

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR
ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE CONSTANTINE 1
FACULTE DES SCIENCES EXACTES
DEPARTEMENT DE PHYSIQUE

N d'ordre :.....

Série :.....

Mémoire

Présenté pour obtenir le diplôme de Magister en physique

Spécialité : Sciences des matériaux

Option : Cristallographie

Thème

***Approche de la forme des cristallites par la diffraction
des rayons X***

Par :

M^{elle} MELLAKH Hiba

Soutenu le 18/12/2014

Devant le jury :

Présidente : BOUDJADA Fahima

M.C. Université - Constantine 1

Rapporteur : BOULTIF Ali

Prof. Université - Constantine 1

Examineurs : ROUAG Nadjet

Prof. Université - Constantine 1

: CHAIEB Abderrahmane M.C. Université - Constantine 1

Remerciements

Ce travail a été effectué sous la direction de Monsieur le Professeur Ali Boultif au sein du Laboratoire de Cristallographie de l'université Constantine 1. Je tiens à le remercier chaleureusement pour tout ce qu'il a fait pour que ce travail aboutisse. Je lui exprime toute ma gratitude.

Madame Boudjada a bien voulu accepter de présider le Jury de soutenance de ce mémoire. Elle m'a fourni son aide inestimable en m'acceptant chez elle pendant longtemps. Qu'elle daigne trouver, ici, ma plus profonde reconnaissance.

Mes remerciements les plus sincères vont à Madame le Professeur Rouag pour m'avoir honoré en acceptant de participer au Jury de soutenance de ce mémoire.

Monsieur Chaieb Abderrahmane a bien voulu faire part du Jury de soutenance du mémoire de mon travail de Magister. Je lui adresse l'expression de mes remerciements les plus respectueux.

Je n'oublie pas de remercier très chaleureusement ma chère mère, mon père bien aimé, mes sœurs chéries et mes chers frères pour leur soutien moral et matériel permanent pendant tout le temps qu'a duré ce travail de magister.

Enfin, je voudrais présenter mes grands remerciements à tous les amis et à tous ceux qui ont contribué de prêt ou de loin par leur aide pour que ce travail arrive à son terme.

Dédicaces

Je dédie ce mémoire :

A ma mère que j'adore,

A mon père que j'aime sans limite,

A mes sœurs et mes frères que je chérie,

A tous mes amis,

*Et enfin à tous ceux avec qui je partage ou
avec qui j'ai partagé une partie de ma vie.*

Sommaire

INTRODUCTION	01
<u>CHAPITRE I :ELEMENTS DE BASE</u>	
I.INTRODUCTION	04
II. CONDITIONS DE DIFFRACTION	04
II.1. Conditions géométriques de la diffraction des rayons X	04
II.1.1. <u>Equations de Von Laue</u>	04
II.1.2. <u>Relation de Bragg</u>	04
II.2. Conditions réelles de la diffraction	05
III. D’OÙ VIENNENT LES PROFILS DE RAIES DE DIFFRACTION	05
III.1. Origine de $g(x)$	06
III.2. Origine de $f(x)$	06
III.2.1. <u>L’élargissement dû à l’effet de taille</u>	07
III.2.2. <u>L’élargissement dû à l’effet de distorsion</u>	07
IV. INTENSITE INTEGREE	07
V. PARAMETRES CARACTERISTIQUES D’UNE RAIE DE DIFFRACTION	07
V.1. L’intensité d’un pic de diffraction	08
V.1.1. <u>Fond continu instrumental</u>	08
V.1.2. <u>Fond continu de l’échantillon</u>	08
V.2. La position	08
V.3. La dispersion	09
V.3.1. <u>La largeur à mi-hauteur</u>	09
V.3.2. <u>Largeur intégrale</u>	09
V.3.3. <u>La variance</u>	09
V.4. La forme	09

VI. MODELISATION DES RAIES DE DIFFRACTION.....	10
VI.1. La décomposition des diagrammes de poudre	10
VI.2. Affinement de structure par la méthode de Rietveld.....	11
VII. METHODES DE DECONVOLUTION DES PROFILS DE RAIES	13
VII.1. Méthode de Stokes	13
VII.2. Méthode itérative.....	13
VII.3. Méthode LWL (Louër, Weigel et Louboutin)	14
VII.4. Méthode de Williamson-Hall.....	14
VII.5. Méthode de Voigt.....	14
<u>CHAPITRE II : INTENSITE DIFFRACTEE PAR UN CRISTAL</u>	
POSSEDANT UNE MORPHOLOGIE DONNEE	
I. INTRODUCTION	18
II. RELATIONS D’INTENSITE INTERVENANT DANS LA	
 MICROSTRUCTURE.....	18
II.1. Relations dans le cas d’un effet de taille pur	18
II.2. Relations dans le cas d’un effet de distorsions.....	18
II.3. Relations dans le cas du double effet taille-contraintes.....	19
III. DETERMINATION DE LA TAILLE ET DE LA FORME	
 DES CRISTALLITES	19
III.1. Taille réelle.....	19
III.2. Taille apparente	19
III.3. Relations de taille.....	19
III.3.1. <u>Taille et largeur intégrale</u>	20
III.3.2. <u>Taille issue de la série de Fourier</u>	20
III.3.3. <u>Taille et largeur à mi-hauteur</u>	20
III.3.4. <u>Taille et interception de la variance</u>	21

IV. RELATIONS ENTRE TAILLES ET PARAMETRES DE LA FORME DU CRISTAL DIFFRACTANT	21
IV.1. Relations entre tailles et paramètres de forme pour des cristallites de morphologie sphérique.....	21
IV.2. Relations entre tailles et paramètres de forme pour des cristallites de morphologie cylindrique	21
IV.3. Relations entre tailles et paramètres de forme pour des cristallites de morphologie hexagonale.....	21
IV.3.1. <u>Taille apparente associée à la largeur intégrale.....</u>	21
IV.3.2. <u>Taille réelle.....</u>	22
IV.3.3. <u>Taille apparente découlant de la série de Fourier</u>	23
IV.3.4. <u>Taille apparente au sens de l'interception de la variance.....</u>	23
IV.3.5. <u>Paramètre M_R.....</u>	23
V. INTENSITEE DIFFRACTEE PAR UN CRISTAL D'UNE FORME AYANT UNE SYMETRIE HEXAGONALE.....	23
<u>CHAPITRE III : EXPLOITATION DES RESULTATS POUR LA DETERMINATION DE LA TAILLE ET DE LA FORME DES CRISTALLITES</u>	
I. INTRODUCTION.....	26
II. PROGRAMME DSIZE	26
II.1. Données nécessaires.....	26
II.2. Résultats obtenus par le programme	27
III. LES FORMES TRAITÉES PAR DSIZE	28
III.1. Cas d'une forme sphérique.....	28
III.2. Cas d'une forme cylindrique	28
III.3. Cas d'une forme parallélépipédique	28
IV. MISE EN ŒUVRE DU TRAITEMENT DE LA FORME HEXAGONALE.....	28
IV.1. Vérification des relations concernant la morphologie hexagonale.....	29

IV.2. Implantation de la partie concernant la symétrie hexagonale.....	30
--	----

CHAPITRE IV : TESTS, RESULTATS ET DISCUSSIONS

I. INTRODUCTION	32
II. EXEMPLES THEORIQUES	32
II.1. Exemple 1	32
II.1.1. <u>Choix</u>	32
II.1.2. <u>Résultats</u>	32
II.1.2.1. <u>Cas d'une forme cylindrique</u>	33
a- <i>Dimensions réelles et apparentes</i>	33
b- <i>Valeurs moyennes des tailles apparentes observées et calculées</i>	33
c- <i>Ecart types sur la taille réelle et sur la taille apparente</i>	33
d- <i>Valeurs moyennes pour la hauteur et le diamètre du cylindre</i>	34
II.1.2.2. <u>Cas d'une forme prismatique hexagonale</u>	34
a- <i>Dimensions réelles et apparentes</i>	34
b- <i>Taille apparente moyenne calculée et taille apparente moyenne observée</i>	35
c- <i>Ecart types sur la taille réelle et sur la taille apparente</i>	35
d- <i>Valeurs moyennes pour la hauteur et le côté de l'hexagone</i>	35
II.1.3. <u>Comparaison des deux résultats</u>	36
II.2. Exemple 2	36
II.2.1. <u>Choix</u>	36
II.2.2. <u>Résultats</u>	36
II.2.2.1. <u>Résultats des dimensions réelles et apparentes</u>	36
a- <i>Dimensions réelles et apparentes pour diverses raies de diffractions</i>	36
b- <i>Taille moyennes apparentes calculée et observée</i>	38
c- <i>Ecart types sur la taille réelle et sur la taille apparente</i>	38
II.2.2.2. <u>Valeurs moyennes pour la hauteur et le côté de l'hexagone</u>	38

II.3. Exemple 3	38
II.3.1. <u>Choix</u>	38
II.3.2. <u>Résultats</u>	38
II.3.2.1. <u>Résultats des dimensions réelles et apparentes</u>	39
a- <i>Dimensions réelles et apparentes</i>	39
b- <i>taille moyennes apparentes calculée et observée</i>	40
c- <i>Ecart types sur la taille réelle et sur la taille apparente</i>	40
II.3.2.2. <i>Valeurs moyennes pour la hauteur et le côté de l'hexagone</i>	40

III. EXEMPLES HYBRIDES

III.1. Exemple hybride 1	40
III.1.1. <u>Amplitudes de perturbation</u>	40
III.1.2. <u>Résultats</u>	42
III.1.2.1. <u>Résultats des dimensions réelles et apparentes</u>	42
a- <i>Dimensions réelles et apparentes</i>	42
b- <i>Tailles apparentes moyennes calculée et observée</i>	43
c- <i>Ecart types sur la taille réelle et sur la taille apparente et facteurs de reliabilité R et GoF</i>	43
III.1.2.2. <i>Valeurs moyennes pour la hauteur et le côté de l'hexagone</i>	43
III.1.3. <u>Discussion des résultats</u>	43
III.2. Exemple hybride 2	43
III.2.1. <u>Amplitudes de perturbation</u>	43
III.2.2. <u>Résultats</u>	44
III.2.2.1. <u>Résultats des dimensions réelles et apparentes</u>	44
a- <i>Valeurs des tailles réelles et apparentes pour les diverses raies de diffraction</i>	44
b- <i>Tailles apparentes moyennes calculée et observée</i>	45
c- <i>Ecart types sur la taille réelle et sur la taille apparente et facteurs de reliabilité R et GoF</i>	45

III.2.2.2. Valeurs moyennes pour la hauteur et le côté de l'hexagone	46
III.2.3. <u>Discussion des résultats</u>	46
III.3. Exemple hybride 3	46
III.3.1. <u>perturbations introduites</u>	46
III.3.2. <u>Résultats</u>	47
III.3.2.1. <u>Résultats sur les tailles réelles et apparentes</u>	47
a- Les différentes dimensions réelles et apparentes.....	47
b- Valeurs moyennes des dimensions apparentes calculées et observées	48
c- Ecarts types sur la taille réelle et sur la taille apparente et facteurs de reliabilité.....	49
III.3.2.2. <u>Dimensions moyennes des paramètres de la forme prismatique</u>	49
III.3.3. <u>Discussion des résultats</u>	49
III.4. Exemple hybride 4	49
III.4.1. <u>Perturbations appliquées</u>	49
III.4.2. <u>Résultats</u>	50
III.4.2.1. <u>Résultats sur les tailles réelles et apparentes</u>	50
a- Dimensions réelles et apparentes correspondant aux diverses réflexions	50
b- Dimensions apparentes moyennes calculée et observée	51
c- Ecarts types sur les dimensions apparente et réelle, facteurs de reliabilité R et GoF	52
III.4.2.2. <u>Hauteur moyenne et longueur moyenne du côté du prisme hexagonal</u> ..	52
III.4.3. <u>Discussion des résultats</u>	52
IV. EXEMPLE EXPERIMENTAL	52
IV.1. Choix	52
IV.2. Données	53
IV.3. Résultats	53

IV.3.1. <u>Cas d'une forme cylindrique</u>	53
IV.3.1.1. <u>Résultats sur les tailles réelles et apparentes</u>	53
a- Dimension t et e	53
b- Valeurs moyennes des tailles apparentes.....	54
c- Ecarts type et facteurs de reliabilités R et GoF	54
IV.3.1.2. Valeurs moyennes du diamètre et de la hauteur des cristallites	54
IV.3.2. <u>Cas d'une forme de symétrie hexagonale</u>	55
IV.3.2.1. <u>Résultats sur les tailles réelles et apparentes</u>	55
a- Dimension apparentes et réelles	55
b- Tailles apparentes moyennes observées et calculées	55
c- Déviations standards et facteurs de reliabilité R et GoF	55
IV.3.2.2 Valeurs moyennes de la hauteur et du côté de l'hexagone	56
IV.4. Discussion et comparaison des deux résultats	56
V. CONCLUSION	57
CONCLUSION GENERALE	58
Références bibliographiques	60

INTRODUCTION

La diffraction sur poudre en particulier, et sur polycristal en général, après avoir été délaissée pendant des décennies, a pris un nouvel essor depuis seulement une trentaine d'années grâce, notamment, aux travaux d'imminents chercheurs. A titre d'exemple, citons les pionniers dans le domaine de la détermination de structure cristalline *ab-initio* à partir d'un diagramme de diffraction sur poudre : Werner en Suède (Berg & Werner, 1979), Clearfield aux Etats-Unis d'Amérique (Clearfield *et al.*, 1984), Cheetham en Angleterre (Attfield *et al.*, 1986) ainsi que Louër en France (Louër & Louër, 1987). Le regain d'intérêt est impulsé également par l'apparition d'appareillages de plus en plus performants et d'ordinateurs dont la puissance croît à chaque fois permettant aux méthodes d'analyses de se développer en parallèle suite aux travaux consacrés à ce type de diffraction. Les méthodes d'analyse sur poudre couvrent, désormais, de vastes domaines de recherche dont les applications sont multiples.

Parmi les centres d'intérêt de la diffraction sur les polycristaux, il y a, bien sûr, les études structurales qui se font, de nos jours, plus facilement grâce, notamment, aux logiciels adaptés qui ont vu jour pendant les trente dernières années. Ainsi, non seulement des affinements de structures, fondées essentiellement sur la méthode de Rietveld, sont fréquents, mais, des déterminations de structures cristallines *ab-initio* sont devenues maintenant possibles.

La détermination de la symétrie de la maille avec des méthodes plus exhaustives et plus rigoureuses a aidé, d'une manière notable, les progrès réalisés dans la détermination des structures cristallines mais aussi dans l'autre branche d'application de la diffraction sur des composés finement cristallisés qui est l'analyse microstructurale.

L'objectif de ce travail concerne, justement, une des applications de l'analyse microstructurale, en l'occurrence, la détermination de la forme moyenne des cristallites qui constituent un composé polycristallin. Cet aspect de l'analyse de microstructure n'a pas été très exploré par les chercheurs. En effet, très peu de travaux ont fait l'objet d'une détermination de la forme des cristallites.

Les premiers travaux ont été réalisés par Lele & Anantharaman en 1966 ensuite par Wilson en 1969. Mais la première étude détaillée mettant en jeu à la fois la taille et la forme des cristaux a été réalisée par Wilson et Langford, (1978). Cette étude a concerné des cristaux de forme cubique. Plus tard, Langford et Louër (1981) ont fait une étude complète sur des cristaux ayant une forme cylindrique. Les relations de tailles, d'intensité et de morphologie pour la symétrie hexagonale ont été dérivées par Vargas *et al.* en 1983.

La mise en application du traitement effectif des morphologies sphérique, cylindrique et parallélépipédique a été effectuée par Langford (1983) dans son programme DSIZE. Cependant même si, dans son programme, Langford a énuméré d'autres morphologies, celles-ci n'y ont pas été effectivement implantées. Ainsi, le traitement de la forme hexagonale ne pouvait être effectué que par un traitement réservé à une morphologie cylindrique.

La symétrie hexagonale de la morphologie des cristaux étant imposée par la symétrie cristalline hexagonale, il est fréquent de rencontrer cette morphologie (Louër *et al.*, 1972 ; Auffrédic *et al.*, 1980). De ce fait, il nous a paru intéressant de mettre au point le traitement nécessaire pour déterminer les paramètres définissant cette morphologie.

Le travail a pris, pour base et comme référence, le programme DSIZE de Langford cité ci-dessus.

CHAPITRE I

ELEMENTS DE BASE

I. INTRODUCTION

La poudre se définit, en cristallographie, comme étant un échantillon polycristallin formé d'un très grand nombre de particules homogènes, non liées entre elles, qui forment des monocristaux élémentaires appelées cristallites qui sont orientés aléatoirement les uns par rapport aux autres. Une des caractéristiques d'un monocristal, c'est qu'il peut diffracter les rayons X d'une manière cohérente. Dans ce travail, il est question d'utiliser des composés en poudre et de réaliser des analyses de microstructure. Il est donc opportun de rappeler certains concepts et certaines notions nécessaires à la compréhension du travail. Ainsi, dans ce chapitre, nous allons présenter des aperçus sur différents thèmes utiles pour la réalisation du travail de ce mémoire.

II. CONDITIONS DE DIFFRACTION

II.1. Conditions géométriques de la diffraction des rayons X

II.1.1 Equations de Von Laue

Etant donnés les vecteurs de maille \vec{a} , \vec{b} et \vec{c} d'un cristal, et un vecteur \vec{H} du réseau réciproque, les équations de Von Laue stipulent que pour avoir une diffraction correspondant à la direction de \vec{H} , il faut que les produits scalaires $\vec{H} \cdot \vec{a}$, $\vec{H} \cdot \vec{b}$ et $\vec{H} \cdot \vec{c}$ soient des nombres entiers :

Conditions de diffraction de Von Laue : $\vec{H} \cdot \vec{a} = m$, $\vec{H} \cdot \vec{b} = n$ et $\vec{H} \cdot \vec{c} = l$, m , n et l des nombres entiers.

II.1.2. Relation de Bragg

Lorsqu'un faisceau monochromatique de rayons X parallèle irradie la surface d'un monocristal, les rayons sont diffractés par chacune des familles de plans (hkl) réticulaires dans une direction donnée, à chaque fois que la relation suivante, dite condition de Bragg, est vérifiée :

$$2d_{hkl} \sin \theta = n\lambda \quad (\text{I-1}),$$

avec :

- d_{hkl} , la distance interréticulaire ;
- n , l'ordre de la diffraction ;
- λ , la longueur d'onde du faisceau incident de rayons X ;
- θ , angle d'incidence des rayons X.

D'après l'équation précédente, l'intensité diffractée n'est différente de zéro que lorsque la condition de Bragg est réalisée.

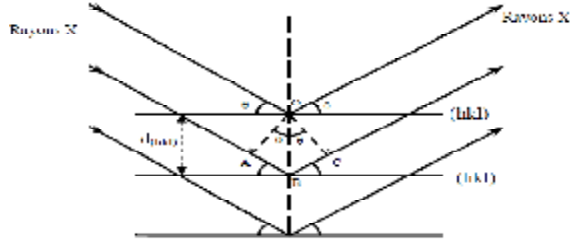


Figure I-1 : Schéma de diffraction de rayons X par une famille de plan (hkl) ; θ est l'angle de Bragg.

II.2. Conditions réelles de la diffraction

Pour une diffraction idéale, on peut citer les conditions suivantes :

- i. le faisceau de rayons X est strictement monochromatique ;
- ii. l'ordre tridimensionnel du volume diffractant est parfait ;
- iii. les dimensions du cristal sont infinies par rapport à la distance séparant deux centres diffractant adjacents ;
- iv. l'appareillage est parfait.

En réalité, les conditions géométriques de diffraction ne sont jamais satisfaites :

- i. le faisceau incident comporte une divergence et une dispersion;
- ii. l'ordre tridimensionnel est perturbé par la présence d'imperfections dans le réseau cristallin provenant des défauts d'empilement ou des déformations de réseau, tels que les dislocations ou les contraintes ou micro-contraintes ou encore les défauts plans (Wilson, 1962);
- iii. la dimension des cristallites ne peut être infinie, c'est l'effet de taille;
- iv. les aberrations instrumentales influent sur la position et la forme des raies de diffraction.

III. D'OÙ VIENNENT LES PROFILS DE RAIES DE DIFFRACTION ?

Etant donné que la diffraction peut avoir lieu, non pas seulement pour la valeur de l'angle qui vérifie la relation de Bragg (angle de Bragg), mais aussi pour un domaine angulaire autour de cet angle à cause de la non-réalisation des conditions parfaites citées ci-dessus, la forme d'un profil de raie ne correspondra pas à un cas idéal, c'est-à-dire que la forme de ce profil ne sera pas un pic de Dirac. Celui-ci va donc s'étaler autour d'un maximum et ressemblera à la forme d'une cloche.

D'une manière générale, un profil de raie expérimentale issu directement d'une diffraction de rayonnement est obtenu à partir d'une contribution de l'échantillon et de l'appareillage ayant servi pour l'expérience. Si $h(x)$ est le profil expérimental, $g(x)$ le profil provenant de la contribution de l'appareillage et $f(x)$ le profil dû purement à l'échantillon, on a la relation mathématique suivante qui lie ces trois profils (Jones, 1938) :

$$h(x) = f(x) * g(x) = \int_{-\infty}^{+\infty} f(y)g(x - y)dy \quad (\text{I-2}),$$

où les variables x et y définissent la position angulaire de chaque point de profil et ont les mêmes dimensions que $2q$, q étant l'angle de Bragg.

III.1. Origine de $g(x)$

La fonction instrumentale $g(x)$ est, selon Alexandre (1948 ; 1955), le résultat de plusieurs contributions expérimentales de type géométrique et de type expérimental. Parmi les contributions de type géométrique, on peut citer la divergence du faisceau des rayons X, l'écart à l'alignement du système optique, la dimension non nulle de la source, la largeur de la fente d'analyse, l'écart à la planéité de la source irradiante. La largeur du domaine spectral et les effets d'absorption de l'échantillon sont des exemples de contributions de type physique. Ainsi, la fonction instrumentale $g(x)$ est la résultante de la convolution de plusieurs profils représentant respectivement :

- Un effet de la fente de la source de faisceau incident des rayons X de dimension non nulle ;
- un effet de la surface plane de l'échantillon : cela correspond à une approximation de la surface plane de l'échantillon à la tangente au cercle de focalisation, ceci en tout point de la surface. Cet effet a pour conséquence un déplacement du profil dans la direction des petits angles de Bragg ;
- un effet dû à la divergence axiale pour un diffractomètre conventionnel de poudre.
- un effet dû à la transparence de l'échantillon. Cet effet est causé par une pénétration du faisceau incident dans l'échantillon qui est suffisamment profonde pour qu'une grande partie du faisceau incident soit absorbée (Alexander, 1948, 1955). Cet effet sur le profil expérimental, par ailleurs asymétrique, est d'autant plus important que l'épaisseur de l'échantillon est grande et que son coefficient d'absorption est petit.
- l'effet de fente de réception pour les diffractomètres automatiques : cette fente doit être de même largeur que la source des rayons X pour éviter la perte d'intensité.
- un effet dû au désalignement existant dans le diffractomètre.

Il est utile de préciser que la fonction $g(x)$ est accessible expérimentalement grâce à un échantillon bien cristallisé, sans défaut, et si possible de même nature que le composé étudié.

III.2. Origine de $f(x)$

Si on s'intéresse à la forme d'un profil de raies, et si on voudrait le comparer avec le profil d'un composé dépourvu de tout défaut et constitué de cristallites suffisamment grands, on s'apercevrait que les deux profils en question sont souvent différents. Ceci est dû au fait que l'échantillon introduit un élargissement supplémentaire au profil expérimental. Cet élargissement interviendra comme une composante dans la constitution de la forme de ce dernier. Il provient essentiellement de deux effets : un effet de taille et un effet de distorsions.

III.2.1. L'élargissement dû à l'effet de taille

Cet élargissement résulte de la taille finie des domaines cohérents. Pour des petits cristallites, le réseau ne peut plus être supposé infini, et les taches de diffraction s'élargissent, comme nous l'avons dit précédemment. Une analyse de cet élargissement dû à Scherrer donne la relation suivante entre la largeur intégrale du profil et la taille moyenne de l'échantillon (Scherrer, 1918) :

$$\Delta(2\theta) = \frac{K\lambda}{T \cos\theta} \quad (\text{I-3}),$$

où :

T est l'épaisseur du domaine cohérent ;

$\Delta(2q)$ est la largeur intégrale du profil ;

K est la constante de Scherrer qui dépend de la forme des cristallites. Elle est sans dimension et sa valeur est voisine de l'unité.

III.2.2. L'élargissement dû à l'effet de distorsion

Cet élargissement est produit par les distorsions cristallines non uniformes telles que générées par les contraintes externes, par les défauts cristallins (dislocations) ou par les fluctuations locales de composition (solution solide).

On peut montrer que (Pannetier, 1994) :

$$\Delta(2\theta) = 4\epsilon t g\theta \quad (\text{I-4}).$$

Où ϵ est la déformation relative et $D(2q)$ est la largeur intégrale de l'élargissement inculqué par les distorsions.

La variation de la largeur des raies avec l'angle est plus importante que dans le cas précédent, surtout aux grands angles de diffraction.

On doit préciser que les deux effets de taille et de distorsions peuvent être simultanément présents dans un même échantillon.

IV. INTENSITE INTEGREE

En cristallographie de poudre, on utilise le plus souvent, en place de l'intensité en chaque point, l'intensité dite intégrée. Il s'agit d'opérer une intégrale sur le pic de diffraction par rapport à la variable $2q$, on aura de la sorte une intensité globale mieux représentative de l'intensité diffractée par un plan réticulaire. Donc, l'intensité intégrée I_{int} est :

$$I_{int} = \int I(2\theta) d(2\theta) \quad (\text{I-5}).$$

V. PARAMETRES CARACTERISTIQUES D'UNE RAIE DE DIFFRACTION

Rappelons que le profil de raie de diffraction est une courbe qui représente l'intensité diffractée en fonction de l'angle 2θ (fig. I.2).

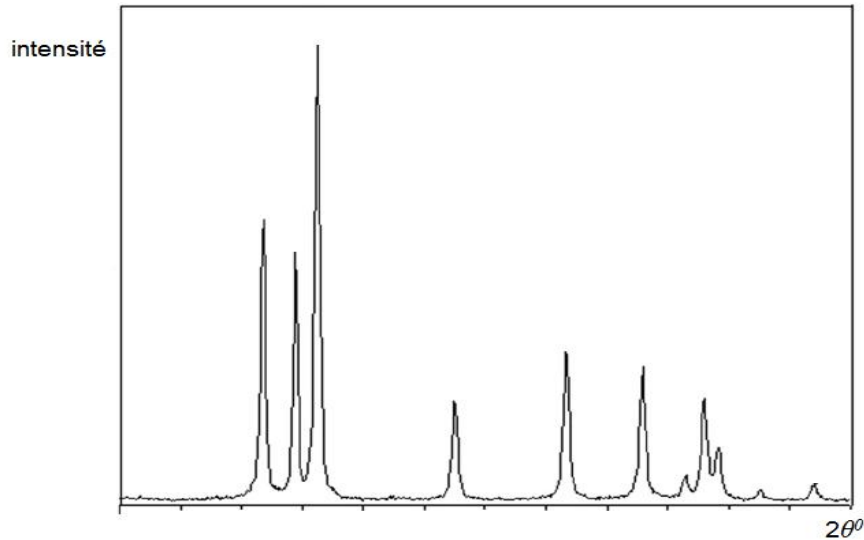


Figure I-2 : Exemple de profil de raie de diffraction.

Les paramètres définissant le profil d'un pic de diffraction sont : l'intensité, la position, la dispersion, l'aire et la forme.

V.1. L'intensité d'un pic de diffraction

L'intensité diffractée est la résultante de la contribution instrumentale représentée par la fonction $g(x)$ et de la contribution de l'échantillon quantifiée par la fonction $f(x)$ (voir rel. I-2, § III) mais aussi d'un troisième type d'intensité qui est le fond continu dont on va parler dans ce qui suit et dont on distingue deux types.

V.1.1. Fond continu instrumental

L'origine de ce type de fond continu est, comme son nom l'indique, l'appareillage utilisé : le rayonnement, le diffractomètre ou encore l'environnement de l'échantillon.

V.1.2. Fond continu de l'échantillon

Ce type de fond continu provient de l'échantillon lui-même : soit de l'interaction du RX avec l'échantillon soit de la constitution structurale même de ce dernier.

V.2. La position

Il s'agit, le plus souvent de l'angle $2\theta_{max}$ où l'intensité est maximale.

La position est aussi parfois déterminée par le centre de gravité de la raie, $\langle 2\theta \rangle$, appelé centroïde :

$$\langle 2\theta \rangle = \frac{\int 2\theta I(2\theta) d(2\theta)}{\int I(2\theta) d(2\theta)} \quad (I-6)$$

où $I(2\theta)$ est la distribution de la raie.

V.3. La dispersion

La dispersion d'un profil est évaluée par trois grandeurs : la largeur à mi-hauteur, la largeur intégrale et la variance.

V.3.1. La largeur à mi-hauteur

La largeur à mi-hauteur *FWHM*(Full Width Half Maximum) notée $2w$ est la différence :

$$2w = \Delta(2\theta) = 2\theta_2 - 2\theta_1 \quad (\text{I-7})$$

où : $2\theta_1$ et $2\theta_2$ sont les angles pour lesquels l'intensité diffractée est égale à la moitié de l'intensité maximale (I_{max} sur la figure I-3).

V.3.2. Largeur intégrale

Elle se définit comme étant le rapport de l'intensité intégrée du profil de diffraction (§ IV) par l'intensité maximale I_{max} :

$$\beta = \frac{I}{I_{max}} = \frac{\int I(2\theta)d(2\theta)}{I_{max}} \quad (\text{I-8})$$

La largeur intégrale correspond, donc, à la largeur du rectangle ayant la même surface que le pic et une hauteur égale à l'intensité maximale I_{max} (fig. I-3).

V.3.3. La variance

C'est la moyenne quadratique de la déviation par rapport au centre de gravité, elle est donnée par (Tournarie, 1956 ; Wilson, 1962):

$$W = \frac{\int (2\theta - \langle 2\theta \rangle)^2 I(2\theta) d(2\theta)}{\int I(2\theta) d(2\theta)} \quad (\text{I-9})$$

V.4. La forme

Elle est représentée par le facteur de forme de la distribution d'intensité j qui est défini par le rapport de la largeur à mi-hauteur à la largeur intégrale :

$$\varphi = FWHM/\beta \quad (\text{I-10})$$

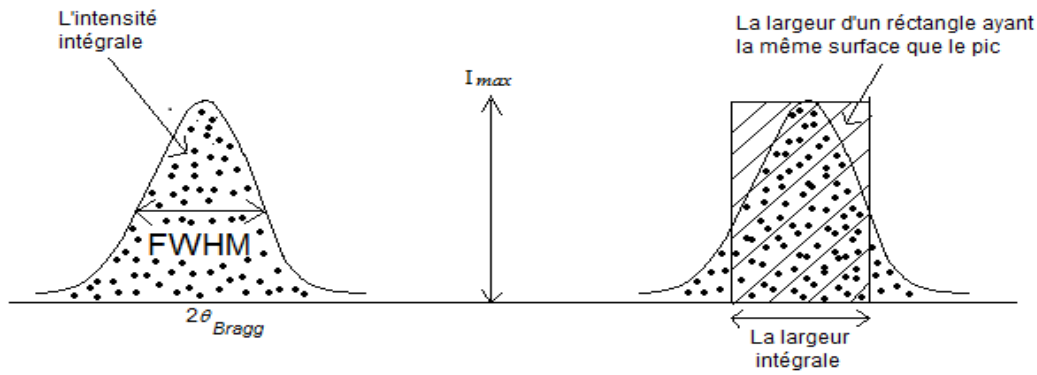


Figure I-3 : les différents paramètres définissant un profil de raie.

VI. MODELISATION DES RAIES DE DIFFRACTION

Le chevauchement des pics de diffraction est un problème crucial de la diffraction par les poudres. Ce phénomène consiste en un rapprochement de certains pics de diffraction dont les angles de Bragg sont très proches et risque de s'aggraver en donnant lieu à des pics qui se chevauchent quasiment. Le résultat en est un pic unique, excessivement élargi, compliquant l'exploitation du diffractogramme.

Pour surmonter le problème de chevauchement de raies de diffraction, on peut intervenir à deux niveaux. D'abord au niveau des traitements mathématiques : c'est l'opération de décomposition des profils de raies de diffraction (*fitting*). Ensuite, au niveau de l'appareillage lequel est de plus en plus précis fournissant une meilleure résolution instrumental et réduisant, en conséquence, le problème de chevauchement.

On peut distinguer deux types de méthodes qui servent à simuler un profil de raies de diffraction.

VI.1. La décomposition des diagrammes de poudre

A l'aide des méthodes de décomposition (dites méthodes de *fitting*), il est possible de remonter aux paramètres du profil de raies à travers uniquement les données de diffraction sur poudre. Ces paramètres sont essentiellement la largeur à mi-hauteur, la largeur intégrale, l'intensité maximale, l'intensité intégrale mais aussi les paramètres de profil supplémentaires tels que le facteur de mixage pour les fonctions de type Voigt et le facteur 'm' pour les fonctions de type Pearson VII.

Ces traitements mathématiques sont fondés essentiellement sur les méthodes de moindres carrés.

Conformément au principe des moindres carrés, on minimise la grandeur R , appelée résidu et donnée par la relation :

$$R = \sum_i \frac{1}{y_{ic}} (y_{io} - y_{ic})^2 \quad (\text{I-11})$$

où :

y_{io} est l'intensité observée à l'angle $2\theta_i$;

y_{ic} est l'intensité calculée en cet angle.

Il existe des fonctions mathématiques qui permettent d'approcher analytiquement le profil de chaque pic. Les plus simples et les plus anciennes sont la fonction lorentzienne et la fonction gaussienne.

Tableau I-1 : Fonctions généralement utilisées pour modéliser les profils de diffraction.

Expression de la fonction	Type de fonction	Symbole	Paramètres
$I_0 \exp\left(-\frac{\pi x^2}{B_G^2}\right)$	Gauss	G	2θ et B_G
$I_0 \left(1 + \left(\frac{\pi x}{B_C}\right)^2\right)^{-1}$	Cauchy Lorentz	C	2θ et B_C
$I_0 \int C(z)G(x-z)dz$	Voigt	V	2θ , B_c et B_G
$I_0(\eta C(x) + (1-\eta)G(x))$	Pseudo Voigt	PV	2θ , B_c et B_G
$I_0 \left(1 + \frac{x^2}{ma^2}\right)^{-m}$ $1 \leq m \leq \infty$ $a = \frac{B\Gamma(m)}{((m\pi)^{\frac{1}{2}}\Gamma(m - \frac{1}{2}))}$	Pearson VII	PVII	2θ , B , m et Γ (Γ est la largeur à mi hauteur)

Les deux derniers types de fonctions sont les plus utilisés : Pseudo Voigt et Pearson VII.

Dans la fonction de type Pseudo Voigt, la constante η est appelée facteur de mixage ou facteur de mélange. Ce facteur est compris entre 0 et 1 et traduit l'importance plus ou moins grande de la composante de Lorentz par rapport à la composante de Gauss.

Pour la fonction de Pearson VII, le facteur m joue un rôle équivalent au rôle de η dans une fonction de type Pseudo Voigt. Sa valeur définit donc la forme du profil.

V.2. Affinement de structure par la méthode de Rietveld

Parmi les méthodes de décomposition des profils de raies, existe la méthode de Rietveld (1967, 1969) qui est une méthode très largement utilisée de nos jours. L'apparition de cette méthode a constitué un tournant historique dans le domaine de la diffraction par les poudres. Dans cette méthode, une hypothèse de structure est nécessaire. L'affinement concerne les

paramètres des positions des atomes en plus des paramètres du profil et de conditions d'enregistrement ainsi que des paramètres associés à l'état et à la constitution du composé objet de l'affinement.

Le principe consiste, comme dit précédemment, à minimiser le résidu R :

$$R = \sum_i (y_{i\text{ cal}} - y_{i\text{ obs}})^2 ;$$

avec :

$$y_{i\text{ cal}} = b_i + \sum_j P_j I_j G_j (2\theta_i - 2\theta_j).$$

Dans cette dernière relation :

P_j est un terme qui sert à corriger l'effet des orientations préférentielles ;

G_j est une fonction analytique qui sert à modéliser les profils de raies ;

I_j est l'intensité intégrée :

$$I_j = M_j S L_j |F_j|^2 ;$$

M_j est la multiplicité de la réflexion, S est le facteur d'échelle, L_j est le facteur de Lorentz-polarisation ;

F_j est le facteur de structure, il s'obtient par la relation :

$$F_j = \sum_m N_m f_m \exp [2\pi i (hx_m + ky_m + lz_m) \exp (-B_m)] ;$$

N_m est le taux d'occupation de l'atome m , f_m son facteur de diffusion, x_m , y_m , z_m ses coordonnées et B_m son facteur d'agitation thermique.

La qualité de l'affinement est quantifiée par des facteurs d'accord qui sont de deux types : facteurs d'accord de profils et facteurs d'accord du modèle structural.

On compte quatre facteurs d'accord de profil : R_{exp} , R_p , R_{wp} et GoF .

Le facteur d'accord GoF traduit une qualité d'affinement qui est d'autant plus correcte que sa valeur est petite.

R_p et R_{wp} décrivent l'accord du modèle global instrumental et structural avec le diagramme expérimental.

Le facteur R_{exp} constitue une limite idéale pour le facteur R_{wp} .

Pour les facteurs d'accord relatifs au modèle de structure, il en existe deux, ce sont R_F et R_B . Ils décrivent la qualité de la structure et sont quasiment insensibles aux modifications du fond continu.

VI. METHODES DE DECONVOLUTION DES PROFILS DE RAIE

D'une manière générale, la déconvolution est l'opération qui permet de trouver une fonction inconnue dans une équation faisant intervenir un produit de composition tel que :

$$f * g = h \quad (\text{I-12}),$$

Où f (ou g) peuvent être des inconnues.

Il existe plusieurs méthodes pour réaliser cette opération de déconvolution. Nous allons en présenter quelques-unes.

VII.1. Méthode de Stokes

La méthode de Stokes (Sokes, 1948) est utilisée largement dans les problèmes de déconvolution mais aussi dans les analyses de microstructure telle que la méthode de Warren et Averbach (Warren et Averbach, 1950). Le principe est tout simplement la décomposition d'une fonction sous forme de série de Fourier laquelle série est définie, justement par les coefficients de Fourier.

Etant donné que h est le produit de composition de f et g , alors, la transformée de Fourier de H est le produit des transformées respectives de F et de G . Cette propriété permet de trouver des relations entre les coefficients de Fourier des trois fonctions h , g et f .

On peut donc tirer les coefficients de la transformée de Fourier F de la fonction f en fonction des coefficients de h et g :

$$F_n = \frac{H_n}{G_n} \quad (\text{I-13}),$$

Où F_n , G_n et H_n sont respectivement les coefficients de Fourier de f , g et h .

VII.2. Méthode itérative

La méthode d'Ergun est basée sur la relation d'itération suivante pour calculer la fonction vraie f (Ergun, 1968) :

$$f_{n+1} - f_n = h - g * f_n \quad (\text{I-14})$$

Le critère d'arrêt du calcul concerne la valeur du premier terme : lorsque celui-ci est très petit, le calcul devrait s'arrêter.

Cette méthode opère une convolution à travers l'évaluation numérique d'une intégrale sur un domaine angulaire défini par certain nombre de points espacés d'un pas constant, égal généralement au pas d'enregistrement du diffractogramme.

La méthode d'Ergun est rapide mais, malheureusement, elle admet un handicap sérieux : le nombre de points diminue avec le nombre d'itérations du côté des extrémités des domaines, ce qui gêne la poursuite du calcul, en particulier lorsque la convergence n'a pas lieu rapidement de point de vue nombre d'itérations.

VII.3. Méthode LWL (Louër, Weigel et Louboutin)

Louër *et al.*(1969) ont proposé une méthode qui est fondée sur la linéarisation du problème de déconvolution. Dans cette méthode, la relation entre les trois fonctions telle que celle donnée par (I-2) est utilisée en linéarisant le deuxième terme par une méthode numérique d'intégration. La convolution revient alors à résoudre un système d'équations linéaires dont la solution est trouvée par l'inversion d'une matrice de grande dimension ce qui, par conséquent, fait appel à un procédé de stabilisation puisque, dans ce cas, le système d'équations est instable.

VII.4. Méthode de Williamson-Hall

La méthode de Williamson-Hall (Williamson & Hall, 1953) est une méthode non rigoureuse valable seulement dans le cas des trois hypothèses suivantes sur le type de profil des fonctions f et g , à savoir :

- les deux fonctions f et g ont toutes deux un profil lorentzien ;
- les deux fonctions ont toutes deux un profil gaussien ;
- une fonction est de type Lorentz et l'autre de type Gauss. Dans ce cas h est dite de type Voigt ou encore fonction voigtienne (Langford, 1978). Pour ce type, des approximations sont nécessaires ; l'approximation la plus adaptée semble être celle proposée par Wagner (1963).

Pour les deux premiers types, la séparation des effets de taille et de contraintes peut être formulée d'une manière rigoureuse.

Les relations liant les largeurs intégrales des fonctions f , g et h dans les trois hypothèses précédentes sont :

- f et g sont toutes les deux de type Lorentz : $\beta_h = \beta_f + \beta_g$;
- f et g toutes deux de type Gauss : $\beta_h^2 = \beta_f^2 + \beta_g^2$;
- f et g de types différents : $\beta_h^2 = \beta_f \cdot \beta_h + \beta_g^2$.

VII.5. Méthode de Voigt

Langford (1978, 1992) a introduit la fonction de Voigt dans l'analyse de l'élargissement des raies. La fonction de Voigt peut prendre une forme pouvant aller d'une gaussienne à une lorentzienne. Pour un tel type de profil, la largeur intégrale de la fonction vraie en fonction des largeurs de ses deux composantes gaussienne et lorentzienne β_{fG} et β_{fL} respectivement, peut s'exprimer par la relation générale suivante :

$$\beta_f = \beta_G \exp(-y^2) / [1 - \text{erf}(y)] \quad (\text{I-15}),$$

dans laquelle $\text{erf}(y)$ est la fonction erreur et $y = \beta_L / (\pi^{1/2} \beta_G)$.

La fonction f peut aussi être exprimée par l'approximation suivante (de Keijser *et al.*, 1982) :

$$\beta_f = \beta_G / [-0.5(\pi)^{1/2} + 0.5(py^2 + 4)^{1/2} - 0.234y \exp(-2.176y)] \quad (I-16)$$

Les largeurs intégrales des composantes gaussienne et lorentzienne du profil f , β_{fG} et β_{fL} , peuvent être obtenues au moyen des formules ci-après (Warren ,1969) :

$$\begin{aligned} \beta_{fL} &= \beta_{hL} - \beta_{gL} \\ \beta_{fG}^2 &= \beta_{hG}^2 - \beta_{gG}^2 \end{aligned}$$

Pour ce qui est des largeurs des profils correspondant à h et g , β_{hL} , β_{hG} , β_{gL} et β_{gG} , elles sont liées au facteur de forme $\varphi = 2\omega/\beta$ des profils de g et h par les relations (de Keijser, 1982) :

$$\beta_L = \beta [2.0207 - 0.4803(2/\beta) - 1.7756(2/\beta)^2],$$

$$\beta_G = \beta [0.6420 + 1.4187(2\omega/\beta - 2/\pi)^{1/2} - 2.2043(2/\beta) + 1.8706(2/\beta)^2].$$

Quant au facteur de forme φ , il est calculé par une formule empirique (De Keijser *et al.*,1982) :

$$\varphi = [(1 + y^2)/\pi]^{1/2} [-y\pi^{1/2} + (\pi y^2 + 4)^{1/2} - 0.1889 \exp(-3.5y)] \quad (I-17),$$

Le facteur de forme φ peut aussi être évalué par la relation suivante (Ahtee *et al.*, 1984) :

$$\varphi = 2(\text{Log}2/\pi)^{1/2} (1 + ay + by^2)/(1 + cy + dy^2) \quad (I-18),$$

avec : $a = 0.9039645$, $b = 0.7699548$, $c = 1.364216$ et $d = 1.136195$.

Lorsque l'effet de taille et de contrainte sont tous les deux présents dans l'échantillon, il devient nécessaire d'émettre une hypothèse sur la forme du profil des composantes " taille " et " contraintes ". L'approximation la plus communément utilisée consiste à attribuer la largeur β_{fL} à l'effet de taille et β_{fG} à l'effet de contraintes.

Avec ces hypothèses, la dimension apparente des cristallites dans la direction perpendiculaire aux plans diffractant, est déterminée par la relation de Scherrer :

$$\varepsilon_\beta = 1/\beta_{fL}^* \quad (I-19),$$

et les contraintes, dans la même direction, sont exprimées par la grandeur ξ :

$$\xi = \beta_{fG}/2d \quad (I-20),$$

où d est distance interréticulaire.

En l'absence de distorsions, c'est-à-dire lorsque l'effet de distorsion est négligeable, on bénéficie d'une simplification puisque, dans ce cas, il sera possible de remplacer β_{fL}^* par β_{f^*} . Ce qui donne une valeur plus précise pour la largeur β_{f^*} intervenant dans la relation de

Scherrer. Ainsi, on peut dire que l'évaluation de la taille est exacte hormis les erreurs d'approximation introduites par la méthode de déconvolution elle-même (méthode de Voigt).

CHAPITRE II

INTENSITE DIFFRACTEE PAR UN CRISTAL POSSEDANT UNE MORPHOLOGIE DONNEE

I. INTRODUCTION

Les premières études de tailles associées à la forme des cristallites ont eu lieu par Langford et Wilson en 1978. Ces études ont concerné des cristallites ayant une forme cubique.

Cependant, les constantes de Scherrer à travers la largeur intégrale pour des cristallites ayant une forme cylindrique ou prismatique ont été étudiées par Lele et Anantharaman (1966) et par Wilson (1969). Lele et Anantharaman ont également étudié les constantes de Scherrer au sens de la variance.

D'autres formes se rencontrant fréquemment dans les poudres, ce sont les formes sphérique, cylindrique et la forme d'un prisme droit à base hexagonale. Ces morphologies ont fait, plus tard, l'objet d'analyse de point de vue des intensités diffractées et de largeur de raie de diffraction (Langford et Louër, 1981 ; Vargas *et al.*, 1983) et pour les deux premières, une mise en œuvre d'une méthode d'affinement pour estimer les paramètres de taille et de forme a été effectuée. Nous allons rappeler les relations importantes trouvées dans ces études et voir comment elles sont exploitées dans les cas sphérique, cylindrique et hexagonal.

II. RELATIONS D'INTENSITE INTERVENANT DANS LA MICROSTRUCTURE

L'intensité diffractée par un cristal ayant une forme donnée peut être exprimée au moyen d'une fonction $V(t)$ appelée fonction volume. Cette fonction volume indique le volume commun entre le cristal et son double déplacé d'une distance t dans la direction de diffraction. L'expression de l'intensité varie selon les phénomènes présents dans l'échantillon, à savoir les micro-distorsions, la taille des cristallites et l'effet double taille-micro-distorsions.

II.1. Relations dans le cas d'un effet de taille pur

Dans le cas d'un effet unique de taille, l'intensité est donnée par l'expression suivante (Wilson, 1963) :

$$I(s) = \frac{2}{U} \int_0^t V(t) \cos(2\pi st) dt \quad (\text{II-1})$$

Où s : est la distance radiale à partir du point $s_0 = 2 \sin \theta_0 / \lambda$, dans l'espace réciproque ;

U : le volume de la maille.

Une autre expression, plus simplifiée, a été proposée par Wilson (1962) :

$$I(s') = I_s \left[\frac{dV(t)}{dt} \right] (\mathbf{0}) / [2V(\mathbf{0}) (\pi s')^2]$$

II.2. Relations dans le cas d'un effet de distorsions

En présence d'un seul effet de distorsion, l'intensité s'exprime, en fonction de $y(t)$ lequel remplacera $V(t)$, par la relation (Guinier, 1963) :

$$I(s) = \int y(t) \exp(-2\pi i s t) dt \quad (\text{II-2})$$

où la fonction $y(t)$ est égale, dans le cas des contraintes dues à un déplacement d'atomes, à la moyenne du produit de facteurs de structure F_n et F_{n+m} d'une paire de mailles distantes de

$t = m d_{hkl}$:

$$y(t) = \langle F_n F_{n+m}^* \rangle = F^2 \langle \exp(2\pi i s \Delta t) \rangle$$

Δt étant la différence entre les déplacements des deux mailles.

II.3. Relations dans le cas du double effet taille-contraintes

Le résultat d'un effet combiné de taille et de micro-contraintes revient à remplacer, dans la relation II-1 la fonction $V(t)$ par le produit $V(t).y(t)$, $V(t)$ et $y(t)$ étant les fonctions qui correspondent aux effets de taille et de contraintes respectivement. D'où l'expression de l'intensité pour un effet double de taille et de distorsions (Guinier, 1963) :

$$I(s) = \int V(t)y(t) \exp(-2\pi i s t) dt \quad (\text{II-3}).$$

III. DETERMINATION DE LA TAILLE ET DE LA FORME DES CRISTALLITES

Pour déterminer la taille et la forme des cristallites, on se réfère aux relations données au paragraphe précédent (§ II).

Selon la morphologie des cristallites, il est possible de déterminer à la fois l'intensité diffractée et la taille moyenne des cristallites. Concernant la taille, on utilise deux notions différentes : la taille réelle et la taille apparente.

III.1. Taille réelle

La taille réelle t est définie comme étant la valeur du déplacement t pour lequel $V(t)$ commence à s'annuler (voir §II), donc :

$$V(\tau) = 0.$$

III.2. Taille apparente

Selon Wilson, (Wilson, 1963, équation 19.17), la taille apparente ε_β est donnée en fonction de $V(t)$, par :

$$\varepsilon_\beta = \frac{2}{V(0)} \int_0^\tau V(t) dt \quad (\text{II.4})$$

III.3. Relations de taille

La taille des cristallites peut être estimée selon quatre concepts : à travers la largeur intégrale, à travers la série de Fourier, à travers la largeur à mi-hauteur, et, enfin, à travers l'interception de la variance.

III.3.1. Taille et largeur intégrale

La taille apparente issue de la largeur intégrale est fournie par la relation de Scherrer (Scherrer, 1918) :

$$\varepsilon_{\beta} = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta}, \quad (\text{II-5})$$

où :

β est la largeur intégrale du pic de diffraction ;

λ est la longueur d'onde du faisceau incident ;

K est la constante de Scherrer. Sa valeur est voisine de l'unité ;

θ est l'angle de Bragg.

III.3.2. Taille issue de la série de Fourier

La dimension des cristallites selon la méthode de Fourier est égale à l'inverse de la tangente à l'origine de la transformée de Fourier du profil :

$$\varepsilon_{k,F} = \frac{1}{\lim_{t \rightarrow 0} \left| \frac{V'(t)}{V_0} \right|}$$

$$\varepsilon_{k,F} = -\frac{V_0}{V'(0)},$$

V_0 est le volume du cristal.

III.3.3. Taille et largeur à mi-hauteur

La taille apparente correspondant à la largeur à mi-hauteur se calcule à l'aide de deux relations.

La première relation,

$$K_{\omega} = \frac{\tau}{\varepsilon_{\omega}} = 2\tau\omega \quad (\text{II.6}),$$

avec $FWHM = 2\omega$,

K_{ω} est la constante de Scherrer relative à la largeur à mi-hauteur,

t est la taille réelle du cristal dans la direction de diffraction.

La deuxième relation (Vargas *et al*, 1983),

$$\psi_w = g - \left[I(g) - \frac{1}{2}I(0) \right] / I'(g) \quad (\text{II.7}),$$

avec:

$$\psi_{\omega} = \pi\omega\tau$$

III.3.4. Taille et interception de la variance

La taille e_T obtenue au sens de l'interception de la variance s'obtient au moyen de la formule suivante (Wilson 1963, Wilson 1962) :

$$\varepsilon_T = [V_0/V''(\mathbf{0})]^{1/2}.$$

IV. RELATIONS ENTRE TAILLES ET PARAMETRES DE LA FORME DU CRISTAL DIFFRACTANT

Dans ce qui suit, il va être question de fournir des relations existantes entre les différents types de tailles et les paramètres qui définissent la forme moyenne des cristaux diffractant, ceci pour les morphologies sphérique, cylindrique et hexagonale.

IV.1. Relations entre tailles et paramètres de forme pour des cristallites de morphologie sphérique

En considérant la moyenne volumétrique, la taille apparente au sens de la largeur intégrale, dans le cas d'un cristal sphérique de diamètre D est donnée par la relation :

$$\varepsilon_\beta = 3D/4 \quad (\text{II-8}).$$

IV.2. Relations entre tailles et paramètres de forme pour des cristallites de morphologie cylindrique

Dans le cas d'un cristal de symétrie cylindrique de hauteur H et de diamètre D , la taille apparente associée à la largeur intégrale est :

$$\varepsilon_\beta = \left(\frac{D}{\pi}\right) \operatorname{cosec}(\varphi) \left[\frac{8}{3} + 2q \operatorname{arc} \cos q - \frac{1}{2} q^{-1} \operatorname{arc} \sin q - \frac{5}{2} (1 - q^2)^{1/2} + \frac{1}{3} (1 - q^2)^{3/2} \right] \quad (\text{II-9}),$$

$$\text{avec } q = H \tan \varphi / D. \quad (\text{II-10})$$

IV.3. Relations entre tailles et paramètres de forme pour des cristallites de morphologie hexagonale

Les relations entre tailles et paramètres de forme, c'est-à-dire, la hauteur H et le côté A du prisme hexagonal, que nous donnons ci-après, s'obtiennent à partir des relations générales fournies au paragraphe III.

IV.3.1. Taille apparente associée à la largeur intégrale

Vargas *et al.* (1983) ont fait une étude complète sur la diffraction par des cristaux de symétrie hexagonale. Ils ont démontré que la relation qui donne la taille apparente au sens de la largeur intégrale en fonction des paramètres H et A du prisme à base hexagonal est :

$$\begin{aligned} \varepsilon_\beta = & 2 \left[T + \frac{a_1}{2} T^2 + \frac{a_2}{3} T^3 + \frac{a_3}{4} T^4 \right] \\ & + \frac{8}{3} \left[(\tau - T) + \frac{b_1}{2} (\tau^2 - T^2) + \frac{b_2}{3} (\tau^3 - T^3) \right. \\ & \left. + \frac{b_3}{4} (\tau^4 - T^4) \right] \end{aligned} \quad (\text{II-11}),$$

avec :

T est la valeur intermédiaire de t où l'expression de la fonction volume $V(t)$ change de forme passant d'une fonction $V_1(t)$ à une fonction $V_2(t)$:

$$\text{Pour } 0 \leq t \leq T \quad V_1(t) = V_0 \left(1 - \frac{t}{\tau_1} \right) \left(1 - \frac{4}{3} \frac{t}{\tau_2} - C \frac{t^2}{\tau_2^2} \right) \quad (\text{II-12})$$

$$\text{Pour } T \leq t \leq \tau \quad V_2(t) = \frac{4}{3} V_0 \left(1 - \frac{t}{\tau_1} \right) \left(1 - \frac{t}{\tau_2} \right) \left(1 - \frac{t}{2T} \right) \quad (\text{II-13})$$

$$T = \frac{\sqrt{3}A}{(\cos \theta + \sqrt{3} \sin \theta) \sin \varphi} = \tau_2 / (1 + \sqrt{3} \tan \theta) \quad (\text{II-14})$$

φ est l'angle entre la direction de diffraction et l'axe du prisme hexagonal (oz),

θ est l'angle entre l'axe (ox) et la droite constituant la projection de la direction de diffraction sur le plan (xoy).

$$\begin{aligned} a_1 = & -\frac{4}{3\tau_2} - \frac{1}{\tau_1}, \quad a_2 = \frac{1}{\tau_1\tau_2} \left(\frac{4}{3} - C \right), \quad a_3 = \frac{C}{\tau_1\tau_2^2} \\ b_1 = & -\frac{1}{2T} - \frac{1}{\tau_1} - \frac{1}{\tau_2}, \quad b_2 = \frac{1}{\tau_1\tau_2} + \frac{1}{2\tau_2 T} + \frac{1}{2\tau_2 T}, \quad b_3 = -\frac{1}{2T\tau_1\tau_2} \text{ et } c = \tan^2 \theta - \frac{1}{3}, \end{aligned}$$

Pour la définition et l'évaluation des paramètres t , t_1 , et t_2 , voir le paragraphe IV.3.2.

IV.3.2. Taille réelle

La taille réelle t dans une direction de diffraction est donnée comme suit :

- pour $0 \leq \varphi \leq \phi$,

$$\tau = H / \cos \varphi = \tau_1, \quad (\text{II-15})$$

- pour $\phi \leq \varphi \leq 90^\circ$,

$$\tau = \sqrt{3}A / \cos \theta \sin \varphi = \tau_2. \quad (\text{II-16})$$

Les définitions de φ et θ sont données au paragraphe IV.3.1.

Le paramètre ϕ constitue la limite de l'angle φ (§IV.3.1) au-delà de laquelle la direction de diffraction coupe la surface latérale du prisme hexagonal au lieu de sa base. Sa valeur est :

$$\phi = \arccos \left(\frac{\sqrt{3}A}{H \cos \theta} \right) \quad (\text{II-17}).$$

IV.3.3. Taille apparente découlant de la série de Fourier

La relation suivante donne la taille apparente $\varepsilon_{k,F}$ issue de la série de Fourier dans le cas d'un cristal hexagonal:

$$\varepsilon_{k,F} = \left(\frac{4}{3\tau_2} + \frac{1}{\tau_1}\right)^{-1} \quad (\text{II-18}).$$

IV.3.4. Taille apparente au sens de l'interception de la variance

Cette taille apparente est donnée par la relation :

$$\varepsilon_T = \tau_2 \left(\frac{8\tau_2}{3\tau_1} - 2C\right)^{-1/2} \quad (\text{II-19}),$$

(voir le paragraphe IV.3.1 pour τ_1 et τ_2 , et le paragraphe IV.3.2 pour la grandeur C).

IV.3.5. Paramètre M_R

Le paramètre M_R a été défini par Mitra, (Mitra, 1964). Sa valeur, dans le cas général, est :

$$M_R = -\tau^3 V'''(\mathbf{0})/V(\mathbf{0}) \quad (\text{II-20}).$$

Et pour le cas d'un prisme droit à base hexagone, on a :

$$M_R = \sqrt{3} \cos \varphi \sin^2 \varphi (1 - 4 \sin^2 \theta) \quad (\text{II-21}).$$

V. **INTENSITE DIFFRACTEE PAR UN CRISTAL D'UNE FORME AYANT UNE SYMETRIE HEXAGONALE**

L'intensité diffractée par un cristal est donnée par l'expression (II.1) du paragraphe (II.1).

Dans le cas d'un cristal possédant une forme prismatique à base hexagonale, cette expression devient :

$$I(s) = \frac{1}{U} \left\{ \psi^{-2} \left[e_1 + e_2 \cos(2\psi) + e_3 \cos\left(2\psi \frac{T}{\tau}\right) \right] \right. \\ \left. + \psi^{-3} \left[e_4 \sin(2\psi) + e_5 \sin\left(2\psi \frac{T}{\tau}\right) \right] \right. \\ \left. + \psi^{-4} \left[e_6 + e_7 \cos(2\psi) + e_8 \cos\left(2\psi \frac{T}{\tau}\right) \right] \right\} \quad (\text{II-22})$$

où : $\psi = \pi s \tau$,

$$e_1 = -\tau^2 V'_1(\mathbf{0})/2,$$

$$e_2 = \tau^2 V'_2(\tau)/2$$

$$e_3 = \tau^2 [V'_1(T) - V'_2(T)]/2$$

$$e_4 = \tau^3 V_2''(\tau) / 4$$

$$e_5 = \tau^3 [V_1''(T) - V_2''(T)] / 4$$

$$e_6 = -\tau^4 V_1''' / 8$$

$$e_7 = \tau^4 V_2''' / 8$$

$$e_8 = \tau^4 [V_1''' - V_2''' / 8 = -(e_6 + e_7).$$

V_1', V_1'', V_1''' , les dérivées première, deuxième et troisième de $V_1(t)$ et

V_2', V_2'', V_2''' , les dérivées première, deuxième et troisième de $V_2(t)$ (voir § IV.3.1).

CHAPITRE III

EXPLOITATION DES RESULTATS POUR LA DETERMINATION DE LA TAILLE ET DE LA FORME DES CRISTALLITES

I. INTRODUCTION

Comme nous l'avons vu au chapitre précédent, il existe des relations théoriques qui fournissent la taille d'un cristal diffractant. Ces relations dépendent de la morphologie du cristal. Il faut souligner que ces relations, quoiqu'elles peuvent être exploitées d'une manière directe dans une détermination de structures cristallines à partir d'un monocristal, laquelle fait appel au volume du cristal dont on cherche la structure, leur exploitation directe est évidemment de moindre importance dans le cas d'une poudre ou, d'une manière générale, dans le cas d'un polycristal.

En fait, Langford, comme cela a été dit dans l'introduction de ce chapitre, a utilisé ces relations indirectement pour déterminer la taille des cristallites et estimer leur forme moyenne. La méthode qu'il a utilisée est fondée sur le principe des moindres carrés. Le programme qui a été construit par Langford est appelé DSIZE (Langford, 1989).

II. PROGRAMME DSIZE

L'unique programme, à notre connaissance, pour déterminer la forme des cristallites d'une poudre ou d'un polycristal est DSIZE. C'est ce dernier qui nous a servi de base pour la réalisation du travail de ce mémoire.

L'obtention de deux types de dimensions sont possibles avec ce programme : la dimension issue de la transformée de Fourier e_F (voir chap. II, § III.3.2) et la dimension obtenue à partir de la largeur intégrale (voir chap. II, § III.3.3.1).

L'affinement par moindre carré concerne les paramètres qui définissent la forme moyenne hypothétique des cristallites. Ces paramètres seront précisés dans le paragraphe qui suit pour chaque forme traitée par le programme DSIZE.

II.1. Données nécessaires

Les données fournies au programme peuvent être expliquées à travers l'exemple de fichier '*input*' suivant :

Tableau II-1 : Exemple de fichier de donnée pour DSIZE

```

*** Données concernant le composé BH **
12.3567 12.3567 17.2451 90. 90. 120.
0. 0. 0.
6 0
700. 1000.
1 1
9 0 1
0 0 1  5.11999989  0.336330265
1 0 0  8.25599957  0.853386700
1 0 1  9.71899986  0.535924375
0 0 2  10.2510004  0.328766972

.....

2 0 5  30.8190002  0.553141415
0 0 6  31.0909996  0.328063965
3 1 2  31.8619995  0.689529121
1 0 6  32.2229996  0.402145118

```

Le fichier de données est structuré comme suit :

- première ligne : un commentaire libre ;
- deuxième ligne : paramètres de la maille élémentaire ;
- troisième ligne : angles de rotations d'Euler intervenant dans le changement de repère relativement au repère cristallographique ;
- quatrième ligne : type de forme et type d'entrée respectivement :
 - $h, k, l, 2q_{\text{Bragg}}, b$ ou
 - h, k, l, e_B (chap. II, § III.3.1) ;
- cinquième ligne : paramètres approximatifs de taille ;
- sixième ligne : codes d'affinement ;
- septième ligne : nombre de cycles maximum, code d'impression et type de taille.
- Les lignes suivantes sont :
 - soit de type : $h, k, l, 2q_{\text{Bragg}}, b$,
 - soit de type : h, k, l, e_B ;

II.2. Résultats obtenus par le programme

Donnons les éléments essentiels qui sont fournis dans le fichier de sortie.

Tout d'abord, on a un tableau reprenant les valeurs observées et calculées des tailles apparentes et réelles e et t (chap. II § III.1 et III.2) ainsi que les écarts entre les valeurs observées et calculées correspondantes.

Bien sûr, les valeurs moyennes des paramètres de forme sont également fournies.

On trouvera, au chapitre IV, plus de détails concernant les résultats que donne le programme DSIZE.

III. LES FORMES TRAITEES PAR DSIZE

Les formes traitées par DSIZE sont : la forme sphérique, la forme cylindrique et la forme parallélépipédique. Soulignons que l'utilisation de la forme parallélépipédique, même implantée entièrement dans le programme, nous a posé, à chaque fois, problème.

Par ailleurs, Langford a prévu le traitement de plusieurs autres formes géométriques. Ces formes concernent : l'ellipsoïde, le tétraèdre, l'hexagone et enfin l'octaèdre.

Cependant, le traitement effectif de ces formes n'a pas été réalisé dans DSIZE.

En particulier, la symétrie hexagonale n'a pas fait l'objet de traitement. Ce qui nous semblé être une lacune du fait que plusieurs composés cristallisent dans la symétrie hexagonale.

III.1. Cas d'une forme sphérique

Pour le cas d'une sphère, un seul paramètre va être utilisé dans l'affinement, c'est le diamètre de la sphère (chap. II, § IV).

III.2. Cas d'une forme cylindrique

Les paramètres concernés par l'affinement dans le cas d'un cylindre sont sa hauteur et son diamètre (chap. II, § V).

III.3. Cas d'une forme parallélépipédique

Le parallélépipède est défini par six paramètres, à savoir, les trois longueurs des côtés et les trois angles entre les côtés. Ces six grandeurs sont les paramètres affinales dans le programme.

IV. MISE EN ŒUVRE DU TRAITEMENT DE LA FORME HEXAGONALE

L'objectif du travail de ce mémoire étant de pouvoir utiliser la forme prismatique à base hexagonale, nous avons, donc, entrepris de mettre au point le traitement d'une telle morphologie.

Pour atteindre l'objectif que nous nous sommes fixés, c'est-à-dire mettre au point le traitement de la morphologie de symétrie hexagonale des cristallites, nous avons exploités les relations de Langford *et al.* (voir chap. II, § VI). Après avoir bien étudié le contenu de l'article de cet auteur, nous avons procédé, en premier lieu, à la vérification des relations utilisées.

IV.1. Vérification des relations concernant la morphologie hexagonale

Comme premières vérifications, nous avons essayé de retrouver les valeurs fournies dans l'article (table 1) que nous avons repris ci-après ainsi que les courbes d'intensités (fig. 4 de l'article Vargas *et al*, 1983).

Tableau III-2 : Comparaison entre les paramètres de taille de la forme de symétrie hexagonale et ceux de la forme cylindrique : t = la valeur limite de t ; $e_{k,F}$ = la taille apparente à partir des coefficients de Fourier ; e_w = la taille apparente à partir de la largeur à mi hauteur FWHM ; e_b = la taille apparente à partir de la largeur intégrale ; e_T = la taille issue de la variance ; M_R le paramètre de Mitra ('Rotundity paramètre')

Forme prisme hexagonale

j ($^\circ$)	q ($^\circ$)	τ	$e_{k,F}$	e_w/t	e_b/t	e_T/t	M_R
0	–	H	1.000	1.129	1.000	∞	0
f	0	$\sqrt{3A^2 + H^2}$	0.429	0.726	0.569	0.548	$\sqrt{3} \cos \phi \sin^2 \phi$
f	30	$\sqrt{2A^2 + H^2}$	0.429	0.801	0.611	0.612	0
90	0	$\sqrt{3} A$	0.750	0.906	0.778	1.225	0
90	30	2A	0.750	1.061	0.889	∞	0

Forme cylindrique

j ($^\circ$)	t	$e_{k,F}$	e_w/t	e_b/t	e_T/t	M_R
0	H	1.000	1.129	1.000	∞	0
f	$\sqrt{D^2 + H^2}$	0.440	0.780	0.599	0.627	$-HD^2/\tau^3$
90	D	0.785	0.998	0.849	∞	$-H/\tau$

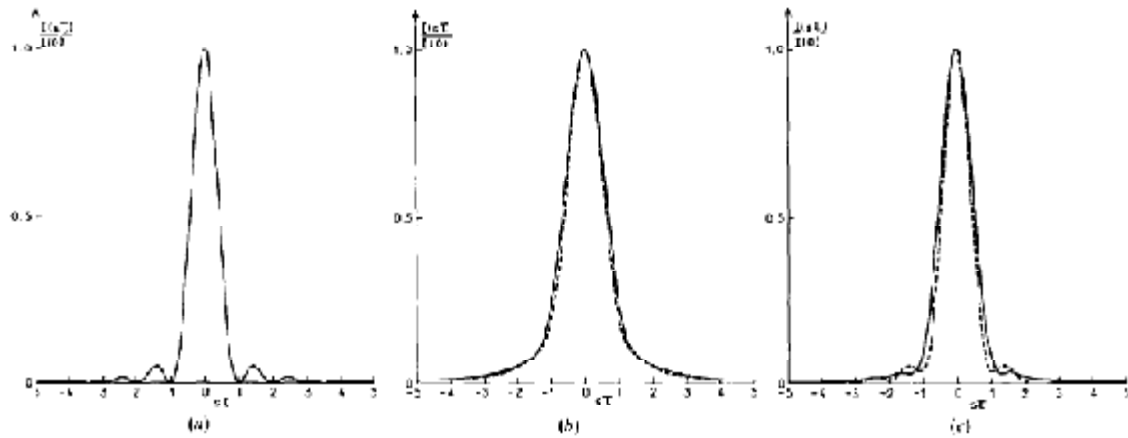


Figure III-1 : Profil de raie théorique pour les cristallites de forme prismatique à base hexagonale, $q = 0^\circ$, $q = 30^\circ$: (a) $j = 0^\circ$; (b) $j = f$; (c) $j = 90^\circ$.

Pour cela d'autres programmes supplémentaires ont dû être construits et utilisés.

La comparaison de l'ensemble de ces résultats (tab.III-2 et fig. III-1) avec l'ensemble des résultats auxquels nous avons abouti a montré que ces deux ensembles sont absolument identiques. En conséquence, les relations fournies semblent bien être celles utilisées.

Pour confirmer davantage notre compréhension des relations rapportées, nous avons procédé à la démonstration de quelques-unes d'entre elles. Toutes les relations reconsidérées se sont avérées être exactes.

IV.2. Implantation de la partie concernant la symétrie hexagonale

Une routine a été écrite qui utilise les relations déjà citées (Chap. II, § IV). Le code écrit en fortran, est conforme à la structure de données du programme DSIZE auquel il a été, par ailleurs, intégré.

CHAPITRE IV

TESTS, RESULTATS ET DISCUSSIONS

I. INTRODUCTION

Plusieurs exemples ont été utilisés dans le but de s'assurer du bon fonctionnement du programme. Les vérifications ont été effectuées suivant deux stratégies. La première consiste à appliquer la ressemblance, de point de vue paramètres de forme, entre les deux formes cylindrique et prismatique à base hexagonale. Les vérifications ont été faites à travers des comparaisons avec les résultats trouvés en considérant, à chaque fois que la situation le permet, le cas d'une morphologie cylindrique correspondante, ceci pour s'assurer de la plausibilité des résultats de traitement de la forme prismatique à base hexagonale.

La vérification a été poursuivie en traitant des exemples théoriques qui permettent de juger des résultats.

Pour tester le programme, nous avons considéré deux exemple théoriques, quatre exemples hybrides et enfin un exemple expérimentale.

II. EXEMPLES THEORIQUES

Pour ces exemples nous allons donner le choix des paramètres de forme et les motifs qui ont guidé celui-ci.

II.1. Exemple 1

II.1.1. Choix

Pour ce premier exemple, le choix s'est porté sur un exemple expérimental (ZnO oxalate, Langford *et al.*, 1993) dont la forme moyenne des cristallites s'est avérée être cylindrique. Les valeurs moyennes pour la hauteur et le diamètre sont respectivement 351 Å et 404 Å.

Les valeurs correspondant aux largeurs intégrales ont été évaluées, après une déconvolution du profil expérimental à l'aide de la méthode de Voigt (chap. I, § VI.5).

Ce choix a été effectué pour deux raisons majeurs.

La première est le fait que la forme des cristallites est cylindrique, ce qui nous permettrait de se situer quant aux résultats que nous obtiendrions en émettant l'hypothèse d'une forme à symétrie hexagonale. En effet, cette dernière morphologie est proche de la forme cylindrique.

La deuxième raison c'est que l'exemple en question présente des données précises et pour lesquelles on dispose de bonnes approches pour le diamètre et pour la hauteur.

II.1.2. Résultats

Les principaux résultats sont donnés aux paragraphes suivants pour le cas cylindrique et pour le cas d'une forme à symétrie hexagonale.

II.1.2.1. Cas d'une forme cylindrique

a- dimensions réelles et apparentes

Les résultats concernant les dimensions réelles (t) et apparentes (e) sont regroupés dans le tableau IV.1. La quatrième colonne (Face) indique quelle face est coupée par le vecteur indiquant la direction de diffraction : 'D' lorsque celui-ci coupe la face latérale et 'H' lorsqu'il coupera la base du cylindre.

Tableau IV.1 : Dimensions apparentes et réelles, calculées, observées et leurs différences pour chaque réflexion.

h	k	l	Face	t_{cal}	t_{obs}	Δt	e_{cal}	e_{obs}	Δe
1	0	0	D	404.0	404.0	0.0	342.9	342.9	0.0
0	0	2	H	351.0	351.0	0.0	351.0	351.0	0.0
1	1	0	D	404.0	404.0	0.0	342.9	342.9	0.0
2	0	0	D	404.0	404.0	0.0	342.9	342.9	0.0
1	1	2	D	476.2	476.2	0.0	318.7	318.7	0.0
0	0	4	H	351.0	351.0	0.0	351.0	351.0	0.0
2	1	0	D	404.0	404.0	0.0	342.9	342.9	0.0
1	1	4	H	449.8	449.8	0.0	320.2	320.2	0.0
3	0	0	D	404.0	404.0	0.0	342.9	342.9	0.0
3	0	2	D	429.4	429.4	0.0	320.0	320.0	0.0
0	0	6	H	351.0	351.0	0.0	351.0	351.0	0.0
2	2	0	D	404.0	404.0	0.0	342.9	342.9	0.0

b- valeurs moyennes des tailles apparentes observées et calculées.

Les valeurs moyennes trouvées pour les tailles apparentes calculées et observées sont :

$$\langle e_{cal} \rangle = 339.1 \text{ \AA} ; \langle e_{obs} \rangle = 339.1 \text{ \AA}.$$

c- Ecarts types sur la taille réelle et sur la taille apparente

Les écarts types obtenus sur la taille réelle et sur la taille apparente sont :

$$SD_e = 0.0 \text{ \AA} ; SD_t = 0.0 \text{ \AA}.$$

d- Valeurs moyennes pour la hauteur et le diamètre du cylindre

Les valeurs moyennes obtenues pour la hauteur et le diamètre pour la forme cylindrique sont respectivement :

$$D = 404 (0.) \text{ \AA} ; H = 351 (0.) \text{ \AA}.$$

Ce résultat est attendu puisque les données traitées sont les valeurs calculées pour la hauteur et le diamètre. On le voit à travers les écarts types sur la hauteur et le diamètre, d'une part et sur les valeurs moyennes des dimensions réelles et apparentes des cristallites ainsi qu'à travers les différences entre les valeurs calculées et observées relatives à ces deux ensembles de valeurs.

II.1.2.2. Cas d'une forme prismatique hexagonale

Le même exemple théorique 1 a été considéré dans le cas d'une forme à symétrie hexagonale. Cependant et comme les données de base sont expérimentales, les valeurs théoriques utilisées ici sont celles issues de la forme cylindrique. Ceci aurait pu s'utiliser de la même manière en partant de la forme hexagonale qui nous aurait fourni des valeurs théoriques pour la morphologie cylindrique.

Pour ces données théoriques, on trouvera, ci-dessous, les valeurs pour les dimensions réelles et les dimensions apparentes calculées et observées ainsi que les valeurs moyennes pour les paramètres de forme.

a- dimensions réelles et apparentes

Le tableau IV.2 reprend les valeurs des dimensions réelles (*t*) et apparentes (*e*). Ici dans la colonne 'Face', 'A' indique que le vecteur de diffraction coupe la face latérale du prisme hexagonale et 'H' signifie que le vecteur en question coupe le prisme en sa base.

Tableau IV.2 : Valeurs observées et calculées et leurs différences pour t et e correspondant à chaque réflexion.

h	k	l	Face	t_{cal}	t_{obs}	Δt	e_{cal}	e_{obs}	Δe
1	0	0	A	418.9	440.9	22.0	325.8	342.9	17.1
0	0	2	H	346.8	351.0	4.2	346.8	351.0	4.2
1	1	0	A	362.8	342.9	-19.9	362.8	342.9	-19.9
2	0	0	A	418.9	440.9	22.0	325.8	342.9	17.1
1	1	2	H	655.0	629.4	-25.5	331.6	318.7	-12.9
0	0	4	H	346.8	351.0	4.2	346.8	351.0	4.2
2	1	0	A	369.5	370.4	0.9	342.1	342.9	0.8
1	1	4	H	444.3	417.7	-26.6	340.6	320.2	-20.4
3	0	0	A	418.9	440.9	22.0	325.8	342.9	17.1
3	0	2	A	445.3	465.7	20.4	306.0	320.0	14.0
0	0	6	H	346.8	351.0	4.2	346.8	351.0	4.2
2	2	0	A	362.8	342.9	-19.9	362.8	342.9	-19.9

b- Taille apparente moyenne calculée et taille apparente moyenne observée

Les valeurs de la taille apparente moyenne observée et de la taille apparente calculée sont :

$$\langle e_{cal} \rangle = 339 \text{ \AA}; \langle e_{obs} \rangle = 339 \text{ \AA}.$$

c- Ecarts types sur la taille réelle et sur la taille apparente

Ci-après, sont données les déviations standards trouvées sur la taille apparente et sur la taille réelle :

$$SD_e = 20 \text{ \AA}; SD_t = 26 \text{ \AA}.$$

d-valeurs moyennes pour la hauteur et le côté de l'hexagone

Elles sont respectivement de : 347 (15) Å et de 209 (6) Å.

Comme on peut l'observer sur ces résultats, les valeurs semblent être moins précises. En fait, il ne faut pas oublier que les données théoriques correspondent à la forme cylindrique et qu'il est normal qu'un hexagone soit différent d'un cercle et que, par conséquent, l'approche de la forme cylindrique par une forme prismatique hexagonale ne peut être parfaite d'où les écarts non nuls correspondant à la morphologie à symétrie hexagonale.

II.1.3. Comparaison des deux résultats

En comparant les valeurs de la hauteur correspondant aux deux formes hexagonale et cylindrique, on remarque qu'elles sont très proches (à comparer 351 Å et 347 Å).

Concernant la comparaison du côté de l'hexagone avec le diamètre du cylindre, nous avons fait l'hypothèse d'une équivalence entre le volume du cylindre et le volume de l'hexagone pour essayer de trouver la grandeur hexagonale qui correspondrait au diamètre du cylindre. Ainsi :

$$\frac{H\pi D^2}{4} = \frac{3\sqrt{3}A^2}{2}H ;$$

d'où : $D = 1.8188 \text{ \AA}$.

Dans le cas de cet exemple, les valeurs à comparer seraient 404 Å (valeur de D) et 380 Å. Comme on peut le voir, ces valeurs sont comparables : la différence est de 6 %.

II.2. Exemple 2

Pour ce deuxième exemple, nous avons considéré un cas où la forme hexagone / cylindre est allongée, parce que cela nous a paru plus fréquent chez les poly cristaux ayant des cristallites de cette forme.

II.2.1. Choix

Une forme hexagonale de dimensions 300 Å pour le côté de l'hexagone et 800 Å pour la hauteur a fait l'objet de cet exemple.

II.2.2. Résultats

Les résultats les plus importants concernent naturellement les valeurs calculées pour les tailles réelles et apparentes ainsi que pour les paramètres de forme.

II.2.2.1. résultats des dimensions réelles et apparentes

a- Dimensions réelles et apparentes pour diverses raies de diffractions

On trouvera dans le tableau IV-3 les valeurs de e et t ainsi que les différences entre leurs valeurs observées et calculées pour les différentes réflexions.

Tableau IV-2 : Exemple théorique3 : Valeurs de e et t avec les différences entre grandeurs calculées et observées.

h	k	l	Face	t_{cal}	t_{obs}	Δt	e_{cal}	e_{obs}	Δe
0	0	1	H	800.0	800.0	0.0	800.0	800.0	0.0
1	0	0	A	600.0	600.0	0.0	466.7	466.7	0.0
1	0	1	A	705.5	705.5	0.0	480.5	480.5	0.0
0	0	2	H	800.0	800.0	0.0	800.0	800.0	0.0
1	0	2	A	954.5	954.5	0.0	557.9	557.9	0.0
1	1	0	A	519.6	519.6	0.0	519.6	519.6	0.0
1	1	1	A	551.8	551.8	0.0	510.9	510.9	0.0
0	0	3	H	800.0	800.0	0.0	800.0	800.0	0.0
2	0	0	A	600.0	600.0	0.0	466.7	466.7	0.0
2	0	1	A	628.0	628.0	0.0	458.1	458.1	0.0
1	0	3	H	908.8	908.8	0.0	619.5	619.5	0.0
1	1	2	A	638.6	638.6	0.0	543.9	543.9	0.0
2	0	2	A	705.5	705.5	0.0	480.5	480.5	0.0
0	0	4	H	800.0	800.0	0.0	800.0	800.0	0.0
1	1	3	H	1094.3	1094.3	0.0	584.6	584.6	0.0
2	1	0	A	529.2	529.2	0.0	489.9	489.9	0.0
1	0	4	H	862.9	862.9	0.0	656.2	656.2	0.0
2	1	1	A	543.4	543.4	0.0	479.4	479.4	0.0
2	0	3	A	818.5	818.5	0.0	517.9	517.9	0.0
2	1	2	A	584.1	584.1	0.0	489.9	489.9	0.0
3	0	0	A	600.0	600.0	0.0	466.6	466.6	0.0
1	1	4	H	976.5	976.5	0.0	637.4	637.4	0.0
3	0	1	A	612.6	612.6	0.0	456.7	456.7	0.0
0	0	5	H	800.0	800.0	0.0	800.0	800.0	0.0
2	0	4	A	954.5	954.5	0.0	557.9	557.9	0.0
2	1	3	A	646.3	646.3	0.0	513.8	513.8	0.0
3	0	2	A	649.0	649.0	0.0	463.0	463.0	0.0
1	0	5	H	840.8	840.8	0.0	679.7	679.7	0.0
2	2	0	A	519.6	519.6	0.0	519.6	519.6	0.0
2	2	1	A	527.8	527.8	0.0	508.3	508.3	0.0
3	0	3	A	705.5	705.5	0.0	480.5	480.5	0.0
1	1	5	H	916.9	916.9	0.0	670.2	670.2	0.0
3	1	0	A	540.8	540.8	0.0	480.7	480.7	0.0
2	1	4	A	724.5	724.5	0.0	544.3	544.3	0.0

Comme le fait ressortir le tableau précédent, les valeurs de e et de t sont parfaites avec des écarts entre grandeurs calculées et grandeurs observées nuls, preuve que le programme marche bien.

b- Tailles moyennes apparentes calculée et observée

On donne, ici, les valeurs moyennes de e et de t :

$$\langle e_{cal} \rangle = 567.7 \text{ \AA} ; \langle e_{obs} \rangle = 567.7 \text{ \AA}.$$

c- Ecart types sur la taille réelle et sur la taille apparente

Les écarts trouvés sur e et t correspondent effectivement à des valeurs théoriques parfaites :

$$SD_e = 0.0 \text{ \AA} ; SD_t = 0.0 \text{ \AA}.$$

II.2.2.2. Valeurs moyennes pour la hauteur et le côté de l'hexagone

Les valeurs trouvées pour la hauteur et le côté sont les même que celles fournies comme données c'est-à-dire :

$$H = 800 (0.) \text{ \AA} \text{ et } A = 300 (0.) \text{ \AA}.$$

II.3. Exemple 3

Parmi les exemples qui nous ont intéressés, il y'en a un qui possède une forme qui peut être considéré comme nanocristalline.

II.3.1. Choix

Dans l'ordre de considérer, justement, un cas nanocristallin, nous avons choisi un hexagone tel que sa hauteur et son côté soient égales respectivement à 80 Å et 30 Å.

II.3.2. Résultats

On donne les résultats du calcul dans les paragraphes suivants.

II.3.2.1. Résultats des dimensions réelles et apparentes

a- Dimensions réelles et apparentes

Nous avons repris dans le tableau IV-4 les valeurs observées et calculées avec leurs différences, des tailles t et e pour les diverses réflexions.

Tableau IV-4 : Valeurs de e et t avec les différences entre grandeurs calculées et observées.

h	k	l	Face	t_{cal}	t_{obs}	Δt	e_{cal}	e_{obs}	Δe
0	0	1	H	80.0	80.0	0.0	80.0	80.0	0.0
1	0	0	A	60.0	60.0	0.0	46.7	46.7	0.0
1	0	1	A	70.6	70.6	0.0	48.1	48.1	0.0
0	0	2	H	80.0	80.0	0.0	80.0	80.0	0.0
1	0	2	A	95.6	95.6	0.0	55.8	55.8	0.0
1	1	0	A	52.0	52.0	0.0	52.0	52.0	0.0
1	1	1	A	55.2	55.2	0.0	51.1	51.1	0.0
0	0	3	H	80.0	80.0	0.0	80.0	80.0	0.0
2	0	0	A	60.0	60.0	0.0	46.7	46.7	0.0
2	0	1	A	62.8	62.8	0.0	45.8	45.8	0.0
1	0	3	H	90.8	90.8	0.0	62.0	62.0	0.0
1	1	2	A	63.9	63.9	0.0	54.4	54.4	0.0
2	0	2	A	70.6	70.6	0.0	48.1	48.1	0.0
0	0	4	H	80.0	80.0	0.0	80.0	80.0	0.0
1	1	3	H	109.3	109.3	0.0	58.5	58.5	0.0
2	1	0	A	52.9	52.9	0.0	49.0	49.0	0.0
1	0	4	H	86.2	86.2	0.0	65.7	65.7	0.0
2	1	1	A	54.4	54.4	0.0	47.9	47.9	0.0
2	0	3	A	82.0	82.0	0.0	51.8	51.8	0.0
2	1	2	A	58.4	58.4	0.0	49.0	49.0	0.0
3	0	0	A	60.0	60.0	0.0	46.7	46.7	0.0
1	1	4	H	97.6	97.6	0.0	63.8	63.8	0.0
3	0	1	A	61.3	61.3	0.0	45.7	45.7	0.0
0	0	5	H	80.0	80.0	0.0	80.0	80.0	0.0
2	0	4	A	95.6	95.6	0.0	55.8	55.8	0.0
2	1	3	A	64.7	64.7	0.0	51.4	51.4	0.0
3	0	2	A	64.9	64.9	0.0	46.3	46.3	0.0
1	0	5	H	84.1	84.1	0.0	68.0	68.0	0.0
2	2	0	A	52.0	52.0	0.0	52.0	52.0	0.0
2	2	1	A	52.8	52.8	0.0	50.8	50.8	0.0
3	0	3	A	70.6	70.6	0.0	48.1	48.1	0.0
1	1	5	H	91.6	91.6	0.0	67.1	67.1	0.0
3	1	0	A	54.1	54.1	0.0	48.1	48.1	0.0
2	1	4	A	72.6	72.6	0.0	54.5	54.5	0.0
3	1	1	A	54.9	54.9	0.0	47.1	47.1	0.0
2	2	2	A	55.2	55.2	0.0	51.1	51.1	0.0
2	0	5	H	95.2	95.2	0.0	59.3	59.3	0.0
0	0	6	H	80.0	80.0	0.0	80.0	80.0	0.0
3	1	2	A	57.2	57.2	0.0	47.3	47.3	0.0
1	0	6	H	82.8	82.8	0.0	69.7	69.7	0.0

b- Tailles apparentes moyennes calculée et observée

Ces moyennes pour les tailles ont été trouvées égales à :

$$\langle e_{cal} \rangle = 57.1 \text{ \AA} ; \langle e_{obs} \rangle = 57.1 \text{ \AA}.$$

c- Ecart types sur la taille réelle et sur la taille apparente

Etant donné que nous avons affaire à un cas théorique, il est normal que les déviations standards prennent des valeurs nulles :

$$SDe = 0.0 \text{ \AA} ; SDt = 0.0 \text{ \AA}.$$

II.3.2.2. Valeurs moyennes pour la hauteur et le côté de l'hexagone

Les valeurs théoriques de la hauteur et du côté du prisme à base hexagonale ont été retrouvées par le programme : $H = 80 \text{ \AA}$; $A = 30 \text{ \AA}$. Donc, même pour des dimensions très petites, l'affinement se déroule bien.

III. EXEMPLES HYBRIDES

Dans cette partie, nous avons voulu considérer des cas plus proches de la réalité que les cas théoriques. Ainsi, nous avons pris des cas théoriques (les mêmes que précédemment) auxquels nous avons apporté des perturbations aléatoires sur les largeurs intégrales. L'amplitude des perturbations varie de 0 à 20 pour cent.

III.1. Exemple hybride 1

Le premier exemple hybride choisi est l'exemple théorique 1 précédent pour lequel les largeurs intégrales ont été modifiées.

III.1.1. Amplitudes de perturbation

Les amplitudes de perturbation appliquées à chaque réflexion de cet exemple sont données dans le tableau IV-5. Les perturbations sont données en pourcentage.

Tableau IV-5 : Exemple hybride 1 : pourcentage des perturbations des largeurs intégrales pour les différentes réflexions.

Réflexion	perturbation(%)	Réflexion	perturbation(%)
0 0 1	18	3 0 0	-4
1 0 0	20	1 1 4	17
1 0 1	-19	3 0 1	19
0 0 2	15	0 0 5	20
1 0 2	07	2 0 4	-02
1 1 0	-06	2 1 3	13
1 1 1	16	3 0 2	-14
0 0 3	01	1 0 5	-10
2 0 0	-07	2 2 0	14
2 0 1	-18	2 2 1	-16
1 0 3	05	3 0 3	02
1 1 2	10	1 1 5	-05
2 0 2	-15	3 1 0	-02
0 0 4	09	2 1 4	06
1 1 3	12	3 1 1	-07
2 1 0	-13	2 2 2	16
1 0 4	04	2 0 5	09
2 1 1	-03	0 0 6	11
2 0 3	11	3 1 2	-03
2 1 2	03	1 0 6	08

III.1.2. Résultats

III.1.2.1. Résultats sur les tailles réelles et apparentes

a- Dimensions réelles et apparentes

Le tableau IV-6 contient les valeurs calculées et observées des tailles e et t pour chaque raie de diffraction. Les différences entre les valeurs calculées et observées sont également fournies.

Tableau IV-6 : Exemple hybride 1 : t_{cal} , t_{obs} , Δt , e_{cal} , e_{obs} et Δe pour les différentes réflexions

h	k	l	Face	t_{cal}	t_{obs}	Δt	e_{cal}	e_{obs}	Δe
0	0	1	H	729.1	678.0	-51.1	729.1	678.0	-51.1
1	0	0	A	614.3	500.0	-114.3	477.8	388.9	-88.9
1	0	1	A	722.4	886.5	164.2	483.4	593.3	109.9
0	0	2	H	729.1	695.7	-33.4	729.1	695.7	-33.4
1	0	2	H	937.5	892.1	-45.3	547.9	521.4	-26.5
1	1	0	A	532.0	552.8	20.7	532.0	552.8	20.7
1	1	1	A	564.9	480.4	-84.5	517.9	440.4	-77.5
0	0	3	H	729.1	792.1	63.0	729.1	792.1	63.0
2	0	0	A	614.3	645.2	30.8	477.8	501.8	24.0
2	0	1	A	643.1	772.2	129.2	465.2	558.7	93.5
1	0	3	H	828.2	824.0	-4.2	593.0	590.0	-3.0
1	1	2	H	1254.4	1208.5	-45.8	513.2	494.5	-18.7
2	0	2	A	722.4	844.8	122.4	483.4	565.3	81.9
0	0	4	H	729.1	733.9	4.9	729.1	733.9	4.9
1	1	3	H	997.3	893.7	-103.6	582.5	521.9	-60.5
2	1	0	A	541.8	608.2	66.4	501.6	563.1	61.5
1	0	4	H	786.4	801.9	15.5	618.7	631.0	12.2
2	1	1	A	556.4	563.7	7.3	487.9	494.3	6.4
2	0	3	A	838.1	758.9	-79.2	515.3	466.6	-48.7
2	1	2	A	598.1	574.5	-23.6	495.1	475.6	-19.5
3	0	0	A	614.3	625.0	10.7	477.8	486.1	8.3
1	1	4	H	890.0	783.5	-106.4	618.8	544.8	-74.0
3	0	1	A	627.3	517.6	-109.7	465.2	383.8	-81.3
0	0	5	H	729.1	666.7	-62.4	729.1	666.7	-62.4
2	0	4	H	937.5	974.0	36.6	547.9	569.2	21.4
2	1	3	A	661.8	583.9	-77.9	515.4	454.7	-60.7
3	0	2	A	664.5	763.2	98.7	468.8	538.3	69.6
1	0	5	H	766.2	910.2	144.0	635.8	755.2	119.5
2	2	0	A	532.0	455.8	-76.2	532.0	455.8	-76.2
2	2	1	A	540.5	631.4	90.9	518.0	605.1	87.1
3	0	3	A	722.4	704.0	-18.4	483.4	471.1	-12.3
1	1	5	H	835.6	921.0	85.4	640.0	705.5	65.4
3	1	0	A	553.8	551.9	-1.9	492.2	490.5	-1.7
2	1	4	H	1067.4	1019.4	-48.0	537.6	513.5	-24.2

b- Tailles apparentes moyennes calculée et observée

Nous donnons ci-dessous, les valeurs moyennes des tailles apparentes observées et calculées :

$$\langle e_{cal} \rangle = 555 \text{ \AA} ; \langle e_{obs} \rangle = 556 \text{ \AA}.$$

c- Ecarts types sur la taille réelle et sur la taille apparente et facteurs de reliabilité R et GoF

Les déviations standards sur la taille apparente et sur la taille réelle sont :

$$SDe = 65 \text{ \AA} ; SDt = 85 \text{ \AA}.$$

Les facteurs de reliabilité *R* et *GoF* (Goodness of Fit) valent :

$$R = 9\% ; GoF = 25.$$

III.1.2.2. Valeurs moyennes pour la hauteur et le côté de l'hexagone

Les valeurs moyennes pour la hauteur du prisme et la longueur du côté de sa base sont :

$$H = 729 (25) \text{ \AA} ; A = 307 (9) \text{ \AA}.$$

III.1.3. Discussion des résultats

On peut remarquer que les résultats obtenus traduisent bien la forme moyenne théorique des cristallites, malgré les perturbations assez importantes que l'on a fait subir aux données théoriques, celles-ci étant de 20 % en moyenne sur les largeurs intégrales.

Concrètement, avec ces perturbations, les précisions sur les paramètres moyens de la forme des cristallites, sont de 3,4 % dans le cas de la hauteur du prisme hexagonale et de 6.5 % pour la longueur du côté de sa base.

On doit signaler que les valeurs moyennes de *H* et *A* ne sont plus égales aux valeurs théoriques, ceci est prévisible puisque les paramètres moyens de la forme des cristallites ont dû changer après perturbation.

III.2. Exemple hybride 2

Comme exemple hybride 2, nous avons pris le même cas précédent mais avec un deuxième jeu de perturbations, comme précisé ci-après.

III.2.1. Amplitudes de perturbation

Les pourcentages des perturbations auxquelles ont été soumises les données théoriques pour la largeur intégrale de cet exemple sont fournis dans le tableau IV-7.

Tableau IV-7 : Exemple hybride 2 : pourcentage des perturbations des largeurs intégrales.

Réflexion	perturbation (%)	Réflexion	perturbation (%)
0 0 1	15	3 0 0	04
1 0 0	01	1 1 4	11
1 0 1	06	3 0 1	07
0 0 2	19	0 0 5	10
1 0 2	20	2 0 4	02
1 1 0	07	2 1 3	12
1 1 1	17	3 0 2	20
0 0 3	11	1 0 5	09
2 0 0	12	2 2 0	05
2 0 1	15	2 2 1	04
1 0 3	08	3 0 3	03
1 1 2	18	1 1 5	05
2 0 2	19	3 1 0	03
0 0 4	14	2 1 4	06
1 1 3	13	3 1 1	19
2 1 0	16	2 2 2	02
1 0 4	01	2 0 5	04
2 1 1	17	0 0 6	15
2 0 3	15	3 1 2	08
2 1 2	13	1 0 6	11

III.2.2. Résultats

III.2.2.1. Résultats des dimensions réelles et apparentes

a- Valeurs des tailles réelles et apparentes pour les diverses raies de diffraction

Nous avons regroupé, dans le tableau IV-8, les valeurs des tailles réelles et apparentes observées et calculées pour chaque réflexion.

Tableau IV-8 : Exemple hybride 2 : t_{cal} , t_{obs} , Δt , e_{cal} , e_{obs} et Δe pour chaque raie.

h	k	l	Face	t_{cal}	t_{obs}	Δt	e_{cal}	e_{obs}	Δe
0	0	1	H	794.8	695.7	-99.2	794.8	695.7	-99.2
1	0	0	A	601.2	594.1	-7.1	467.6	462.0	-5.5
1	0	1	A	706.9	666.4	-40.5	480.9	453.3	-27.6
0	0	2	H	794.8	987.7	192.8	794.8	987.7	192.8
1	0	2	A	956.4	1196.5	240.1	557.4	697.3	139.9
1	1	0	A	520.6	485.6	-35.0	520.6	485.6	-35.0
1	1	1	A	552.9	471.9	-80.9	511.5	436.6	-74.9
0	0	3	H	794.8	898.9	104.0	794.8	898.9	104.0
2	0	0	A	601.2	535.7	-65.5	467.6	416.7	-50.9
2	0	1	A	629.3	739.3	110.0	458.8	539.0	80.2
1	0	3	H	902.9	838.2	-64.7	617.8	573.6	-44.2
1	1	2	A	639.8	779.9	140.1	544.2	663.3	119.1
2	0	2	A	706.9	593.6	-113.3	480.9	403.8	-77.1
0	0	4	H	794.8	701.8	-93.1	794.8	701.8	-93.1
1	1	3	H	1087.2	1249.2	162.0	584.8	671.9	87.1
2	1	0	A	530.2	456.2	-74.0	490.9	422.4	-68.6
1	0	4	H	857.3	869.3	12.0	653.7	662.8	9.1
2	1	1	A	544.5	655.0	110.5	480.2	577.6	97.4
2	0	3	A	820.1	713.1	-107.0	518.0	450.4	-67.6
2	1	2	A	585.3	517.4	-67.9	490.4	433.5	-56.9
3	0	0	A	601.2	625.0	23.8	467.6	486.1	18.5
1	1	4	H	970.2	875.4	-94.8	636.4	574.3	-62.2
3	0	1	A	613.8	659.0	45.1	457.5	491.1	33.6
0	0	5	H	794.8	727.3	-67.6	794.8	727.3	-67.6
2	0	4	A	956.4	938.4	-18.0	557.4	546.9	-10.5
2	1	3	A	647.6	735.5	87.9	514.1	583.8	69.8
3	0	2	A	650.3	541.3	-109.0	463.5	385.8	-77.7
1	0	5	H	835.4	769.8	-65.5	676.7	623.6	-53.1
2	2	0	A	520.6	547.0	26.3	520.6	547.0	26.3
2	2	1	A	528.9	507.7	-21.2	509.1	488.7	-20.4
3	0	3	A	706.9	728.2	21.3	480.9	495.4	14.5
1	1	5	H	911.0	870.0	-40.9	668.3	638.3	-30.0
3	1	0	A	541.9	525.1	-16.8	481.7	466.7	-15.0
2	1	4	A	725.9	772.3	46.3	544.3	579.0	34.7

b- Tailles apparentes moyennes calculée et observée

On trouvera, ci-après, les valeurs moyennes obtenues respectivement pour les tailles apparentes calculée et observée :

$$\langle e_{cal} \rangle = 567 \text{ \AA} ; \langle e_{obs} \rangle = 567 \text{ \AA}.$$

c- Ecart types sur la taille réelle et sur la taille apparente et facteurs de reliabilité R et GoF

Les écarts types sur la taille réelle et la taille apparente sont :

$$SDe = 81 \text{ \AA} ; SDt = 102 \text{ \AA}.$$

Les facteurs de reliabilité R et GoF ont pour valeur :

$$R = 11\% ; GoF = 37.$$

III.2.2.2. Valeurs moyennes pour la hauteur et le côté de l'hexagone

Les valeurs moyennes pour la hauteur du prisme et la longueur du côté de sa base sont :

$$H = 795 (32) \text{ \AA} ; A = 301 (11) \text{ \AA}.$$

III.2.3. Discussion des résultats

Il est remarquable, au vu des résultats obtenus, que ce nouveau jeu de valeurs de perturbation n'a eu aucun effet de divergence. Bien au contraire, les valeurs obtenues particulièrement pour les paramètres A et H du prisme sont d'assez grande précision : 4 % pour la hauteur et 4 % pour la longueur du côté A de l'hexagone.

Par ailleurs, si on s'intéresse à la comparaison des paramètres moyens de forme pour les cristallites, on observerait que les perturbations aléatoires appliquées, n'introduisent pas une modification substantielle des dimensions originelles de la forme.

Il est important de signaler que la modification des valeurs de l'estimation initiale des paramètres de forme n'induit pratiquement aucun changement dans les résultats finaux du calcul, c'est-à-dire, de l'affinement.

Précisons que, comme on peut le voir sur les tableaux de valeurs (comme, par exemple, le tableau IV-4), le nombre de raies de diffraction utilisé est de 40, nombre raisonnable au vu du faible angle de Bragg maximal utilisé qui est de l'ordre de $32^\circ(2\theta)$, ce qui n'implique pas de contraintes trop fortes intervenant dans les calculs, contraintes qui pourraient être interprétées comme étant à l'origine de la bonne qualité des résultats obtenus.

III.3. Exemple hybride 3

Comme troisième exemple hybride, nous avons pris le cas de nanocristaux ayant servi dans l'exemple théorique 2 (Chap. IV, § I.2) que nous avons modifié par perturbation des valeurs de la largeur intégrale. Les valeurs des perturbations sont précisées dans le paragraphe suivant.

III.3.1. Perturbations introduites

Les perturbations auxquelles ont été assujetties les valeurs des largeurs sont celles qui ont été utilisées dans l'exemple hybride 1. Ces perturbations sont reportées dans le tableau IV-9.

Tableau IV-9 : Exemple hybride 3 : perturbations appliquées aux largeurs intégrales.

Réflexion	perturbation (%)	Réflexion	perturbation (%)
0 0 1	18	3 0 0	-04
1 0 0	20	1 1 4	17
1 0 1	-19	3 0 1	19
0 0 2	15	0 0 5	20
1 0 2	07	2 0 4	-02
1 1 0	-06	2 1 3	13
1 1 1	16	3 0 2	-14
0 0 3	01	1 0 5	-10
2 0 0	-07	2 2 0	14
2 0 1	-18	2 2 1	-16
1 0 3	05	3 0 3	02
1 1 2	10	1 1 5	-05
2 0 2	-15	3 1 0	-02
0 0 4	09	2 1 4	06
1 1 3	12	3 1 1	-07
2 1 0	-13	2 2 2	16
1 0 4	04	2 0 5	09
2 1 1	-03	0 0 6	11
2 0 3	0.11	3 1 2	-03
2 1 2	03	1 0 6	08

III.3.2. Résultats

III.3.2.1. Résultats sur les tailles réelles et apparentes

a- Les différentes dimensions réelles et apparentes

Les diverses valeurs correspondant aux dimensions réelles et apparentes obtenues pour l'exemple hybride 3 sont regroupées dans le tableau IV-10.

Tableau IV-10 : Exemple hybride 3 : dimension réelle et apparente correspondant à chaque réflexion.

h	k	l	Face	t_{cal}	t_{obs}	Δt	e_{cal}	e_{obs}	Δe
0	0	1	H	72.7	67.8	-4.9	72.7	67.8	-4.9
1	0	0	A	61.2	50.0	-11.2	47.6	38.9	-8.7
1	0	1	A	72.0	88.7	16.7	48.2	59.4	11.2
0	0	2	H	72.7	69.6	-3.1	72.7	69.6	-3.1
1	0	2	H	93.3	89.2	-4.1	54.6	52.2	-2.4
1	1	0	A	53.0	55.3	2.3	53.0	55.3	2.3
1	1	1	A	56.3	48.1	-8.2	51.6	44.0	-7.5
0	0	3	H	72.7	79.2	6.5	72.7	79.2	6.5
2	0	0	A	61.2	64.5	3.4	47.6	50.2	2.6
2	0	1	A	64.0	77.2	13.2	46.3	55.9	9.6
1	0	3	H	82.5	82.4	-0.1	59.1	59.0	-0.1
1	1	2	H	124.8	120.7	-4.1	51.1	49.5	-1.7
2	0	2	A	72.0	84.5	12.6	48.2	56.6	8.4
0	0	4	H	72.7	73.4	0.7	72.7	73.4	0.7
1	1	3	H	99.3	89.3	-9.9	58.1	52.3	-5.8
2	1	0	A	53.9	60.8	6.9	49.9	56.3	6.4
1	0	4	H	78.4	80.2	1.8	61.7	63.1	1.4
2	1	1	A	55.4	56.4	1.0	48.6	49.4	0.9
2	0	3	A	83.6	76.0	-7.6	51.4	46.7	-4.7
2	1	2	A	59.6	57.5	-2.1	49.3	47.6	-1.7
3	0	0	A	61.2	62.5	1.3	47.6	48.6	1.0
1	1	4	H	88.6	78.3	-10.3	61.7	54.5	-7.2
3	0	1	A	62.5	51.8	-10.7	46.3	38.4	-7.9
0	0	5	H	72.7	66.7	-6.0	72.7	66.7	-6.0
2	0	4	H	93.3	97.4	4.0	54.6	57.0	2.4
2	1	3	A	66.0	58.4	-7.5	51.3	45.5	-5.8
3	0	2	A	66.2	76.3	10.2	46.7	53.8	7.2
1	0	5	H	76.4	91.0	14.7	63.4	75.6	12.2
2	2	0	A	53.0	45.6	-7.4	53.0	45.6	-7.4
2	2	1	A	53.8	63.1	9.3	51.6	60.5	8.9
3	0	3	A	72.0	70.5	-1.5	48.2	47.1	-1.0
1	1	5	H	83.2	92.1	8.9	63.8	70.6	6.8
3	1	0	A	55.1	55.2	0.1	49.0	49.1	0.1
2	1	4	H	106.2	101.9	-4.4	53.6	51.4	-2.2
3	1	1	A	55.9	59.3	3.3	47.8	50.6	2.8
2	2	2	A	56.3	48.1	-8.2	51.6	44.0	-7.5
2	0	5	H	86.5	82.3	-4.2	57.2	54.4	-2.8
0	0	6	H	72.7	72.1	-0.6	72.7	72.1	-0.6
3	1	2	A	58.3	59.5	1.2	47.8	48.8	1.0
1	0	6	H	75.3	75.0	-0.2	64.8	64.5	-0.2

b- Valeurs moyennes des dimensions apparentes calculées et observées.

La valeur moyenne de la taille apparente traduit la dimension perçue par les rayons X sur l'ensemble du cristal. Cette moyenne est faite pour e_{obs} et pour e_{cal} :

$$\langle e_{cal} \rangle = 55 \text{ \AA} ; \langle e_{obs} \rangle = 56 \text{ \AA}.$$

c- Ecarts types sur la taille réelle et la taille apparente et facteurs de reliabilité

Les déviations standards avec lesquelles les deux types de taille ont été trouvés sont :

$$SD_e = 6 \text{ \AA} ; SD_t = 7 \text{ \AA}.$$

Les valeurs trouvées pour les facteurs de reliabilité R et GoF sont :

$$R = 8 \% ; GoF = 2.5.$$

III.3.2.2. Dimensions moyennes des paramètres de la forme prismatique

Les dimensions du prisme hexagonal moyen représentant les nanocristaux sont :

$$A = 31 (1) \text{ \AA} ; H = 73 (2) \text{ \AA}.$$

III.3.3. Discussion des résultats

On constate que les dimensions de la forme moyenne des cristallites trouvées par calcul reste très voisines des dimensions théoriques même dans le cas de nano cristaux. La précision est pratiquement du même ordre que pour l'exemple avec des paramètres plus grand pour les dimensions des prismes : 3% pour le côté A de l'hexagone et aussi 3% pour la hauteur du prisme.

La même remarque s'applique pour cet exemple de nanocristaux : le nombre de 40 raies de diffraction utilisées s'est avéré suffisant pour décrire la forme du petit cristal.

On a constaté également une grande plage de stabilité pour la convergence des calculs donc pour l'affinement, par rapport aux valeurs initiales des paramètres de dimension du prisme.

III.4. Exemple hybride 4

Nous avons retenu le même exemple précédent de nanocristaux, mais avec l'autre jeu de perturbation qui a servi dans l'exemple hybride 2. Les détails concernant les perturbations sont donnés ci-après.

III.4.1. Perturbations appliquées

Les largeurs intégrales ont été perturbées tel que c'est donné dans le tableau IV-11.

Tableau IV-11 : Exemple hybride 4 : perturbations des largeurs des raies.

Réflexion	perturbation (%)	Réflexion	perturbation (%)
0 0 1	15	3 0 0	-04
1 0 0	01	1 1 4	11
1 0 1	06	3 0 1	-07
0 0 2	-19	0 0 5	10
1 0 2	-20	2 0 4	02
1 1 0	07	2 1 3	-12
1 1 1	17	3 0 2	20
0 0 3	-11	1 0 5	09
2 0 0	12	2 2 0	-05
2 0 1	-15	2 2 1	04
1 0 3	08	3 0 3	-03
1 1 2	-18	1 1 5	05
2 0 2	19	3 1 0	03
0 0 4	14	2 1 4	-06
1 1 3	-13	3 1 1	19
2 1 0	16	2 2 2	02
1 0 4	-01	2 0 5	-04
2 1 1	-17	0 0 6	15
2 0 3	15	3 1 2	-08
2 1 2	13	1 0 6	11

III.4.2. Résultats

III.4.2.1. Résultats sur les tailles réelles et apparentes

a- Dimensions réelles et apparentes correspondant aux diverses réflexions

Les dimensions apparentes et réelles de chaque réflexion sont fournies dans le tableau IV-12. Les écarts entre valeurs calculées et observées sont également reportés.

Tableau IV-12 : Exemple hybride 3 : e et t pour chaque réflexion

h	k	l	Face	t_{cal}	t_{obs}	Δt	e_{cal}	e_{obs}	Δe
0	0	1	H	77.8	69.6	-8.2	77.8	69.6	-8.2
1	0	0	A	60.2	59.4	-0.7	46.8	46.2	-0.6
1	0	1	A	70.8	66.9	-3.9	48.0	45.4	-2.6
0	0	2	H	77.8	98.8	21.0	77.8	98.8	21.0
1	0	2	A	95.9	120.8	24.9	55.4	69.8	14.4
1	1	0	A	52.1	48.6	-3.5	52.1	48.6	-3.5
1	1	1	A	55.3	47.3	-8.0	51.1	43.7	-7.4
0	0	3	H	77.8	89.9	12.1	77.8	89.9	12.1
2	0	0	A	60.2	53.6	-6.6	46.8	41.7	-5.1
2	0	1	A	63.0	74.1	11.1	45.8	53.9	8.1
1	0	3	H	88.3	83.0	-5.4	61.1	57.4	-3.7
1	1	2	A	64.1	78.4	14.3	54.3	66.4	12.1
2	0	2	A	70.8	59.6	-11.2	48.0	40.4	-7.6
0	0	4	H	77.8	70.2	-7.6	77.8	70.2	-7.6
1	1	3	H	106.3	122.6	16.3	58.3	67.3	9.0
2	1	0	A	53.0	45.6	-7.4	49.1	42.2	-6.9
1	0	4	H	83.9	86.3	2.4	64.5	66.3	1.9
2	1	1	A	54.5	65.6	11.1	48.0	57.8	9.8
2	0	3	A	82.2	71.8	-10.4	51.6	45.1	-6.5
2	1	2	A	58.6	51.9	-6.7	49.0	43.4	-5.6
3	0	0	A	60.2	62.5	2.3	46.8	48.6	1.8
1	1	4	H	94.9	86.4	-8.5	63.1	57.5	-5.7
3	0	1	A	61.4	66.0	4.5	45.7	49.1	3.4
0	0	5	H	77.8	72.7	-5.1	77.8	72.7	-5.1
2	0	4	A	95.9	94.7	-1.2	55.4	54.7	-0.7
2	1	3	A	64.9	73.9	9.0	51.3	58.4	7.1
3	0	2	A	65.1	54.3	-10.8	46.3	38.6	-7.7
1	0	5	H	81.8	76.6	-5.2	66.6	62.4	-4.2
2	2	0	A	52.1	54.7	2.6	52.1	54.7	2.6
2	2	1	A	52.9	50.8	-2.1	50.9	48.9	-2.0
3	0	3	A	70.8	73.1	2.3	48.0	49.6	1.6
1	1	5	H	89.1	86.1	-3.0	66.1	63.9	-2.2
3	1	0	A	54.2	52.5	-1.7	48.2	46.7	-1.5
2	1	4	A	72.7	77.7	5.0	54.2	57.9	3.7
3	1	1	A	55.0	46.2	-8.9	47.2	39.6	-7.6
2	2	2	A	55.3	54.2	-1.1	51.1	50.1	-1.0
2	0	5	H	92.6	97.5	5.0	58.6	61.8	3.1
0	0	6	H	77.8	69.6	-8.2	77.8	69.6	-8.2
3	1	2	A	57.3	62.3	5.0	47.3	51.4	4.1
2	0	6	H	80.6	74.2	-6.4	68.2	62.8	-5.4

b- Dimensions apparentes moyennes calculée et observée

Les résultats relatifs à la dimension apparente des cristallites sont donnés en terme de moyenne sur les valeurs calculées et aussi sur les valeurs observées :

$$\langle e_{cal} \rangle = 57 \text{ \AA} ; \langle e_{obs} \rangle = 57 \text{ \AA}.$$

*c- Ecarts types sur les dimensions apparente et réelle, facteurs de
reliabilités R et GoF*

Les écarts types sur la dimension réelle et la dimension apparente valent :

$$SDe = 8 \text{ \AA} ; SDt = 10 \text{ \AA}.$$

Les facteurs de reliabilité *R* et *GoF* qualifiant les résultats obtenus ont pour valeurs respectives :

$$R = 10 \% ; GoF = 4.0.$$

III.4.2.2. Hauteur moyenne et longueur moyenne du côté du prisme hexagonal

On donne, ci-dessous, les résultats concernant la hauteur moyenne des cristallites et la longueur du côté de leur base supposée hexagonale :

$$H = 78 (3) \text{ \AA} ; A = 30 (1) \text{ \AA}.$$

III.4.3. Discussion des résultats

A la lumière des résultats trouvés pour ce dernier exemple hybride, il apparaît que le changement du jeu avec lequel on a perturbé les données n'a pas introduit de modifications sensibles dans les valeurs moyennes des paramètres de la forme prismatique à base hexagonale des nanocristaux constituant le polycristal. Celles-ci tournent, en effet, autour des valeurs théoriques ($H_{th} = 80 \text{ \AA}$ et $A_{th} = 30 \text{ \AA}$).

La même observation concernant le nombre de raies reste valable pour cet exemple hybride. Il en va de même de la stabilité des calculs et, par conséquent, de l'affinement, qui s'étale sur de grands domaines de valeurs initiales sur les paramètres de forme (longueur du côté de la base et hauteur du prisme hexagonale).

Avec des perturbations aléatoires allant jusqu'à 20 % pour la largeur et en dépit des faibles valeurs des dimensions des constituants nanocristallins, les précisions avec lesquelles les paramètres *H* et *A* sont toujours assez remarquables : 4 % pour *H* et 3 % pour *A*.

IV. EXEMPLE EXPERIMENTAL

IV.1. Choix

L'exemple qui a été choisi est l'oxyde de zinc ex-oxalate (Langford *et al.*, 1992, Boulitif, 1993). Ce composé a fait l'objet d'une étude microstructurale avec deux hypothèses pour la morphologie : morphologie sphérique et morphologie cylindrique. La forme cylindrique s'étant avérée la plus probable.

D'autres études ont été publiées par Bolis *et al.* (1989) et Grillet *et al.* (1989) notamment concernant la réactivité de surface de ce composé. Les derniers auteurs se sont intéressés aussi à la surface spécifique BET de cet oxyde de Zinc.

La poudre de l'oxyde de Zinc ox-oxalate est préparée par décomposition thermique de l'oxalate de zinc $ZC_2O_4 \cdot 2H_2O$ (Chauvin, 1986). Signalons qu'une étude détaillée d'un autre oxyde de Zinc : oxyde de Zinc ex-hydroxynitrate a été réalisée antérieurement (Louër *et al.*, 1983, Langford *et al.*, 1986) avec l'hypothèse d'un cylindre.

Pour notre part, nous avons considéré l'oxyde de Zinc ex-oxalate à travers deux hypothèses pour la forme des cristallites: cylindrique et prisme à base hexagonale.

IV.2. Données

L'enregistrement aux rayons X de ce composé a été fait sur un diffractomètre automatique, Siemens D500 avec un rayonnement monochromatique $I_{K\alpha 1} Cu$.

La décomposition du diagramme s'est effectuée par un programme de 'fitting' DIFFRAC-AT, fourni par Siemens.

Les paramètres du profil vrai ont été obtenus par la méthode de déconvolution de Voigt (voir chap. I, § VI-5).

Concernant la fonction instrumentale utilisée, ses largeurs intégrale et à mi-hauteur ont été évaluées au moyen de la relation de Cagliotti (Cagliotti *et al.* 1958):

$$(\text{largeur})^2 = U \text{tg}^2 q + V \text{tg} q + W,$$

où les constantes U , V et W sont fournies dans le tableau suivant :

	$U \times 10^3$	$V \times 10^3$	$W \times 10^3$
$2w$	4.749	-1.745	4.835
b	8.324	-3.111	6.085

IV.3. Résultats

IV.3.1. Cas d'une forme cylindrique

Les résultats concernant l'hypothèse d'une morphologie cylindrique sont donnés aux paragraphes suivants.

IV.3.1.1. Résultats sur les tailles réelles et apparentes

a- Dimension t et e

Les diverses valeurs de la taille réelle et de la taille apparente pour les différentes réflexions sont regroupées dans le tableau IV-13.

Tableau IV-13 : Exemple expérimental : valeurs de t et e pour les différentes raies de diffraction dans le cas cylindrique.

h	k	l	Face	t_{cal}	t_{obs}	Δt	e_{cal}	e_{obs}	Δe
1	0	0	D	404.5	392.7	-11.8	343.4	333.3	-10.0
0	0	2	H	351.6	338.5	-13.1	351.6	338.5	-13.1
1	1	0	D	404.5	409.5	5.0	343.4	347.6	4.2
2	0	0	D	404.5	403.2	-1.3	343.4	342.2	-1.1
1	1	2	D	476.8	507.1	30.3	319.2	339.4	20.3
0	0	4	H	351.6	358.9	7.3	351.6	358.9	7.3
2	1	0	D	404.5	395.9	-8.6	343.4	336.0	-7.3
1	1	4	H	450.6	471.2	20.7	320.7	335.5	14.7
3	0	0	D	404.5	387.7	-16.9	343.4	329.1	-14.3
3	0	2	D	430.0	419.6	-10.4	320.4	312.7	-7.7
0	0	6	H	351.6	345.2	-6.4	351.6	345.2	-6.4
2	2	0	D	404.5	423.0	18.5	343.4	359.1	15.7

b-Valeurs moyennes des tailles apparentes

Nous donnons, ci-dessous, les valeurs moyennes trouvées pour la taille apparente calculée et la taille apparente observée :

$$\langle e_{cal} \rangle = 340 \text{ \AA} ; \langle e_{obs} \rangle = 340 \text{ \AA}.$$

c- Ecarts type et facteurs de reliabilités R et GoF

Les déviations standards trouvées sur la dimension apparente et la dimension réelle sont :

$$SDe = 16 \text{ \AA} ; SDt = 21 \text{ \AA}.$$

Les facteurs de confiance R et GoF ont été trouvés égaux, respectivement à :

$$R = 3.0 \% ; GoF = 0.6.$$

IV.3.1.2. Valeurs moyennes du diamètre et de la hauteur des cristallites

Les dimensions moyennes, diamètre et hauteur, des cristallites supposés de forme cylindrique sont :

$$D = 404 (7) \text{ \AA} ; H = 352 (9) \text{ \AA}.$$

IV.3.2. Cas d'une forme de symétrie hexagonale

Dans les paragraphes qui suivent, nous allons donner les principaux résultats obtenus pour le cas d'une forme de symétrie hexagonale.

IV.3.2.1. Résultats sur les tailles réelles et apparentes

a- Dimensions apparentes et réelles

Dans le tableau IV-14, on trouvera les valeurs de la dimension apparente et de la dimension réelle pour chaque réflexion.

Tableau IV-14 : Exemple expérimental : t et e pour chaque raie de diffraction.

h	k	l	Face	t_{cal}	t_{obs}	Δt	e_{cal}	e_{obs}	Δe
1	0	0	A	420.5	428.6	8.1	327.1	333.3	6.3
0	0	2	H	346.9	338.5	-8.4	346.9	338.5	-8.4
1	1	0	A	364.2	347.6	-16.6	364.2	347.6	-16.6
2	0	0	A	420.5	440.0	19.5	327.1	342.2	15.2
1	1	2	H	655.2	668.4	13.3	332.7	339.4	6.7
0	0	4	H	346.9	358.9	12.1	346.9	358.9	12.1
2	1	0	A	370.8	362.9	-7.9	343.4	336.0	-7.4
1	1	4	H	444.5	437.1	-7.4	341.2	335.5	-5.7
3	0	0	A	420.5	423.1	2.6	327.1	329.1	2.0
3	0	2	A	447.0	455.3	8.3	307.0	312.7	5.7
0	0	6	H	346.9	345.2	-1.7	346.9	345.2	-1.7
1	2	0	A	364.2	359.1	-5.1	364.2	359.1	-5.1

b- Tailles apparentes moyennes observées et calculées

Les deux résultats suivants correspondent aux valeurs moyennes de la taille apparente calculée et de la taille apparente observée respectivement :

$$\langle e_{cal} \rangle = 339 \text{ \AA} ; \langle e_{obs} \rangle = 340 \text{ \AA}.$$

c- Déviations standards et facteurs de reliabilité R et GoF

Les écarts types sur e et t sont :

$$SDe = 13 \text{ \AA} ; SDt = 15 \text{ \AA}.$$

Ci-après, sont données les valeurs des facteurs de confiance R et GoF :

$$R = 2.3 \% ; GoF = 0.4.$$

IV.3.2.2 Valeurs moyennes de la hauteur et du côté de l'hexagone

Ces valeurs moyennes sont :

$$H = 347 (7) \text{ \AA} ; A = 210 (3) \text{ \AA}.$$

IV.4. Discussion et comparaison des deux résultats

En dépit des valeurs assez faibles des dimensions des constituants nanocristallins, les précisions avec lesquelles les paramètres H et D (cas de l'hypothèse d'une forme cylindrique) : et H et A (cas de l'hypothèse d'une forme prismatique à base hexagonale) ont été trouvés sont assez remarquables : 2.5 % pour H et 1.7 % pour D (cas cylindrique) et 2 % pour H et 1.4 % pour A (cas prisme hexagonal).

La première remarque qui peut se faire est le nombre réduit des réflexions qui ont servi dans les calculs. Ce nombre est 12 et pourtant, les valeurs des dimensions correspondant à la forme hexagonale sont correctes ce qui démontre la bonne convergence de la méthode.

Toujours par rapport à la bonne convergence, nous avons observé, après plusieurs essais, que les valeurs initiales n'ont pas un effet notable sur les résultats finaux, même si le nombre de cycles se trouve parfois augmenté.

Les résultats obtenus pour le cas d'une morphologie prismatique hexagonale ne s'écartent pas anormalement de ceux issus de l'hypothèse cylindrique. Ce qui confirme, encore une fois, que le traitement de la symétrie hexagonale se fait correctement.

Par rapport à la comparaison des résultats obtenus dans les deux hypothèses de forme des cristallites, commençons par observer une meilleure estimation par une forme hexagonale à travers les déviations standards sur les dimensions apparentes (§ IV.3.1.1 et § IV.3.2.1). En effet, la précision sur e dans le cas du modèle cylindrique est de 4.7 % tandis qu'elle est de 3.8 % dans le cas de l'hypothèse d'une forme prismatique à base hexagonale.

Cette tendance en faveur de la morphologie hexagonale se vérifie aussi à travers les précisions sur les paramètres de forme, à savoir, la hauteur H et le diamètre D pour l'hypothèse cylindrique et la hauteur H et le côté A pour la forme à base hexagonale (§ IV.3.1.2 et IV.3.2.2).

Les facteurs de confiance R et GoF (§ IV.3.1.1.c et IV.3.2.1.c) confortent également le fait que la forme moyenne des cristallites est plutôt un prisme droit à base hexagonale.

V. CONCLUSION

Au vu des résultats obtenus pour les différents exemples traités dans ce chapitre, il apparaît que le traitement de la morphologie prismatique à base hexagonale que nous avons mis au point fonctionne correctement.

Le nombre de réflexions suffisant pour appliquer ce traitement n'est pas nécessairement élevé. L'exemple 1 a montré qu'un nombre de douze peut être largement suffisant.

Par ailleurs, les valeurs initiales bénéficient de domaines de validité très étendus. Cela s'est confirmé sur un grand nombre de tests effectués.

La comparaison des résultats issus d'un exemple avec l'hypothèse d'une forme cylindrique et avec l'hypothèse d'une forme hexagonale va dans le sens attendu, autrement dit, une meilleure précision pour l'hypothèse d'une forme prismatique à base hexagonale.

On doit rappeler que la précision obtenue pour le dernier exemple traité (exemple expérimental) a été possible par le prétraitement des données d'enregistrement par l'application d'une opération de déconvolution qui a été effectuée, dans ce cas, à l'aide de la méthode de Voigt en vue d'extraire le profil vrai de l'échantillon.

CONCLUSION GENERALE

L'objectif de ce travail était d'arriver à compléter les formes possibles des cristaux qui peuvent être traitées dans une étude microstructurale en vue de la détermination de la morphologie des cristallites constituant une poudre cristalline ou un polycristal.

La forme des cristaux ayant une morphologie de symétrie hexagonale nous a semblé un bon choix vu l'existence, non négligeable, de composés cristallisant dans cette symétrie.

Pour atteindre le but fixé, nous avons dû passer par plusieurs étapes.

En premier lieu et après avoir rassemblé la documentation sur le sujet, nous nous sommes assurés de la justesse des relations de base fournies dans la littérature et utilisées dans ce type d'analyse. Les vérifications ont été effectuées sur plusieurs niveaux.

- Vérification de valeurs rapportées dans la bibliographie et obtenues par l'application de ces relations.
- Vérification de courbes théoriques publiées comme, par exemple, celles représentant l'intensité diffractée par un cristal en fonction de l'angle de diffraction q .
- Démonstrations entièrement refaites pour certaines relations.

En deuxième lieu, il nous a fallu comprendre en profondeur la construction du programme DSIZE avec tous les modules qui le constituent. Ce travail a nécessité beaucoup de temps.

Est venu, ensuite, la phase de l'écriture de la routine correspondant au traitement de la forme de symétrie hexagonale.

Des applications ont été effectuées sur des exemples choisis de telle façon qu'ils répondent à certains critères tels que l'ordre de grandeur des dimensions des cristallites et la possibilité, pour les exemples théoriques, de modifier les tailles apparentes des cristallites par des perturbations aléatoires et raisonnables.

Pour la réalisation de ce travail, plusieurs outils utilisés en cristallographie des poudres ou des polycristaux ont dû être maîtrisés ensuite appliqués.

Tous les exemples considérés dans ce travail ont été convenablement traités.

Au terme de l'application sur différents exemples, on peut voir que le traitement de la forme à symétrie hexagonale des cristaux mis en œuvre fonctionne, désormais, correctement.

Pour un exemple expérimental, des comparaisons ont été faites entre valeurs issues d'un calcul relatif à une hypothèse de cristallites cylindriques et celles obtenues à partir d'une hypothèse de cristallites ayant une symétrie hexagonale. Les résultats ont confirmé une plus

grande précision des résultats obtenus avec l'hypothèse d'une forme à symétrie hexagonale des cristallites.

Il a été constaté que le nombre de réflexions suffisant pour assurer la convergence lors de ce traitement est raisonnable. Au regard de l'exemple 1, un nombre de douze apparaît nettement suffisant.

Les domaines de validité pour les valeurs initiales pour les paramètres de forme sont très étendus. Ceci a été vérifié sur un grand nombre de tests réalisés.

On doit rappeler que la précision obtenue pour le dernier l'exemple traité (exemple expérimental) est dû en grande partie au prétraitement des données d'enregistrement par l'application d'une opération de déconvolution qui a été effectuée, dans ce cas, à l'aide de la méthode de Voigt.

En résumé, nous estimons que l'objectif d'implanter la méthode du traitement de la forme de symétrie hexagonale chez les cristallites est atteint.

Références bibliographiques

- AHTEE, M., UNONIUS, L., NURMELA, M. &SUORTTI, P. (1984). *J. Appl. Cryst.* **17**, 352.
- ALEXANDER, L. E. (1948), *J. Appl. Phys.*, 19, 1068.
- ALEXANDER, L. E. (1955) *J. Appl. Phys.*, 25, 155.
- ATTFIELD, J. P., SLEIGHT, A. W. &CHEETHAM, A. K. (1986).*Nature (London)***322**, 620.
- AUFFRÉDIC, J. P., CIOSMAK, D., LOUËR, D. &NIEPCE, J. C. (1980).*Proc. Ninth international Symposium on Reactivity of Solids*, Cracow. Polish academy of sciences, 590.
- BOLIS , V., FUBINI, B., GIAMELLO, E.&RELLER, A. (1989) . *J. Chem. Soc. Faraday Trans.***85**, 855.
- BOULTIF, A., *Thèse de Doctorat*, Rennes (1993).
- BERG, J. E. &WERNER, P. E. (1977).*Z.Kristallo.* **145**, 310.
- CAGLIOTI, G., PAOLETTI,A.&RICCI, F. P.(1958), *Nucl.Instrum***3**, 223.
- CHAUVIN, C., SAUSSEY, J.LAVALLEY, J. C. &DJEGA-MARIADASSOU, G. (1986).*Appl. Catal.***25**, 59.
- CLEARFIELD, A., McCUSKER, L. B. &RUDOLF, P. R. (1984).*Inorg.Chem.***23**, 4679.
- DEKEIJSER , Th. H.,LANGFORD, J. I., MITTEMEIJER, E. J. &VOGELS, A. B. P.(1982). *J. Appl. Cryst.* **15**, 308.
- ERGUN, S. (1968).*J. Appl. Cryst.***1**, 19.
- GRILLETET, Y., ROUQUEROL, F. &ROUQUEROL, J. (1989).*Thermochim.Acta***148**, 191.
- GUINIER, A. (1963). *X-ray Diffraction*. London: Freeman.
- JONES, F. W.(1938), *Proc. Roy. Soc.*, 166A, 16.
- KLUG, H. P. &ALEXANDER, L. E.,(1974), Addison-Wesley, Ed., New York.
- LANGFORD, J.I. (1978). *J. Appl. Cryst.***11**, 10.
- LANGFORD, J. L. & WILSON, A. J. C (1978).*J. App. Cryst.***11**, 102.
- LANGFORD, J. I. &LOÛR, D. (1982).*J. Appl. Cryst.* 15, 20.
- LANGFORD, J., I., LOUËR, D., SONNEVELD, E. J. &VISSER, J. W. (1986).*Powder Diffraction***1**, 211.
- LANGFORD,J.I.(1989), School of Physics & Space Research, University of C Birmingham.
- LANGFORD, J. I(1992).*NIST, Special Publ.* **846**, 110.

- LANGFORD, J. I., BOULTIF, A., AUFFREDIC, J. P. & LOUËR, D. (1992). *J. Appl. Cryst.*, **26**, 22
- LELE, S. & ANANTHARAMAN, T. R. (1966). *Proc. Indian Acad. Sci. Sect. A*, **64**, 261.
- LOUËR, D., WEIGEL, D. & LOUBOUTIN, R. (1969). *Acta Cryst.* **A25**, 335.
- LOUËR, D., WEIGEL, D. & LANGFORD, J. I. (1972). *J. Appl. Cryst.* **5**, 353.
- LOUËR, D., VARGAS, R. & LANGFORD, J. I. (1981). *Acta Cryst.* **A37**, C285
- LOUËR, D., AUFFREDIC, J. P., LANGFORD, J. I., CIOSMAK, D. & NIEPCE, J. C. (1983). *J. Appl. Cryst.* **16**, 183.
- LOUËR, D. & LOUËR, M. (1987). *J. Solid State Chem.* **68**, 292.
- MITRA, G. B. (1964). *Br. J. Appl. Phys.* **15**, 917.
- PANNETIER J. (1994), *Theory, Instruments and Method, Ed. Phys.*, Springer-Verlag, 207.
- SCHERRER, P. (1918), *Nachr. Ges. Wiss. Göttingen*, 98.
- STOKES, A. R. (1948). *Proc. Phys. Soc. London*, **61**, 382.
- VARGAS, R. (1981). Thèse 3ème cycle, Univ. of Rennes.
- VARGAS, R., LOUËR, D. & LANGFORD, J. I. (1983), *J. Appl. Cryst.* **16**, 512.
- WAGNER, C. N. J. & AQUA, E. N. (1963). *Adv. X-ray Anal.* **7**, 46.
- WARREN, B. E. & AVERBACH, B. L. (1950). *J. Appl. Phys.* **21**, 595.
- WARREN, B. E. (1969). "X-Ray Diffraction". Reading, MA, ed. Addison-Wesley.
- WARREN, B. E. (B. E.) (1969), X-ray diffraction, Ed. Addison-Wesley, New-York.
- WILLIAMSON, G. K. & HALL, W. H. (1953). *Acta Metallurgica* **1**, 22.
- WILSON, A. J. C. (1962). *X-ray Optics*, 2nd ed. London: Methuen.
- WILSON, A. J. C. (1963). *Mathematical Theory of X-ray Powder Diffractometry*. Eindhoven: Centrex.
- WILSON, A. J. C. (1969). *J. Appl. Cryst.* **2**, 181.

Résumé :

Le travail de ce mémoire concerne la détermination de la morphologie des cristallites dans un composé polycristallin. Différentes formes pour les cristallites peuvent être traitées, ce sont les formes sphérique, cylindrique et parallélépipédique. Ces morphologies ont été étudiées et traduites sous forme de programme (DSIZE) par Langford.

L'objectif de ce mémoire était de réaliser le traitement de la forme prismatique à base hexagonale, car, nous avons estimé que cette morphologie apparaît souvent dans les composés polycristallins qui possèdent la symétrie hexagonale.

De nombreuses questions se sont posées, ensuite résolues, au cours du travail parmi lesquelles nous citons la phase de la compréhension et l'exploitation des diverses relations utilisées dans cette méthode d'analyse microstructurale. C'est ainsi qu'une bonne partie de ces relations ont été redémontrées et plusieurs valeurs numériques et courbes en rapport avec ces relations ont été retrouvées, le but étant de partir sur des connaissances dépourvues de toute incertitude.

Le principe de la détermination de la morphologie des cristallites est celui des moindres carrés.

Après avoir étudié la méthode et les éléments qu'elle utilise, il a été question de construire une routine de traitement de la forme prismatique à base hexagonale conformément à l'objectif fixé.

Ce traitement a été intégré au programme de Langford qui nous a servi de base de travail, afin que les différentes symétries puissent être exploitées par l'utilisateur en complémentarité dans une même unité.

Le résultat du travail a été vérifié par la réalisation de nombreux tests théoriques et expérimentaux et aussi par le traitement successif de deux morphologies proches, cylindrique et prismatique à base hexagonale, à chaque fois que cela a été possible, ce qui permet de faire des comparaisons et, par conséquent, de confirmer les résultats trouvés. Les tests ont montré le bon fonctionnement du traitement mis en œuvre.

Au terme du travail, les aspects liés à la convergence du calcul et aussi à la limitation des domaines de validité des valeurs initiales correspondant aux paramètres de forme ont été pris en compte : la convergence a eu lieu pour chacun des exemples traités même avec des valeurs assez éloignées pour les valeurs initiales.

Mots clés :

Diffraction par poudres - analyse microstructurale - forme des cristallites – taille des cristallites – Méthode de Voigt, - RFI – Déconvolution - Dsize

Abstract :

The work of this thesis concerns the determination of the morphology of the crystallites in a polycrystalline compound. Different shapes for the crystallites can be processed, it is the spherical shapes, cylindrical and parallelepiped. These morphologies were studied and translated as a program (DSIZE) by Langford.

The objective of this paper was to achieve the treatment of prismatic hexagonal base, because we felt that this morphology often appears in polycrystalline compounds which possess hexagonal symmetry.

Many questions are asked, then resolved during the work among which we mention the phase of the understanding and exploitation of various relationships used in this method of microstructural analysis. Thus, a lot of these relationships were demonstrated and several numeric values and curves related to these relationships were found, in order to go on knowledge devoid of any uncertainty.

The principle of determining the morphology of the crystallites is that of least squares.

After studying the method and the elements it uses, it was about building a hexagonal prism processing routine basis in accordance with the target set.

This treatment has been integrated in Langford program which we used as a working basis, so that different symmetries can be exploited by the user complementarity in a single unit.

The result of work has been verified by the realization of many theoretical and experimental cases tests and by the subsequent treatment of two morphologies, cylindrical and prismatic hexagonal base, whenever this was possible, allowing for comparisons and, therefore, confirm the results. Tests showed the proper functioning of the treatment used.

At the end of the work, the aspects related to the convergence of computing and also limiting the range of validity of the initial values corresponding to the shape parameters were considered: the convergence took place for each of the examples treated with the values far enough to the initial values.

Key words:

Powder diffraction – microstructural analyse – crystallite shape – crystallite size – Voigt method – RFI - Dsize

ملخص

عمل هذه الأطروحة يتعلق بتحديد شكل البلورات في مجمع بلوري. يمكن معالجة الأشكال المختلفة للبلورة، التي تتمثل في الأشكال التالية: الكروية، الأسطوانية ومتوازية السطوح. وتمت دراسة مختلف هذه الأشكال وترجمتها إلى برنامج (DSIZE) من خلال الباحث Langford.

الهدف من هذا العمل هو تحقيق و معالجة الأشكال المنشورية ذات القاعدة السداسية، لأن هذا الشكل غالبا ما يظهر في المركبات البلورية ذات التناظر السداسي.

خلال هذا العمل، العديد من التساؤلات تم التطرق إليها، و الإجابة عنها و ذلك انطلاقا من مرحلة فهم واستغلال مختلف العلاقات المستخدمة في هذه الطريقة للتحليل على المستوى المجهرى . و في هذا الإطار، تم البرهان على عدد معتبر من هذه العلاقات، والوصول إلى مختلف القيم الرقمية والمنحنيات المتعلقة بها، للبدء في العمل على أسس سليمة.

مبدأ تحديد مورفولوجية البلورة هو طريقة المربعات الصغرى.

بعد دراسة الطريقة والعناصر المستعملة فيها، العمل كان حول بناء برنامج لمعالجة شكل الأجسام البلورية الموشورية ذات قاعدة سداسية، و ذلك وفق الهدف المسطر للدراسة.

وقد تم دمج هذه الدراسة في برنامج Langford الذي أخذناه كأساس لهذا العمل و ذلك لإمكانية استعمال نفس الوحدة لمعالجة مختلف الأشكال.

وقد تم التحقق من نتيجة هذا العمل انطلاقا من العديد من التجارب النظرية والتجريبية، و معالجة متسلسلة لشكلين متقاربين (الشكل الاسطواني و الشكل الموشوري ذو قاعدة سداسية) كلما سمح ذلك للمقارنة بين النتائج المتحصل عليها، و بالتالي التأكد منها.

نأخذ بعين الاعتبار الجوانب المتعلقة بالتقارب في الحسابات وأيضا الحد من مجال صلاحية القيم الابتدائية الموافقة للمعاملات المتعلقة بشكل البلورات: كل الأمثلة التي تم الطرق إليها حدث فيها تقارب، وثبت فيها اتساع مجال القيم الابتدائية.

الكلمات المفتاحية:

انعرجاع الأشعة بواسطة المساحيق – تحليل البنية على المستوى المجهرى – شكل البلورات – حجم البلورات – طريقة Dsize – RFI – Voigt