] T. Belin, N. Guigue-Millot, T. Caillot, D. Aymes, & J. C. Niepce, J. Solid State Chem., vol. 163, 459-465, (2002).
- [19] M. C. Warren, M. T. Dove, & S. A. T Redfern- Mineralogical Magazine- Vol. 64 (2), 311-317 (2000).
- [20] E. J. Verwey, P. W. Haayman, & F. C. Romeijan J. Chem. Phys., vol. 15,(1947).

- [21] E. Soignar, M. Soayazula, H. K. Mao, J. Dong, O. F. Sankey & D.F. McMillan, *J. Solide State Comm.* 120, 237-242 (2001).
- [22] J. Dong, J. Deslippe, O. F. Sankey, E. Soignard & P. McMillan, *Phys. Rev. B.* 67 094104.
- [23] R. W. Cahn, P. Haasen, E. J. Kramer –*Materials Science and Technology-* Vol. 3B, Ed. VCH (1994).
- [24] C.A. Jouenne – *Traité de Céramiques Et Matériaux Minéraux* – Ed. Septima, Paris (1990).
- [25] D. W. Richerson – *Modern Ceramic Engineering Properties, Processing, and Use in Design* - 2nd Ed. The University of Utah (1992).
- [26] W. D. Kingery, H. K. Bowen & D. R. Uhlmann – *Introduction To Ceramics* - 2nd Ed Cambridge, Massachusetts (1975).
- [27] G. Aliprandi –*Matériaux Réfractaires et Céramiques techniques* – Ed. Septima, Paris 1996).
- [28] H. D. Megaw - *Crystal Structures : A Working Approach* – Ed. Saunders Company (1973).
- [29] T. Hahn – *International Tables For Crystallography volume A Space-Group Symmetry* – Ed. D. Reidel Publishing Company Holland / Boston : U.S.A (1983).
- [30] J. M. Recio, R. Franco, A. Martín Pendas, M. A. Blanco, L. Pueyo & Ravindra Pandey *Phys. Rev. B*, Vol. 63, 184101 (2001).
- [31] H. M. Rietveld, *J. Appl. Cryst.* 2, 65-71 (1969).
- [32] J. Rodriguez-Carvajal, *Structural Analysis From Powder Diffraction Data The Rietveld Method Ecole Thématique : Cristallographie et Neutrons* (1997).
- [33] K. BELAKROUM, thèse de doctorat, université Mentouri-Constantine (Avril 2009)
- [34] A. Boulouf, D. Louer – *Indexing Powder Patterns With DICVOL, Recent Developments* – Les sixièmes journées nationales de chimie, 13 – 14 et 15 Avril 2004.
- [35] A. Boulouf, Thèse de doctorat d'état, Université de Rennes I (1993).
- [36] P. Colombet, Thèse de doctorat d'état, Université de Nantes (1982)

Résumé : Une série de composition chimique $Cu_yCr_yZr_{2-y}Se_4$ ($1.00 \leq y \leq 1.15$) à été étudiée par la diffraction des rayons X. Le système possède la structure spinelle, mais la formule indique un excès de cuivre par rapport au spinelle idéal. Dans ce système étudié, les ions Zr sont substitués dans les sites octaédriques des ions magnétiques Cr^{3+} , ainsi, les ions Cu^{1+} occupent les sites tétraédriques du sous réseau cubique formé par les ions de sélénium. 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 $Cu_yCr_yZr_{2-y}Se_4$ pour $1.00 \leq y \leq 1.15$. Il a été établi que le paramètre de maille diminue avec l'augmentation du substituant. De même la variation de la distribution des cations a été discutée sur la base des sites préférentielles et des cations substitués. 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 dans le cas des composés non-stœchiométriques ($y = 1.05$ et 1.15).

Mots clés : $Cu_yCr_yZr_{2-y}Se_4$ système spinelle, Diffraction des RX sur poudre, affinement de Rietveld,

ملخص

ص $1.15 \geq$) تمت دراسة بواسطة حيود الأشعة السينية النظام لديه هيكل $Cu_yCr_yZr_{2-y}Se_4$ ($1.00 \leq$ خص: سلسلة من التركيب الكيميائي الإسبنيل، ولكن الصيغة يشير النحاس الزائد من الإسبنيل المثالي. في النظام درس، يتم استبدال أيونات عنصر الزركون في مواقع ثماني السطوح الأيونات تحتل مواقع رباعي السطوح داخل شعيرية مكعب شكلتها أيونات السيلينيوم. من خلال $+1Cu$ من أيونات المغناطيسي الكروم $+3$ ، و، الإحداثيات الدقيقة لذرات أبعاد الخلية وحدة، ونسبة الإشغال، وعامل FullProf تطبيق النمط الكامل المناسب لطريقة ريتفيلد مع استخدام برنامج عن $Cu_yCr_yZr_{2-y}Se_4 \geq 1.00$ للمركبات سبينيلس interatomic درجة الحرارة النظائر، والوضع معلمة الشكل وكذلك تم تحديد المسافات ص $1.15 \geq$. تقرر أن المعلمة شعيرية تتناقص مع زيادة في المستبدلة. وبالمثل، فقد جرت مناقشة تباين توزيع الكاتيونات على أساس المواقع تقضيلية والكاتيونات استبداله. حساباتنا على أساس البيانات حيود الأشعة السينية لا تسمح لنا لتحديد بدقة مكان وجود المعادن الزائدة في حالة (المركبات غير متكافئة ص = 1.05 و 1.15).

الكلمات المفتاحية : $Cu_yCr_yZr_{2-y}Se_4$ ، بنية السبينال، حيود الأشعة السينية على المساحيق ،طريقة Rietveld

STRUCTURAL STUDY OF TWO COMPOUNDSPINELLE $Cu_{1.05}Cr_{1.05}Zr_{0.95}Se_4$ AND $Cu_{1.15}Cr_{1.15}Zr_{0.85}Se_4$

Abstract: A series of chemical composition $Cu_yCr_yZr_{2-y}Se_4$ ($1.00 \leq y \leq 1.15$) was studied by X-ray diffraction. The system has the spinel structure, but the formula indicates excess copper from the ideal spinel. In the studied system, the Zr ions are substituted in the octahedral sites of the magnetic ions Cr^{3+} , and, Cu^{1+} ions occupy the tetrahedral sites within the cubic lattice formed by the selenium ions. By applying the full pattern fitting of the Rietveld method with the use of FullProf program, the exact coordinates of the atoms of 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 $Cu_yCr_yZr_{2-y}Se_4$ for $1.00 \leq y \leq 1.15$. It was determined that the lattice parameter decreases with increasing of the substituent. Similarly, the variation of the distribution of cations has been discussed on the basis of the preferential sites and substituted cations. Our calculations based on the X-ray diffraction data does not allow us to accurately determine the location of the excess metal in the case of non-stoichiometric compounds ($y = 1.05$ and 1.15).

Key words: $Cu_yCr_yZr_{2-y}Se_4$ spinelle system X ray powder diffraction, Rietveld refinement,