

Faculté des Sciences Exactes et d'Informatique
Département de Physique
Filière : Physique

MEMOIRE DE FIN D'ETUDES
Pour l'Obtention du Diplôme de Master en Physique
Option : **Physique des Matériaux**

THEME :
**Etude par diffraction des rayons X de l'effet du dopage sur la
structure d'un aluminophosphate**

Etudiant(e) : «Mokhtaria Belhadj »

Encadrant(e) : H. HENTIT

Année Universitaire 2018-2019

Dédicace

Je dédie ce travail qui n'aura jamais pu voir le jour sans les soutiens indéfectibles et sans limite de mes chers parents « **Mon père Ahmed et Ma mère Rabia** » qui ne cessent de me donner avec amour le nécessaire pour que je puisse arriver à ce que je suis aujourd'hui.

Que dieux vous protège et que la réussite soit toujours à ma portée pour que je puisse vous combler de bonheur.

Je dédie aussi ce travail :

- Mes grands-parents paternels et maternels : « **Abed Belhadj, Bessafi Bent aisa** » et « **Salima Chaouch** » : Ce travail est le résultat de vos prières incessantes, de votre tendresse, et de votre amour. Que dieu vous procure santé et joie pour le restant de la vie
- A la mémoire de mon grand-père maternel : « **Abd Rahim Chaouch** » : J'aurais bien aimé que vous soyez parmi nous pour qu'ensemble nous partagions ce bonheur. Qu'Allah vous réserve Sa clémence à Sa bien large miséricorde et vous accueille en son vaste paradis auprès des prophètes.
- A mes deux frères **Ilyes** et **Zoheir**, ma belle-sœur **Rania** et mes petites sœurs **Marwa** et **Assala**.
- A mes oncles, mes tantes et leur famille.
- A tous mes cousins, mes cousines et surtout mes deux chères **Dounia Zed** et **Imene Bouchiba**.
- A toute ma famille : « **Belhadj** » et « **Chaouch** »
- Tous mes amis, mes collègues et tous ceux qui m'estiment.

REMERCIEMENTS

Tout d'abord, je tiens à remercier le bon Dieu le tout Puissant de m'avoir donné la force et le courage de mener à bien ce modeste travail.

Ce travail a été réalisé à l'Université Abdel Hamid Ibn Badis de Mostaganem au sein du Laboratoire de Valorisation des Matériaux dirigé par le professeur *A.BENTOUAMI*.

Je tiens à exprimer ma reconnaissance pour le directeur de laboratoire le Professeur *A. BENTOUAMI* pour m'avoir accueillie au sein du laboratoire.

Je tiens à exprimer ma très profonde gratitude à M^{me} H. HENTIT Maître de Conférences à l'Université de Mostaganem, pour le temps qu'elle m'a consacré, qui a su me guider vers les bonnes références, pour toutes les connaissances scientifiques qu'elle m'a transmises, sa disponibilité, sa patience, ses conseils, et ses encouragements tout au long de ce travail.

Je remercie les membres du jury pour leur disponibilité et d'avoir accepté d'examiner ce travail.

Mes remerciements s'adressent aussi, tout particulièrement, à M^{lle} S. *LARBAOUI*, doctorante au Laboratoire de Valorisation des Matériaux, et à M^{lle} G. *BESSAHA* pour m'avoir assisté tout au long de ce travail. Je tiens à leur exprimer ma très sincère gratitude.

Je remercie également M^{me} M. *DAOUD*, et tous les membres du Laboratoire de Valorisation des Matériaux ainsi M. A. *BELLAROUSSI* technicien au laboratoire de chimie, pour leur disponibilité et leur gentillesse.

J'adresse mes plus sincères remerciements à ma famille : Mes très chers parents, mes petites sœurs, mes frères et tous mes proches et amis, qui m'ont accompagné, aidé, soutenu et encouragé tout au long de la réalisation de ce mémoire.

SOMMAIRE

INTRODUCTION GENERALE	1
-----------------------	---

CHAPITRE I : Diffraction des Rayons X par les solides cristallins

I. CONSIDÉRATIONS GÉNÉRALES	3
II. PRINCIPE DE DIFFRACTION DES RAYONS X	4
III. DIFFRACTION DES RAYONS X - ASPECT INSTRUMENTAL	5
III.1 Rayons X	5
III.1.1 Domaine spectral	5
III.1.2 Production des Rayons X	6
a. Principe de production	6
b. Tubes à rayons X	6
c. Rayonnements synchrotron	7
III.1.3 Méthodes de monochromatisation	8
III.1.4 Détection des rayons X	8
a. Films photographiques	8
b. Écrans fluorescents	8
c. Compteurs à gaz	9
d. Compteurs à scintillation	10
e. Détecteurs CCD	10
III.2. LES PRINCIPALES METHODES EXPERIMENTALES DE DIFFRACTION DES RAYONS X	10
III.2.1.1 Méthode de Laue	10
III.2.2 Méthode du cristal tournant	11
III.2.3 Méthode des poudres	11
III.2.4 La méthode utilisant un diffractomètre à compteur	12
IV. DIFFRACTION X - ASPECT THEORIQUE	13
IV.1 Diffusion élastique – Diffraction	14
IV.1.1 Diffusion des rayons X par un électron	14
IV.1.2. Amplitude diffusée par un atome : facteur de diffusion atomique	16
IV.1.3 Expression de l'intensité mesurée en diffraction	17
V. CONCLUSION	17
RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES	18

CHAPITRE II : Modélisation des diagrammes de diffraction des poudres

I. ORIGINE DES DIAGRAMMES DE DIFFRACTION PAR UN POLYCRISTAL	19
I.1 La position des raies	19
I.2 L'intensité des raies	19
I.3 Le fond continu	19
I.4 Le profil des raies	19
I.4.1 Paramètres de position	20
a. Position définie par le maximum d'intensité	20
b. Position définie par le centre gravité	20
I.4.2 Largeur d'un pic de diffraction	20

a. Largeur à mi-hauteur (FWHM)	20
b. Largeur intégrale β	20
II. ORIGINE DES PROFILS DE RAIE	21
II .1 la fonction instrumentale $g(x)$	21
II .2 Fonction intrinsèque ou vrai $f(x)$	23
III. FACTEURS INFLUANT SUR L'INTENSITÉ DIFFRACTÉE	
III.1 Facteur de Lorentz	23
III.2 Facteur de polarisation	23
III. 3 Facteur de multiplicité	24
III.4 Facteur de température	24
III.5 L'extinction	
III.5.1 Extinction primaire	24
III.5.2 Extinction secondaire	24
IV. MODÉLISATION DES PROFILS DE RAIES DE DIFFRACTION	25
IV.1 Facteurs nécessaires pour la modélisation du profil des raies	25
IV.2 La modélisation des paramètres	
IV.2.1 La modélisation du fond continu	25
IV.2.2 L'asymétrie des pics de diffraction	26
IV.2.3 La correction du déplacement systématique des pics	26
a. L'excentricité de l'échantillon (géométrie Bragg-Brentano)	27
b. La planéité de l'échantillon	27
IV.3 Définition de la fonction pseudo Voigt	27
V. LA METHODE DE LE BAIL POUR L'AFFINEMENT DU PROFIL DE DIFFRACTION	
V.1 Principe de la méthode de Le Bail	28
V.2 L'extraction de l'intensité intégrée	28
V.3 Progrès apporté par la méthode de Le Bail à la cristallographie de poudre	29
V.4 Facteurs de reliabilité pour un affinement de profil par la méthode « le Bail »	30
VI. CONCLUSION	30
<i>RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES</i>	31

CHAPITRE III : Synthèse et caractérisation structurale

d'aluminophosphates dopés aux métaux

I. LES ALUMINOPHOSPHATES	
I.1 Présentation	33
I.2 Nomenclature	33
I.3 Famille dérivée	34
I.4 Propriétés	35
I.5 Structure de la phase étudiée	35
II. PRINCIPE DE LA SYNTHÈSE HYDROTHERMALE DES ALUMINOPHOSPHATES MICROPOREUX	36
II.1 Préparation du gel aluminophosphate	36
II.2 Mûrissement	37
II.3 La cristallisation	38
II.4 Lavage et séchage	38
III. SYNTHÈSE DES ALUMINOPHOSPHATES ETUDIÉS	
III.1 Réactifs	39
III.2 Schémas et conditions de synthèse	40
III.3 Calcination	42

IV. CARACTÉRISATION DES SOLIDES PRÉPARÉS PAR DIFFRACTION DES RAYONS X	
IV.1 Programme d'enregistrement	43
IV.2 Exploitation des diagrammes	44
IV.3 Résultats et discussion	45
V. CONCLUSION	46
<i>RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES</i>	48

CHAPITRE IV : Affinement et exploitation des diagrammes de diffraction des MeAPO₄₋₅ (Me : Co, Sn, Fe) préparés

I. LE LOGICIEL FULLPROF	
I.1 présentation	49
I.2 Présentation du fichier de données	49
II. PROTOCOLE D’AFFINEMENT AVEC LE LOGICIEL FULLPROF	
II.1. Création de fichier de travail	50
II.1.1 « General »	50
II.1.2 « Patterns »	51
a. « Data file/Peak shape »	51
b. « Background type »	53
c. « Excluded Regions » - Régionsexclues:	53
d. « Geometry/IRF » Géométrie	54
II.1.3 « Phases »	54
a.« contribution to patterns »	55
b. « Symmetry »	55
II.1.4 « Refinement »	56
a. « Profile »	56
b. « Instrumental »	57
II.2 Enregistrement du programme	57
II.3 Lancement du premier calcul	58
II.4 Amélioration de l’ajustement	59
III. RÉSULTATS D’AFFINEMENT DES DIFFRACTOGRAMMES DES SOLIDES PRÉPARÉS	59
IV. DISCUSSION DES RÉSULTATS ET EXPLOITATION DES DIAGRAMMES DE DIFFRACTION OBTENUS	
IV.1 Effet de l’insertion des métaux sur les dimensions de la maille cristalline	63
IV.2 Effet de l’insertion des métaux sur la taille moyenne des cristaux	63
IV.3 Estimation des micro-contraintes résiduelles	64
V. CONCLUSION	65
<i>RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES</i>	66
CONCLUSION GENERALE	67

INTRODUCTION GENERALE

La cristallographie est la science des cristaux. Elle concerne la forme extérieure, la structure interne, la croissance et les propriétés physiques des cristaux.

Les premières expériences de diffraction des rayons X réalisées en 1912 par W. Friedrich et P. Knipping selon les idées de M. von Laue, puis les travaux de W. et L. Bragg sont venus confirmer la justesse du postulat de Bravais. Les mesures de diffraction ont apporté la preuve expérimentale directe de la nature ordonnée et périodique de l'arrangement cristallin.

La technique des poudres a été utilisée pour diverses applications comme l'identification des phases, la mesure précise des paramètres cristallins ou encore l'analyse d'imperfection structurale à partir du profil des raies de diffraction.

A la fin des années 60, H. Rietveld proposa une méthode d'affinement de structure à partir du profil global d'un diagramme de diffraction de neutrons, la méthode s'est ensuite étendue au domaine de la diffraction des rayons X. Le principe étant de comparer un diagramme observé avec un diffractogramme calculé en n'utilisant non seulement les intensités diffractées mais la globalité du profil, la méthode de Rietveld est une méthode d'affinement de moindre carrés de structure, elle repose donc entièrement sur une hypothèse structurale de départ. Ainsi, depuis 1960 on utilise de manière systématique les outils informatiques pour le traitement des données obtenues dans les expériences de diffraction par cristaux.

Les matériaux étudiés dans ce travail sont cristallins et microporeux de la famille des aluminophosphate. Ces matériaux trouvent leurs applications en catalyse lorsque des éléments métalliques di- ou trivalents (Me=Co, Fe, Mg, Mn, Zn..) substituent une partie de l'aluminium du réseau $AlPO_4-n$. Les nouvelles structures obtenues possèdent un très large potentiel d'applications.

L'objectif de ce travail est d'étudier l'effet de l'insertion des éléments métalliques sur les propriétés structurales de l'aluminophosphate par diffraction des rayons X. Pour ce faire, les diagrammes de diffraction de solides $AlPO_4-5$, et $MeAPO_4-5$ (Me : Co, Sn et Fe) préparés au laboratoire, ont été affinés par la méthode de « le Bail » puis exploités.

Ce mémoire se divise en quatre chapitres.

Le premier chapitre est consacré à la technique de diffraction des rayons X pour l'étude des matériaux cristallin par son aspect instrumental et théorique.

Dans le deuxième chapitre, nous allons, d'une part, expliquer l'origine des diagrammes de diffraction par une poudre et son allure et, d'autre part, parler de la modélisation des raies de diffraction.

La méthode de préparation et de caractérisation des matériaux étudiés, par diffraction des rayons X, sera décrite dans le troisième chapitre. Les diagrammes de diffraction expérimentaux seront également présentés et discutés dans chapitre.

Dans le quatrième chapitre, nous présenterons le programme FULLPROF et nous détaillerons la stratégie d'affinement de profil des diagrammes de diffraction des rayons X obtenus pour les matériaux préparés. L'affinement nous permettra d'exploiter au mieux ces diagrammes et étudier l'effet de l'insertion des métaux sur la structure de l'aluminophosphate.

Le mémoire est finalisé par une conclusion générale dans laquelle sont regroupés les principaux résultats obtenus.

CHAPITRE I

Diffraction des Rayons X par les solides cristallins

La cristallographie aux rayons X ou diffractométrie de rayons X (DRX) est une technique d'analyse fondée sur la diffraction des rayons X sur la matière. La diffraction n'ayant lieu que sur la matière cristalline, pour les matériaux non cristallins, on parle de diffusion. La diffraction fait partie des méthodes de diffusion élastique. Cette méthode utilise un faisceau de rayons X qui rencontre le cristal provoquant la dispersion du faisceau lumineux dans des directions spécifiques. Par la mesure des angles et de l'intensité des rayons diffractés, il est possible d'obtenir une image tridimensionnelle de la densité électronique dans le cristal [1]. À partir de cette densité, la position moyenne des atomes du cristal peut être déterminée, ainsi que leurs liaisons chimiques, leur entropie et d'autres informations. L'appareil de mesure s'appelle un diffractomètre. Les données collectées forment le diagramme de diffraction ou diffractogramme.

I. CONSIDÉRATIONS GÉNÉRALES :

A la suite de la découverte des rayons X par Röntgen en 1895, les premières applications ont été tournées vers l'étude des cristaux car on espérait mettre en évidence les atomes constitutifs des molécules et confirmer ainsi la justesse du nombre d'Avogadro [2].

En 1912 le physicien Laue détermine grâce à un réseau cristallin la longueur d'onde de rayons X. Il devint donc possible de faire l'inverse, c'est-à-dire de déterminer les distances entre les atomes grâce à ces mêmes rayons. La plupart des scientifiques du début du siècle utilisèrent ainsi les rayons X pour étudier les corps cristallisés [2].

Depuis, l'utilisation de la diffraction des rayons X s'est développée, elle est considérée maintenant comme une de la plus puissante et de la plus souple technique analytique pour l'identification et la détermination quantitative des phases cristallines des solides et des échantillons en poudre [3].

Les premières applications de la diffraction des rayons X pour l'analyse des matériaux polycristallins remonte au début du vingtième siècle (Debye et Scherrer, 1916). Cette technique consiste à éclairer une surface d'analyse par un faisceau monochromatique de rayons X, et récupérer le signal diffracté par les structures de chacune des phases cristallines du matériau à analyser [4].

II. PRINCIPE DE DIFFRACTION DES RAYONS X :

La technique de diffraction des rayons X s'appuie sur le fait qu'un réseau cristallin est constitué d'un empilement de familles de plans réticulaires parallèles et équidistants. Le faisceau de rayons X incident est réfléchi partiellement par le premier plan. Le faisceau non réfléchi "tombe" sur le deuxième plan pour être à nouveau partiellement réfléchi. Et ainsi de suite. Pour que les ondes diffusées par les différents plans soient en phase et que l'intensité totale de l'onde diffusée soit importante, il faut satisfaire la relation de Bragg :

$$2d\sin\theta = n\lambda \quad (1)$$

Où

d est la distance entre deux plans cristallographiques, θ est l'angle de diffraction de la raie (angle de Bragg), n est l'ordre de réflexion,

λ est la longueur d'onde des rayons X.

Cette relation, montre qu'il suffit de mesurer les angles de Bragg (θ) pour déterminer les dimensions et la forme de la maille élémentaire du cristal. Les amplitudes des ondes réfléchies permettent de déterminer la structure atomique du motif [4].

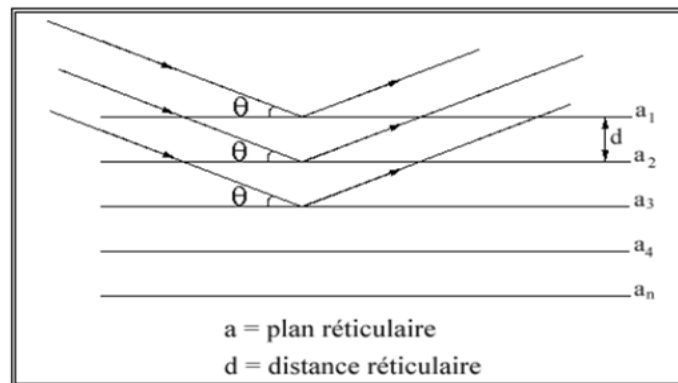


Figure 1 : Principe de la loi Wulff-Bragg

III. DIFFRACTION DES RAYONS X -ASPECT INSTRUMENTAL :

III.1 Rayon X :

III.1.1 Domaine spectral :

Les ondes électromagnétiques sont classées et nommées en fonction de leur domaine de fréquence (**figure 2**). Bien que de même nature, les ondes correspondent à des mécanismes d'émission différents et exigent des techniques différentes de détection d'un domaine de fréquence à l'autre.

Les rayons X ont été découverts par Röntgen en 1895 et leur nature ondulatoire a été mise en évidence en 1913 avec la réalisation des premières expériences de diffraction suggérées par Von Laue. Ultérieurement, Barkla a montré le caractère transversal de ces ondes établissant ainsi qu'il s'agissait d'ondes électromagnétiques [2].

Le domaine de longueur d'onde des rayons X va de 0,1 Å (limite des rayons γ) à 100 Å (limite de l'ultraviolet lointain) ; en termes d'énergie ceci correspond à la gamme 0,1 – 100 keV. L'énergie (en électron-volt) d'un photon X de longueur d'onde λ (en Å) vaut :

$$E = 12400 / \lambda \quad (2)$$

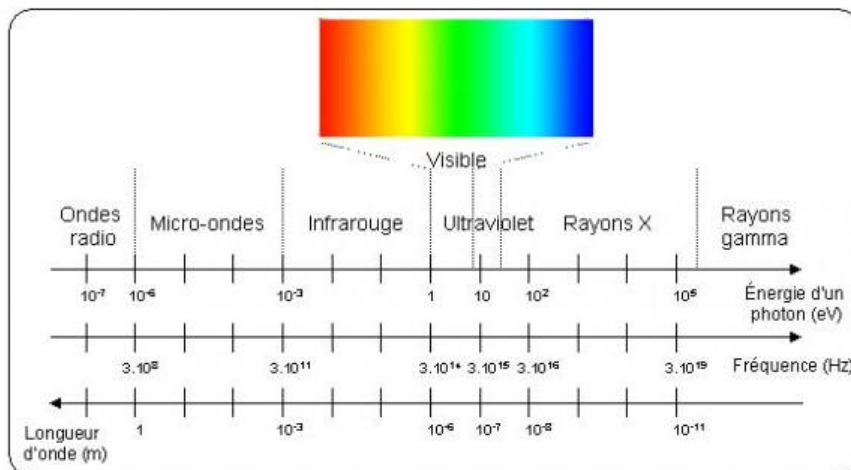


Figure2 : Spectre électromagnétique

III.1.2 Production des Rayons X :

a. Principe de production

Les rayons X sont produits lors de l'impact d'électrons, accélérés par un champ électrique, sur une cible (anode) mais que l'on appelle anticathode. Le rendement est faible comme l'indique la formule empirique suivante :

$$\eta = \frac{\text{énergie des photons}}{\text{énergie des électrons}} = 1,1 \times 10^{-9} \times Z \times V \quad (3)$$

Dans laquelle Z est le numéro atomique de la cible et V le potentiel accélérateur des électrons (en Volts).

b. Tubes à rayons X

Par extension, le tube à rayons X est appelé anticathode. C'est la source la plus utilisée pour la production des rayons X. Il permet l'obtention d'une bonne intensité et peut être utilisé en laboratoire à un coût abordable. Deux types de tubes peuvent être différenciés, le tube scellé et le tube à anode tournante.

Le tube scellé consiste en une enceinte sous vide dans laquelle deux électrodes sont retrouvées. Une représentation schématisée est présentée à la **figure 3**

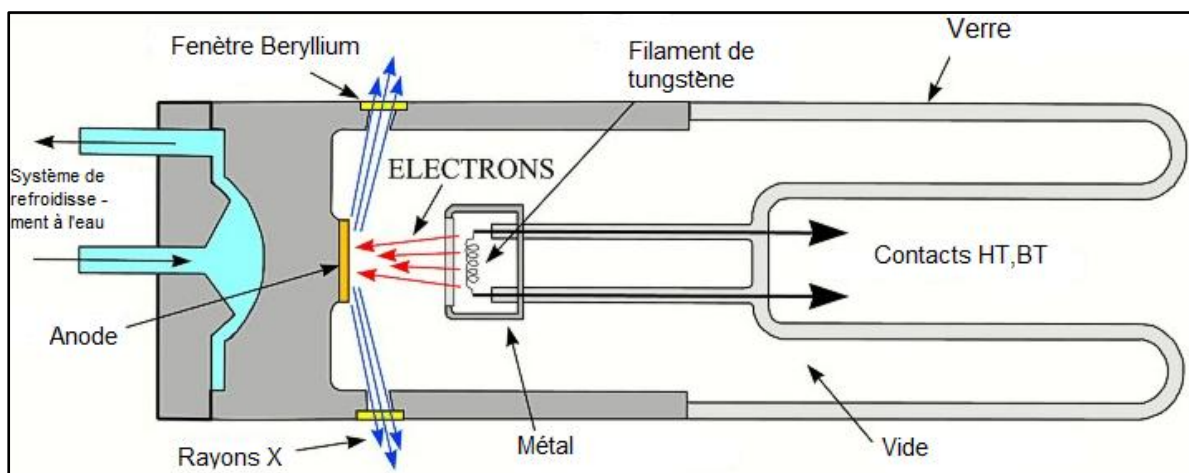


Figure 3 : Schéma d'un tube scellé

Une différence de potentiel élevée (de 30 à 50 kV) est appliquée entre les deux électrodes. Les électrons sont donc accélérés vers l'anode avec une grande vitesse. Lorsque

ces électrons entrent en contact avec l'anode, il leur est possible de déloger des électrons atomiques de l'anode créant ainsi une vacance sur une couche atomique. Afin de combler cette vacance, un électron d'une couche supérieure peut s'abaisser à un niveau inférieur. Il y a ainsi, dégagement d'énergie sous forme de photons et de radiation X. Avec des collimateurs on délimite, après sortie du tube, les faisceaux de rayons X.

La cathode est constituée d'un filament de tungstène, entouré d'une cupule de concentration qui permet de diriger les électrons émis par le filament sur la cible (anode ou anticathode) ; elle est portée à un potentiel négatif.

Le choix de l'anode dépend du type d'échantillon à analyser. Les plus utilisées sont des anodes de molybdène, d'argent, de fer, de cobalt, de chrome, de tungstène mais la plus commune d'entre elles reste l'anode de cuivre. Les rayons X typiquement produits par une anode en cuivre, pour l'analyse par diffraction, proviennent principalement d'une vacance d'un électron 1s de la couche K. Lorsque cette vacance est comblée par un électron 2p de la couche L, l'énergie libérée est la source de la radiation $K_{\alpha 1}$ et $K_{\alpha 2}$. Lorsque cet électron est 3p et provient de la couche M, alors la radiation K_{β} est créée.

La raie $K_{\alpha 1}$ du cuivre est de l'ordre de 1,5406 Å et permet donc d'observer plusieurs distances interréticulaires; de plus, l'anode de cuivre permet d'obtenir une bonne intensité de rayonnement[2].

Les tubes à anode tournante permettent d'améliorer le refroidissement. La puissance dissipée dans les systèmes à anode tournante est de l'ordre de 20 kW. Le coût élevé de ces dispositifs (pompage, joints tournants, alimentation de puissance) limite leur utilisation aux manipulations qui nécessitent des flux élevés[5].

c. Rayonnements synchrotron

Dans certains centres spécialisés (Orsay (Lure), Grenoble (ESRF), Hambourg, Daresbury, Brookhaven, Stanford...), on utilise un rayonnement synchrotron pour la production de faisceaux de rayons X très intenses. La radiation synchrotron est générée par le mouvement d'électrons, dont la vitesse est voisine de celle de la lumière, dans un anneau de stockage. Le rayonnement est émis tangentiellement à la trajectoire avec un spectre continu. La brillance du faisceau est de 10^4 à 10^5 fois celle d'un générateur conventionnel[2].

III.1.3 Méthodes de monochromatisation :

Le principe de monochromatisation consiste à sélectionner une radiation de longueur d'onde discrète du rayonnement émis par le tube à rayons X. Les méthodes utilisées permettent en général d'isoler une raie intense, soit le doublet K_{α} composé de $K_{\alpha 1}$ et $K_{\alpha 2}$, soit la raie $K_{\alpha 1}$ seule afin d'obtenir une monochromatisation parfaite. Une discrimination en amplitude des impulsions électriques provenant du détecteur n'est suffisante que si le compteur présente une excellente résolution. Seuls les détecteurs semi-conducteurs comme le Si (Li) permettent ainsi d'isoler la raie K_{α} sans perte d'intensité. Les autres détecteurs nécessitent un dispositif supplémentaire pour rendre le rayonnement monochromatique. La méthode physique la plus simple, basée sur l'effet de la discontinuité d'absorption, consiste à insérer une feuille métallique nommée filtre K_{β} sur le trajet du faisceau de rayons X. Le matériau est choisi de façon que la raie K_{β} soit fortement absorbée, d'un facteur 100, à l'inverse de la raie K_{α} où la perte d'intensité est limitée à un facteur 2 à 3. Mais la meilleure monochromatisation est obtenue en plaçant un monocristal courbe dans le faisceau direct (primaire) ou diffracté (secondaire). Ces monochromateurs doivent à la fois satisfaire les lois de focalisation et de Bragg pour le rayonnement choisi. Les monochromateurs en graphite de réflectivité élevée (de l'ordre de 20 %), mais de faible résolution, peuvent isoler le doublet K_{α} . En revanche, les cristaux à haute résolution (Si, Ge, quartz), permettent même la séparation des raies $K_{\alpha 1}$ et $K_{\alpha 2}$, mais avec une réflectivité très faible (5 à 10 %) [6].

III.1.4 Détection des rayons X :

a. Films photographiques

C'est la méthode la plus ancienne. Elle permet des mesures approximatives d'intensité après avoir fait un étalonnage et utilisation d'un microdensimètre optique.

b. Écrans fluorescents

Les rayons X ont la propriété de rendre fluorescentes certaines substances comme le sulfure de zinc. La lumière émise par un écran soumis à l'action des rayons X est d'autant plus intense que l'intensité du faisceau est importante. L'usage de ces écrans est maintenant limité à la localisation des faisceaux lors des réglages.

c. Compteurs à gaz

▪ Compteur Geiger-Muller

Le compteur Geiger-Muller (G-M) est constitué d'un tube métallique placé à la masse et traversé par un fil (anode) porté à un potentiel de l'ordre de 1500 à 2000 V (**figure 4**). Le tube est rempli par un mélange de gaz et possède une fenêtre perméable aux rayons X. Les électrons produits par l'ionisation du gaz contenu dans le tube sont attirés par l'anode et les ions positifs par le boîtier (**figure 4**).

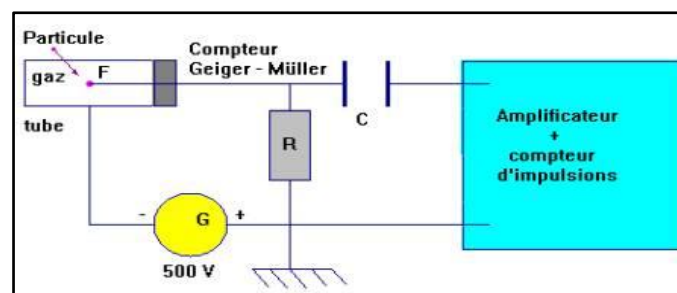


Figure 4 : Compteur Geiger-Muller

Sous l'effet du champ électrique qui règne au voisinage de l'anode, les électrons sont accélérés et acquièrent une énergie qui leur permet d'ioniser les atomes neutres du gaz rencontrés. Il y a un effet d'avalanche (le facteur d'amplification est compris entre 10^4 et 10^7 et il est fonction de l'intensité du champ électrique).

Le faisceau d'électrons qui arrive sur l'anode provoque une diminution du potentiel de l'armature du condensateur relié à l'anode. Cette impulsion est amplifiée, mise en forme et transmise à un compteur. Les ions positifs produits mettent un certain temps avant de disparaître (temps mort) et si un nouveau photon pénètre dans le tube pendant cette période, il n'est pas détecté. Pour les intensités importantes, la réponse du compteur n'est pas linéaire (saturation du compteur). L'art de fabrication des tubes G-M consiste à utiliser des mélanges gazeux qui donnent des durées de temps morts les plus faibles possibles ($\approx 10^{-4}$ s).

▪ Compteur proportionnel

Le principe est le même que pour le compteur Geiger mais la différence de potentiel appliquée est dans ce cas plus faible. L'électron éjecté de l'atome de gaz ionisé n'est plus

suffisamment énergétique pour ioniser un atome de l'anode. On mesure simplement la charge électrique reçue par l'anode qui est proportionnelle au nombre de photons X.

d. Compteurs à scintillation

Les photons X sont recueillis sur un cristal d'iodure de sodium. Sous l'action des photons X, le cristal émet un rayonnement de fluorescence dans le domaine du visible. Ce rayonnement est mesuré par une cellule photoélectrique et le signal obtenu est amplifié. Pour ce type de détecteur le temps mort est très réduit et la réponse en intensité pratiquement linéaire.

e. Détecteurs CCD

Dans les caméras CCD (Charge Coupled Device) utilisées en diffraction, les rayons X interagissent avec un écran fluorescent : après avoir absorbé les rayons X, l'écran réémet des photons dans le domaine visible, et c'est cette image visible qui est captée par le CCD. Ce détecteur bidimensionnel est constitué d'un matériau semi-conducteur : lorsqu'un photon arrive sur un pixel du CCD, il crée des paires électron-trou en nombre proportionnel à l'énergie du photon absorbé. Lors de la lecture, ces paires se séparent et produisent une charge électrique proportionnelle à l'énergie des photons incidents[2].

III.2 les principales méthodes expérimentales de diffraction des rayons x :

L'équation de Bragg comporte deux paramètres expérimentalement variables, θ et λ . Pour réaliser les conditions de diffraction sur une famille de plans (hkl) (Ou h, k et l sont les indices de Miller), un seul des deux paramètres peut être arbitrairement fixe. Le choix du paramètre variable détermine deux groupes de méthodes de diffraction des rayons X[5] :

- θ fixe, λ variable : méthode de Laue.
- λ fixe, θ variable : méthode du cristal tournant ou méthode des poudres.

III.2.1 Méthode de Laue :

Elle s'applique aux monocristaux (ou gros grains). L'échantillon est fixe et les plans cristallins ont donc une orientation fixe par rapport au faisceau de rayons X incident. Le faisceau étant polychromatique, chaque plan cristallin (hkl) pouvant donner lieu à une diffraction donnera un faisceau diffracté (**figure 5**). Cette méthode sert principalement à l'orientation cristallographique des monocristaux [7].

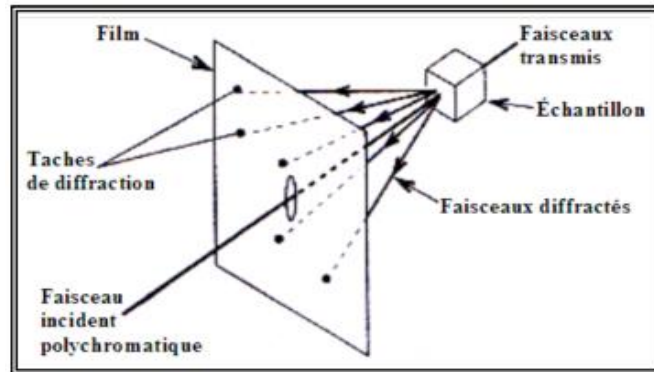


Figure 5 : Méthode de Laue

III.2.2 Méthode du cristal tournant :

Cette méthode consiste à placer un échantillon monocristallin au centre d'une chambre cylindrique de telle sorte qu'il puisse tourner autour d'un axe donné. L'échantillon est bombardé par un faisceau de rayons X monochromatique perpendiculaire à l'axe de rotation. La variation de l'angle amène des plans cristallographiques différents en position de diffraction. On fait tourner le cristal jusqu'à ce qu'un faisceau diffracté soit reçu par le film photographique cylindrique placé sur la paroi de la chambre. Pour chaque faisceau diffracté, une simple mesure permet de calculer l'angle de Bragg et donc la distance interréticulaire d'une famille de plans donnée.

III.2.3 Méthode des poudres :

Elle tire son nom du fait que l'échantillon examiné est réduit en une fine poudre constituée de particules orientées au hasard. Le faisceau de rayons X est monochromatique et il n'y aura diffraction que lorsque ce faisceau fait un angle θ (solution de la loi de Bragg) avec une famille de plans cristallins pouvant donner lieu à une diffraction. Les particules étant orientées au hasard, il y aura toujours une famille de plans $\{hkl\}$ donnant lieu à diffraction, de telle sorte que l'on obtiendra simultanément tous les faisceaux susceptibles de diffracter : ces faisceaux forment des cônes de demi angle au sommet 2θ (**Figure 6**). L'intersection de ces cônes avec le film photographique donne un anneau de diffraction. De manière similaire, on obtient pour les autres familles de plans différentes de $\{hkl\}$ d'autres anneaux de diffraction.

Cette méthode pourra s'appliquer également à un échantillon massif polycristallin formé de petits grains qui sont équivalents aux particules de la poudre [7].

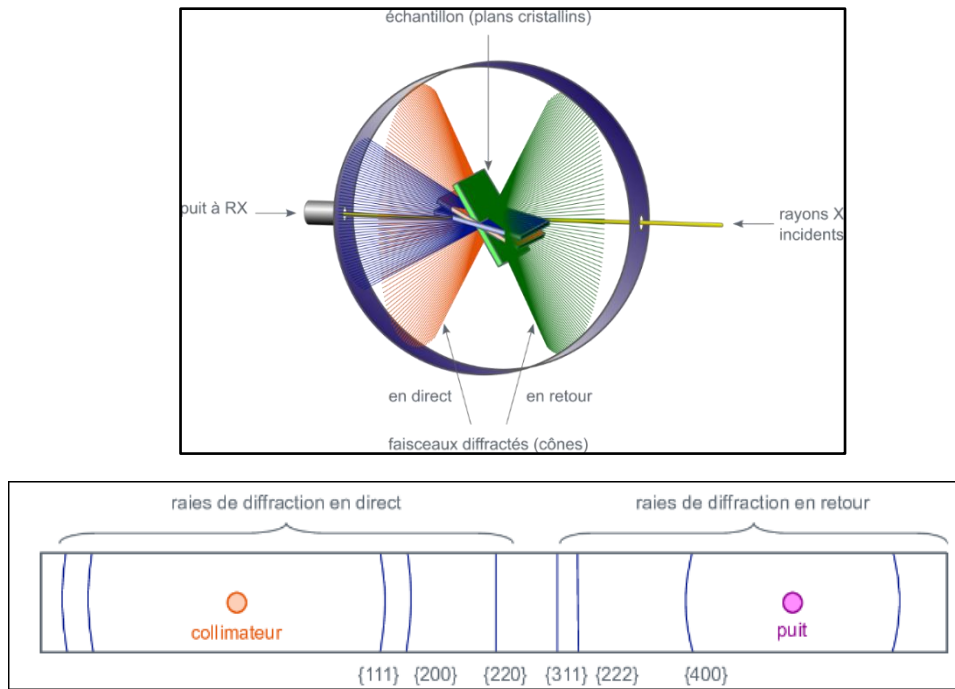


Figure 6 : Méthode des poudres

III.2.4 La méthode utilisant un diffractomètre à compteur :

Comme la méthode de Debye-Sherrer, cette méthode utilise un rayonnement monochromatique et un échantillon polycristallin. La méthode nécessite des échantillons présentant une face plane (tôles, poudres déposées sur un substrat plan ...). L'échantillon est placé au centre d'une platine circulaire, comme le décrit le schéma de la **figure 7**. Il reçoit sous un angle θ le faisceau de rayons X. Un compteur est placé à l'extrémité de la platine dans une direction faisant un angle 2θ avec le faisceau transmis [8]. Ce montage est appelé Bragg-Brentano.

Le principe de la méthode est tel que si dans un cristal de l'échantillon, le plan parallèle à la surface est (hkl) , deux cas peuvent se produire :

- L'angle d'incidence est tel que la loi de Bragg est vérifiée, alors un faisceau diffracté faisant un angle 2θ avec le faisceau transmis est recueilli par le compteur,
- L'angle d'incidence est tel que la loi de Bragg n'est pas vérifiée, alors le plan (hkl) ne diffracte pas.

Afin d'explorer toutes les incidences possibles, l'échantillon est mis en rotation à la vitesse angulaire θ . À la périphérie de la platine, le compteur tourne à la vitesse angulaire 2θ

de telle sorte qu'après réglage de l'origine, la fente du détecteur fait systématiquement un angle 2θ avec le faisceau transmis alors que l'échantillon fait un angle θ avec le faisceau incident (on se trouve toujours en condition de Bragg).

D'autres plans non parallèles à la surface de l'échantillon peuvent donner lieu à de la diffraction. Mais les faisceaux diffractés correspondants n'entrent pas dans le compteur. L'appareil ne prend en compte que les faisceaux diffractés par les plans parallèles à la surface de l'échantillon[8].

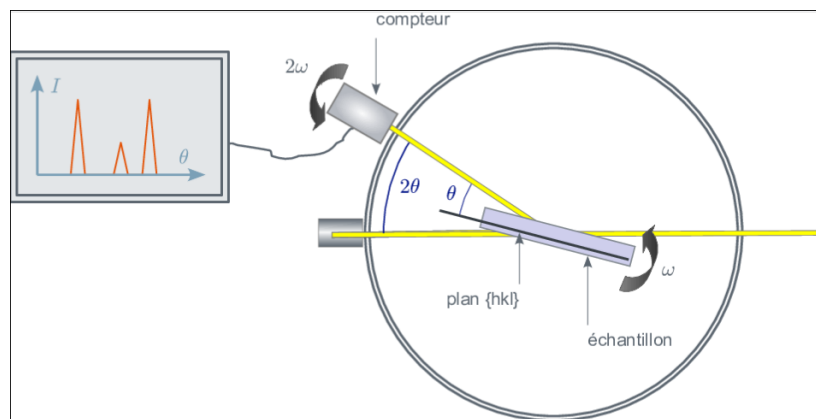


Figure 7 :Diffractomètre à compteur

IV. DIFFRACTION X -ASPECT THEORIQUE - :

L'interaction des rayons X avec la matière se décline dans une grande variété de processus permettant de déterminer la composition chimique, les états électroniques et la structure atomique de l'échantillon.

Les photons peuvent être absorbés par les atomes (effet photoélectrique). Cet effet donne lieu à la fluorescence et à l'effet Auger, dont l'analyse en énergie permet d'identifier les éléments chimiques constituant le matériau[9].

Les photons peuvent subir deux types de diffusion inélastique. Une diffusion inélastique avec création de phonons ou une Diffusion Compton.

Enfin, les photons peuvent être diffusés élastiquement, c'est-à-dire déviés de leur trajectoire initiale sans perte d'énergie. Les ondes diffusées élastiquement ont toutes la même longueur d'onde, et peuvent donc interférer entre elles. La figure d'interférences dépend directement de la distribution des électrons dans l'échantillon, et donc de la structure

atomique. Le phénomène de diffraction, n'est autre que la manifestation des interférences à grande distance de l'échantillon.

IV.1 Diffusion élastique - Diffraction :

IV.1.1 Diffusion des rayons X par un électron :

Lorsqu'un faisceau de rayons X rencontre un électron, une partie du faisceau est diffusé élastiquement (ce qui est à l'origine du phénomène de diffraction des rayons X).

Soit un électron de masse au repos m placé sur le trajet d'une onde plane monochromatique de rayons X caractérisée par son vecteur champ électrique

$$\vec{E} = \vec{E}_0 \exp(i2\pi\nu t) \quad (4)$$

L'électron se comporte comme un dipôle oscillant de fréquence propre ν . Son mouvement est donné par l'équation différentielle du second ordre :

$$m \frac{d^2x}{dt^2} + A \frac{dx}{dt} + kx = eE_0 \exp(i\omega_0 t) \quad (5)$$

Pour les électrons faiblement liés, on peut négliger les deux derniers termes du premier membre. L'électron est alors en oscillation forcée à la fréquence ν_0 et génère une onde électromagnétique à la même fréquence. Les propriétés de l'onde diffusée sont données par l'électromagnétisme classique :

- L'onde diffusée est sphérique,
- Elle est en opposition de phase avec l'onde incidente,
- Le vecteur champ électrique (vecteur polarisation) est normal à la direction de diffusion k_d ,
- En un point P situé à une distance r de l'électron, grande devant sa taille, l'amplitude du champ électrique diffusé s'exprime :

$$E_{\text{diff}} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{mc^2} \frac{\sin\phi}{r} E_0 \exp(i(\omega_0 t - kr)) \quad (6)$$

Où ϕ est l'angle entre E_0 et k_d , ϵ_0 est la permittivité du vide.

Si le rayonnement incident est polarisé, l'intensité diffusée s'exprime :

$$I_{diff} = I_0 \left(\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{m c^2} \right)^2 \frac{\sin^2\phi}{r^2} \quad (7)$$

Le terme entre parenthèses a la dimension d'une longueur : c'est la longueur de diffusion de l'électron, également appelée rayon classique de l'électron $r_e = b_e = 2,8.10^{-15}$ m. L'intensité diffusée dans le plan horizontal est maximale [10].

Si le rayonnement incident n'est pas polarisé (cas d'une anticathode), on peut décomposer le champ incident en deux composantes $E_y = E_z$ (direction de propagation x), d'intensités I_y et I_z . Dans le plan xOy, la contribution du faisceau polarisé selon y s'écrit

$$I_{diff} = I_0 \left(\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{m c^2} \right)^2 \frac{\sin^2\phi_y}{r^2} \quad (\text{résultat similaire pour } z) \quad (8)$$

Or, $\phi_y + 2\theta = \pi/2$ et $\phi_z = \pi/2$. Comme les divers trains d'onde de différentes polarisations sont incohérents, l'intensité diffusée est la somme des intensités $I_y = I_z = I_0/2$, soit :

$$I_{diff} = I_0 \frac{r_e^2}{r^2} \frac{1 + \cos^2 2\theta}{2} \quad (9)$$

Que l'on peut écrire $I_{diff} = I_0 \frac{r_e^2}{r^2} P(\theta)$ (10)

Donc, le rayonnement diffusé est partiellement polarisé.

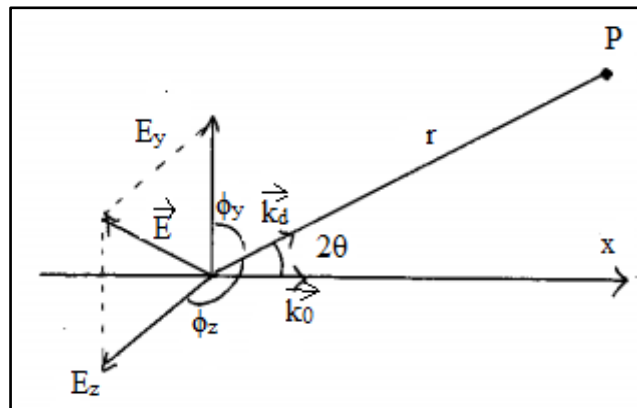


Figure 8 : onde diffusée par un électron

IV.1.2 Amplitude diffusée par un atome : facteur de diffusion atomique :

Pour les rayons X, l'amplitude diffusée par un atome s'écrit :

$$A(\vec{q}) = b_e - \int_t \rho(\vec{r}) \exp i\vec{q}\vec{r} dv \quad (11)$$

On définit le facteur de diffusion atomique comme la transformée de Fourier de la fonction densité électronique :

$$f_{at}(\vec{q}) = \int_v \rho(\vec{r}) \exp i\vec{q}\vec{r} dv \quad (12)$$

Dans l'hypothèse d'une distribution à symétrie sphérique, on peut exprimer l'élément de volume en coordonnées sphériques :

$$f_{at}(q) = \int_0^\infty \rho(r) \exp iqr 4\pi r^2 dr \quad (13)$$

Le facteur de diffusion atomique est une fonction décroissante de l'angle de diffusion et vaut Z à $\theta=0$.

Sa forme précise dépend de la forme de la fonction densité électronique. Plus $\rho(r)$ s'étend dans l'espace direct, plus la décroissance de facteur atomique est rapide dans l'espace réciproque.

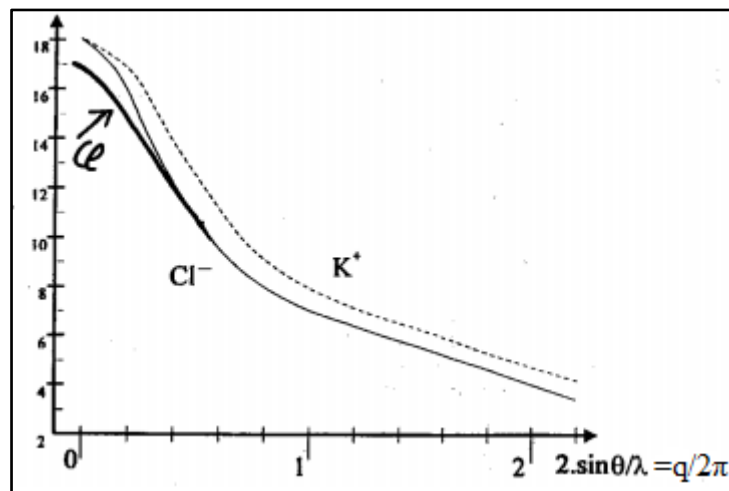


Figure 9 : facteur de diffusion atomique de Cl, Cl^- , et K^+

Il est important de noter que le facteur de diffusion d'un atome est différent de celui des ions correspondants et qu'il dépend de la température car l'agitation thermique fait osciller les atomes autour de leur position d'équilibre et modifie leur pouvoir diffractant.

IV.1.3 Expression de l'intensité mesurée en diffraction :

L'intensité mesurée en diffraction des rayons X par un cristal est donnée par l'expression [10] :

$$I_{\text{mesurée,hkl}} = \frac{KA\Omega}{V} \cdot L_0(\theta) P(\theta) \cdot m_{hkl} \cdot I_{\text{diffract é,hkl}} \quad (14)$$

Avec : $I_{\text{diffract é,hkl}} = F_{hkl} \cdot F_{hkl}^* \cdot L^2(q)$ (15)

Où :

- K est un facteur technique qui inclut l'intensité de la source et la sensibilité du détecteur
- A est appelé facteur échantillon et dépend des caractéristiques de l'échantillon telles que son coefficient d'absorption,
- V est le volume de la maille,
- Ω est le volume de l'échantillon,
- L(q) est le facteur de forme qui décrit les interférences entre les ondes diffusées par les différentes mailles et qui dépend de la taille et de la morphologie du cristal
- $L_0(\theta)$ est le facteur de Lorentz qui dépend de la géométrie de la mesure ($L_0 = \frac{1}{\sin^2\theta \cdot \cos\theta}$ pour un diffractomètre de poudres $\theta/2\theta$),
- P(θ) est le facteur de polarisation ($P = \frac{1+\cos^2 2\theta}{2}$ pour un faisceau incident non polarisé)
- F_{hkl} est le facteur de structure qui est une fonction qui décrit la diffusion du rayonnement par la maille cristalline
- m_{hkl} est la multiplicité des raies définies comme étant le nombre de séries de plans équivalents,

V. CONCLUSION :

La diffraction des rayons X est une technique très puissante car elle permet de déterminer les positions des atomes dans un cristal mais elle nécessite l'obtention de monocristaux. Des techniques de résolution à partir de poudre telles que la technique Rietveld sont l'objet de nombreuses recherches à l'heure actuelle et permettent de résoudre des structures à partir de poudres cristallines

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES :

- [1] <https://educalingo.com/fr/dic-fr/radiocristallographie>(2019)
- [2] J. J. Rousseau, A. Gibaud, Cristallographie Géométrique et Radiocristallographie, Dunod, 3^{ème} édition, 2000
- [3] M.Fransen, Faster X-ray powder diffraction measurements, (2002) 42
- [4] A. Bouhali, Thèse de Magistère, Université de Constantine, 2005
- [5] P.Gravereau, Introduction A La Pratique De La Diffraction Des Rayons X Par Les Poudres, Université de Bordeaux 1, France, 2012
- [6] N.Broll, Caractérisation des solide cristallisés par diffraction X, cours donné à l'Université des Sciences et Technologie de Lille (2005).
- [7] J.Barralis et G.Maeder, Métallurgie ; élaboration, structures propriétés, normalisation, (1999).
- [8] <http://nte.mines-albi.fr/SciMat/co/SM2uc7-4.html> (2019)
- [9] C. Laulhé, Structure de la matière, cours donné à l'Université Paris Sud.
- [10] Méthode d'analyse structurale et chimique : 2^{ème} partie : Diffraction, cours donné à l'Université de Montpellier

CHAPITRE II

Modélisation des diagrammes de diffraction des poudres

Sur un diagramme de diffraction des rayons X, les pics sont caractérisés par trois types de paramètres : la position, la forme des raies et leur intensité.

Dans ce chapitre, nous allons, d'une part, expliquer l'origine des diagrammes de diffraction par une poudre et son allure et, d'autre part, parler de la modélisation des raies de diffraction.

I. ORIGINE DES DIAGRAMMES DE DIFFRACTION PAR UN POLYCRISTAL :

Un diagramme de poudre est la somme de quatre contributions différentes : la position des raies, leur intensité, le fond continu, le profil des raies.

I.1 La position des raies :

La position des raies de diffraction est liée principalement au paramètre de la maille élémentaire du cristal.

I.2 L'intensité des raies :

Elle est significative de la structure à l'intérieur de la maille. Elle peut être exprimée en intensité intégrée qui est définie par la surface en dessous du pic, qui est beaucoup plus intéressante, ou en intensité maximale qui est plus influencée par le réglage du diffractomètre.

I.3 Le fond continu :

Le bruit de fond des diagrammes est la somme de deux contributions, une contribution instrumentale et une contribution d'échantillon. L'origine de ces deux contributions est multiple. Le fond instrumental provient du rayonnement utilisé (résidus d'autres longueurs d'ondes), du diffractomètre ou de l'environnement d'échantillon (diffusion d'air ou raies de diffractions parasites). Le fond continu indique la présence de composantes amorphes dans la poudre étudiée. Il peut aussi être le résultat de certaines interactions (fluorescence X, diffusion Compton...).

I.4 Le profil des raies :

La distribution d'intensités autour de la position de diffraction définit un pic de diffraction. Cette distribution dépend de la résolution instrumentale du diffractomètre et de la microstructure du composé à étudier [1].

La courbe correspondant à un pic est appelée profil de raie. Chaque profil de raie de diffraction peut être défini par les paramètres de position, le paramètre de dispersion, la surface du pic et le paramètre de forme.

I.4.1 Paramètres de position :

Ces paramètres peuvent être définis de deux manières

a. Position définie par le maximum d'intensité

La position $2\theta_{\max}$ d'une distribution, qui est l'angle 2θ pour lequel l'intensité est maximale.

b. Position définie par le centre gravité

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

$$\langle 2\theta \rangle = \frac{\int (2\theta) I(2\theta) d(2\theta)}{\int I(2\theta) d(2\theta)} \quad (1)$$

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

I.4.2 Largeur d'un pic de diffraction

La mesure de dispersion est aussi nécessaire pour définir un pic. Pour fixer la dispersion du pic, on utilise souvent deux paramètres : la largeur à mi-hauteur et la largeur intégrale.

a. Largeur à mi-hauteur (FWHM)

La largeur à mi-hauteur notée 2ω ou plus souvent FWHM (Full of Width at Half Maximum) est une distance angulaire entre deux points pour lesquelles l'intensité vaut la moitié de l'intensité maximale.

La droite horizontale passant par la moitié de l'intensité maximale coupe le profil en deux points d'angle respectifs $2\theta_1$ et $2\theta_2$ et on a [2] :

$$\text{FWHM} = \Delta(2\theta) = 2\omega = 2\theta_2 - 2\theta_1 \quad (2)$$

b. Largeur intégrale β

La largeur intégrale est égale au rapport de l'intensité intégrale de la distribution $I(2\theta)$ à la valeur de l'intensité I_{\max} [3] c'est-à-dire, égale au rapport de la surface de profil à la valeur de l'intensité maximale I_{\max} (**figure 1**).

$$\beta = \frac{\int I(2\theta).d(2\theta)}{I_{max}} \quad (3)$$

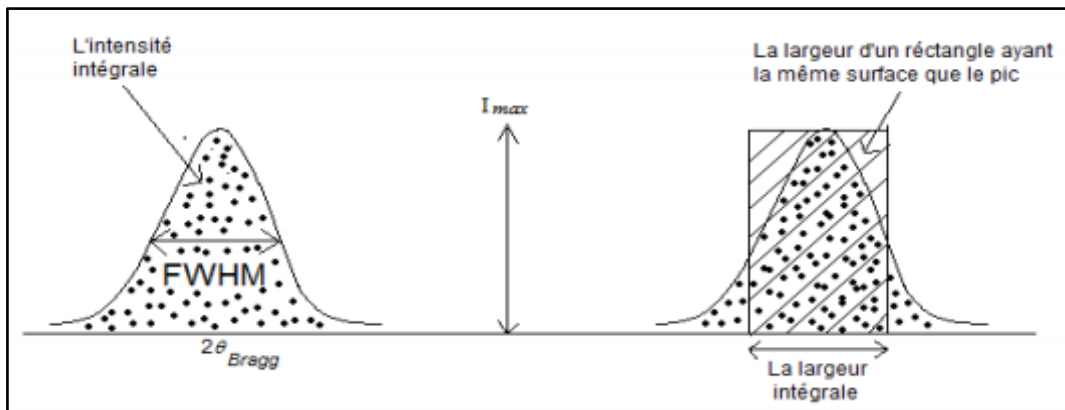


Figure 1 : les différents paramètres définissant un profil de raie.

II. ORIGINE DES PROFILS DE RAIE :

Le profil expérimental $h(x)$ d'une raie de diffraction est le produit de convolution d'une fonction instrumentale $g(x)$ et du profil lié à la microstructure de l'échantillon $f(x)$. Selon le théorème de superposition [4], l'opération mathématique est donnée par :

$$h(x) = f(x) \otimes g(x) = \int_{-\infty}^{\infty} f(x)g(x - y)dy \quad (4) \text{ où les}$$

variables x et y définissent l'écart angulaire de chaque point à l'angle θ_{max} du pic.

II.1 la fonction instrumentale $g(x)$:

La fonction instrumentale $g(x)$ représente l'ensemble des aberrations dues à l'appareillage (les sources d'aberrations diffèrent d'une technique de DRX à l'autre). Après la recherche des aberrations du diffractomètre, Alexandre [1] et Wilson [5] ont montré que $g(x)$ est le produit de convolution des fonctions suivantes :

$$g(x) = g_I \otimes g_{II} \otimes g_{III} \otimes g_{IV} \otimes g_V \otimes g_{VI} \quad (5)$$

Où :

- g_I : représente l'effet de la fente de la source du faisceau des rayons X de dimension non nul ,
- g_{II} : représente l'effet de la surface plane de l'échantillon ; cette fonction a pour effet de déplacer le profil dans la direction de l'axe des abscisses (2θ) aux petits angles de Bragg ,
- g_{III} : représente la fonction de la divergence axiale du diffractomètre de poudre ,
- g_{IV} : représente la transparence de l'échantillon ,
- g_V : représente l'effet de la fente de réception ; Pour les diffractomètres automatiques, elle doit être de même largeur que la source des RX pour éviter la perte d'intensité,

g_{VI} est la fonction qui représente le désalignement existant dans le diffractomètre lorsqu'on fait corriger le décalage entre le profil de raie calculé et celui observé.

On peut obtenir la fonction instrumentale expérimentalement, par l'enregistrement d'un échantillon de poudre s'approchant le plus possible du composé étudié par ces caractéristiques physiques et sans défauts (les standards comme le quartz, le LaB6 ...). Pour éliminer tous les types de défauts et l'effet de taille, il est conseillé, dans la mesure du possible, de travailler sur le composé qu'on aura préalablement chauffé à haute température.

Les éléments suivants contribuent à limiter la résolution instrumentale [6,7] :

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

L'élargissement angulaire des raies dû à l'instrument est souvent décrit par la fonction de résolution de C. Gaglioti et al (1958) [8].

$$H = U \tan^2 \theta + V \tan \theta + W \quad (6)$$

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

U, V, W sont les paramètres de profil

Les profils de raies sont en général décrits par un mélange de fonctions Lorentzienne et gaussienne dont les allures sont représentées sur la **figure 2**.

C'est le cas de la fonction de Voigt normalisée définie par le produit de convolution d'une lorentzienne et d'une gaussienne [8] et qui est bien adaptée à la description des profils expérimentaux [9,10] pour affiner la structure cristallographique des composés.

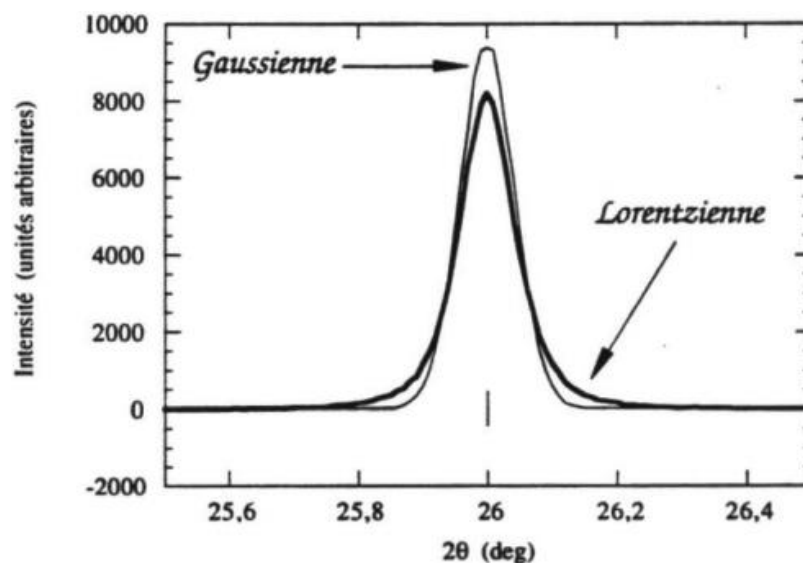


Figure 2 : Comparaison de profils gaussien et Lorentzien(d'après [11])

II .2 Fonction intrinsèque ou vrai(x) :

Après l'enregistrement d'un diagramme de diffraction par les poudres, on remarque que les largeurs des raies de pic ne correspondent pas à la fonction de résolution instrumentale qui serait trouvée par l'utilisation d'un échantillon de référence (standard). Le changement de la forme de pic (élargissement) entre les diffractogrammes respectifs du composé étudié et du standard est traduit par une fonction nommée fonction intrinsèque ou vrai. Cet élargissement intrinsèque supplémentaire est dû à la microstructure de l'échantillon et provient essentiellement de deux effets [12] :

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

III. FACTEURS INFLUANT SUR L'INTENSITÉ DIFFRACTÉE :

III.1 Facteur de Lorentz :

L'intensité du faisceau diffracté dépend de la vitesse avec laquelle le nœud du réseau réciproque traverse la sphère d'Ewald. L'augmentation de cette vitesse diminue l'intensité diffractée d'un facteur L [13]. Le facteur de Lorentz dépend de la géométrie de l'expérience.

Pour les diffractomètres de poudre, on a [14]:

$$L(\theta) = \frac{1}{\sin^2 \theta \cos \theta} \quad (7)$$

III.2 Facteur de polarisation :

A sa sortie du tube cathodique, un faisceau de RX n'est pas polarisé. Mais lorsque ce faisceau est diffracté par un cristal, il devient partiellement polarisé. Il en résulte une atténuation que l'on peut représenter par le facteur P appelé facteur de polarisation et il est donné en général par la relation :

$$P(\theta) = (1-p) + p \cos^2 \theta \quad (8)$$

Dans le cas d'un faisceau non polarisé (rayonnement d'anticathode), $p = 1/2$ et le facteur de polarisation est donné par la formule :

$$P = \frac{1}{2} (1 + \cos^2 2\theta) \quad (9)$$

Les termes trigonométriques des deux relations (7) et (9) sont regroupés dans une seule expression appelée "Lorentz - Polarisation" ou "LP" telle que [15] :

$$LP = \frac{1 + \cos^2 2\theta}{\sin^2 2\theta \cos \theta} \quad (10)$$

Dans le cas où on utilise un monochromateur, ce facteur est donné par l'équation suivante (Warren [16]) :

$$LP = \frac{1 + \cos^2 2\theta \cdot \cos^2 2\alpha}{\sin^2 \theta \cos (1 + \theta \cos^2 2\alpha)} \quad (11)$$

α étant l'angle de Bragg du monochromateur. Cet angle vaut généralement $13,28^\circ$.

III. 3 Facteur de multiplicité :

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

III.4 Facteur de température :

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

- Une augmentation de l'intensité du fond continu,
- Une diminution de l'intensité diffractée,
- Des changements dans les positions des raies de diffraction 2θ .

Ces changements sont dus à l'expansion de la maille élémentaire.

III.5 L'extinction :

Il existe deux types d'extinction [13-17] :

III.5.1 Extinction primaire :

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

III.5.2 Extinction secondaire :

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

IV. MODÉLISATION DES PROFILS DE RAIES DE DIFFRACTION :

En 1969, Rietveld [18] a introduit une procédure d'affinement de structure à partir de données sur poudres lorsque la structure de l'échantillon est approximativement connue. Cette méthode est la plus couramment utilisée pour l'affinement des structures cristallographiques. De nos jours, il existe d'autres méthodes basées sur le calcul ab-initio[19].

La méthode de Rietveld permet d'affiner les paramètres de profil et les paramètres de structure à partir de la considération de la totalité du diagramme de diffraction. L'affinement repose sur la minimisation de la différence entre les intensités, observées et calculées, affectées de leur poids statistique. Cette minimisation, effectuée selon la méthode des moindres carrés permet d'approcher, à partir d'un modèle structural, le diagramme expérimental[20].

IV.1 Facteurs nécessaires pour la modélisation du profil des raies :

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

- La forme de la raie que l'on modélise par la fonction mathématique qui simule le mieux la distribution d'intensité autour de la position de diffraction ;
- La largeur de la raie. Nous utilisons ici la largeur à mi-hauteur (FWHM) ;
- L'asymétrie du pic par rapport à sa position de diffraction.

IV.2 La modélisation des paramètres :

IV.2.1 La modélisation du fond continu :

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

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

$$y_{bi} = \int_{m=0}^{10} B_m \left[\frac{2\theta_i}{B_{kpos}} - 1 \right]^m \quad (12)$$

Où :

B_{kpos} : est la valeur initiale de 2θ pour le calcul du polynôme du fond continu (valeur usuelle = 45°).

B_m : sont les coefficients du polynôme.

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

IV.2.2 L'asymétrie des pics de diffraction :

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

Cet effet peut être pris en compte pour corriger les intensités (par exemple lors d'un affinement de profil) en multipliant l'intensité calculée à chaque pas par un facteur d'asymétrie [15] A semi-empirique défini par la relation de J. F. Bérar et G. Baldinozzi [21]. Cette expression comprend quatre variables P_{1-4} indépendantes dont uniquement P_1 et P_2 sont évaluées. Soit :

$$A = 1 + \frac{[P_1 \times F_a(z) + P_2 \times F_b(z)]}{\tan \theta} \quad (13)$$

Où :

$$z = \frac{(2\theta_i - 2\theta_{lim} - S_{shift})}{FWHM}$$

Avec :

$2\theta_{lim}$ est la valeur limite de 2θ en dessous de laquelle la correction est appliquée

S_{shift} inclue le décalage du zéro et d'autres décalages.

$$F_a(z) = 2z \times \exp(-z^2)$$

$$F_b(z) = 2(2z^2 - 3) \times F_a(z)$$

IV.2.3 La correction du déplacement systématique des pics :

Le dérèglement de montage d'une expérience de diffraction des RX sur poudre peut produire des erreurs systématiques provenant soit de l'échantillon, soit du diffractomètre ou du montage de l'échantillon [22]. Les programmes de Rietveld [21] incluent la possibilité

decorriger les déplacements des positions des raies qui résultent de ces erreurs systématiques. Ces corrections résident dans ce qui suit.

a. L'excentricité de l'échantillon (géométrie Bragg-Brentano)

Dans les expériences de diffraction des RX par un composé polycristallin, on trouve que la plus grande source d'erreur sur les positions des raies est le décentrement de l'échantillon dans le montage. Dans ce cas, l'erreur est donnée par la relation suivante [23] :

$$\Delta(2\theta) = -2sR^{-1} \cos \theta \quad (14)$$

Pour la méthode de Rietveld, le paramètre affiné est : $(-2sR^{-1})$

Où :

s est le déplacement de l'échantillon par rapport à l'axe du goniomètre

R est rayon du goniomètre

b. La planéité de l'échantillon

La surface de l'échantillon n'est pas concentrique au cercle de focalisation du goniomètre Bragg-Brentano. Il en résulte un élargissement asymétrique du profil de diffraction et un déplacement de son centre de gravité. Pour corriger cette erreur, il faut utiliser la formule suivante :

$$\Delta(2\theta) = \left(\frac{a^2}{6}\right)^{-1} \cot \theta \quad (15)$$

Où

$\Delta(2\theta)$ désigne la divergence du faisceau incident.

IV.3 Définition de la fonction pseudo Voigt :

La fonction analytique du profil de symétrie Pseudo-Voigt, définie par G. K. Wertheim [24], est utilisée. Cette fonction est $P(2\theta)$ résulte de la somme d'une fonction

Lorentzienne $L(2\theta)$ et d'une fonction Gaussienne $G(2\theta)$ dans un rapport $\eta/(1-\eta)$ où η est le paramètre de mélange.

$$P(2\theta) = \eta \times L(2\theta) + (1-\eta) \times G(2\theta) \quad (16)$$

Où :

2θ est la position où on évalue l'intensité et 2θ est l'angle où l'intensité est maximale (angle de Bragg),

$G(2\theta)$ est la distribution d'intensité du profil gaussien à l'angle 2θ ,

$L(2\theta)$ est la distribution d'intensité du profil lorentzien à l'angle 2θ ,

Le facteur de mélange η varie avec l'angle de diffraction 2θ comme suit :

$$\eta = \eta_0 + X \cdot 2\theta$$

X étant une constante appelée paramètre « strain isotope » η_0 et X sont affinés.

La flexibilité du profil de la fonction pseudo -Voigt donne un fit satisfaisant entre les profils calculés et observés des pics individuels ou des clusters de pics [25].

La fonction pseudo -Voigt présente selon le pourcentage du caractère de chaque fonction deux cas limites :

- $\eta = 0$, la fonction est purement Gaussienne.
- $\eta = 1$, la fonction est purement Lorentzienne.

V. LA METHODE DE LE BAIL POUR L'AFFINEMENT DU PROFIL DE DIFFRACTION :

V.1 Principe de la méthode de Le Bail :

La méthode de Le Bail utilise un processus itératif de la formule de décomposition de Rietveld [26]. L'idée est suggérée par la déclaration de Rietveld en 1969 [23] :

"Une bonne approximation des intensités intégrées observées peut être obtenue par la séparation des pics en fonction des valeurs calculées des intensités intégrées".

Plus tard, la méthode a été appelée « méthode Le Bail » ou « Fit Le Bail », ou « pattern matching » ainsi que « profil matching » dans le programme FULLPROF de type Rietveld [27].

Aujourd'hui, la méthode « Le Bail » est une technique largement utilisée pour l'affinement et la modélisation des profils de raies de diffraction par une poudre. Elle permet d'affiner les paramètres de maille et les paramètres de profil sans connaître, au préalable, la structure cristalline et permet aussi d'extraire les intensités qui peuvent servir, plus tard, pour déterminer une structure cristalline [28].

V.2 L'extraction de l'intensité intégrée :

L'extraction de l'intensité intégrée par la méthode « Le Bail » est fondée sur un algorithme itérant la formule de décomposition de Rietveld [23]. Dans cette méthode les intensités ne sont pas affinées, seuls les paramètres de profil (U, V, W, η , déplacement de l'origine du diagramme ...) et les paramètres de la maille sont affinés, en somme un nombre très réduit de paramètres (maximum de 6 à 12 paramètres).

La formule de décomposition de Rietveld est la suivante [29] :

$$I_{\text{obs}}(k) = \sum_i [Y_{\text{obs}}(i) W(i, k) I_{\text{calc}}(k) / Y_{\text{calc}}(i)] \quad (17)$$

Où :

$$Y_{\text{calc}}(i) = \sum_K [W(i, k) I_{\text{calc}}(k)] \quad (18)$$

$$W(i, k) = t m(k) LP(k) \Omega(2\theta_i, k) \quad (19)$$

$Y_{\text{obs}}(i)$ est l'intensité observée à l'angle $2\theta_i$,

$Y_{\text{calc}}(i)$ est l'intensité calculée à l'angle $2\theta_i$,

$I_{\text{calc}}(k)$ est le carré du facteur de structure calculé correspondant à la réflexion k ,

$I_{\text{obs}}(k)$ est le carré du facteur de structure observé correspondant à la réflexion k ,

t est le facteur d'échelle,

$m(k)$ est la multiplicité de la réflexion k ,

$LP(k)$: le facteur de Lorentz - Polarisation correspondant à la réflexion k ,

$\Omega(2\theta_i, k)$: fonction du profil attribué à la réflexion k au point i .

L'itération de la formule de décomposition de Rietveld s'effectue en identifiant les carrés des facteurs de structure trouvés au niveau d'un cycle aux carrés des facteurs de structure observés correspondant au cycle suivant [26].

L'algorithme associé à la méthode Le Bail est rapidement convergent et fournit des valeurs positives pour l'intensité pourvu que le fond continu soit correctement estimé.

V.3 Progrès apporté par la méthode de Le Bail à la cristallographie de poudre :

Avant l'apparition de la méthode de Le Bail (1988), le nombre de structures publiées à partir de données de poudre est très faible (moins d'une trentaine), ceci est dû à la difficulté des études sur les poudres liées essentiellement au problème de croisement des raies de diffraction. Après la publication de cette méthode, ce nombre a augmenté rapidement [29]. À titre illustratif, ce nombre était de 51 en 1989, 195 en 1995, 404 en 1998 et 592 en 2001. Ceci prouve l'efficacité de cette méthode.

De nombreuses résolutions structurales ont été réalisées à partir des intensités extraites en utilisant la méthode Le Bail. La liste correspondante est très longue et peut être trouvée sur le site de Le Bail [30].

Comme point important, il a été montré que la méthode « Le Bail » est plus efficace dans la résolution structurale ab initio à l'aide des méthodes directes de détermination de structure à partir de données de diffraction sur poudre [31].

V.4 Facteur de fiabilité pour un affinement de profil par la méthode « le Bail » :

La qualité de l'affinement est basée sur de faibles valeurs des facteurs de fiabilité. Ces critères d'affinement sont les suivants [32] :

- Facteur R_p de profil :

$$R_{\text{pattern}} = \frac{\sum_i |y_{i\text{obs}} - y_{i\text{calc}}|}{\sum_i y_{i\text{obs}}} \quad (20)$$

Où :

$y_{i\text{obs}}$ est l'intensité observée au $i^{\text{ème}}$ pas du diagramme,

$y_{i\text{calc}}$ est l'intensité calculée au $i^{\text{ème}}$ pas du diagramme,

- Facteur R_{wp} du profil pondéré :

$$R_{\text{weighted-Pattern}} = \left[\frac{\sum_i w_i (y_{i\text{obs}} - y_{i\text{calc}})^2}{\sum_i w_i y_{i\text{obs}}^2} \right]^{1/2} \quad (21)$$

Où :

$w_i = 1/\sigma_i^2$ (Poids associé à l'intensité y_i au $i^{\text{ème}}$ pas du diagramme)

σ_i est la variance associée à l'observation y_i

- Facteur R_{exp} de fiabilité espérée :

$$R_{\text{expected}} = \left[\frac{N-P}{\sum_i w_i y_{i\text{obs}}^2} \right]^{1/2} \quad (22)$$

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

- Goodness of fit χ^2 :

$$\chi^2 = \left[\frac{R_{wp}}{R_{exp}} \right]^2 \quad (23)$$

- Facteur R_B de Bragg :

$$R_{\text{Bragg}} = \frac{\sum_k |I_{k\text{obs}} - I_{k\text{calc}}|}{\sum_k I_{k\text{obs}}} \quad (24)$$

Où $I_{k\text{obs}}$ est l'intensité intégrée « observée » de la $k^{\text{ème}}$ réflexion.

VI. CONCLUSION :

Dans ce chapitre nous avons décrit les concepts relatifs à l'ajustement d'un diagramme de diffraction des poudres. J. Rodriguez-Carvajal [33] ont développé un programme utilisant ces concepts. Dans le cadre de ce travail, nous avons utilisé ce programme supporté par le logiciel FULLPROF afin d'affiner des diagrammes de diffraction de matériaux synthétisés au laboratoire.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES :

- [1] L.E Alexander, J. Appl. Phys, 25(1954)155.
- [2] P. Scherrer and G. Wiss, Nachr.Ges, 98 (1918).
- [3] M. Laue, Z. Kristallogr, 64(1926) 115
- [4] F. W. Jones, Proc. Roy. soc, 166(1938)16
- [5] L.E. Alexander, H.P. Kluy, "X.R.Diffractionprocédures", 2nd Ed., NewYork, (1974).
- [6] R. W. Cahn, P. Haasen, E. J. Kramer, Materials Science and Technology, Vol. 3B, Ed. VCH (1994).
- [7] C.A. Jouenne, Traité de Céramiques Et Matériaux Minéraux – Ed. Septima, Paris (1990).
- [8] D. W. Richerson – Modern Ceramic Engineering Properties, Processing, and Use in Design - 2^{end} Ed. The University of Utab (1992).
- [9] W. D. Kingery, H. K. Bowen & D. R. Uhlmann, Introduction To Ceramics, 2^{end} Ed Cambridge, Massachusetts (1975).
- [10] G. Aliprandi, Matériaux Réfractaires et Céramiques techniques, Ed. Septima, Paris 1996.
- [11] D. W. Richerson, Modern Ceramic Engineering Properties, Processing, and Use in Design, 2^{end} Ed. The University of Utab (1992).
- [12] N. Megag, Mémoire de Magistère, Univeité de Msila, Algérie (2003).
- [13] R. Lemoudda, Mémoire de Magistère, Université deConstantine, Algérie (2003).
- [14] R. Ouahes, "Eléments de radiocristallographie" Ed. OPU. 1282, Alger (1984).
- [15] A.BEDRA , Mémoire de Magistère, Université de Constantine, Algérie (2012).
- [16] B.E. Warren, "X-ray diffraction", Ed. Wesley, New York (1969).
- [17] R. Satish, C.R. Houska, J. Acta. Cryst, A42(1986)6
- [18] H. M. Rietveld, J. Apply. Cryst, 2(1969)
- [19] M. Anne, Formation permanente de CNRS, Nantes (1994)
- [20] S. Benmokhtar , A. El bouari , A. Aatiq , cours présenté à l'université de Rabat ,Maroc (2014)
- [21] J. F. Bérar, G. Baldinozzi, J. Appl. Crystallogr, 26 (1993)128

- [22] A. J. C. Wilson, Ed. Einahven (1963).
- [23] J. Bergmann, A. Le Bail, R. Shirley, and V. Zlokazov, *Z. Kristallogr*, 219(2004)783
- [24] P. E. Werner, L. Ericksson, J. Wesdahl, *J. Appl. Crystallog*, 18 (1985) 367.
- [25] C. E. Matulis, J. C. Taylor, *J. Appl. Cryst*, 26(1993)351
- [26] A. Le Bail, H. Duroy , J.L. Fourquet, *Materials Research Bulletin*, 23(1988)447
- [27]. <http://www.ill.eu/instruments-support/instruments-groups/groups/dif/FPSchool>.(2019)
- [28] A. Le Bail and L. M. D. Cranswick, "SDPD round robin 2002 results.", *IUCr CPD Newsletter* 25(2001)7
- [29] A. Le Bail, *J. Appl .Cryst*, 38(2005)389
- [30] [http://sdpd.univ-lemans.fr/iniref/lbm-story /](http://sdpd.univ-lemans.fr/iniref/lbm-story/) (2019)
- [31] A. Altomare, C. Giacovazzo, A. Grazia, G.Moliterni, R. Rizzi, *J. Res. Natl. Inst. Stand. Technol.* 109(2004)125
- [32]H.Hentit, Thèse de Doctorat, Université Abdelhamid Ibn Badis de Mostaganem, 2008.
- [33] J. Rodriguez-Carvajal, Programme FULLPROF, LLB, CEA, Saclay (2001)

CHAPITRE III

Synthèse et caractérisation structurale d'aluminophosphates dopés aux métaux

Dans ce chapitre, sera décrite la méthode de préparation et de caractérisation des matériaux étudiés dans ce travail.

Les solides synthétisés sont des aluminophosphates microporeux de phase AFI non dopés et dopés au fer, au cobalt ou à l'étain.

I. LES ALUMINOPHOSPHATES:

I.1 Présentation :

En 1982, les chercheurs de l'Union Carbide Corporation (UCC) publient des résultats sur une nouvelle classe de matériaux cristallins microporeux [1].

La charpente des solides aluminophosphates est constituée d'un arrangement alterné de tétraèdres AlO_4 et PO_4 connectés entre eux par les atomes d'oxygène et formant, un réseau de cavités et de tunnels de dimensions moléculaires communiquant avec le milieu extérieur.

I.2 Nomenclature :

La nomenclature utilisée pour les aluminophosphates microporeux s'appuie sur deux sources :

- La nomenclature de l'UCC dans laquelle les aluminophosphates sont notés $AlPO_4-n$ où n indique le type structural et il est compris entre 5 et 54.
- Le classement issu de la commission de l'International Zeolite Association (IZA) [2] qui attribue un code de trois lettres capitales, à chaque type de charpente, basé sur la connectivité des tétraèdres mais indépendant de la composition. Par exemple $AlPO_4-5$ et $SAPO_4-5$ ont des compositions chimiques différentes mais sont tous les deux de type AFI (Aluminophosphate Five).

D'autres entreprises ou laboratoires attribuent leurs propres appellations aux nouvelles phases qu'ils découvrent. Ainsi, les produits brevetés par Mobil ont été désignés MCM-n où n est un nombre différent de celui utilisé dans la nomenclature de l'UCC. Généralement ces produits microporeux contiennent du silicium, Aluminium et Phosphore. Par ailleurs, le Virginia Polytechnic Institute a présenté le VPI-5 qui est un aluminophosphate dont les pores ont un diamètre de 12Å [3].

La famille des $AlPO_4$ -n comporte plus d'une vingtaine de structure et plus de 200 compositions. Certaines possèdent des structures topologiques analogues à celles des zéolithes telles que la chabasite ($AlPO_4$ -34), l'érieronite ($AlPO_4$ -17), la sodalite ($AlPO_4$ -20) la gismondite ($AlPO_4$ -43) la levynite ($AlPO_4$ -35), la linde type A ($AlPO_4$ -42), et la faujasite ($AlPO_4$ -35). Alors que beaucoup d'autre sont nouvelles [4].

I.3 Famille dérivée :

A partir de 1984, du silicium a été incorporé à la charpente aluminophosphate. Les nouveaux matériaux ainsi obtenus sont appelés silicoaluminophosphates et notés $SAPO_4$ -n [5]. La charpente $AlPO_4$ étant neutre, les chercheurs ont pensé au silicium tétraédrique pour donner une charge à la charpente de ces matériaux. Cette substitution crée une acidité et donc une nouvelle activité catalytique. L'un de ces matériaux est le $SAPO_4$ -5 de type structural AFI.

Par la suite d'autre structure dérivée sont apparues par substitution isomorphe de l'aluminium ou du phosphore par des éléments métalliques ou autres (**figure1**) procurant ainsi de nouvelles propriétés aux aluminophosphates

La substitution est dite isomorphe lorsque, après introduction de l'élément métallique ou autre, la symétrie de la maille cristalline est conservée et les paramètres de mailles restent proches de ceux de la maille d'origine. Des cristaux mixtes sont ainsi obtenus.

La substitution peut se faire de trois façons :

Camouflage : l'élément minoritaire a la même charge et un rayon ionique proche de l'élément qu'il va remplacer

Capture : l'élément entre préférentiellement dans un cristal car sa force de liaison est plus importante que celle de l'élément substitué.

Admission : il s'agit de l'entrée d'un ion étranger qui a une force de liaison moins importante que l'élément substitué, car il a soit une charge inférieure soit un rayon ionique plus grand (ou les deux) [3].

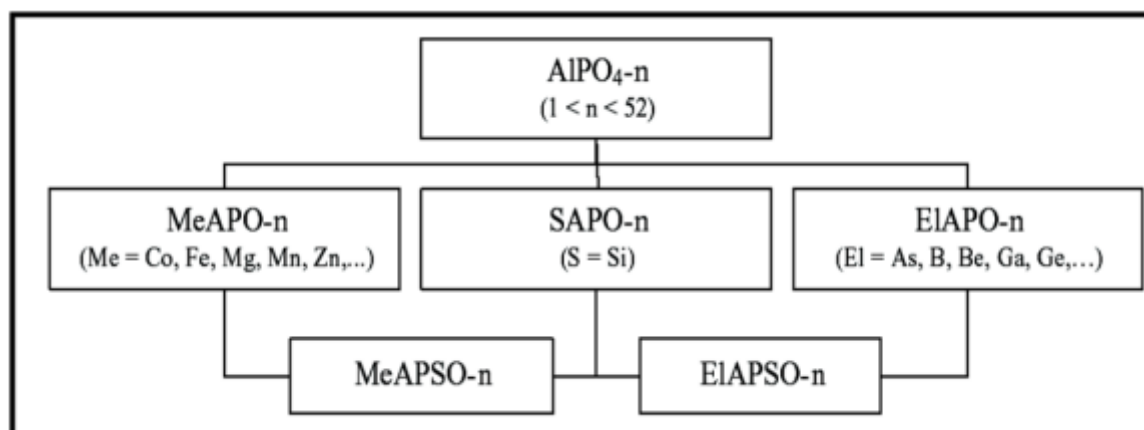


Figure 1: Familles des $AlPO_4-n$ et ces dérivés proposés par l'UCC

I.4 Propriétés :

Les aluminophosphates microporeux, tels qu'ils ont été définis possèdent des propriétés résultant de certaines caractéristiques très particulières. Ces caractéristiques dépendent de leur type structural et de leur composition chimique.

- **Propriétés de tamis moléculaire** : Les synthèses des phases $AlPO_4-n$ et de leurs dérivés nécessitent la présence d'agent structurant. Les produits obtenus après élimination de l'eau et du structurant organique, généralement par calcination, peuvent être considérés comme des tamis moléculaires.
- **L'adsorption** : La porosité des différents aluminophosphates, permet à ces derniers d'être utilisés comme adsorbants sélectifs de molécules. Grâce à leur grande capacité d'adsorption, ces solides trouvent leurs applications dans différents domaines.
- **L'échange ionique** : Les $AlPO_4-n$ ne possèdent pas de propriétés d'échange d'ions mais la substitution d'un ion phosphore par un ion Si^{4+} ou de l'aluminium par un ion métallique Me^{2+} dans la charpente crée une charge négative qui doit être compensée par un cation.
- **Propriétés catalytiques** : beaucoup d'applications en catalyse existent pour des matériaux de type SAPO (silicoaluminophosphates) notamment, en raison de leurs propriétés acides ou des propriétés redox par insertion d'un élément métallique. De plus, leur stabilité thermique leur permet de catalyser des réactions à plus de $500^\circ C$.

I.5 Structure de la phase étudiée :

La maille, dans la phase (AFI) (AluminophosphateFive), est de symétrie hexagonale, contient 24 unités tétraédriques de 12 atomes d'aluminium et 12 atomes de phosphore

alternés. La charpente est constituée par des anneaux de 4 ou 6 membres liés entre eux formant des canaux cylindriques d'environ 7,3 Å de diamètre. Ces canaux sont limités par des cycles de 12 tétraèdres et orientés parallèlement à l'axe c [6].

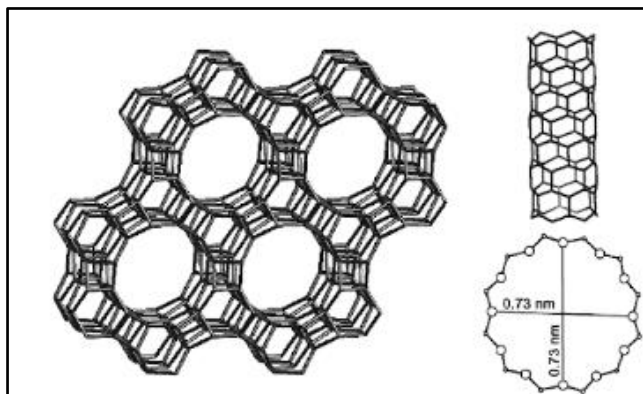


Figure 2 : Structure de du $ALPO_{4-5}$ [7]

II. PRINCIPE DE LA SYNTHÈSE HYDROTHERMALE DES ALUMINOPHOSPHATES MICROPOREUX :

Les aluminophosphates sont formés par un enchaînement de tétraèdre AlO_4^- et PO_4^+ liés par des ponts oxygènes. La formation du réseau résultant de cet enchaînement se fait par la cristallisation d'un gel formé à partir d'un mélange solvant-aluminophosphate en présence d'un agent structurant qui est une molécule organique dite « template ».

L'élaboration de ces matériaux se fait selon un protocole bien défini.

II.1 Préparation du gel aluminophosphate :

La formation des aluminophosphates et de leurs dérivés a lieu habituellement dans un milieu complexe contenant l'eau et les sources d'aluminium, de phosphore et d'agent structurant. Le mélange réactionnel du départ est comme suit :



Où R est le structurant organique (amine aliphatique, cyclique, aromatique..),

Me est le métal inséré,

a, b, c, d et e sont les coefficients stœchiométriques où a, b et d sont toujours différents de 0.

Les Sources d'aluminium :

Les sources d'aluminium utilisées dans la synthèse des aluminophosphates sont des réactifs de types pseudoboehmite (AlOOH) (ou oxyde d'aluminium hydraté) ou l'isopropylate d'aluminium ($\text{Al}(\text{OCH}(\text{CH}_3)_2)_3$). D'autres réactifs tels que NaAlO_2 ou $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ sont rarement utilisés.

Source de phosphore :

La source de phosphore est utilisée sous forme d'acide orthophosphorique à 85%. Des essais plus laborieux ont été réalisés avec du pentoxyde de phosphore (P_2O_5) ou de l'acide phosphorique à 100%. Par ailleurs, Wilson et al. [1] ont proposé d'autres sources organiques telle que le triéthylphosphate ($\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{PO}_4$ ou le $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$ mais ces sources sont rarement utilisées.

L'eau :

L'eau est le constituant essentiel du mélange réactionnel. Elle joue le rôle de solvant en permettant la mobilité des espèces actives résultant de la dissolution de la phase amorphe (gel) et leur arrangement autour de l'agent structurant pour donner la forme cristalline. Elle est ainsi responsable de la formation des microporosités et intervient directement dans la formation de la structure. De même, l'eau remplit les canaux et les cavités et contribue, par ses interactions avec les cations et les éléments de la charpente, à la stabilité thermodynamique des phases mises en jeux.

Il faut noter que les quantités d'eau, présentes dans les différents réactifs utilisés, doivent être prise en compte lors de la synthèse. Par exemple un acide orthophosphorique à 85% contient 61,6% en masse de P_2O_5 et 38,4% d'eau

Les sources de métaux :

Comme sources de métaux, on utilise généralement les acétates, les chlorures, les sulfates ou les nitrates de métaux.

II.2 Mûrissement :

Une fois le gel obtenu, il subit selon les cas, un mûrissement qui consiste à laisser reposer le mélange, sans agitation, à une température allant de l'ambiante à 100°C pendant une durée qui varie de quelques heures à quelques jours. Au cours de cette phase, peut se

produire une réorganisation chimique et structurale qui touche à la fois la phase solide et la phase liquide.

II.3 La cristallisation :

Cette étape est la dernière dans l'élaboration des aluminophosphates. Suite à la réaction de condensation entre les espèces présentes, les premiers anneaux de tétraèdres se forment dans l'hydrogel amorphe et s'assemblent en cages et cavités. Ces dernières construisent progressivement la structure cristalline en se développant dans les trois directions de l'espace. La cristallisation a lieu généralement dans un réacteur en acier inoxydable chemisé de polytétrafluoroéthylène inerte et étanche à des températures variables entre 150°C et 200°C et pendant des durées allant de quelques heures à quelques jours. Cette étape peut se dérouler avec ou sans agitation. Suite à cette étape, deux phases sont obtenues : une phase cristalline d'aluminophosphate et une phase liquide.

II.4 Lavage et séchage :

A la fin de chaque cristallisation hydrothermale, les cristaux sont filtrés et lavés plusieurs fois à l'eau distillée pour neutraliser le milieu. La mesure du pH s'avère souvent nécessaire et peut être un bon indicateur de l'arrivée à terme du lavage. La poudre obtenue est par la suite séchée à l'air.

Lors de l'élaboration des aluminophosphates, nombreux sont les facteurs qui influent sur la nature, la structure, la concentration des espèces intermédiaires et aussi sur l'homogénéité texturale et la composition sur tout le volume du réseau cristallin obtenu. La taille des cristaux est contrôlée par le taux de germination. Dans un système fermé, la germination est un phénomène thermodynamique basé sur le réarrangement du gel qui conduit à la genèse des premières mailles cristallographiques organisées du cristal [8]. Le taux de germination peut être contrôlé par :

➤ La nature et la quantité des réactifs :

La synthèse d'aluminophosphate se fait en présence de sources appropriées d'aluminium et de phosphore. Les atomes d'aluminium, dans la suspension d'hydroxyde d'aluminium, sont en coordination octaédrique, entourés par les oxygènes des molécules d'eau ou des ions hydroxydes. L'ajout de l'acide phosphorique mène à une dépolymérisation de l'hydroxyde d'aluminium donnant naissance à des espèces où l'aluminium a un environnement tétraédrique. La formation de ces espèces est favorisée pour une fraction

molaire P_2O_5 / Al_2O_3 comprise entre 1,3 et 1,7 [9]. Mais ces espèces sont instables dans un environnement où le pH est faible et peuvent, sous l'effet de l'eau, retrouver un environnement octaédrique [9]. La présence de l'agent structurant a pour rôle de les stabiliser et conserver leur coordination tétraédrique jusqu'à la cristallisation totale, pour donner la structure microporeuse désirée [10]. Un rapport Agent structurant/ Al_2O_3 légèrement supérieur à 1 est donc souhaitable [10].

➤ **La durée de mûrissement (vieillessement du gel réactionnel) :**

Une augmentation de la durée de mûrissement a pour effet d'augmenter le nombre de germes et par conséquent diminuer la taille des cristaux de l'aluminophosphate [11,12]

➤ **La température et la durée de cristallisation :**

La température a un effet sur la taille des cristaux des matériaux microporeux puisqu'elle influence la vitesse de cristallisation. Pour des températures de synthèse élevées, la croissance des cristaux l'emporte sur le taux de germination. Le domaine optimal de température de synthèse des aluminophosphates est compris entre 100 et 200°C. Pour des températures inférieures à 100°C, les phases obtenues sont de type $(AlPO_4, nH_2O)$. Des températures de synthèse dépassant 200°C, favorisent l'obtention de phases denses (fermées).

La durée optimale de chauffage varie selon le type de matériaux voulu. Généralement, elle est comprise entre quelques heures et 10 jours. Cette durée pourrait être diminuée si la cristallisation d'effectue en mode agité ou en micro-onde

III. SYNTHÈSE DES ALUMINOPHOSPHATES ETUDIÉS :

III.1 Réactifs :

Le **tableau 1** regroupe les réactifs (sources minérales et organiques) utilisés dans nos synthèses.

Tableau 1 : réactifs employés pour la synthèse des aluminophosphates étudiés

Elément	Réactifs	Pureté	Fournisseur
Aluminium	Isopropylates d'aluminium $\text{Al}[(\text{CH}_3)_2\text{CHO}]$	98%	Fluka
Phosphore	Acide phosphorique H_3PO_4	85%	Prolabo
Fer	Trichlorure de fer $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	98%	Prolabo
Cobalt	Acétate de cobalt II $\text{C}_4\text{H}_6\text{Co} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	99%	Riedel-de Haën
Étain	tétrachlorure d'étain SnCl_4	99%	Aldrich
Structurants	Triéthylamine	98%	Fluka

III.2 Schémas et conditions de synthèse :

La méthode de synthèse employée pour la préparation des différents solides est représentée schématiquement sur la **figure 3**.

La synthèse de ces matériaux est réalisée dans des conditions hydrothermales sous pression autogène. Le procédé de préparation du gel réactionnel utilisé lors des synthèses d'aluminophosphates est inspiré des travaux de Wilson et al. [1,13] et Messina et al. [14].

Le mélange réactionnel est obtenu en mettant en contact, sous agitation constante les différentes sources d'éléments nécessaires à la formation des structures recherchées. Le structurant organique utilisé est la triéthylamine. Pour les aluminophosphates dopés au fer et à l'étain, un mûrissement du gel, à 90°C pendant 96 heures, précède l'ajout du structurant organique.

Après homogénéisation, le mélange réactionnel contenu dans un pot en téflon (polytétrafluoroéthylène, PTFE) est placé dans un autoclave. La cristallisation a alors lieu à une température fixe de 200°C sur une durée de 24 heures

Le **tableau 2** regroupe la composition du gel de départ des différents aluminophosphates préparés ainsi que leurs conditions de synthèse.

La poudre obtenue est ensuite lavée, séparée par filtration, broyée puis séchée à l'étuve à 80°C pendant une nuit. A cette étape, les matériaux sont appelés issus de synthèse. Une dernière étape, la calcination, permet d'obtenir les composés microporeux après départ de l'agent structurant.

Tableau 2 : compositions des gels et conditions de préparation des aluminophosphates

Matériaux	Composition du gel					Mûrissement			Cristallisation	
	Al ₂ O ₃	P ₂ O ₅	MeO	R	H ₂ O	pH	Température	Temps	Température	Temps
AlPO ₄ -5	1	1	0	1,4	70	8,6	-	-	200 °C	24 h
FAPO ₄ -5	0,9	1	0,1	1,4	70	10,2	90°C	96 h	200 °C	24 h
CoAPO ₄ -5	0,9	1	0,1	1,4	70	8,4	-	-	200 °C	24 h
SnAPO ₄ -5	0,8	1	0,2	1,4	70	7,6	90°C	96 h	200 °C	24 h

III.3 Calcination :

La calcination intervient en fin de chaîne de traitement. Elle est réalisée sous air. Le protocole de calcination consiste en une augmentation de la température, avec une vitesse de 1°C/min, jusqu'à 550°C, elle est ensuite maintenue pendant 6 heures. Ce traitement thermique assure le retrait de l'agent structurant et des molécules d'eau incorporés dans la charpente. Nous obtenons alors les composés déshydratés qui se réhydratent à température ambiante et à l'air libre. Les matériaux sont appelés calcinés. Ce traitement mène parfois à un changement de la couleur du solide.

Tableau 3 : Allure des matériaux obtenus à différentes étapes de leur élaboration

Matériaux	Mélanges réactionnels	Solides issus de synthèse	Solides calcinés
AlPO ₄ -5	Sol. blanche	Poudre blanche	Poudre écru
FAPO ₄ -5	Sol. Jaune	Poudre vert foncé	Poudre ocre
CoAPO ₄ -5	Gel rose	Poudre bleue	Poudre verte
SnAPO ₄ -5	Gel consistant blanc	Poudre blanche	Poudre blanche

IV. CARACTÉRISATION DES SOLIDES PRÉPARÉS PAR DIFFRACTION DES RAYONS X

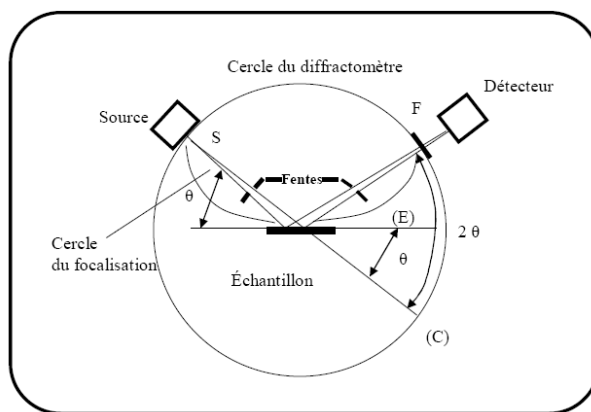
IV.1 Programme d'enregistrement :

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

Dans ce travail, la réalisation des analyses de diffraction des rayons X a été effectuée à l'aide d'un diffractomètre à poudre Philips X'PERT présenté sur la **figure 4**, utilisant un rayonnement X monochromatique assuré par une anticathode de cuivre (raie K_{α} , $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$). Le diffractomètre est de type Bragg-Brentano en montage $\theta - 2\theta$. l'enregistrement des données est effectué sur un domaine angulaire compris entre 3° et 80° en 2θ avec un pas de $0,033^{\circ}$ et un temps de comptage par pas de 26 secondes permettant d'obtenir une bonne statistique. À la fin de l'acquisition des données, la stabilité du produit du faisceau incident de rayons X est vérifiée par un nouvel enregistrement des premières réflexions du diagramme.



(a)



(b)

Figure 4 : (a) diffractomètre utilisé (Laboratoire AIME, Université Montpellier II),

(b) schéma de principe

IV.2 Exploitation des diagrammes :

La diffraction X nous permet de mettre en évidence la bonne cristallinité des solides préparés d'une part et de vérifier d'autre part, s'ils présentent les phases désirées. Pour ce faire, les diagrammes obtenus pour les différentes structures AFI calcinées sont comparés avec ceux présents dans la littérature.

La connaissance de la longueur d'onde du faisceau de rayons X, permet, à partir de la mesure de l'angle θ , de déterminer les distances inter-réticulaires d_{hkl} caractéristiques des matériaux étudiés. Nous pouvons alors identifier les phases et les structures cristallines du matériau en les comparant avec des bases de données dans le fichier de l'International Center of Diffraction Data (ICDD). Dans ce travail, le logiciel X'PERT HighScore est utilisé pour l'étude qualitative des diagrammes obtenus. Une comparaison avec la base de donnée PDF-2 intégrée dans le logiciel nous a permis d'identifier les phases obtenus et de juger de leur pureté.

Par ailleurs, une estimation des paramètres de maille a été réalisée par affinement du profil des diagrammes de diffraction obtenus. Ce dernier est effectué en utilisant le programme FULLPROF [15]. Les différents paramètres affinés sont :

- le facteur d'échelle,
- le fond continu,
- le décalage de zéro,
- les paramètres de maille,
- les paramètres de largeur et de profil de raie,
- les facteurs d'asymétrie.

Ceci nous permettra d'étudier l'influence de l'insertion des éléments métalliques sur les paramètres de mailles de la structure AFI.

De plus, une estimation du diamètre moyen des cristallites est possible grâce à l'équation de Scherrer :

$$D_C = \frac{K\lambda}{FWHM \cos\theta} \quad (1)$$

Avec D_C : diamètre des cristallites,

K : constante de forme ($\approx 0,9$),

λ : longueur d'onde de la source (pour le cuivre $\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$),

θ : angle de diffraction de la raie (angle de Bragg),

FWHM : largeur à mi-hauteur (Full Wide at Half Maximum) exprimée en degré.

Les largeurs à mi-hauteur FWHM sont déterminées en utilisant la relation [16]:

$$(\text{FWHM})^2 = U \tan^2\theta + V \tan \theta + W \quad (2)$$

IV.3 Résultats et discussion :

Sur la **figure 4** sont présentés les diagrammes de diffraction X des structures $\text{AlPO}_4\text{-5}$, $\text{FAPO}_4\text{-5}$, $\text{CoAPO}_4\text{-5}$ et $\text{SnAPO}_4\text{-5}$ calcinés.

Une comparaison de ces diagrammes avec ceux proposés dans la littérature [1,3,17] montre que :

- Les raies caractéristiques d'une structure AFI sont bien présentes. Donc les phases obtenues présentent bien la structure désirée.
- Les phases $\text{AlPO}_4\text{-5}$, $\text{CoAPO}_4\text{-5}$ et $\text{SnAPO}_4\text{-5}$ sont d'une grande pureté.
- Dans le diagramme correspondant au $\text{FAPO}_4\text{-5}$ des raies supplémentaires ont été détectées. Les réflexions caractéristiques de ces impuretés sont situées à $2\theta = 20,47^\circ$ et $21,76^\circ$. Ces raies peuvent correspondre à des structures impures non définies ou peuvent être une conséquence de distorsions de la charpente après l'insertion du fer dans la structure.
- De légers déplacements, par rapport à la phase $\text{AlPO}_4\text{-5}$, sont notés pour certaines réflexions et varient selon le métal inséré dans la structure. Ces déplacements peuvent être dus à une modification des paramètres de maille [3]
- Une modification de l'intensité est observée pour certaines raies de diffraction suite à l'insertion de métaux dans la structure, particulièrement pour la structure dopée au fer.
- La largeur des raies semble inchangée et nous permet de déduire que les matériaux préparés présentent des grains de taille homogène et relativement petite.

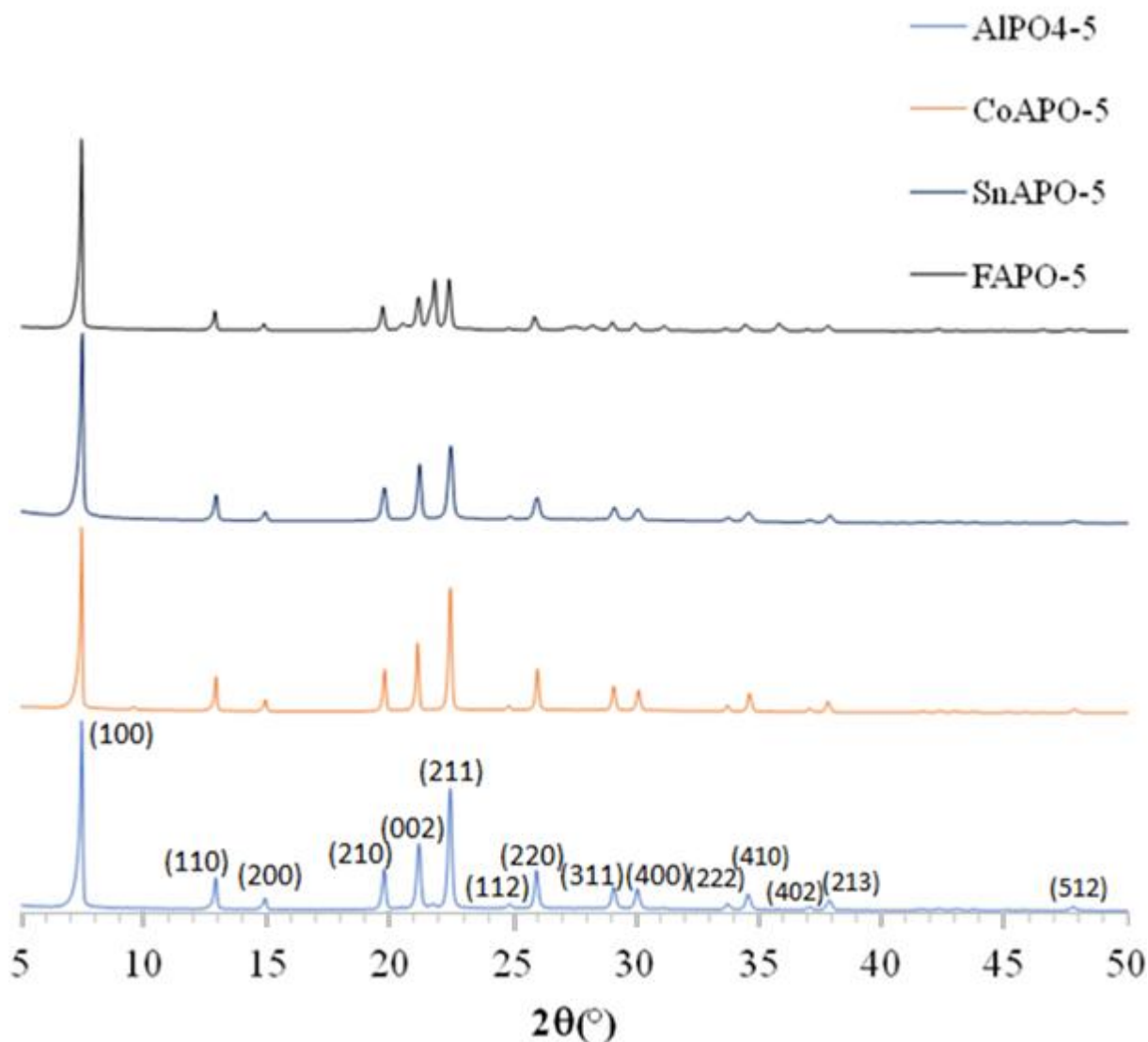


Figure 4 : Diagrammes de diffraction X des structures AFI calcinées

V. CONCLUSION :

Dans ce chapitre nous avons présenté la méthode de synthèse d'aluminophosphates dopés au fer, cobalt et étain dans la phase AFI. Ces matériaux ont été préparés par voie hydrothermale puis caractérisés par diffraction des rayons X

L'analyse par diffraction des rayons X nous a permis d'arriver aux conclusions suivantes :

- Les structures $\text{MeAPO}_4\text{-5}$ ont bien été obtenues en employant les méthodes de synthèse hydrothermales en milieu conventionnel.

- La pureté de ces structures dépend de l'élément métallique inséré. La structure $\text{FAPO}_4\text{-5}$ contient des phases impures non définies avec des tailles de grains permettant leur détection par diffraction X.
- La présence d'éléments métalliques semble avoir une influence sur les paramètres de la maille cristalline des structures AFI.

Un affinement du profil de raies va nous permettre de suivre avec précision l'évolution des paramètres et du volume de la maille avec la nature du métal inséré et d'étudier l'effet du dopage de l' $\text{AlPO}_4\text{-5}$ sur ses propriétés structurales.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES :

- [1] S.T. Wilson, B.M. LoK, E.M. Flanigen, Brevet USA, N°4310440, 1982.
- [2] C. Baerlocher, W. M. Meier, D.H. Olson, Atlas of Zeolite Framework Type Fifth Revised Edition, Elsevier Science, B. V. (2001).
- [3] H.Hentit, Thèse de Doctorat, Université Abdelhamid Ibn Badis de Mostaganem, 2008.
- [4] H. Qisheng, X. Ruren, Chem. Commun. (1990)783.
- [5] B. M. Lok, C. A. Messina, R. L. Patton, R. T. Gajek, T. R. Cannan, E. M. Flanigen, J. Am. Chem. Soc, 106 (1984) 6092.
- [6] K. Forlou, Mémoire de Master, Université Abdelhamid Ibn Badis de Mostaganem.
- [7]F. Laeri, F. Schüth, U. Simon, M. Wark, Host-Guest-Systems Based on NanoporousCrystals,John Wiley & Sons, 2006
- [8] A. Corma et M. E. Davis, Chem. Phys. Chem, 5 (2004) 304.
- [9] E. Jahn, D. Miller, W. Wieker, J. Richter-Mendau, Zeolites, 9 (1989) 177
- [10] B. L. Newalkar, B. V. Kamath, R. V. Jasra, S. G. T. Bhat, Zeolites, 18 (1997) 286
- [11] D. M. Ginter, A. T. Bell, C. J. Radke, Zeolites, 12 (1992) 742
- [12] J. Bronic, B. Subotic, I. Smit, L. A. Despotovic, Stud. Surf. Sci. Catal, 37 (1988) 107.
- [13] S. T Wilson, E. M. Flanigen, Brever U.S.A, N°4567029, (1986)
- [14] C.A. Messina, B.M. Lok, E. M. Flanigen, U.S.A, N°4544,143 (1985)
- [15] J. Rodriguez-Carvajal, Programme FULLPROF, LLB, CEA, Saclay (2001)
- [16] G. Caglioti, A. Paoletti, F.P Ricci, Nucl. Instrum. Methods, 35 (1958) 223
- [17]Quick, S., Penn State University, University Park, Pennsylvania, USA., ICDD Grant-in Aid, (1991)

CHAPITRE IV

Affinement et exploitation des diagrammes de diffraction des $\text{MeAPO}_4\text{-5}$ (Me : Co, Sn, Fe) préparés

Dans ce chapitre, nous présenterons le programme FULLPROF et nous détaillerons la stratégie d'affinement de profil de diagrammes de diffraction X de matériaux de synthèse à base d'aluminophosphate (phase AFI) dopé au cobalt, étain et fer. L'affinement nous permettra d'exploiter au mieux les diagrammes de poudre obtenus et étudier l'effet de l'insertion des métaux sur la structure de l'aluminophosphate.

I. LE LOGICIEL FULLPROF :

I.1 Présentation :

Le logiciel FULLPROF le plus largement utilisé et celui de Wiles et Young [1]. Plusieurs versions, et sont offertes gratuitement, elles permettent de faire l'analyse de données obtenues par rayons X ou par neutrons et permettent de traiter plusieurs phases simultanément.

Le logiciel FULLPROF que nous avons utilisé offre la possibilité d'ajuster le profil de raie d'un diagramme de diffraction, sans connaissance de composition chimique. Pour assurer le succès de l'affinement, il est impératif que les paramètres de profil tels que le fond continu, les dimensions de la maille élémentaire et les coefficients U, V, W de la relation de Cagliotti [2] soient correctement initialisées. Le principe a été introduit par Pawley [3]. La figure 1 montre la fenêtre de FULLPROF avec les différentes entrées possibles.

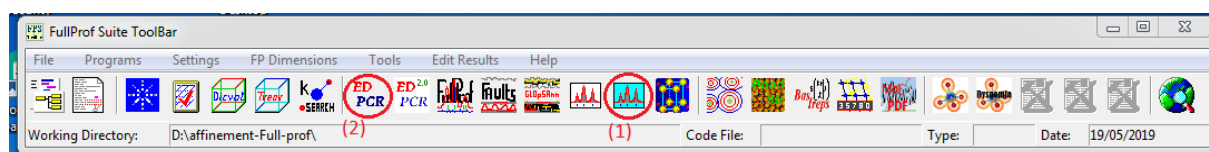


Figure 1 : Aperçu de la fenêtre principal de FULLPROF
(1) WinPLOTR: interface graphique du logiciel.
(2) PCR: logiciels d'affinement .

I.2 Présentation du fichier de données :

Les fichiers de données à introduire pour le traitement au programme FULLPROF sont relatifs à un programme de mesure bien spécifique ou le temps de pose par pas de (2θ) et relativement important permettant d'avoir une bonne statistique et une bonne résolution des diagrammes de diffraction. Ces fichiers sont obtenus avec une extension **.rd** et sont convertis

en des fichiers de données fichier.**dat** en utilisant le logiciel X'Pert Highscore associé à l'appareil de mesure.

Le logiciel FullProf sait lire la plupart des formats de données à partir desquelles il crée un fichier **.pcr**.

II. PROTOCOLE D’AFFINEMENT AVEC LE LOGICIEL FULLPROF :

II.1. Création de fichier de travail :

Un fichier d’extension **.pcr** est crée en cliquant sur« **Run EdPCR** » ensuite « **New Data** »(figure 2)

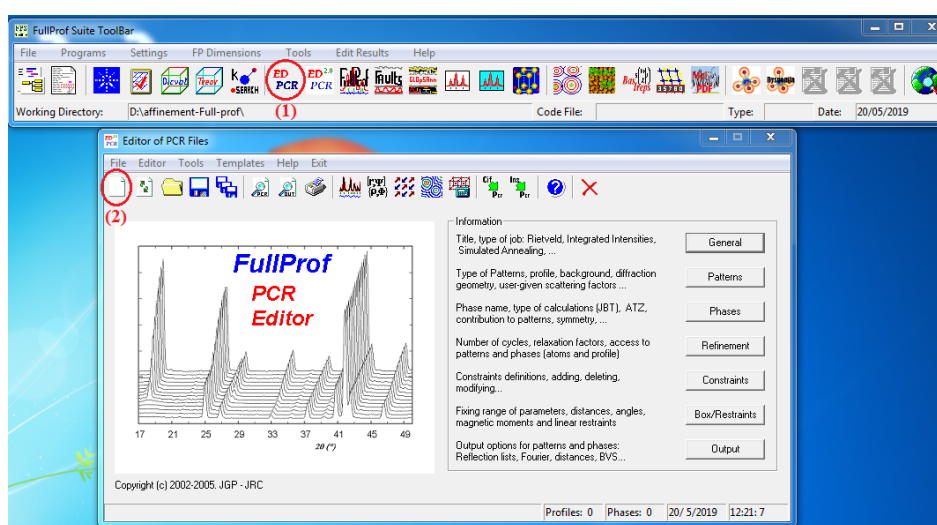


Figure 2 :L’aperçu «Editor of PCR Files»

II.1.1« General » :

En cliquant sur « **General** » une fenêtre s’ouvre nous permettant d’introduire le titre du fichier.**pcr**et préciser qu’il s’agit d’un diagramme de poudre(figure

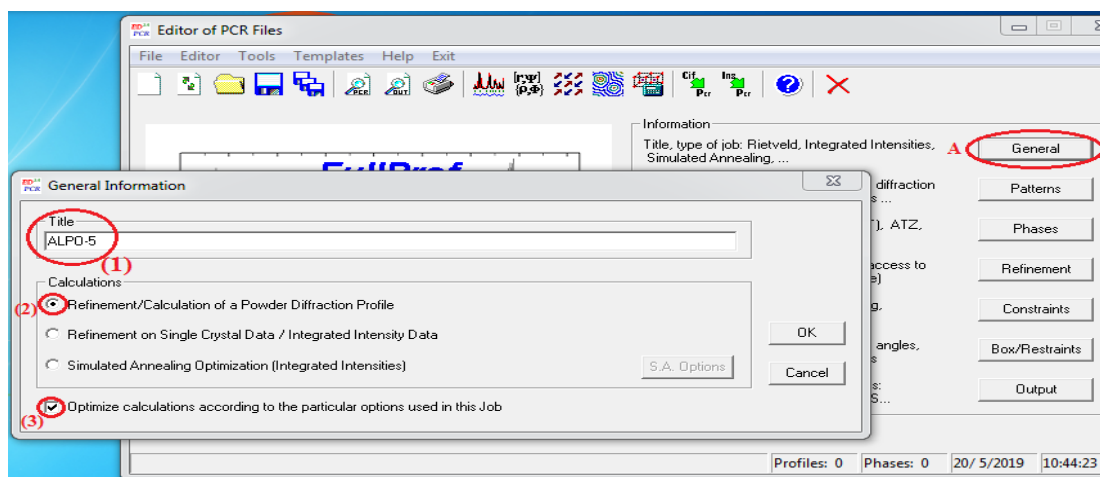


Figure 3 :Aperçu de la fenêtre « General »

II.1.2 « Patterns » :

En appuyant sur « **Patterns** » une autre fenêtre s'ouvre (**figure 4**) qui donne accès vers d'autres fenêtres après avoir appuyé sur « **add** » :

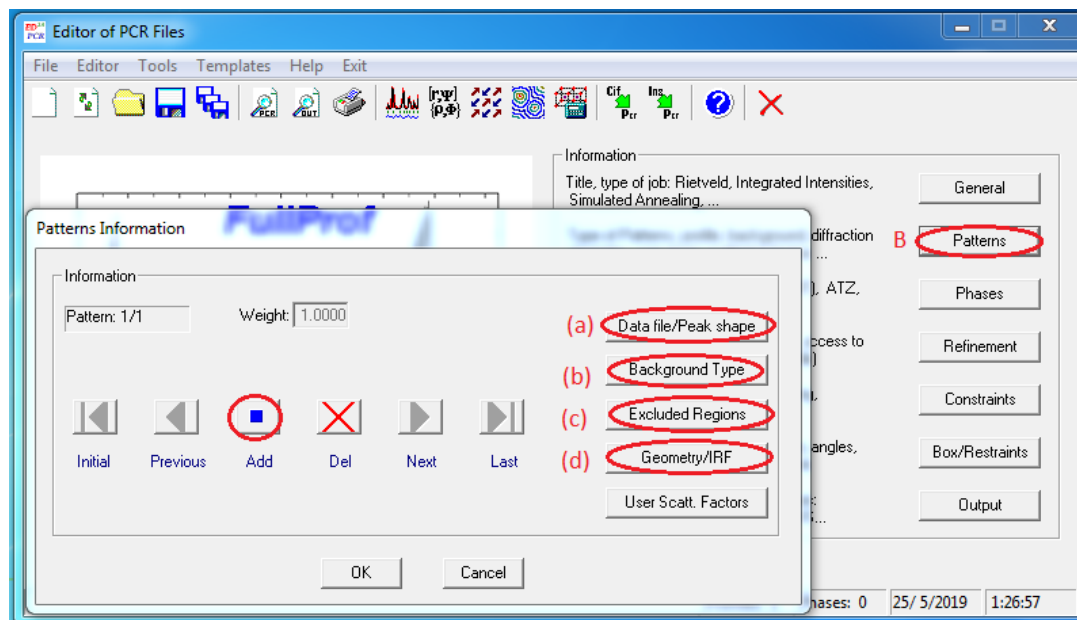


Figure 4 : Aperçu de la fenêtre « Patterns »

a.« Data file/Peak shape »

L'accès vers cette fenêtre nous permet de :

- Sélectionner le fichier de données de diagramme de diffraction obtenu expérimentalement (Exemple : $AlPO_{4-5}.dat$) et le type de pas d'analyse (2θ) (**figure 5**)

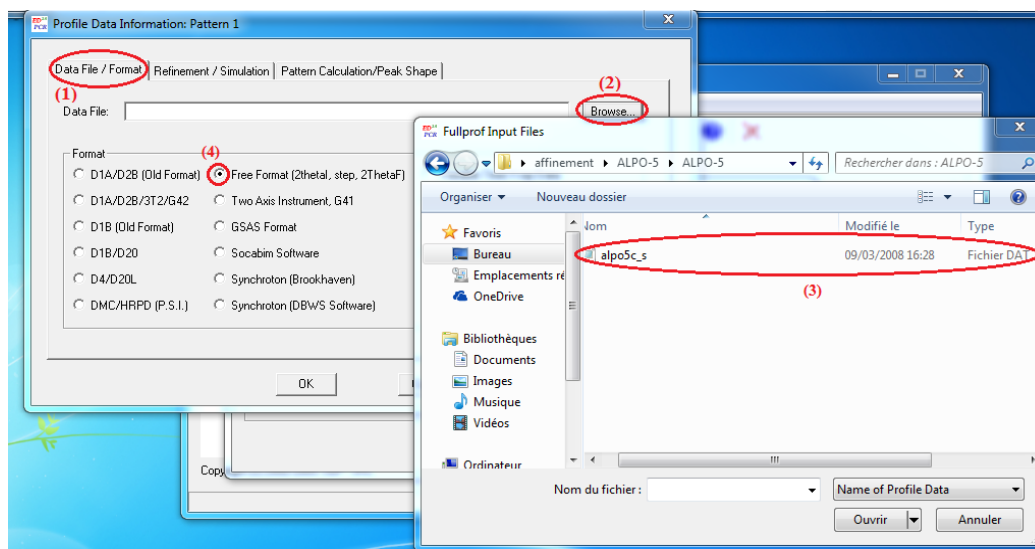


Figure 5 :Aperçu de la fenêtre «Data File/Format»

- Introduire les conditions expérimentales permettant d'obtenir le diagramme à affiner à savoir, la source des rayons X utilisée et leur longueur d'onde (**figure 6**)

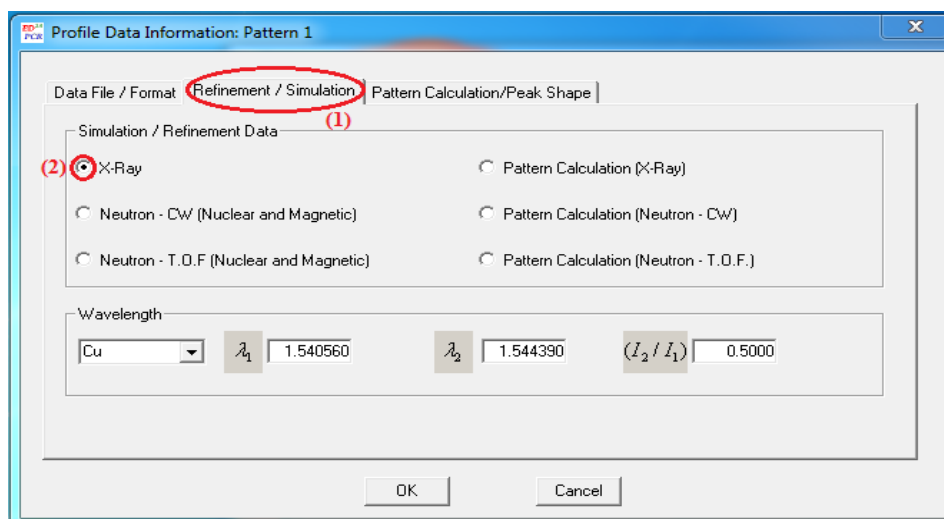


Figure 6 : Aperçu de la fenêtre «Refinement / Simulation»

- Choisir la fonction utilisée pour affiner le profil, il s'agit, dans ce travail, d'une fonction « **pseudo voigt** », et introduire certains paramètres (θ_{min} , θ_{max} , le pas) (**figure 7**)

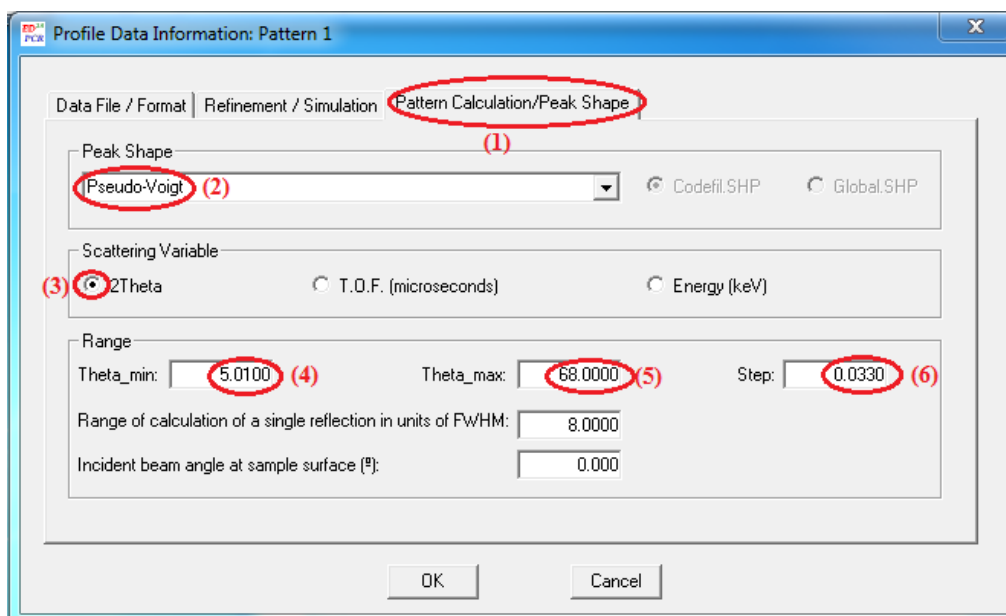


Figure 7 : L'aperçu «Pattern Calculation»

b. « Background type »

Sur cette fenêtre nous choisissons la méthode d'affinement du fond continu. Dans ce travail, nous avons démarré l'ajustement avec le mode « **Linear Interpolation** ». Par la suite, des modifications point par point ont été apportées dans certaines zones (**figure 8**).

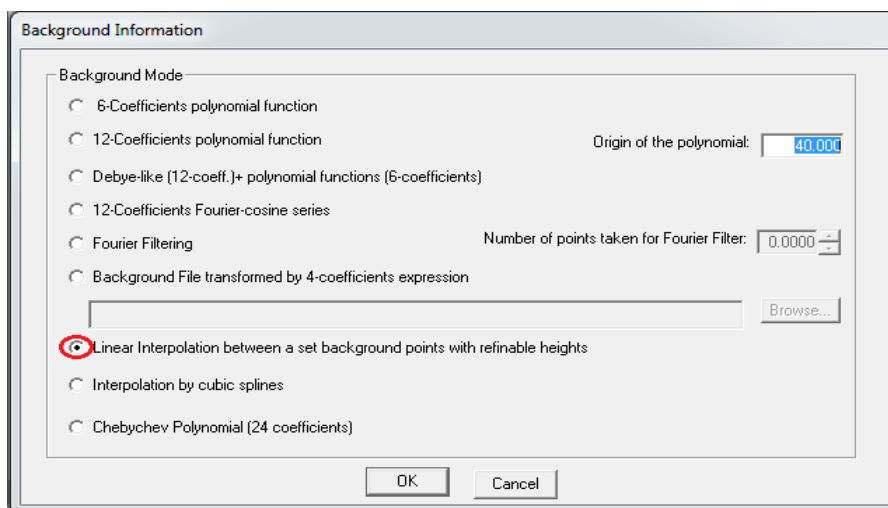


Figure 8 : L'aperçu «Background»

c. « Excluded Regions » -Région exclue -

Dans ce travail, et pour pouvoir obtenir un bon ajustement, deux régions ont été exclues : de 0 à 10° et de 50 à 80° en 2θ (**figure 9**)

Pour le diagramme de la structure $FAPO_{4-5}$ préparés des raies supplémentaires sont apparus indiquant une (des) phase(s) secondaire(s) non définie(s). Ceci nous a contraint à introduire une troisième région exclue comprise entre 21,50 et 21,90° en 2θ

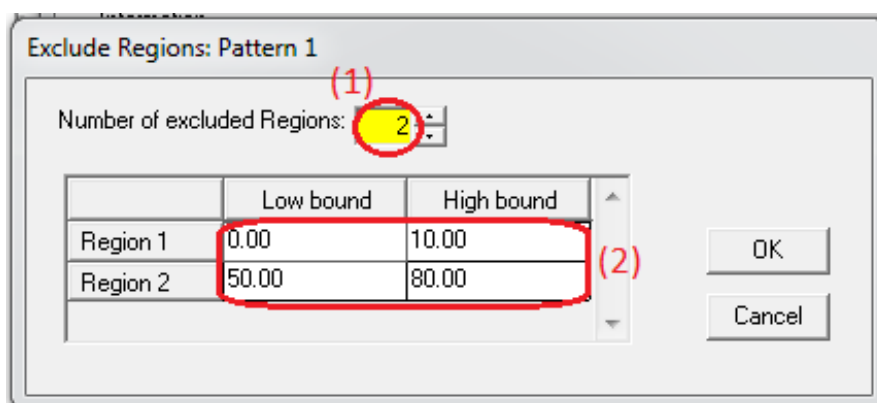


Figure 9 : l'aperçu «Exclude Regions»

d.« Geometry/IRF » Géométrie

Sur cette fenêtre, on précise que le montage du diffractomètre est de type Bragg-Brentano (ou Debye Scherrer) (figure 10).

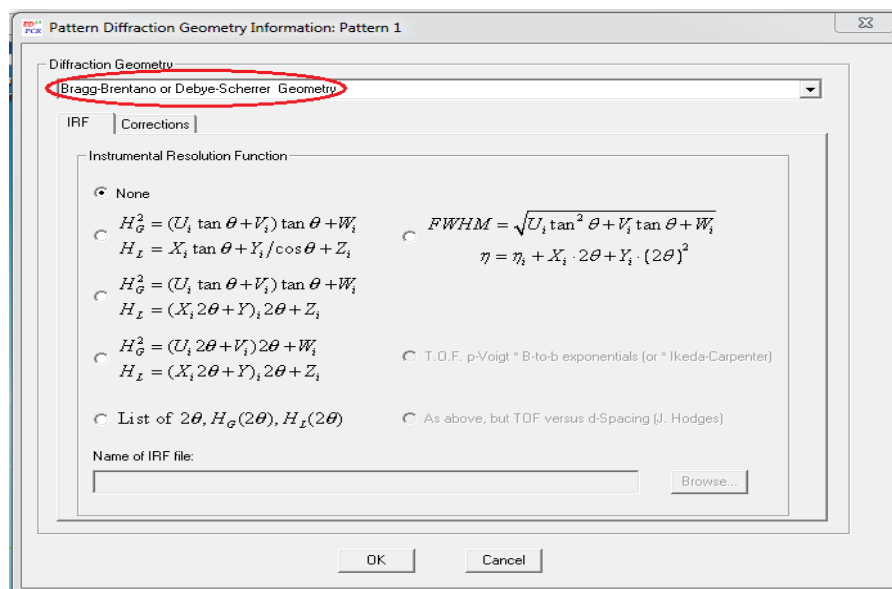


Figure 10 : L'aperçu «Geometry/IRF»

II.1.3 « Phases » :

En appuyant sur « phase » on obtient l'accès vers une fenêtre qui nous permet d'introduire (figure 11) :

- Le nom de la (des) phase(s), après avoir appuyé sur « add ».
- La méthode utilisée pour l'affinement : « **Profile Matching with constant scale factor** » dans ce travail .

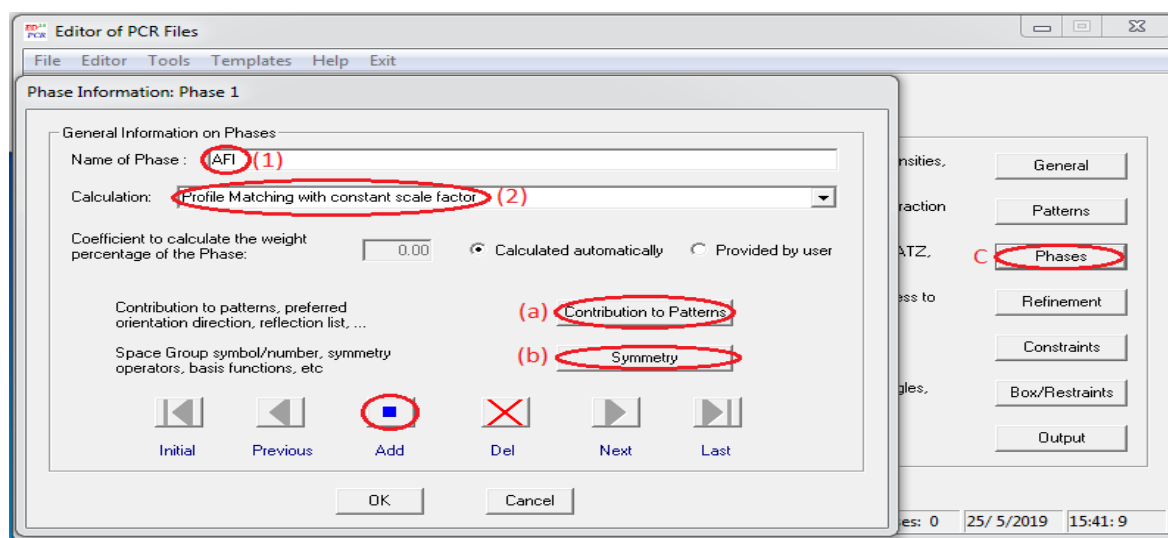


Figure 11 : L'aperçu «Phases»

Par la suite, d'autres paramètres sont introduits en allant vers les fenêtres « **contribution to pattern** » (figure 12) et « **symmetry** » (figure 13)

a. « contribution to patterns »

Cette fonctionnalité nous permet de préciser :

- Le type de rayonnement utilisé : rayons X
- La fonction utilisée pour affiner le profil dans notre travail « pseudo voigt »

La listes des reflections « **H.K.L multIntensity** »

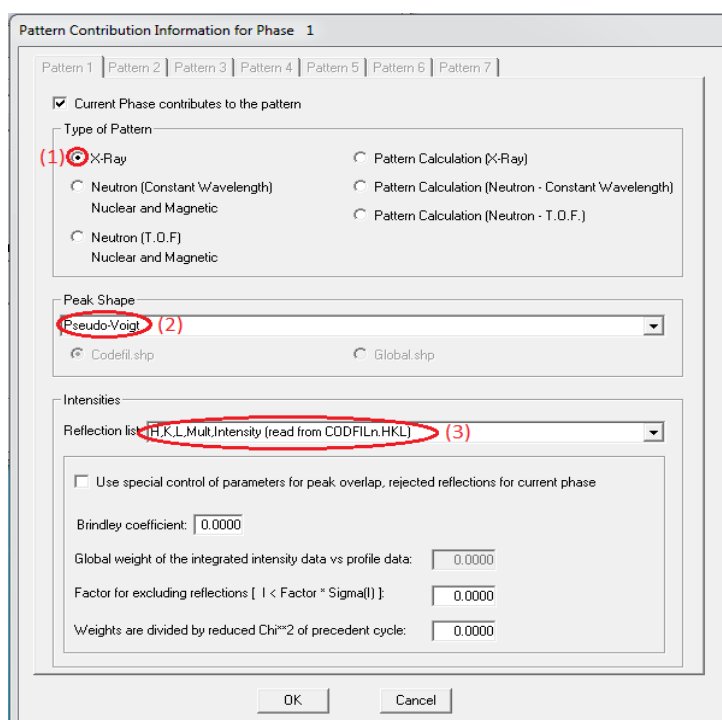


Figure 12 : L'aperçu «Contribution to Patterns»

b.« Symmetry »

Cette fonctionnalité nous permet d'introduire le groupe d'espace (P6cc pour les matériaux étudiés) et de générer les opérations de symétrie relatives à cette phase en choisissant le mode « **Generated automatically from the symbol** »

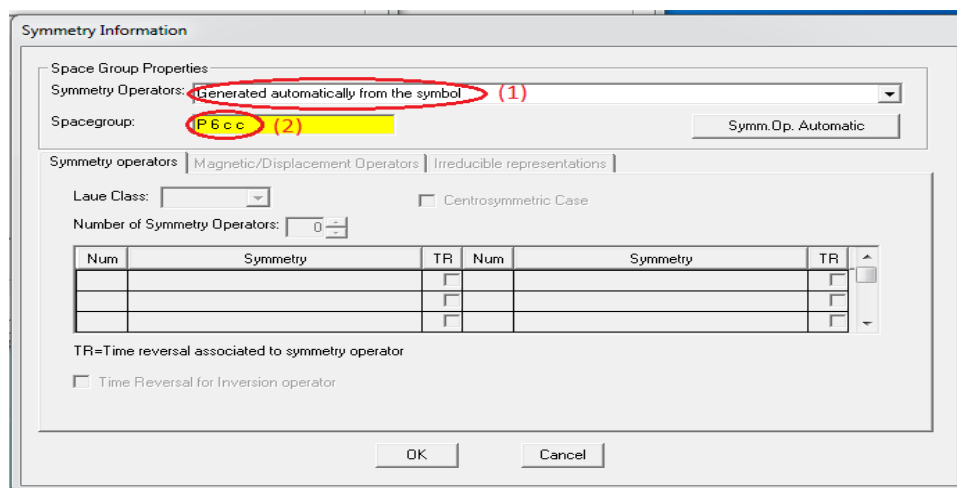


Figure 13 : L'aperçu «Symmetry»

II.1.4 « Refinement » :

Sur cette fenêtre (figure 14), nous introduisons le nombre de cycle de calcul (affinement) qui est de 10, dans notre travail, et nous précisons, à nouveau, que nous employons le mode « Profile Matching Mode » pour chaque cycle.

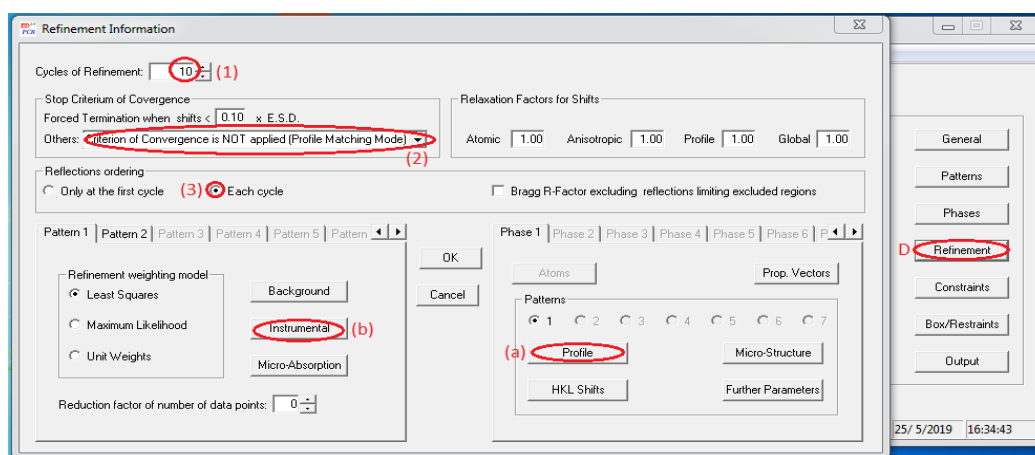


Figure 14 : L'aperçu «Refinement»

Cette fenêtre donne accès aux fonctionnalités suivantes :

a. « Profile »

Sur cette fenêtre (figure 15) nous introduisons les paramètres de maille (à affiner) : a , b , c , α , β et γ . Les valeurs introduites pour démarrer le calcul sont les valeurs trouvées dans la littérature pour la structure $AlPO_4-5$ [4], à savoir :

$$a = b = 13,7104 \text{ \AA} ; c = 8,4616 \text{ \AA} ; \alpha = \beta = 90^\circ ; \gamma = 120$$

Les premières valeurs du facteur d'échelle, paramètres de profil, U, V et W et le paramètre de mélange η (Eta_0) sont générés par le logiciel.

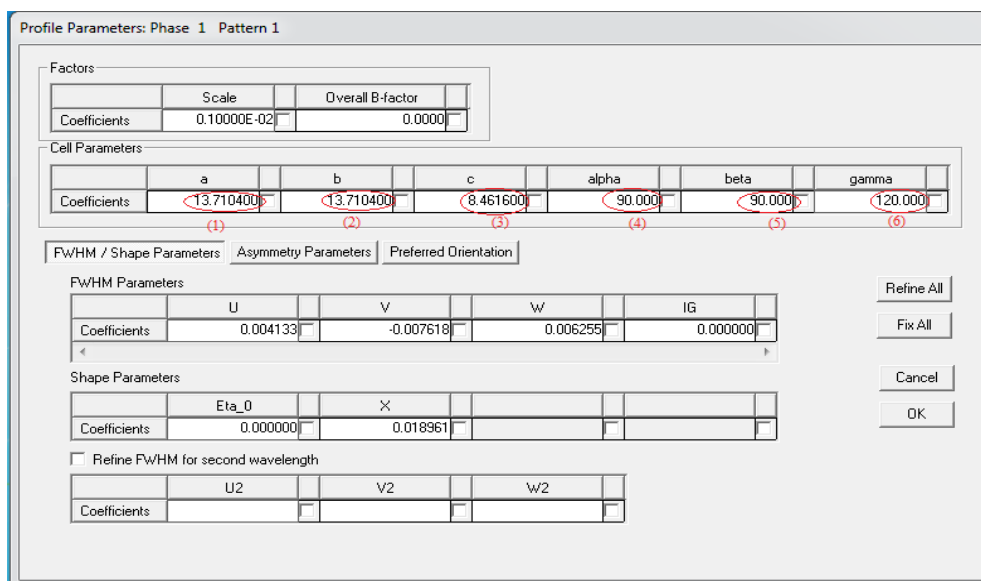


Figure 15 : L'aperçu «Profile»

b. « Instrumental »

Cette fonctionnalité nous permet d'affiner le décalage zéro. Pour chaque ajustement le décalage Zero doit être affiné (Correction du décalage du zéro du détecteur par rapport à l'origine du diagramme) (**figure 16**)

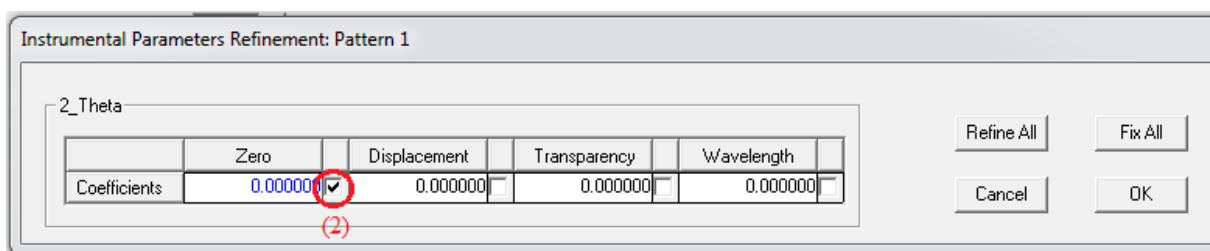


Figure 16 : L'aperçu «Instrumental»

II.2 Enregistrement du programme :

Les paramètres introduits sont sauvegardés en enregistrant le nouveau fichier **.pcr** en cliquant sur « **Save Data** » (**figure 17**)

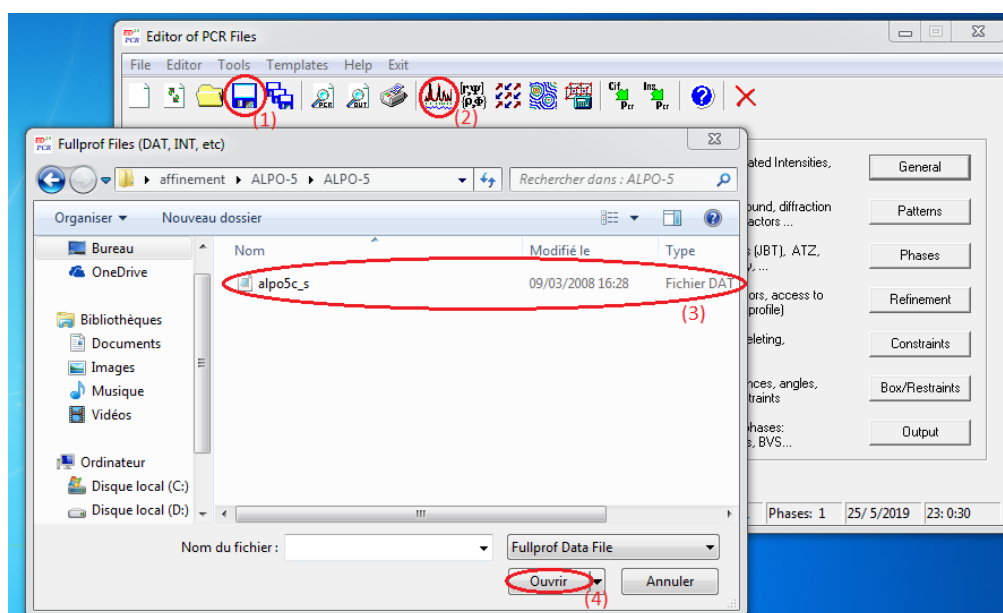


Figure 17 : L'aperçu de l'enregistrement

II.3 Lancement du premier calcul :

Le lancement de l'affinement se fait en appuyant sur « **Run Fullprof program** » qui donne accès à la sélection d'un fichier.dat (figure 17).

Après réalisation des dix boucles de calcul, un premier affinement est réalisé et plusieurs fichiers sont générés ainsi qu'une interface « **Winploter** » qui donne l'allure de l'affinement de profil. Un exemple est montré sur la figure 18.

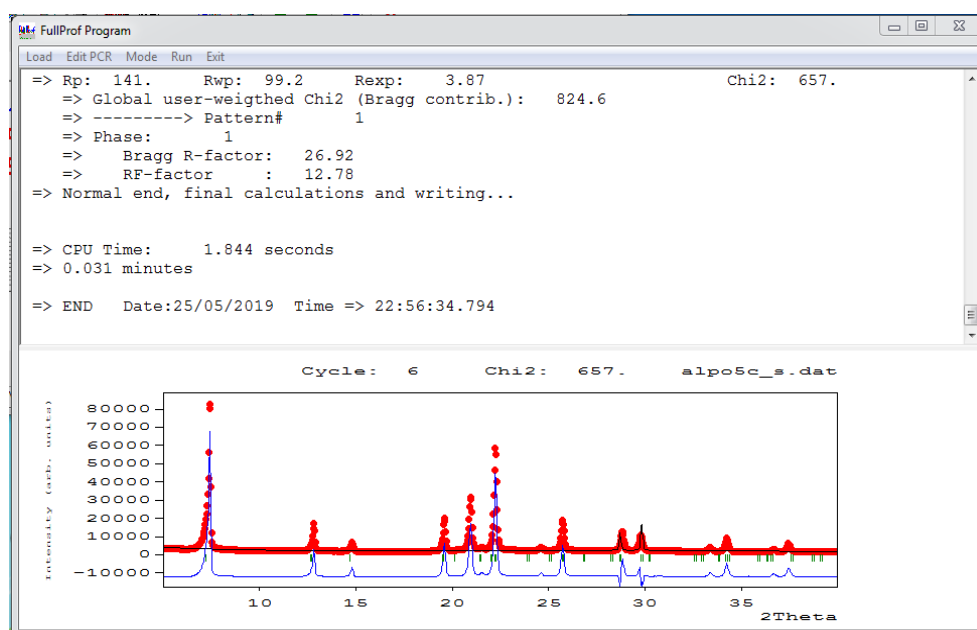


Figure 18 : L'aperçu du premier affinement

II.4 Amélioration de l'ajustement :

Pour les quatre matériaux préparés, l'ajustement du profil du diagramme calculé par rapport au diagramme expérimental se fait par affinement progressif, simultané ou isolément pour certains paramètres.

Ces paramètres sont en nombre de 17 à savoir :

- le facteur d'échelle,
- le décalage de zéro,
- le fond continu,
- les paramètres de maille : a, b, c, α , β , γ
- les paramètres de largeur et de profil des raies : U, V, W
- le paramètre de mélange η
- les facteurs d'asymétrie : Asym1, Asym2, Asym3...

Les facteurs de reliabilité permettent de juger la qualité de l'affinement.

III. RÉSULTATS D'AFFINEMENT DES DIFFRACTOGRAMMES DES SOLIDES PRÉPARÉS :

Dans ce travail, un affinement du profil des diagrammes de diffraction X obtenus pour les solides AlPO₄₋₅ et MeAPO₄₋₅ (Me : Co, Sn et Fe) synthétisés, a été réalisé.

L'interface présentant les derniers ajustements de paramètres de maille, de profil et de mélange, pour la structure ALPO₄₋₅, sont présentés sur la **figure 19**. Le résultat graphique et montré sur la **figure 20**.

Factors	
Scale	0.10000E-02
Overall B-factor	0.0000

Cell Parameters						
	a	b	c	alpha	beta	gamma
Coefficients	13.870089	13.870089	8.496842	90.000	90.000	120.000

FWHM / Shape Parameters				
U	V	W	IG	
Coefficients	0.270742	-0.058777	0.024388	0.000000

Shape Parameters	
Eta_0	X
Coefficients	0.908530 -0.015111

Refine FWHM for second wavelength		
U2	V2	W2
Coefficients		

Figure 19 : Aperçu des paramètres d'affinement de profil pour l'AlPO₄₋₅

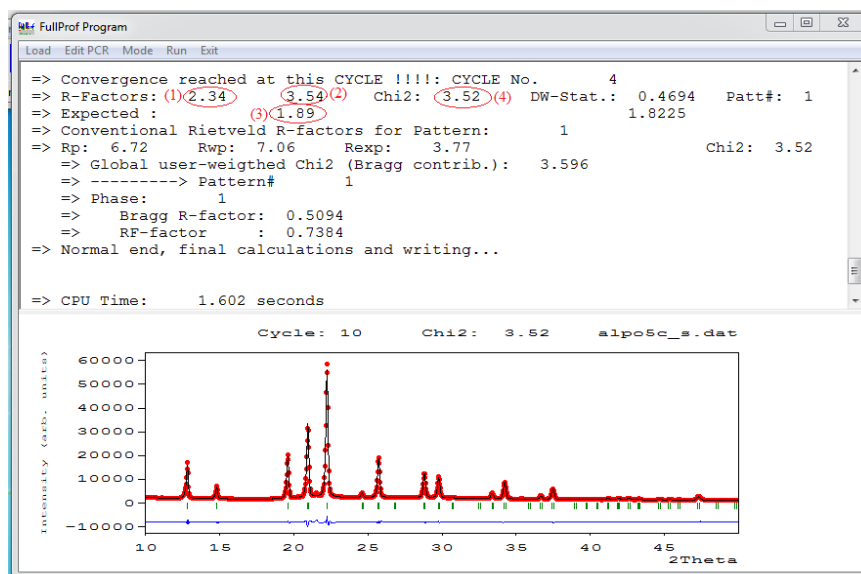


Figure 20 : Aperçu du meilleur affinement obtenu pour la structure $\text{AlPO}_4\text{-5}$

Tableau 1 :Détails et résultats d’affinement des diagrammes de diffractions X des solides $\text{AlPO}_4\text{-5}$, et $\text{MeAlPO}_4\text{-5}$ (Me : Co, Sn, Fe)

Solides	$\text{AlPO}_4\text{-5}$	$\text{CoAlPO}_4\text{-5}$	$\text{SnAlPO}_4\text{-5}$	$\text{FAPO}_4\text{-5}$
Système cristallin	Hexagonal			
Groupe d’espace	$P6cc$			
Paramètre de maille :				
α, β	90°	$90,00^\circ$	$90,00^\circ$	$90,00^\circ$
γ	120°	$120,00^\circ$	$120,00^\circ$	$120,00^\circ$
a	$13,870089 \text{ \AA}$	$13,6940 \text{ \AA}$	$13,7183 \text{ \AA}$	$13,8700 \text{ \AA}$
c	$8,496842 \text{ \AA}$	$8,4048 \text{ \AA}$	$8,3796 \text{ \AA}$	$8,1560 \text{ \AA}$
Volume de la maille	$1415,5947 \text{ \AA}^3$	$1364,9560 \text{ \AA}^3$	$1365,6974 \text{ \AA}^3$	$1358,8163 \text{ \AA}^3$
Nombres de paramètres affinés	17	17	17	17
Nombres de points affinés pour le fond continu	43	173	83	43
Facteurs de reliabilité :				
(1) R_p (%)	2,34	0,95	1,98	27,2
(2) R_{wp} (%)	3,54	1,50	2,76	36,5
(3) R_{exp} (%)	1,89	0,62	0,63	1,73
(4) χ^2	3,52	5,89	19,2	445

Le **tableau 1** regroupe les détails d’affinement ainsi que les paramètres de mailles obtenus, après ajustement, pour les structures $\text{AlPO}_4\text{-5}$ et $\text{MeAlPO}_4\text{-5}$ (Me : Co, Sn et Fe). Les facteurs de reliabilité, obtenus pour les quatre affinements, sont collectés sur ce même tableau

Sur les **figures de 21 à 24**, une comparaison du diagramme de diffraction X, obtenu pour chaque solide synthétisé avec celui calculé après affinement du profil, est présentée.

Les résultats montrent, que pour les structures $AlPO_4-5$, $CoAPO_4-5$ et $SnAPO_4-5$, l'affinement du profil des diagrammes de diffraction est satisfaisant vu les valeurs des facteurs de reliabilité obtenues.

Pour la structure $FAPO_4-5$, la présence de phase(s) annexe(s) non définie(s) a rendu l'ajustement difficile. La région correspondant aux réflexions non indexées a été exclue pour pouvoir poursuivre les affinements et obtenir les paramètres de mailles de la phase prédominante c'est-à-dire la phase AFI. Les facteurs de reliabilité obtenus nous permettent de juger que la qualité de l'affinement réalisé pour cette structure reste insatisfaisante.

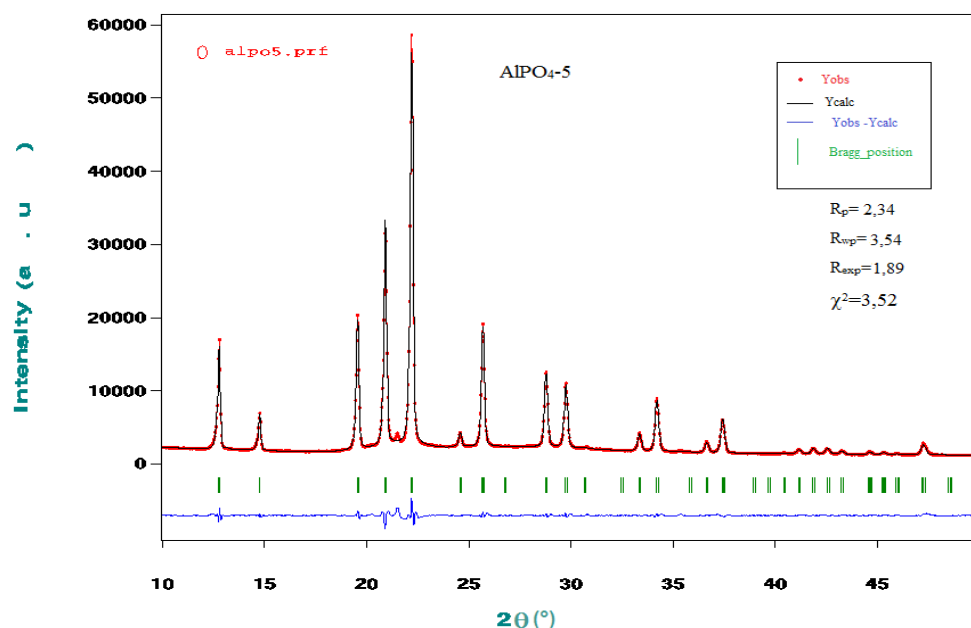


Figure 21 : Résultat de l'affinement de profil du diagramme de l' $AlPO_4-5$

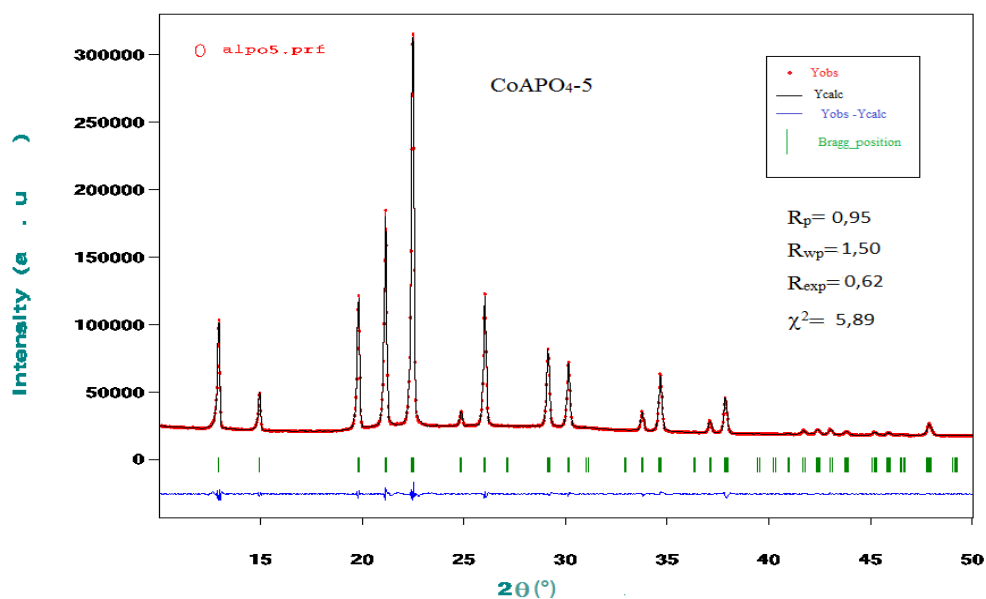


Figure 22 : Résultat de l'affinement de profil du diagramme de le $CoAPO_4-5$

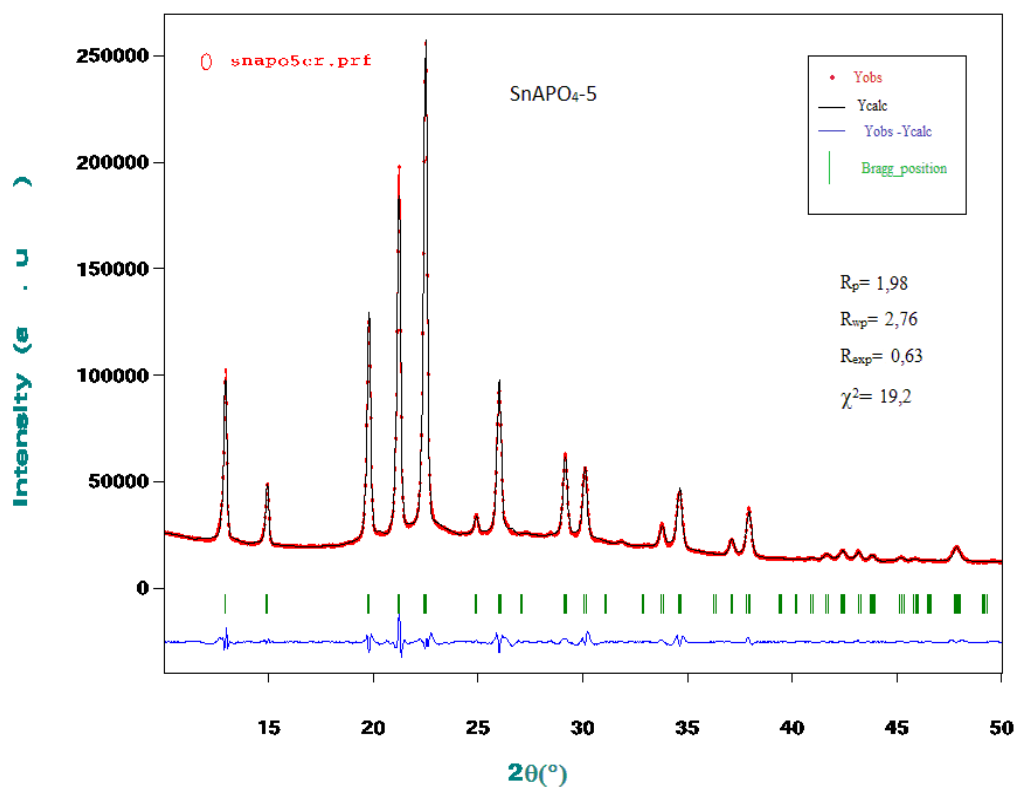


Figure 23 : Résultat de l'affinement de profil du diagramme de le $SnAPO_4-5$

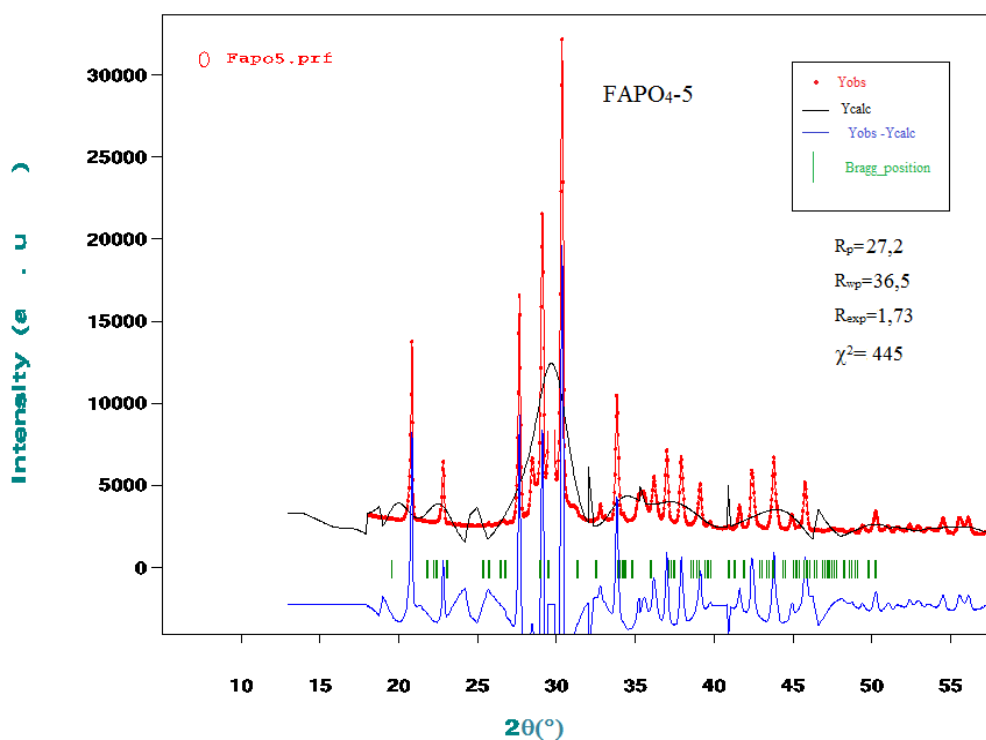


Figure 23 : Résultat de l'affinement de profil du diagramme de le $FAPO_4-5$

IV. DISCUSSION DES RÉSULTATS ET EXPLOITATION DES DIAGRAMMES DE DIFFRACTION OBTENUS :

IV.1 Effet de l'insertion des métaux sur les dimensions de la maille cristalline :

L'affinement de profil des diagrammes de diffraction, obtenus pour l'aluminophosphate non dopé et dopé, nous permet d'avoir une estimation plus précise des paramètres de la maille cristalline de chaque structure préparée. Les valeurs obtenues pour ces paramètres sont du même ordre de grandeur que celles cités dans la littérature [4,5]. Les résultats montrent que l'insertion de l'élément métallique dans la structure $AlPO_4-5$ a une influence sur les paramètres de maille. Pour les structures dopées aux métaux, une diminution très légère du paramètre a , par rapport à la structure $AlPO_4-5$, est notée.

Les structures sont classées selon l'ordre décroissant du paramètre a comme suit : $AlPO_4-5 > FAPO_4-5 > SnAlPO_4-5 > CoAlPO_4-5$.

La diminution du paramètre c des structure dopés apparaît plus important et la séquence observée est la suivante : $AlPO_4-5 > CoAlPO_4-5 > SnAlPO_4-5 > FAPO_4-5$.

Ces résultats mènent à penser que l'insertion des éléments métalliques dans la phase AFI mène à une compression de la structure selon l'axe c . une diminution du volume de la maille est également observée lorsque la structure aluminophosphate est dopée.

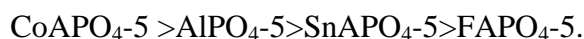
La diminution du volume de la maille lorsque le cobalt est introduit a été notée également par Kurshevet al. [6]. Dans ces travaux le volume de la maille passe de 1554 \AA^3 pour la structure $AlPO_4-5$ à 1375 \AA^3 pour un $CoAlPO_4-5$ où le cobalt est présent avec un taux de 2%.

IV.2 Effet de l'insertion des métaux sur la taille moyenne des cristaux :

Les diamètres des cristallites des différentes structures AFI calcinées ont été estimés en utilisant l'équation de Scherrer (chapitre 3) et en utilisant la largeur à mi-hauteur de la raie la plus intense et les paramètres de profil affinés pour chaque structure. Les valeurs obtenues sont regroupées dans le **tableau 2**.

Pour la structure $FAPO_4-5$, et vu que l'affinement n'est pas de bonne qualité, les paramètres de profil obtenus mènent à une valeur de largeur à mi-hauteur non significative. Les résultats obtenus pour ce matériau ne seront donc pas pris en compte.

Ces résultats montrent que la taille moyenne des cristaux varie d'une phase à une autre. Les solides sont classés par ordre décroissant de taille des cristaux comme suit :



Ces résultats peuvent indiquer que la présence d'élément métallique dans le mélange réactionnel de l'aluminophosphate peut avoir une influence sur le mécanisme de cristallisation. En effet, en présence du cobalt, la croissance l'emporte sur la germination et pour l'étain c'est la germination qui est dominante et les cristaux du $SnAPO_4-5$ présentent une taille moyenne relativement fine.

Tableau 2 : Taille moyenne des cristaux pour les différentes structures AFI calcinées.

Solides	Taille moyenne des cristallites D_C (Å)
$AlPO_4-5$	540,53
$CoAPO_4-5$	613,71
$SnAPO_4-5$	386,67
$FAPO_4-5$	36,80

IV.3 Estimation des micro-contraintes résiduelles:[7]

Les micro-contraintes résiduelles sont des contraintes mécaniques internes qui existent en absence des forces externes, elles sont en équilibre sur toute la section transversale du cristal et contribuent à son énergie potentielle [8]. Elles apparaissent chaque fois que des variations locales de dimensions sont contraintes par le matériau.

Pour estimer la micro-contrainte résiduelles nous avons utilisé la formule suivante[7] :

$$\varepsilon = \frac{FWHM}{4 \tan \theta}$$

Où

θ est l'angle de diffraction,

FWHM est la largeur à mi-hauteur du pic de position θ . Le pic le plus intense (100) a été utilisé pour estimer les contraintes.

Comme les calculs fondent intervenir la largeur à mi-hauteur, les résultats obtenus pour la structure $FAPO_4-5$ ne seront pas pris en compte.

Les résultats de calcul des micro-contraintes pour les différents solides préparés sont regroupés sur le **tableau 3**.

Tableau3 : Valeurs des micro-contraintes résiduelles calculées à partir des mesures DRX.

Solides	$\varepsilon(\%)$
AlPO ₄₋₅	56,73
CoAPO ₄₋₅	49,90
SnAPO ₄₋₅	78,26
FAPO ₄₋₅	832,33

Nous remarquons, que par rapport à l'aluminophosphate non dopé, les micro-contraintes résiduelles augmentent pour le SnAPO₄₋₅ et diminuent pour le CoAPO₄₋₅. La séquence obtenue est CoAPO₄₋₅<AlPO₄₋₅<SnAPO₄₋₅.

L'augmentation des contraintes pour le SnAPO₄₋₅ par rapport à l'AlPO₄₋₅ peut s'expliquer par le fait que le rayon ionique de l'étain est supérieur à celui de l'aluminium. Ainsi une substitution isomorphe de l'aluminium ou le phosphore par l'étain dans la charpente aluminophosphate peut mener à des distorsions du réseau cristallin provoquant ainsi des contraintes.

La diminution des micro-contraintes pour le CoAPO₄₋₅ est inexplicable, sachant que le cobalt possède un rayon ionique supérieur à celui de l'aluminium et le phosphore.

V. CONCLUSION :

Dans ce chapitre nous avons présenté le protocole d'affinement de profil des diagrammes de diffraction par la méthode de « le Bail » en utilisant le logiciel FULLPROF.

L'affinement a été satisfaisant pour les solides AlPO₄₋₅, CoAPO₄₋₅ et SnAPO₄₋₅ mais de mauvaise qualité pour la structure FAPO₄₋₅, vu la présence de raies non indexées.

Une exploitation des diagrammes de diffraction des solides préparés a permis d'étudier l'effet du dopage de l'AlPO₄₋₅ au cobalt, étain et fer sur la structure et la taille des cristaux. Une évaluation des contraintes résiduelles a également été faite et a montré que l'insertion de l'étain dans la structure aluminophosphate génère des contraintes résiduelles relativement importantes par rapport aux autres structures.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES :

- [1] D. B. Wiles & R. A. Young, J. Appl. Cryst., 14(1981).
- [2] G. Cagliotti, P. Paoletti and F. P. Ricci, Nucl. Instrum. Method, 35(1958).
- [3] G. S. Pawley. J. Appl. Cryst., 14 (1981).
- [4] H.Hentit, Thèse de Doctorat, Université Abdelhamid Ibn Badis de Mostaganem, 2008.
- [5] R. Von Ballmoos, Collection of Simulated XRD Powder Patterns For Zeolites, (1984)
- [6] V. Kurshevt, L. Kevan, D. J. Parillo, C. Pereira, G. T. Kokotailo, R. J. Gorte, J. Phys. Chem, 98 (1994) 10160
- [7]P. Bindu, S.Thomas, J.Theor.Appl. Phys 8(2014)123
- [8]B. Gherdi, mémoire de Magister, université de Setif, 2011

CONCLUSION GENERALE

Dans ce travail, nous avons inséré par substitution isomorphe dans des charpentes aluminophosphates trois éléments à savoir, le fer, le cobalt et l'étain.

Les structures $\text{MeAPO}_4\text{-5}$ ont été synthétisées par voie hydrothermale en milieu conventionnel.

L'analyse par diffraction des rayons X nous a permis de vérifier que les structures $\text{MeAPO}_4\text{-5}$ ont bien été obtenues en employant les méthodes de synthèse hydrothermales en milieux conventionnels et que la pureté de ces structures dépend de l'élément métallique inséré.

Les structure $\text{FAPO}_4\text{-5}$ contient des phases impures non définies avec des tailles de grains permettant d'être détectés par diffraction X. De plus, il a été montré que la présence d'éléments métalliques semble avoir une influence sur les paramètres de mailles, le volume de la maille cristalline et sur la taille des cristaux des structures AFI.

Un affinement du profil des diagrammes de diffraction obtenus expérimentalement a été réalisé. Il a été satisfaisant pour les solides $\text{AlPO}_4\text{-5}$, $\text{CoAPO}_4\text{-5}$ et $\text{SnAPO}_4\text{-5}$ mais de mauvaise qualité pour la structure $\text{FAPO}_4\text{-5}$, vu la présence de raies non indexées.

Une exploitations des diagrammes de diffraction des solides préparés à permis d'étudier l'effet du dopage de l' $\text{AlPO}_4\text{-5}$ au cobalt, étain et fer sur la structure et la taille des cristaux. Une évaluation des contraintes résiduelles a également été faite et à montré que l'insertion de l'étain dans la structure aluminophosphate génère des contraintes résiduelles relativement importantes par rapport aux autres structures.

Dans ce travail, il n'a été réalisé qu'un affinement de profil des diagrammes de diffraction obtenus pour les matériaux préparés. Un affinement structural par la méthode de Rietveld qui prend en compte les intensités des raies diffractées nous permettra de déterminer les positions exactes des métaux insérés dans la charpente aluminophosphate.