

N° d'ordre :

# THESE

présentée à

L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNOLOGIES DE LILLE

pour obtenir le grade de

**DOCTEUR**

Spécialité : Spectrochimie, Molécules, Solides, Réactivité

par

**Nathalie TANCRET**



**DETERMINATION DE STRUCTURES *AB INITIO*  
PAR DIFFRACTION X SUR POUDRE :  
APPLICATION A QUELQUES OXYDES**

soutenue le 26 Septembre 1995 devant la commission d'examen :

Président : Jean-Claude BOIVIN  
Rapporteurs : Michel ANNE  
Jean-Claude CHAMPARNAUD  
Membres : Annick PERCHERON-GUEGAN  
Claude MICHEL  
Saïd OBBADE  
Francis ABRAHAM

*A la mémoire de mon père*

*A ma mère*

*A Franck*

*A François*

**"Tout le monde connaît l'utilité de l'utile  
mais personne ne sait l'utilité de l'inutile"**

**Zhuangzi**

## **REMERCIEMENTS**

*Ce travail a été réalisé au Laboratoire de Cristallographie et Physicochimie du Solide (URA CNRS 452) de l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Lille, dirigé par Monsieur Jean-Claude BOIVIN, Professeur à l'ENSCL, à qui j'exprime mes sincères remerciements pour m'avoir accueillie au sein de son laboratoire. Je le remercie d'autant plus d'avoir accepté de présider ce jury.*

*Monsieur Jean-Claude CHAMPARNAUD, Professeur à l'Université de Limoges, a accepté la lourde tâche d'être rapporteur de ce travail. Qu'il veuille trouver ici l'expression de mes vifs remerciements.*

*J'adresse aussi mes chaleureux remerciements à Monsieur Michel ANNE, Chargé de Recherche au CNRS de Grenoble, pour les conseils qu'il m'a prodigués à l'occasion de nos quelques rencontres. Je lui suis d'autant plus reconnaissante d'avoir accepté de juger ce mémoire.*

*Je remercie également Madame Annick PERCHERON-GUEGAN, Directeur de Recherche au CNRS de Meudon, qui me fait l'honneur de faire partie de ce jury en dépit de son emploi du temps chargé.*

*J'exprime toute ma reconnaissance à Monsieur Francis ABRAHAM, Professeur à l'Université de Lille, qui a dirigé ce travail, pour la confiance qu'il m'a accordée pendant ces quatre années. Sa passion pour la recherche et sa rigueur scientifique ont largement contribué à l'accomplissement de ce travail et à mon engouement pour la recherche.*

*Qu'il me soit aussi permis de remercier monsieur Claude MICHEL, Professeur à l'Université de Caen, qui a aimablement accepté de participer au jury de cette thèse.*

*Je n'oublierai pas Monsieur Saïd OBBADE, Maître de Conférences à l'Université de Lille ; malgré nos fréquentes "chamailleries", son soutien dans tous les petits tracass quotidiens m'a aidée à mener à bien ce travail. Je lui suis reconnaissante d'avoir bien voulu participer à ce jury.*

*J'exprime toute ma gratitude à Monsieur Guy NOWOGROCKI pour son esprit scientifique vif, sa constante disponibilité et pour son aide précieuse en informatique, toujours assorties de quelques bêtises.....de Cambrai!*

*Je ne saurais oublier tous ceux qui, d'une manière ou d'une autre, ont collaboré au bon déroulement de mon travail de recherche. En particulier, merci à Laurence BURYLO pour m'avoir facilité le plus possible les expériences sur le diffractomètre.*

*Mes camarades de laboratoire sont trop nombreux pour que je puisse tous les citer, c'est pourquoi je leur adresse globalement un grand merci pour l'ambiance chaleureuse qu'ils ont fait régner pendant ces années passées parmi eux.*

*Et puis il y a ceux qui ont activement participé à la réalisation pratique de ce mémoire, notamment Odile, à qui j'adresse mes remerciements pour tous les collages des figures dans un texte frappé et mis en forme par François, mon secrétaire préféré, à qui je dis merci pour cela et pour tout le reste.....*

# SOMMAIRE

<b>INTRODUCTION</b>	<b>5</b>
<b>PREMIERE PARTIE</b>	
<b>Méthodologie en diffraction des poudres : difficultés et limites</b>	<b>9</b>
<b>I - Aspects expérimentaux en diffraction des rayons X sur poudre</b>	<b>11</b>
I.1 - Caractéristiques du diffractomètre.....	11
I.2 - Problèmes liés à la préparation de l'échantillon .....	15
I.2.1 - Facteurs influençant la position des raies .....	15
I.2.2 - Facteurs influençant l'intensité des raies .....	19
I.2.2.1 - La statistique de comptage.....	19
I.2.2.2 - L'orientation préférentielle des cristallites.....	21
I.2.2.3 - L'absorption .....	24
I.2.2.4 - L'extinction.....	24
I.2.3 - Facteurs intervenant sur la forme des raies.....	25
<b>II - Enregistrement d'un diagramme de diffraction X sur poudre : quelles informations recueille-t-on ?</b>	<b>28</b>
II.1 - Conditions d'enregistrement.....	28
II.2 - Données fournies par un diagramme de poudre.....	28
II.2.1 - Position des raies .....	29
II.2.2 - Fonctions de forme de profil .....	30
II.2.2.1 - Contribution instrumentale au profil de raies.....	31
II.2.2.2 - Contribution de l'échantillon au profil de raies.....	33
II.2.3 - Intensités des raies de diffraction.....	36
II.2.4 - Intensité du fond continu.....	37
<b>III - Comment utiliser un diagramme de diffraction de poudre?</b>	<b>39</b>
III.1 - Recherche de pics .....	40
III.2 - Décomposition du diagramme .....	40
III.3 - Affinement de profil total .....	44
III.4 - La méthode de Rietveld.....	47
III.4.1 - Principe .....	48
III.4.2 - Les divers paramètres et fonctions dans la méthode de Rietveld .....	50

III.4.3 - L'affinement structural en pratique .....	54
III.4.4 - Les facteurs d'accord .....	57
III.4.5 - Ecart-types.....	66
<b>IV - Détermination structurale <i>ab initio</i> à partir de diagrammes de diffraction de poudre</b>	<b>68</b>
IV.1 - Recherche de composés structurellement similaires .....	69
IV.2 - Détermination des paramètres de maille - Procédure d'indexation automatique ..	71
IV.3 - Extraction des intensités intégrées .....	75
IV.4 - Détermination du modèle structural partiel.....	76
IV.5 - Affinement de la structure et synthèse de Fourier-différence .....	77

## DEUXIEME PARTIE

### Mise en œuvre de la méthode de détermination et d'affinement de structures sur poudre 81

#### Chapitre I : Affinement par la méthode de Rietveld des structures de $\text{Ag}_2(\text{UO}_2)_2\text{V}_2\text{O}_8$ et $\text{BiCd}_2\text{PO}_6$ 83

<b>I.1 - La carnotite d'argent <math>\text{Ag}_2(\text{UO}_2)_2\text{V}_2\text{O}_8</math></b>	<b>85</b>
I.1.1 - Introduction.....	85
I.1.2 - Synthèse .....	87
I.1.2.1 - Réaction à l'état solide.....	87
I.1.2.2 - Réaction d'échange d'ions .....	88
I.1.3 - Détermination des paramètres de maille .....	88
I.1.4 - Affinement de la structure.....	91
I.1.5 - Description de la structure .....	94
<b>I.2 - L'oxyphosphate de bismuth et de cadmium : <math>\text{BiCd}_2\text{PO}_6</math></b>	<b>100</b>
I.2.1 - Introduction.....	100
I.2.2 - Synthèse .....	101
I.2.3 - Enregistrement des données et détermination des paramètres de maille.....	101
I.2.4 - Détermination de la structure .....	104
I.2.5 - Description de la structure et comparaison avec $\text{BiMg}_2\text{XO}_6$ (X=P, V, As) et $\text{BiCu}_2\text{PO}_6$ .....	109

#### Chapitre II : Comparaison entre une étude sur monocristal et une étude sur poudre - Le niobiate de zinc $\text{Zn}_3\text{Nb}_2\text{O}_8$ 117

<b>II.1 - Introduction</b>	<b>119</b>
<b>II.2 - Etude <i>ab initio</i> sur poudre</b>	<b>123</b>
II.2.1 - Synthèse.....	123
II.2.2 - Collecte des données et détermination de la maille cristalline.....	125
II.2.3 - Détermination et affinement du modèle structural .....	130
II.2.3.1 - Dans le groupe d'espace C2/c.....	130
II.2.3.2 - Dans le groupe d'espace Cc.....	132
<b>II.3 - La phase haute température de l'oxyde Zn<sub>3</sub>Nb<sub>2</sub>O<sub>8</sub>, étude sur monocristal</b>	<b>134</b>
II.3.1 - Synthèse.....	134
II.3.2 - Collecte des données .....	135
II.3.3 - Détermination de la structure.....	136
<b>II.4 - Description de la structure de Zn<sub>3</sub>Nb<sub>2</sub>O<sub>8</sub></b>	<b>141</b>
<b>Chapitre III : Détermination <i>ab initio</i> sur poudre des structures de SrMo<sub>5</sub>O<sub>8</sub>, (UO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>V<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, Cu(UO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>V<sub>2</sub>O<sub>8</sub>.4H<sub>2</sub>O et PbPt<sub>2</sub>O<sub>4</sub> - Affinement par la méthode de Rietveld</b>	<b>147</b>
<b>III.1 - Introduction</b>	<b>149</b>
<b>III.2 - Le pentamolybdate de strontium SrMo<sub>5</sub>O<sub>8</sub></b>	<b>151</b>
III.2.1 - Introduction.....	151
III.2.2 - Synthèse.....	152
III.2.3 - Indexation du diagramme et détermination des paramètres de maille.....	153
III.2.4 - Détermination de la structure .....	156
III.2.5 - Détails de l'affinement .....	157
III.2.6 - Description de la structure et discussion .....	160
<b>III.3 - Le pyrovanadate d'uranyle (UO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>V<sub>2</sub>O<sub>7</sub></b>	<b>169</b>
III.3.1 - Introduction.....	169
III.3.2 - Partie expérimentale.....	171
III.3.2.1 - Synthèse.....	171
III.3.2.2 - Collecte et analyse des données - Détermination de la maille et du groupe spatial.....	172
III.3.3 - Détermination et affinement du modèle structural.....	174
III.3.4 - Description de la structure et discussion .....	179
<b>III.4 - L'uranyl-vanadate de cuivre Cu(UO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>V<sub>2</sub>O<sub>8</sub>.4H<sub>2</sub>O</b>	<b>187</b>
III.4.1 - Introduction.....	187
III.4.2 - Synthèse.....	188
III.4.2.1 - Par réaction d'échange .....	188

III.4.2.2 - Par synthèse directe .....	188
III.4.3 - Stabilité thermique .....	188
III.4.4 - Détermination des paramètres de maille et du groupe spatial de Cu(UO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> V <sub>2</sub> O <sub>8</sub> , 4H <sub>2</sub> O .....	192
III.4.5 - Détermination de la structure .....	194
III.4.6 - Description de la structure et discussion .....	198
<b>III.5 - L'oxyde de plomb-platine PbPt<sub>2</sub>O<sub>4</sub></b> .....	<b>206</b>
III.5.1 - Introduction .....	206
III.5.2 - Synthèse.....	208
III.5.3 - Analyse thermique.....	209
III.5.4 - Détermination de la maille .....	210
III.5.5 - Résolution de la structure de PbPt <sub>2</sub> O <sub>4</sub> et affinement par la méthode de Rietveld.....	212
III.5.6 - Description de la structure de PbPt <sub>2</sub> O <sub>4</sub> et discussion.....	217
 <b>CONCLUSION</b> .....	 <b>231</b>
 <b>REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES</b> .....	 <b>235</b>

## INTRODUCTION

La méthode privilégiée de détermination de la structure des matériaux cristallisés est la diffraction par un monocristal. Que ce soit en diffraction des rayons X ou des neutrons, cette méthode est aujourd'hui bien connue et assez facile à appréhender pour de nombreux composés.

Dans certains cas, l'obtention de monocristaux s'avère impossible ou, lorsque leur synthèse est réalisable, les monocristaux obtenus ne sont pas toujours de qualité suffisante pour envisager une détermination de la structure. La principale difficulté rencontrée dans certains cas est la présence de macles.

Pour pallier à ce problème, la seule possibilité est l'utilisation d'un échantillon sous forme polycristalline. Mais dans ce cas, le réseau réciproque tridimensionnel se trouve réduit à une seule dimension définie par la relation de Bragg :  $\lambda = 2d\sin\theta$ , ce qui a pour conséquence le chevauchement, voire la superposition de réflexions se situant à des angles de Bragg proches.

Il y a encore quelques années, la diffraction des poudres, surtout pour les rayons X, se limitait à une étude qualitative par identification de différentes phases dans un mélange et s'étendait, tout au plus, à l'affinement des paramètres de maille.

La première révolution dans le domaine de la diffraction par les solides polycristallins est due à H. M. Rietveld qui, en 1966, proposa une méthode d'affinement de structure en utilisant, comme données, les intensités des groupes de réflexions se recouvrant et non pas seulement les intensités des réflexions individuelles de Bragg [1, 2]. Rietveld développera ensuite cette idée en ne considérant plus les intensités intégrées mais le nombre de coups ( $y_i$ ) du profil du diagramme de diffraction, à chaque pas de mesure  $i$ . Un premier programme écrit en ce sens est publié par Rietveld en 1967 [3] puis un second, plus élaboré, en 1969 [4].

La méthode de Rietveld ne s'appliquait alors qu'à la diffraction des neutrons pour laquelle le profil des réflexions est pratiquement gaussien. La transposition de cette technique à la diffraction des rayons X a pu être réalisée grâce, d'une part, au développement des appareillages et à l'apparition de la haute résolution (source Synchrotron) et, d'autre part, à la modification des logiciels d'exploitation des diagrammes. La principale modification est l'introduction de nouvelles fonctions de profil permettant de modéliser les diagrammes obtenus par diffraction des rayons X qui n'obéissent pas à une loi de Gauss.

Mais la méthode de Rietveld étant une méthode d'affinement de structures, elle ne peut être utilisée que lorsque l'arrangement structural est connu, tout au moins partiellement. La résolution de structures *ab initio* à partir de données de diffraction X sur poudre commence donc par la détermination des paramètres de maille, du groupe spatial puis du modèle structural par les méthodes classiques utilisées pour les études sur monocristal. Toutes ces opérations successives ne sont réalisables qu'à partir d'un diagramme de bonne qualité recueilli à l'aide d'un appareillage de haute résolution et traité par des méthodes dites d'ajustement.

L'acquisition récente par le laboratoire d'un diffractomètre automatique de rayons X sur poudre Siemens D5000, a permis d'envisager la détermination *ab initio* de structures d'oxydes pour lesquels l'obtention de monocristaux s'est révélée difficile. Aussi, le travail présenté dans ce mémoire peut être séparé en deux parties indépendantes :

Dans la première partie, nous exposerons les étapes successives de la détermination structurale *ab initio* à partir de données de diffraction X sur poudre. Nous avons volontairement détaillé cette procédure car elle était entièrement nouvelle au laboratoire. En effet, si la résolution de structures sur monocristal est, depuis de nombreuses années, couramment utilisée au laboratoire, par contre, la diffraction par les poudres était par contre jusqu'alors restreinte à l'identification de phases, à la détermination et à l'affinement des paramètres de maille. Nous avons donc dû implanter la méthode de résolution structurale sur

poudre depuis la préparation de l'échantillon jusqu'à l'affinement de l'arrangement structural dans son ensemble. Chaque étape sera exposée avec ses avantages et ses inconvénients et nous montrerons, qu'à chaque stade du processus, des difficultés d'ordre divers peuvent se présenter ; elles pourront être plus ou moins contournées ou résolues selon les cas.

Nous espérons que cette mise au point sera utile aux chercheurs du laboratoire qui voudront utiliser cette méthode qui est vraisemblablement destinée à se développer.

Cependant, cette première partie risque de paraître fastidieuse aux lecteurs familiarisés avec la méthode de détermination de structures à partir de données de diffraction X sur poudre et ceux-ci peuvent passer directement à la seconde partie qui regroupe les résultats expérimentaux obtenus durant ce travail de thèse. Cette seconde partie est divisée en trois chapitres.

⇒ Le premier chapitre sera consacré à la mise en œuvre de la méthode d'affinement de Rietveld sur des composés préparés au laboratoire et dont la structure est isotype de structures connues : l'uranyl-vanadate d'argent  $\text{Ag}_2(\text{UO}_2)_2\text{V}_2\text{O}_8$ , isostructurale des matériaux de type carnotite, et l'oxyphosphate de bismuth et cadmium  $\text{BiCd}_2\text{PO}_6$ , de structure similaire à celle des phases  $\text{BiMg}_2\text{XO}_6$  ( $\text{X} = \text{P}, \text{V}, \text{As}$ ) [5, 6] et  $\text{BiCu}_2\text{PO}_6$  [7].

⇒ Nous décrirons ensuite la détermination de la structure d'un oxyde de zinc et de niobium,  $\text{Zn}_3\text{Nb}_2\text{O}_8$ , à partir des données de diffraction sur monocristal et, en parallèle, à partir de données de diffraction sur poudre. Nous comparerons les résultats obtenus par les deux études, ce qui nous permettra de définir les possibilités et les limites de la diffraction des poudres par rapport à l'analyse sur monocristal, sur un exemple concret.

⇒ Enfin, le troisième et dernier chapitre regroupera la détermination *ab initio* de la structure de quatre matériaux différents à partir des seules données du spectre de poudre. Ces quatre composés, totalement différents d'un point de vue structural et chimique, seront donc analysés indépendamment.

La première étude concerne le pentamolybdate de strontium  $\text{SrMo}_5\text{O}_8$ , qui, par la présence de deux atomes de numéro atomique voisin (Sr et Mo) à côté d'un atome léger (O), constituait un modèle particulièrement approprié pour l'emploi des méthodes directes.

Les trois études que nous présenterons ensuite se rapportent à des solides polycristallins synthétisés au laboratoire depuis plusieurs années mais pour lesquels l'absence de monocristaux n'avait pas permis la détermination de leur structure. L'implantation au laboratoire de la méthode de résolution de structures *ab initio* sur poudre a donc été appliquée avec succès à ces composés. Nous présenterons donc la résolution *ab initio* de la structure du pyrovanadate d'uranyle  $(\text{UO}_2)_2\text{V}_2\text{O}_7$ , de l'uranyl-vanadate de cuivre tétrahydraté  $\text{Cu}(\text{UO}_2)_2\text{V}_2\text{O}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  et enfin, de l'oxyde double de plomb et de platine  $\text{PbPt}_2\text{O}_4$ , matériaux entrant chacun dans le cadre d'une étude plus large de composés à base d'uranium et de vanadium d'une part et, de plomb et platine, d'autre part, entreprise au laboratoire depuis plusieurs années.

## **PREMIERE PARTIE**

**Méthodologie en diffraction des poudres :  
difficultés et limites**



## **I - Aspects expérimentaux en diffraction des rayons X par les poudres.**

L'intérêt sans cesse grandissant porté à la diffraction des poudres a engendré le développement d'instruments de plus en plus perfectionnés permettant des applications de plus en plus complexes : de l'analyse qualitative de phases à la détermination de structure *ab initio*.

Les appareillages de diffraction neutronique étant complexes et peu répandus (seuls quelques grands centres de recherche en sont équipés), les laboratoires ont le plus souvent à leur disposition des diffractomètres de rayons X. Bien que ceux-ci ne puissent rivaliser avec la résolution fournie par un rayonnement synchrotron, ils sont tout de même qualifiés d'instruments haute résolution.

Toutes les structures que nous allons présenter ont été résolues à partir de données de diffraction X recueillies à l'aide d'un diffractomètre automatique de poudre dont nous donnons ci-après la description.

### **I.1 - Caractéristiques du diffractomètre.**

Les données de diffraction utilisées pour les composés étudiés dans ce mémoire sont issues de mesures effectuées avec le diffractomètre de poudre automatique Siemens D5000 du Centre Commun de Mesures USTL-ENSCL, installé au laboratoire.

Ce dispositif présente les caractéristiques suivantes, regroupées parallèlement sur la figure I.1 :

→ un tube à rayons X à anticathode cuivre est alimenté par un générateur dont la tension et l'intensité seront fixées à 40 kV et 20 mA respectivement. Le tube se trouve dans un porte-tube fixe. L'angle d'ouverture  $\alpha$  du faisceau incident est de  $0,5^\circ$ .

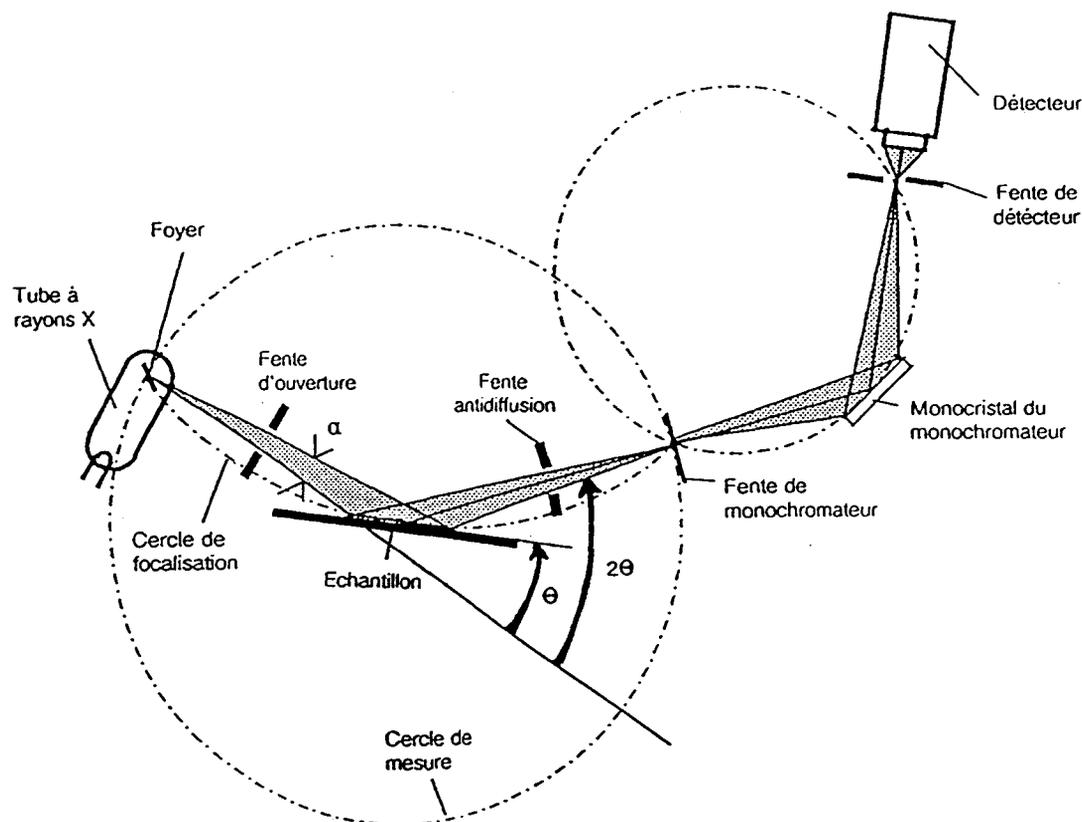


Figure I.1 : Schéma de la configuration optique du diffractomètre Siemens-D5000

→ un goniomètre haute résolution, installé en position verticale, se compose d'un boîtier comportant la couronne porte-échantillon et la couronne porte-détecteur. Ces deux couronnes sont entraînées par un moteur pas à pas.

→ un monochromateur arrière ou secondaire permet de s'affranchir du rayonnement de fluorescence : le rapport de l'intensité des raies sur le fond continu peut être amélioré jusqu'à un facteur 1000. La suppression de la réflexion  $K_{\beta}$  permet une plus grande lisibilité des diagrammes. Par contre, l'intensité du signal utile, dans le cas du rayonnement du cuivre, est réduite d'environ un quart. Le monochromateur est un cristal de graphite.

→ un système de fentes ; elles sont de trois types : fentes de divergence, d'antidiffusion et de Soller (pour limiter la divergence verticale du faisceau).

→ un porte-échantillon tourne à vitesse variable, celle-ci sera fixée à 30 tours/min pendant les mesures. La rotation se fait autour de la perpendiculaire à l'axe du

goniomètre ce qui réduit les effets de taille de grains et d'orientation préférentielle des cristallites.

→ un détecteur qui est un compteur à scintillations permet de mesurer le rayonnement X dans le domaine des longueurs d'onde de 0,5 à 2,7 Å (figure I.2). Sa durée de vie est pratiquement illimitée.

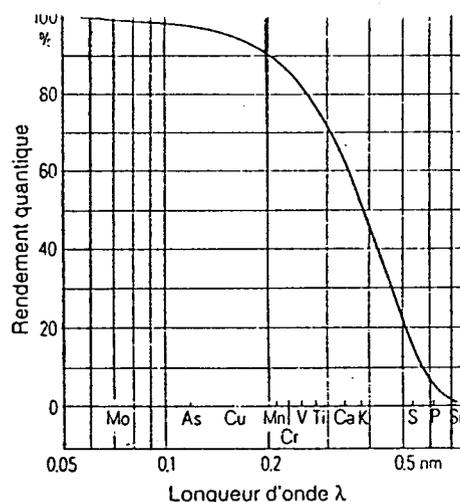


Figure I.2 : Rendement quantique du compteur à scintillations

→ montage  $\theta/2\theta$  : l'échantillon subit une rotation à vitesse angulaire constante de sorte que l'angle d'incidence du faisceau primaire se modifie tandis que le détecteur tourne à vitesse angulaire double autour de l'échantillon. Ainsi, l'angle de diffraction ( $2\theta$ ) est toujours égal au double de l'angle d'incidence ( $\theta$ ).

→ géométrie Bragg-Brentano : le foyer, l'échantillon et la fente du monochromateur sont sur le cercle de focalisation. En outre, le foyer et la fente du monochromateur sont sur le cercle de mesure.

Le tout se situe dans un boîtier de protection contre le rayonnement X.

Le diffractomètre Siemens D5000 fonctionne en mode de dispersion angulaire c'est-à-dire à longueur d'onde constante.

L'intensité diffractée en géométrie de Bragg-Brentano s'exprime par la relation :

$$I_h = \frac{I_0 \lambda^3 l_S}{64 \pi \mu r} \cdot \left[ \frac{e^2}{m_e c^2} \right] \cdot \frac{j_h}{V_c} \cdot L_p \cdot |F_h|^2$$

où  $I_0$  est l'intensité du faisceau incident

$\lambda$  la longueur d'onde du rayonnement

$l_S$  la hauteur de la fente du détecteur, c'est-à-dire la longueur du cône de diffraction mesuré par le détecteur

$r$  la distance échantillon-détecteur

$\mu$  le coefficient d'absorption linéaire du composé

$e$  la charge d'un électron

$m_e$  la masse d'un électron

$c$  la vitesse de la lumière

$j_h$  la multiplicité de la réflexion  $h$  avec  $h = (h, k, l)$  les indices de Miller

$V_c$  le volume de la maille

$L_p$  le facteur de Lorentz-polarisation avec  $L_p = (1 + \cos^2 2\theta_h) / (\sin^2 \theta_h \cdot \cos \theta_h)$

$F_h$  le facteur de structure de la réflexion  $h$  :

$$F_h = \sum_{i=1}^{\text{maille}} f_i e^{-B_i \frac{\sin^2 \theta_h}{\lambda^2}} e^{2\pi i h \cdot x_i}$$

où  $x_i = (x_i, y_i, z_i)$  sont les coordonnées fractionnaires de l'atome  $i$  dans la maille

$f_i = f_0 + \Delta f' + i\Delta f''$  est le facteur de diffusion atomique de l'atome  $i$ , où  $\Delta f'$  et  $\Delta f''$  traduisent l'effet de diffusion (dispersion) anormale.

$B_i$  le facteur de déplacement de Debye-Waller.

Les termes constants sont regroupés pour donner une expression plus simple de l'intensité :

$$I_h = S \cdot j_h \cdot L_{p_h} \cdot |F_h|^2$$

où S est le facteur d'échelle commun à toutes les réflexions.

## I.2 - Problèmes liés à la préparation de l'échantillon.

L'étude d'un composé commence par sa synthèse ; celle-ci étant différente pour chaque matériau considéré, nous donnerons le mode de préparation individuel de chacune des poudres étudiées. Par contre, la préparation de l'échantillon en vue de l'acquisition d'un diagramme doit toujours respecter les mêmes règles afin de ne pas détériorer les informations utiles à l'exploitation des résultats. La préparation de l'échantillon pour la diffraction des poudres équivaut au choix du cristal pour la diffraction sur monocristal. C'est un paramètre essentiel pour obtenir des résultats de bonne qualité et reproductibles d'une analyse à une autre.

Trois informations principales sont obtenues à partir des données de diffraction : la position des pics, leur intensité et leur forme, toutes trois influencées par l'échantillon. Nous exposerons dans ce paragraphe les facteurs influençant ces trois informations et nous essaierons, surtout, d'exposer les précautions à prendre pour aboutir à des résultats corrects.

### I.2.1 - Facteurs influençant la position des raies

Le diffractomètre Siemens D5000 fonctionne en géométrie Bragg-Brentano, c'est-à-dire que la surface de l'échantillon est plane et tangente au cercle de focalisation (voir figure I.1). Dans cette géométrie, on ne recueille que la diffraction des plans parallèles à la surface de l'échantillon. Pour détecter toutes les réflexions de Bragg, il suffit donc de procéder à la rotation de la surface de l'échantillon autour de l'axe du goniomètre. Trois catégories de déplacements de raie peuvent se produire :

→ dans ce type de montage, la surface de l'échantillon doit être aussi lisse que possible, sans courbure ni aspérité. Si elle n'est pas totalement plane, cela entraîne un décalage de la position des raies suivant la relation :

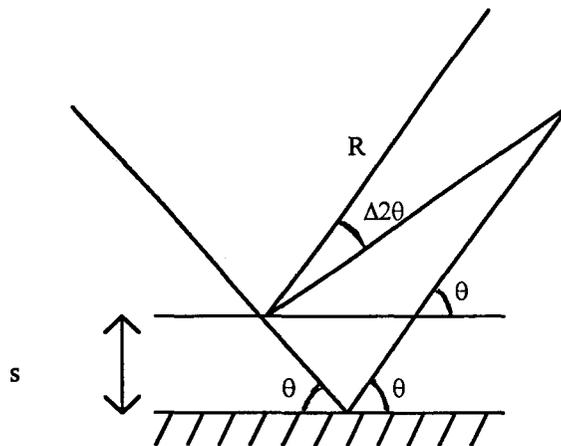
$$\Delta 2\theta = -1/6 \alpha^2 \cotg\theta$$

où  $\alpha$  est l'angle d'ouverture.

→ de plus, un déplacement de l'échantillon par rapport au cercle de focalisation apporte un décalage de position des pics obéissant à la loi :

$$\Delta 2\theta = -2s/R \cdot \cos\theta$$

où  $s$  est le déplacement de l'échantillon et  $R$  le rayon du cercle du goniomètre.



*Remarque* : en théorie, c'est la demi-profondeur de pénétration qui doit être alignée sur l'axe du diffractomètre et non la surface de l'échantillon.

La demi-profondeur de pénétration est la surface au delà de laquelle proviennent 50% du faisceau diffracté.

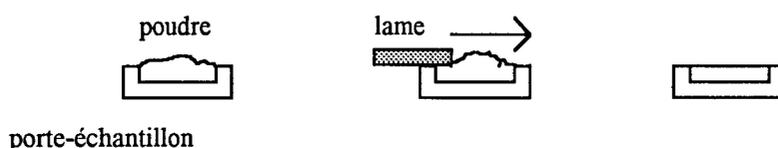
→ enfin, la transparence d'échantillon qui donne un déplacement obéissant à la relation:

$$\Delta 2\theta = \sin 2\theta / 2\mu R$$

où  $\mu$  est le coefficient d'absorption linéaire. Les matériaux très absorbants n'apportent presque pas de décalage car tout le faisceau est absorbé à la surface de l'échantillon. Par contre, les matériaux transparents donnent un décalage  $\Delta 2\theta$  non négligeable.

Si certaines précautions sont prises dans la préparation de l'échantillon, ces erreurs peuvent être atténuées, voire même supprimées :

→ *la planéité de la surface* peut assez aisément être atteinte si on utilise un porte-échantillon comprenant une cavité que l'on remplit de produit. Les porte-échantillons classiques vendus avec les diffractomètres, comportent une cavité que l'on remplit par le dessus. L'excès de poudre est ensuite éliminé à l'aide d'une lame de verre que l'on fait glisser parallèlement aux rebords de la cavité. La figure ci-dessous illustre cette manipulation :



La surface de l'échantillon est ainsi plane et alignée avec la partie supérieure du porte-échantillon.

D'autre part, la poudre s'aplanira d'autant mieux qu'elle sera finement broyée. Ainsi, chaque composé étudié sera donc broyé au mortier d'agate puis tamisé afin de ne garder que les particules de petite taille. Il est également possible d'ajouter un liquide lubrifiant (alcool, par exemple) pour améliorer le broyage. En revanche, le fait de broyer ne doit pas modifier les propriétés physiques du matériau en introduisant des contraintes, de l'amorphisation, une décomposition du produit, etc... Par ailleurs, des particules trop fines entraînent un élargissement anisotrope des raies de diffraction.

→ *le déplacement d'échantillon* s'observe en géométrie de Bragg-Brentano, comme le montre la figure précédente quand la surface de l'échantillon n'est pas correctement alignée avec le cercle de focalisation du diffractomètre. Cet effet peut également venir du remplissage du porte-échantillon si on ne prend pas la précaution de bien aligner la surface de la poudre avec celle de la cavité.

L'ajustement avec la lame de verre n'est pas toujours facile ni précis ; il existe d'autres types de porte-échantillons à remplissage latéral ou par le dessous qui permettent d'obtenir cet

ajustement. Leur description sera donnée plus loin dans le paragraphe traitant du phénomène d'orientation préférentielle des cristallites (voir I.2.2.2).

Comment s'aperçoit-on du phénomène de déplacement d'échantillon ? D'une façon simple qui consiste à mélanger un étalon avec le composé étudié ; la position des pics de l'étalon interne étant parfaitement connue, le décalage dû au déplacement d'échantillon peut ainsi être mesuré. Une fois mesuré, il faut ensuite le corriger. Nous montrerons au paragraphe III.4.2.d que le logiciel de traitement des données de diffraction permet de prendre en compte ce décalage, sans correction préalable, dans la mesure où il n'est pas trop important.

→ *la transparence* : le coefficient d'absorption linéaire augmente avec le numéro atomique de l'élément. Les composés que nous avons étudiés contiennent tous des éléments "lourds" tels que le bismuth, le plomb, le platine ou l'uranium, si bien que nous n'avons pas eu à nous soucier de ce problème. Cependant, dans le cas de composés dits transparents, le décalage des angles de Bragg doit être corrigé.

✦ De même que pour le déplacement d'échantillon, la transparence peut se déceler et se corriger par l'intermédiaire d'un étalon interne. Le principal inconvénient de cette pratique est la présence de raies supplémentaires (celles de l'étalon) qui viennent se superposer plus ou moins avec les raies du composé jusqu'à en masquer certaines.

Cet effet de transparence peut aussi être traité par l'intermédiaire du logiciel d'exploitation du diagramme (cf paragraphe III.4.2.d).

A ces trois types d'erreurs s'ajoute un autre problème qui ne provient pas de la qualité des données mais de leur exploitation. En effet, la détermination précise de la position des réflexions est primordiale pour la suite de l'étude que ce soit juste une identification de phases, un affinement de paramètres de maille ou une résolution structurale *ab initio*. Pour effectuer ce "pointage" de pics, diverses techniques peuvent être utilisées, elles donnent des résultats similaires dans le cas de pics symétriques et bien résolus mais peuvent fournir des résultats complètement différents pour des pics asymétriques et qui présentent des phénomènes de recouvrement.

Dans tous les cas, il est recommandé d'avoir recours à une méthode basée sur une déconvolution de diagramme, dite méthode de "fitting" (voir chapitre III.2).

### I.2.2 - Facteurs influençant l'intensité des raies.

En portant quelque attention à la préparation de l'échantillon (planéité de la surface, alignement correct du diffractomètre, incorporation d'un étalon interne), la position des pics de diffraction peut être relevée avec une bonne précision.

Pour obtenir des intensités correctes, des précautions plus importantes doivent être prises ; les principaux effets affectant l'intensité des raies sont : la statistique de comptage, l'orientation des cristallites, l'absorption et l'extinction. Pour cela, il est important de rappeler que ce sont les cristallites qui diffractent de manière cohérente et non les grains (un grain peut être constitué d'un amas de cristallites). L'orientation des cristallites doit être la plus aléatoire possible. La plupart des facteurs jouant sur l'intensité des raies sont dus aux cristallites et non aux grains.

Comme dans le paragraphe précédent, nous donnerons les causes expérimentales de ces effets et les moyens d'y remédier ou de les prendre en compte dans le traitement des données.

#### I.2.2.1 - La statistique de comptage.

La production de rayons X est un processus aléatoire et toute détection de N photons émis a son erreur de comptage associée  $\sigma(N)$  égale à  $\sqrt{N}$ . Le nombre de coups collectés est égal au produit du taux de comptage R (coups/s) par le temps de comptage t (s) :

$$N = R * t$$
$$\text{et } \sqrt{N} = \sqrt{R * t} = \sigma$$

L'erreur sur le comptage dépend donc du temps.

En pratique, on utilise l'erreur relative nette  $\sigma_{\text{nette}}$  en ne considérant que le nombre de coups du pic de diffraction au dessus du fond continu :

$$\sigma_{\text{nette}} = \frac{100 \sqrt{N_p - N_b}}{N_p - N_b}$$

où  $N_p$  est le nombre total de coups du pic

et  $N_b$  le nombre total de coups en dessous du bruit de fond

Plus le temps de comptage augmente, plus  $\sigma_{\text{nette}}$  diminue et donc plus il sera possible de distinguer un signal de faible intensité du fond continu.

La statistique de comptage peut être altérée si la quantité de produit est insuffisante c'est-à-dire si le nombre de microcristaux individuels en position de diffraction est trop faible pour assurer une bonne moyenne. Cet effet peut être contourné en utilisant un porte-échantillon pouvant contenir une quantité suffisante de poudre.

La statistique est également liée à la taille des particules : plus il y a de particules de faible dimension, plus leur orientation est aléatoire et donc plus il y a de fragments en position de diffraction à chaque angle de Bragg. Dans le cas des matériaux très absorbants, le nombre de cristallites atteints par le faisceau incident est plus faible car seuls ceux proches de la surface participent à la diffraction.

La précision sur les intensités peut être améliorée en effectuant plusieurs enregistrements sur différentes préparations d'un même échantillon et en faisant la moyenne des résultats.

On peut aussi mettre une fente de divergence plus large et ainsi augmenter la surface irradiée mais on diminue alors la résolution.

La méthode la plus pratique est donc de réduire le plus possible la taille des particules en introduisant le moins possible de dommages structuraux. Ceci est réalisé par broyage au

mortier d'agate puis tamisage de la poudre. En général, dans les composés que nous avons étudiés, nous n'avons gardé que les particules de dimension inférieure à 40 $\mu$ m.

#### I.2.2.2 - L'orientation préférentielle des cristallites.

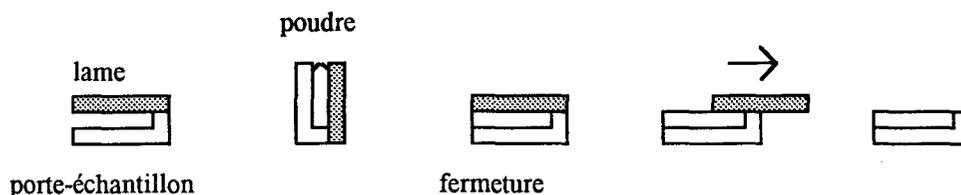
Elle est due en partie aux mêmes causes que celles énoncées précédemment c'est-à-dire, d'une part, une répartition non aléatoire des domaines qui favorise la diffraction selon une direction et, d'autre part, une trop grande différence entre les dimensions minimales et maximales des cristallites.

Ce phénomène d'orientation préférentielle des cristallites est exacerbé en géométrie Bragg-Brentano par le fait que l'échantillon est aplani par pression sur la face supérieure. En particulier, pour les matériaux sous forme de fibres ou de plaquettes, les cristallites ont tendance à s'orienter dans la direction parallèle à la surface. On n'a plus alors une répartition aléatoire des plans de diffraction mais seulement certaines familles de plans qui diffractent et l'intensité collectée n'est pas représentative de tous les plans du réseau.

Cet effet d'orientation des particules dans une direction préférentielle peut être amoindri par un broyage et un tamisage de la poudre, comme nous l'avons déjà préconisé, afin d'obtenir des particules dans un domaine de taille homogène.

Un autre moyen de remédier à ce problème de texture est le mélange de la poudre avec un composé amorphe tel que le silica-gel ou le verre de Lindeman, mais le diagramme s'en trouve affaibli en qualité, à cause de la diffusion de l'amorphe qui augmente le bruit de fond.

En géométrie Bragg-Brentano, on utilise souvent un porte-échantillon à remplissage latéral ou par le dessous qui permet une répartition aléatoire des particules : dans un premier temps, le dessus du porte-échantillon, qui correspond à la surface qui sera irradiée, est couvert avec une lame de verre maintenue à l'aide de pinces. Le remplissage se fait par le côté ou par le dessous jusqu'à ce que la cavité soit pleine. Le porte-échantillon est ensuite fermé par le côté ou le dessous et la lame sur la face supérieure est retirée soigneusement. Le schéma ci-dessous représente les étapes de la préparation de l'échantillon pour un remplissage latéral :

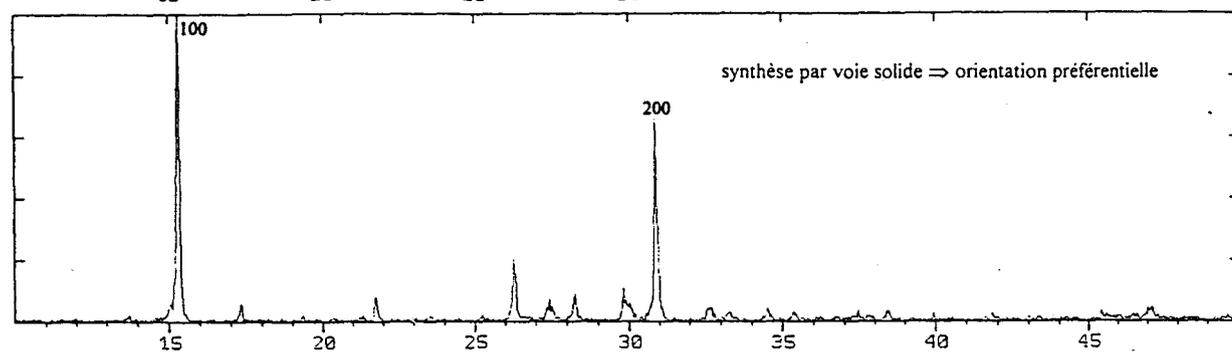
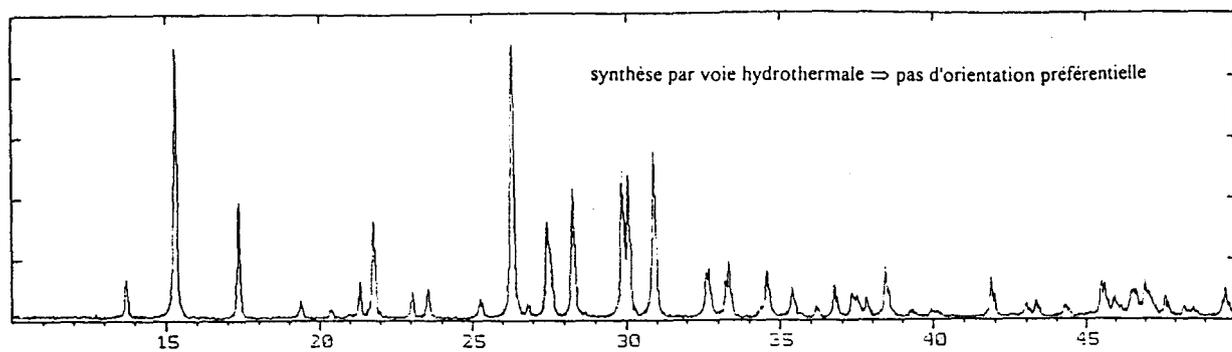


Si le phénomène n'est pas totalement annihilé, il est toujours possible de le corriger dans le traitement informatique des données (voir paragraphe III.4.2.c). Le seul pré-requis pour ce traitement est la connaissance de la direction d'orientation préférentielle.

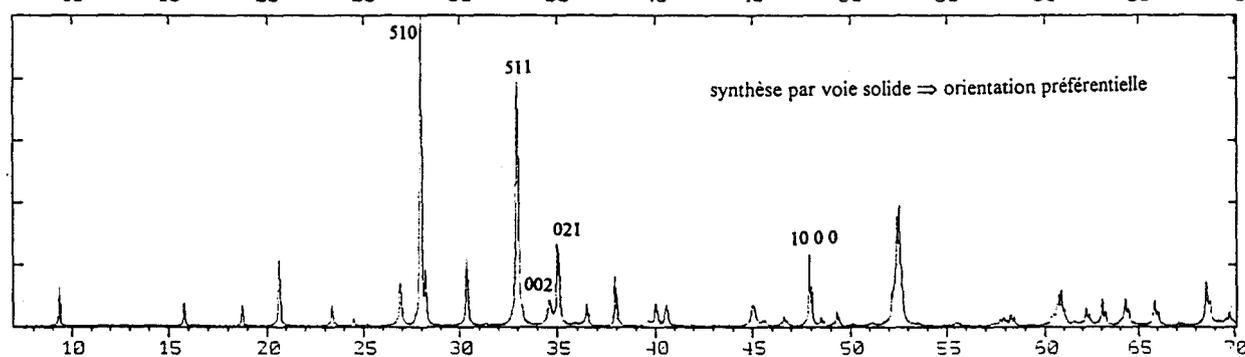
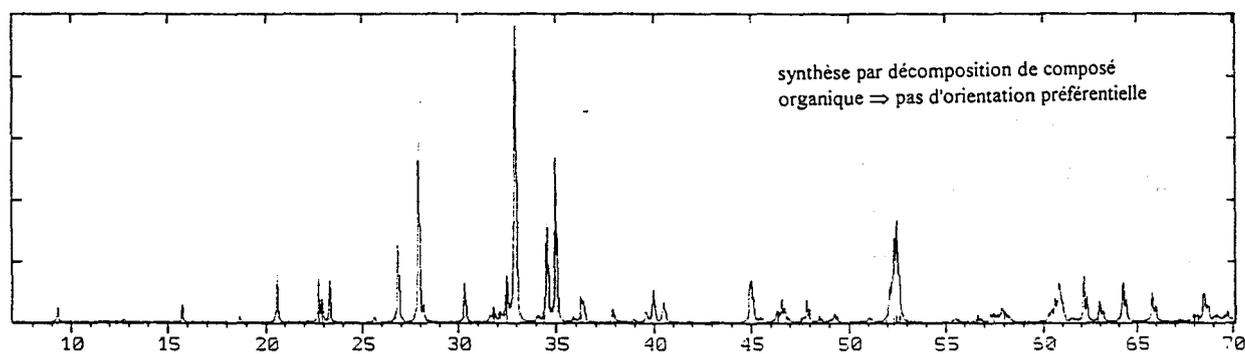
Pour corriger l'effet d'orientation préférentielle, il faut d'abord s'apercevoir de son existence. Ceci peut se réaliser d'une manière simple en comparant le diagramme enregistré sur le diffractomètre D5000 en géométrie Bragg-Brentano au cliché du même composé obtenu dans une chambre de Guinier-De Wolff.

Les intensités des diagrammes de diffraction obtenus sont identiques dans le cas où les cristallites sont orientés aléatoirement mais peuvent présenter de grandes différences dans le cas d'une orientation préférentielle marquée selon une direction particulière. Des différences non négligeables sont également observées selon la méthode de synthèse du matériau étudié, particulièrement pour les solides à structure en couches. En général, la synthèse à l'état solide donne des diagrammes à forte texture alors que les synthèses par voie hydrothermale ou par décomposition de précurseurs organo-métalliques aboutissent à des intensités représentant tous les plans réticulaires avec un "poids" identique. Les deux exemples de la figure I.3 illustrent ce propos.

Pendant toutes les mesures de cette étude, l'échantillon opère une rotation de 30 trs/mn, ce qui améliore la statistique de comptage mais aussi la statistique de répartition des cristallites dans la poudre.



a) diagrammes de  $\text{Ag}_2(\text{UO}_2)_2\text{V}_2\text{O}_8$ .



b) diagrammes de  $\text{Zn}_3\text{Nb}_2\text{O}_8$ .

Figure I.3 : phénomène d'orientation préférentielle selon le mode de synthèse du composé.

### I.2.2.3 - L'absorption.

Le mécanisme prépondérant de l'absorption est l'ionisation ou effet photoélectrique. Un photon incident qui ionise un atome perd toute son énergie. Le traitement mathématique de l'absorption est assez simple puisque les photons X transmis, qui ne sont pas intervenus dans l'interaction, gardent l'énergie  $E_0$  du rayonnement incident. L'intensité transmise décroît du fait de l'absorption suivant la relation :

$$I = I_0 \cdot e^{-\mu x}$$

où  $I_0$  est l'intensité du faisceau incident  
 $\mu$  est le coefficient d'absorption linéaire  
 $x$  est l'épaisseur de l'échantillon

D'une manière générale, l'absorption croît avec le numéro atomique  $Z$  et avec la longueur d'onde du rayonnement avec, cependant, l'existence de discontinuités dans l'évolution.

Pour des matériaux très absorbants, ce qui est le cas pour nos composés, il est préférable d'opérer en réflexion plutôt qu'en transmission. De plus, en géométrie Bragg-Brentano, le critère d'échantillon d' "épaisseur infinie" doit être respecté. Ce critère signifie que l'échantillon doit être suffisamment épais pour que tout le faisceau de rayons X incident interagisse avec celui-ci et ne passe pas à travers.

### I.2.2.4 - L'extinction.

L'expression de l'intensité diffractée par un échantillon polycristallin est :

$$I_h \propto S \cdot j_h \cdot L_{p_h} \cdot |F_h|^2$$

dont les différents paramètres ont été explicités au chapitre I.1.

Cette relation est établie selon la théorie cinématique de la diffraction des rayons X pour des cristaux ayant des imperfections de réseau. Mais, dans certains cas, les phénomènes

d'extinction primaire et secondaire conduisent à une intensité inférieure à celle prévue par la théorie.

L'extinction primaire : le faisceau incident subit un déphasage de  $\pi/2$  lors de la diffraction. Le faisceau diffracté peut à son tour subir un déphasage de  $\pi/2$  s'il est rediffracté et donc avoir un déphasage total de  $\pi$  avec le faisceau d'origine. Ceci conduit à une interférence destructive entre les deux faisceaux et une réduction de l'intensité. Cet effet est important dans le cas des poudres ayant des cristallites de grande taille.

L'extinction secondaire : le faisceau incident se trouve atténué après des réflexions successives sur différents plans. Cet effet est important pour les réflexions intenses, pour lesquelles l'énergie incidente diminue rapidement et devient plus faible lorsque les cristaux deviennent moins parfaits.

L'effet prépondérant en diffraction des poudres est l'extinction primaire. Néanmoins, ces deux effets peuvent être minimisés en travaillant avec des cristallites de petite dimension. Là encore réapparaît l'intérêt de broyer et de tamiser l'échantillon avant l'enregistrement d'un diagramme. Avec des particules fines, il n'y a pas de relation de déphasage, donc pas d'interférence destructive et donc pas d'extinction primaire. De plus, si l'orientation des cristallites est aléatoire, elles ne diffracteront pas en même temps et l'extinction secondaire ne se produira pas.

### I.2.3 - Facteurs intervenant sur la forme des raies.

Le profil de raie observé  $h(2\theta)$  est le produit de convolution de la fonction instrumentale  $g(2\theta)$  et de la fonction d'échantillon  $f(2\theta)$  représentant les imperfections structurales propres à l'échantillon :

$$h(2\theta) = g(2\theta) * f(2\theta)$$

Les contributions instrumentale et de l'échantillon aux profils de raie seront reprises plus en détail dans le paragraphe suivant.

Dans ce paragraphe, nous présenterons succinctement l'origine de la forme des pics et les causes de déformation des raies liées à l'échantillon ainsi que les moyens d'y remédier.

La fonction instrumentale d'un diffractomètre bien aligné est la résultante de six fonctions spécifiques : le profil résultant de la source, l'erreur de planéité de l'échantillon, la divergence axiale, la transparence d'échantillon, la fente de réception et l'alignement du goniomètre. Tous ces effets font que le pic est asymétrique, décalé vers les faibles angles.

L'échantillon peut aussi contribuer à cet élargissement, particulièrement par la taille des cristallites. Nous avons insisté plusieurs fois sur l'importance de la finesse des particules de poudre mais il y a une limite en dessous de laquelle on ne doit pas descendre au risque d'élargir les pics de diffraction. Ceci est clairement démontré par la formule de Scherrer qui exprime que la largeur d'une réflexion est inversement proportionnelle à la taille des cristallites (cf paragraphe II.2.2.2). De plus, un broyage trop prolongé engendre une amorphisation du solide et introduit des contraintes, ce qui a pour conséquence d'élargir les pics. L'élargissement anisotrope de la fonction d'échantillon vient donc de la distribution des tailles de particules et des distorsions du réseau.

Afin de ne pas altérer la forme des raies, des précautions doivent être prises lors du broyage de la poudre et du choix de l'intervalle pris pour la taille des cristallites : typiquement, une taille de 10 à 50  $\mu\text{m}$  est un bon compromis pour s'affranchir des problèmes énoncés précédemment et ne pas trop élargir les raies de diffraction.

Ce phénomène d'élargissement possède l'avantage, et sans doute le seul, de permettre la mesure de la taille des cristallites et des microcontraintes locales. Parfois, seules certaines familles de plans présentent des distorsions ; ceci peut apporter des informations importantes

sur la structure considérée. Néanmoins, dans la plupart des cas, la déformation des profils de raies représente un inconvénient.

De même que l'asymétrie, effet provenant de l'instrumentation plus que de l'échantillon et se produisant aux faibles angles de diffraction, l'élargissement anisotrope des raies peut être pris en compte lors de l'affinement par la méthode de Rietveld que nous décrirons ultérieurement. La largeur de raie n'est plus alors décrite par une simple fonction de l'angle de diffraction  $2\theta$  mais par une fonction de résolution dépendant du vecteur de diffraction  $\mathbf{h}$ .

## **II - Enregistrement d'un diagramme de diffraction X sur poudre : quelles informations recueille-t-on ?**

L'échantillon à étudier est préparé en respectant le plus possible les règles énoncées au chapitre précédent. La collecte du diagramme de diffraction de poudre est effectuée à l'aide du diffractomètre automatique Siemens D5000.

### **II.1 - Conditions d'enregistrement.**

A ce stade, il paraît important de souligner que la qualité du diagramme de diffraction dépendra, bien sûr de la qualité de l'échantillon, mais aussi de la qualité de l'enregistrement. Il est donc nécessaire de connaître au préalable le domaine angulaire en  $2\theta$  dans lequel le composé donnera des pics de diffraction afin de ne pas tronquer le diagramme, ce qui altérerait l'exploitation faite par la suite.

Par ailleurs, la résolution obtenue dépendra du pas de mesure utilisé : en général, on prend un pas de  $0,02^\circ$  à  $0,03^\circ(2\theta)$ . Elle sera également fonction du temps de comptage par pas qui jouera aussi sur la qualité des intensités recueillies : plus le temps de comptage sera long, meilleure sera la statistique de pic (voir paragraphe I.2.2.1). Un temps de comptage correct peut être estimé entre 20 et 40 secondes par pas avec l'appareillage utilisé. La collecte d'un diagramme de diffraction dure donc au moins une vingtaine d'heures et peut prendre jusqu'à plusieurs jours.

### **II.2 - Données fournies par un diagramme de poudre.**

Les données brutes obtenues à l'issue d'une expérience de diffraction de poudre consistent en un diagramme en deux dimensions où apparaissent les intensités comptées par le détecteur (coups) en fonction des angles de diffraction ( $2\theta$ ). Une figure de diffraction fournit, d'une manière générale, quatre jeux de données : trois dont nous avons déjà parlé concernant les raies de diffraction et un quatrième pour le fond continu.

### II.2.1 - Position des raies.

C'est la première information extraite d'un diagramme de poudre et, pour certains utilisateurs, la seule. La mesure de la position des pics de diffraction est la première étape de toute étude sur poudre, que ce soit pour une simple analyse qualitative, d'identification de phase (où les  $2\theta$  relevés sur le diagramme enregistré seront comparés à ceux des phases existantes dont les diagrammes de poudre sont stockés dans des bases de données - cf paragraphe IV.1) ou pour la détermination des paramètres de maille, première étape d'une étude structurale *ab initio*. La mesure de la position des raies, si elle est effectuée avec beaucoup de précautions (cf paragraphe III.2 sur les différents logiciels de pointage) permet d'obtenir les paramètres de maille avec une précision de quelques millièmes d'angströms (la radiation synchrotron possède une très haute résolution permettant de descendre cette limite encore plus bas). D'autres applications importantes, telles que la mesure des coefficients d'expansion thermiques ou la détection de défauts structuraux dans les solides, peuvent résulter de la position des pics.

Toutes ces applications peuvent être mises en œuvre à partir de la diffraction des poudres qui est la meilleure technique pour déterminer les paramètres de maille d'un composé avec une grande précision. Cette précision élevée ne sera atteinte que si l'appareillage de mesure est correctement réglé (décalage de zéro, déplacement d'échantillon,...), l'échantillon bien préparé (planéité, orientation aléatoire, taille des cristallites,...) et si une méthode de pointage des raies adaptée est utilisée.

Dans l'hypothèse d'un diffractomètre fonctionnant à longueur d'onde constante  $\lambda$ , ce qui est notre cas, les distances réticulaires  $d_h$  sont obtenues à partir de la liste des angles de diffraction  $2\theta_h$  relevés sur le diagramme, par l'intermédiaire de la loi de Bragg :

$$\lambda = 2 d_h \sin \theta_h$$

## II.2.2 - Fonctions de forme de profil.

Les paramètres de forme décrivent la fonction de profil  $\Omega(2\theta)$  de la réflexion et quantifient son élargissement. Cette fonction  $\Omega(2\theta)$  donne la distribution de l'intensité autour de l'angle de Bragg  $2\theta$ .

La largeur d'une réflexion, due à plusieurs effets physiques, peut être représentée, soit par la largeur à mi-hauteur FWHM (Full Width at Half Maximum) notée H, soit par sa largeur intégrale  $\beta$  qui est la largeur du rectangle de même aire et de même hauteur que la raie considérée. La largeur intégrale s'exprime de la manière suivante :

$$\beta = \frac{1}{y_{\max}} \int y(2\theta) d(2\theta)$$

Elle est, en fait, obtenue par division de l'intensité intégrée par l'intensité maximale du pic. La figure II.1 schématise ces deux largeurs.

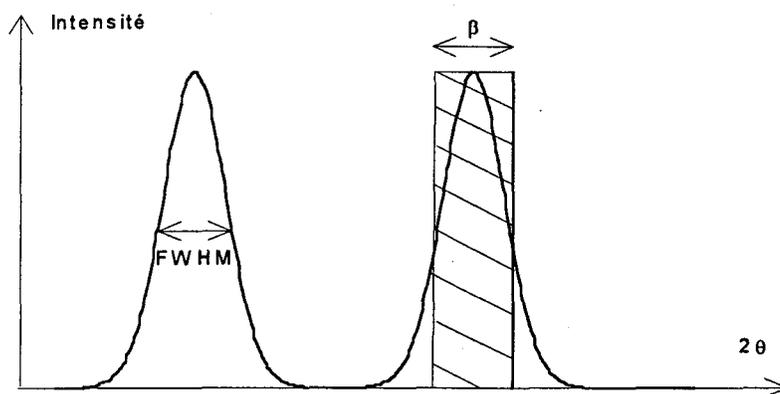


Figure II.1 : Schémas des deux définitions de la largeur d'une réflexion

L'origine des profils de raie de diffraction est différente selon le type de faisceau utilisé : diffraction des neutrons ou des rayons X. Toutefois, le profil est toujours la convolution de trois composantes :

- la distribution en longueur d'onde du faisceau primaire,
- les caractéristiques intrinsèques de l'appareillage,
- la contribution de l'échantillon.

En diffraction neutronique, le diagramme de poudre est dominé par les deux premières composantes, c'est-à-dire par la contribution instrumentale ; l'élargissement dû à l'échantillon est souvent négligeable. La forme d'un pic de diffraction peut alors être facilement assimilée à une courbe gaussienne, au moins pour les instruments à faible ou moyenne résolution.

En ce qui concerne la diffraction des rayons X, la forme des raies dépend beaucoup de la nature de l'échantillon étudié. Les raies observées sont la convolution de deux profils de nature différente (cf I.2.3) :

- $g(2\theta)$ , la fonction instrumentale
- $f(2\theta)$ , la fonction d'échantillon

#### II.2.2.1 - Contribution instrumentale au profil de raie.

La fonction  $g(2\theta)$  est la somme de plusieurs aberrations instrumentales dont nous avons déjà parlé : divergence axiale du faisceau, non planéité de l'échantillon, fente de réception, mauvais alignement de l'appareillage, transparence de l'échantillon, etc...

La résolution obtenue avec un diffractomètre à rayons X est bien meilleure qu'en diffraction des neutrons et c'est sans doute là le principal avantage des rayons X sur les neutrons. Par contre, le profil de raie étant beaucoup plus dépendant de l'échantillon, il est par conséquent plus complexe à modéliser. C'est sans doute la raison pour laquelle les méthodes d'affinement de profil sont longtemps restées l'exclusivité de la diffraction des neutrons. Néanmoins, ceci est de moins en moins vrai car, plus les appareillages se développent, plus la résolution augmente et plus la contribution de l'échantillon prend de l'importance. Ceci explique sûrement le développement, ces dernières années, de nombreuses fonctions de profil prenant plus ou moins en compte la contribution instrumentale. Parmi celles-ci, la fonction normalisée de Voigt s'est avérée être la mieux appropriée pour décrire mathématiquement les raies de diffraction de poudre, aussi bien pour les neutrons que pour les rayons X. Pour des

raisons de simplification de calcul, la fonction de Voigt a subi une approximation pour donner la fonction pseudo-Voigt définie par :

$$g(2\theta) = \eta \cdot L(2\theta, H_L) + (1 - \eta) \cdot G(2\theta, H_G)$$

où L et G sont respectivement les composantes lorentzienne et gaussienne dont l'expression apparaît dans le tableau III.1 (paragraphe III.2).

$H_L$  et  $H_G$  sont les largeurs à mi-hauteur respectives et  $2\theta_h$  la position centrale du pic.

Le paramètre  $\eta$  définit la proportion de chacune des fonctions entre les limites d'un caractère totalement gaussien ( $\eta=0$ ) à un caractère entièrement lorentzien ( $\eta=1$ ).

Cox *et al* [8] ont montré que les largeurs des fonctions gaussienne et lorentzienne variaient différemment avec l'angle de diffraction. Ainsi, la composante gaussienne peut être assimilée à une variation de type "Caglioti modifié" telle que :

$$H_G = \left[ U \cdot \tan^2 \theta + V \cdot \tan \theta + W + P / \cos^2 \theta \right]^{1/2} \quad (A)$$

La largeur de la composante Lorentzienne  $H_L$  présente une variation angulaire de la forme :

$$H_L = X \cdot \tan \theta + Y / \cos \theta \quad (B)$$

Les paramètres U, V, W, P et X, Y seront affinés.

D'après une étude de R. A. Young et D. B. Wiles [9], la fonction Pearson VII permet également d'obtenir une bonne modélisation des profils de raie de diffraction. Son expression est donnée dans le tableau III.1.

m est une fonction de  $2\theta$  telle que :

$$m = m_0 + 100 \cdot X / 2\theta + 10000 \cdot Y / (2\theta)^2$$

Les autres fonctions qui ont été testées (gaussienne, lorentzienne, lorentzienne modifiée,...) ne semblent pas donner satisfaction pour les diagrammes étudiés. Elles sont certainement bien adaptées dans des cas particuliers : par exemple, la fonction de Gauss pour la diffraction des neutrons à faible résolution.

La première étape consiste donc à faire abstraction de la fonction instrumentale par un affinement de profil total (voir paragraphe III.3). En particulier, les paramètres U, V, W, P, X et Y de la fonction pseudo-Voigt couramment utilisée, seront affinés.

### II.2.2.2 - Contribution de l'échantillon au profil de raie.

L'élargissement des raies dû à l'échantillon provient à la fois de la taille des cristallites et des microdéformations locales. L'intensité diffractée peut s'exprimer de la façon suivante :

$$I_s \approx \int V(x).y(x).e^{-2\pi i s x} dV_x$$

où  $s$  est le vecteur de diffraction défini dans l'espace réciproque, avec  $s = (S-S_0)/\lambda$  de module  $|s| = 2\sin\theta/\lambda$  où  $S_0$  et  $S$  sont les vecteurs unitaires des faisceaux incident et diffracté dans la direction d'observation.

$V(x)$  tient compte de la taille des cristallites et  $y(x)$  des imperfections du réseau.

$I(s)$  ne décrit plus un pic de Dirac. Il y a dispersion de l'intensité autour des noeuds du réseau réciproque.

Cette équation de l'intensité peut être simplifiée dans le cas de la diffraction des rayons X par les poudres [10] :

$$i(s_0) \approx \int V(t).y(t).e^{-2\pi i s_0 t} dt$$

où  $s_0 = 2\sin\theta/\lambda - 2\sin\theta_0/\lambda$  est la composante radiale de l'espace réciproque ayant pour origine la position de la réflexion étudiée et  $t$  une distance normale aux plans diffractants.  $y(t)$  caractérise les contraintes du réseau et  $V(t)$  la limitation des tailles des domaines de diffraction cohérente.

⇒ *l'élargissement dû à la taille des particules* résulte du fait que les domaines cohérents de diffraction à l'intérieur des grains ont une dimension finie. Pour de très petites particules, le réseau ne peut plus être considéré comme infini, les points du réseau réciproque ne sont plus des pics de Dirac mais présentent une dispersion uniforme de l'intensité autour de

chacun d'eux qui dépend de la taille moyenne des cristallites. Cet effet est représenté sur la figure II.2.a.

$\Delta d^*$  est constant dans l'espace réciproque et par conséquent  $\frac{\Delta d}{d^2}$  est aussi une constante. La

dérivation de la loi de Bragg par rapport à  $\theta$  donne :

$$\frac{\Delta d}{d^2} = \text{cte} = \frac{-\Delta\theta}{\tan\theta \cdot d} = \frac{-\Delta 2\theta \cdot \cos\theta}{\lambda}$$

$$\text{d'où } \Delta 2\theta = \frac{-\lambda \cdot \text{cte}}{\cos\theta}$$

L'élargissement dû à la taille  $\Delta 2\theta$  varie inversement avec  $\cos\theta$  dans l'espace  $2\theta$ . Une analyse plus précise aboutit à la relation de Scherrer [8] dont nous avons déjà parlé :

$$\Delta 2\theta = \frac{K \lambda}{T \cos\theta}$$

où T est la dimension moyenne du domaine de diffraction cohérente et K est appelée constante de Scherrer ( $K \approx 1$ ). L'élargissement des raies ( $\Delta 2\theta$ ) est donc inversement proportionnel à la taille des domaines cohérents.

$\Rightarrow$  l'élargissement dû aux microcontraintes locales résulte des variations  $\Delta d$  de la moyenne des distances réticulaires d. Ces variations proviennent des défauts du réseau, de l'inhomogénéité de composition dans les solutions solides et de contraintes extérieures qui produisent des déformations cristallines non uniformes.

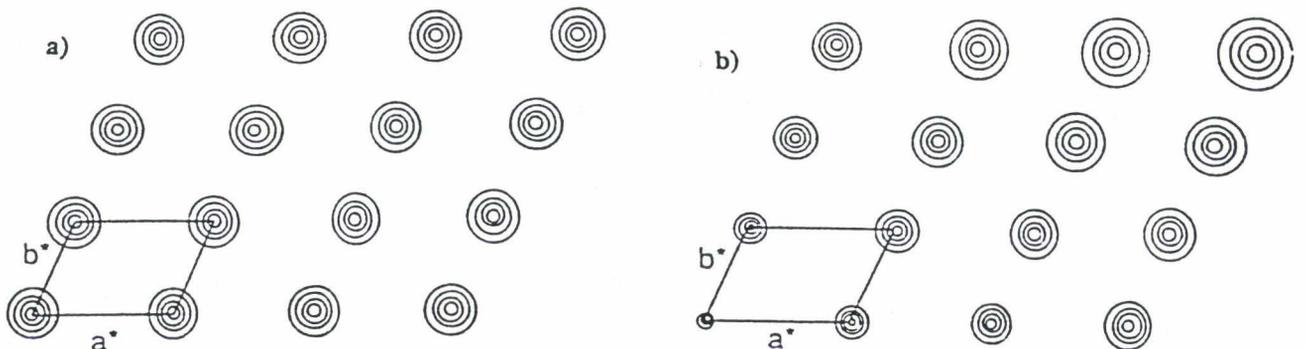


Figure II.2 : phénomène d'élargissement des raies dû :  
a) à la taille des cristallites ; b) aux micro contraintes locales.

La déformation locale augmente lorsque le facteur de diffusion augmente.

Les fluctuations des  $d$  sont mesurées par la constante de déformation du réseau  $\varepsilon$  avec  $\varepsilon = \frac{\Delta d}{d} = \text{cte}$ , ce qui implique que  $\frac{\Delta d^*}{d^*}$  est une constante dans l'espace réciproque.

Cet effet d'élargissement sur les points du réseau réciproque augmente avec la distance depuis l'origine (figure II.2.b). Son expression est obtenue en dérivant la loi de Bragg par rapport à  $d$  et à  $\theta$  :

$$\Delta\lambda = 2\Delta d \sin\theta + 2d\Delta(\sin\theta)$$

En divisant cette expression par la loi elle-même, on obtient :

$$\frac{\Delta\lambda}{\lambda} = \frac{2\Delta d \sin\theta}{2d \sin\theta} + \frac{2d \Delta(\sin\theta)}{2d \sin\theta}$$

$$\text{d'où } \frac{\Delta\lambda}{\lambda} = 0 = \frac{\Delta d}{d} + \frac{\Delta(\sin\theta)}{\sin\theta} = \varepsilon + \frac{\Delta(\sin\theta)}{\sin\theta}$$

$$\text{et } \varepsilon + \frac{\Delta\theta \cos\theta}{\sin\theta} = \varepsilon + \frac{\Delta\theta}{\tan\theta} = 0$$

Pour les faibles valeurs  $2\Delta\theta = \Delta 2\theta$  d'où l'expression de l'élargissement dû aux micro-déformations locales :

$$\Delta(2\theta) = -2\varepsilon \cdot \tan\theta$$

Cet effet est plus important que le précédent.

Ces deux phénomènes d'élargissement peuvent coexister dans un matériau. Diverses méthodes d'analyse microstructurale permettent de séparer les effets de taille et de contrainte puis de recueillir les informations propres à chaque effet. Parmi celles-ci, la méthode de Williamson et Hall [12, 13] est basée sur le fait que les élargissements dus aux déformations et à la taille n'ont pas la même dépendance angulaire. Les deux expressions de l'élargissement obtenues précédemment donnent la formule suivante :

$$\beta \frac{\cos\theta}{\lambda} = \frac{1}{T} + k \cdot \varepsilon \frac{\sin\theta}{\lambda}$$

où  $\beta$  est la largeur intégrale ou la largeur à mi-hauteur corrigée de la résolution instrumentale,

$k$  dépend des mesures de largeur et de contrainte utilisées.

L'exploitation de cette équation s'effectue par une représentation graphique de  $\beta \cos \theta$  en fonction de  $\sin \theta$ . La pente de la droite ainsi tracée informe sur la déformation du réseau et l'ordonnée à l'origine donne la taille des domaines cohérents de diffraction.

Une approche plus simple mais cependant moins précise est basée sur l'exploitation des relations (A) et (B) donnant la largeur des composantes lorentzienne et gaussienne de la fonction pseudo-Voigt. Les termes U et X contiennent la composante d'élargissement dû à la déformation et, les termes P et Y l'élargissement provenant de la taille.

Mais de telles analyses ne se font pas systématiquement lors de l'étude d'un diagramme de poudre et ne sont employées que pour certaines applications bien précises pour lesquelles il faut connaître la microstructure du solide étudié (étude de la réactivité, détermination des contraintes résiduelles).

### II.2.3 - Intensités des raies de diffraction.

Si la position des raies permet d'accéder aux paramètres de maille, leur intensité contient tous les renseignements permettant d'accéder à l'arrangement structural c'est-à-dire à la position des atomes dans la maille. En effet, l'intensité est proportionnelle au facteur de structure  $|F_h|^2$ . Rappelons l'expression de l'intensité diffractée par un faisceau de rayons X, en géométrie Bragg-Brentano :

$$I_h = \frac{I_0 \lambda^3 l_s}{64 \pi \mu r} \cdot \left[ \frac{e^2}{m_e c^2} \right] \cdot \frac{j_h}{V_c^2} \cdot L_p \cdot |F_h|^2$$

les différents paramètres ont déjà été explicités au paragraphe I.1.

Rappelons également la relation simplifiée de l'intensité diffractée :

$$I_h = S \cdot j_h \cdot L_{ph} \cdot |F_h|^2$$

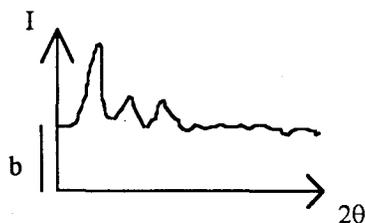
La mesure de l'intensité des pics doit donc être opérée très précisément. Dans l'hypothèse de non recouvrement, ceci s'effectue aisément par intégration du profil de chaque

réflexion  $h$ . Malheureusement, ce cas est presque idéal sauf pour les diagrammes simples et, la mesure des intensités intégrées doit être réalisée par affinement de profil total pour la majorité des diagrammes (voir chapitre III.3). D'autre part, dans le cas de chevauchement de pics — phénomène qui s'accroît à mesure que l'angle  $2\theta$  augmente — l'intensité individuelle d'une raie devient de plus en plus difficile, voire impossible, à extraire du diagramme de diffraction.

#### II.2.4 - Intensité du fond continu.

Le bruit de fond est souvent ignoré dans l'analyse d'un diagramme de poudre. Lors de l'enregistrement des données de diffraction, toutes les précautions sont prises tant au niveau de l'échantillon qu'au niveau du diffractomètre pour réduire au maximum le fond continu et augmenter le rapport signal/bruit. Mais le fond continu est la somme des contributions instrumentale et d'échantillon et, dans certains cas, cette seconde contribution peut fournir des informations sur le composé étudié.

Le bruit dû à l'échantillon prend son origine dans l'interaction entre le faisceau incident et l'échantillon (diffusion Compton, fluorescence X) ou vient de particularités dans la structure du solide (ordre local). Par exemple, dans la diffraction des neutrons, une partie du fond continu est due à la diffraction incohérente des éléments tels que  $^1\text{H}$ . Le diagramme obtenu présente un rapport signal/bruit faible et, plus le composé contient d'hydrogène, plus l'effet est accentué.



$b$  est proportionnel au nombre d'atomes d'hydrogène dans le composé.

L'étude doit donc se limiter aux composés deutérés ou possédant peu d'hydrogène. Ces effets ne sont pris en considération que pour des applications bien spécifiques et ne seront pas

développés ici. Le seul intérêt que peut présenter l'examen du fond continu dans notre optique est de révéler la présence d'une phase amorphe non détectée auparavant ou d'une impureté.

### **III - Comment utiliser un diagramme de diffraction de poudre?**

Le principal inconvénient dans la diffraction sur poudre, que ce soit avec les rayons X ou les neutrons, est le recouvrement des raies. L'information en trois dimensions recueillie à partir d'un monocristal est réduite à une dimension dans le cas des poudres ; toutes les réflexions équivalentes diffractent au même angle de Bragg et se trouvent superposées. C'est pourquoi, au départ, la diffraction sur poudre était limitée à l'étude de composés simples avec des petits paramètres de maille et des symétries essentiellement cubiques ; leur structure était obtenue par isotypie. D'importantes améliorations, tant au niveau instrumental (développement d'appareils haute résolution) qu'au niveau du traitement des données (création de logiciels adaptés), ont permis l'étude de matériaux plus complexes et de résoudre des structures cristallines *ab initio* par diffraction neutronique d'abord puis par diffraction des rayons X.

Après avoir enregistré un diagramme de diffraction, il est nécessaire de l'exploiter pour en extraire des informations cristallographiques. Cette procédure commence par une recherche de la position de chaque raie individuelle de diffraction afin de lui attribuer un jeu d'indices  $hkl$ .

L'exploitation d'un diagramme dépend de sa qualité (temps d'enregistrement, résolution de l'appareillage, préparation de l'échantillon,..), du but recherché (identification de phases, mesure d'évolution de paramètres de maille ou résolution structurale) et de ce que l'on connaît au départ du composé étudié.

En ce qui concerne la résolution structurale *ab initio*, l'exploitation du diagramme de diffraction sera différente selon l'étape de la détermination. Cette partie sera expliquée plus en détails au chapitre IV.

Nous allons maintenant exposer les différentes méthodes de décomposition d'un diagramme de poudre. Les quatre techniques présentées peuvent être divisées en deux catégories : les deux premières ne requièrent aucune connaissance cristallographique au départ

alors que les deux suivantes nécessitent une base d'informations sur la structure pour être mises en œuvre. Lors de l'étude d'un composé par isotypie, les étapes 1 et 2 ne sont pas nécessaires et l'analyse commence par l'affinement de profil total (3).

### III.1 - Recherche de pics.

C'est la méthode la plus utilisée pour un pointage de raies approximatif lorsqu'une valeur précise de l'angle de diffraction n'est pas indispensable. Cette localisation de raies de diffraction s'avère suffisante pour des diagrammes simples avec peu de raies où il n'y a pas ou peu de phénomènes de recouvrement.

Dans ce cas, le pointage peut être réalisé, soit manuellement (s'il s'agit d'un diagramme obtenu dans une chambre Guinier-De Wolff, par exemple), soit à l'aide d'un logiciel de recherche de pics dont est pourvue la plupart des diffractomètres de poudre à l'heure actuelle.

Ces programmes donnent une liste de positions des raies ainsi que l'intensité de celles-ci estimée à partir de la hauteur du pic. Si l'étude se limite à un affinement de paramètres ou à une identification de phases par comparaison avec une base de données, seule la position des pics est nécessaire.

### III.2 - Décomposition du diagramme.

Comme la méthode précédente, celle-ci ne nécessite aucune connaissance sur la structure cristalline du composé étudié. Au contraire, elle va nous permettre de relever la position des composantes de Bragg de façon assez précise pour ensuite en déduire les paramètres de maille.

Ⓟ Le principe de la méthode est de définir une fonction qui représente la forme du profil de réflexion puis d'en affiner ses différents paramètres afin de la faire correspondre au mieux

aux raies observées. En effet, même si les raies ont toutes grossièrement la même allure générale, la contribution instrumentale et la contribution propre de l'échantillon considéré font que la fonction de profil est différente pour chaque diagramme.

Plusieurs fonctions sont proposées dans différents logiciels pour décrire analytiquement le profil de raie ; parmi elles, les plus élémentaires sont les fonctions de Lorentz et de Gauss ; puis, des fonctions plus complexes telles la pseudo-Voigt ou la Pearson VII, ont été introduites. Dans le cas de la diffraction neutronique, les profils de raies sont essentiellement gaussiens, ce qui n'est plus vrai pour la diffraction des rayons X. Il a donc fallu développer des modèles plus appropriés qui sont souvent des combinaisons de fonction de Lorentz et de Gauss. Les principales fonctions de forme utilisées sont répertoriées dans le tableau III.1.

Pour les différentes structures présentées par la suite dans ce mémoire, nous avons utilisé le programme FIT ou PROFILE du logiciel DIFFRAC-AT (SOCABIM). La démarche est de sélectionner dans le diagramme un pic bien défini et isolé sur lequel nous allons essayer les différentes fonctions de forme de profil à notre disposition.

Tableau III.1 : fonctions de profil couramment utilisées pour modéliser les profils de réflexions.

Fonction	Nom
$\frac{2}{\pi H_L} \left[ 1 + \frac{4(\sqrt{2}-1)}{H_L^2} (2\theta - 2\theta_h)^2 \right]^{-1}$	Gauss (G)
$\frac{2}{H_G} \left[ \frac{\text{Ln}2}{\pi} \right]^{1/2} \exp\left( -\frac{4 \text{Ln}2}{H_G^2} (2\theta - 2\theta_h)^2 \right)$	Lorentz (L)
$\eta L + (1-\eta)G$	pseudo-Voigt
$\frac{2 \sqrt{m} (2^{1/m} - 1)^{1/2}}{\sqrt{m-0,5} \sqrt{\pi} H} \left[ 1 + 4 \cdot (2^{1/m} - 1) \frac{(2\theta - 2\theta_h)^2}{H^2} \right]^{-m}$	Pearson VII

Pour chaque forme de raie proposée, nous avons la possibilité de faire intervenir un paramètre d'asymétrie qui permet de traiter les parties gauche et droite de chaque pic différemment.

Les paramètres de la fonction choisie sont alors affinés jusqu'à ce que l'accord entre le pic expérimental et le pic calculé soit le meilleur possible. Ce modèle ajusté est alors mis en mémoire et sera pris comme base pour le reste du diagramme.

Dans cette approche, le diagramme de diffraction est découpé en petites parties contenant un ou plusieurs pics, ces parties seront analysées séparément. Le modèle défini sur le pic de référence est appliqué à chacune de ces parties et les paramètres sont réajustés pour chaque raie.

L'utilisateur détermine la position des raies de Bragg de manière approximative par pointage ; celles-ci sont ensuite affinées par une méthode des moindres carrés. La seule contrainte de cette méthode est la fonction de forme de profil utilisée, la largeur de raie et le fond continu étant des paramètres affinables.

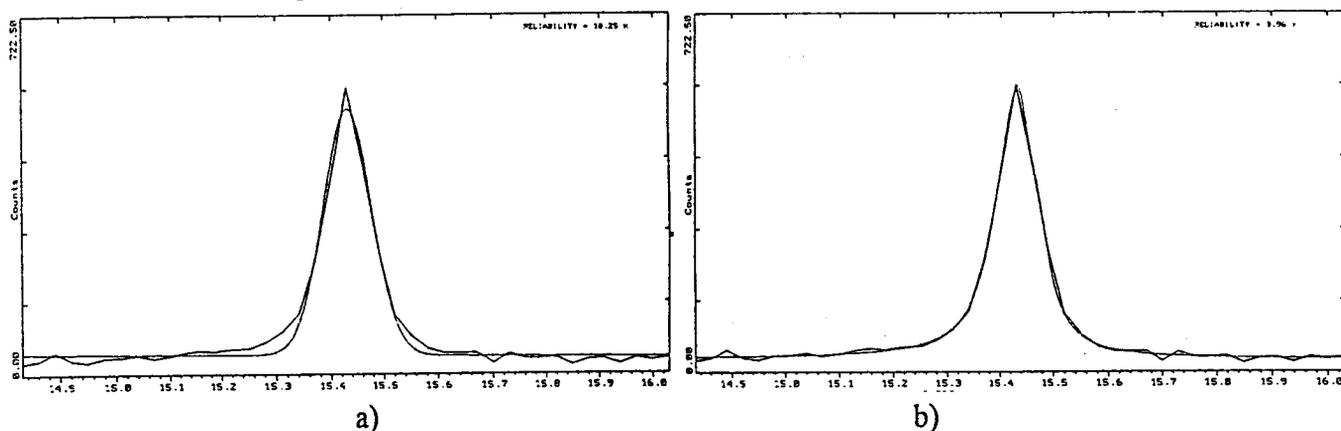
Si cette approche de décomposition de diagramme est efficace pour des raies isolées ou bien définies, elle s'avère plus délicate dans les zones où se présentent des "*cluster*" de pics. En effet, la position étant estimée par l'opérateur, la technique devient limitée dans les parties où se présentent des problèmes de recouvrement. Toutefois, elle peut être améliorée par l'application de contraintes sur les paramètres de forme, notamment en considérant que, dans une zone de diffraction, toutes les raies d'une même phase ont la même forme et la même largeur. Ceci permet, dans le cas où les raies individuelles ne sont pas facilement séparables, de détecter la présence d'un ou plusieurs pics dans le groupe considéré.

L'utilisation de cette méthode de décomposition de diagrammes de diffraction sur poudre va nous permettre de recueillir une liste comportant les  $2\theta$ , les intensités intégrées ainsi

que les largeurs à mi-hauteur (FWHM) de chaque raie du diagramme. Avoir la position précise des composantes de Bragg est très important pour la détermination des paramètres de maille réalisée à l'aide d'un programme d'indexation automatique. Cette étape sera présentée lors de la description de la résolution structurale *ab initio*.

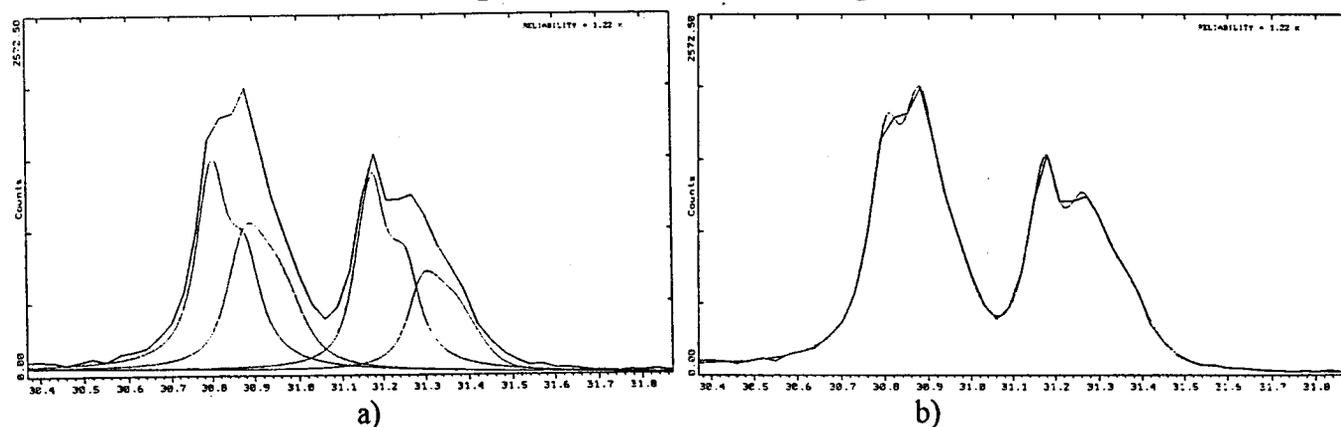
Un exemple d'affinement avec deux fonctions de forme de profil différentes pour une même raie est présenté sur la figure III.1, de même que la déconvolution d'un "cluster" de pics.

La méthode d'affinement de profil exposée dans le paragraphe suivant nécessite la connaissance des paramètres de maille.



a) pic extrait du diagramme de  $\text{PbPt}_2\text{O}_4$  modélisé par :  
 a) une fonction de Gauss symétrique ( $R=10,25\%$ ) ; b) une fonction pseudo-Voigt asymétrique ( $R=3,96\%$ ).

$$R = \left[ \frac{\sum w \cdot (I_{\text{obs}} - I_{\text{cal}})^2}{\sum w \cdot I_{\text{obs}}^2} \right]^{1/2}$$



a) groupe de pics du diagramme de  $\text{PbPt}_2\text{O}_4$  déconvolués par la fonction pseudo-Voigt ( $R=1,22\%$ )  
 b) somme des pics calculés superposée aux pics observés.

Figure III.1 : exemples de déconvolution de diagramme.

### III.3 - Affinement de profil total.

Dans cette approche, le diagramme est affiné dans son ensemble sans aucune connaissance de la structure cristalline du matériau considéré — c'est-à-dire sans référence aux coordonnées atomiques — mais les paramètres de maille approximatifs sont indispensables. Ce traitement de l'information, recueillie par diffraction des poudres, ne peut, bien sûr, être réalisé que par calcul numérique sur ordinateur et permet, de par le couplage avec la haute résolution instrumentale, une bonne précision dans l'indexation du diagramme de poudre, la résolution de la structure par les méthodes directes, les méthodes de Patterson et de Fourier et, l'affinement de la structure.

La modélisation se fait au moyen de fonctions mathématiques  $\Omega(2\theta)$ , que nous avons exposées au paragraphe III.2 (tableau III.1) et qui permettent d'obtenir au moins les grandeurs suivantes:

- la position des raies,
- la largeur à mi-hauteur (FWHM),
- l'intensité maximale et/ou intégrée,
- les paramètres de forme d'une raie à l'intérieur d'un *cluster*.

Les différents paramètres de la fonction sont ajustés par l'algorithme d'affinement de Newton-Raphson, jusqu'à ce que la différence entre les valeurs observées et calculées soit minimale. La base du procédé est la même que pour la décomposition du diagramme que nous avons présentée au chapitre III.2.

En général, l'intensité totale d'un profil de raie  $y_{ci}$ , calculée à un angle  $2\theta$ , s'exprime par :

$$y_{ci} = y_{bi} + \sum_k h_k(2\theta_i)$$

où  $h_k(2\theta_i)$  est l'intensité de la  $k^{\text{ième}}$  réflexion individuelle de Bragg à l'angle  $2\theta_i$ .

La fonction  $h(2\theta)$  est le produit de convolution au pas  $i$  de la fonction propre de l'échantillon  $f(2\theta)$  et de la fonction instrumentale  $g(2\theta)$  :  $h(2\theta) = g(2\theta)*f(2\theta)$ .

$y_{bi}$  est l'intensité du fond continu au pas  $i$  avec :  $y_{bi} = \sum_{m=0}^n B_m \left( \frac{2\theta_i}{B_0} - 1 \right)^m$  ( $n \leq 5$ )

où  $B_0$  est l'origine du polynôme de bruit de fond et  $B_m$  sont des paramètres variables.

Dans les méthodes dites de "fitting",  $h_k(2\theta_i)$  devient  $I_k \cdot \Omega_{ik}$  et l'intensité observée  $y_i$  à chaque pas de mesure  $i$  est modélisée par une intensité calculée selon la relation :

$$y_{ci} = y_{bi} + \sum_{k=k_1}^{k_2} I_k \cdot \Omega_{ik}$$

$\Omega_{ik} = \Omega(2\theta_i - 2\theta_k)$  décrit la forme de la raie  $k$  en relation avec l'angle de Bragg  $\theta_k$ .

$I_k$  est l'intensité intégrée de la  $k^{\text{ième}}$  raie contribuant au pas  $i$ .

Dans ce cas, la position des raies est contrainte par les paramètres de maille mais leurs intensités sont des variables libres, dans la mesure où il n'y a pas de contraintes structurales, qui doivent être ajustées en même temps que les paramètres de la fonction de profil. La dépendance angulaire de la largeur de pic est généralement représentée par la fonction de Caglioti [14]:

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

où  $U$ ,  $V$  et  $W$  sont des paramètres affinés dans le processus.

Par ailleurs, la contribution d'une réflexion  $k$  donnée à une position  $2\theta_i$  se calcule sur un domaine angulaire limité de part et d'autre du centre du pic. Cette limitation se fait au moyen de la grandeur WDT qui est introduite dans le programme : le domaine angulaire pris en compte correspond à  $WDT \times H$  ( $H = FWHM$ ). WDT vaut typiquement 2,5 pour les réflexions de type gaussien et 7 pour le type lorentzien. Le domaine peut être élargi jusqu'à plus de 10 fois la largeur à mi-hauteur pour les raies à large composante lorentzienne.

Cette méthode, initialement proposée par Pawley [15], est la meilleure pour extraire les pics individuels de diffraction d'un diagramme de poudre d'un échantillon dont on ne connaît

que les paramètres de maille. Ce sont d'ailleurs ces paramètres approximatifs qui permettent de générer les raies de diffraction qui sont ensuite affinées par moindres carrés ainsi que les paramètres de fonction de profil et les paramètres de maille.

La méthode proposée par Pawley a été largement améliorée notamment par J. C. Taylor et est disponible dans différents programmes d'affinement par la méthode de Rietveld. Le programme que nous avons utilisé tout au long de ce travail est l'option "Pattern Matching" du logiciel FULLPROF [16] basé sur la version DBW3.2S [17]. Au lieu d'introduire les intensités intégrées dans la procédure d'affinement par moindres carrés, celles-ci sont calculées par une méthode d'itération.

Au départ, des intensités approximatives sont utilisées  $I_k(0)$  puis de nouvelles intensités au cycle (n+1) sont calculées de la manière suivante:

$$I_k(n+1) = \sum_i I_k^{\text{calc}} \cdot \Omega_{ik} \cdot \frac{y_i - y_{bi}(n)}{y_{ci}(n) - y_{bi}(n)}$$

où  $I_k^{\text{calc}}$  est l'intensité intégrée calculée pour la réflexion k.

Cette procédure est beaucoup plus stable et plus efficace que celle proposée par Pawley. Toutefois elle présente les mêmes limitations quant au problème de recouvrement des raies : lorsque deux pics se recouvrent totalement, que ce soit par hasard dans le cas des basses symétries ou exactement pour les réseaux à haute symétrie, on ne peut pas les séparer. A l'heure actuelle, si cette technique est la plus performante pour extraire les raies individuelles d'un diagramme de poudre, elle présente encore cet inconvénient important surtout pour les structures à haute symétrie.

Dans le cas d'une résolution structurale *ab initio*, l'affinement de profil total est une étape primordiale puisque c'est la meilleure façon de recueillir non seulement les valeurs précises des paramètres de maille mais aussi et surtout la liste des pics individuels de diffraction. Celle-ci nous permettra ensuite de localiser les atomes par l'intermédiaire de la

méthode de l'atome lourd (carte tridimensionnelle de Patterson) ou des méthodes directes (SHELXS) [18].

Comme nous l'avons annoncé précédemment, cette procédure constitue soit la première étape réalisée lors d'une étude d'un composé isotype, soit l'étape qui suit la détermination grossière des paramètres de maille obtenus auparavant.

De même que pour la décomposition du diagramme, l'ajustement entre le diagramme observé et le modèle calculé est représenté par la superposition des deux diagrammes et la courbe différence qui apparaît en dessous. Mais, dans ce cas, le diagramme calculé est une enveloppe globale où les composantes individuelles de Bragg ne peuvent être distinguées.

L'accord entre les deux figures de diffraction, observée et calculée, est également représenté par les facteurs de reliabilité  $R_p$  et  $R_{wp}$  qui sont typiquement des facteurs de profil. Leur définition est exposée dans le paragraphe suivant concernant la méthode de Rietveld proprement dite. Celle-ci ne peut être mise en œuvre qu'une fois l'arrangement structural déterminé, tout au moins partiellement.

La dernière partie de ce chapitre va donc être consacrée à la présentation de l'affinement de structure par profil total ou affinement de Rietveld.

#### III.4 - La méthode de Rietveld.

L'utilisation de la diffraction par les matériaux polycristallins pour d'autres applications que la simple identification de phase ou l'affinement de paramètres de maille, a été largement stimulée par les deux articles publiés par Rietveld [3, 4]. De nos jours, cette méthode d'affinement est la plus performante pour l'analyse des données de diffraction par les poudres lorsque la structure du composé considéré est au moins grossièrement connue.

Cette technique d'affinement a d'abord été conçue pour la diffraction neutronique à longueur d'onde constante et n'a été modifiée pour les rayons X que plus tard ; c'est cette version de l'affinement de Rietveld qui sera décrite ci-après. La méthode a été également étendue à la diffraction des neutrons en "temps de vol" ainsi qu'aux rayons X en dispersion d'énergie, avec des modifications notamment de l'expression de l'intensité diffractée.

#### III.4.1 - Principe.

Le principe de l'algorithme de Rietveld est l'affinement de l'ensemble du diagramme de poudre pris comme la somme de toutes les composantes individuelles de Bragg  $hkl$ . L'intensité calculée par le programme est ajustée sur l'intensité observée grâce aux paramètres de maille qui définissent la position angulaire des raies (comme dans le processus du "*pattern matching*") et à un modèle structural approché permettant d'estimer l'intensité de chaque réflexion. Contrairement au "*pattern matching*" décrit précédemment, l'intensité des pics de diffraction n'est plus calculée par itération mais elle dépend entièrement du modèle structural déterminé au préalable, c'est-à-dire des positions des atomes entrées dans le programme. Celui-ci effectue des cycles suivant une méthode de "*fitting*" jusqu'à ce que le meilleur accord entre le diagramme observé et le diagramme calculé à partir du modèle structural, soit atteint. Contrairement à un affinement par "*fitting*" classique où seules les intensités intégrées des pics bien résolus sont prises en compte, la méthode de Rietveld exploite le diagramme dans sa globalité. La clé de ce principe est la rétroaction — ou "*feed-back*" — pendant l'affinement entre l'amélioration de la connaissance de la structure et l'amélioration de l'attribution de l'intensité observée pour les réflexions individuelles de Bragg se recouvrant partiellement. Ce concept, bien défini par Young [19], n'existe pas dans les autres méthodes d'affinement de données de diffraction de poudre dans lesquelles l'attribution de toutes les intensités observées à des réflexions individuelles de Bragg et l'affinement de structure, avec ces intensités de Bragg, sont menés comme des procédures séparées, n'interagissant pas.

L'affinement de Rietveld s'opère après l'affinement de profil total dans lequel les valeurs des paramètres instrumentaux ont déjà été ajustées ; ces valeurs sont réutilisées comme valeurs de départ pour l'affinement du modèle structural. Même si ces paramètres instrumentaux sont de nouveau pris en considération dans le processus d'affinement, leur valeur est déjà presque correcte et ceci permet d'avoir, dès le début, une bonne estimation du bruit de fond, de la largeur à mi-hauteur des raies, du décalage de zéro, etc. L'affinement proprement dit concerne donc surtout les paramètres du modèle structural qui a été déterminé par des méthodes que nous expliciterons au chapitre IV.4. En fait, le processus d'affinement tente de minimiser la fonction :

$$M = \sum w_i \cdot (y_i - y_{ci})^2$$

par l'algorithme de Newton-Raphson.

Dans le cas des rayons X, cette statistique suit une loi de distribution de Poisson de telle façon que  $w_i = 1/s_i^2$  ;  $w_i$  est le poids attribué à chaque intensité individuelle  $y_i$  ;  $s_i$  est la variance attribuée à l'observation  $y_i$ . Le calcul est réalisé sur l'ensemble du diagramme observé, point par point.

Dans le cas d'un matériau contenant plusieurs phases  $\phi$ , l'expression de l'intensité calculée, pour un pas  $i$ , donc un angle  $2\theta_i$ , est :

$$y_{ci} = y_{bi} + \sum_{\phi=1}^{\text{phases}} S_{\phi} \sum_{k=k_1}^{k_2} j_{\phi k} \cdot Lp_{\phi k} \cdot O_{\phi k} \cdot |F_{\phi k}|^2 \cdot \Omega_{i\phi k}$$

où  $y_{bi}$  est l'intensité du bruit de fond de la position  $2\theta_i$

$S$  : le facteur d'échelle de phase, commun à toutes les réflexions d'une même phase  $\phi$

$j_k$  : la multiplicité de la  $k^{\text{ième}}$  réflexion

$O_k$  : le facteur décrivant les effets d'orientation préférentielle des cristallites

$|F_k|$  : le facteur de structure de formule :

$$F_k = \sum_j N_j \cdot f_j \cdot e^{2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)} \cdot e^{-B_j}$$

avec  $x_j, y_j, z_j$  les coordonnées de l'atome  $j$

$B_j$  le facteur d'agitation thermique

$f_j$  le facteur de diffusion

$N_j$  le taux d'occupation

$\Omega_{ik}$  décrit la fonction de profil de raie.

La première somme s'effectue sur l'ensemble des phases considérées et la seconde sur toutes les réflexions comprises entre  $k_1$  et  $k_2$  contribuant à un pas  $i$  donné.

L'intensité du bruit de fond peut être estimée de deux façons : soit par extrapolation entre les points où il n'y a pas de raie de diffraction, soit par l'intermédiaire d'un polynôme de degré variable de la forme :

$$y_{bi} = \sum_{m=0}^n B_m \left( \frac{2\theta}{BKPOS} - 1 \right)^m \quad (n \leq 5) \quad (C)$$

où les  $B_m$  sont des paramètres affinables.

L'origine du polynôme du fond continu est donnée par le paramètre BKPOS (en  $2\theta^\circ$ ) que l'on fixe, et doit se situer dans le domaine angulaire du diagramme traité.

#### III.4.2 - Les divers paramètres et fonctions dans la méthode de Rietveld.

Tous les affinements présentés dans la seconde partie de ce mémoire sont réalisés par l'intermédiaire du programme FULLPROF[16] fondé sur la version DBW3.2S(8804)[17].

Les paramètres affinés par la méthode de Rietveld peuvent être classés en deux catégories :

- les paramètres instrumentaux,
- les paramètres structuraux.

Nous allons expliciter plus en détail ces deux groupes. Ensuite, nous exposerons les formules de certaines fonctions dont les paramètres sont affinés dans le processus.

Les paramètres instrumentaux ont normalement été affinés lors du procédé de "*pattern matching*". Ceux-ci comprennent le décalage d'origine ("zeropoint"), les paramètres de profil de raie (U, V, W) de la relation de Caglioti définissant la largeur à mi-hauteur, les facteurs de forme  $\eta$  ou  $m$  des fonctions de pseudo-Voigt ou Pearson VII respectivement, le paramètre d'asymétrie, les paramètres du bruit de fond représenté par le polynôme de l'équation (C), et les paramètres de maille qui déterminent la position angulaire, éventuellement, les paramètres de transparence et de déplacement de l'échantillon.

Les paramètres du modèle structural regroupent le facteur d'échelle, les positions atomiques, les facteurs d'agitation thermique isotropes ou anisotropes, le taux d'occupation et, si nécessaire, le facteur G de la fonction corrigeant l'orientation préférentielle.

Certains paramètres énoncés ci-dessus sont des variables de fonctions que nous allons maintenant présenter :

a) *la fonction de profil* peut être choisie parmi une liste proposée au paragraphe III.2.

Les deux fonctions les plus couramment utilisées sont :

→ la fonction pseudo-Voigt proposée par Wertheim *et al.* [20] dont la variable  $\eta$  est comprise entre 0 et 1 et, donne la proportion de caractère gaussien et lorentzien du profil.

→ la fonction Pearson VII proposée par Hall *et al.* [21] dont la variable  $m$  a pour limites 1 dans le cas d'une fonction de Gauss et  $+\infty$  dans le cas d'une fonction de Lorentz.

b) *l'asymétrie des pics* apparaît dans les diagrammes enregistrés avec un diffractomètre à dispersion d'angle. Ce phénomène, souvent appelé "effet parapluie", s'observe surtout au faibles angles :

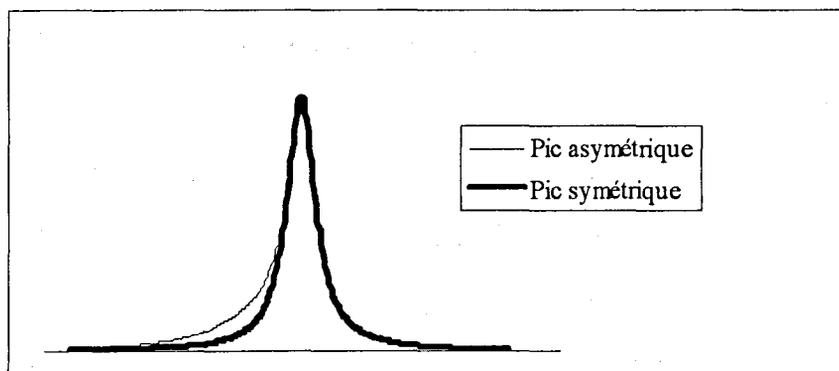


Figure III.2 : phénomène d'asymétrie

Dans l'affinement, la forme de raie est corrigée en multipliant l'intensité calculée à l'angle  $2\theta_i$  par une fonction d'asymétrie semi-empirique de formule :

$$A = 1 - P \cdot \text{signe}(2\theta_i - 2\theta_h) \cdot (2\theta_i - 2\theta_h)^2 / \tan\theta_h$$

où P est un paramètre affuable.

c) *l'orientation préférentielle des cristallites* peut être prise en compte par deux fonctions :

- la fonction usuelle de Rietveld [4] :

$$P_h = (G_2 + (1 - G_2) \cdot \exp(-G_1 \cdot \alpha^2))$$

où  $G_1$  et  $G_2$  sont les paramètres affuables et  $\alpha$  l'angle aigu entre le vecteur de diffraction et la normale aux cristallites.

Cette fonction pose quelques problèmes car elle n'est pas normalisée

- l'autre fonction, plus ancienne est celle de March [22] ; Dollase [23] a montré sa supériorité sur la fonction de Rietveld :

$$P_h = [(G_1 \cdot \cos\alpha)^2 + (\sin\alpha)^2 / G_1]^{-1.5}$$

où  $G_1$  est le paramètre affuable.

Cette formule est adaptée aussi bien aux composés sous forme de plaquettes que sous forme d'aiguilles et de fibres.

$G_1 < 1$  : plaquettes.  $\alpha$  est l'angle aigu entre le vecteur diffractant et la normale aux cristallites.

$G_1 > 1$  : aiguilles.  $\alpha$  est alors l'angle aigu entre le vecteur diffractant et la direction de l'axe de la fibre.

Ces valeurs de  $G_1$  sont valables pour des diffractomètres de rayons X en géométrie de Bragg-Brentano. En ce qui concerne la géométrie Debye-Scherrer, pour les neutrons, les valeurs sont inversées.

Outre la comparaison des deux diagrammes obtenus au moyen du diffractomètre et dans une chambre de Guinier-De Wolff (cf paragraphe I.2.2.2), un moyen efficace de détecter une orientation dans une direction préférentielle est d'affiner, dans un premier temps, le diagramme par la procédure de contrainte de maille seule ("*pattern matching*").

Dans un deuxième temps, l'affinement du modèle structural par la méthode de Rietveld est effectué. Si de grands écarts apparaissent entre l'intensité observée et l'intensité calculée, des orientations préférentielles existent. Les écarts ne pouvant pas être dus à une mauvaise évaluation des paramètres de profil — ceux-ci ayant été ajustés lors du "*pattern matching*" — ils proviennent forcément d'une anomalie dans la valeur des intensités observées qui ne sont pas représentatives de la réalité. Certaines familles de plans sont sur-représentées alors que d'autres sont diminuées voire disparaissent totalement.

d) *l'erreur sur la position des réflexions* ( $\Delta 2\theta$ ) peut être due à l'échantillon lui-même, à un mauvais positionnement de l'échantillon ou au diffractomètre (problème de réglage).

Ces différentes imperfections dans la position des raies peuvent être corrigées au moyen de différents paramètres affinaibles par le programme FULLPROF. Nous n'exposerons que ceux concernant la géométrie Bragg-Brentano que nous avons utilisée :

- Tout d'abord, le décalage d'origine du diagramme est affiné ; il est le même pour l'ensemble du diagramme de diffraction et ne varie pas en fonction de l'angle diffractant.

$\Delta 2\theta$  est de l'ordre de  $0,02^\circ(2\theta)$  pour un diffractomètre de poudre correctement réglé.

- Ensuite, deux erreurs de positionnement peuvent intervenir, qui elles, ont une dépendance angulaire. Ces aberrations ont une origine physique et/ou géométrique différente qui dépend de la géométrie de diffraction.

Les deux décalages les plus courants concernant les diffractomètres de poudre en montage  $\theta$ - $2\theta$  dans la géométrie Bragg-Brentano, sont le déplacement et la transparence de l'échantillon. (voir I.2.1) :

-- Le décalage de la position des réflexions dû au déplacement de l'échantillon, qui s'exprime par la relation :  $\Delta 2\theta = -2s/R \cos\theta$  (en radians), est le plus systématique dans cette géométrie. Le paramètre affuable dans le logiciel est SYCOS =  $-2s/R$  où  $s$  est le déplacement de la surface de l'échantillon par rapport à l'axe du goniomètre et  $R$  le rayon du cercle goniométrique. Le signe négatif signifie que l'éloignement de l'échantillon par rapport à l'ensemble tube-détecteur décale les pics vers les faibles angles. Les angles étant exprimés en degrés, le paramètre  $s$  devient:

$$s = \pi.R.SYCOS / 180$$

-- Le déplacement dû à la transparence de l'échantillon est donné par:

$$\Delta 2\theta = 1/(2\mu R) \sin 2\theta \text{ (en radians)}$$

où  $\mu$  est le coefficient d'absorption linéaire du composé. Le paramètre affuable est SYSIN =  $1/2\mu R$ .

### III.4.3 - L'affinement structural en pratique.

Même si l'utilisation de la méthode de Rietveld n'est pas très difficile, elle requiert toutefois certaines règles qu'il est impératif de respecter pour obtenir des résultats d'affinement corrects ; en effet, cet affinement est basé sur une minimisation par moindres carrés qui "tombe" facilement dans des faux minima. De plus, les corrélations entre les différents paramètres du modèle structural aboutissent aisément à une divergence dans les premières étapes de l'affinement. C'est pourquoi il est nécessaire de respecter certaines lois, aussi bien pour les données de départ, que pour la procédure d'affinement ensuite. Le respect des quelques principes que nous allons maintenant exposer permet de s'affranchir de toutes ces difficultés.

En premier lieu, il est indispensable d'introduire, dans le programme, le modèle de départ le plus proche possible de la structure réelle du matériau étudié. En ce qui concerne les variables instrumentales, elles sont déjà bien connues puisque affinées au préalable lors de l'ajustement du profil total ("*pattern matching*"). Il est donc aisé d'introduire dans le programme des valeurs correctes pour le fond continu, la largeur à mi-hauteur ou les paramètres de maille.

Dans un second temps, les paramètres doivent varier successivement, et non pas simultanément, pour que l'affinement converge vers la solution. L'affinement s'effectue donc par étapes et il est indispensable de respecter un certain ordre dans le relâchement des différentes variables. Normalement, lorsqu'un paramètre a été affiné, il ne doit plus être figé par la suite. On arrive ainsi à ajuster de plus en plus de variables, au fur et à mesure des étapes, jusqu'à ce que tous les paramètres varient en même temps, dans l'ultime étape. On peut considérer qu'une étape est achevée lorsque les facteurs de reliabilité (dont nous donnerons les définitions au prochain paragraphe) convergent et se stabilisent.

Alors, le(s) paramètre(s) suivant(s) peut(peuvent) être libéré(s). Si la convergence pour l'affinement du premier paramètre n'est pas atteinte, quelques cycles supplémentaires doivent être réalisés jusqu'à convergence de l'ajustement.

Pour aboutir à un résultat final correct, les paramètres affectant plus fortement les résidus doivent être ajustés en premier, alors que ceux qui ne produisent qu'une faible amélioration sont fixés jusqu'aux derniers stades de l'analyse.

La séquence de l'affinement est la suivante:

- 1) le facteur d'échelle
- 2) le décalage du zéro du détecteur ou déplacement de l'échantillon
- 3) les paramètres de maille

- 4) les positions atomiques et le facteur de Debye-Waller global (surtout pour les données à haute et basse température)
- 5) les paramètres de fonction de profil et d'asymétrie
- 6) les facteurs d'occupation atomique (si nécessaire)
- 7) les paramètres thermiques isotropes individuels
- 8) les facteurs thermiques anisotropes individuels (si justifié)

L'attention doit être portée sur le fait que la quantité d'informations pouvant être extraite de données de diffraction de poudre reste limitée.

Plus un modèle structural comporte de paramètres, plus l'affinement doit être réalisé avec précautions. Dans le cas de structures avec plus de cent variables, la signification physique de certains paramètres doit être scrupuleusement examinée : en particulier, les facteurs d'agitation thermique peuvent très vite devenir une sorte de "poubelle" dans laquelle se retrouvent toutes les erreurs systématiques. Il est alors préférable de fixer leur valeur à un nombre physique raisonnable et de les exclure de la procédure d'affinement.

Il est également possible d'introduire des contraintes qui sont de deux natures:

- Les premières sont des contraintes strictes, rigides, disponibles dans tous les logiciels d'affinement par la méthode de Rietveld. Si on reprend l'exemple des facteurs thermiques, pour des atomes distincts mais chimiquement voisins, on peut contraindre les facteurs de Debye-Waller à être identiques. De même, le taux d'occupation de deux sites distincts partiellement occupés peut être contraint par la formule chimique du matériau.

- Les secondes sont des contraintes souples pour contrôler l'affinement de certains paramètres et éviter la divergence. Dans ce cas, une limite inférieure et une limite supérieure sont attribuées à un paramètre et sa valeur, à la fin de l'affinement, est comprise entre ces deux bornes.

Il est possible d'introduire une distance interatomique comme information supplémentaire afin de restreindre l'ajustement des positions atomiques qui y sont associées. Dans le cas des rayons X, les atomes "légers" sont souvent difficiles à positionner et leur position difficile à ajuster. Ce type de contraintes n'est pas disponible dans tous les programmes de Rietveld.

A ce stade de la présentation, il est très important de rappeler que la méthode de Rietveld est une technique d'affinement et **non** une méthode de détermination de structure ; le modèle structural doit être au moins approximativement connu pour commencer l'affinement.

#### III.4.4 - Les facteurs d'accord.

A l'issue de l'affinement du modèle structural, la validité de celui-ci est donnée, d'une part, par les facteurs de reliabilité et, d'autre part, par un examen du diagramme calculé par rapport au diagramme observé. Notamment, la courbe représentant la différence entre ces deux diagrammes permet de déceler les imperfections telles que la mauvaise évaluation du fond continu, de la forme des raies, de l'asymétrie, etc. Elle indique ainsi les corrections à apporter pour remédier à ces inéquations.

Les facteurs de reliabilité et la différence entre les diagrammes observé et calculé doivent être consultés tout au long des étapes de l'affinement afin de voir l'influence du (des) paramètre(s) libéré(s) sur l'ensemble.

Cette démarche permet de détecter les anomalies qui, si elles ne sont pas corrigées tout de suite, peuvent entraîner, par la suite, la divergence de l'ajustement.

D'autre part, un calcul des distances interatomiques permet de juger si la voie dans laquelle l'affinement s'engage est bonne ou pas et de déceler les faux minima.

Etant donné que l'affinement de la structure s'effectue en utilisant le diagramme de diffraction dans sa globalité, il s'est avéré nécessaire d'introduire différents résidus (ou facteurs de reliabilité) afin de rendre compte de l'accord obtenu entre l'observation et le calcul, au niveau du modèle structural, d'une part, et des paramètres instrumentaux, d'autre part.

Les facteurs d'accord peuvent donc être séparés en deux groupes :

- Le premier comprend les facteurs purement de profil qui, d'ailleurs, sont à considérer pour l'ajustement de profil total ou "*pattern matching*". Les deux résidus les plus usités sont le facteur de profil  $R_p$  et le facteur de profil pondéré  $R_{wp}$  :

$$(D) \quad R_p = \frac{\sum_i |y_i - y_{ci}|}{\sum_i y_i}$$

$$(E) \quad R_{wp} = \left[ \frac{\sum_i w_i (y_i - y_{ci})^2}{\sum_i w_i y_i^2} \right]^{1/2} = \left[ \frac{M}{\sum_i w_i y_i^2} \right]^{1/2}$$

auxquels vient s'ajouter le résidu  $\chi^2$  ("goodness of fit")

$$\chi^2 = \left[ \frac{R_{wp}}{R_{exp}} \right]^2 = \frac{\sum_i w_i (y_i - y_{ci})^2}{N - P + C} = \frac{M}{N - P + C}$$

où  $(N-P+C)$  est le nombre de degrés de liberté ( $N$  étant le nombre de points du diagramme,  $P$  le nombre de paramètres et  $C$  le nombre de contraintes),  $R_{expected}$  est le  $R$  "attendu" en l'absence d'erreur systématique:

$$(F) \quad R_{exp} = \left[ \frac{N - P + C}{\sum_i w_i y_i^2} \right]^{1/2}$$

Il est à noter que  $R_{wp}$  et  $\chi^2$  comportent au numérateur la fonction  $M$  dont nous avons fait mention auparavant.  $\chi^2$  doit normalement converger vers des valeurs proches de un pour que les résultats de l'affinement soient considérés comme corrects. Cependant, l'ajustement n'est jamais parfait et des valeurs plus élevées sont couramment observées.

Les facteurs de Rietveld conventionnels,  $R_{pc}$  et  $R_{wpc}$ , sont calculés comme les précédents, mis à part que l'intensité prise en compte est, au préalable, corrigée du bruit de fond. Nous reviendrons plus en détails sur ce point à la fin de cette partie.

- Le second groupe contient les facteurs d'accord de structure, ils permettent d'évaluer la qualité du modèle structural considéré:

$$(G) \quad R_{\text{Bragg}} = \sum_k \left| I_k - I_k^{\text{calc}} \right| / \sum_k I_k$$

$$(H) \quad R_F = \sum \left| |F_{\text{obs}}| - |F_{\text{calc}}| \right| / \sum |F_{\text{obs}}|$$

où  $I_k$  est l'intensité intégrée "observée" de la  $k^{\text{ième}}$  réflexion calculée, telle que :

$$I_k = \sum_i I_k^{\text{calc}} \Omega_{ik} \frac{y_i - y_{bi}}{y_{ci} - y_{bi}}$$

Le facteur  $R_{\text{Bragg}}$  est celui qui se rapproche le plus du R conventionnel de l'affinement à partir des intensités intégrées recueillies par diffraction des rayons X sur monocristal.

La qualité des résultats obtenus en fin d'affinement est donc évaluée à l'aide des différents facteurs d'accord présentés précédemment. Toutefois, aucun de ceux-ci n'est totalement satisfaisant d'un point de vue statistique et chacun d'eux ne rend compte que d'un domaine particulier de l'affinement (accord de profil ou accord structural). Pour pallier à cela, d'autres paramètres plus statistiques ont été récemment introduits ; leur définition fera l'objet du paragraphe suivant.

Auparavant, il est nécessaire de faire une mise au point sur la définition des facteurs de profil et notamment sur la différence qui existe entre les facteurs conventionnels (introduits par Rietveld dans son programme original [4]) et les facteurs donnés dans les programmes dits de la deuxième génération.

Le logiciel FULLPROF, que nous avons utilisé pour l'exploitation de toutes nos données de rayons X, donne, en fin de chaque étape d'affinement, les deux types de facteurs de reliabilité. Il existe souvent une différence importante entre ces deux familles et c'est cette différence que nous allons tenter d'expliquer maintenant.

Dans l'expression des facteurs d'accord de profil définis par Rietveld, l'intensité observée à chaque pas  $y_i$  est corrigée du bruit de fond selon la relation :

$$y_i = Y_i - y_{bi} \quad \text{où} \quad Y_i \text{ est l'intensité brute observée}$$

$y_{bi}$  est l'intensité du fond continu évaluée graphiquement par interpolation linéaire entre différentes positions.

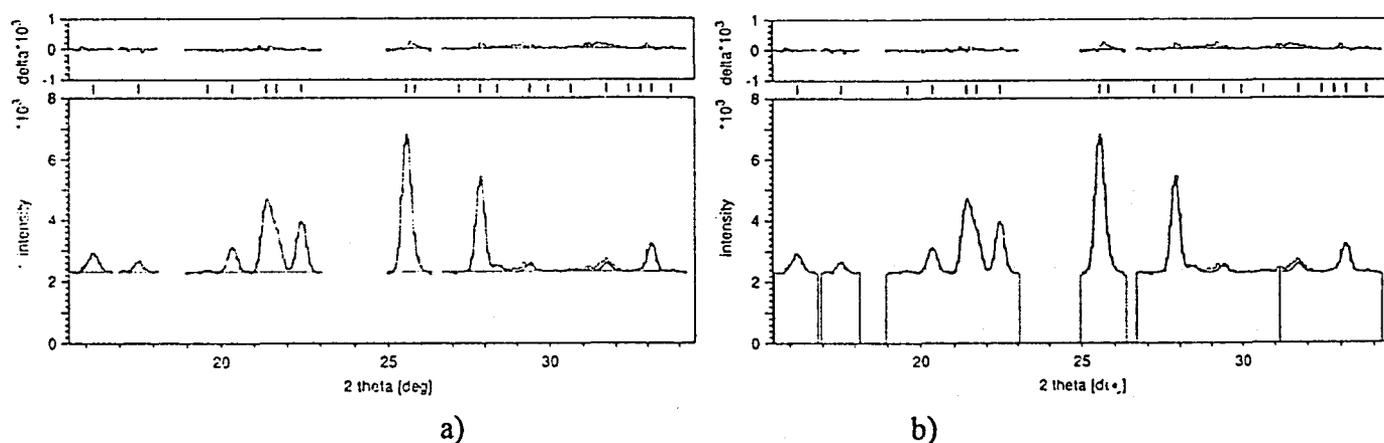
Un poids statistique  $w_i$  est attribué à l'intensité corrigée  $y_i$ , tel que  $w_i = 1 / \{\sigma^2(Y_i) + \sigma^2(y_{bi})\}$

Comme  $y_{bi}$  est obtenue par des moyens graphiques, sa variance n'est pas connue ; elle est donc arbitrairement fixée à zéro. Avec la variance de  $Y_i$  à partir des statistiques de comptage égale à  $Y_i$ ,  $w_i$  devient  $1/Y_i$ . Les régions du diagramme ne contribuant pas à l'intensité des pics (c'est-à-dire les régions présentant seulement du bruit de fond) ne sont pas prises en considération dans les calculs. L'intensité calculée  $y_{ci}$  ne comporte que les composantes de Bragg de diffraction.

Dans les programmes de la deuxième génération, l'étape préliminaire de soustraction du bruit de fond a été éliminée, en partie pour simplifier les opérations, mais aussi pour permettre l'affinement du fond continu comme partie intégrante du processus des moindres carrés. Bien que l'intensité du fond continu ne soit plus soustraite de l'intensité observée  $Y_i$  (et aussi que  $y_{bi}$  soit incluse dans l'intensité calculée  $y_{ci}$ ), la définition des facteurs de profil  $R_p$  et  $R_{wp}$  n'a pas été modifiée, ce qui a créé, par défaut, un second jeu de facteurs avec des propriétés différentes de ceux introduits par Rietveld. Mais, dans ce cas, si le bruit de fond est relativement élevé par rapport à l'intensité des raies de diffraction, son intensité contribuera au dénominateur de  $R_p$  et  $R_{wp}$  mais pas au numérateur ce qui conduira à donner de faux minima. Plus le rapport

signal/bruit (S/B) est faible (i.e. plus le niveau relatif du bruit de fond est élevé), plus cet effet sera important.

On aboutit donc à des facteurs calculés avec le fond continu plus faibles que ceux obtenus avec le fond continu exclu. Cette différence apparaît clairement dans l'exemple de la figure III.3, extrait de l'article de Jansen *et al* [24]. Il est donc possible d'obtenir des indices d'accord excellents même avec des diagrammes de diffraction de mauvaise qualité si ceux-ci présentent un rapport S/B défavorable. Les valeurs de R mathématiquement correctes ont perdu leur sens physique. Des facteurs d'accord de profil artificiellement faibles sont souvent générés lorsqu'il existe une grande différence de niveaux de fond continu due à des changements dans l'ordre structural de l'échantillon, l'instrument utilisé (neutrons/rayons X), la configuration géométrique (Bragg-Brentano/Debye-Scherrer),... Divers exemples de comparaison sont présentés dans l'article de R. J. Hill [25], qui montrent la supériorité des facteurs de profil initiaux proposés par Rietveld sur les facteurs de la deuxième génération, au niveau réalité physique des résultats.



**Figure III.3** : affinement du diagramme de diffraction neutronique de  $\text{Ba}[\text{O}(\text{H}, \text{D})]\text{Br}, 2(\text{H}, \text{D})_2\text{O}$   
 a) en tenant compte de l'intensité au dessus du fond continu ( $R_p=19,86\%$ )  
 b) en tenant compte de l'intensité totale ( $R_p=2,06\%$ ).

Le fait que la valeur de ces facteurs  $R_p$  dépende du rapport signal/bruit n'a été que rarement déclaré ; la soustraction de l'intensité du fond continu  $y_{bi}$ , de  $y_i$  au dénominateur de l'expression (D) pour donner :

$$(D') \quad R_p' = \frac{\sum_i |y_i - y_{ci}|}{\sum_i |y_i - y_{bi}|}$$

n'a pas été souvent clairement exprimée [26, 27, 28, 29].

Cette équation va dans le sens de l'intention de Rietveld, c'est-à-dire la soustraction de  $y_{bi}$ , mais le bruit de fond est inclu dans les valeurs de  $y_i$  et  $y_{ci}$  au numérateur.

Plus récemment, des modifications similaires pour  $R_{wp}$  et  $R_{exp}$  ont été proposées [30] :

$$(E') \quad R_{wp}' = \left[ \frac{\sum_i w_i (y_i - y_{ci})^2}{\sum_i w_i (y_i - y_{bi})^2} \right]^{1/2}$$

$$(F') \quad R_{exp}' = \left[ \frac{(N - P + C)}{\sum_i w_i (y_i - y_{bi})^2} \right]^{1/2}$$

Alors que (D') enlève la contribution du rapport S/B de l'indice  $R_p'$ , (E') et (F') conservent une petite influence indirecte à travers le terme de pondération  $w_i$ . Cette influence existe même dans le programme original puisque  $w_i$  comprend la valeur totale de  $y_i$ , c'est-à-dire incluant le fond continu. Il est intéressant de remarquer que l'influence du niveau du bruit de fond n'intervient pas seulement sur la valeur des R ; en effet, le poids attribué à chaque intensité mesurée "dans" les pics et entre les pics tout au long du diagramme de diffraction, change aussi avec le rapport S/B lorsque les poids sont uniquement basés sur la variance du comptage. En conséquence, un diagramme de diffraction avec un bruit de fond quasi nul aura un poids très élevé attribué aux flancs des raies et des valeurs relatives très faibles pour le maximum. C'est le cas pour les diagrammes obtenus par diffraction des rayons X où la bonne résolution donne un rapport S/B élevé ; ce phénomène est encore plus prononcé pour la radiation synchrotron.

Les résultats des affinements de profil de diagrammes de poudre provenant de différentes collectes, ne peuvent être comparés qu'au moyen de facteurs de reliabilité de la forme:

$$R_p = \frac{\sum_i |y_i - y_{ci}|}{\sum_i |y_i - y_{bi}|}$$

où  $y_i$  et  $y_{ci}$  comprennent le bruit de fond et où seules sont prises en compte les zones ayant une contribution significative dans les intensités des raies.

Le facteur pondéré  $R'_{wp} = \left[ \frac{\sum_i w_i (y_i - y_{ci})^2}{\sum_i w_i (y_i - y_{bi})^2} \right]^{1/2}$  présente une légère

aberration due à l'introduction du fond continu dans le terme de pondération  $w_i$  mais il reste cependant valable pour classer des diagrammes avec des rapports S/B différents. R. J. Hill *et al.* [25, 31] et E. Jansen *et al.* [24] ont assez largement mis en évidence ces problèmes et divers exemples illustrent très bien les différences — parfois très importantes — existant entre les facteurs de profil incluant le fond continu et ceux l'excluant (i.e. les facteurs originaux de Rietveld). Jansen *et al.* ont, d'autre part, montré que les valeurs des  $R_p$  pouvaient être affectées par le facteur multiplicatif de la largeur à mi-hauteur, c'est-à-dire que selon le domaine angulaire sur lequel on traite un pic, les facteurs R sont différents.

Par ailleurs, Jansen *et al.* ont aussi montré que la définition du facteur de Bragg,  $R_{\text{Bragg}}$ , pouvait porter à confusion et que tous les programmes d'affinement ne lui attribuaient pas la même définition.

D'un point de vue cristallographique, le facteur  $R_{\text{Bragg}}$  est plus important que les facteurs de profil puisqu'il permet de juger l'ajustement du modèle structural. L'expression donnée en (G), où  $I_k$  et  $I_k^{\text{calc}}$  sont les intensités intégrées observées et calculées, respectivement, est plutôt fautive car on ne peut pas connaître la valeur de  $I_k$ , on ne peut que l'estimer à cause du recouvrement des raies et de la superposition du fond continu.

Dans le programme de Rietveld initial, l'estimation des intensités observées intégrées se recouvrant est réalisée par décomposition des coups observés  $y_i$  et distribution sur les différentes intensités de Bragg  $I_k(\text{obs})$ . De la même façon,  $y_{ci}$  contribue à  $I_k^{\text{calc}}$ .  $y_{ci}$  est la somme des contributions  $p_{(\text{calc})ik}$  selon la relation :  $y_{ci} = \sum_k p_{cik}$  où les contributions  $p_{cik}$  sont des portions des intensités calculées de Bragg  $I_k^{\text{calc}}$  :  $I_k^{\text{calc}} = \sum_i p_{cik}$

De même, pour les intensités observées de Bragg  $I_k$  :  $I_k = \sum_i p_{ik}^{(\text{obs})}$

La relation de proportionnalité suivante :  $p_{ik} = [y_i / y_{ci}] \cdot p_{cik}$  permet d'obtenir  $p_{ik}$ .

Dans la version originale de la méthode de Rietveld, le facteur de Bragg s'exprimait de la façon suivante :

$$R_B = \frac{\sum_k \left| \sum_i [y_i / y_{ci}] \cdot p_{cik} - I_k^{\text{calc}} \right|}{\sum_k \left| \sum_i [y_i / y_{ci}] \cdot p_{cik} \right|}$$

Mais le problème réside dans le fait que la plupart des programmes d'affinement tentent d'obtenir les intensités observées d'une manière simplifiée en utilisant l'expression :

$$I'_k = \left[ \frac{\sum_j y'_j}{\sum_j y'_{cj}} \right] I_k^{\text{calc}}$$

La somme s'effectue sur tous les points de mesure  $j$  qui peuvent contribuer à la réflexion  $k$ .

Si  $I'_k$  est injectée dans (D), un nouveau facteur de Bragg  $R'_B$  apparaît sous la forme :

$$R'_B = \frac{\sum_k \left| \left[ \frac{\sum_j y'_j}{\sum_j y'_{cj}} \right] \cdot I_k^{\text{calc}} - I_k^{\text{calc}} \right|}{\sum_k \left| \left[ \frac{\sum_j y'_j}{\sum_j y'_{cj}} \right] \cdot I_k^{\text{calc}} \right|}$$

Le rapport  $\frac{\sum y_i'}{\sum y_c}$  tend vers 1 lorsque le bruit de fond et/ou le facteur multiplicatif de la

largeur augmente, en conséquence,  $R'_B$  tend vers zéro. Jansen *et al.* donnent l'exemple du diagramme de  $Ba[O(H,D)].2(H,D)_2O$ , obtenu par diffraction de neutrons où  $R_B=12.58$  et  $R'_B=0.89$  pour  $1,5 \times FWHM$  et,  $R_B=12.50$  et  $R'_B=0.62$  pour  $3 \times FWHM$ . Les valeurs obtenues pour le facteur de Bragg sont donc très dépendantes de la manière dont sont estimées les intensités observées.

Lors d'un processus d'affinement, il est impératif de regarder, après chaque cycle, l'évolution des différents facteurs de reliabilité qui restent, quelle que soit la définition employée, un bon critère pour juger de la progression de l'affinement en cours. En effet, même si les facteurs utilisés ne sont pas conventionnels, ils permettent tout de même de constater, pour une étude donnée, si l'ajustement converge ou non. Par contre, lors de la publication de résultats et pour pouvoir établir des comparaisons entre résultats issus de diverses origines, il est impératif que les auteurs utilisent les mêmes conventions. Ceci n'est pas toujours le cas et, bien souvent, il n'y a aucune précision sur la définition des facteurs R utilisée.

Comme nous l'avons annoncé précédemment, la dernière partie de ce chapitre sera consacrée à la définition des paramètres d'accord plus statistiques calculés par FULLPROF :

- La "déviante" est définie de la façon suivante :

$$D = 2 \sum_{i=1}^N \left\{ y_i \ln \frac{y_i}{y_{ci}} - (y_i - y_{ci}) \right\} \quad [32]$$

- Deux mesures d'écart utilisées comme critères de sélection sont tirées de la déviante. Ces critères (analogues au critère de Hamilton couramment utilisé autrefois en diffraction sur monocristal) tiennent compte à la fois de la qualité de l'affinement du modèle et du nombre de paramètres mis en jeu dans cet affinement :

$$Q = D + \alpha \cdot \text{maxs}$$

où maxs est le nombre de paramètres affinés,

$\alpha$  représente le "coût" de l'affinement d'un paramètre supplémentaire.

- Les paramètres statistiques de Durbin et Watson : d et Q. [33, 34].

Le temps d'enregistrement, le pas de mesure et les erreurs systématiques introduisent des corrélations entre les écarts  $y_i - y_{ci}$ . Hill et Flack [35] ont appliqué le test de Durbin et Watson pour détecter la présence de ces corrélations. La statistique d qui mesure les corrélations entre les résidus voisins est définie par :

$$d = \frac{\sum_{i=2}^N [w_i(y_i - y_{ci}) - w_{i-1}(y_{i-1} - y_{ci-1})]^2}{\sum_{i=1}^N w_i^2 (y_i - y_{ci})^2}$$

La corrélation est testée (au niveau 99,9% de confiance) en comparant la valeur de d à celle de Q donnée par la relation :

$$Q = 2 \left[ \frac{N-1}{N-P} - \frac{3,0902}{(N+2)^{1/2}} \right]$$

Trois cas peuvent se produire :

- $d \leq Q$  : corrélation positive, i.e. que les valeurs successives des résidus tendent à avoir le même signe. c'est la situation la plus courante.
- $Q < d < 4-Q$  : pas de corrélation entre les points.
- $d > 4-Q$  : corrélation négative, les valeurs successives des résidus tendent à avoir un signe opposé.

### III.4.5 - Ecart-types

L'écart-type  $\sigma_i$  (ou "estimated standard deviation" e.s.d.) sur le  $i^{\text{ème}}$  paramètre est calculé à partir de l'expression :

$$(I) \quad \sigma_i^2 = \left[ M_{ii}^{-1} \cdot \sum_i w_i (y_i - y_{ci})^2 / (N - P + C) \right]^{1/2}$$

où  $M_{ii}^{-1}$  est le terme diagonal de la matrice inverse des équations normales.

N le nombre d'observations.

P le nombre de paramètres affinés.

C le nombre de contraintes.

Le second terme du produit, qui équivaut à  $\chi^2$ , est rajouté pour compenser la sous estimation des variances des intensités observées [36].

Il est important de souligner que  $\sigma_j$ , ainsi défini, est un écart-type "idéal", calculé sur une base uniquement statistique, et ne tient nullement compte des erreurs systématiques telles que les effets d'orientation préférentielle, l'absorption de l'échantillon, un modèle structural ou une forme de raie inadapté(e), etc... L'écart-type ainsi calculé par la méthode de Rietveld a été remis en cause par différents auteurs : Prince [37] est arrivé à la conclusion que les estimations des erreurs pour les affinements de Rietveld sont correctes si la statistique de comptage est l'unique source d'erreur. Baharie et Pawley [38] ont montré que, dans la plupart des analyses de Rietveld, pour des temps de comptage longs, la seule cause de déviation dans les paramètres de structure finaux étaient les erreurs systématiques et que les erreurs provenant de la variance de comptage devenaient insignifiantes. De plus, Sakata et Cooper [39] ont suggéré que les calculs des écarts-types n'étaient pas valables parce qu'ils ignoraient les corrélations entre les paramètres structuraux et de profil, ce qui conduit à sous-estimer ces écarts-types, surtout si le modèle n'est pas approprié. En effet, les intensités qui participent à un pic de Bragg sont des mesures indépendantes mais elles ne le sont plus, d'un point de vue structural, puisqu'elles dépendent d'une même grandeur, l'intensité intégrée, directement liée à la position des atomes. Si des corrélations importantes existent, les écarts-types peuvent être sous-estimés jusqu'à deux ou trois fois [40]. En augmentant le temps de comptage et le nombre de pas,  $\sigma_j$  peut être diminué arbitrairement, même si le modèle n'est pas convenable [41].

Différentes approches ont été proposées pour remédier à ce problème [40, 41, 42]. Berar et Lelann [43] ont montré que la sous-estimation de l'écart-type calculé à partir de l'expression (I) est due au fait que les corrélations locales sont négligées. Ils ont donc modifié l'équation de façon appropriée pour pouvoir prendre en compte ces corrélations.

#### **IV - Stratégie pour une détermination structurale *ab initio* à partir de diagrammes de diffraction de poudre.**

La détermination de structure à partir de données de diffraction des rayons X ou des neutrons, est longtemps restée l'exclusivité des monocristaux. Aujourd'hui, la résolution structurale sur monocristaux s'effectue assez aisément à partir de données collectées sur un diffractomètre quatre cercles, la méthode de détermination étant bien au point. En revanche, la diffraction des poudres s'est pendant longtemps limitée à l'analyse qualitative de phases (qui reste cependant l'application la plus répandue, principalement pour les rayons X) ou à l'étude de composés dont la structure était quasiment connue (étude par isotypie).

Ce n'est que depuis quelques années que son utilisation pour la détermination structurale *ab initio* est apparue, d'abord pour la diffraction neutronique puis s'est étendue aux rayons X. Ceci est essentiellement dû aux raisons que nous avons déjà évoquées, à savoir les progrès gigantesques réalisés tant au niveau des appareillages (résolution instrumentale), qu'au niveau des possibilités d'exploitation des diagrammes de diffraction.

Les méthodes habituelles de résolution utilisées pour les monocristaux s'appliquent bien à la détermination à partir de la diffraction par les poudres. Néanmoins, la principale différence qui engendre la principale difficulté, dans le cas des échantillons polycristallins, est le fait que le réseau réciproque à trois dimensions est réduit à un seul axe ; ceci est illustré par la relation de Bragg :  $\lambda = 2d\sin\theta$ . Par conséquent, toutes les réflexions équivalentes se trouvent au même angle de Bragg ( $2\theta$ ) et les réflexions ayant lieu à des angles voisins se recouvrent fortement (élargissement de la résolution instrumentale). Ceci réduit notablement la quantité d'informations recueillies. Il est donc difficile de déterminer avec précision la position des composantes individuelles de Bragg comme nous l'avons montré au paragraphe précédent, ce qui conduit à divers problèmes dans les différents stades de la résolution.

Dans ce paragraphe, nous allons détailler les différentes étapes de la résolution structurale *ab initio*, c'est-à-dire la détermination d'une structure dont on ne connaît rien *a priori*. Nous nous attacherons plus précisément à la diffraction des rayons X que nous avons utilisée. Nous verrons que certaines étapes, telles l'emploi de la fonction de Patterson ou des méthodes directes pour obtenir un modèle approximatif, sont utilisées comme pour l'étude sur monocristal ; de même, les atomes manquants sont localisés à l'aide de séries de Fourier-différence. Néanmoins, les résultats obtenus seront toujours moins bons que ceux issus de la diffraction sur monocristal dans la mesure où les informations de départ sont moins nombreuses et de qualité moindre (surtout à cause du problème de recouvrement).

Les étapes successives de la résolution structurale *ab initio* à partir de diffraction X sur poudre sont représentées sur l'organigramme de la figure IV.1 en parallèle avec la détermination sur monocristal.

#### IV.1 - Recherche de composés structurellement similaires.

Tous les diagrammes que nous avons étudiés ont été collectés sur le diffractomètre Siemens D5000  $\theta/2\theta$ , en géométrie Bragg-Brentano, avec la radiation  $\text{CuK}\alpha$ . Une fois l'acquisition des données réalisée, la première étape consiste à rechercher si le matériau étudié est, d'un point de vue structure, totalement, partiellement ou pas du tout connu. Chaque substance possède son propre diagramme de diffraction identifiable grâce à une liste des angles  $2\theta$  (ou des  $d$ ) et des intensités  $I$ , en quelque sorte son "empreinte digitale".

Les diagrammes de poudre de presque tous les composés connus à l'heure actuelle sont stockés dans la base de données PDF (Powder Diffraction File) établie par le "Joint Committee on Powder Diffraction Standards" et l' "International Centre for Diffraction Data" (JCPDS-ICDD), disponible sur CD-ROM. En 1994, environ 67000 fiches étaient répertoriées.

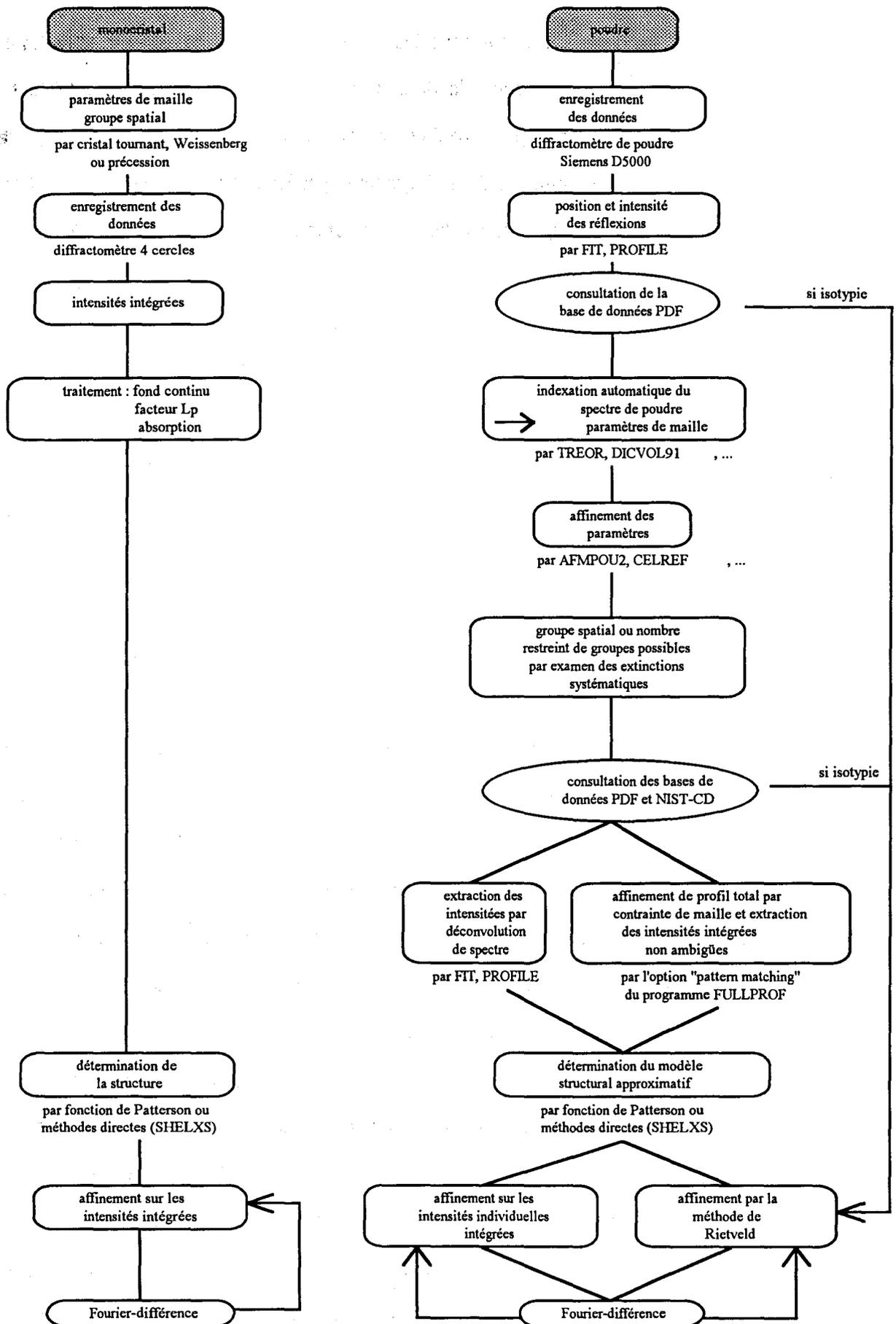


Figure IV.1 : les étapes successives de la résolution structurale *ab initio*

Cette base de données est remise à jour tous les ans (environ 2000 fiches supplémentaires chaque année) et sa consultation permet de déterminer si un matériau existant possède un diagramme similaire. La recherche peut s'effectuer par élément chimique, par auteur, par année, à partir des raies les plus intenses d'un diagramme, par les paramètres de maille, le nom chimique, etc. Elle donne aussi la possibilité d'identifier différentes phases dans un mélange.

Une similarité entre le diagramme de poudre du solide étudié et un diagramme du JCPDS peut signifier une isotypie entre les deux composés. S'il s'agit d'un matériau dont la structure cristalline est connue, le modèle structural sera repris pour l'étude du composé et il conviendra alors de passer directement à l'étape finale, c'est-à-dire à l'affinement du modèle (voir IV.5). Dans l'hypothèse où aucun diagramme similaire n'apparaît, il faut alors envisager l'étude structurale *ab initio*.

#### IV.2 - Détermination des paramètres de maille - Procédure d'indexation automatique.

Le diagramme de diffraction est divisé en plusieurs domaines comprenant un ou plusieurs pics suivant le taux de recouvrement ; certains "cluster" de raies ne peuvent pas être séparés au risque de tronquer des parties de pics. La position des raies est ensuite obtenue au moyen des logiciels de déconvolution de diagramme dont nous avons exposé en détails le fonctionnement au chapitre III.2. Ceux utilisés au laboratoire sont FIT puis PROFILE (version améliorée de FIT) disponibles dans l'ensemble DIFFRAC-AT de la société SOCRIM.

Cette approche fournit une liste des angles de Bragg  $2\theta$  mesurés qui est ensuite introduite dans un logiciel d'indexation automatique. Afin de multiplier les chances d'indexer un diagramme de poudre avec succès, il est impératif de connaître la position angulaire avec une bonne précision ; il est donc recommandé d'avoir un décalage d'origine inférieur à  $0,02^\circ$  ( $2\theta$ ). Cette difficulté peut être surmontée par l'utilisation d'un étalon interne (ex. Si). La citation suivante est à considérer avec attention : *"Powder indexing is not like structure analysis, which works well on good data, and will usually get by on poor data given a little more time and attention. Powder indexing works beautifully on good data, but with poor data it will*

usually not work at all" [44]. C'est pourquoi la méthode de pointage des raies décrite au chapitre III.1 n'est pas appropriée car trop peu précise et non adaptée au problème de décomposition d'un "cluster".

① L'indexation du diagramme de poudre correspond en réalité à la reconstruction du réseau cristallin à partir des distances réticulaires  $d$  sans connaissance préalable des paramètres de maille. Les  $d$  sont déduites des positions des pics par la loi de Bragg ( $\lambda = 2d\sin\theta$ ) et l'indexation du diagramme consiste à trouver une solution à la relation :

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

où  $h, k, l$  sont les indices de Miller et  $a, b, c, \alpha, \beta, \gamma$  les paramètres de maille.

Des méthodes simples de détermination de paramètres à partir des données de poudre peuvent être mises en œuvre dans le cas de composés à haute symétrie. Par contre, pour les réseaux de faible symétrie, l'indexation n'est possible, dans la plupart des cas, que par l'intermédiaire de logiciels.

Un développement rapide des méthodes d'indexation automatiques a été constaté ces dernières années dû à l'intérêt grandissant porté à la diffraction des poudres. Trois principales méthodes, associées aux trois programmes les plus répandus, sont utilisées à l'heure actuelle et sont classés dans trois catégories, par ordre chronologique de création :

⇒ la méthode déductive ↔ programme ITO (Visser) [45].

Elle est basée sur l'existence de certaines relations spécifiques dans l'espace réciproque qui ont été démontrées par Runge [46], confirmées par Ito [47] puis reformulées par De Wolff [48]. Cette méthode, que l'on peut appeler méthode de Runge-Ito-De Wolff, a été transposée sous forme d'un programme d'indexation automatique des diagrammes de poudre par Visser [45]. Ce programme, assez performant pour les solides de basse symétrie, essaie de trouver une solution en faisant varier les paramètres de maille (opère dans l'espace des paramètres). La méthode déductive est rapide mais pas très rigoureuse.

⇒ la méthode semi-exhaustive ↔ programme TREOR [49, 50].

Cette méthode d'essai-et-erreur est basée sur une permutation des indices de Miller (espace des indices) pour arriver à la solution. Elle est plus lente que la précédente mais plus rigoureuse et s'applique à toutes les symétries. Le principe de cette méthode due à P. E. Werner [49, 50] a été utilisé dans d'autres programmes, notamment TMO [51].

⇒ la méthode exhaustive ↔ programme DICVOL91.

Elle opère par variation des paramètres directs (espace des paramètres) par dichotomies successives. Elle a été développée par Louër *et al.* [52, 53] jusqu'à la version récente du programme DICVOL91 [54]. Cette approche de l'indexation est beaucoup plus lente que les précédentes mais également plus performante car toutes les possibilités sont recherchées.

Dans les méthodes semi-exhaustives, certaines conditions sont entrées afin de limiter le temps de calcul.

Au laboratoire, nous utilisons essentiellement le programme TREOR et, dans le cas où aucune hypothèse n'apparaît acceptable, nous avons recours à DICVOL91.

La validité de la (des) solution(s) proposée(s) par le programme d'indexation est appréciée au moyen de critères de qualité. De Wolff [55] a défini une "figure de mérite" :

$$M_{20} = \frac{Q_{20}}{2 \overline{\epsilon} N_{20}}$$

où  $Q_{20}$  est la valeur de  $Q$  ( $1/d^2$ ) à la vingtième raie observée,  $N_{20}$  est le nombre de valeurs de  $Q$  calculées jusqu'à  $Q_{20}$ ,  $\overline{\epsilon}$  est la valeur absolue de l'écart moyen entre  $Q$  calculé et  $Q$  observé. Le fait de prendre 20 raies est un peu arbitraire et pose problème pour les diagrammes comportant moins de 20 réflexions (ce qui est courant pour les hautes symétries).

La définition de De Wolff a été élargie afin de pouvoir calculer  $M$  lorsque le nombre de raies prises en compte est différent de vingt :

$$M_N = \frac{Q_N}{2 \overline{N_N}}$$

L'autre figure de mérite définie par Smith *et al.* [56] est :

$$F_N = \frac{1}{|\Delta 2\theta|} \cdot \frac{N}{N_{\text{poss.}}}$$

où  $|\Delta 2\theta|$  est la valeur absolue de l'écart moyen entre les valeurs de  $2\theta$  observées et calculées et  $N_{\text{poss.}}$  le nombre de raies possibles jusqu'à la nième observée.

$M_N$  est sensible à l'exactitude de l'indexation du diagramme de poudre alors que  $F_N$  est plus approprié pour évaluer la qualité des données expérimentales, en considérant l'indexation correcte. Bien qu'il soit impossible de définir une valeur qui garantisse totalement l'exactitude de la solution, une valeur de  $M_{20} > 10$  montre que la solution proposée est sans doute correcte. En règle générale, des valeurs de  $M_{20}$  et  $F_{20}$  supérieures à 20 témoignent d'une solution correcte.

Dans l'expression de  $F_N$ , écrite sous la forme :

$$F_N = \text{valeur} (|\Delta 2\theta|, N_{\text{poss.}})$$

il est important de regarder la valeur de  $|\Delta 2\theta|$  qui rend compte de la précision des positions angulaires.

D'autre part, il est indispensable de consulter la liste des  $d$  (ou  $2\theta$ ) calculées et observées afin de relever le nombre de réflexions non indexées. En effet, même si des valeurs élevées de  $F_N$  et  $M_N$  apparaissent, si certaines raies et, en particulier les plus intenses, ne sont pas indexées, alors la solution proposée n'est pas valable.

Un bon compromis entre tous ces facteurs de qualité est nécessaire pour être sûr que la solution donnée ne peut pas être contestée. Un autre contrôle de la validité de la maille élémentaire est le calcul de la masse volumique qui doit correspondre à la valeur mesurée.

Les paramètres de maille obtenus sont ensuite affinés à l'aide d'un programme d'affinement par moindres carrés (CELREF ou AFMPOU2, deux programmes disponibles au laboratoire).

L'examen des extinctions systématiques permet la déduction du groupe d'espace ou, au moins, d'un nombre limité de groupes possibles. Le groupe d'espace est rarement déterminé de manière univoque du fait du nombre restreint de réflexions (les conditions d'extinction dues aux éléments de symétrie avec glissement sont difficiles à affirmer). La distinction entre les différents groupes de Laüe appartenant à une même classe cristalline est impossible car toutes les réflexions équivalentes ont lieu au même angle de Bragg. Il ressort de ceci que les cas les plus favorables sont les systèmes cristallins triclinique, monoclinique et orthorhombique pour lesquels il n'existe qu'un groupe de Laüe ( $\bar{1}$ ,  $2/m$  et  $mmm$  respectivement). En particulier, les systèmes monocliniques sont ceux qui se rencontrent le plus fréquemment dans les résolutions de structure *ab initio* publiées jusqu'à maintenant.

#### IV.3 - Extraction des intensités intégrées.

Une fois connus les paramètres de maille et le groupe spatial (ou au moins le groupe de Laüe), la détermination du modèle structural peut être appréhendée. Pour cela, une liste des intensités intégrées déterminée de façon précise est indispensable.

Les deux méthodes permettant d'obtenir les intensités intégrées ont été détaillées aux paragraphes III.2 et III.3 :

→ La première approche, ou technique de "*fitting*", est suffisante pour les cas simples où il n'y a pas ou peu de phénomène de recouvrement.

→ La seconde méthode permet d'aboutir à un jeu d'intensités plus précises par affinement de profil total avec contrainte de maille, au moyen de l'option "*pattern matching*"

du programme FULLPROF [16]. Cette approche présente l'avantage, par rapport à la précédente, de fournir un nombre beaucoup plus grand de données, ce qui est favorable pour la résolution de structure par les méthodes cristallographiques classiques. Néanmoins, cette procédure ne résout pas le problème de recouvrement exact, ce qui a pour conséquence de laisser une incertitude dans l'attribution des facteurs de structure individuels. Cependant, cette méthode reste encore la plus performante à l'heure actuelle.

Quand la décomposition du diagramme est terminée, l'étape suivante consiste à établir un modèle structural par l'intermédiaire des méthodes cristallographiques habituelles employées pour les études sur monocristal.

Les deux difficultés essentielles dans l'application de ces méthodes restent, d'une part, le très faible nombre de réflexions obtenues (même avec la procédure de "*pattern matching*") par rapport à un diagramme de diffraction sur monocristal et, d'autre part, le manque de fiabilité dans l'attribution des intensités individuelles dû au phénomène de chevauchement des raies.

#### IV.4. Détermination du modèle structural partiel.

La déconvolution du diagramme réalisée par la technique de "*pattern matching*" fournit une liste de réflexions semblable à celle issue de la diffraction sur monocristal, bien que beaucoup plus restreinte. La détermination de la structure s'effectue donc par les mêmes méthodes cristallographiques que pour une étude sur monocristal : la fonction de Patterson et les méthodes directes par l'intermédiaire du programme SHELXS [18], par exemple. Ces méthodes étant bien connues des cristallographes, nous ne les détaillerons pas ici.

La résolution de la carte tridimensionnelle de Patterson convient bien pour les structures comportant des atomes "lourds" (notion surtout valable pour les rayons X) alors que les méthodes directes semblent mieux appropriées pour les matériaux possédant des éléments de numéro atomique voisin, ce sera le cas, par exemple, de l'étude de la structure de  $\text{PbPt}_2\text{O}_4$ ,

présentée dans la deuxième partie, où les atomes de platine ( $Z = 78$ ) et de plomb ( $Z = 82$ ) sont proches dans la classification périodique.

En dépit du problème de recouvrement, de nombreuses structures ont été résolues à partir de données de diffraction sur poudre, au moyen des méthodes directes ou de la fonction de Patterson qui semble moins sensible aux erreurs sur les intensités que les méthodes directes.

#### IV.5 - Affinement de la structure et synthèse de Fourier-différence.

Après le positionnement des atomes "lourds", à l'aide de la fonction de Patterson et/ou des méthodes directes, l'arrangement structural a déjà bien pris forme et on possède normalement suffisamment de renseignements pour démarrer l'affinement de structure. En effet, en diffraction des rayons X, l'évolution monotone de l'intensité diffractée avec le numéro atomique implique que le diagramme de diffraction est dominé par les atomes les plus lourds. Les atomes légers qui, dans notre cas, sont toujours les atomes d'oxygène, n'apportent qu'une faible contribution à l'intensité des raies.

Afin de compléter la résolution structurale, on procède donc à l'affinement du modèle partiel alterné avec des synthèses de Fourier-différence jusqu'à localisation de la totalité des atomes de la structure. L'affinement structural peut être, en principe, exécuté par la méthode usuelle utilisée pour les monocristaux mais cette approche se heurte au problème de chevauchement des réflexions et n'est utilisable que dans les cas simples. D'ailleurs, l'affinement structural à partir de données de diffraction de poudre n'est devenu vraiment réalisable qu'avec l'apparition de la méthode de Rietveld. Le principe de celle-ci a été largement exposé au chapitre III.4, ainsi que la stratégie d'affinement à respecter.

Les positions des atomes lourds déterminées à l'étape précédente sont affinées en même temps que les paramètres de profil déjà ajustés lors du "*pattern matching*". Après que la convergence de l'ajustement ait été atteinte, les composantes de Bragg observées sont

calculées par le programme de Rietveld et converties en facteurs de structure pour calculer une carte de Fourier-différence. Les atomes manquants sont ainsi révélés au fur et à mesure et ajoutés au modèle à affiner. Il est souvent nécessaire de répéter plusieurs fois cette alternance "Fourier-affinement" avant d'arriver à la structure complète.

L'interprétation de la carte de Fourier n'est pas toujours simple car les informations provenant de l'ajustement structural sur poudre sont de beaucoup moins bonne qualité que celles recueillies par diffraction d'un monocristal. Néanmoins, la combinaison entre les affinements de Rietveld et les synthèses de Fourier-différence permettent, dans la plupart des cas, d'obtenir l'arrangement structural complet.

Toutefois, dans l'étude de nos composés, nous avons été parfois confrontés au problème de la grande différence de "poids" entre les atomes, notamment les matériaux comportant de l'uranium et de l'oxygène. La contribution des atomes d'uranium aux intensités des raies étant beaucoup plus grande que celle des atomes d'oxygène, ces derniers ont été assez difficiles à localiser et la précision obtenue en fin d'affinement sur leur position est, en conséquence, bien moins bonne que celle des atomes lourds. Ce problème s'est réitéré dans la majorité des structures étudiées puisque, à chaque fois, nous étions en présence d'atomes de numéro atomique élevé par rapport à celui de l'oxygène ( $Z = 8$ ) : Pt ( $Z = 78$ ), Pb ( $Z = 82$ ), Bi ( $Z = 83$ ), U ( $Z = 92$ ). Cependant, nous verrons que, dans tous les cas, l'étude à partir de la diffraction des rayons X sur poudre, permet d'atteindre le modèle structural.

Dans certains cas, la diffraction neutronique peut compléter les données de diffraction des rayons X. Si on prend l'exemple des atomes U et O, le rapport des facteurs de diffusion atomique est supérieur à 11,5 (qui est le rapport des numéros atomiques) alors qu'il n'est plus que de 1,45 dans le cas des neutrons ( $b_U = 0,8417$ ,  $b_O = 0,5805$  en  $10^{-12}$  cm). Par contre, la localisation de l'atome de vanadium ne peut se réaliser qu'à l'aide des rayons X car celui-ci est transparent aux neutrons :  $b_V = -0,03824 \cdot 10^{-12}$  cm.

Les deux méthodes sont complémentaires et présentent chacune des avantages et des inconvénients :

- *rayons X* : grande résolution mais problème de localisation des atomes légers et de chute brutale de l'intensité aux angles de diffraction élevés.
- *neutrons* : interaction différente avec la matière : ils interagissent avec le noyau et les longueurs de diffusion varient aléatoirement à travers le tableau périodique, ce qui permet de différencier les atomes de numéro atomique voisin.

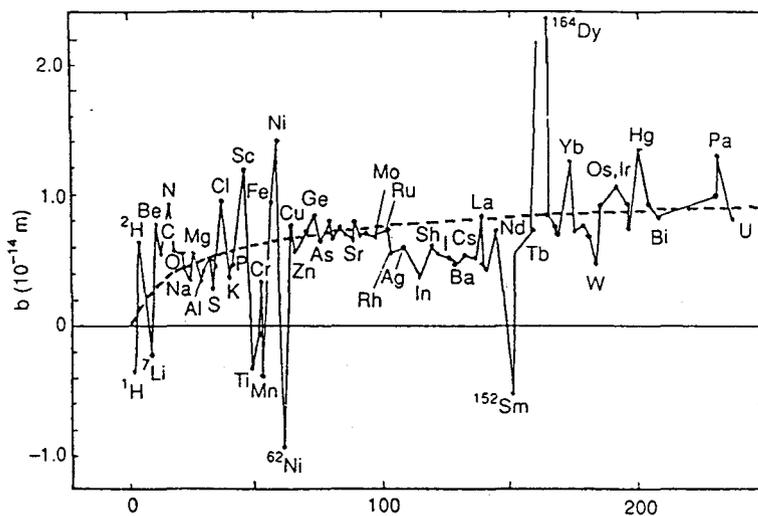


Figure IV.2 : longueur de diffusion nucléaire ( $b$ ) pour les neutrons en fonction du numéro atomique ( $Z$ ).

De plus, l'intensité recueillie contient une contribution magnétique due à l'interaction entre le moment magnétique des neutrons et le moment magnétique atomique.

Le principal désavantage est que la diffraction neutronique n'est pas facilement accessible contrairement à la diffraction des rayons X qui peut être réalisée avec des appareils de laboratoire.



## **DEUXIEME PARTIE**

**Mise en œuvre de la méthode de détermination et  
d'affinement de structures sur poudre**



## Chapitre I

**Affinement par la méthode de Rietveld des  
structures de  $\text{Ag}_2(\text{UO}_2)_2\text{V}_2\text{O}_8$  et  $\text{BiCd}_2\text{PO}_6$**



Comme nous l'avons développé dans la première partie, la détermination structurale *ab initio* se réalise par étapes successives depuis l'enregistrement du diagramme de diffraction jusqu'à l'obtention de l'arrangement structural dans son ensemble.

Avant de nous engager dans une résolution de structure *ab initio* à partir de données de diffraction sur poudre, nous avons, dans un premier temps, appris à utiliser le logiciel d'affinement par la méthode de Rietveld qui était pour nous, une des parties les plus méconnues parmi toutes les étapes. En effet, de nombreuses structures ont été résolues au laboratoire par diffraction des rayons X sur monocristal et l'exploitation des fonctions de Patterson et de Fourier-différence nous est beaucoup plus familière.

C'est pourquoi ce travail a commencé par l'étude de deux matériaux préparés au laboratoire et dont la structure est isotype de structures connues :

→  $Ag_2(UO_2)_2V_2O_8$  de structure type carnotite ( $Cs_2(UO_2)_2V_2O_8$ ) et isotype des composés  $M_2(UO_2)_2V_2O_8$  avec  $M=Na, K, NH_4$  dont les structures ont été résolues au laboratoire à partir de monocristaux [57].

→  $BiCd_2PO_6$  de structure similaire à  $BiMg_2XO_6$  avec  $X=P, V, As$  [5, 6] et  $BiCu_2PO_6$  [7].

## I.1 - La carnotite d'argent $Ag_2(UO_2)_2V_2O_8$

### I.1.1 - Introduction

Le nom de carnotite a été attribué en 1889 à une variété minéralogique d'uranyl-vanadate de potassium de formule  $K_2(UO_2)_2V_2O_8 \cdot 1-3 H_2O$ , en hommage au chimiste français A. Carnot qui découvrit en 1887, le premier composé de cette famille : l'uranyl-vanadate d'ammonium [58]. Par extension, les composés de formule  $M_2(UO_2)_2V_2O_8$  ( $M$ =cation monovalent) hydratés ou non, ont été nommés carnotites. Pour des raisons de simplicité, la formule peut s'écrire MUV.

Une ébauche de structure a été proposée pour  $K_2(UO_2)_2V_2O_8$ , mais le premier représentant de cette famille dont la structure a été totalement résolue sur monocristal est CsUV [59]. Ces résultats ont été récemment confirmés par affinement de la structure à partir de données de diffraction des neutrons sur poudre [60].

Divers composés de cette famille ont été préparés par différentes méthodes [61, 62] et, en particulier, les carnotites de lithium, sodium et potassium ont été synthétisées par C. Dion par réaction à l'état solide [63].

Au laboratoire, l'étude de cette série de composés a été reprise par M. Saadi [57] qui a réalisé la synthèse des phases anhydres et hydratées de MUV par voie solide pour  $M=Li, Na, K, Rb, Cs, Tl, Ag$  et, par échange d'ions à partir de NaUV ou KUV, soit en milieu aqueux, soit en milieu fondu pour  $M=Na, K, Rb, Tl, Ag, NH_4$ .

La détermination structurale à partir de la diffraction des rayons X a été menée à terme pour les carnotites de sodium, potassium et ammonium. L'arrangement de la structure est constitué de feuillets  $[(UO_2)_2V_2O_8]_n^{2n-}$  — d'où l'écriture  $M_2(UO_2)_2V_2O_8$  préférée à  $MUO_2VO_4$  — entre lesquels viennent se positionner les cations  $M^+$ . Cette organisation permet une grande mobilité des cations ce qui rend les réactions d'échange relativement aisées.

En ce qui concerne  $Ag_2(UO_2)_2V_2O_8$ , les différents essais de synthèse de monocristaux se sont révélés infructueux, c'est pourquoi l'affinement a été entrepris par la méthode de Rietveld à partir des données de diffraction de poudre.

Le présent chapitre traite de la synthèse de AgUV, de la détermination des paramètres de maille qui conduit à la conclusion d'une isotypie avec les structures résolues sur monocristal et enfin, de l'affinement de l'arrangement structural par la méthode de Rietveld.

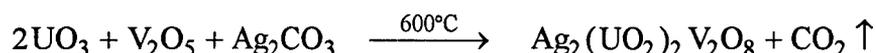
Une dernière partie est consacrée à la description de la structure, comparée à celle des autres carnotites connues.

## I.1.2 - Synthèse

La carnotite d'argent anhydre  $AgUV$  n'a pas pu être synthétisée sous forme de monocristaux. La préparation de la poudre a été réalisée de plusieurs manières.

### I.1.2.1 - Réaction à l'état solide

Le procédé employé est celui proposé par C. Dion [63] qui consiste à faire réagir dans les proportions stœchiométriques un mélange ternaire  $UO_3 - V_2O_5 - Ag_2CO_3$  suivant le schéma:



La décomposition du carbonate est réalisée in situ pour former l'oxyde intermédiaire  $Ag_2O$ .

Les produits de départ sont :

- le trioxyde d'uranium hydraté  $UO_3 \cdot 1H_2O$  de couleur jaune (Prolabo, rectapur). Il est également possible de travailler avec l'oxyde  $\alpha$ - $U_3O_8$  (Prolabo - RP) : l'uranium est entièrement oxydé au degré +6 au cours de la synthèse.

- l'hémipentoxyde de vanadium  $V_2O_5$  (Aldrich, 99,99%). Son diagramme de diffraction X est semblable à celui répertorié dans le fichier PDF (fiche n°09-387).

- le carbonate d'argent  $Ag_2CO_3$  (Aldrich) anhydre.

Les différents composés sont portés quelques heures à l'étuve avant leur utilisation afin d'éliminer d'éventuelles traces d'eau.

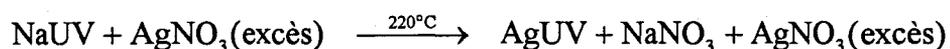
Le mélange stœchiométrique ainsi réalisé est intimement broyé au mortier d'agate puis introduit dans un creuset d'alumine et porté au four à  $600^\circ C$  pendant 24 heures, dans un premier temps. Sortie du four et refroidie, la poudre est de nouveau broyée et remise à la même température pendant 24 heures. Cette opération de broyage puis chauffage est

renouvelée une dernière fois afin d'obtenir un composé de couleur jaune paille homogène dont le diagramme de diffraction est similaire à ceux des carnotites de sodium, potassium et ammonium.

### I.1.2.2 - Réaction d'échange d'ions

La résolution structurale à partir de monocristaux a permis d'établir que les carnotites présentaient une structure en feuillets  $[(UO_2)_2V_2O_8]_n^{2n-}$  entre lesquels se situent les cations. Ceux-ci sont assez mobiles et permettent des réactions d'échanges. C'est cette propriété qui est exploitée pour la préparation de la carnotite d'argent anhydre AgUV.

La réaction est effectuée en milieu  $AgNO_3$  fondu ( $212^\circ C$ ) à partir de NaUV. Ce dernier est mélangé avec un grand excès de nitrate d'argent (1 mole / 30 moles) qui a un point de fusion inférieur à celui de NaUV ( $\approx 1000^\circ C$ ). L'ensemble est porté pendant 48 heures, dans un creuset de platine, à  $220^\circ C$ , température légèrement supérieure à celle de la fusion de  $AgNO_3$ . Cette réaction se déroule comme suit :



L'ensemble des produits de la réaction est récupéré par filtration et les nitrates en excès sont éliminés par lavage à l'eau chaude. Le solide insoluble restant est séché à  $100^\circ C$  pendant quelques heures et le cliché de diffraction X indique qu'il s'agit de la carnotite d'argent. La recherche de sodium par spectrophotométrie de flamme dans le résidu s'est révélée négative, ce qui prouve que la réaction d'échange est totale.

### I.1.3 - Détermination des paramètres de maille

Un échantillon de chacune des synthèses est préparé en respectant le plus possible les précautions énoncées précédemment, notamment en utilisant un porte-échantillon à

remplissage latéral. Un diagramme de diffraction X de AgUV est ensuite collecté à l'aide du diffractomètre de poudre automatique Siemens D5000.

Afin de recueillir des données de bonne qualité, indispensables pour l'affinement par la méthode de Rietveld, le diagramme de diffraction est enregistré dans un domaine angulaire assez large en  $2\theta$ , de 10 à 110°, avec un pas de mesure faible 0,02°(2 $\theta$ ) et un temps d'intégration à chaque pas de 19 secondes. L'acquisition du diagramme a donc duré environ 26 heures.

Il est intéressant de mettre l'accent, à ce stade, sur la différence observée entre le diagramme obtenu à partir de AgUV synthétisé par réaction à l'état solide et AgUV préparé par réaction d'échange d'ions. Dans le premier cas, le diagramme de poudre présente un effet d'orientation préférentielle des cristallites dans la direction [100], ce qui augmente artificiellement les intensités des réflexions de cette famille. Ce phénomène ne se produit pas dans le second cas et c'est pourquoi nous avons utilisé les données de ce deuxième enregistrement pour affiner le modèle structural (figure I.1).

L'extraction des intensités individuelles intégrées est réalisée au moyen du programme FIT de SOCABIM et les 16 premières raies non ambiguës sont utilisées pour la recherche des paramètres de maille. Ces derniers sont obtenus avec le programme d'indexation automatique TREOR [49, 50] qui conduit à une maille monoclinique de paramètres :

$$a=5,898\text{\AA} ; b=8,362\text{\AA} ; c=10,423\text{\AA} \text{ et } \beta=100,52^\circ$$

avec les critères de mérite  $M(16)=34$  et  $F_{16}=79(0,0063 ; 32)$  [55, 56]

Toutes les raies du diagramme expérimental ont pu être indexées à partir de ces résultats.

L'affinement des paramètres de maille par une méthode des moindres carrés a permis d'obtenir :

$$a=5,900(1)\text{\AA} ; b=8,363(1)\text{\AA} ; c=10,425(2)\text{\AA} \text{ et } \beta=100,58(2)^\circ$$

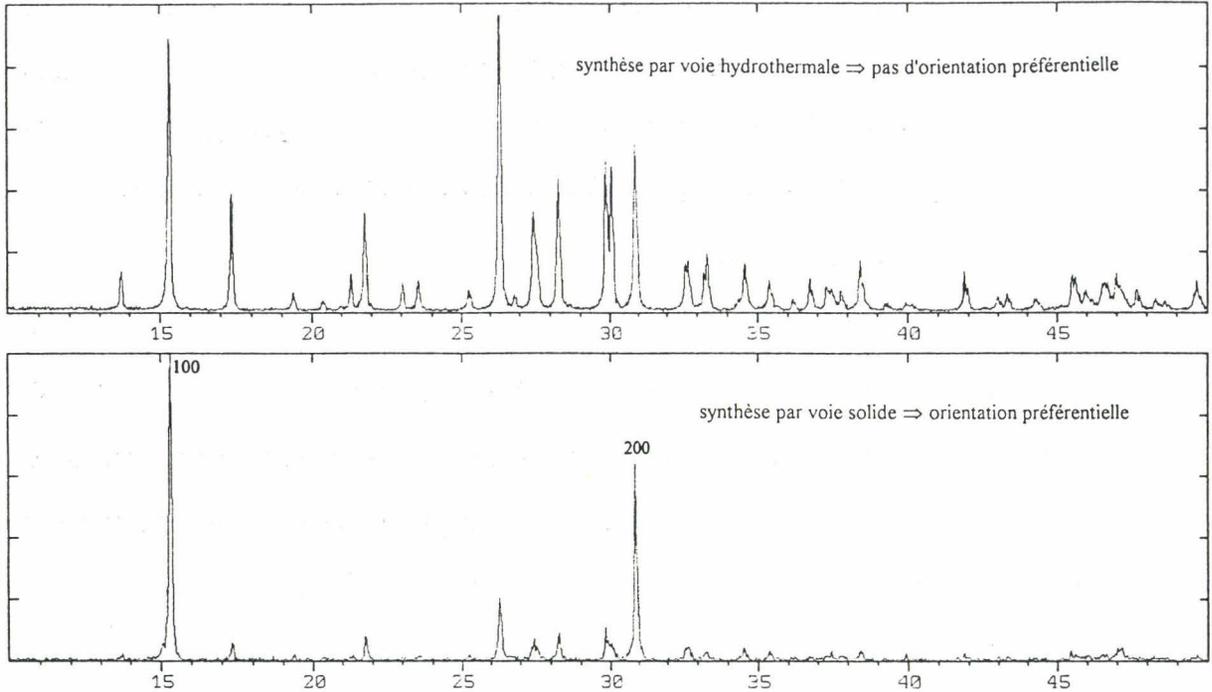


Figure I.1 : diagramme de  $Ag_2(UO_2)_2V_2O_8$  a) sans et b) avec orientation préférentielle.

Ces paramètres sont très proches de ceux des autres carnotites MUV ( $M=Cs, Na, K, NH_4$ ). Pour une meilleure comparaison, les paramètres de maille ainsi que les masses volumiques mesurées et calculées sont rassemblés dans le tableau I.1.

Tableau I.1 : Paramètres de maille et masses volumiques de MUV

Composé	a (Å)	b (Å)	c (Å)	$\beta$ (°)	$\rho_{cal}(g/cm^3)$	$\rho_{exp}(g/cm^3)$
CsUV	7,308(3)	8,437(1)	10,521(2)	106,08(1)	5,52	5,48(5)
NaUV	5,993(2)	8,344(2)	10,417(2)	100,38(3)	5,29	
KUV	6,599(1)	8,403(2)	10,463(2)	104,01(2)	5,00	5,00(2)
$NH_4UV$	6,886(1)	8,375(1)	10,468(1)	106,07(1)	4,61	4,59(2)
AgUV	5,900(1)	8,363(1)	10,425(2)	100,58(2)	6,48	6,45(2)

Tous ces composés cristallisent avec une symétrie monoclinique P; les paramètres b et c restent pratiquement les mêmes et l'angle  $\beta$  varie peu. La structure des trois premiers composés a été déterminée à partir de données de diffraction X sur monocristal : elle est constituée de feuillets  $[(UO_2)_2V_2O_8]_n^{2n-}$  parallèles au plan (100). Le paramètre a varie en fonction de la taille du cation présent entre les feuillets.

Ces résultats montrent sans ambiguïté que  $AgUV$  est isostructural de  $MUV$  ( $M=Cs, K, Na, NH_4$ ). Conformément à l'organigramme de la figure IV.1 de la première partie, toutes les étapes de la détermination structurale proprement dite n'ont pas été réalisées et nous sommes donc passés directement à l'affinement de structure par l'analyse de Rietveld.

#### I.1.4 - Affinement de la structure

La stratégie d'affinement que nous avons suivie est celle présentée au paragraphe IV.5 de la 1<sup>ère</sup> partie. Nous avons commencé par un ajustement de profil total par contrainte de maille ou "*pattern matching*" en introduisant dans le programme les paramètres de maille affinés par moindres carrés. Les facteurs instrumentaux, affinés dans cette étape, sont estimés au préalable, en particulier le décalage de zéro, les paramètres U, V, W de la relation de Caglioti [14], l'intensité moyenne du fond continu qui est ensuite ajusté par variation des coefficients d'un polynôme de degré 5.

La fonction pseudo-Voigt est utilisée pour représenter le profil des réflexions ; la valeur  $\eta=0,89$  obtenue en fin d'affinement confirme le caractère lorentzien des raies de diffraction. L'asymétrie des pics est aussi corrigée pour les angles  $2\theta$  inférieurs à  $30^\circ$ .

Au terme de l'affinement en "*pattern matching*", un bon accord est atteint entre les diagrammes observé et calculé et les valeurs des facteurs de profil  $R_p$ ,  $R_{wp}$  et  $\chi^2$  sont tout à fait convenables ( $R_p=12,00\%$ ,  $R_{wp}=16,40\%$ ,  $\chi^2=1,45$ ).

Nous avons poursuivi l'affinement du modèle structural dans le groupe d'espace  $P2_1/c$  en plaçant l'atome d'argent dans le site occupé par Cs, Na, K ou  $NH_4$ , c'est à dire en  $\approx 0,54$  ;  $\approx 0,23$  ;  $\approx 0,35$ , les autres atomes restant à leur position habituelle. Les différents paramètres sont libérés progressivement dans l'ordre indiqué. Dans l'ultime étape, ils varient tous simultanément.

L'affinement des facteurs de température isotrope des atomes d'oxygène a donné des résultats incorrects (B très grands ou négatifs). Nous avons donc fixé leur valeur à  $1,34 \text{ \AA}^2$ , valeur correspondant à la moyenne des facteurs de température isotrope des atomes d'oxygène obtenus sur monocristal pour KUV.

Le modèle structural étant bien adapté, l'affinement par la méthode de Rietveld s'est déroulé sans problème particulier, mis à part un léger effet d'orientation préférentielle des cristallites dans la direction [100]. Ceci a pu être pris en compte au moyen de la fonction de March [22] en affinant la variable G, cette prise en compte a permis une amélioration sensible de la valeur des facteurs de reliabilité. Ces derniers sont regroupés à la fin du tableau I.2 qui présente les principaux résultats de l'affinement.

Il faut remarquer que les coordonnées atomiques des atomes d'oxygène sont correctement affinées, comme en témoignent les différentes longueurs de liaison, en dépit de la présence d'atomes d'uranium, atomes à facteur de diffusion atomique élevé.

La figure I.2 permet une comparaison entre le diagramme observé (en pointillés) et le diagramme calculé (trait continu), l'écart entre les deux apparaît sur la courbe de la partie inférieure.

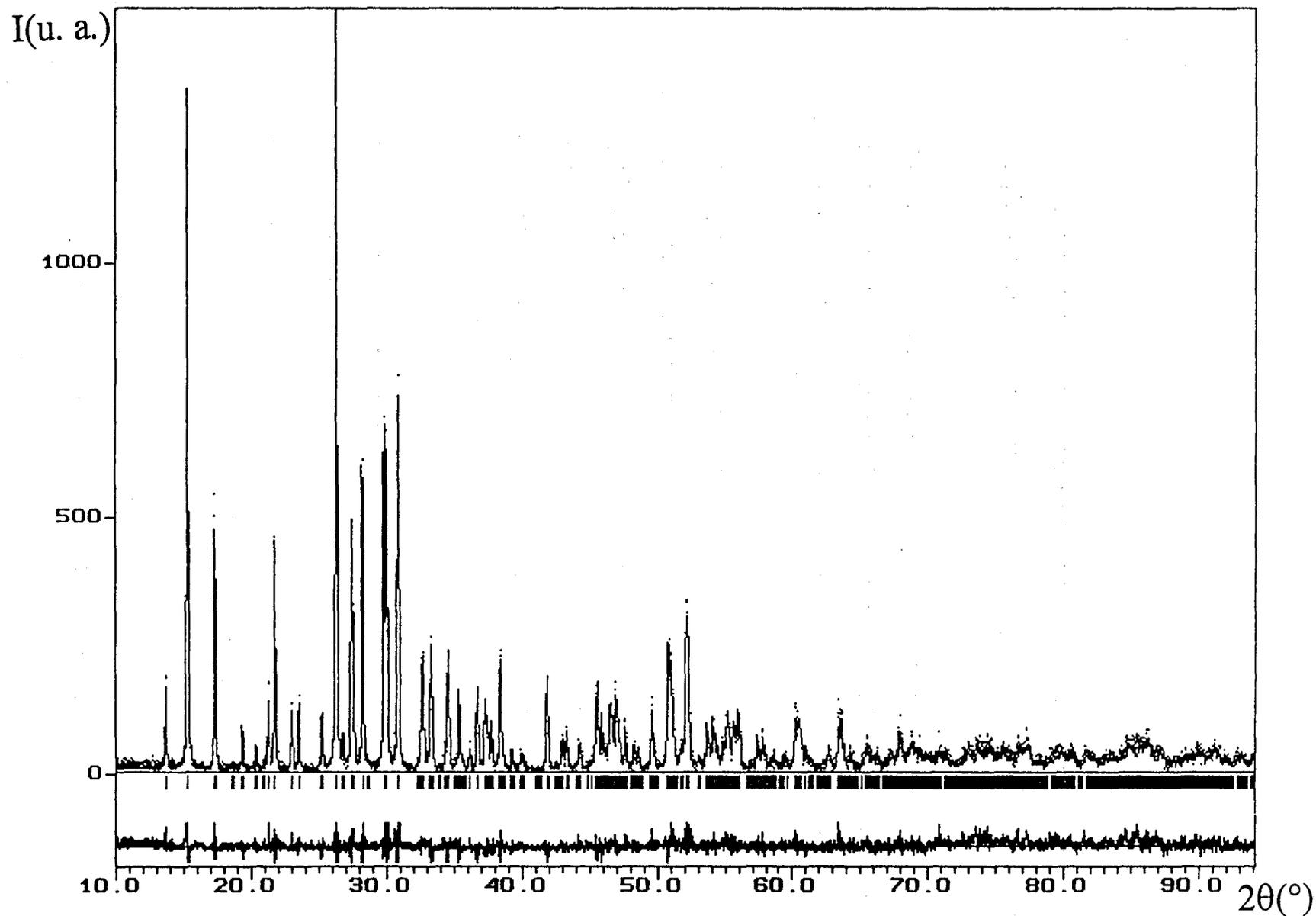


Figure I.2 : diagrammes de diffraction X observé (···) et calculé (—) pour  $\text{Ag}_2(\text{UO}_2)_2\text{V}_2\text{O}_8$  jusqu'à  $94^\circ$ .  
La différence entre les deux apparaît en dessous.

Tableau I.2 : détails de l'affinement de la structure de  $Ag_2(UO_2)_2V_2O_8$  par la méthode de Rietveld

Groupe spatial	P2 <sub>1</sub> /c
Paramètres de maille	a = 5,8952(2)Å b = 8,3541(2)Å c = 10,4142(3)Å β = 100,564(2)°
Volume	V = 504,2Å <sup>3</sup>
Z	2
Masse volumique mesurée (g/cm <sup>3</sup> )	6,45(2)
Masse volumique calculée (g/cm <sup>3</sup> )	6,49
Domaine angulaire en 2θ(°)	10 - 110
Pas de mesure (2θ°)	0,02
Temps de comptage (s)	19
Nombre de réflexions	1262
Nombre de paramètres affinés	45
Décalage d'origine (2θ°)	0,0189(4)
Direction d'orientation préférentielle	[100]
G (fonction de March)	0,878(3)
Paramètres de profil	U = 0,034(8) V = - 0,002(4) W = 0,0050(7)
R <sub>wp</sub>	17,3%
R <sub>wpc</sub>	21,6%
R <sub>p</sub>	12,8%
R <sub>pc</sub>	17,1%
R <sub>F</sub>	5,02%
R <sub>Bragg</sub>	6,47%
χ <sup>2</sup>	1,63

## I.1.5 - Description de la structure

Les coordonnées atomiques et les facteurs d'agitation thermique isotrope de AgUV sont regroupés dans le tableau I.3. Le tableau I.4 rassemble les distances et angles de liaison significatifs dans AgUV.

La structure type carnotite des composés MUV a été décrite dans le détail dans le mémoire de thèse de M. Saadi [57]. Nous ne ferons donc ici qu'une description succincte de l'arrangement structural de la carnotite d'argent.

Tableau I.3 : coordonnées atomiques et facteurs d'agitation thermique isotrope de  $Ag_2(UO_2)_2V_2O_8$

Atome	x	y	z	B (Å <sup>2</sup> )
U	-0,0178(5)	0,0214(3)	0,1823(3)	0,4(1)
V	0,135(2)	0,350(1)	0,041(1)	0,8(4)
Ag	0,540(1)	0,2234(6)	0,3360(6)	2,3(2)
O(1)	0,056(6)	0,148(4)	0,010(4)	1,34
O(2)	0,406(7)	0,355(4)	0,033(4)	1,34
O(3)	-0,337(6)	0,081(4)	0,143(4)	1,34
O(4)	0,143(6)	0,287(4)	0,204(4)	1,34
O(5)	0,278(6)	-0,041(5)	0,226(3)	1,34
O(6)	-0,090(6)	0,436(5)	-0,099(4)	1,34

L'écriture de la formule chimique des composés de type carnotite sous la forme  $M_2(UO_2)_2V_2O_8$  plutôt que  $M(UO_2)VO_4$  est la conséquence de l'existence d'unités dimères  $V_2O_8^{6-}$  qui, associées aux ions uranyles  $UO_2^{2+}$ , forment les feuillets  $[(UO_2)_2V_2O_8]_n^{2n-}$  (figure I.3).

Les distances U-O montrent clairement l'existence de l'ion uranyle  $UO_2^{2+}$ , pratiquement linéaire, que l'on retrouve dans de nombreux composés où l'uranium existe au degré d'oxydation +6. Par ailleurs, l'ion uranyle est entouré de 5 atomes d'oxygène se situant approximativement dans un plan perpendiculaire à l'axe  $UO_2$ . L'atome d'uranium se trouve ainsi au centre d'un polyèdre qui est une bipyramide à base pentagonale  $UO_7$ . Les distances U-O calculées dans  $AgUV$  sont conformes aux valeurs généralement rencontrées dans ce type de coordination (autres carnotites,  $UVO_5$ ,  $UV_3O_{10}$ ,  $CuU_3O_{10}$ ,  $(UO_2)_2V_2O_7$ , ...) avec deux distances U-O courtes pour l'ion uranyle (1,80(4) et 1,92(4)Å) dont les deux atomes d'oxygène

Tableau I.4 : principales distances interatomiques (Å) et angles de liaison (°) dans



Polyèdre du vanadium			
V - O(2)	1,62(4)	O(1) - O(4)	2,31(6)
V - O(1)	1,76(14)	O(1) - O(2)	2,67(5)
V - O(4)	1,78(4)	O(1) - O(6)	2,73(5)
V - O(6)	1,92(4)	O(2) - O(4)	2,63(6)
V - O(6) <sub>010</sub> <sup>ii</sup>	1,92(4)	O(2) - O(6) <sub>010</sub> <sup>ii</sup>	2,73(5)
moyenne	1,80	O(2) - O(6)	2,92(5)
		O(4) - O(6) <sub>010</sub> <sup>ii</sup>	2,55(5)
		O(6) - O(6) <sub>010</sub> <sup>ii</sup>	2,39(7)
O(1) - V - O(4)	81(3)	O(2) - V - O(6)	120(3)
O(1) - V - O(6)	96(3)	O(4) - V - O(6) <sub>010</sub> <sup>ii</sup>	87(3)
O(1) - V - O(6) <sub>010</sub> <sup>ii</sup>	154(9)	O(4) - V - O(6)	137(6)
O(2) - V - O(6) <sub>010</sub> <sup>ii</sup>	101(4)	O(6) - V - O(6) <sub>010</sub> <sup>ii</sup>	77(3)
O(2) - V - O(4)	102(4)		
O(2) - V - O(1)	104(4)	V - O(6) - V	102(2)
Polyèdre de l'uranium			
U - O(3)	1,92(4)	O(3) - O(1)	2,97(6)
U - O(5)	1,80(4)	O(3) - O(1) <sup>ii</sup>	3,15(6)
U - O(1)	2,20(4)	O(3) - O(4) <sub>010</sub> <sup>iv</sup>	3,03(5)
U - O(1) <sup>ii</sup>	2,43(4)	O(3) - O(4)	3,27(5)
U - O(4)	2,41(4)	O(3) - O(6) <sup>iii</sup>	2,81(5)
U - O(4) <sub>010</sub> <sup>iv</sup>	2,47(4)	O(5) - O(1) <sup>ii</sup>	2,86(5)
		O(5) - O(1)	2,99(5)
		O(5) - O(4)	2,85(5)
		O(5) - O(4) <sub>010</sub> <sup>iv</sup>	3,07(5)
		O(5) - O(6) <sup>iii</sup>	3,20(5)
O(1) - U - O(4)	60(2)	O(4) - U - O(6) <sup>iii</sup>	85(3)
O(1) <sup>ii</sup> - U - O(1)	67(1)	O(4) <sub>010</sub> <sup>iv</sup> - U - O(4) <sup>ii</sup>	86(3)
O(3) - U - O(6) <sup>iii</sup>	79(2)	O(5) - U - O(4)	84(2)
O(3) - U - O(4) <sub>010</sub> <sup>iv</sup>	86(2)	O(5) - U - O(1) <sup>ii</sup>	89(3)
O(3) - U - O(1)	92(2)	O(5) - U - O(1)	91(2)
O(3) - U - O(1) <sup>ii</sup>	92(2)	O(5) - U - O(4) <sub>010</sub> <sup>iv</sup>	91(3)
O(3) - U - O(4)	97(3)	O(5) - U - O(6) <sup>iii</sup>	98(3)
O(3) - U - O(5)	177(19)	O(6) <sup>iii</sup> - U - O(4) <sub>010</sub> <sup>iv</sup>	63(2)
Environnement de l'argent			
Ag - O(5) <sub>100</sub> <sup>iv</sup>	2,39(4)	Ag - O(3) <sup>iv</sup>	3,24(4)
Ag - O(2) <sup>iii</sup>	2,42(4)	Ag - O(2)	3,30(4)
Ag - O(4)	2,54(4)	Ag - O(2) <sub>110</sub> <sup>iv</sup>	3,36(4)
Ag - O(6) <sub>100</sub> <sup>iii</sup>	2,54(3)	Ag - O(1) <sub>100</sub> <sup>iii</sup>	3,41(4)
Ag - O(3) <sub>100</sub>	2,56(4)	Ag - O(3) <sub>100</sub> <sup>iii</sup>	3,54(4)
Ag - O(5)	2,82(4)		

Cartes de symétrie : ii :  $\bar{x}, \bar{y}, \bar{z}$ ; iii :  $x, \frac{1}{2} - y, \frac{1}{2} + z$ ; iv :  $\bar{x}, \frac{1}{2} + y, \frac{1}{2} - z$

forment les sommets de la bipyramide et, cinq distances U-O équatoriales comprises entre 2,20(4) et 2,47(4)Å.

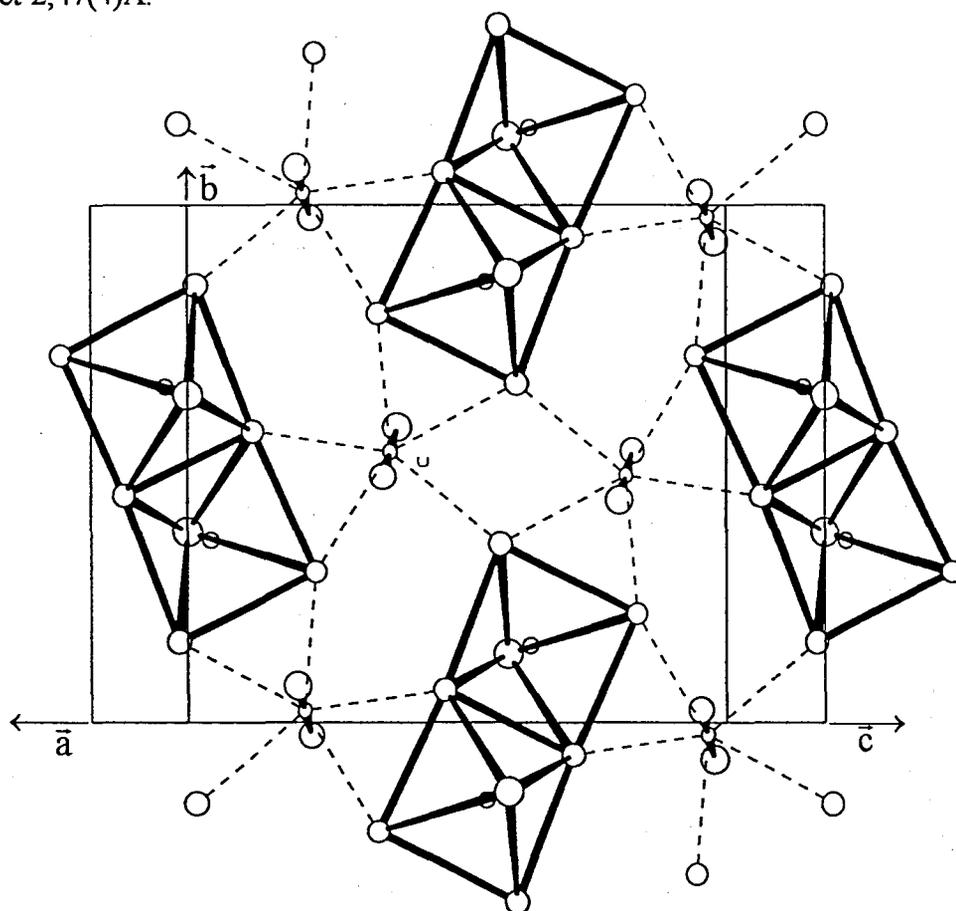


Figure I.3 : feuillet  $[(UO_2)_2V_2O_8]_n^{2n-}$

Le vanadium est entouré de cinq atomes d'oxygène formant une pyramide à base carrée légèrement déformée. Deux pyramides  $VO_5$  sont reliées par une arête  $O(6)-O(6)$  pour constituer un dimère  $V_2O_8$  dont les deux sommets pointent en sens inverse. Le milieu de l'arête  $O(6)-O(6)$  est un centre de symétrie. La figure I.4 rend compte de ce polyèdre de coordination du vanadium. Celui-ci est assez particulier de ce type de structure où le vanadium est en coordination 5 strictement ; il n'y a pas d'atome proche du vanadium du côté opposé au sommet de la pyramide. Dans d'autres structures comportant une pyramide à base carrée, un sixième oxygène se trouve assez proche du vanadium du côté opposé à l'oxygène apical ce qui conduit à un octaèdre très déformé avec une distance V-O plus grande que les cinq autres comme le montre la figure I.5. Ce type d'arrangement du vanadium existe, par exemple, dans  $Li_{1+x}V_3O_8$  [64],  $V_2O_5$  [65] et  $Ca(VO_3)_2 \cdot 4H_2O$  [66].

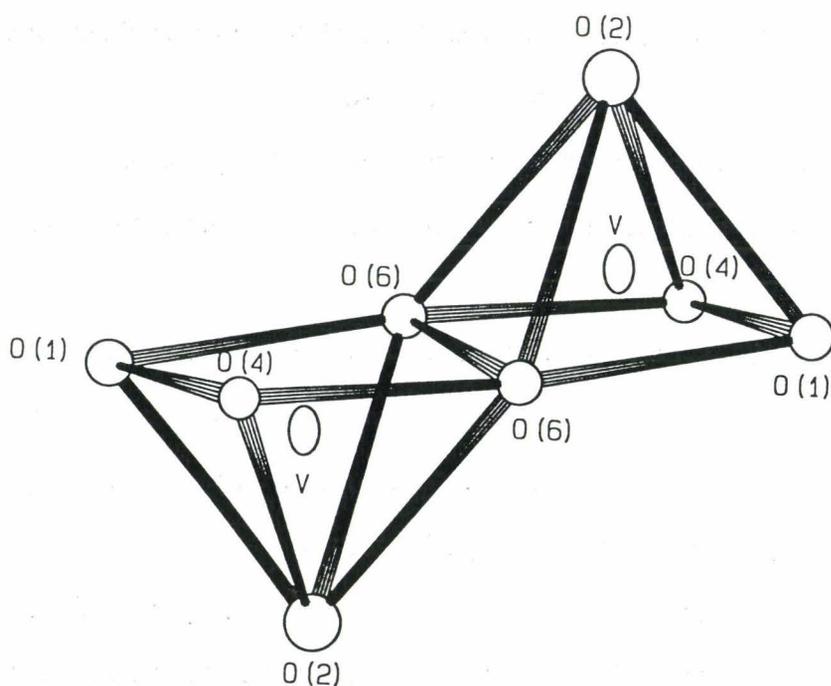


Figure I.4 : environnement du vanadium ; ion  $V_2O_8^{6-}$

D'autre part, l'originalité de cet arrangement réside dans la façon dont sont réunies les deux pyramides  $VO_5$  pour former l'unité  $V_2O_8$  : elles ne sont reliées que par une arête alors que dans les matériaux précédemment cités et dans  $Na_{2-x}V_6O_{15}$  [67], chaque pyramide est reliée à deux pyramides adjacentes pour former des chaînes infinies (figure I.6).

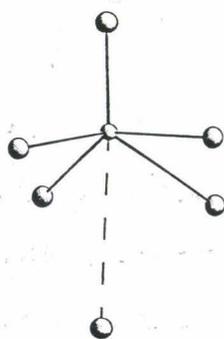


Figure I.5 : octaèdre déformé du vanadium dans  $Li_{1+x}V_3O_8$  [64].

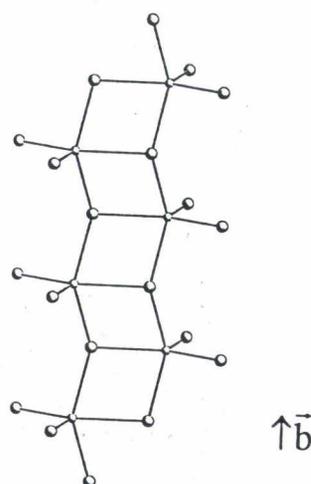


Figure I.6 : double chaîne des pyramides  $VO_5$  le long de l'axe  $\vec{b}$  dans  $Na_{2-x}V_6O_{15}$  [67].

Dans les carnotites, et plus particulièrement dans  $AgUV$ , les groupements divanadates  $V_2O_8$  sont caractérisés par trois catégories de distances V-O :

- la distance avec l'atome d'oxygène au sommet de la pyramide est courte (V-O(2)=1,62(4)Å). O(2) ne participe qu'à la coordination du vanadium et de l'ion  $Ag^+$  (Ag-O(2)=2,42(4)Å)
- les distances V-O(1) et V-O(4) sont du même ordre de grandeur, respectivement 1,76(14)Å et 1,78(4)Å. Les atomes O(1) et O(4) sont inclus chacun dans les polyèdres de coordination de deux atomes d'uranium et d'un atome de vanadium. De plus, O(4) participe à la coordination de l'ion  $Ag^+$  : Ag-O(4)=2,54(4)Å.
- des distances plus longues avec les atomes d'oxygène O(6) qui relient les deux pyramides  $VO_5$ . Ces atomes O(6) participent donc à la coordination de deux atomes de vanadium d'une unité  $V_2O_8$ , d'un atome d'uranium et d'un ion  $Ag^+$ .

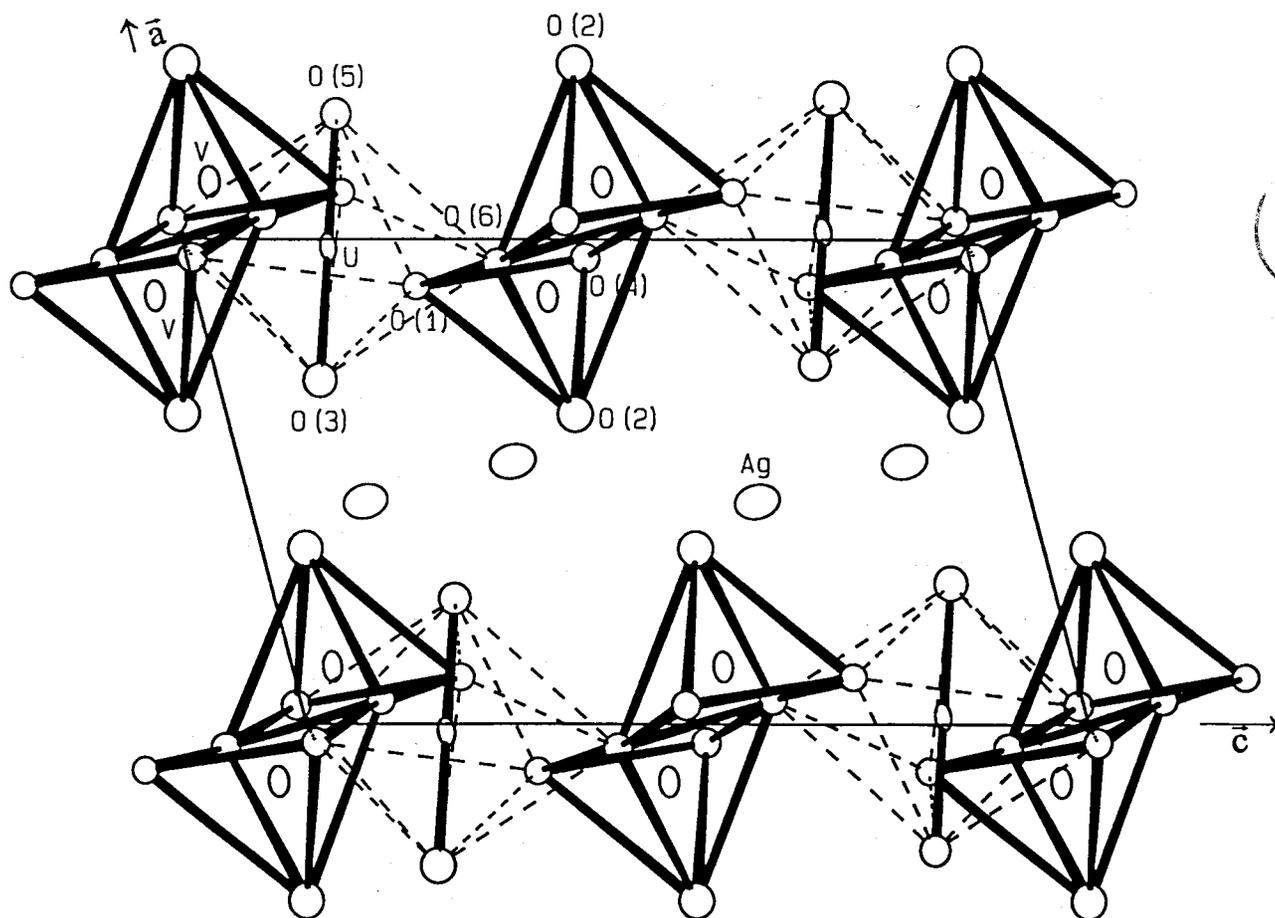


Figure I.7 : projection de la structure de  $AgUV$  suivant la direction [010].

Ainsi, un ion uranyle relie trois entités  $V_2O_8$  pour former les feuillets parallèles au plan (100) (figure I.7). Les ions  $Ag^+$  occupent l'espace inter feuillet et sont entourés de 6 atomes d'oxygène situés à des distances comprises entre 2,39(4)Å et 2,82(4)Å formant un octaèdre déformé. La sphère de coordination est complétée par 5 atomes d'oxygène à des distances plus longues (comprises entre 3,24(4) et 3,54(4) Å) (voir tableau I.4).

## I.2 - L'oxyphosphate de bismuth et de cadmium : $BiCd_2PO_6$

### I.2.1 - Introduction

Récemment, un certain nombre de composés de formule  $BiM_2XO_6$  ( $M=Mg, Cu, Zn$  ;  $X=P, V, As$ ) ont été préparés et caractérisés d'un point de vue structural :

- Dans le cas où  $M=Mg$ , la structure a été déterminée par diffraction X sur monocristal pour  $X=V$  [5] et sur poudre pour  $X=P, As$  [6] ; ces trois composés  $BiMg_2XO_6$  cristallisent dans une maille monoclinique, groupe spatial  $Cmcm$  avec des paramètres de maille voisins (tableau I.5).

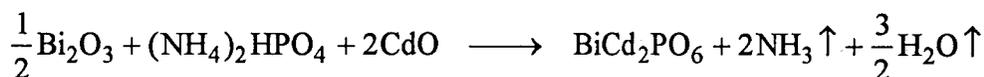
- Dans le cas où  $M=Cu$ , l'oxyvanadate adopte une maille voisine mais le groupe spatial est  $C222_1$  [6] ; la structure n'a pas été déterminée ; l'oxyphosphate est orthorhombique mais, cette fois, le réseau est primitif ; la structure de l'oxyphosphate a été déterminée sur monocristal [7] dans le groupe  $Pnma$ .

- Avec  $M=Zn$ , seul  $BiZn_2PO_6$  est signalé, la maille est monoclinique [6].

- Lors de l'étude des diagrammes ternaires  $Bi_2O_3-MO-P_2O_5$  ( $M=Cu, Ni, Cd, \dots$ ) réalisés au laboratoire, une phase  $BiCd_2PO_6$  a été isolée. Au vu des résultats rappelés ci-dessus, il semble que la structure des phases  $BiM_2XO_6$  évolue en fonction du cation  $M$  ; en l'absence de monocristaux, nous avons entrepris l'étude structurale par diffraction X sur poudre de  $BiCd_2PO_6$ .

### I.2.2 - Synthèse

La poudre de  $BiCd_2PO_6$  est préparée par réaction à l'état solide de  $Bi_2O_3$  (Aldrich),  $CdO$  (Merck) et  $(NH_4)_2HPO_4$  (Fluka) en proportions stœchiométriques selon la réaction :



Le mélange est intimement broyé au mortier d'agate puis porté au four, en creuset d'alumine, à 300°C pendant 24 heures, puis, après un broyage intermédiaire, à 500°C pendant 24 heures afin de décomposer  $(NH_4)_2HPO_4$ . Après broyage, la poudre est remise au four et la température est augmentée jusqu'à 800°C, température à laquelle le produit est maintenu 24 heures. Un broyage intermédiaire à l'obtention d'une phase pure. Le composé ainsi préparé est une poudre de couleur blanche.

### I.2.3 - Enregistrement des données et détermination des paramètres de maille

Un diagramme de diffraction X a été collecté à l'aide du diffractomètre automatique Siemens D5000 en respectant les conditions énoncées dans la première partie. L'enregistrement du diagramme a été réalisé dans le domaine angulaire 10-120° en  $2\theta$ , avec un pas de mesure de 0,02°( $2\theta$ ) et un temps de comptage à chaque pas de 40s.

L'extraction des composantes de Bragg est effectuée au moyen du logiciel FIT, par déconvolution du diagramme de diffraction. Les 27 premières raies relevées sans ambiguïté sont utilisées comme données pour le programme d'indexation automatique TREOR [49, 50].

Après une recherche dans les symétries les plus élevées (cubique, quadratique, hexagonale, orthorhombique) qui n'a pas donné de résultat satisfaisant, une solution

monoclinique est proposée :  $a \approx 7,32 \text{ \AA}$ ,  $b \approx 5,37 \text{ \AA}$ ,  $c \approx 7,32 \text{ \AA}$  et  $\beta \approx 109,11^\circ$  avec les figures de mérite  $M_{20} = 39$  et  $F_{20} = 37(0,0084, 64)$ .

Nous avons remarqué que la maille suggérée par TREOR présente la particularité suivante :  $a=c=7,32 \text{ \AA}$ . Le réseau peut donc être décrit dans un système orthorhombique à base C centrée. La matrice de passage de la maille monoclinique à la maille orthorhombique est :

$$\begin{pmatrix} \vec{a}_o \\ \vec{b}_o \\ \vec{c}_o \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 1 \\ \bar{1} & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \vec{a}_m \\ \vec{b}_m \\ \vec{c}_m \end{pmatrix}$$

La transformation de la maille conduit aux valeurs des paramètres suivantes :  $a_o \approx 8,495 \text{ \AA}$ ,  $b_o \approx 11,93 \text{ \AA}$ ,  $c_o \approx 5,37 \text{ \AA}$  très proches de ceux de  $BiMg_2XO_6$  ( $X=V, P, As$ ), de  $BiCu_2PO_6$  ou encore de  $BiCu_2VO_6$ .

Les paramètres de maille ainsi déterminés sont ensuite affinés par une méthode des moindres carrés :

$$a = 8,5050(8) \text{ \AA} ; b = 11,944(2) \text{ \AA} ; c = 5,3740(5) \text{ \AA}$$

Les figures de mérite sont alors :  $M(20) = 44$ ,  $F_{20} = 44(0,0062 ; 73)$ .

Le tableau I.5 rassemble les paramètres de maille de  $BiMg_2XO_6$  ( $X=V, P, As$ ),  $BiCu_2PO_6$  et  $BiCu_2VO_6$  comparés aux valeurs obtenues pour  $BiCd_2PO_6$ .

**Tableau I.5** : comparaison des paramètres de maille des phases  $BiM_2XO_6$  orthorhombiques.

	a(Å)	b(Å)	c(Å)	G. S.
$BiMg_2VO_6$	7,9136(6)	12,246(2)	5,444(2)	Cmcm
$BiMg_2PO_6$	7,801(2)	11,888(3)	5,273(2)	Cmcm
$BiMg_2AsO_6$	7,9142(5)	12,1637(8)	5,3898(4)	Cmcm
$BiCu_2VO_6$	7,821(5)	12,407(8)	5,269(4)	C222 <sub>1</sub>
$BiCu_2PO_6$	7,7903(6)	11,776(1)	5,1730(6)	Pbnm
$BiCd_2PO_6$	8,5050(8)	11,944(2)	5,3740(5)	

Nous avons poursuivi notre étude par un affinement de profil total avec contrainte de maille car, bien que nous ayons indexé en partie les réflexions individuelles, nous ne possédons pas suffisamment d'informations pour déterminer les conditions d'extinction systématiques qui nous permettraient d'en déduire le groupe spatial ou au moins un nombre restreint de groupes possibles. Cette opération a été réalisée par l'intermédiaire de l'option "*pattern matching*" du programme FULLPROF [16].

Cette exploitation du diagramme de diffraction présente l'autre avantage d'obtenir les valeurs des paramètres instrumentaux de façon précise. Les paramètres que nous avons affinés dans cette analyse sont le décalage d'origine, les coefficients du polynôme de degré 6 définissant le fond continu, le facteur d'asymétrie, les paramètres U, V, W de la fonction de Caglioti et le facteur de forme  $\eta$  de la fonction pseudo-Voigt que nous avons jugée la mieux adaptée pour la modélisation du profil des réflexions. Tous ces facteurs ont été libérés suivant l'ordre exposé au chapitre IV.5 de la première partie et, pris en compte dans la procédure d'affinement en même temps que les paramètres de maille.

La liste des réflexions obtenue en fin d'affinement est beaucoup plus complète que celle issue de la déconvolution par le programme FIT et permet une indexation individuelle des composantes de Bragg. Le diagramme de poudre indexé est donné au tableau I.6.

Les conditions d'existence des réflexions indiquent un réseau de Bravais C ( $hkl$ ,  $h+k=2n$ ). De plus, les réflexions  $hk0$  existent pour  $h=2n$  et pour  $h=2n+1$ . Ceci nous permet de conclure qu'il n'y a pas de miroir à perpendiculaire à  $\vec{c}$  et d'éliminer les groupes spatiaux  $Cmca$ ,  $Cmma$  et  $Ccca$ . Ces conditions sont les seules que nous puissions affirmer, les autres restent simplement des possibilités car nous ne possédons pas suffisamment de données pour les considérer comme certaines. Les conditions d'extinction suivantes, observées pour seulement quelques réflexions, doivent donc être considérées avec précaution :

$$h0l, l=2n (h=2n) \rightarrow \text{possibilité d'avoir un miroir } c \text{ perpendiculaire à } \vec{b}$$

$00l, l=2n \rightarrow$  axe  $2_1$  possible selon  $\bar{c}$

$0kl, l=2n (k=2n) \rightarrow$  possibilité d'existence d'un miroir  $c$  perpendiculaire à  $\bar{a}$ .

Ces dernières observations ne nous ont donc pas permis d'écarter avec certitude l'un ou l'autre des groupes d'espace restants. Nous avons donc le choix entre huit groupes spatiaux : Cccm, Ccc2, Cmcm, Cmc $_2$  $_1$ , C222 $_1$ , Cmmm, C222 et Cmm2.

A ce stade de notre étude, nous devons considérer ces huit solutions comme possibles même si, par analogie avec les phases  $BiMg_2XO_6$  ( $X=P, V, As$ ), le groupe Cmc $_2$  $_1$  semble plus probable. Face à une structure totalement inconnue, notre choix se serait certainement orienté vers les groupes spatiaux sélectionnés à partir des extinctions systématiques. Par ailleurs, le diagramme de  $BiCd_2PO_6$  présente des différences avec les diagrammes des composés  $BiMg_2XO_6$  ( $X=P, V, As$ ) : certaines réflexions observées pour ces composés ne le sont pas dans le diagramme de  $BiCd_2PO_6$  et vice-versa. Rappelons aussi que  $BiCu_2PO_6$  et  $BiCu_2VO_6$  n'adoptent pas le même groupe spatial que  $BiMg_2XO_6$  : Pbnm et C222 $_1$ , respectivement. C'est pourquoi la résolution de la structure a été entreprise en considérant les huit groupes comme possibles.

#### I.2.4 - Détermination de la structure

la masse volumique mesurée de  $BiCd_2PO_6$  ( $6,86(1)g/cm^3$ ) est en bon accord avec la masse volumique calculée pour  $Z=4$  ( $6,82g/cm^3$ ).

La position des atomes de bismuth, cadmium et phosphore a été déterminée, dans chacun des huit groupes spatiaux, au moyen des méthodes directes par l'intermédiaire du programme SHELXS [18]. Les solutions proposées pour les groupes Cccm, Cmmm, C222, Cmm2 et Ccc2 ne conviennent pas ; en effet, la multiplicité n'est pas conforme à la formule du composé.

L'affinement du modèle structural partiel a été réalisé dans les trois groupes d'espace

Tableau I.6 : diagramme de poudre de  $BiCd_2PO_6$ 

h	k	l	2 $\theta$ corr.	2 $\theta$ calc.	I / I <sub>0</sub>	h	k	l	2 $\theta$ corr.	2 $\theta$ calc.	I / I <sub>0</sub>
1	1	0	12,790	12,776	13	1	7	1	57,695	57,681	10
0	2	0	14,841	14,824	12	2	2	3	57,943	57,977	17
1	1	1	20,925	20,924	22	3	5	2	61,330	61,361	15
1	3	0	24,694	24,667	2	5	3	1	61,735	61,769	16
1	3	1	29,839	29,833	64	3	7	0	63,624	63,619	1
0	4	0	29,927	29,904	18	4	4	2	63,926	63,952	3
2	2	1	30,706	30,708	100	4	6	0	64,061	64,058	1
3	1	0	32,458	32,461	21	2	4	3	64,474	64,507	3
0	0	2	33,345	33,359	23	6	0	0	65,867	65,900	4
1	1	2	35,843	35,857	4	2	8	1	68,877	68,869	7
0	2	2	36,669	36,683	1	0	0	4	70,000	70,065	4
3	3	0	38,991	38,996	2	6	2	1	70,499	70,497	1
1	5	0	39,164	39,147	3	4	2	3	71,515	70,547	2
2	4	1	40,541	40,542	15	6	4	0	73,987	74,027	1
4	0	0	42,509	42,521	6	3	5	3	74,070	74,137	<1
0	4	2	45,391	45,405	15	4	6	2	74,158	74,175	2
0	6	0	45,553	45,538	5	1	9	1	74,455	74,434	2
3	1	2	47,210	47,235	28	2	6	3	74,667	74,694	2
4	2	1	48,488	48,505	5	6	0	2	75,865	75,903	2
3	5	0	49,901	49,906	17	5	1	3	77,811	77,873	3
3	3	2	52,194	52,235	1	0	4	4	77,955	78,006	3
1	5	2	52,348	52,355	5	1	7	3	78,144	78,164	4
1	1	3	52,759	52,805	4	3	1	4	79,289	79,356	5
4	4	0	52,839	52,851	5	3	9	0	79,761	79,744	2
3	5	1	52,904	52,925	2	0	10	0	80,367	80,336	2
2	6	1	53,604	53,594	6	4	8	1	80,598	80,603	1
4	0	2	55,054	55,091	5	5	3	3	81,696	81,749	8
4	4	1	55,735	55,757	2	5	7	1	81,924	81,942	7
5	1	1	57,324	57,343	7	1	5	4	83,264	83,311	1
1	3	3	57,419	57,455	12	6	4	2	83,616	83,660	3
0	6	2	57,608	57,611	9						

gardés, au moyen du programme FULLPROF. Les paramètres structuraux (coordonnées atomiques et facteurs d'agitation thermique) ont été ajoutés aux paramètres instrumentaux déjà affinés dans la première partie de l'étude. Une synthèse de Fourier-différence consécutive à cet affinement permet de localiser la totalité des atomes d'oxygène dans trois sites de multiplicité 8.

Nous avons ajouté les atomes d'oxygène au modèle structural et avons poursuivi l'affinement de l'ensemble de la structure dans les trois groupes spatiaux.

C'est à ce niveau de notre étude que nous avons opté pour le groupe d'espace Cmc<sub>m</sub> pour lequel nous avons pu mener l'affinement structural jusqu'à son terme avec convergence des facteurs de reliabilité :  $R_{wp}=21,4\%$ ,  $\chi^2=2,29$ ,  $R_{Bragg}=8,19\%$  et  $R_F=7,00\%$ .

Le choix s'est fait également sur des critères ayant un sens plus physique tels que les facteurs d'agitation thermique isotrope ou les distances interatomiques. Dans les groupes C222<sub>1</sub> et Cmc<sub>2</sub><sub>1</sub>, le facteur thermique de l'atome de bismuth est négatif, ce qui n'a pas de signification physique. Enfin, un examen du diagramme calculé par rapport au diagramme mesuré permet de constater que l'accord obtenu est moins satisfaisant dans ces deux derniers groupes.

L'introduction de facteurs d'agitation thermique anisotrope pour les atomes lourds s'est avérée infructueuse puisque certains paramètres  $\beta_{ii}$  sont devenus négatifs. Nous avons alors préféré garder les résultats de l'affinement précédent, avec des facteurs d'agitation thermique isotrope corrects, plutôt que de conserver des résultats physiquement faux même si les facteurs de reliabilité étaient plus faibles.

Dans cette étude, nous avons dû contraindre les paramètres thermiques des atomes d'oxygène à varier de la même façon, c'est-à-dire que nous avons attribué un facteur B commun à ces trois atomes. Les détails de l'affinement de Rietveld sont regroupés dans le tableau I.7, les coordonnées atomiques et les facteurs d'agitation thermique isotrope de  $BiCd_2PO_6$  sont rassemblés dans le tableau I.8. L'accord obtenu entre le diagramme observé et le diagramme calculé ainsi que la différence entre les deux apparaissent sur la figure I.8.

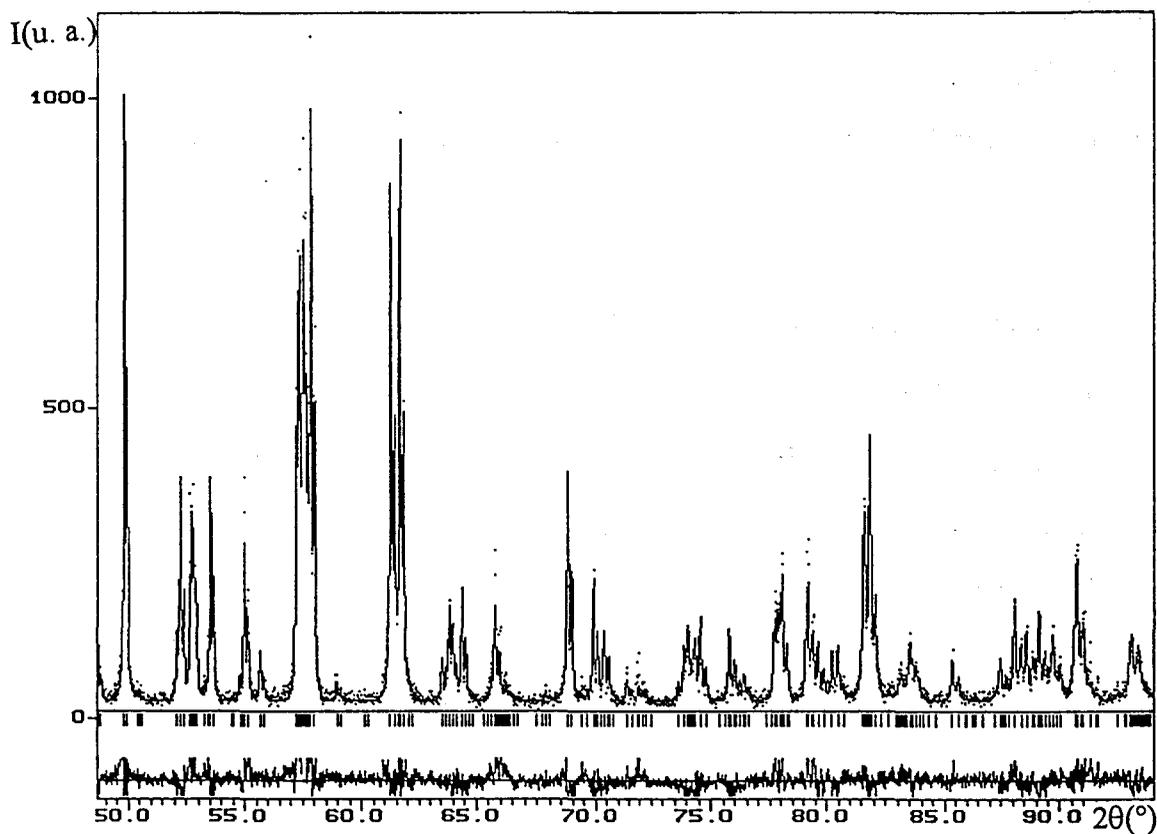
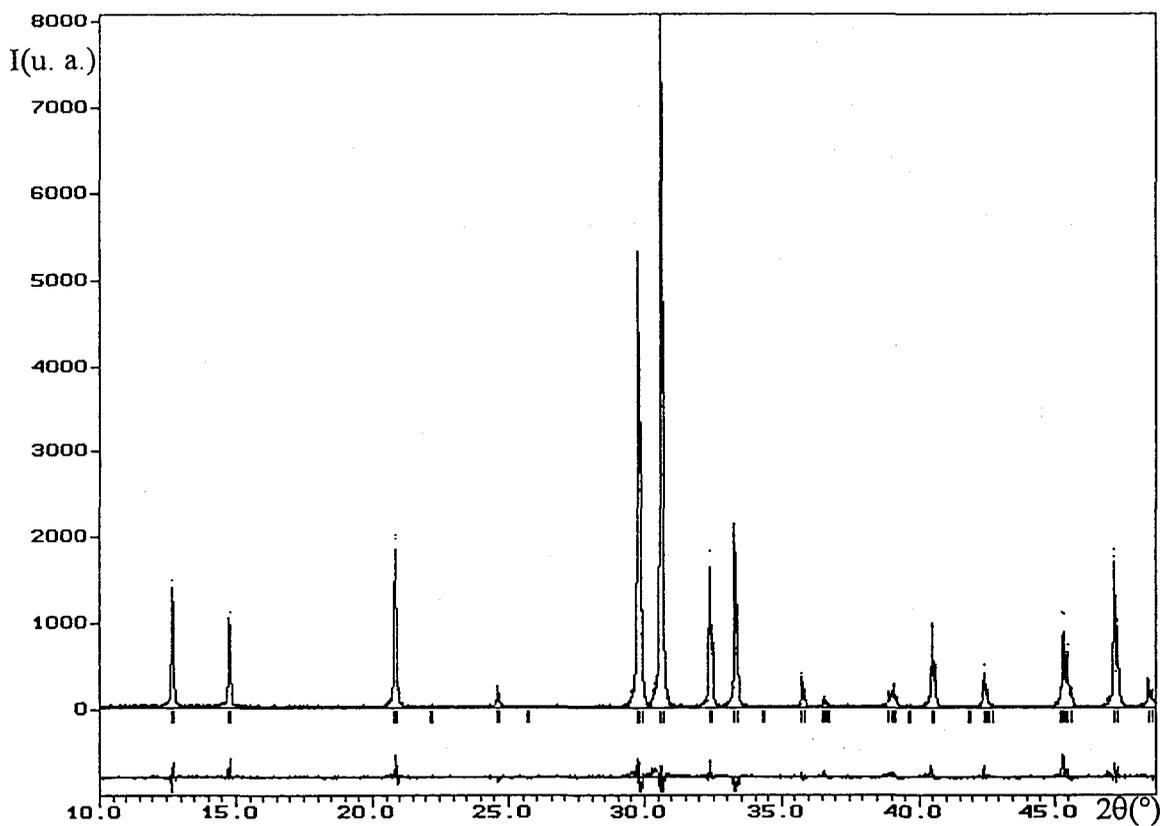


Figure I.8 : diagrammes observé (···) et calculé (—) de  $\text{BiCd}_2\text{PO}_6$ . La courbe de la partie inférieure représente la différence entre les deux.

**Tableau I.7 :** détails de l'affinement du modèle structural de  $BiCd_2PO_6$  par la méthode de Rietveld

Groupe spatial	Cmcm
Paramètres de maille	a = 8,5026(1)Å
	b = 11,9421(2)Å
	c = 5,37278(6)Å
Volume	V = 545,55Å <sup>3</sup>
Z	4
Masse volumique mesurée (g/cm <sup>3</sup> )	6,86(1)
Masse volumique calculée (g/cm <sup>3</sup> )	6,82
Domaine angulaire en (2θ°)	10 - 120
Pas de mesure (2θ°)	0,02
Temps de comptage (s)	40
Nombre de réflexions	490
Nombre de paramètres affinés	31
Décalage d'origine (2θ°)	-0,0627(2)
Paramètres de profil	U = 0,018(2)
	V = - 0,006(1)
	W = 0,0032(3)
R <sub>wp</sub>	16,1%
R <sub>wpc</sub>	21,4%
R <sub>p</sub>	11,9%
R <sub>pc</sub>	18,0%
R <sub>F</sub>	7,0%
R <sub>Bragg</sub>	8,2%
χ <sup>2</sup>	2,3

**Tableau I.8 :** coordonnées atomiques et facteurs d'agitation thermique isotrope de  $BiCd_2PO_6$

Atome	Site	x	y	z	B(Å <sup>2</sup> )
Bi	4c	1/2	0,0947(2)	1/4	0,14(5)
Cd	8g	0,3045(2)	0,3951(2)	1/4	0,65(6)
P	4c	0	0,185(1)	1/4	2,0(3)
O(1)	8e	0,325(3)	0	1/2	3,6(4)
O(2)	8f	0	-0,132(2)	0,513(4)	3,6(4)
O(3)	8g	0,660(3)	-0,269(2)	1/4	3,6(4)

I.2.5 - Description de la structure et comparaison avec  $BiMg_2XO_6$  ( $X=P, V, As$ ) et  $BiCu_2PO_6$ 

Les principales distances interatomiques ainsi que les angles de liaison de  $BiCd_2PO_6$  sont reportés dans le tableau I.9.

Tableau I.9 : Distances interatomiques (Å) et angles de liaison (°) dans  $BiCd_2PO_6$ 

Environnement du bismuth			
Bi - O(1)	2,30(2)	2x O(1) - Bi - O(1)	80(1)
Bi - O(1) <sub>100</sub> <sup>iii</sup>	2,30(2)	2x O(1) - Bi - O(1)	71,5(4)
Bi - O(1) <sub>001</sub> <sup>v</sup>	2,30(2)	2x O(1) - Bi - O(1)	121(1)
Bi - O(1) <sub>101</sub> <sup>vii</sup>	2,30(2)		
Environnement du cadmium			
Cd - O(1) <sup>iv</sup>	2,14(1)	O(1) - Cd - O(1)	77,6(4)
Cd - O(1) <sub>001</sub> <sup>viii</sup>	2,14(1)	2x O(1) - Cd - O(2)	94(1)
Cd - O(2) <sup>ii</sup>	2,20(2)	2x O(1) - Cd - O(2)	151(3)
Cd - O(2) <sup>x</sup>	2,20(2)	2x O(1) - Cd - O(3)	103(1)
Cd - O(3) <sub>100</sub> <sup>ii</sup>	2,31(3)	O(2) - Cd - O(2)	80(1)
		2x O(2) - Cd - O(3)	106(2)
Environnement du phosphore			
P - O(2) <sub>001</sub> <sup>v</sup>	1,42(2)	O(2) - P - O(2)	127(4)
P - O(2) <sub>001</sub> <sup>xiii</sup>	1,42(2)	4x O(2) - P - O(3)	100(2)
P - O(3) <sub>100</sub> <sup>ii</sup>	1,47(3)	O(3) - P - O(3)	136(5)
P - O(3) <sup>iv</sup>	1,47(3)		

Cartes de symétrie : ii:  $\frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} + y, z$ ; iii:  $\bar{x}, y, z$ ; iv:  $\frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} + y, z$ ; v:  $x, \bar{y}, \frac{1}{2} + z$ ;

vi:  $\frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} - y, \frac{1}{2} + z$ ; vii:  $\bar{x}, \bar{y}, \frac{1}{2} + z$ ; viii:  $\frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} - y, \frac{1}{2} + z$ ; ix:  $x, y, \frac{1}{2} - z$ ; x:  $\frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} + y, \frac{1}{2} - z$ ;

xi:  $\bar{x}, y, \frac{1}{2} - z$ ; xii:  $\frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} + y, \frac{1}{2} - z$ ; xiii:  $x, \bar{y}, \bar{z}$ ; xiv:  $\frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} - y, \bar{z}$ ; xv:  $\bar{x}, \bar{y}, \bar{z}$ ; xvi:  $\frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} - y, \bar{z}$

La structure de  $BiCd_2PO_6$  peut être décrite à partir d'enchaînements  $(BiO_2)_\infty$  et de chaînes  $(Cd_2O_6)_\infty$  se développant parallèlement à l'axe  $\bar{c}$  de la maille et reliés entre eux

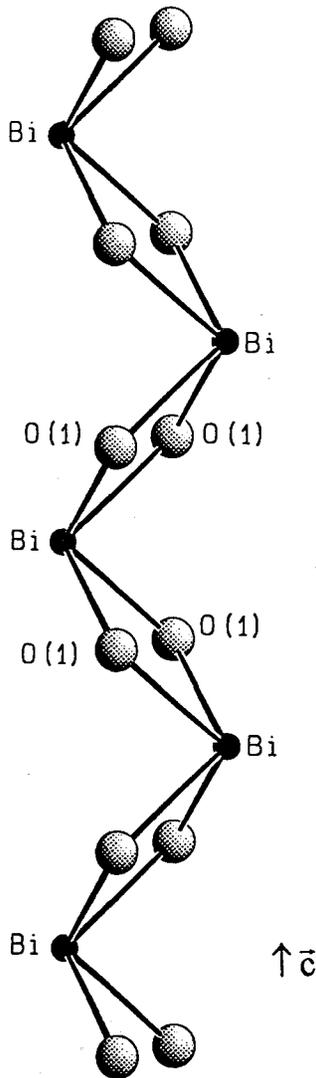


Figure I.9 : enchaînement des pyramides à base carrée  $BiO_4$  le long de l'axe  $\bar{c}$

directement (par mise en commun d'atomes d'oxygène) et par l'intermédiaire de tétraèdres  $PO_4$ .

Les chaînes  $(BiO_2)_\infty$  sont constituées de pyramides à base rectangulaire  $BiO(1)_4$  ; les quatre distances  $Bi-O(1)$  sont égales. Ces pyramides sont associées par des arêtes  $O(1)-O(1)$  pour former les chaînes, les atomes de bismuth occupant le sommet des pyramides sont alternativement au dessus et au dessous du plan formé par les atomes d'oxygène  $O(1)$  (plan 100) (figure I.9). Cet arrangement est à rapprocher de celui observé dans les phases d'Aurivillius où les atomes d'oxygène sont au sommet de carrés reliés par des arêtes, les atomes de bismuth sont à l'aplomb du centre des carrés  $O_4$  alternativement au dessus et en dessous du plan des atomes d'oxygène pour former des couches  $Bi_2O_2$  [68]. Cependant, dans ce cas, la coordination de l'atome de bismuth est complétée par un cinquième atome d'oxygène à une distance plus longue.

L'atome de cadmium est au centre d'une pyramide déformée à base carrée. Les atomes  $O(1)$  et  $O(2)$  formant la base de la pyramide  $CdO_5$  sont situés à 2,14 et 2,20Å respectivement du cadmium ; par contre, l'atome d'oxygène du sommet de la pyramide,  $O(3)$ , est plus éloigné, la distance  $Cd-O(3)$  vaut 2,31Å. Les pyramides  $CdO_5$  sont reliées deux à deux par une arête  $O(2)-O(2)$  pour former des dimères  $Cd_2O_8$ . Ces unités dimères sont reliées par les atomes d'oxygène  $O(1)$  pour former les chaînes parallèles à l'axe  $\bar{c}$  de formule  $(Cd_2O_6)_\infty$  (Figure I.10).

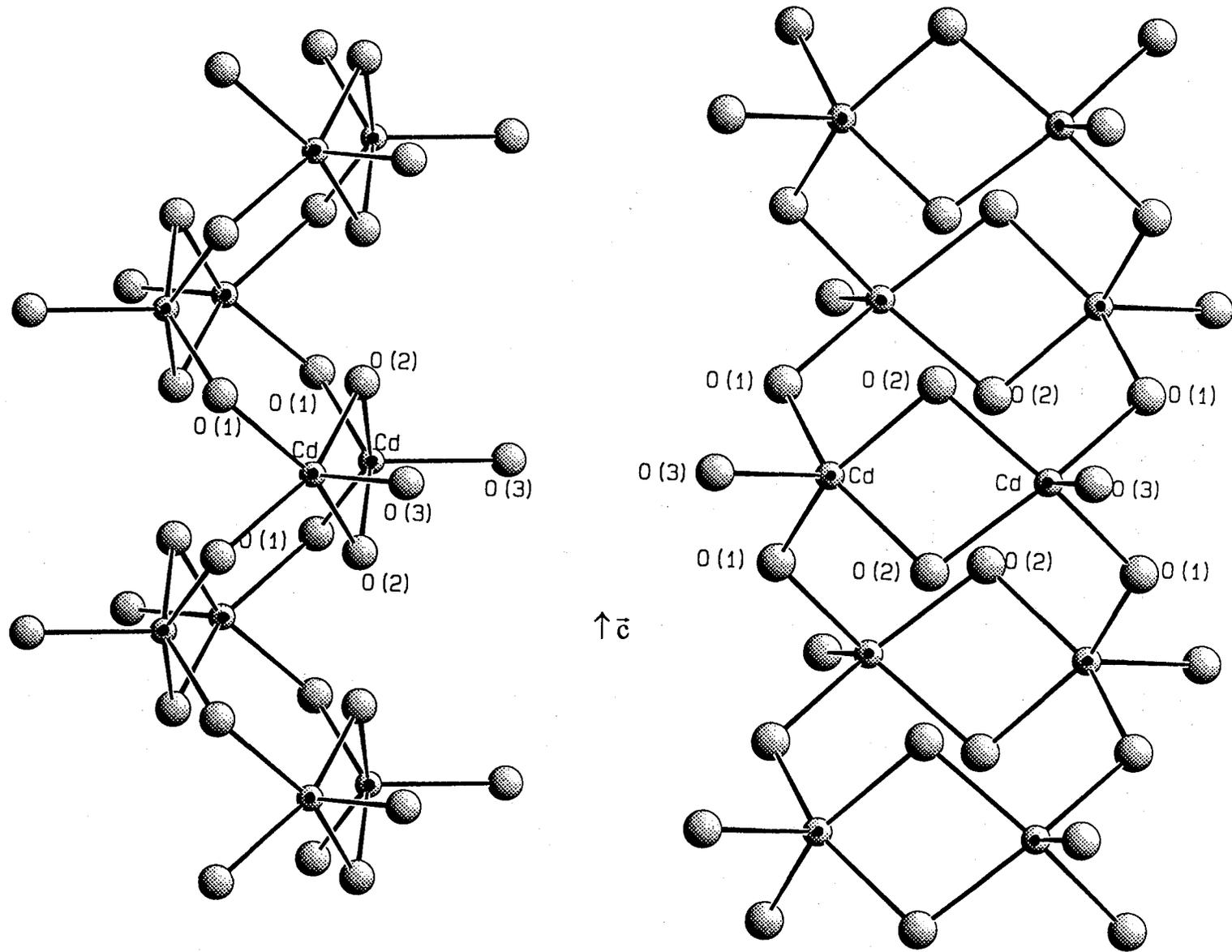


Figure I.10 : enchaînement des pyramides CdO<sub>5</sub> dans BiCd<sub>2</sub>PO<sub>6</sub>.

Les deux types de chaînes sont reliées entre elles par les atomes d'oxygène O(1) pour former des feuillets  $(BiCd_2O_6)_\infty$ . Les tétraèdres  $PO_4$  assurent la cohésion entre ces feuillets. Un tétraèdre  $PO_4$  échange deux sommets O(3) avec les sommets de deux pyramides  $CdO_5$  de deux chaînes  $(Cd_2O_6)_\infty$  différentes d'un même feuillet et ses sommets O(2) avec deux pyramides  $CdO_5$  reliées par une translation  $\bar{c}$  d'un feuillet voisin (Figures I.11 et I.12).

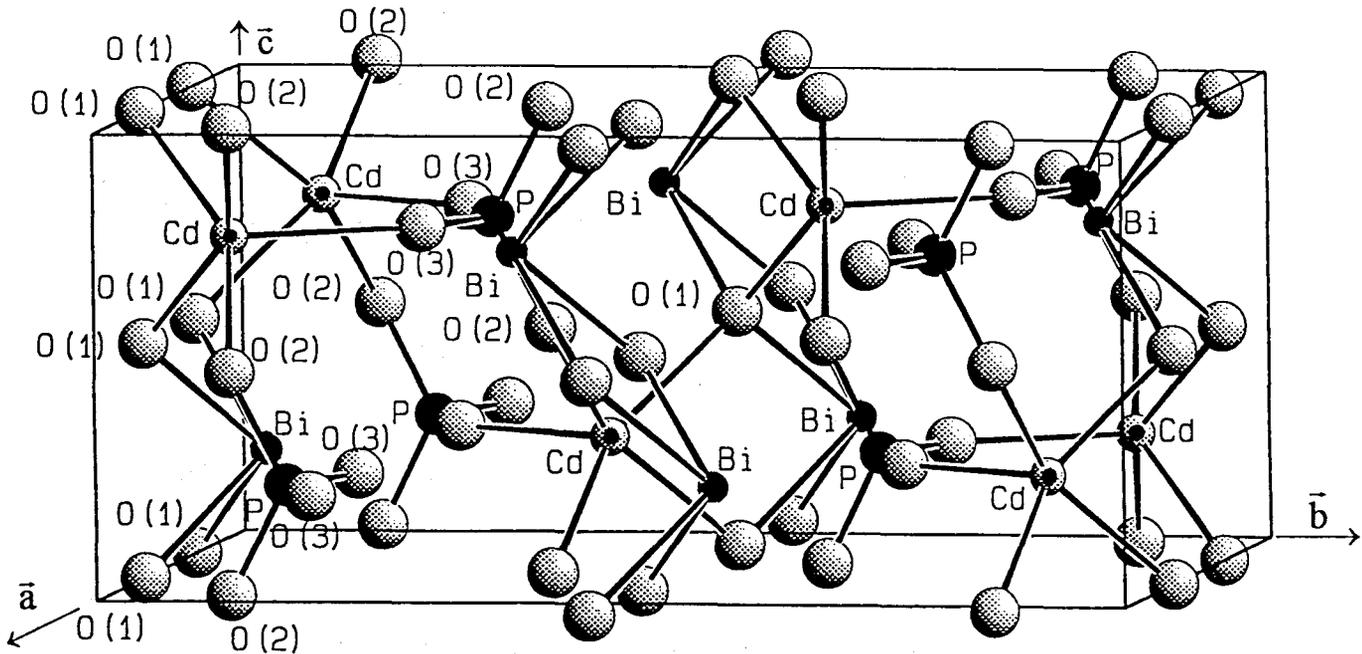


Figure I.11 : structure de  $BiCd_2PO_6$

Dans un tétraèdre  $PO_4$ , les liaisons P-O sont relativement proches, par contre les angles O-P-O sont dispersés dans un large domaine (100 à 136°).

Le rôle de l'atome d'oxygène O(1) est particulier ; il n'appartient pas à une entité phosphate et est au centre d'un tétraèdre constitué de deux atomes de bismuth et de deux atomes de cadmium ; ces tétraèdres  $OBi_2Cd_2$  sont reliés entre eux par des arêtes BiCd pour former des colonnes parallèles à la direction  $[001]$  (figure I.13). Il s'agit donc bien d'un oxyphosphate.

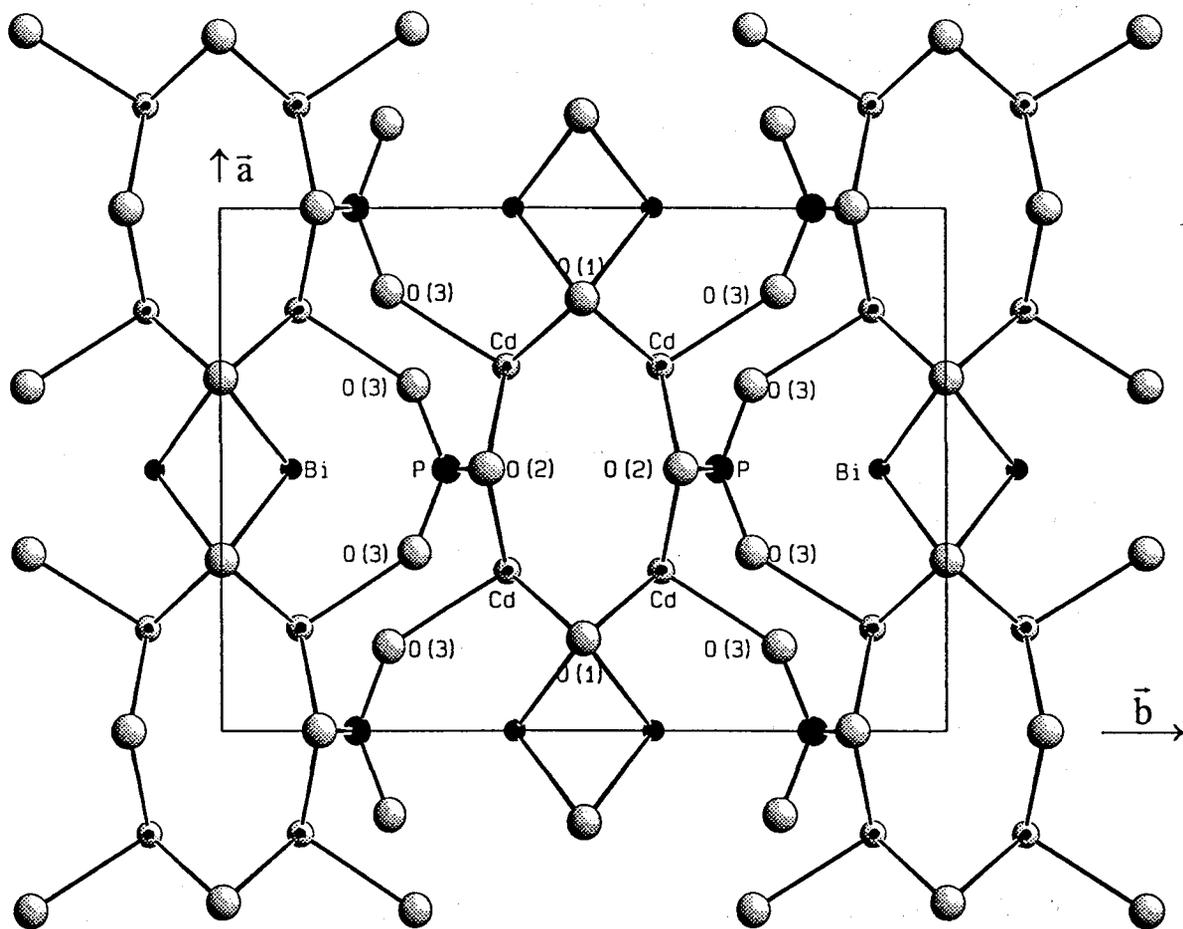


Figure I.12 : projection de la structure de  $BiCd_2PO_6$  selon la direction  $[001]$ .

La base de la structure de  $BiCd_2PO_6$  est la même que celle des phases  $BiMg_2XO_6$  ( $X=P, V, As$ ) et de  $BiCu_2PO_6$ . La différence essentielle réside dans l'environnement du métal ( $Cd, Mg$  et  $Cu$ ) : dans la pyramide  $MgO_5$ , la distance  $Mg-O(3)$  ( $1,973\text{\AA}$ ) entre l'atome de magnésium et l'atome d'oxygène du sommet est plus courte que les distances  $Mg-O(1)$  et  $Mg-O(2)$  avec les atomes de la base ( $2,66$  et  $2,036\text{\AA}$ ) alors que dans la pyramide  $CdO_5$ , c'est l'effet inverse qui est observé ; cependant, les composés ( $Mg$  ou  $Cd$ ) restent de même symétrie. Dans le cas du cuivre, l'effet est encore accentué et se traduit par une baisse de la symétrie avec disparition du miroir parallèle au plan  $(001)$  (Figure I.14) ; les atomes de cuivre occupent alors des sites cristallographiques différents. Pour chacun d'eux, les distances  $Cu-O$  de la base carrée sont proches (comprises entre  $1,94$  et  $2,02\text{\AA}$ ) ; par contre la distance  $Cu-O$  du sommet est très différente ( $2,19$  et  $2,35\text{\AA}$ ) ; il faut sans doute y voir une conséquence de l'effet Jahn-Teller.

Cette déformation permet un rapprochement entre l'atome de bismuth et un atome d'oxygène du tétraèdre  $PO_4$  pour conduire à une cinquième liaison Bi-O (plus faible) et à un environnement de l'atome de bismuth proche de celui rencontré dans les phases d'Aurivillius.

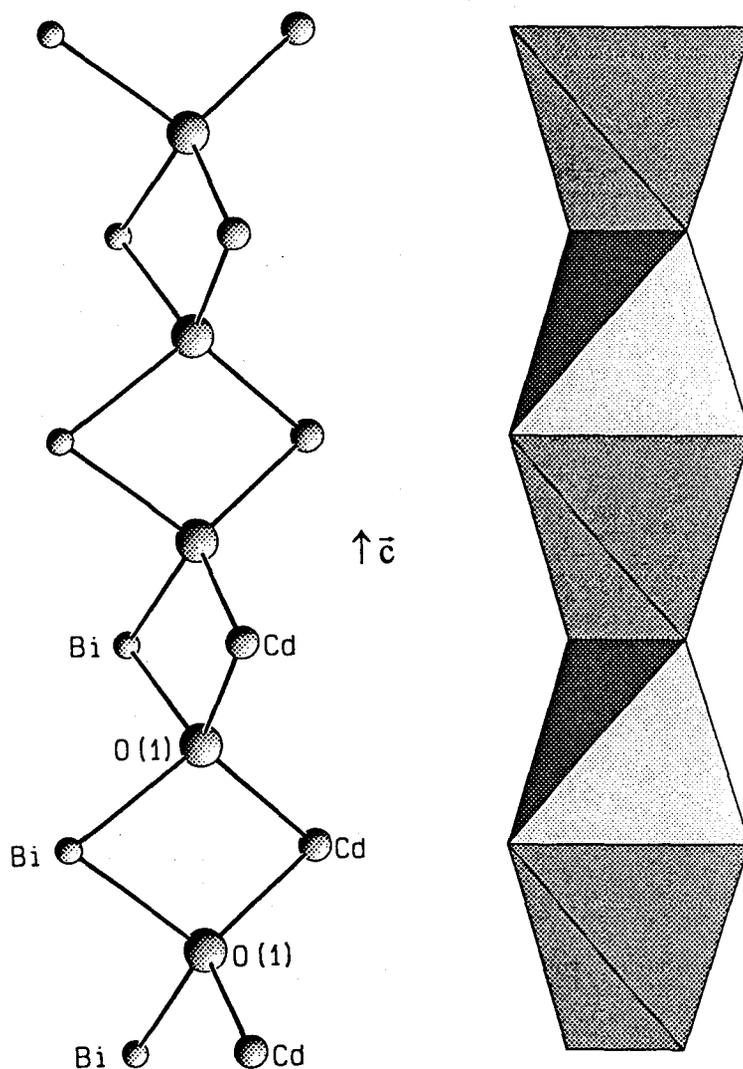


Figure I.13 : les colonnes  $(OBiCd)_\infty$  dans  $BiCd_2PO_6$ .

Il sera évidemment intéressant de poursuivre ce travail par la détermination de la structure de  $BiCu_2VO_6$  pour expliquer le groupe spatial différent adopté par ce composé. Dans le cas du zinc, la symétrie cristalline de  $BiZn_2PO_6$  est différente et la structure vraisemblablement tout autre.

La préparation de différentes solutions solides peut également se révéler intéressante notamment par l'étude de l'influence de la substitution sur la symétrie mais aussi sur les propriétés magnétiques, une étude préliminaire réalisée au laboratoire montre en effet un fort couplage antiferromagnétique dans le cas de  $BiCu_2PO_6$ .

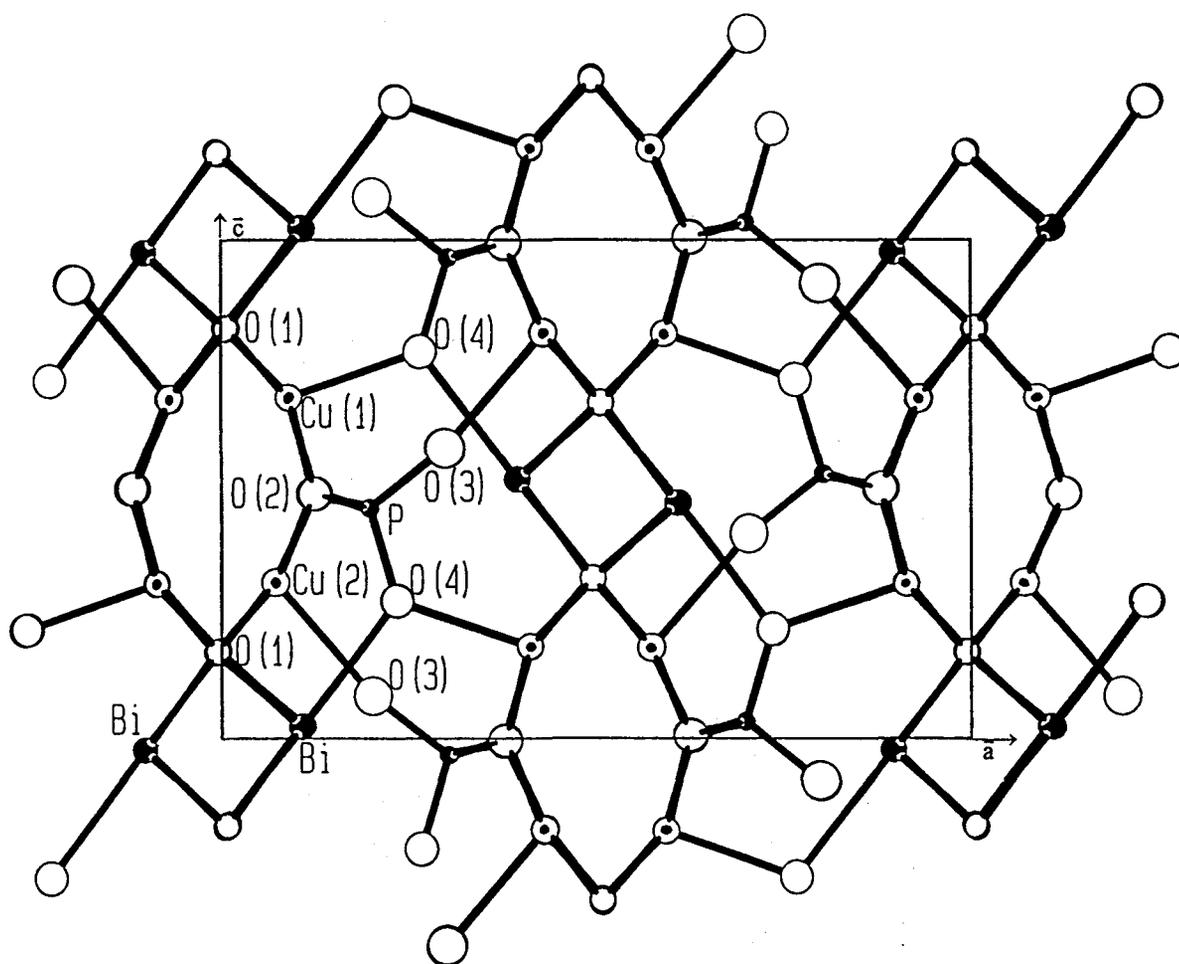


Figure I.14 : projection de la structure de  $BiCu_2PO_6$ .



## Chapitre II

**Comparaison entre une étude sur monocristal et une étude sur  
poudre: le niobiate de zinc  $Zn_3Nb_2O_8$**



## II.1 - Introduction

Les structures cristallines de niobates de différents métaux possédant un rayon ionique inférieur à 1Å ont été déterminées. En général, ils adoptent trois types de structure :  $[\alpha\text{-PbO}_2]$ , rutile ou colombite. Parmi les niobates possédant une structure type  $[\alpha\text{-PbO}_2]$ , on trouve  $\text{FeNbO}_4$ ,  $\text{InTiNbO}_6$  et  $\text{ScTiNbO}_6$ . Comme de nombreux composés de formule  $\text{ABO}_4$ , les niobates  $\text{ANbO}_4$  ( $A=\text{Ti, V, Cr, Fe}$ ), adoptent la structure type rutile  $[\text{TiO}_2]$ . Enfin, la structure colombite, dont le composé type est  $\text{FeNb}_2\text{O}_6$ , se rencontre pour les niobates de formule  $\text{MNb}_2\text{O}_6$  avec  $M=\text{Mg, Ni, Co, Zn, Mn, Cu, Cd}$ .

Rappelons d'abord brièvement l'arrangement de ces trois types de structures :

⇒ Structure type rutile  $[\text{TiO}_2]$  : maille quadratique ( $a=4,594\text{Å}$  ;  $c=2,959\text{Å}$  ;  $Z=2$  ; groupe d'espace  $P4_2/mnm$ ).

La structure est constituée d'un assemblage d'atomes d'oxygène de type hexagonal compact (couches AB), les atomes de titane occupent la moitié des sites octaédriques. Les octaèdres  $\text{TiO}_6$  sont reliés entre eux par des arêtes pour former des chaînes le long de l'axe  $\bar{c}$ . Les chaînes sont reliées entre elles par des sommets d'octaèdres et constituent ainsi un réseau tridimensionnel compact (figure II.1.a).

⇒ Structure type  $[\alpha\text{-PbO}_2]$  : maille orthorhombique ( $a=4,988\text{Å}$  ;  $b=5,962\text{Å}$  ;  $c=5,466\text{Å}$  ;  $Z=4$  ; groupe spatial  $Pbcn$ ).

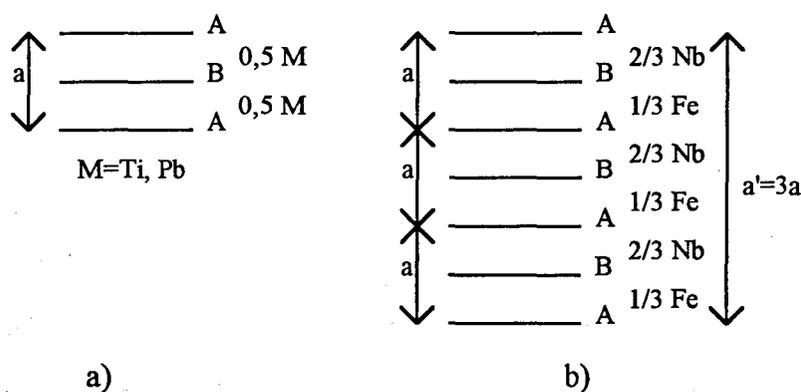
La structure peut aussi être décrite comme un assemblage d'atomes d'oxygène de type hexagonal compact, formant des couches successives (AB) dans la direction (100), la moitié des sites octaédriques est occupée par les atomes de plomb. La structure est constituée de chaînes d'octaèdres liés par une arête se développant le long de l'axe  $\bar{c}$ , ces chaînes sont liées entre elles par des sommets (figure II.1.a).

La différence entre les structures,  $[\alpha\text{-PbO}_2]$  et rutile, réside dans la façon dont sont reliés les octaèdres entre eux : dans  $[\text{TiO}_2]$ , les octaèdres partagent les arêtes opposées de chaque

octaèdre ce qui conduit à des chaînes droites, alors que dans  $[\alpha-PbO_2]$ , les octaèdres sont reliés de telle sorte que les chaînes sont en zigzag (figure II.2).

⇒ Structure type colombite  $[FeNb_2O_6]$  : maille orthorhombique ( $a=13,96\text{Å}$  ;  $b=5,616\text{Å}$  ;  $c=4,992\text{Å}$  ;  $Z=4$  ; groupe d'espace  $Pbcn$ ).

La structure colombite est dérivée de  $[\alpha-PbO_2]$  : les deux types de cations occupent de façon ordonnée les sites octaédriques. Le rapport 2/1 a pour conséquence le triplement du paramètre  $a$  mais la symétrie orthorhombique et le groupe spatial de  $[\alpha-PbO_2]$  sont conservés (figure II.1.b).



**Figure II.1** : empilement des couches AB d'atomes d'oxygène et occupation des sites octaédriques par les cations dans les structures : a) rutile  $[TiO_2]$  et  $[\alpha-PbO_2]$ , b) colombite  $[FeNb_2O_6]$ .

L' étude des niobiates de zinc a été réalisée par Brusset *et al.* [69], ils ont notamment préparé le niobiate  $Zn_3Nb_2O_8$ . Ils ont proposé une maille orthorhombique de paramètres :  $a=5,195\text{Å}$ ,  $b=19,005\text{Å}$ ,  $c=5,897\text{Å}$  et un réseau cristallin à base A centrée. Une hypothèse structurale essentiellement fondée sur les valeurs des paramètres de maille a été formulée : ils suggèrent que la structure de  $Zn_3Nb_2O_8$  pourrait dériver du type colombite auquel appartiennent, entre autres, les métaniobiates de zinc. En effet, les paramètres  $a$  et  $c$  restent de grandeur comparable aux paramètres  $c$  et  $b$  de  $FeNb_2O_6$  ; la valeur du paramètre  $b$  peut être interprétée par l'adjonction d'un motif d'octaèdres  $MO_6$  ( $M=Nb$  ou  $Zn$ ) suivant cette direction,

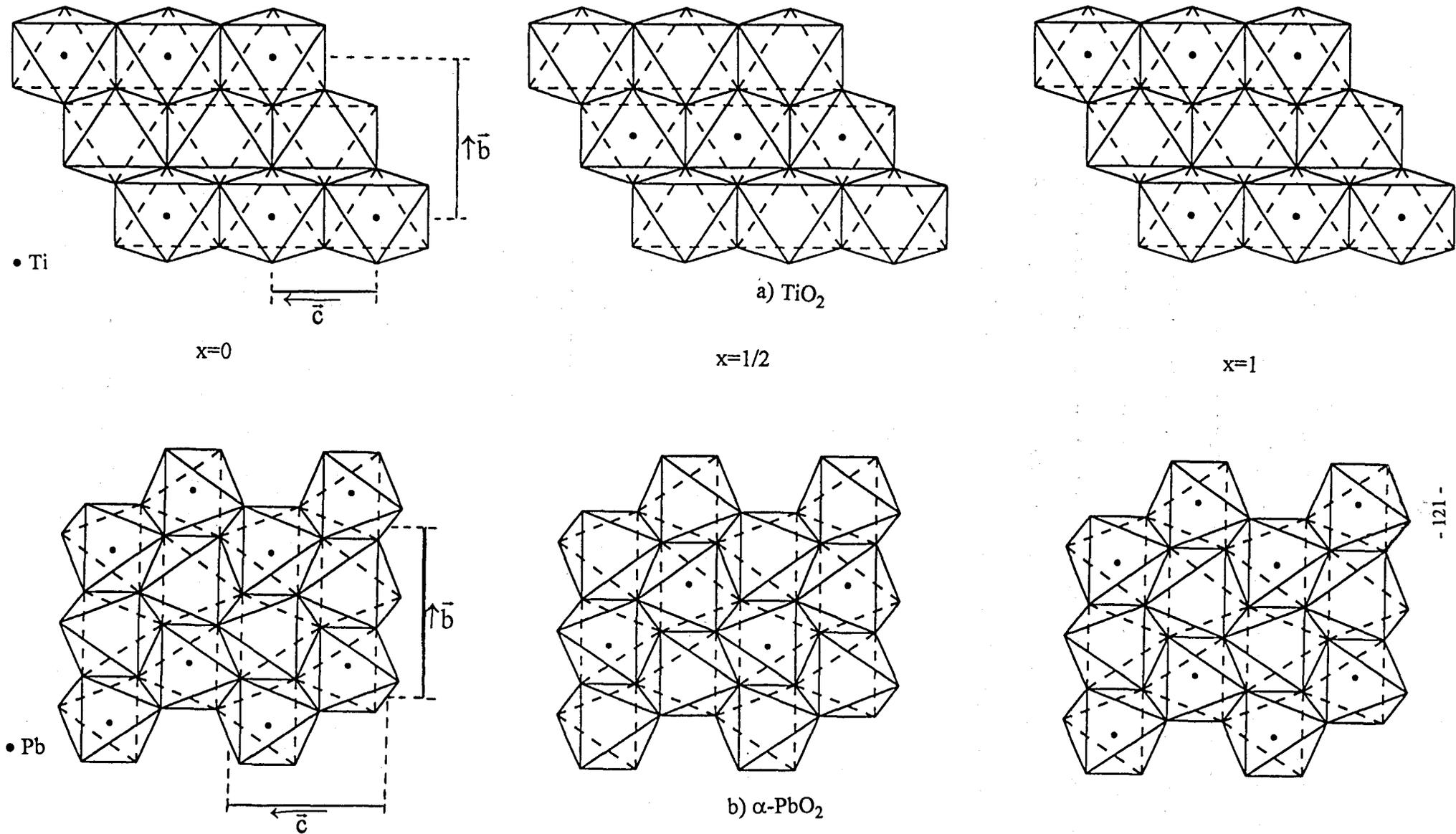


Figure II.2 : comparaison des structures de a)  $\text{TiO}_2$  et b)  $\alpha\text{-PbO}_2$ , perpendiculairement au plan (b, c)

par rapport à la maille colombite classique. L'addition d'un motif supplémentaire a pour effet d'allonger la maille de  $4/3$  par rapport à celle de  $ZnNb_2O_6$  :  $4/3 \times 14,183 = 18,91 \text{ \AA}$ . Le diagramme de poudre, totalement indexé, semble confirmer la maille orthorhombique ( $F_{29} = 21(0,024 ; 57)$  - fiche JCPDS n° 25-1026)).

Récemment, Yamaguchi *et al.* [70] ont préparé une phase basse température de  $Zn_3Nb_2O_8$  sous forme de poudre, par décomposition thermique à  $660^\circ\text{C}$  d'un composé organique amorphe contenant du zinc et du niobium dans le rapport  $3/2$ . Cette phase basse température se transforme à  $750^\circ\text{C}$  en la phase haute température de  $Zn_3Nb_2O_8$ , c'est-à-dire la phase synthétisée par Brusset sous forme de poudre.

Yamaguchi *et al.* se sont limités à la préparation de la poudre, à l'indexation de son diagramme et à son étude thermogravimétrique. Il est intéressant de remarquer que le diagramme de poudre de la forme haute température présente des différences notables par rapport à celui de Brusset *et al.* ; en particulier, la raie la plus intense ( $I/I_0 = 100$ ) signalée à  $2\theta = 27,97^\circ$  par Brusset *et al.* n'apparaît plus qu'avec une intensité de 40. Les indices de Miller attribués aux réflexions ne sont pas identiques dans les deux cas et, dans le diagramme donné par Yamaguchi *et al.*, deux raies présentent une indexation ambiguë ( $2\theta = 26,853 \leftrightarrow [1,3,1]$ , indexation incertaine et pour  $2\theta = 47,901$ ,  $[2,6,1]$  ou  $[0,10,0]$ ). Toutefois, la maille orthorhombique proposée par Brusset *et al.* est confirmée avec :  $a = 5,189 \text{ \AA}$ ,  $b = 18,987 \text{ \AA}$ ,  $c = 5,895 \text{ \AA}$  et  $F_{21} = 13(0,021 ; 79)$ .

Les conditions de synthèse de la forme basse température ne permettent pas d'espérer l'obtention de monocristaux, nous avons donc envisagé la détermination de sa structure *ab initio* sur poudre ; malheureusement, en dépit de nombreuses tentatives, il nous a été impossible de repréparer cette phase dont le diagramme de diffraction X proposé par Yamaguchi *et al.* ne peut être indexé. La structure de la phase annoncée par Brusset n'a pas été déterminée à ce jour ; nous avons donc abordé son étude structurale à partir de la diffraction X sur poudre. Parallèlement, nous avons pu en obtenir des monocristaux et, dans ce paragraphe,

nous décrirons et comparerons les différentes étapes des deux déterminations structurales en développant les difficultés auxquelles nous nous sommes confrontés dans les deux cas.

Le but de ce travail est de déterminer les possibilités de la résolution structurale *ab initio* par rapport à l'étude plus classique sur monocristal. En même temps que nous détaillerons les différentes étapes de chacune de ces analyses, nous effectuerons une comparaison des deux méthodes et nous développerons les difficultés auxquelles nous nous sommes confrontés dans les deux cas.

## II.2 - Etude *ab initio* sur poudre

### II.2.1 - Synthèse

Nous nous sommes inspirés de la méthode de préparation proposée dans l'article de Yamaguchi *et al.* [70] pour synthétiser la "poudre de départ", phase amorphe, qui devait, après chauffage à 660°C, fournir la phase basse température puis la phase haute température au delà de 750°C.

Les réactifs utilisés sont de l'éthoxyde de niobium  $Nb(OC_2H_5)_5$  pur, du chlorure de zinc anhydre  $ZnCl_2$  pur, de l'éthanol absolu et du sodium.  $Nb(OC_2H_5)_5$  et  $ZnCl_2$  sont pesés en proportions correspondant au rapport molaire  $Zn/Nb=3/2$  puis mis en solution dans l'éthanol absolu. Ceci constitue la solution 1. La solution 2 est préparée par dissolution du sodium dans de l'éthanol absolu.

La solution 2 est introduite dans un ballon tricol surmonté d'un réfrigérant. La solution 1 est introduite dans une ampoule fixée sur un col du ballon et ajoutée progressivement à la solution 2 sous agitation. L'ensemble est mis sous reflux pendant 10 heures, ce qui conduit à la formation d'un précipité d'alkoxyde de zinc-niobium en même temps que de chlorure de sodium. Le mélange ainsi préparé est hydrolysé avec de l'ammoniaque aqueux ( $NH_4OH$ ,  $H_2O$  -

28%) à température ambiante. On augmente ensuite lentement la température de la solution jusqu'au reflux (environ 70°C), elle est maintenue à cette température durant 3 heures. Le refroidissement qui suit se fait sous agitation.

Le produit de l'hydrolyse est ensuite séparé de la suspension résultante par filtration, puis lavé à l'eau chaude jusqu'à ce qu'on ne détecte plus d'ions chlorures. Le produit final est alors séché à 120°C sous pression réduite afin d'obtenir le composé nommé "poudre de départ". La poudre préparée est amorphe.

L'étape suivante de cette préparation consiste à chauffer la poudre afin d'obtenir les deux formes de  $Zn_3Nb_2O_8$ . Cette expérience est menée, depuis 20°C jusqu'à 800°C à la vitesse de 20°C/h et suivie par diffraction X en fonction de la température dans une chambre de Guinier-Lenné sur une grille de platine. La cristallisation commence vers 550°C : malheureusement, le diagramme obtenu ne correspond pas à celui de la phase  $Zn_3Nb_2O_8$  annoncée par Yamaguchi. Par contre, vers 730°C, apparaissent nettement les raies de la forme stable de  $Zn_3Nb_2O_8$  en accord avec le diagramme X publié par Brusset *et al.*

Nous avons, d'autre part, procédé à diverses tentatives de synthèse de la phase basse température de  $Zn_3Nb_2O_8$ , par traitement, au four, de la "poudre de départ", de différentes manières. Toutes nos expériences se sont soldées par un échec.

Le diagramme X obtenu entre 550 et 730°C, pas plus que celui de Yamaguchi, ne peut être indexé, il possède trop de raies mal résolues pour espérer une quelconque exploitation.

Par contre, le diagramme de diffraction de la poudre obtenue après traitement au four à 780°C est parfaitement exploitable et correspond, à quelques faibles raies près, à celui donné par Brusset *et al.* [69]. Nous avons donc envisagé la détermination de la structure sur poudre. Nous avons pu facilement obtenir des monocristaux de ce niobiate et la résolution à partir des données de diffraction sur monocristal confirme les résultats de l'étude sur poudre.

## II.2.2 - Collecte des données et détermination de la maille cristalline.

Le diagramme utilisé pour la résolution de la structure a été enregistré avec le diffractomètre automatique Siemens D5000. L'échantillon est préparé à partir de la poudre amorphe portée au four à 900°C durant 48 heures en effectuant deux broyages intermédiaires. Après un dernier broyage et un tamisage ( $\leq 40\mu\text{m}$ ), le composé pulvérulent de couleur blanc-rosé est mis dans un porte-échantillon à remplissage latéral.

Le diagramme a été enregistré dans le domaine angulaire  $7-130^\circ(2\theta)$  avec un pas de mesure de  $0,025^\circ(2\theta)$  et un temps de comptage par pas de 40 secondes. L'ensemble des raies ainsi obtenu est conforme à celui fourni par Brusset *et al.* à quelques différences près sur la valeur des intensités. Néanmoins, un examen plus précis du diagramme nous a permis de constater l'existence de quelques faibles raies supplémentaires correspondant probablement à des impuretés. Nous avons alors procédé à une consultation de la base de données PDF en orientant notre recherche sur les éléments chimiques susceptibles d'avoir réagi pendant le traitement. Nous avons décelé la présence de deux corps :  $\text{NaNbO}_3$  (fiche PDF n°33-1270) et  $\text{ZnO}$  (n°36-1451) qui ont permis de rendre compte de l'ensemble des raies supplémentaires.

En fait, l'étude de la phase "haute température" de  $Zn_3Nb_2O_8$  a été entreprise, dans un premier temps, à partir du composé préparé directement par réaction entre les oxydes  $\text{ZnO}$  et  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ . Mais, dans ce cas, nous nous sommes heurtés au problème d'orientation préférentielle des cristallites (voir figure I.3, première partie) qui a pu être évité par la méthode de préparation indirecte développée précédemment.

La déconvolution du diagramme de diffraction à l'aide du logiciel PROFILE en traitant les raies de  $Zn_3Nb_2O_8$  et celles des impuretés avec deux fonctions de profil différentes a permis d'établir une liste des réflexions ( $2\theta$ , intensité) de  $Zn_3Nb_2O_8$  nettement séparée de la liste des raies pour les corps parasites. Le profil des raies de  $Zn_3Nb_2O_8$  a pu être correctement modélisé par une fonction pseudo-Voigt.

Les 33 premières raies issues de la décomposition du diagramme ont été introduites dans le programme d'indexation automatique TREOR [49, 50] qui, après un échec lors des tentatives d'indexation dans les symétries élevées, a proposé une maille orthorhombique de paramètres :  $a=18,993\text{\AA}$ ,  $b=5,899\text{\AA}$ ,  $c=5,191\text{\AA}$  avec  $M(20)=21$ ,  $F_{20}=28(0,0123 ; 60)$  et  $M(33)=17$ ,  $F_{33}=31(0,0120 ; 91)$  cependant, quatre réflexions ne sont pas indexées. Cette solution est conforme à celle trouvée par Brusset *et al.* et confirmée par Yamaguchi. Les essais d'indexation en symétrie plus faible ne donnent pas d'autre résultat.

Le même jeu de réflexions a été repris dans le programme DICVOL91 [54] qui fournit les résultats suivants :

- une solution orthorhombique de paramètres :

$$a=18,999\text{\AA} ; b=11,792\text{\AA} ; c=5,193\text{\AA}$$

$$\text{avec } M(33)=7,2 \text{ et } F_{33}=13(0,0154 ; 165)$$

- une solution dans le système monoclinique :

$$a=19,00\text{\AA} ; b=5,897\text{\AA} ; c=5,191\text{\AA} ; \beta=90,11^\circ$$

$$\text{avec } M(33)=13 \text{ et } F_{33}=21,4(0,0110 ; 140)$$

Dans les deux cas, toutes les réflexions sont indexées. La solution dans le système orthorhombique semble moins favorable, en effet, le paramètre  $b$  est multiplié par deux pour pouvoir indexer l'ensemble des réflexions ; de plus, les valeurs des figures de mérite sont beaucoup moins bonnes.

Le choix doit donc être fait entre la solution donnée par le programme TREOR (maille orthorhombique) et la solution monoclinique de DICVOL91. Les paramètres  $a$ ,  $b$ ,  $c$  sont équivalents dans les deux cas, mais la différence réside dans l'angle  $\beta$  qui n'est pas exactement égal à  $90^\circ$  dans la seconde solution. Cela signifie que pour certains pics, un dédoublement devrait être observé. En effet, dans la maille orthorhombique annoncée par Brusset et reproposée par le programme TREOR, une seule raie apparaît en  $2\theta \approx 44,96^\circ$ , indexée en 5 1 2. L'examen du diagramme révèle la présence effective de deux raies ( $2\theta = 44,92^\circ$  et  $2\theta =$

44,99°), comme le montre la figure II.3, indexées en  $5\ 1\ 2$  et  $5\ 1\ \bar{2}$ , dans la maille monoclinique. Il en est de même pour la raie en  $2\theta = 52,14^\circ$  indexée en  $8\ 0\ 2$  dans la maille orthorhombique. Cette réflexion est également dédoublée ( $2\theta = 52,11^\circ : 8\ 0\ \bar{2}$  et  $2\theta = 52,19^\circ : 8\ 0\ 2$ , en monoclinique). Quant aux deux autres réflexions (en  $2\theta = 48,97^\circ$  et  $2\theta = 50,99^\circ$ ) non indexées par TREOR, elles sont isolées et s'indexent dans la maille monoclinique en  $9\ 1\ \bar{1}$  et  $7\ 1\ \bar{2}$ , respectivement ; elles ne figurent pas dans le diagramme de poudre donné par Brusset.

A ce stade, il apparaît clairement que le diagramme de  $Zn_3Nb_2O_8$  ne peut pas être indexé totalement dans une symétrie orthorhombique et que seule la maille monoclinique permet de rendre compte de l'ensemble des réflexions.

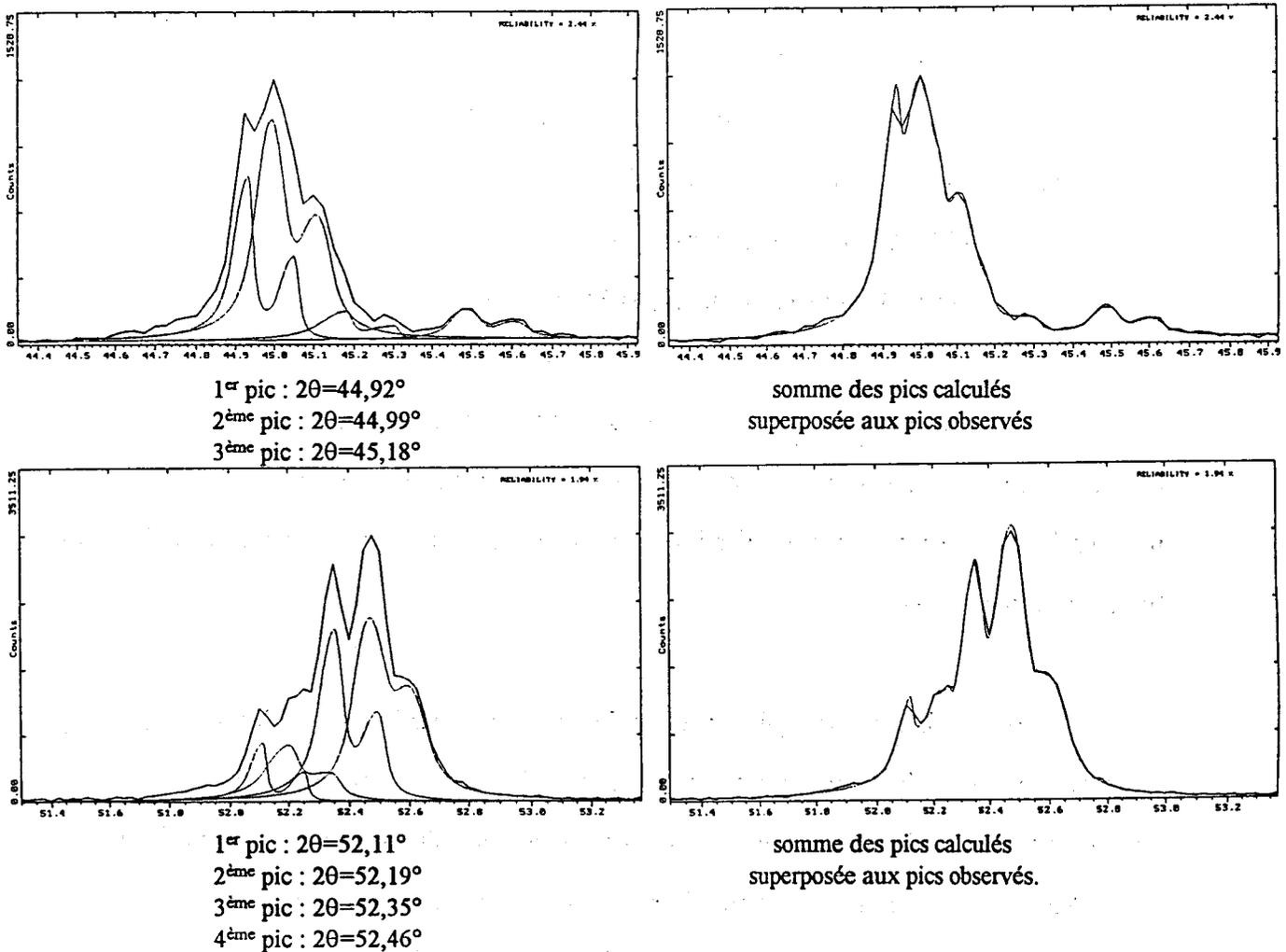


Figure II.3 : réflexions dédoublées dans le diagramme de poudre de  $Zn_3Nb_2O_8$ .

Afin de pouvoir remettre totalement en cause la maille orthorhombique annoncée par Brusset puis par Yamaguchi, nous avons procédé à l'affinement des paramètres de maille par une méthode des moindres carrés. Les paramètres s'affinent aux valeurs :  $a=19,019(6)\text{\AA}$  ;  $b=5,902(2)\text{\AA}$  ;  $c=5,198(2)\text{\AA}$  et  $\beta=90,10(2)^\circ$ . Cependant, il subsiste une ambiguïté d'indexation pour certaines raies pour lesquelles deux jeux d'indices de Miller sont possibles. Nous avons poursuivi cette étude par un affinement du profil total en "*pattern matching*" afin de déterminer les valeurs des paramètres instrumentaux tels le décalage d'origine, les paramètres du polynôme de fond continu, le facteur d'asymétrie, les coefficients U, V, W et le facteur de forme  $\eta$  de la fonction de pseudo-Voigt utilisée pour modéliser le profil de raies. Le diagramme de la phase principale  $Zn_3Nb_2O_8$  a été affiné en même temps que celui des deux phases supplémentaires  $NaNbO_3$  et  $ZnO$  dont les paramètres de maille sont parfaitement connus.

Ce traitement du diagramme de diffraction dans son ensemble permet de séparer encore mieux les réflexions individuelles de Bragg et de leur attribuer des indices hkl sans ambiguïté. Le diagramme de poudre indexé est donné dans le tableau II.1.

La liste des réflexions obtenue en fin d'affinement est beaucoup plus complète que celle fournie par PROFILE et l'examen de cette liste permet de définir les extinctions systématiques :

$$hkl \quad h+k=2n \Rightarrow \text{réseau C}$$

$$h0l \quad l=2n \text{ (} h=2n \text{)} \Rightarrow \text{miroir c}$$

Ces conditions ne sont compatibles qu'avec les groupes d'espace  $C2/c$  (groupe centrosymétrique) et  $Cc$  (groupe non centrosymétrique). Comme il est impossible de trancher en faveur de l'un ou l'autre groupe, nous avons envisagé de poursuivre la résolution structurale parallèlement dans les deux groupes spatiaux.

Tableau II.1 : diagramme de poudre indexé de  $Zn_3Nb_2O_8$  (Cu  $K\alpha_1$ )

h	k	l	2 $\theta$ corrigé	2 $\theta$ calculé	I/I <sub>0</sub>	h	k	l	2 $\theta$ corrigé	2 $\theta$ calculé	I/I <sub>0</sub>
2	0	0	9,304	9,295	5	9	1	-1	48,931	48,971	1
1	1	0	15,704	15,708	7	8	2	0	49,184	49,180	6
4	0	0	18,644	18,651	2	7	1	-2	50,959	50,967	3
3	1	0	20,543	20,545	19	8	0	-2	52,076	52,072	17
1	1	-1	23,266	23,259	8	8	0	2	52,162	52,158	11
3	1	-1	26,806	26,805	27	5	3	0	52,317	52,311	43
5	1	0	27,886	27,886	80	8	2	-1	52,429	52,409	24
6	0	0	28,135	28,135	4	3	1	-3	57,242	57,245	5
0	2	0	30,259	30,260	18	10	2	0	57,620	57,620	3
5	1	1	32,875	32,888	100	7	3	0	57,821	57,819	4
0	0	2	34,499	34,498	52	12	0	0	58,181	58,173	2
0	2	1	34,936	34,937	76	10	0	-2	60,233	60,221	4
2	0	-2	35,786	35,790	3	10	0	2	60,333	60,318	7
2	2	-1	36,249	36,223	3	10	2	-1	60,540	60,533	7
7	1	0	36,387	36,379	5	10	2	1	60,578	60,581	8
8	0	0	37,820	37,820	7	5	1	-3	60,739	60,741	14
4	0	-2	39,465	39,473	5	5	1	3	60,813	60,814	16
4	0	2	39,521	39,526	3	8	2	-2	61,436	61,418	2
4	2	1	39,893	39,904	11	0	2	3	62,090	62,091	31
7	1	1	40,451	40,458	7	0	4	0	62,937	62,936	11
5	1	-2	44,888	44,896	15	5	3	2	64,193	64,205	20
5	1	2	44,957	44,955	19	0	4	1	65,729	65,731	16
6	0	2	45,146	45,127	1	13	1	1	68,459	68,482	13
6	2	1	45,450	45,460	2	7	3	-2	69,059	69,068	2
0	2	2	46,539	46,537	12	12	0	2	69,480	69,475	4
10	0	0	47,799	47,796	11	12	2	-1	69,661	69,660	6
3	3	0	48,400	48,403	3						

## II.2.3 - Détermination et affinement du modèle structural

### II.2.3.1 - Dans le groupe d'espace C2/c

La liste complète des réflexions dans le domaine angulaire 7-130° fournie à la fin de l'affinement précédent est utilisée comme données dans le programme SHELXS [18] dans le but de localiser les atomes lourds par les méthodes directes. Nous sommes partis de l'hypothèse de quatre unités formulaires par maille selon les données de Brusset *et al.* [69]. Nous avons ainsi pu localiser les atomes de niobium en site 8f ( $x \approx 0,114$  ;  $y \approx 0,159$  ;  $z \approx 0,253$ ) et les atomes de zinc en site 4e ( $x=0$  ;  $y \approx 0,158$  ;  $z=1/4$ ) et en site 8f ( $x \approx 0,222$  ;  $y \approx 0,650$  ;  $z \approx 0,263$ ).

Le modèle structural partiel ainsi constitué est pris comme base de départ pour l'affinement par la méthode de Rietveld, par l'intermédiaire du programme FULLPROF [16]. Nous avons bien évidemment continué à traiter simultanément les raies des deux composés parasites. Ce type d'exploitation est tout à fait possible avec le logiciel FULLPROF qui permet d'affiner jusqu'à huit phases simultanément. Les paramètres instrumentaux précédemment ajustés dans la procédure de "*pattern matching*" ont été repris à ce niveau et réaffinés avec les paramètres structuraux.

Les deux catégories de paramètres sont libérées progressivement en respectant l'ordre exposé dans la première partie (paragraphe IV.5) jusqu'à ce que tous les paramètres varient simultanément dans la dernière étape. Cette phase de l'affinement s'est déroulée sans problème particulier et les résultats obtenus se sont avérés très corrects.

Consécutivement à cette première étape, nous avons calculé une série de Fourier-différence qui a révélé quatre maxima indépendants permettant de positionner les atomes d'oxygène dans quatre sites 8f de coordonnées :

$\approx 0,30$  ;  $\approx 0,40$  ;  $\approx 0,04$

$\approx 0,06$  ;  $\approx 0,38$  ;  $\approx 0,08$

$\approx 0,68$  ;  $\approx 0,40$  ;  $\approx 0,06$

$\approx 0,80$  ;  $\approx 0,38$  ;  $\approx 0,12$

La totalité des atomes de la structure de  $Zn_3Nb_2O_8$  est donc localisée à ce stade. Il nous reste à introduire les atomes d'oxygène dans le fichier d'entrée de FULLPROF et à terminer l'affinement du modèle structural complet.

Avant d'entamer cette dernière phase d'affinement, nous avons vérifié que les distances interatomiques étaient compatibles avec les valeurs des rayons des différents atomes. Nous avons poursuivi la procédure d'affinement jusqu'à son terme, c'est à dire jusqu'à la convergence des différents facteurs de reliabilité.

Bien qu'aucune difficulté majeure n'ait été rencontrée au cours de cette procédure, nous avons dû nous limiter à l'affinement des facteurs d'agitation thermique isotrope et utiliser un coefficient commun à l'ensemble des atomes d'oxygène. Lors de l'affinement des facteurs d'agitation thermique B pour chacun des atomes d'oxygène, certains coefficients devenaient négatifs. De même, nous avons tenté d'introduire des coefficients d'agitation anisotrope pour les atomes lourds mais, là encore, nous avons obtenu des valeurs n'ayant pas de sens physique.

Les facteurs d'accord obtenus en fin d'affinement sont :  $R_{wp}=19,1\%$ ,  $R_p=13,8\%$ ,  $R_{Bragg}=7,18\%$ ,  $R_F=4,95\%$  et  $\chi^2=3,14$ . La qualité de l'ajustement est également représentée par la superposition des diagrammes observé et calculé donnée sur la figure II.4. Au niveau des intensités, le diagramme de diffraction que nous avons collecté est assez proche de celui présenté par Yamaguchi *et al.* ; nous n'avons pas décelé d'orientation préférentielle des cristallites. Les principaux résultats de l'affinement structural par la méthode de Rietveld sont regroupés dans le tableau II.2. Les coordonnées atomiques et les coefficients d'agitation thermique isotrope sont reportés au tableau II.3 où figurent également les résultats de l'étude structurale sur monocristal qui sera décrite au paragraphe II.3.

Tableau II.2 : détails de l'affinement du modèle structural de  $Zn_3Nb_2O_8$  par la méthode de Rietveld

Groupe spatial	C2/c	
Paramètres de maille	a = 19,0092(3)Å	
	b = 5,90129(8)Å	
	c = 5,19408(7)Å	
	$\beta = 90,104(1)^\circ$	
Volume	V = 582,66Å <sup>3</sup>	
Z	4	
Masse volumique calculée (g/cm <sup>3</sup> )	5,81	
Domaine angulaire en ( $2\theta^\circ$ )	7 - 130	
Pas de mesure ( $2\theta^\circ$ )	0,025	
Temps de comptage (s)	40	
Nombre de réflexions	981	
Nombre de paramètres affinés	49	
Décalage d'origine ( $2\theta^\circ$ )	0,0250(2)	
Paramètres de profil	U = 0,015(2)	
	V = - 0,001(2)	
	W = 0,0033(3)	
Fonction de profil	Pseudo-Voigt	$\eta = 0,78(3)$
R <sub>wp</sub>	16,0%	
R <sub>wpc</sub>	19,1%	
R <sub>p</sub>	11,0%	
R <sub>pc</sub>	13,8%	
R <sub>F</sub>	4,95%	
R <sub>Bragg</sub>	7,18%	
$\chi^2$	3,14	

### II.2.3.2 - Dans le groupe d'espace Cc

Bien que la résolution structurale ait été menée à son terme et totalement affinée dans le groupe spatial C2/c, nous avons tenté l'affinement du modèle dans le groupe d'espace Cc.

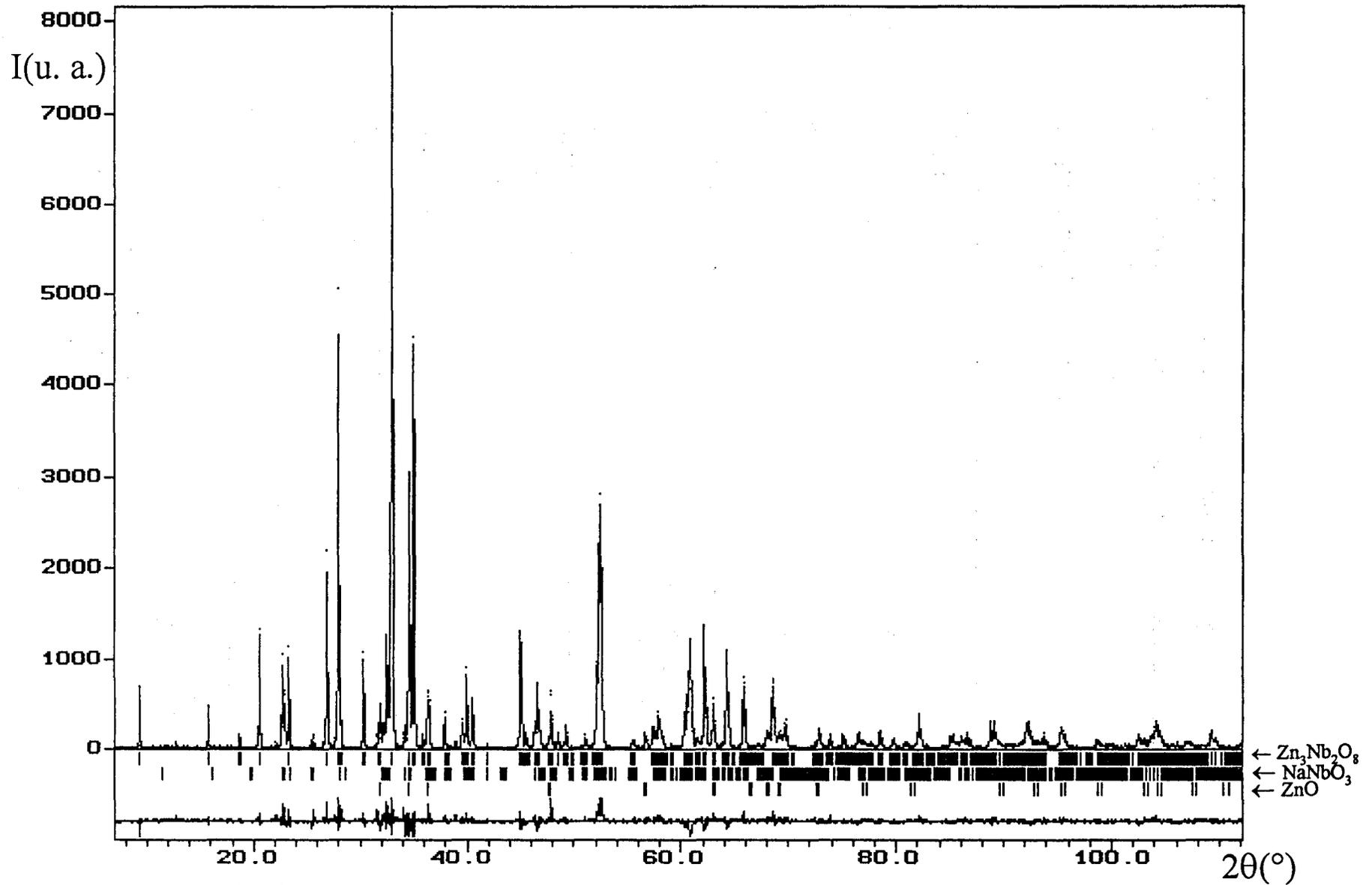


Figure II.4 : superposition des diagrammes mesuré (...) et calculé (—) de  $Zn_3Nb_2O_8$  et différence entre les deux. Les diagrammes pour les deux impuretés  $ZnO$  et  $NaNbO_3$  sont également représentés.

**Tableau II.3 :** positions atomiques et coefficients d'agitation thermique isotrope pour  $Zn_3Nb_2O_8$  ; les valeurs en *italique* correspondent à l'étude sur poudre.

Atome	site	x	y	z	B (Å <sup>2</sup> )
Nb	8f	0,11480(1)	0,16338(4)	0,24076(4)	0,385(6)
		<i>0,11413(9)</i>	<i>0,1627(4)</i>	<i>0,2386(6)</i>	<i>0,54(5)</i>
Zn(1)	8f	0,22103(2)	0,65345(5)	0,24077(6)	0,662(7)
		<i>0,2206(2)</i>	<i>0,6582(7)</i>	<i>0,2387(9)</i>	<i>1,11(8)</i>
Zn(2)	4e	0	0,65604(7)	1/4	0,60(1)
		<i>0</i>	<i>0,6597(9)</i>	<i>1/4</i>	<i>1,10(9)</i>
O(1)	8f	0,3191(1)	0,3991(3)	0,0536(3)	0,60(3)
		<i>0,3281(6)</i>	<i>0,395(3)</i>	<i>0,038(3)</i>	<i>0,11(1)</i>
O(2)	8f	0,0590(1)	0,3744(3)	0,0897(4)	0,65(3)
		<i>0,0519(6)</i>	<i>0,387(3)</i>	<i>0,095(3)</i>	<i>0,11(1)</i>
O(3)	8f	0,5691(1)	0,3861(3)	0,0752(3)	0,55(3)
		<i>0,5703(6)</i>	<i>0,388(3)</i>	<i>0,083(3)</i>	<i>0,11(1)</i>
O(4)	8f	0,8080(1)	0,3563(2)	0,1285(4)	0,54(3)
		<i>0,8102(7)</i>	<i>0,366(3)</i>	<i>0,119(3)</i>	<i>0,11(1)</i>

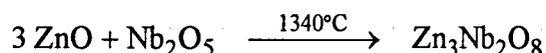
Les résultats obtenus dans ce groupe sont beaucoup moins bons que ceux issus de l'affinement de la structure en C2/c ; cela se traduit notamment par l'existence de distances interatomiques inacceptables (Nb-O=1,30Å et O-O=1,44Å) et par des facteurs de reliabilité élevés ( $\chi^2=6,29$  et  $R_{\text{Bragg}}=14,4\%$ ).

### II.3 - Etude sur monocristal

#### II.3.1 - Synthèse

$Zn_3Nb_2O_8$  est préparé par la méthode décrite par Brusset *et al.*[69] par mélange des quantités stœchiométriques de  $Nb_2O_5$  (Johnson Matthey, haute pureté) et de ZnO (99,9%).

Les réactifs sont intimement broyés au mortier d'agate puis le mélange est porté à 1340°C pendant 19 heures dans un creuset de platine ; la réaction est la suivante :



Brusset a montré que le chauffage devait être maintenu au moins 15 heures à cette température pour obtenir la phase pure, sinon, on obtient un mélange avec  $ZnNb_2O_6$  et  $ZnO$ .

Après refroidissement, l'échantillon se présente sous forme de monocristaux. Le diagramme de diffraction des rayons X des monocristaux broyés est identique à celui proposé par Brusset (fiche PDF n°25-1026) et par Yamaguchi (fiche n°42-0482) pour la forme haute température. Les cristaux ainsi synthétisés sont de forme parallélépipédique de couleur beige-rosé.

### II.3.2 - Collecte des intensités

Un monocristal, collé sur une fibre de verre, est monté sur une tête goniométrique pour la collecte des données. Les résultats de l'étude préliminaire par les méthodes photographiques du cristal tournant et de Weissenberg indiquent une symétrie orthorhombique C.

La collecte des intensités a été effectuée à l'aide d'un diffractomètre automatique quatre cercles PHILIPS PW1100, en mode de balayage  $\omega$ - $2\theta$  avec la radiation Mo-K $\alpha$ . Le processus de recherche de 25 réflexions dans le domaine angulaire 2-30°(2 $\theta$ ) et leur indexation conduit à une symétrie orthorhombique et des paramètres de maille en accord avec ceux publiés par Brusset :  $a=19,026\text{\AA}$ ,  $b=5,905\text{\AA}$  et  $c=5,199\text{\AA}$ .

L'absence systématique des réflexions hkl telles que  $h+k=2n+1$  indique que le réseau de Bravais est bien de type C ; pour h0l, les réflexions telles que  $l=2n+1$  sont absentes, ce qui limite les groupes d'espace possibles à  $Cmc2_1$  et  $Cmcm$ .

L'enregistrement des intensités, en se limitant à un demi espace réciproque et à  $\theta \leq 30^\circ$ , soit  $-30 \leq h \leq 30$ ,  $-9 \leq k \leq 9$ ,  $0 \leq l \leq 8$ , fournit 2796 réflexions dont 2453, d'intensité  $I$  telle que  $I \geq 3\sigma(I)$ , sont considérées comme significatives. Les intensités sont corrigées du fond continu, du facteur de Lorentz et de la polarisation puis regroupées par groupes de réflexions équivalentes dans le groupe de Laüe mmm. La valeur du facteur  $R_{INT}$  ( $=0,14$ ), semble indiquer que le regroupement dans la classe de Laüe mmm n'est pas correct.

Un examen attentif de la liste des réflexions révèle que certaines réflexions ne sont pas équivalentes quatre par quatre mais deux par deux ( $hkl = h\bar{k}l \neq h\bar{k}\bar{l} = \bar{h}kl$ ) ; la symétrie de Laüe serait donc 2/m. On arrive ainsi à 1185 groupes de réflexions équivalentes. Le facteur  $R_{INT}$  vaut dans ces conditions  $R_{INT}=0,07$ .

Cette solution confirme les résultats de diffraction sur poudre :  $Zn_3Nb_2O_8$  présente une symétrie monoclinique avec un angle  $\beta$  très proche de  $90^\circ$ . La détermination de la structure a donc été poursuivie dans le groupe spatial C2/c. Les conditions de collecte des intensités et les données cristallographiques sont rassemblées dans le tableau II.4.

### II.3.3 - Détermination de la structure

La position des atomes lourds a été déterminée par les méthodes directes au moyen du logiciel SHELXS [18] :

Zn	en	0	$\approx 0,66$	1/4	(4e)
Nb	en	$\approx 0,11$	$\approx 0,16$	$\approx 0,24$	(8f)
Zn	en	$\approx 0,22$	$\approx 0,65$	$\approx 0,24$	(8f)

L'affinement des coordonnées atomiques converge jusqu'à  $R=0,18$  et  $R_w=0,20$ .

Tableau II.4 : données cristallographiques et collecte des intensités pour  $Zn_3Nb_2O_8$ 

Couleur	beige rosé
Taille (mm)	0,03 × 0,10 × 0,40
Symétrie	monoclinique
Groupe spatial	C2/c
a (Å)	19,019(6)
b (Å)	5,902(2)
c (Å)	5,198(2)
$\beta$ (°)	90,10(2)
Volume (Å <sup>3</sup> )	582,66
Z	4
Masse molaire	509,95
Masse volumique calculée (g/cm <sup>3</sup> )	5,81
Masse volumique mesurée (g/cm <sup>3</sup> )	5,76(1)
Diffractomètre	PHILIPS PW 1100
Radiation	Mo-K $\alpha$ ( $\lambda=0,71069$ Å) monochromateur de graphite
Domaine collecté	$-30 \leq h \leq 30, -9 \leq k \leq 9, 0 \leq l \leq 8$
Mode de balayage	$\omega$ -2 $\theta$
Faces limitantes	0 1 0   0 $\bar{1}$ 0 1 0 0 $\bar{1}$ 0 0 0 0 1   0 0 $\bar{1}$
Nombre de réflexions collectées	2796
Nombre de réflexions indépendantes avec $I \geq 3\sigma(I)$	1185
Nombre de paramètres affinés	61
R	0,031
R <sub>w</sub>	0,041

La synthèse de Fourier-différence permet de localiser les atomes d'oxygène dans quatre sites 8f.

L'affinement de l'ensemble des coordonnées atomiques et des coefficients d'agitation thermique isotrope pour chacun des atomes conduit aux facteurs de reliabilité :  $R=0,071$  et  $R_w=0,080$ .

L'introduction de coefficients d'agitation thermique anisotrope pour le zinc et le niobium, dans un premier temps, puis pour l'ensemble des atomes, dans une seconde étape permet une amélioration sensible des résultats :  $R=0,041$  et  $R_w=0,051$ .

Enfin, des corrections d'absorption sont réalisées en utilisant la méthode analytique de De Meulenaer et Tompa [71]. Elles conduisent aux résultats finaux :  $R=0,031$  et  $R_w=0,041$ . Le facteur  $R_{INT}$  vaut 0,05 après corrections d'absorption. (Après regroupement dans le groupe de Laüe mmm, il reste élevé :  $R_{INT}=0,12$ ).

**Tableau II.5** : facteurs d'agitation thermique anisotrope de  $Zn_3Nb_2O_8$  ( $\times 10^4$ )

Atome	$\beta_{11}$	$\beta_{22}$	$\beta_{33}$	$\beta_{12}$	$\beta_{13}$	$\beta_{23}$
Nb	3,70(7)	20,4(7)	31(1)	0,3(1)	-1,0(1)	0,8(3)
Zn(1)	7,6(1)	26,1(9)	48(1)	-2,4(2)	2,6(2)	-1,9(5)
Zn(2)	5,0(1)	38(1)	49(1)	0	-0,9(3)	0
O (1)	5,4(4)	31(4)	54(5)	-2(1)	3(1)	-0,4(3,6)
O (2)	5,3(4)	37(4)	61(5)	2(1)	-4(1)	3(4)
O (3)	5,4(4)	31(4)	42(5)	-3(1)	1(1)	-3(4)
O (4)	4,9(4)	27(4)	49(5)	3(1)	-2(1)	-1(3)

Les coordonnées atomiques et les facteurs de température isotrope équivalents sont rassemblés dans le tableau II.3. Le tableau II.5 regroupe les valeurs des coefficients d'agitation thermique anisotrope. Les principales distances interatomiques et les angles de liaison apparaissent dans le tableau II.6.

**Tableau II.6** : distances interatomiques (Å) et angles de liaison (°) de  $Zn_3Nb_2O_8$  ; les valeurs en *italique* correspondent à l'étude sur poudre.

Octaèdre de Nb					
Nb - Nb <sup>v</sup>	<i>3,230(4)</i>	3,235(1)	O(1) <sub>0<math>\bar{1}</math>0</sub> <sup>iv</sup> - Nb - O(1) <sub><math>\bar{1}</math>00</sub> <sup>viii</sup>	<i>88,9(9)</i>	83,5(1)
Nb - O(1) <sub><math>\bar{1}</math>00</sub> <sup>viii</sup>	<i>1,84(2)</i>	2,015(2)	O(1) <sub>0<math>\bar{1}</math>0</sub> <sup>iv</sup> - Nb - O(2)	<i>101(1)</i>	99,3(2)
Nb - O(1) <sub>0<math>\bar{1}</math>0</sub> <sup>iv</sup>	<i>2,25(2)</i>	2,269(2)	O(1) <sub>0<math>\bar{1}</math>0</sub> <sup>iv</sup> - Nb - O(2)	<i>170(8)</i>	177(5)
Nb - O(2)	<i>1,92(2)</i>	1,814(3)	O(1) <sub>0<math>\bar{1}</math>0</sub> <sup>iv</sup> - Nb - O(3) <sub><math>\bar{1}</math>00</sub> <sup>vi</sup>	<i>68,7(7)</i>	74,1(2)
Nb - O(3) <sub><math>\bar{1}</math>00</sub> <sup>ii</sup>	<i>1,99(2)</i>	2,042(2)	O(1) <sub>0<math>\bar{1}</math>0</sub> <sup>iv</sup> - Nb - O(3) <sub><math>\bar{1}</math>00</sub> <sup>ii</sup>	<i>77,5(8)</i>	78,4(2)
Nb - O(3) <sub><math>\bar{1}</math>00</sub> <sup>vi</sup>	<i>2,00(2)</i>	1,965(3)	O(1) <sub>0<math>\bar{1}</math>0</sub> <sup>iv</sup> - Nb - O(3) <sub><math>\bar{1}</math>00</sub> <sup>ii</sup>	<i>80,8(8)</i>	83,3(2)
Nb - O(4) <sub>100</sub> <sup>iii</sup>	<i>2,01(2)</i>	1,977(3)	O(1) <sub>0<math>\bar{1}</math>0</sub> <sup>iv</sup> - Nb - O(3) <sub>100</sub> <sup>vi</sup>	<i>157(4)</i>	157,0(6)
moyenne	<i>2,00</i>	2,014	O(1) <sub>0<math>\bar{1}</math>0</sub> <sup>iv</sup> - Nb - O(4) <sub>100</sub> <sup>iii</sup>	<i>83,2(8)</i>	79,8(2)
			O(1) <sub>0<math>\bar{1}</math>0</sub> <sup>iv</sup> - Nb - O(4) <sub>100</sub> <sup>iii</sup>	<i>88,3(9)</i>	84,4(2)
			O(2) - Nb - O(3) <sub><math>\bar{1}</math>00</sub> <sup>ii</sup>	<i>98(1)</i>	96,9(2)
			O(2) - Nb - O(3) <sub>100</sub> <sup>vi</sup>	<i>101(2)</i>	103,0(2)
			O(2) - Nb - O(4) <sub>100</sub> <sup>iii</sup>	<i>100(1)</i>	100,8(2)
			O(3) <sub><math>\bar{1}</math>00</sub> <sup>ii</sup> - Nb - O(3) <sub>100</sub> <sup>vi</sup>	<i>94(1)</i>	93,7(2)
			O(3) <sub>100</sub> <sup>vi</sup> - Nb - O(4) <sub>100</sub> <sup>iii</sup>	<i>94(1)</i>	96,4(2)
			O(3) <sub>100</sub> <sup>ii</sup> - Nb - O(4) <sub>100</sub> <sup>iii</sup>	<i>159(4)</i>	157,1(6)

Polyèdre du zinc Zn(1)				
Zn(1) - Zn(1) <sup>viii</sup> <sub>010</sub>	2,930(6)	2,962(2)	O(1) - Zn - O(1) <sup>v</sup> <sub>010</sub>	64,9(6) 68,5(8)
Zn - O(1) <sup>iv</sup>	2,04(2)	1,956(2)	O(1) <sup>iv</sup> - Zn - O(1) <sup>v</sup> <sub>010</sub>	95,8(8) 91,6(2)
Zn - O(1) <sup>v</sup> <sub>010</sub>	2,59(2)	2,492(3)	O(1) - Zn - O(1) <sup>iv</sup>	159(4) 156,6(5)
Zn - O(1)	2,77(2)	2,584(3)	O(1) <sup>v</sup> <sub>010</sub> - Zn - O(4) <sup>ii</sup> <sub>100</sub>	67,9(7) 70,5(1)
Zn - O(4) <sup>vii</sup> <sub>110</sub>	1,95(2)	1,996(3)	O(1) - Zn - O(4) <sup>ii</sup> <sub>100</sub>	68,5(6) 70,2(1)
Zn - O(4) <sup>iii</sup> <sub>100</sub>	1,97(2)	1,960(2)	O(1) - Zn - O(4) <sup>vii</sup> <sub>110</sub>	79,7(7) 79,6(1)
Zn - O(4) <sup>ii</sup> <sub>100</sub>	2,19(2)	2,123(3)	O(1) - Zn - O(4) <sup>iii</sup> <sub>100</sub>	82,5(8) 79,3(1)
			O(1) - Zn - O(4) <sup>iii</sup> <sub>100</sub>	84,4(8) 82,7(2)
			O(1) <sup>iv</sup> - Zn - O(4) <sup>ii</sup> <sub>100</sub>	98(1) 92,1(2)
			O(1) <sup>iv</sup> - Zn - O(4) <sup>iii</sup> <sub>100</sub>	105(1) 111,3(2)
			O(1) <sup>iv</sup> - Zn - O(4) <sup>vii</sup> <sub>110</sub>	117(2) 116,1(2)
			O(1) <sup>v</sup> <sub>010</sub> - Zn - O(4) <sup>vii</sup> <sub>110</sub>	143(2) 146,0(4)
			O(4) <sup>ii</sup> <sub>100</sub> - Zn - O(4) <sup>vii</sup> <sub>110</sub>	90,2(9) 88,1(2)
			O(4) <sup>iii</sup> <sub>100</sub> - Zn - O(4) <sup>vii</sup> <sub>110</sub>	102(1) 103,3(2)
			O(4) <sup>ii</sup> <sub>100</sub> - Zn - O(4) <sup>iii</sup> <sub>100</sub>	146(3) 145,0(4)
Octaèdre du zinc				
Zn(2) - Zn(2) <sup>v</sup> <sub>010</sub>	3,209(5)	3,1837(5)	O(2) - Zn - O(2) <sup>iii</sup>	76,8(8) 80,1(2)
Zn - O(2) <sup>v</sup> <sub>010</sub>	2,06(2)	2,098(2)	2x O(2) - Zn - O(2) <sup>vii</sup> <sub>010</sub>	77,5(8) 83,6(2)
Zn - O(2) <sup>vii</sup> <sub>010</sub>	2,06(2)	2,098(2)	2x O(2) - Zn - O(2) <sup>v</sup> <sub>010</sub>	90(1) 88,9(2)
Zn - O(2)	2,05(2)	2,171(2)	O(2) <sup>v</sup> <sub>010</sub> - Zn - O(2) <sup>vii</sup> <sub>010</sub>	165(6) 170(2)
Zn - O(2) <sup>iii</sup>	2,05(2)	2,171(2)	2x O(2) - Zn - O(3) <sup>ii</sup> <sub>100</sub>	92(1) 90,3(2)
Zn - O(3) <sup>ii</sup> <sub>100</sub>	2,09(2)	2,097(2)	2x O(2) <sup>v</sup> <sub>010</sub> - Zn - O(3) <sup>i</sup>	91,8(9) 91,5(2)
Zn - O(3) <sup>iv</sup>	2,09(2)	2,097(2)	2x O(2) <sup>v</sup> <sub>010</sub> - Zn - O(3) <sup>ii</sup> <sub>100</sub>	98(1) 94,9(2)
			2x O(2) - Zn - O(3) <sup>iv</sup>	168(7) 170(2)
			O(3) <sup>ii</sup> <sub>100</sub> - Zn - O(3) <sup>iv</sup>	100(1) 99,3(2)

Cartes de symétrie : ii :  $\frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} + y, z$  ; iii :  $\bar{x}, y, \frac{1}{2} - z$  ; iv :  $\frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} + y, \frac{1}{2} - z$

Les résultats de la détermination de la structure de  $Zn_3Nb_2O_8$  sur monocristal sont en parfait accord avec ceux issus de l'étude sur poudre. Toutefois, comme on pouvait s'y attendre, la précision obtenue sur la position des atomes et sur les valeurs des facteurs d'agitation thermique est nettement supérieure à partir de l'étude sur monocristal. Néanmoins, la résolution de la structure a pu être réalisée *ab initio* à partir du diagramme de diffraction de poudre et a conduit au même arrangement structural que l'analyse sur monocristal. Par ailleurs, l'indexation automatique du diagramme de poudre nous a fourni les paramètres de maille dans la symétrie monoclinique, ce que les données résultant de la diffraction sur monocristal n'ont permis de déceler que dans un second temps. De plus, la valeur précise des paramètres de maille ne peut être obtenue que par affinement à partir du diagramme de poudre.

Dans cette étude, les analyses effectuées sur poudre et sur monocristal se sont très bien complétées, chaque exploitation comportant sa supériorité par rapport à l'autre : l'étude sur poudre a permis de déterminer la symétrie monoclinique de façon plus évidente et de donner des valeurs précises pour les paramètres de maille alors que l'étude sur monocristal a conduit à une localisation des atomes beaucoup plus précise.

#### II.4 - Description de la structure de $Zn_3Nb_2O_8$

L'arrangement structural peut être décrit comme un assemblage compact de couches d'atomes d'oxygène selon une séquence à deux couches du type hexagonal compact (AB) ; l'empilement a lieu dans la direction [100] de la maille. Les sites octaédriques sont alternativement occupés par les atomes de zinc et de niobium selon la séquence représentée sur la figure II.5

Une description plus détaillée peut être faite dans le plan (a, b) en effectuant une progression dans la direction [100] (figure II.6) :

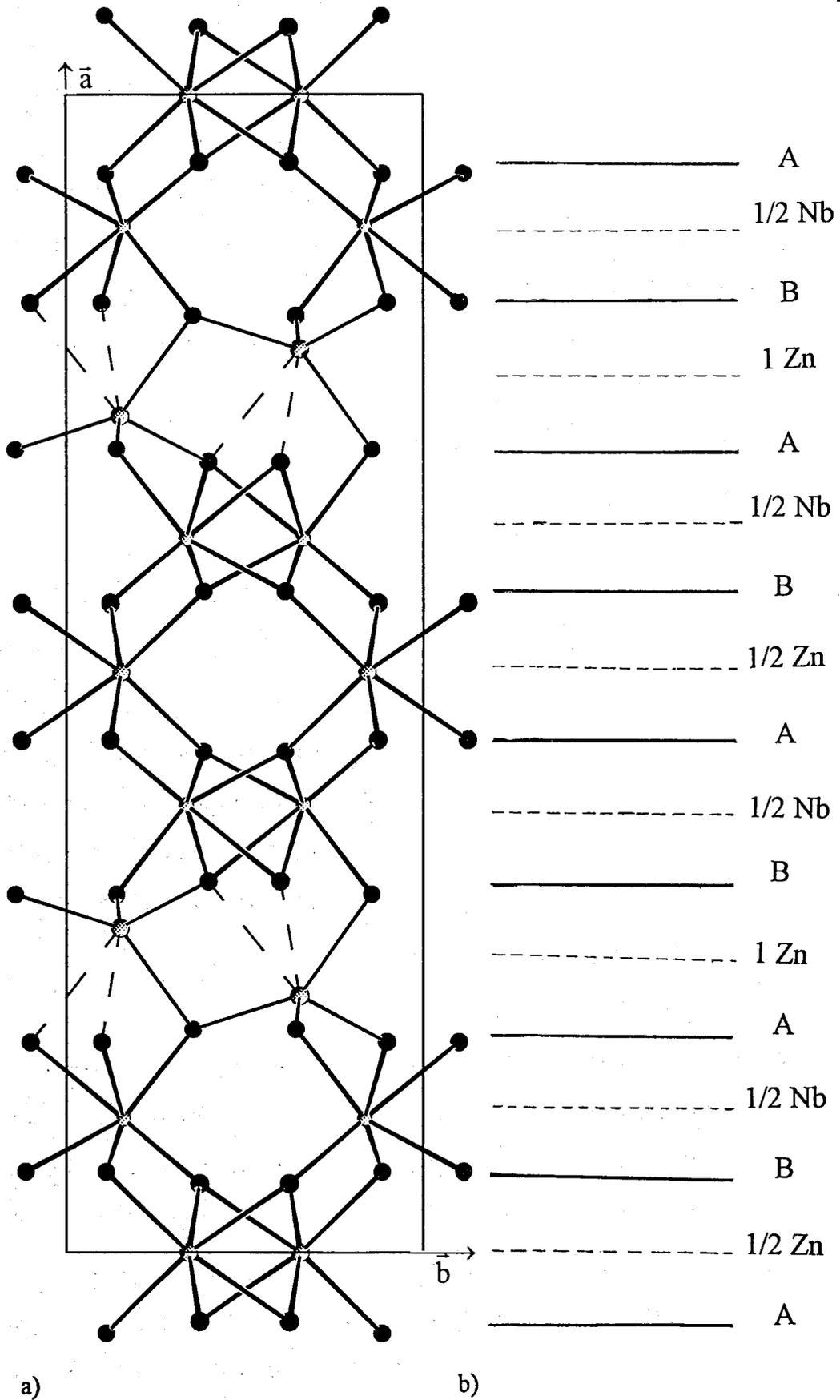


Figure II.5 : a) projection de la structure de  $Zn_3Nb_2O_8$  suivant  $[001]$ .  
 b) assemblage des couches AB d'atomes d'oxygène du type hexagonal compact et occupation des sites octaédriques par les cations.

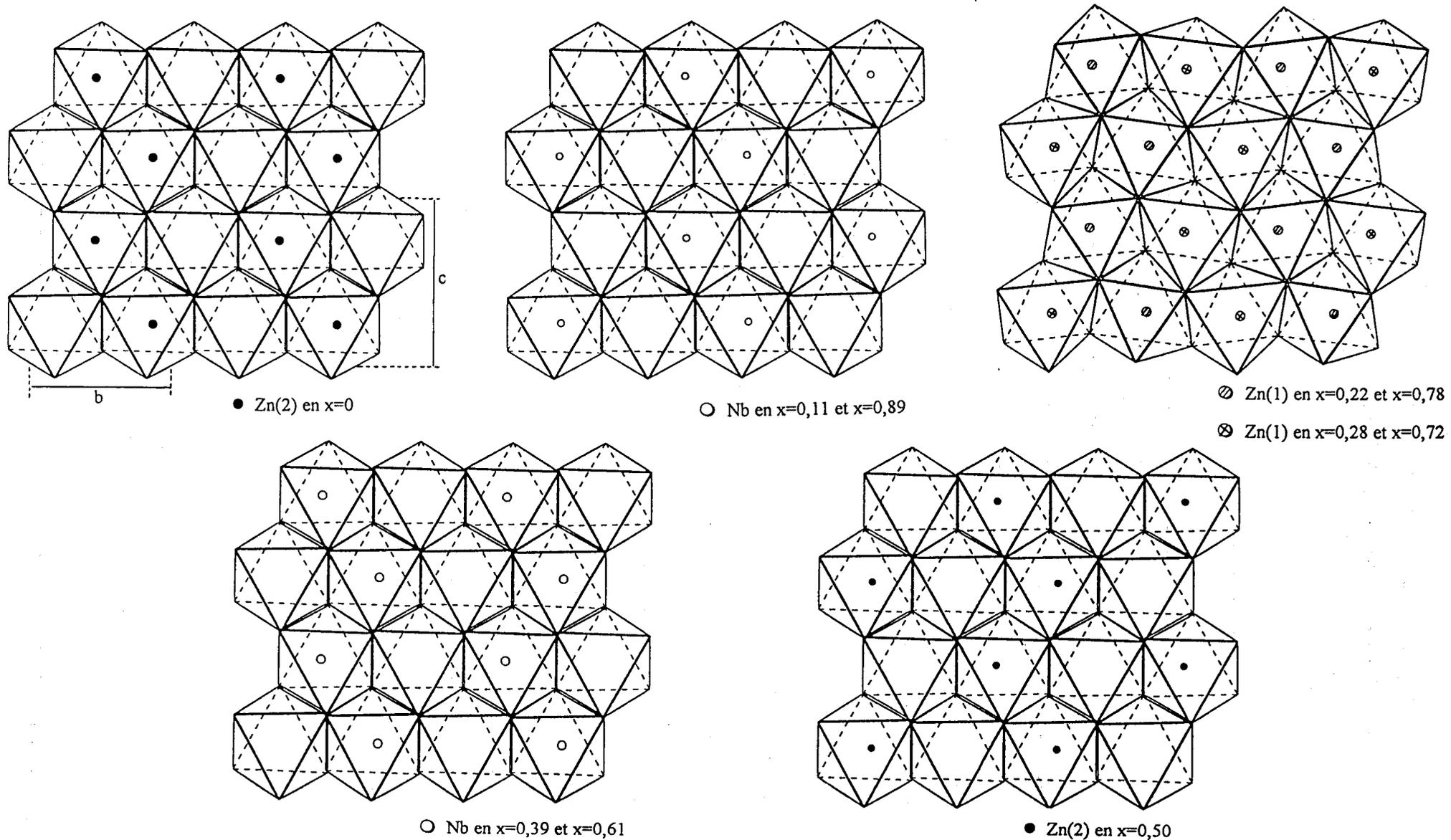


Figure II.6 : chaînes d'octaèdres  $MO_6$  ( $M=Zn, Nb$ ) en zigzag, perpendiculairement au plan (b, c).

- d'abord, en  $x=0$  et  $x=1/2$ , la moitié des sites octaédriques est occupée par les atomes de zinc Zn(2) ; les octaèdres  $ZnO_6$  sont reliés par des arêtes pour former des chaînes en zigzag se développant parallèlement à l'axe  $\bar{c}$ .

- En  $x \approx 0,11$ ,  $x \approx 0,39$ ,  $x \approx 0,61$  et  $x \approx 0,89$ , les atomes de niobium occupent la moitié des sites octaédriques à la verticale des sites vides aux côtes  $x=0$  et  $x=0,5$ . Les octaèdres  $NbO_6$  sont également reliés par des arêtes pour former des chaînes en zigzag se développant parallèlement à l'axe  $\bar{c}$ . Les chaînes  $(ZnO_4)_\infty$  et  $(NbO_4)_\infty$  sont reliées entre elles par des sommets.

- A la position moyenne  $x=0,25$ , tous les sites octaédriques sont occupés par les atomes de zinc Zn(1) pour former des couches. Une situation analogue est évidemment rencontrée en  $x=0,75$  à cause du réseau C. Les atomes de zinc qui sont à l'aplomb des atomes de niobium situés dans les intercouches voisins (en  $x \approx 0,11$  et  $x \approx 0,39$ ) s'éloignent de ceux-ci sous l'effet de répulsions électrostatiques et se placent donc soit au dessus du plan moyen en  $x=0,25$  (coordonnée 0,28 pour les atomes de zinc à l'aplomb des atomes de niobium en  $x \approx 0,11$ ), soit au dessous (coordonnée 0,22 pour les atomes de zinc à l'aplomb des atomes de niobium en  $x \approx 0,39$ ). Ce déplacement se traduit par un environnement octaédrique très déformé.

Les écarts-types sur les distances métal-oxygène sont évidemment plus élevés pour les résultats de l'étude sur poudre. Les distances interatomiques varient dans les mêmes intervalles ; par exemple pour le niobium, les résultats de l'étude sur poudre conduisent à des distances Nb-O comprises entre 1,84 et 2,25Å, alors que ceux de l'étude sur monocristal donnent un intervalle 1,814 à 2,269Å. Cependant, si on s'intéresse à chaque distance, des différences importantes sont observées, par exemple pour la distance Nb-O(1)<sup>viii</sup> (1,84(2)Å sur poudre ; 2,015(2)Å sur monocristal !).

La détermination structurale sur poudre nous a donc permis d'atteindre l'arrangement structural global, par contre à l'échelle de la liaison, les résultats doivent être utilisés avec prudence.

Pour discuter des environnements, nous allons évidemment utiliser les résultats de l'étude sur monocristal.

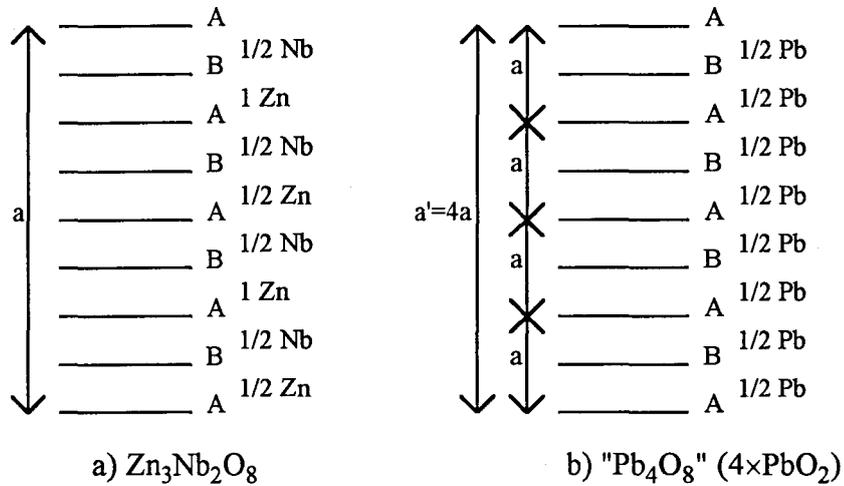
L'octaèdre  $NbO_6$  est déformé avec des distances Nb-O comprises entre 1,814 et 2,269Å, cependant la moyenne des distances Nb-O (2,014Å) est en accord avec la somme des rayons ioniques du niobium V en coordination octaédrique et de l'ion  $O^{2-}$ . Une dispersion des distances Nb-O est souvent observée dans les octaèdres  $NbO_6$  ; par exemple dans le minéral colombite  $Nb_2(Fe, Mn)O_6$ , elles varient de 1,86 à 2,12Å, dans  $Ni_4Nb_2O_9$  [72], elles sont comprises entre 1,741 et 2,297Å pour Nb(1), 1,827 et 2,286Å pour Nb(2), 1,808 et 2,202Å pour Nb(3) et, 1,848 et 2,216Å pour Nb(4).

L'atome de zinc Zn(2) est en environnement octaédrique peu déformé, les distances Zn(2)-O sont comprises entre 2,097 et 2,171Å ; la distance moyenne (2,122Å) est en accord avec les rayons ioniques ( $Zn^{2+}$  en coordination VI :  $r = 0,74Å$ ). La coordination de l'atome Zn(1) est beaucoup plus déformée avec quatre liaisons "courtes" comprises entre 1,956 et 2,123Å et deux distances plus longues de 2,492 et 2,584Å ; la moyenne des distances courtes est en accord avec la somme des rayons ioniques ( $Zn^{2+}$  en coordination IV :  $r = 0,60Å$ ).

La structure de  $Zn_3Nb_2O_8$  présente des analogies avec la structure de  $\alpha-PbO_2$  où les atomes de plomb occupent alternativement l'une ou l'autre moitié des sites octaédriques (fig. II.1). La multiplication par 4 du paramètre a de  $\alpha-PbO_2$  permet d'arriver à la formulation  $Pb_4O_8$ , plus facilement comparable à celle de  $Zn_3Nb_2O_8$ . La figure II.7 rassemble les deux empilements des couches d'oxygène (AB) selon un assemblage hexagonal compact pour  $Zn_3Nb_2O_8$  et  $Pb_4O_8$ .

La moitié des sites octaédriques occupée par le plomb dans " $Pb_4O_8$ " est occupée alternativement par les atomes de niobium et de zinc dans  $Zn_3Nb_2O_8$ . Mais ce composé possède un cation supplémentaire (Zn) qui occupe la totalité des sites octaédriques à la coordonnée moyenne  $x \approx 0,25$ . Dans cette région, la structure présente donc une distorsion dans l'arrangement des octaèdres que l'on n'observe pas dans  $\alpha-PbO_2$ , ce qui explique la perte de la

symétrie orthorhombique pour arriver à une maille monoclinique avec un angle  $\beta$  proche de  $90^\circ$ , dans  $Zn_3Nb_2O_8$ .



**Figure II.7** : empilement des couches (AB) d'atomes d'oxygène et occupation des sites octaédriques dans les structures de a)  $Zn_3Nb_2O_8$  et b) " $Pb_4O_8$ ".

### Chapitre III

**Détermination *ab initio* sur poudre des structures de  
SrMo<sub>5</sub>O<sub>8</sub>, Cu(UO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>V<sub>2</sub>O<sub>8</sub>, 4H<sub>2</sub>O, (UO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>V<sub>2</sub>O<sub>7</sub> et PbPt<sub>2</sub>O<sub>4</sub>  
à partir de données de diffraction X sur poudre  
Affinement par la méthode de Rietveld.**



### III.1 - Introduction

Les études structurales des composés figurant au chapitre I de la seconde partie ont été réalisées plus ou moins sur la base de structures similaires utilisées comme modèle. En ce qui concerne l'oxyde de zinc et de niobium  $Zn_3Nb_2O_8$ , la détermination de la structure à partir de données de diffraction sur monocristal nous a permis de confirmer les résultats obtenus sur poudre bien que la structure ait pu être résolue totalement sans modèle structural préalable avec les données de diffraction X sur poudre.

A ce niveau d'avancement de notre travail, nous avons entrepris la détermination structurale *ab initio* de plusieurs oxydes de cations différents :  $PbPt_2O_4$ ,  $SrMo_5O_8$ ,  $UVO_{5,5}$  et  $Cu(UO_2)_2V_2O_8 \cdot 4H_2O$ .

L'étude des deux premiers oxydes entre dans le cadre du thème sur les oxydes à valence mixte développé depuis plusieurs années au laboratoire. La réactivité de nombreux oxydes basiques vis à vis du platine est maintenant bien connue.

Le chauffage en nacelle de platine de mélanges  $Bi_2O_3$ - $PbO$  avait permis l'obtention de monocristaux d'oxydes  $Bi_{2-x}Pb_xPtO_4$  [73] dont la structure, basée sur un empilement de plans carrés  $PtO_4$ , est isotype des phases  $Bi_2CuO_4$  [74] et  $Bi_2PdO_4$  [75]. Le domaine d'existence de cette phase et l'effet de la substitution partielle du platine par le cuivre sur les propriétés semi-conductrices ont été précisées [76, 77].

Si  $Bi_2PtO_4$  ne peut être préparé, l'oxyde  $Pb_2PtO_4$  est obtenu par chauffage du mélange  $2PbO:1Pt$  à des températures comprises entre 690 et 740°C [78] ; au delà, il se redécompose en  $PbO$  et  $Pt$ . La structure de  $Pb_2PtO_4$  est formée de chaînes d'octaèdres du type rutilite et est à rapprocher de celle de  $Pb_3O_4$  ( $Pb^{II}Pt^{IV}_2O_4$ ). L'attaque acide de cet oxyde avait conduit à l'obtention d'un nouvel oxyde conducteur métallique de formule proche de  $PbPt_2O_4$ . Le platine est donc présent, dans ce composé, à différents degrés d'oxydation. De nombreuses tentatives d'obtention de monocristaux s'étaient révélées infructueuses ; aussi, l'acquisition d'un diffractomètre de diffraction X sur poudre performant et, l'implantation des méthodes de

détermination de structures sur poudre, nous ont évidemment incité à entreprendre la détermination de la structure de cet oxyde. Cependant, la présence d'atomes lourds et de numéros atomiques voisins ( $Z=78$  pour Pt et  $Z=82$  pour Pb) représente sans doute une difficulté.

Dans un premier temps, notre manque d'expérience ne nous a pas permis de résoudre cette structure. Nous avons donc envisagé d'autres déterminations, a priori, plus simples. Au début de notre travail de thèse, la synthèse d'un oxyde à valence mixte de molybdène  $\text{SrMo}_5\text{O}_8$  a été publiée ; les auteurs de la publication n'avaient décelé aucune isotopie avec des structures connues et nous avons réalisé l'étude structurale *ab initio* sur poudre.

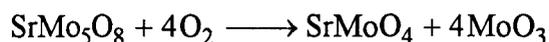
Un groupe du laboratoire s'intéresse aux uranyl-vanadates ; c'est dans ce cadre que nous avons affiné la structure de  $\text{Ag}_2(\text{UO}_2)_2\text{V}_2\text{O}_8$  décrite au chapitre I. Une série de composés  $\text{M}(\text{UO}_2)_2\text{V}_2\text{O}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{M}=\text{Ni}, \text{Cd}, \text{Cu}$ ) a été préparée [57]. La structure de la phase de cadmium a été déterminée sur monocristal, celle de la phase de nickel semble isotype ; par contre, la phase  $\text{M}=\text{Cu}$  cristallise dans une symétrie différente ; en l'absence de monocristaux, nous avons déterminé sa structure sur poudre. La décomposition de l'uranyl-vanadate d'ammonium conduit à un oxyde d'uranium et de vanadium  $\text{UVO}_{5,5}$  [79] préparé précédemment par réaction à l'état solide. Aucune étude structurale n'avait été réalisée lorsque nous avons entrepris ce travail.

### III.2 - Le pentamolybdate de strontium $\text{SrMo}_5\text{O}_8$ .

#### III.2.1 - Introduction.

L'article publié par Andruszkiewicz *et al.* en 1992 [80] signale l'existence d'un nouvel oxyde de strontium et de molybdène :  $\text{SrMo}_5\text{O}_8$ . Les auteurs ont réalisé la synthèse de ce composé sous forme de poudre à partir des réactifs  $\text{SrMoO}_4$ ,  $\text{MoO}_2$  et Mo. Cette préparation, que nous avons reprise, sera détaillée ultérieurement.

D'après leurs constatations,  $\text{SrMo}_5\text{O}_8$  s'oxyde facilement selon la réaction suivante :



ce qui constitue le principal obstacle pour l'élaboration d'une méthode simple de croissance de monocristaux.

Leur étude s'est limitée à la détermination des paramètres de maille et du nombre d'unités formulaires par maille. Ces paramètres sont annoncés comme étant proches de ceux de certains molybdates  $M\text{MoO}_4$  ( $M=\text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$ ), ce qui laisse supposer que  $\text{SrMo}_5\text{O}_8$  adopte sûrement une structure similaire. La structure de  $\text{CoMoO}_4$  est constituée d'octaèdres irréguliers  $\text{CoO}_6$  et  $\text{MoO}_6$ , qui partagent des arêtes et des sommets pour former des chaînes infinies parallèles à l'axe  $\bar{c}$  de la maille monoclinique. Cependant les paramètres de maille de  $\text{CoMoO}_4$  [81] sont assez éloignés de ceux de  $\text{SrMo}_5\text{O}_8$  :

$a=9,645\text{Å}$ ,  $b=8,854\text{Å}$ ,  $c=7,755\text{Å}$ ,  $\beta=113,533^\circ$  et réseau I pour  $\text{CoMoO}_4$

$a=9,959(1)\text{Å}$ ,  $b=9,160(1)\text{Å}$ ,  $c=7,564(1)\text{Å}$ ,  $\beta=109,24(1)^\circ$  et réseau P pour  $\text{SrMo}_5\text{O}_8$ .

Andruszkiewicz *et al.* n'ont émis aucune hypothèse d'arrangement structural.

Nous nous sommes intéressés à ce nouveau matériau d'un point de vue structural car il présentait l'avantage de cristalliser dans un système monoclinique, ce qui est plutôt favorable pour une résolution structurale *ab initio*. De plus, les atomes de strontium et de molybdène

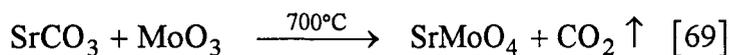
n'ont pas un numéro atomique trop élevé par rapport à celui de l'oxygène ( $Z_{Mo}=42$  et  $Z_{Sr}=38$ ) ce qui devrait faciliter la localisation de ces derniers par une synthèse de Fourier-différence. En revanche, les deux atomes lourds Mo et Sr sont relativement proches dans la classification périodique ce qui rend plus difficile leur localisation au moyen de la fonction de Patterson. Dans un cas comme celui-ci, l'emploi des méthodes directes est parfaitement adapté.

### III.2.2 - Synthèse.

Le pentamolybdate de strontium  $SrMo_5O_8$  est préparé à partir de quantités stoechiométriques de  $SrMoO_4$ ,  $MoO_3$  et Mo métallique.

La synthèse s'effectue en deux étapes:

- la première consiste en la préparation de  $SrMoO_4$  suivant la réaction:



Les produits de départ utilisés sont les suivants:

$SrCO_3$ : specpure, Johnson Matthey

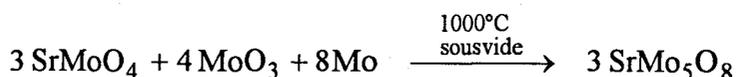
$MoO_3$ : Merck (pureté  $\geq 99,5\%$ )

Les réactifs sont pesés, mélangés et broyés intimement au mortier d'agate ; le mélange est ensuite mis au four en creuset d'alumine. La réaction est totale à  $700^\circ C$ .

Un cliché de diffraction X permet de vérifier la pureté de  $SrMoO_4$ , le diagramme est comparé à celui de la fiche J.C.P.D.S. n°08-0482.

- la seconde étape est réalisée selon la procédure décrite par Andruszkiewicz et Wolcyrz [80], nous avons cependant utilisé l'oxyde  $MoO_3$  à la place de  $MoO_2$  qui est peu stable.

La réaction est la suivante:



Les réactifs sont pesés et broyés au mortier d'agate, puis le mélange est pressé sous la forme d'une pastille. La réaction s'effectue en tube de silice scellé sous vide porté 24h à  $1100^\circ\text{C}$ . Un broyage intermédiaire est nécessaire afin d'obtenir une bonne homogénéisation des réactifs. La poudre est à nouveau pressée et reportée 24 heures à  $1100^\circ\text{C}$  dans les mêmes conditions que précédemment.

Un cliché de Guinier-De Wolff permet de vérifier que le produit synthétisé a le même diagramme X que celui présenté par les auteurs [80] ; il est cependant accompagné d'une très faible quantité de  $\text{MoO}_2$ . Toutefois, cette légère impureté, de nature connue, n'entravera pas notre étude.

### III.2.3 - Indexation du diagramme et détermination des paramètres de maille.

Un diagramme de diffraction X est enregistré à l'aide du diffractomètre automatique Siemens D5000, dans les conditions suivantes:

Domaine balayé en  $2\theta$  :  $10 - 100^\circ$

Pas de mesure ( $2\theta$ ) :  $0,02^\circ$

Temps d'intégration : 40s

La durée totale d'acquisition du diagramme est de 50 heures.

Afin de s'affranchir des effets d'orientation préférentielle, le composé a été tamisé (taille des particules  $< 40\mu\text{m}$ ) et placé sur un porte-échantillon à remplissage latéral ; de plus, l'échantillon effectue une rotation de 30 tours/min dans le plan de diffraction pendant la mesure.

La position précise des pics est obtenue au moyen du programme FIT inclus dans le logiciel DIFFRAC-AT. Les 43 premières raies non ambiguës sont ensuite entrées dans le programme d'indexation semi-exhaustif TREOR [49, 50].

Une solution probable est proposée dans le système monoclinique avec les critères de mérite  $M(20) = 31$ ,  $F_{20} = 58(0.007781 ; 45)$  et  $M(43) = 16$ ,  $F_{43} = 37(0.008266 ; 143)$ .

Les paramètres affinés par moindres carrés sont :

$$a = 9,9637(5)\text{Å} ; b = 9,1610(4)\text{Å} ; c = 7,5614(4)\text{Å} \text{ et } \beta = 109,254(4)^\circ.$$

Ces paramètres sont en accord avec ceux annoncés par Andruszkiewicz *et al* [80].

Les intensités individuelles sont extraites à l'aide de l'option "*pattern matching*" du programme FULLPROF. Cette méthode ne nécessite pas la connaissance du modèle structural car seuls sont affinés les paramètres de maille et de profil. Ces paramètres seront ensuite repris lors de l'affinement du modèle structural par la méthode de Rietveld. L'avantage de cette technique d'extraction des composantes de Bragg est que, à la fin de l'affinement du profil, à chaque réflexion correspond une intensité, même si sa valeur est très faible.

Un examen des réflexions obtenues après affinement du diagramme nous a permis de déterminer le groupe spatial à partir des extinctions systématiques suivantes:

$$\text{pour } h0l \quad h = 2n \Rightarrow \text{plan de glissement } a \text{ parallèle à } (010)$$

$$\text{pour } 0k0 \quad k = 2n \Rightarrow \text{axe hélicoïdal } 2_1 \text{ parallèle à } \vec{b}$$

$$\text{aucune condition sur le réseau} \Rightarrow P$$

Nous avons donc déterminé le groupe d'espace  $P2_1/a$  sans ambiguïté.

Afin de travailler dans le groupe plus conventionnel  $P2_1/c$ , la maille est transformée par une interversion de  $a$  et de  $c$ . Le diagramme indexé avec cette nouvelle maille est rapporté dans le tableau III.1.

Tableau III. 1 : diagramme de poudre indexé de  $\text{SrMo}_5\text{O}_8$ 

h	k	l	$2\theta_{\text{obs}}$	$2\theta_{\text{calc}}$	$I/I_0$	h	k	l	$2\theta_{\text{obs}}$	$2\theta_{\text{calc}}$	$I/I_0$
0	1	1	13,492	13,491	100	1	3	-3	40,232	40,236	3
1	1	-1	16,102	16,100	11	3	1	-3	40,520	40,512	8
1	0	-2	18,861	18,862	7	3	2	-1	40,964	40,955	27
0	2	0	19,378	19,373	7	1	2	-4	41,246	41,256	10
1	2	0	23,072	23,063	2	3	2	-2	41,425	41,414	15
1	2	-1	23,324	23,319	6	2	3	-3	43,226	43,238	3
2	0	0	24,941	24,937	3	3	2	-3	44,128	44,127	16
2	1	-1	25,506	25,506	2	2	1	3	45,433	45,447	10
2	0	-2	25,874	25,876	7	3	2	1	46,742	46,754	19
1	2	1	26,494	26,498	4	1	3	-4	47,066	47,079	37
1	2	-2	27,170	27,167	2	3	3	-2	47,226	47,221	68
2	1	-2	27,678	27,676	8	3	0	2	48,208	48,211	2
1	1	-3	28,750	28,762	31	2	2	3	48,763	48,768	18
0	1	3	30,117	30,130	15	4	1	-1	49,747	49,743	3
0	3	1	30,777	30,777	68	1	2	-5	49,992	50,022	16
2	1	1	31,149	31,150	16	0	5	1	50,757	50,751	24
2	2	0	31,777	31,772	2	2	2	-5	50,881	50,877	2
1	3	-1	32,055	32,055	6	1	4	-4	54,405	54,415	23
1	2	2	32,541	32,547	4	3	4	-2	54,547	54,543	20
1	2	-3	33,463	33,471	33	4	3	-3	58,742	58,740	3
1	3	1	34,489	34,495	2	4	1	-5	59,285	59,297	6
2	2	1	35,570	35,576	27	1	3	5	62,938	62,942	10
1	0	-4	36,051	36,061	14	1	5	-4	63,008	62,966	2
1	1	3	36,244	36,241	16	3	5	-2	63,050	63,083	6
2	2	-3	37,014	36,938	5	2	5	2	63,095	63,101	15
3	1	-1	37,099	37,090	4	5	1	-1	63,366	63,375	1
1	1	-4	37,405	37,417	19	4	0	-6	64,930	64,936	25
3	1	-2	37,599	37,588	52	1	0	6	65,042	64,990	8
2	3	-1	37,873	37,880	5	5	0	0	65,336	65,334	12
0	4	0	39,333	39,329	16						

### III.2.4 - Détermination de la structure.

Les 1147 réflexions résultant du "*pattern matching*" ont été utilisées pour déterminer la position des atomes lourds, le molybdène et le strontium, en utilisant les méthodes directes, par l'intermédiaire du programme SHELXS [18]. Nous avons ainsi pu obtenir six jeux de coordonnées permettant de localiser les cinq atomes de molybdène et un atome de strontium en position générale. Les atomes d'oxygène, plus légers, n'ont pu être localisés de cette façon.

Les coordonnées fractionnaires obtenues ont été introduites comme modèle de départ dans le processus d'affinement par la méthode de Rietveld à l'aide du logiciel FULLPROF. L'affinement, réalisé dans le groupe spatial  $P2_1/c$ , conduit dans un premier temps à  $R_{\text{Bragg}} = 18,8\%$  et  $R_F = 9,09\%$ .

Les paramètres de maille ainsi que ceux décrivant le profil de raie, affinés lors du "*pattern matching*", ont été réutilisés pour l'affinement de la structure.

Après convergence de l'affinement des paramètres du modèle structural partiel, plusieurs séries de Fourier-différence ont été calculées à partir des réflexions du diagramme de poudre. L'alternance avec des cycles d'affinement nous a permis de placer les huit atomes d'oxygène et l'affinement de la structure a été poursuivi jusqu'à convergence des facteurs de reliabilité.

Afin de rendre compte de la validité des résultats de l'affinement, un calcul des distances interatomiques a été effectué. La comparaison de ces distances avec les rayons des atomes a montré que le modèle structural proposé était correct. Les principales distances sont reportées dans le tableau III.4.

### III.2.5 - Détails de l'affinement

Comme nous l'avons déjà précisé, l'affinement du modèle structural par la méthode de Rietveld est réalisé par l'intermédiaire du programme FULLPROF.

Les coordonnées atomiques obtenues, à partir des méthodes directes pour les atomes lourds, et des synthèses de Fourier-différence pour les atomes d'oxygène, sont utilisées comme modèle de départ dans le processus d'affinement. Le profil des raies est représenté par la fonction pseudo-Voigt avec une variation angulaire du facteur de forme  $\eta$ . La dépendance angulaire de la largeur à mi-hauteur des pics de diffraction (FWHM notée H) est représentée par la formule classique de Caglioti *et al.* [14] où U, V, W sont des paramètres affinés. Le bruit de fond est représenté par un polynôme de degré 5 en  $2\theta$  dont la valeur moyenne est évaluée à partir des intensités prises dans les régions où il n'y a pas de raie de diffraction.

Le processus implique l'affinement des paramètres instrumentaux et structuraux qui sont libérés progressivement. A la fin de l'affinement, l'accord entre le diagramme expérimental et le diagramme calculé est donné par les différents facteurs de reliabilité:  $R_{wp}=16,1\%$ ,  $R_p=11,7\%$ ,  $R_{wpc}=22,0\%$ ,  $R_{pc}=17,6\%$ ,  $R_F=4,79\%$  et  $R_{Bragg}=9,41\%$  ainsi que par la représentation des diagrammes observé et calculé (Fig.II.1). Nous pouvons remarquer les valeurs relativement élevées des facteurs de profil  $R_p$  et  $R_{wp}$  qui sont typiques des affinements de Rietveld à partir des données de diffraction des rayons X.

Dans cette étude, les coordonnées des atomes d'oxygène sont fortement corrélées. L'affinement de l'ensemble des coordonnées diverge. L'attribution d'une même clé d'affinement aux coordonnées x (y et z) de tous les atomes d'oxygène qui permet au processus d'apporter la même correction à toutes ces coordonnées, a permis de lever cette difficulté et d'obtenir la convergence de l'affinement.

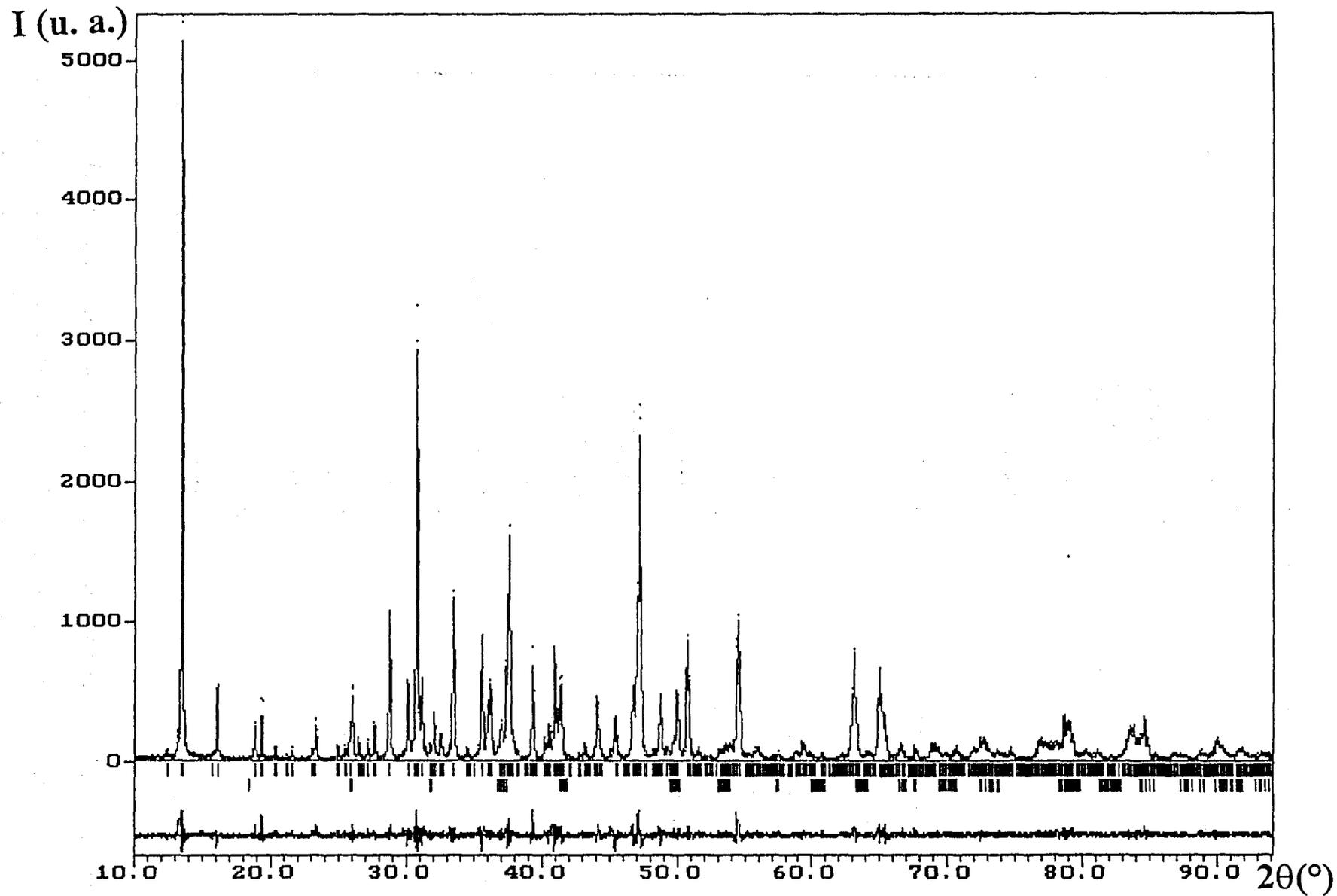


Figure III.1 : diagramme observé (···) superposé au diagramme calculé (—) de  $\text{SrMo}_5\text{O}_8$ . La différence entre les deux diagrammes apparaît en dessous. La seconde phase représentée est l'impureté  $\text{MoO}_2$ .

Tableau III.2 : détails de l'affinement de la structure de  $\text{SrMo}_5\text{O}_8$ .

Groupe spatial	$P2_1/c$
Paramètres de maille	$a = 7,5589(3)\text{Å}$
	$b = 9,1562(3)\text{Å}$
	$c = 9,9597(3)\text{Å}$
	$\beta = 109,250(3)^\circ$
Volume	$V = 650,78\text{Å}^3$
Z	4
Domaine angulaire en $2\theta$ ( $^\circ$ )	10-100
Pas de mesure ( $2\theta^\circ$ )	0,02
Temps/pas (s)	40
Nombre de réflexions	1052
Nombre de paramètres affinés	43
Décalage de zéro ( $2\theta^\circ$ )	- 0,0177(4)
Paramètres de profil	$U = 0,063(7)$
	$V = - 0,020(5)$
	$W = 0,0103(7)$
Fonction de profil	pseudo-Voigt $\eta=0,94(2)$
$R_{\text{wpc}}$	22,0%
$R_{\text{wp}}$	16,1%
$R_{\text{pc}}$	17,6%
$R_{\text{p}}$	11,7%
$R_{\text{F}}$	4,79%
$R_{\text{Bragg}}$	9,41%

Les détails de l'affinement sont reportés dans le tableau III.2. La figure III.1 reproduit l'ajustement final entre les diagrammes de diffraction observé et calculé. Les positions atomiques et les facteurs d'agitation thermique isotrope sont donnés dans le tableau III.3.

Tableau III.3 : coordonnées atomiques et facteurs d'agitation thermique isotrope de  $\text{SrMo}_5\text{O}_8$ .

Atome	x	y	z	$B_{\text{iso}}(\text{Å}^2)$
Mo(1)	0.6089(10)	-0.1200(8)	0.4828(8)	0.9(2)
Mo(2)	0.3818(9)	-0.1134(9)	0.6837(7)	0.2(1)
Mo(3)	0.1792(8)	-0.1219(9)	0.3890(7)	0.2(2)
Mo(4)	0.8148(8)	-0.1265(9)	0.2950(7)	0.3(2)
Mo(5)	-0.0017(10)	-0.1225(7)	0.5848(6)	0.2(2)
Sr	0.2477(9)	0.5051(10)	0.5412(9)	1.5(2)
O(1)	0.408(2)	0.009(1)	0.863(1)	0.3(2)
O(2)	0.003(2)	-0.239(1)	0.939(1)	0.3(2)
O(3)	-0.002(2)	-0.007(1)	0.228(1)	0.3(2)
O(4)	0.395(2)	-0.262(1)	0.009(1)	0.3(2)
O(5)	0.803(2)	-0.256(1)	0.119(1)	0.3(2)
O(6)	0.211(2)	-0.260(1)	0.218(1)	0.3(2)
O(7)	0.593(2)	-0.227(1)	0.831(1)	0.3(2)
O(8)	0.383(2)	-0.008(1)	0.331(1)	0.3(2)

### III.2.6 - Description de la structure et discussion.

Dans cette étude, il ressort que  $\text{SrMo}_5\text{O}_8$  est isostructural des composés  $M\text{Mo}_5\text{O}_8$  ( $M = \text{Ca}, \text{Ba}, \text{Sn}, \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}$  et  $\text{Gd}$ ) ; cette isotypie n'avait pas été signalée par Andruszkiewicz *et al.* [80].

Le premier de ces composés est  $\text{LaMo}_5\text{O}_8$  synthétisé par Hibble *et al.* [82]. La structure du type  $M\text{Mo}_5\text{O}_8$  a été décrite par d'autres auteurs [83, 84, 85]. Nous présenterons donc très brièvement la structure de  $\text{SrMo}_5\text{O}_8$ .

Tableau III.4 : distances interatomiques (Å) dans  $\text{SrMo}_5\text{O}_8$ .

Mo(1) - Mo(2)	2,68(1)	Mo(1) - O(4)	1,934(9)
Mo(1) - Mo(4)	2,77(1)	Mo(1) - O(5)	2,006(8)
Mo(1) - Mo(3)	2,77(1)	Mo(1) - O(7)	2,042(8)
Mo(1) - Mo(5)	2,77(1)	Mo(1) - O(8)	2,103(8)
Mo(1) - Mo(1)	2,82(1)*	Mo(1) - O(8)	2,181(8)
Mo(1) - Mo(2)	3,04(1)*	Mo(2) - O(6)	1,872(8)
Mo(1) - Mo(3)	3,04(1)*	Mo(2) - O(1)	2,049(7)
Mo(2) - Mo(4)	2,65(1)	Mo(2) - O(7)	2,078(7)
Mo(2) - Mo(5)	2,76(1)	Mo(2) - O(8)	2,106(7)
Mo(2) - Mo(3)	2,830(9)	Mo(2) - O(4)	2,266(7)
Mo(3) - Mo(4)	2,648(9)	Mo(3) - O(4)	1,900(7)
Mo(3) - Mo(5)	2,69(1)	Mo(3) - O(2)	2,041(7)
Mo(3) - Mo(5)	2,754(9)	Mo(3) - O(8)	2,085(7)
Mo(4) - Mo(5)	2,75(1)	Mo(3) - O(3)	2,098(7)
Mo(4) - Mo(5)	2,762(9)	Mo(3) - O(6)	2,195(7)
Mo(5) - Mo(5)	2,856(9)	Mo(4) - O(3)	1,933(7)
Sr - O(1)	2,443(8)	Mo(4) - O(2)	2,090(7)
Sr - O(1)	2,472(8)	Mo(4) - O(5)	2,106(7)
Sr - O(7)	2,477(9)	Mo(4) - O(1)	2,146(7)
Sr - O(3)	2,699(8)	Mo(4) - O(7)	2,287(8)
Sr - O(8)	2,711(8)	Mo(5) - O(2)	1,929(7)
Sr - O(4)	2,764(9)	Mo(5) - O(5)	1,955(8)
Sr - O(2)	2,799(9)	Mo(5) - O(6)	2,054(7)
Sr - O(5)	2,850(9)	Mo(5) - O(3)	2,168(6)
Sr - O(6)	2,906(9)		
Sr - O(2)	2,985(9)		

\* distance intercluster

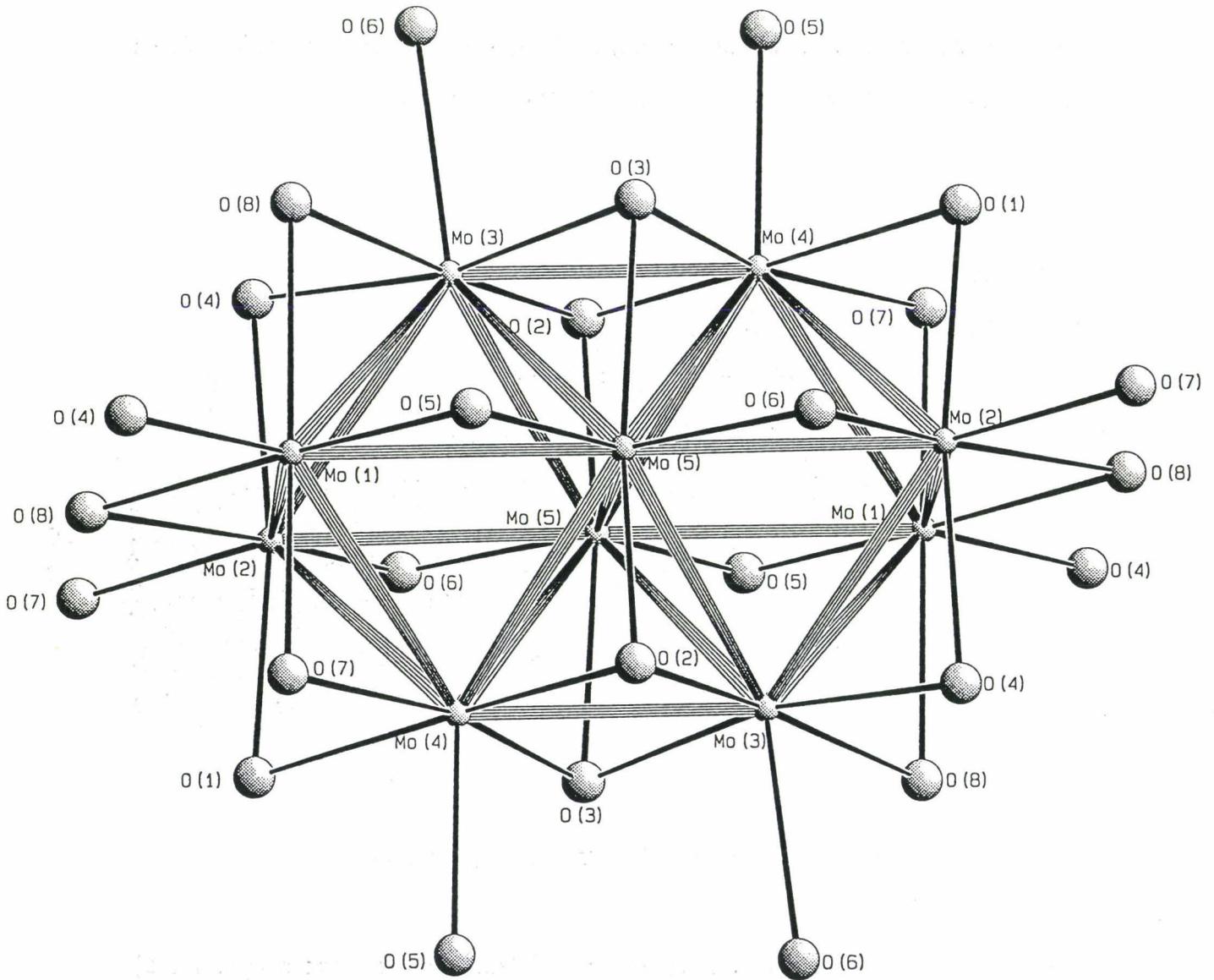


Figure III.2 : "cluster" en bioctaèdre  $\text{Mo}_{10}\text{O}_{18}$ .

L'arrangement de base de la structure de  $\text{SrMo}_5\text{O}_8$  est une unité centrosymétrique en double "cluster"  $\text{Mo}_{10}\text{O}_{18}$  résultant de l'assemblage de deux "cluster"  $\text{Mo}_6\text{O}_{12}$  par une arête  $\text{Mo}(5)\text{-Mo}(5)$  (figure III.2). L'entité  $\text{Mo}_6\text{O}_{12}$  est un octaèdre constitué de six atomes de molybdène, entourés chacun de cinq atomes d'oxygène, à l'exception de l'atome  $\text{Mo}(5)$  qui fait le lien entre deux groupements  $\text{Mo}_6\text{O}_{12}$  et qui n'est lié qu'à quatre atomes d'oxygène.

Les entités  $\text{Mo}_{10}\text{O}_{18}$  mettent en commun des atomes d'oxygène  $\text{O}(4)$  et  $\text{O}(8)$  afin de former des chaînes infinies parallèles l'axe  $\bar{a}$  dans lesquelles les "clusters"  $\text{Mo}_{10}\text{O}_{18}$  sont reliés

par des liaisons intercluster courtes Mo(1)-Mo(1) : 2,82(1)Å. Les autres distances intercluster sont plus longues: Mo(1)-Mo(2) et Mo(1)-Mo(3) : 3,04(1)Å (figure III.3).

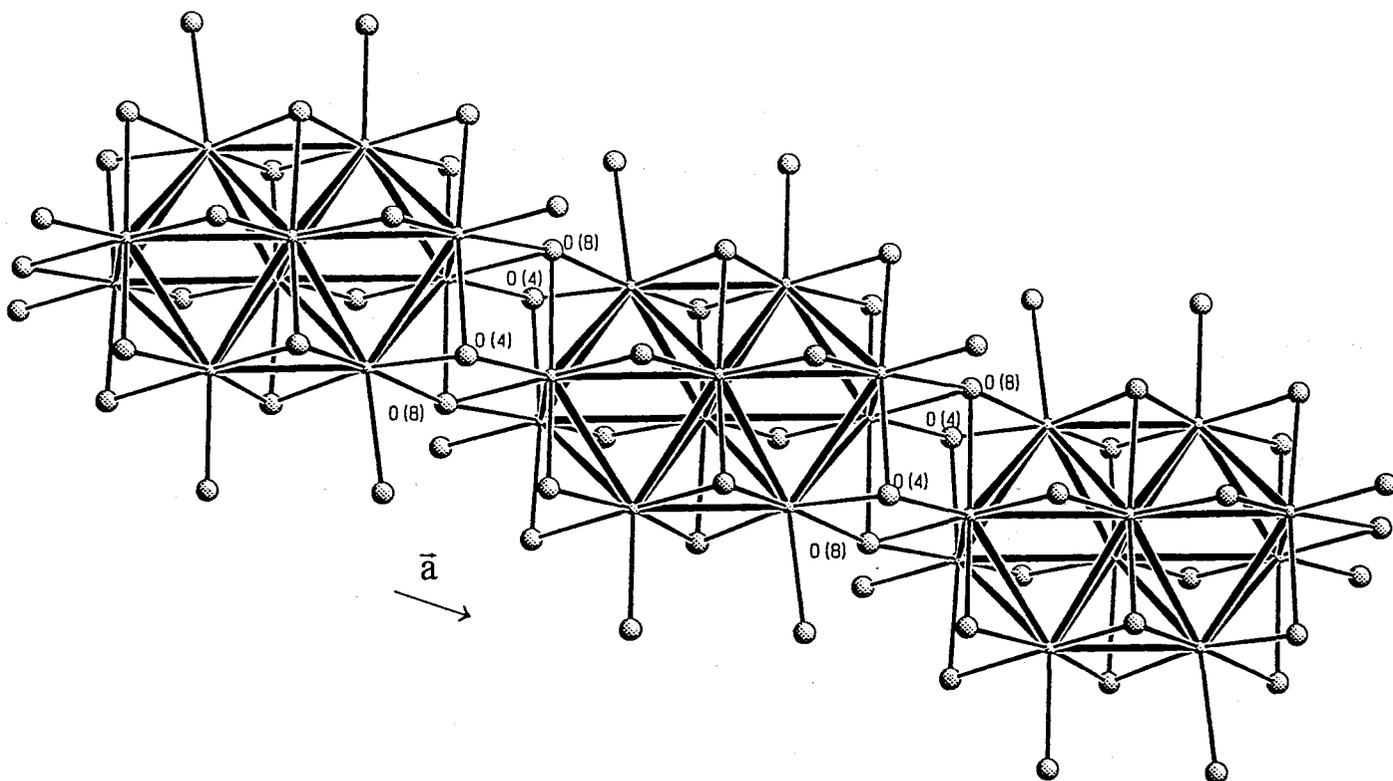
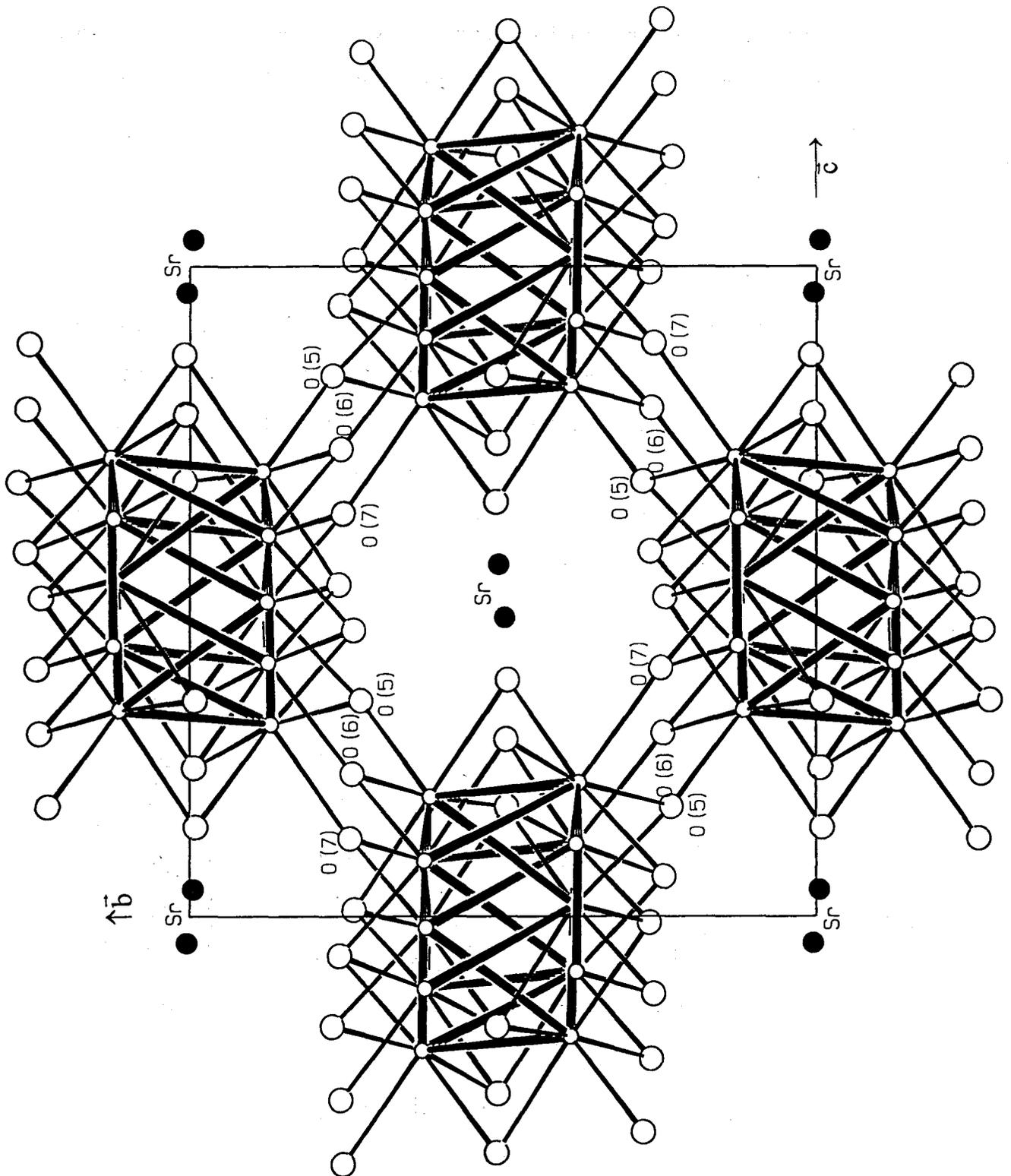


Figure III.3 : chaîne de "cluster" le long de l'axe  $\bar{a}$

Ces chaînes sont ensuite liées entre elles par l'intermédiaire d'autres oxygènes O(5), O(6) et O(7) pour libérer des tunnels à monodimensionnels où viennent se placer les atomes de strontium (figure III.4).

Les distances Mo-Mo à l'intérieur du double octaèdre sont comprises entre 2,648(9)Å et 2,856(9)Å, la plus courte étant entre les atomes des sommets Mo(3) et Mo(4), et la plus longue entre les molybdènes assurant la cohésion des deux octaèdres, c'est à dire Mo(5). La valeur moyenne des distances Mo-Mo est de 2,751Å, elle est proche des distances observées dans les composés avec des cations divalents ( $\text{SnMo}_5\text{O}_8$ : 2,746Å et  $\text{PbMo}_5\text{O}_8$ : 2,745Å) ou trivalents ( $\text{RE}^{3+}\text{Mo}_5\text{O}_8$ : 2,746-2,750Å).



**Figure III.4** : vue de la structure de  $\text{SrMo}_2\text{O}_8$  selon la direction de l'axe  $\bar{a}$ . Les atomes de strontium se placent dans les tunnels libérés par les chaînes d'octaèdres reliés par des atomes d'oxygène.

Mis à part l'atome Mo(5) qui relie les deux octaèdres, les atomes de molybdène sont dans un environnement pyramidal à base carrée avec des distances Mo-O comprises entre  $1,872(7)\text{\AA}$  et  $2,266(7)\text{\AA}$ . La distance moyenne Mo-O est de  $2,068\text{\AA}$  ; elle est proche de celle obtenue dans  $SrMo_5O_8$  ( $2,064\text{\AA}$ ),  $GdMo_5O_8$  ( $2,074\text{\AA}$ ) ou encore  $PbMo_5O_8$  ( $2,061\text{\AA}$ ).

Cet arrangement sous forme de "cluster" de molybdène a déjà été rencontré dans d'autres structures comme les halogénures de molybdène :  $M_xMo_6X_8$  où M peut représenter 40 éléments différents et X est un halogène [86]. Ces composés sont construits à partir de groupements  $Mo_6X_8$  où les atomes de molybdène forment un octaèdre. D'autres composés contenant des "cluster" de molybdène ont été préparés à haute température ; ils dérivent d'une condensation linéaire des unités  $Mo_6X_8$  par mise en commun d'une arête X-X pour former des entités de formule générale  $Mo_{3n}X_{3n+2}$  ( $n \geq 2$ ) [86] (figure III.5).

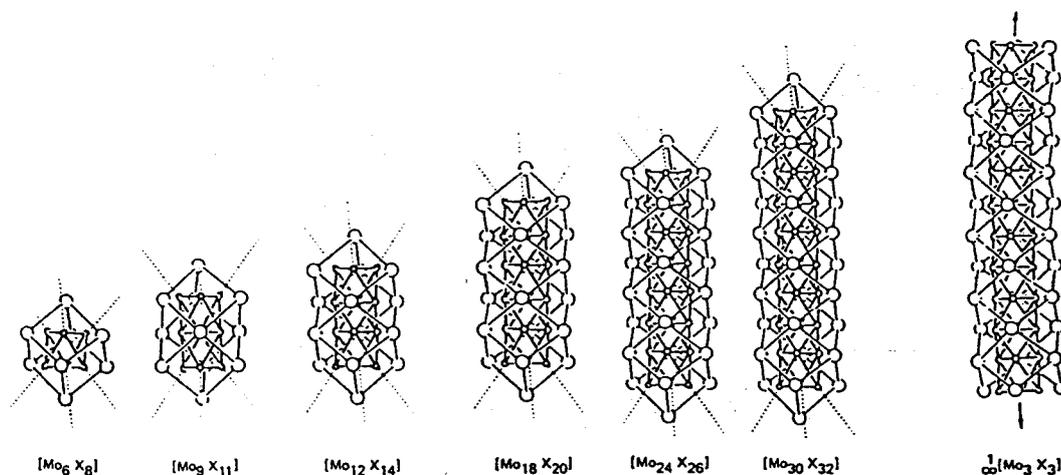


Figure III.5 : formation des entités  $Mo_{3n}X_{3n+2}$

Dans des matériaux comme  $NaMo_4O_6$ ,  $InMo_4O_6$  et  $NaMo_2O_4$ , on observe des chaînes infinies Mo-Mo constituées d'unités  $Mo_2$  ou  $Mo_4$  se répétant [87]. Les chaînes possédant les unités  $Mo_4$  peuvent être considérées comme des "cluster" octaédriques partageant des sommets opposés, dérivés du "cluster"  $Mo_6O_{12}$  par élimination des deux atomes d'oxygène des sommets communs (figure III.6).

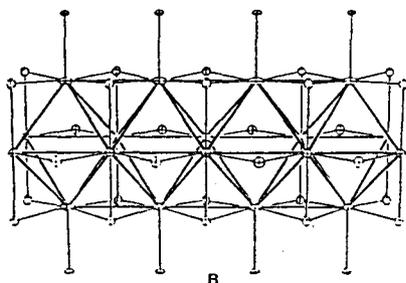
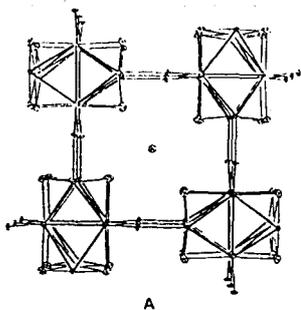


Figure III.6 : A)-vue selon la direction de l'axe  $\bar{c}$  de  $\text{InMo}_4\text{O}_6$   
B)-la chaîne de "cluster"  $\text{Mo}_4\text{O}_6$  dans  $\text{InMo}_4\text{O}_6$

Les chaînes ayant des unités  $\text{Mo}_2$  sont dérivées de la condensation des "cluster"  $\text{Mo}_4\text{O}_{16}$ , par partage des atomes métalliques des sommets opposés et des atomes d'oxygène entre les unités.

L'atome de strontium est entouré de dix atomes d'oxygène à des distances comprises entre 2,443(8)Å et 2,985(9)Å.

La valence moyenne du molybdène dans  $\text{SrMo}_5\text{O}_8$  est de 2,8. Il paraît intéressant de calculer le degré d'oxydation de chaque atome de molybdène dans la structure.

La valence d'une liaison cation-anion dépend de la longueur de cette liaison. Deux expressions sont généralement utilisées pour décrire la relation entre la longueur de liaison ( $r$ ) et sa valence ( $s$ ) :

$$s = (r / r_0)^{-N} \quad (1) \quad \text{et} \quad s = \exp[(r_0 - r) / B] \quad (2) \quad [77]$$

où  $r_0$ ,  $N$  et  $B$  sont des paramètres déterminés empiriquement, dont la plupart sont tabulés [88, 89].

Le degré d'oxydation  $V_i$  d'un cation  $i$  est égal à la somme des valences de liaison  $s_{ij}$  entre le cation  $i$  et les anions  $j$  qui constituent le polyèdre de coordination [90] :

$$V_i = \sum_j s_{ij} \quad (3)$$

L'équation (2) présente un avantage sur l'équation (1) car  $B$ , contrairement à  $N$ , varie très peu d'une paire d'atomes à une autre ; il est pratiquement indépendant des espèces chimiques et sa valeur a été évaluée à 0,37 [91].

L'équation (3) devient :

$$V_i = \sum_j \exp[(r_0 - r_{ij}) / B] \quad (4)$$

141 valeurs de  $r_0$  pour des paires cation-anion différentes ont été calculées par Brown et Altermatt [91]. Pour le molybdène en coordination 6,  $r_0=1,907(2)\text{Å}$ .

L'utilisation de ces données conduit aux résultats suivants :

Atome	V
Mo(1)	+ 3,236
Mo(2)	+ 3,588
Mo(3)	+ 3,227
Mo(4)	+ 3,058
Mo(5)	+ 2,992

Le degré d'oxydation moyen du molybdène est +3,22, ce qui n'est pas en très bon accord avec la valeur calculée à partir de la stoechiométrie: +2,80.

Si on utilise la valeur de  $r_0$  donnée par Brown et Wu [88],  $r_0=1,882\text{Å}$ , on arrive à un degré d'oxydation moyen de 3,01 qui se rapproche de la valeur calculée en considérant les degrés +2 et -2 pour les atomes de strontium et d'oxygène respectivement.

Le même calcul a été réalisé pour le strontium avec  $r_0=2,118\text{Å}$ . Le degré d'oxydation ainsi obtenu est +2,15, ce qui est proche de la valeur attendue.

Postérieurement à cette étude, la structure de  $\text{SrMo}_5\text{O}_8$  a été déterminée sur monocristal par Gall et Gougeon [92]. Les résultats annoncés par ces auteurs sont en parfait accord avec les nôtres (tableau III.5) mais sont, bien sûr, plus précis car issus de données de diffraction à partir d'un monocristal.

**Tableau III.5** : coordonnées atomiques et facteurs d'agitation thermique obtenus à l'issue de notre étude comparés aux valeurs annoncées par Gall et Gougeon (*en italique*).

Atome	x	y	z	B <sub>iso</sub> (Å <sup>2</sup> )
Mo(1)	0,6089(10)	-0,1200(8)	0,4828(8)	0,9(2)
	<i>0,61055(6)</i>	<i>-0,11419(5)</i>	<i>0,48310(4)</i>	<i>0,197(6)</i>
Mo(2)	0,3818(9)	-0,1134(9)	0,6837(7)	0,2(1)
	<i>0,37999(6)</i>	<i>-0,11642(5)</i>	<i>0,68173(4)</i>	<i>0,218(6)</i>
Mo(3)	0,1792(8)	-0,1219(9)	0,3890(7)	0,2(2)
	<i>0,17811(6)</i>	<i>-0,12613(5)</i>	<i>0,38723(4)</i>	<i>0,202(6)</i>
Mo(4)	0,8148(8)	-0,1265(9)	0,2950(7)	0,3(2)
	<i>0,81300(6)</i>	<i>-0,13202(5)</i>	<i>0,29940(4)</i>	<i>0,199(6)</i>
Mo(5)	-0,0017(10)	-0,1225(7)	0,5848(6)	0,2(2)
	<i>-0,00147(6)</i>	<i>-0,12251(5)</i>	<i>0,58638(4)</i>	<i>0,201(6)</i>
Sr	0,2477(9)	0,5051(10)	0,5412(9)	1,5(2)
	<i>0,25329(7)</i>	<i>0,50438(6)</i>	<i>0,53902(5)</i>	<i>0,565(8)</i>
O(1)	0,408(2)	0,009(1)	0,863(1)	0,3(2)
	<i>0,3950(5)</i>	<i>0,0057(4)</i>	<i>0,8395(4)</i>	<i>0,38(6)</i>
O(2)	0,003(2)	-0,239(1)	0,939(1)	0,3(2)
	<i>0,0045(5)</i>	<i>-0,2248(4)</i>	<i>0,9357(4)</i>	<i>0,32(6)</i>
O(3)	-0,002(2)	-0,007(1)	0,228(1)	0,3(2)
	<i>-0,0078(5)</i>	<i>0,0006(4)</i>	<i>0,2371(4)</i>	<i>0,37(6)</i>
O(4)	0,395(2)	-0,262(1)	0,009(1)	0,3(2)
	<i>0,4010(5)</i>	<i>-0,2563(4)</i>	<i>0,0196(4)</i>	<i>0,38(6)</i>
O(5)	0,803(2)	-0,256(1)	0,119(1)	0,3(2)
	<i>0,7983(5)</i>	<i>-0,2486(5)</i>	<i>0,1179(4)</i>	<i>0,43(6)</i>
O(6)	0,211(2)	-0,260(1)	0,218(1)	0,3(2)
	<i>0,2018(5)</i>	<i>-0,2462(4)</i>	<i>0,2160(4)</i>	<i>0,43(6)</i>
O(7)	0,593(2)	-0,227(1)	0,831(1)	0,3(2)
	<i>0,6029(5)</i>	<i>-0,2401(5)</i>	<i>0,8270(4)</i>	<i>0,50(6)</i>
O(8)	0,383(2)	-0,008(1)	0,331(1)	0,3(2)
	<i>0,3864(5)</i>	<i>-0,0017(5)</i>	<i>0,3335(4)</i>	<i>0,36(6)</i>

### III.3 - Le pyrovanadate d'uranyle $(\text{UO}_2)_2\text{V}_2\text{O}_7$ .

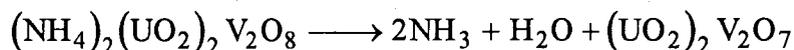
#### III.3.1 - Introduction.

Dans le cadre de l'étude des composés de type carnotite réalisée au laboratoire, la détermination de la structure de la carnotite d'ammonium  $(\text{NH}_4)_2(\text{UO}_2)_2\text{V}_2\text{O}_8$  a été menée à terme à partir de données de diffraction sur monocristal [57]. Ce composé avait été synthétisé par différents auteurs et le point de discordance entre ces derniers se situe au niveau du nombre de molécules d'eau d'hydratation de  $(\text{NH}_4)_2(\text{UO}_2)_2\text{V}_2\text{O}_8, x\text{H}_2\text{O}$  que nous noterons  $\text{NH}_4\text{UV}, x\text{H}_2\text{O}$  pour plus de simplicité.

Carnot définit l'uranyle vanadate d'ammonium  $\text{NH}_4\text{UV}, x\text{H}_2\text{O}$  comme un hydrate à une molécule d'eau ( $x = 1$ ) [58]. Cette hypothèse est confirmée par d'autres études [93, 94] alors que Barton [95] déclare que  $\text{NH}_4\text{UV}$  est anhydre et Botto *et al.* [88] donnent  $x = 5$ .

$\text{NH}_4\text{UV}$  a été préparé au laboratoire en respectant le mode opératoire établi par Botto et Baran [96] puis en faisant subir au produit de cette réaction un traitement hydrothermal permettant d'améliorer sensiblement sa qualité de cristallisation [57]. Le cliché X du composé ainsi préparé est conforme à celui de la fiche du JCPDS n° 11-297 concernant  $\text{NH}_4\text{UV}$  anhydre défini par Barton mais possède de nombreuses raies supplémentaires qui s'indexent dans la maille proposée.

Afin de déterminer le nombre de molécules d'eau du composé  $\text{NH}_4\text{UV}, x\text{H}_2\text{O}$ , une courbe d'ATG est enregistrée entre 25 et 600°C avec un programme de chauffe de 0,5°C/min. Le produit est stable jusqu'à 300°C puis, entre 300 et 450°C, la courbe indique une perte de masse de 6,7% correspondant exactement au processus :



$\text{NH}_4\text{UV}$  est donc bien anhydre.

Le produit obtenu en fin de réaction est le pyrovanadate d'uranyle identifié par son diagramme de diffraction X qui correspond à celui de Botto et Baran [96] ainsi qu'à celui attribué par Bobo à l'oxyde  $\text{UVO}_{5,5}$  [79].



La maille élémentaire de  $U_2V_6O_{21}$  ou  $UV_3O_{10,5}$  est proche de celle de  $UV_3O_{10}$  [99]. Par contre, la structure de  $UVO_{5,5}$  n' a jamais été déterminée.

Des monocristaux de  $UVO_{5,5}$  ou  $U_2V_2O_{11}$  ont été obtenus par décomposition de  $UV_2O_8$  à  $1000^\circ\text{C}$  sous oxygène mais ils étaient systématiquement maclés [99]. A partir de ces monocristaux maclés, Mahé-Pailleret a obtenu une maille monoclinique de paramètres :  $a=9,29\text{Å}$  ;  $b=13,24\text{Å}$  ;  $c=7,27\text{Å}$  et  $\beta\approx 100^\circ$  et de groupe d'espace  $P2_1/m$  [99].

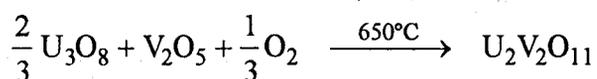
Plus tard, Botto et Baran [96] ont préparé  $U_2V_2O_{11}$  sous forme de poudre par décomposition de la carnotite d'ammonium. Ces auteurs ont proposé une maille orthorhombique avec  $a=13,29(1)\text{Å}$  ;  $b=16,21(1)\text{Å}$  ;  $c=12,05(1)\text{Å}$  mais  $F_{20}=4(0,030 ; 186)$ . L'étude de Botto *et al.* correspond aux indications de la fiche du PDF n°30-1411 qui est la plus récente concernant cet oxyde d'uranium et de vanadium.

En dépit de nombreux essais, il nous a été impossible d'obtenir des monocristaux non maclés de  $UVO_{5,5}$  ; aussi, nous avons envisagé l'étude structurale *ab initio* de  $UVO_{5,5}$  à partir des données de diffraction X sur poudre.

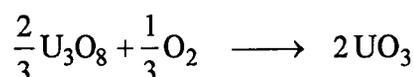
### III.3.2 - Partie expérimentale

#### III.3.2.1 - Synthèse

$U_2V_2O_{11}$ , reformulé  $(UO_2)_2V_2O_7$  pour des raisons structurales que nous développerons dans la partie consacrée à la description de la structure, a été re-préparé par réaction à l'état solide entre des quantités stœchiométriques de  $V_2O_5$  (Aldrich) et  $\alpha$ - $U_3O_8$  (Prolabo) selon le processus :



L'emploi de  $U_3O_8$  ou de  $UO_3$  donne le même résultat final mais lorsque  $U_3O_8$  est utilisé, il se produit la réaction concomitante suivante :



Le mélange des deux oxydes a été broyé au mortier d'agate, chauffé à l'air dans un creuset d'alumine à  $600^\circ\text{C}$  pendant trois jours, puis broyé et rechauffé à  $650^\circ\text{C}$  pendant 24 heures.

La pureté du produit synthétisé a été confirmée par le diagramme de diffraction X.

### III.3.2.2 - Collecte et analyse des données - détermination de la maille et du groupe spatial.

Les données de diffraction X utilisées pour l'étude structurale ont été enregistrées au moyen du diffractomètre Siemens D5000 dans le domaine angulaire  $10\text{-}130^\circ$  ( $2\theta$ ) avec un pas de mesure assez petit de  $0,02^\circ$  ( $2\theta$ ) et un temps d'intégration relativement élevé : 40 s.

Ces conditions, ajoutées aux précautions prises pour éviter les orientations préférentielles (tamisage de la poudre à  $40\mu\text{m}$ , remplissage latéral du porte-échantillon et rotation de celui-ci à 30 tours/min durant l'expérience), ont fourni un diagramme de diffraction bien résolu et de qualité suffisante pour envisager la détermination structurale *ab initio* de  $U_2V_2O_{11}$ .

La position précise des pics s'effectue ensuite à l'aide du programme FIT après décomposition du diagramme en plusieurs parties comprenant un pic isolé ou un "cluster" de pics se recouvrant partiellement. Les 35 premières raies ainsi relevées sont entièrement indexées par le programme TREOR [49, 50] dans une symétrie monoclinique avec les figures de mérite  $M(20) = 31$  et  $F_{20} = 48(0,0099 ; 43)$  [55, 56].

Les paramètres de maille obtenus après affinement sont :  $a=6,642(1)\text{\AA}$  ;  $b=13,178(2)\text{\AA}$  ;  $c=5,646(1)\text{\AA}$  et  $\beta=107,83(1)^\circ$ . Les figures de mérite correspondantes sont :  $M(20) = 64$  et  $F_{20} = 102(0,0057 ; 34)$ .

Ce résultat est nettement meilleur que celui de Botto et Baran [96] qui proposaient une maille orthorhombique :  $F_{20} = 4(0,030 ; 186)$ .

La masse volumique mesurée au moyen du densitomètre Micromeritics Accupuy 1330 est de  $5,31(1) \text{ g/cm}^3$ , ce qui est en très bon accord avec la valeur calculée pour  $Z=2$  ( $5,32 \text{ g/cm}^3$ ).

L'examen de la liste des raies indexées sans ambiguïté a révélé les conditions d'existence suivantes :

$$0\ k\ 0 \quad k = 2n \Rightarrow \text{axe hélicoïdal } 2_1 \text{ suivant } \mathbf{b}$$

$$h\ 0\ l \quad h + l = 2n \Rightarrow \text{miroir } \mathbf{n} \text{ perpendiculaire à } \mathbf{b}.$$

Comme aucune condition n'existe sur le réseau, nous avons déterminé le groupe spatial  $P2_1/n$  comme unique solution possible. Contrairement à certaines études présentées au chapitre I, les raies extraites du diagramme de poudre par déconvolution et indexées sans ambiguïté ont conduit sans problème au groupe d'espace sans que nous ayons à opérer un affinement par profil total. Celui-ci sera tout de même fait ultérieurement pour ajuster les paramètres instrumentaux.

Afin de travailler dans le groupe spatial plus conventionnel  $P2_1/c$ , la maille a été transformée pour obtenir les paramètres  $a'$ ,  $b'$ ,  $c'$  et  $\beta'$ . La matrice de passage est la suivante :

$$\begin{pmatrix} \bar{a}' \\ \bar{b}' \\ \bar{c}' \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \bar{a} \\ \bar{b} \\ \bar{c} \end{pmatrix}$$

Les nouveaux paramètres de maille sont :

$$a' = 5,646(1)\text{\AA} ; b' = 13,178(2)\text{\AA} ; c' = 7,282(1)\text{\AA} \text{ et } \beta' = 119,74(1)^\circ.$$

Nous pouvons constater que b et c sont proches des paramètres déterminés à partir des cristaux maclés par Mahé-Pailleret [99].

Le diagramme de poudre indexé avec ces nouveaux paramètres est donné dans le tableau III.6.

### III.3.3 - Détermination et affinement du modèle structural.

Comme de nombreuses réflexions ont pu être indexées sans ambiguïté, nous avons essayé, dans un premier temps, de localiser les atomes d'uranium et de vanadium à partir d'une liste de 59 réflexions d'intensité non négligeable.

Une carte tridimensionnelle de Patterson a été calculée en utilisant 59 réflexions ; son interprétation a fourni la position des atomes d'uranium : site 4e avec  $x \approx 0,15$  ;  $y \approx 0,70$  ;  $z \approx 0,32$ .

Simultanément, nous avons utilisé les méthodes directes par l'intermédiaire du programme SHELXS [18] qui conduit aux coordonnées de l'atome d'uranium :  $\approx 0,15$  ;  $\approx 0,69$  ;  $\approx 0,32$  (site 4e) et de l'atome de vanadium en  $\approx 0,20$  ;  $\approx 0,56$  ;  $\approx -0,15$  (site 4e).

Les positions ainsi obtenues pour les deux atomes "lourds" sont introduites dans un programme d'affinement par moindres carrés utilisé classiquement pour les études sur monocristal. L'affinement de ces positions à partir des intensités individuelles intégrées converge à  $R = 0,259$ .

Une synthèse de Fourier-différence permet de localiser une partie des atomes d'oxygène à des distances convenables des atomes d'uranium et de vanadium. Mais, lorsque nous introduisons ces positions dans le processus d'affinement par moindres carrés, les coordonnées évoluent et les distances deviennent inacceptables. De plus, les synthèses de Fourier-différence réalisées ensuite ne permettent pas de placer la totalité des atomes d'oxygène.

Tableau III.6 : diagramme de poudre indexé de  $(\text{UO}_2)_2\text{V}_2\text{O}_7$  ( $\lambda=1,54056\text{\AA}$ ).

$2\theta$ obs	$2\theta$ cal	$I_{\text{obs}}$	h	k	l	$2\theta$ obs	$2\theta$ cal	$I_{\text{obs}}$	h	k	l
13.455	13.427	33	0	2	0	46.518	46.519	22	1	4	-3
18.103	18.080	26	1	0	0	47.315	47.317	13	2	5	-1
19.322	19.302	100	1	1	0	47.835	47.827	14	0	3	3
19.467	19.441	35	0	2	1	47.978	47.970	3	2	2	1
21.337	21.316	22	1	2	-1	48.559	48.558	9	1	6	-2
22.607	22.588	4	1	2	0	48.870	48.857	8	3	1	-2
24.680	24.657	19	0	3	1	49.172	49.162	13	2	4	-3
24.808	24.788	6	1	0	-2	50.552	50.554	4	2	3	1
26.194	26.178	1	1	3	-1	50.833	50.843	8	2	0	-4
27.060	27.043	3	0	4	0	51.634	51.624	7	1	1	-4
28.217	28.203	11	0	0	2	51.986	51.991	7	1	7	0
28.309	28.294	8	1	2	-2	54.020	54.019	8	2	4	1
28.837	28.821	1	1	1	1	55.340	55.332	7	3	3	-3
29.042	29.021	29	0	1	2	55.786	55.803	6	0	5	3
30.589	30.572	51	0	4	-1	56.249	56.247	6	3	0	0
31.379	31.357	3	0	2	2	56.869	56.877	4	0	7	2
31.846	31.833	40	1	4	-1	57.167	57.165	3	1	2	3
32.668	32.654	2	2	1	-1	57.867	57.870	4	2	0	2
33.326	33.311	4	2	0	-2	57.960	57.958	7	3	4	-1
34.037	34.018	15	2	1	-2	58.781	58.784	3	0	1	4
34.786	34.769	17	1	3	1	59.051	59.117	2	1	8	0
36.644	36.631	6	2	0	0	59.464	59.466	2	1	3	3
36.937	36.919	6	0	5	1	59.696	59.701	2	2	2	2
37.298	37.282	20	2	1	0	59.925	59.943	3	2	7	-2
38.012	37.992	5	1	5	-1	61.919	61.931	6	1	8	-2
38.077	38.068	15	2	3	-1	62.112	62.117	4	2	7	0
38.771	38.759	4	1	5	0	62.600	62.599	5	1	4	3
39.200	39.180	2	2	2	0	65.081	65.096	3	1	7	2
39.653	39.636	12	1	2	-3	66.715	66.727	2	4	0	-2
40.906	40.893	2	1	0	2	67.303	67.328	3	2	6	-4
41.069	41.062	10	0	6	0	70.293	70.305	3	1	3	-5
41.496	41.487	12	1	1	2	70.649	70.673	4	2	4	-5
42.628	42.613	8	1	3	-3	71.941	71.964	2	3	6	0
43.597	43.588	3	0	6	1	72.366	72.383	2	3	4	1
44.599	44.592	14	1	5	1	72.961	72.973	2	1	7	-4
45.195	45.201	2	1	6	0	73.162	73.184	4	4	4	-3
45.434	45.432	5	2	3	-3	73.338	73.322	2	0	10	1

Cette expérience enrichissante nous a montré les limites des méthodes classiques appliquées à la diffraction des poudres. Bien que nous soyons dans un cas favorable au départ — symétrie faible et pas d'ambiguïté pour l'indexation des réflexions utilisées — le nombre et la qualité des données sont beaucoup trop faibles pour résoudre la structure entièrement. L'intensité des raies de diffraction X étant directement liée au numéro atomique, il est impératif

de prendre en compte le plus possible de réflexions pour arriver au modèle structural complet puis pour pouvoir l'affiner.

Le numéro atomique des atomes d'oxygène étant petit par rapport à celui de l'uranium ou même du vanadium, la contribution de ceux-ci aux intensités des réflexions n'est pas très importante. C'est pourquoi les données utilisées dans cette première analyse ne nous ont pas permis de déterminer l'arrangement structural complet.

Dans un second temps, nous avons envisagé la résolution de la structure de  $U_2V_2O_{11}$  en employant la méthode préconisée pour une étude sur poudre, c'est-à-dire l'extraction des intensités par affinement de profil total avec contrainte de maille. Pour cela, l'option "*pattern matching*" du programme FULLPROF [16] a été utilisée. Nous avons procédé, comme pour les études précédentes, en affinant les paramètres de maille en même temps que les facteurs instrumentaux.

La totalité des réflexions (plus de 1000 au lieu de 59!) issues de cette opération a servi au calcul, par les méthodes directes, de la position des atomes d'uranium et de vanadium. Les solutions données par le SHELXS sont sensiblement les mêmes que celles recueillies précédemment avec les 59 réflexions. Jusqu'ici, nous n'observons pas de différence notable entre les deux méthodes.

Ce modèle structural partiel est ensuite introduit dans le fichier d'entrée du programme FULLPROF [16] avec les paramètres instrumentaux déjà ajustés et il est affiné par la méthode de Rietveld [3, 4] dans le groupe d'espace  $P2_1/c$ .

Pour ce diagramme, la forme des pics est correctement représentée par la fonction de profil pseudo-Voigt dont on affine le facteur de forme  $\eta$ . Les autres paramètres affinés, qu'ils soient instrumentaux ou structuraux, sont les mêmes que ceux exposés dans la première partie et repris dans les études précédentes ; nous ne les détaillerons donc pas ici.

L'affinement de la structure partielle est poursuivi jusqu'à sa convergence, le calcul d'une synthèse de Fourier-différence permet ensuite de localiser une partie des atomes d'oxygène. Plusieurs synthèses de Fourier-différence alternées avec des cycles d'affinement sont nécessaires pour positionner l'ensemble des atomes.

Jusqu'ici, nous avons attribué un facteur de température isotrope à chacun des atomes et, contrairement au problème rencontré lors de l'affinement par la méthode classique des moindres carrés, nous obtenons, après convergence de l'affinement, des valeurs correctes pour les facteurs d'agitation thermique isotrope.

L'affinement des facteurs d'agitation thermique anisotrope pour les atomes d'uranium et de vanadium permet, notamment, d'améliorer les valeurs des distances U-O et V-O.

Tableau III.7 : détails de l'affinement de Rietveld.

Groupe spatial	$P2_1/c$
Paramètres de maille	$a = 5,6492(1)\text{Å}$ $b = 13,1841(2)\text{Å}$ $c = 7,2844(1)\text{Å}$ $\beta = 119,745(1)^\circ$
Volume	$V = 471,1 \text{ Å}^3$
Z	2
Masse volumique calculée ( $\text{g/cm}^3$ )	5,32
Masse volumique mesurée ( $\text{g/cm}^3$ )	5,31(1)
Domaine angulaire en $2\theta(^\circ)$	10-130
Pas de mesure ( $2\theta^\circ$ )	0,02
Temps de comptage/pas (s)	40
Nombre de réflexions	1606
Nombre de paramètres affinés	55
Décalage d'origine ( $2\theta^\circ$ )	0,0257(2)
Paramètres de profil	$U = 0,023(2)$ $V = -0,007(1)$ $W = 0,0032(2)$
Fonction de profil	Pseudo-Voigt $\eta = 0,90(2)$
$R_{wp}$	16,8%
$R_{wpc}$	22,0%
$R_p$	11,7%
$R_{pc}$	16,5%
$R_F$	2,80%
$R_{\text{Bragg}}$	4,65%
$\chi^2$	3,15

**Tableau III.8** : positions atomiques et facteurs d'agitation thermique de  $(\text{UO}_2)_2\text{V}_2\text{O}_7$  comparés aux valeurs obtenues par Chippindale *et al.* par diffraction neutronique (**gras**) et par diffraction des rayons X sur monocristal (*italique*).

Atome	site	x	y	z	$B_{\text{eq}}^*$ ou $B(\text{Å}^2)$
U	4e	0,1647(4)	0,6783(2)	0,3297(3)	0,62*
		<b>0,1601(4)</b>	<b>0,6782(2)</b>	<b>0,3279(4)</b>	<b>0,29(5)</b>
		<i>0,1643(1)</i>	<i>0,6783(1)</i>	<i>0,3297(1)</i>	⊗
V	4e	0,199(2)	0,5731(6)	-0,149(2)	1,05*
		<i>0,2016(7)</i>	<i>0,5721(2)</i>	<i>-0,1512(3)</i>	1,72
O(1)	4e	0,151(5)	0,662(2)	0,007(4)	0,8(3)
		<b>0,1583(9)</b>	<b>0,6589(3)</b>	<b>0,0064(6)</b>	<b>0,68(8)</b>
		<i>0,155(4)</i>	<i>0,662(1)</i>	<i>0,008(2)</i>	⊗
O(2)	4e	-0,173(6)	0,690(2)	0,212(5)	1,5(7)
		<b>-0,1872(9)</b>	<b>0,6930(3)</b>	<b>0,2044(6)</b>	<b>1,21(7)</b>
		<i>-0,192(3)</i>	<i>0,697(1)</i>	<i>0,206(2)</i>	⊗
O(3)	2d	1/2	1/2	0	3(1)
		<b>1/2</b>	<b>1/2</b>	<b>0</b>	<b>0,83(9)</b>
		<i>1/2</i>	<i>1/2</i>	<i>0</i>	⊗
O(4)	4e	0,194(5)	0,651(2)	-0,337(4)	0,5(2)
		<b>0,2107(5)</b>	<b>0,6550(3)</b>	<b>-0,3282(6)</b>	<b>0,68(6)</b>
		<i>0,216(2)</i>	<i>0,656(1)</i>	<i>-0,328(2)</i>	⊗
O(5)	4e	0,507(6)	0,652(2)	0,461(5)	1,1(9)
		<b>0,5127(7)</b>	<b>0,6525(3)</b>	<b>0,4502(7)</b>	<b>1,40(8)</b>
		<i>0,506(4)</i>	<i>0,651(1)</i>	<i>0,446(2)</i>	⊗
O(6)	4e	-0,068(6)	0,495(2)	-0,268(5)	0,9(4)
		<b>-0,0611(3)</b>	<b>0,4925(3)</b>	<b>-0,2724(5)</b>	<b>0,38(5)</b>
		<i>-0,066(1)</i>	<i>0,494(1)</i>	<i>-0,276(2)</i>	⊗

$$B_{\text{eq}} = \frac{4}{3} \sum_i \sum_j \beta_{ij} \mathbf{a}_i \cdot \mathbf{a}_j$$

⊗ Les valeurs des facteurs d'agitation thermique ne sont pas données dans l'article de Chippindale *et al.*

A la fin de l'affinement, l'accord entre les données observées et calculées est fourni par les facteurs de reliabilité dont les valeurs sont rassemblées dans le tableau III.7 ainsi que par le graphique de la figure III.9 représentant les diagrammes calculé et observé et la différence entre les deux.

Une fois encore, nous pouvons remarquer la valeur relativement élevée des résidus de profil  $R_{wp}$  et  $R_p$  typiquement observée dans les affinements de Rietveld à partir de diffraction des rayons X. Mais les facteurs d'accord les plus significatifs de la qualité du modèle structural,  $R_{Bragg}$  et  $R_F$ , sont très satisfaisants.

Les résultats finaux de l'affinement de Rietveld sont répertoriés au tableau III.7, les coordonnées atomiques et les facteurs d'agitation thermique isotrope au tableau III.8 et le tableau III.9 rassemble les facteurs de température anisotropes pour U et V.

Tableau III.9 : paramètres d'agitation thermique anisotrope pour U et V.

Atome	$\beta_{11}$	$\beta_{22}$	$\beta_{33}$	$\beta_{12}$	$\beta_{13}$	$\beta_{23}$
U	126(9)	1(1)	32(3)	-3(1)	42(5)	-1(1)
V	150(60)	4(1)	91(18)	-2(18)	65(40)	-9(13)

### III.3.4 - Description de la structure et discussion.

Le tableau III.10 regroupe les distances interatomiques et les angles de liaison de  $U_2V_2O_{11}$ .

L'ossature tridimensionnelle du pyrovanadate d'uranyle est construite à partir d'unités  $V_2O_7$  et de bipyramides à base pentagonale  $UO_7$ .

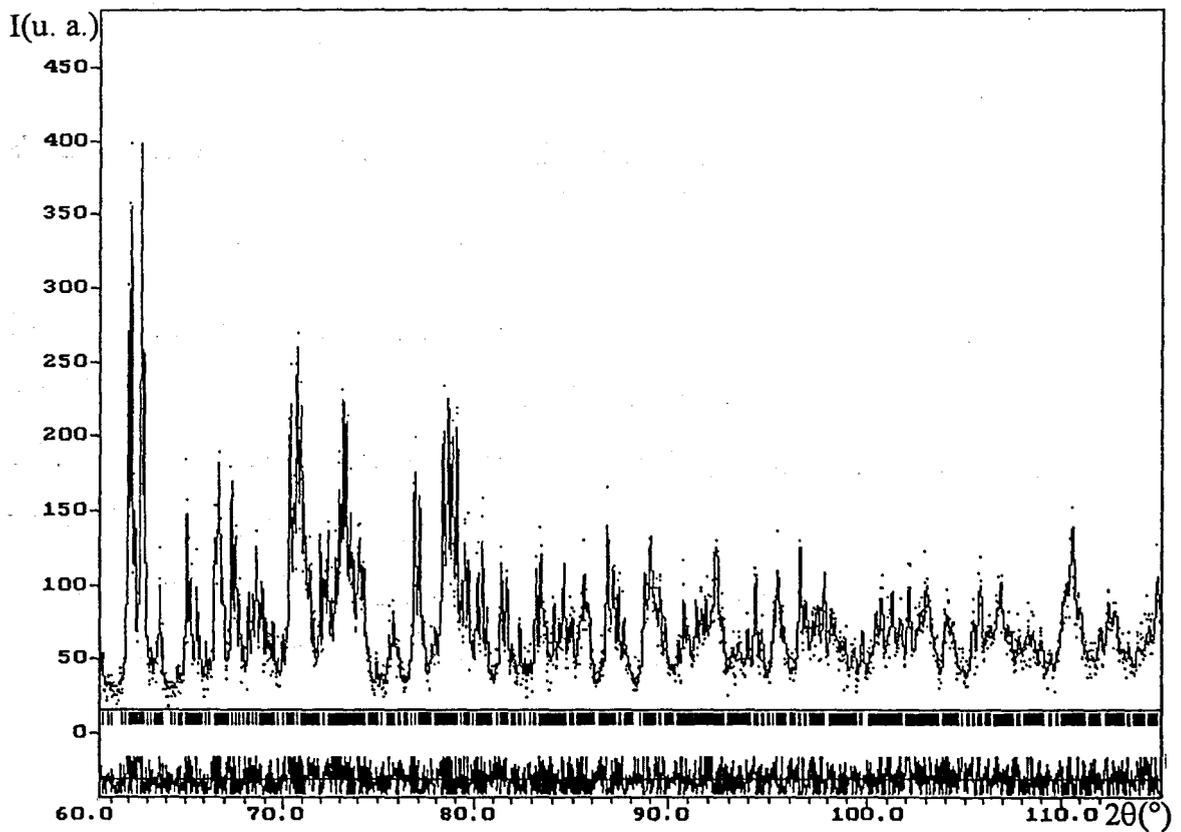
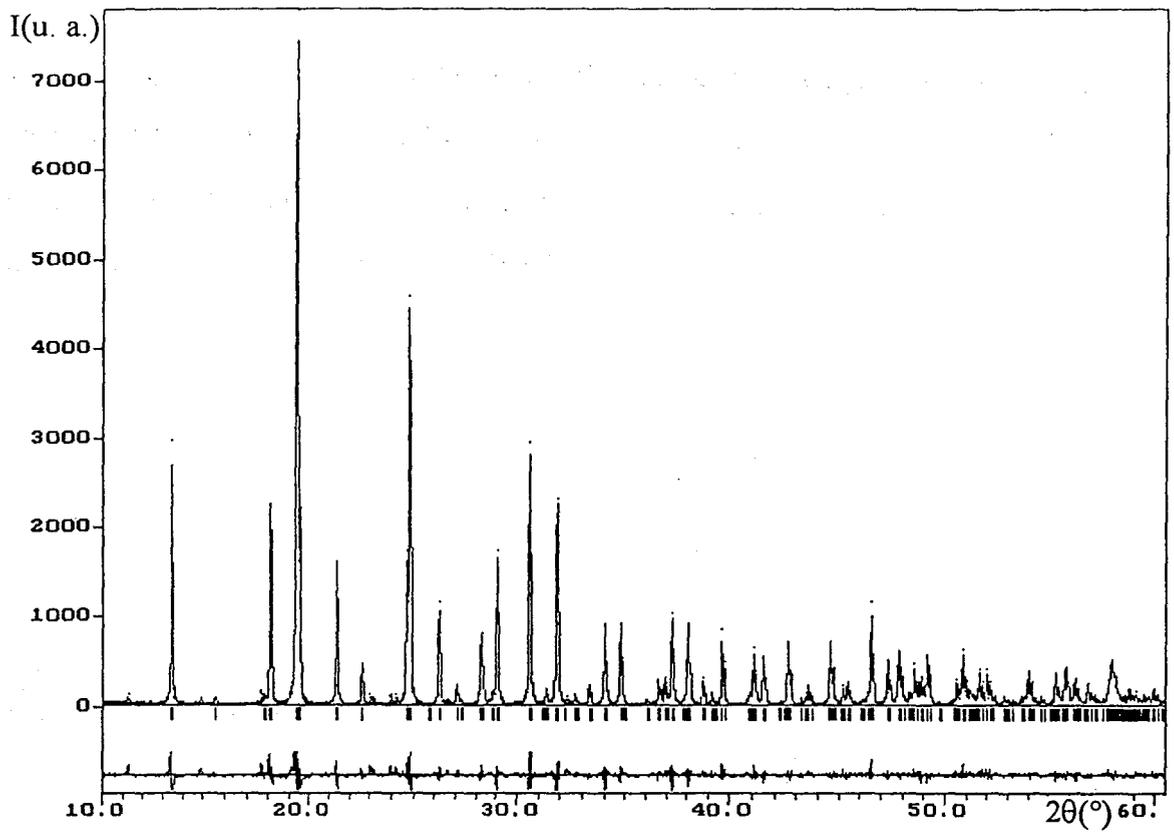


Figure III.9 : diagrammes observé (···) et calculé (—) pour  $(\text{UO}_2)_2\text{V}_2\text{O}_7$ . La courbe en dessous représente la différence entre les deux.

Les groupements  $\text{V}_2\text{O}_7$  sont formés de deux tétraèdres  $\text{VO}_4$  reliés par l'atome d'oxygène O(3) localisé sur un centre de symétrie (figure III.10a) ce qui implique un angle V-O(3)-V de  $180^\circ$ . Cependant, le facteur d'agitation thermique de O(3) est élevé ( $B_{\text{O}(3)} = 3(1)\text{\AA}^2$ ) et l'affinement anisotrope de celui-ci indique une vibration perpendiculairement à la direction V-O-V (figure III.10b).

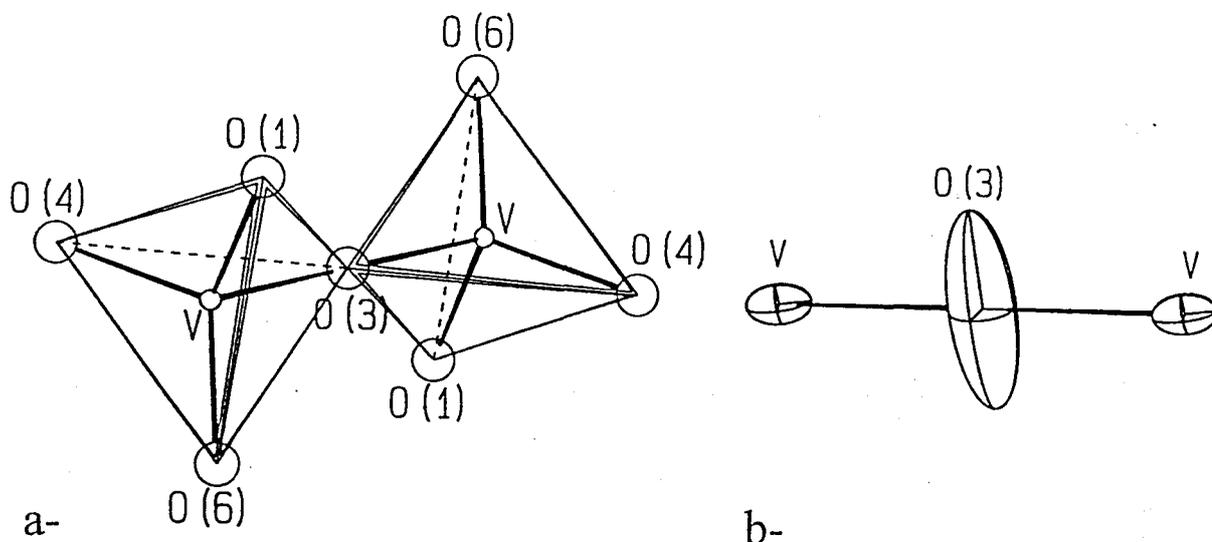


Figure III.10 : a) groupement  $\text{V}_2\text{O}_7$ , b) vibration ellipsoïdale de O(3) perpendiculairement à la liaison V-O-V.

Ceci suggère que l'atome O(3) pourrait ne pas être situé exactement sur le centre de symétrie ce qui conduirait à un angle V-O-V inférieur à  $180^\circ$ . Néanmoins, l'affinement de O(3) en position générale avec un taux d'occupation de 1/2 n'améliore aucunement les résultats. Nous avons, d'autre part, tenté l'affinement de paramètres thermiques anisotropes pour les autres atomes d'oxygène mais cette tentative a échoué : certains  $\beta_{ii}$  sont devenus négatifs. Nous avons donc conservé les résultats de l'affinement de la vibration isotrope pour l'ensemble des atomes d'oxygène.

A l'intérieur de l'unité  $\text{VO}_4$ , la distance V-O(3) ( $1,78(1)\text{\AA}$ ) est légèrement plus longue que les autres distances V-O qui varient de  $1,67(3)\text{\AA}$  à  $1,74(3)\text{\AA}$ . Les angles V-O-V sont compris dans l'intervalle  $100(3)^\circ$ - $117(2)^\circ$ . Les longueurs de liaison sont en accord avec celles

observées dans les ions pyrovanadate ou pyrophosphate pour lesquels la distance entre l'atome d'oxygène pontant et les atomes de vanadium ou de phosphore est plus longue que les autres. Par exemple, dans le pyrovanadate de strontium  $\text{Sr}_2\text{V}_2\text{O}_7$  [103], les distances  $\text{V-O}_{\text{pont}}$  valent, en moyenne,  $1,82\text{\AA}$  alors que les autres distances  $\text{V-O}$  sont comprises entre  $1,657(6)\text{\AA}$  et  $1,711(6)\text{\AA}$ .

L'atome d'uranium est entouré de sept atomes d'oxygène formant une bipyramide à base pentagonale déformée. Les cinq atomes d'oxygène de la base sont à des distances  $\text{U-O}$  comprises entre  $2,32(3)\text{\AA}$  et  $2,60(3)\text{\AA}$ , avec une longueur de liaison moyenne de  $2,43\text{\AA}$ . Les 5 atomes d'oxygène sont impliqués dans le polyèdre du vanadium.

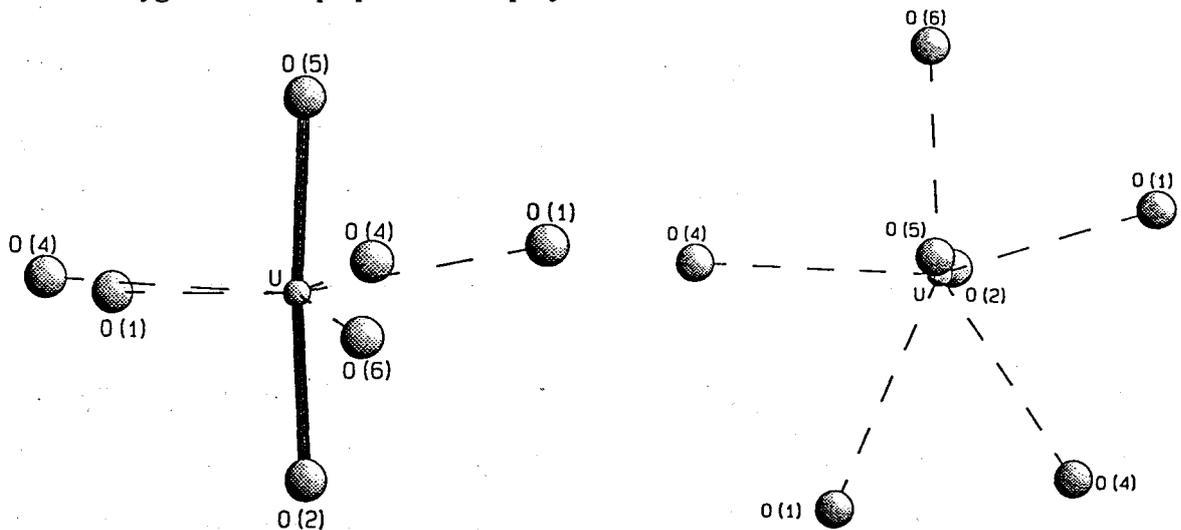


Figure III.11 : bipyramide pentagonale  $\text{UO}_7$ .

Perpendiculairement à ce plan se trouvent deux atomes d'oxygène O(2) et O(5) qui ne participent pas au polyèdre du vanadium. Les distances entre ces atomes et l'atome d'uranium sont plus courtes que les autres distances  $\text{U-O}$  ( $1,66(4)\text{\AA}$  et  $1,72(4)\text{\AA}$ ) et, combinées avec l'angle axial O(2)-U-O(5) de  $173^\circ$ , sont compatibles avec la liaison linéaire symétrique rencontrée dans le groupement uranyle  $(\text{UO}_2)^{2+}$  (figure III.11).

Ces longueurs de liaison  $\text{U=O}$  sont particulièrement courtes comparées à la valeur de  $1,79\text{\AA}$  calculée pour l'ion uranyle dans les composés de type carnotite, par exemple [60, 104].

Comme c'est souvent le cas lors de calculs issus de données de diffraction X sur poudre, la précision obtenue sur les résultats n'est pas très bonne et, en particulier pour les atomes légers (oxygène) quand ils sont en présence d'atomes lourds (uranium).

Tableau III.10 : distances interatomiques (Å) et angles de liaison (°) dans  $(\text{UO}_2)_2\text{V}_2\text{O}_7$ .

Polyèdre du vanadium					
V-O(1)	1,74(3)	O(1)-O(4)	2,64(4)	O(1)-V-O(4)	100(3)
V-O(3)	1,78(1)	O(1)-O(6)	2,81(4)	O(1)-V-O(6)	111(3)
V-O(4)	1,70(3)	O(1)-O(3)	2,92(3)	O(1)-V-O(3)	112(3)
V-O(6)	1,67(3)	O(3)-O(6)	2,81(3)	O(3)-V-O(6)	109(2)
		O(3)-O(4)	2,96(3)	O(3)-V-O(4)	117(2)
		O(4)-O(6)	2,72(4)	O(4)-V-O(6)	108(3)
Polyèdre de l'uranium					
U-O(2)	1,66(4)	O(1)-O(4) <sup>iii</sup> <sub>010</sub>	2,68(4)	O(4) <sup>iii</sup> <sub>010</sub> -O(1) <sup>iii</sup> <sub>010</sub>	2,64(4)
U-O(5)	1,72(4)	O(1) <sup>iii</sup> <sub>010</sub> -O(4) <sub>001</sub>	2,68(4)	O(4) <sup>iii</sup> <sub>010</sub> -O(5)	2,81(5)
U-O(1)	2,32(3)	O(1) <sup>iii</sup> <sub>010</sub> -O(2)	2,81(4)	O(4) <sub>001</sub> -O(2)	2,93(4)
U-O(1) <sup>iii</sup> <sub>010</sub>	2,50(3)	O(1)-O(5)	2,90(4)	O(4) <sup>iii</sup> <sub>010</sub> -O(2)	3,09(5)
U-O(4) <sub>001</sub>	2,60(3)	O(1)-O(2)	2,90(5)	O(4) <sub>001</sub> -O(6) <sup>iv</sup> <sub>010</sub>	3,23(4)
U-O(4) <sup>iii</sup> <sub>010</sub>	2,38(3)	O(1)-O(6) <sup>iv</sup> <sub>010</sub>	3,00(4)	O(4) <sup>iii</sup> <sub>010</sub> -O(5)	3,28(4)
U-O(6) <sup>iv</sup> <sub>010</sub>	2,34(3)	O(1) <sup>iii</sup> <sub>010</sub> -O(5)	3,30(5)	O(6) <sup>iv</sup> <sub>010</sub> -O(2)	2,72(4)
				O(6) <sup>iv</sup> <sub>010</sub> -O(5)	2,90(5)
O(2)-U-O(5)	173(9)				

Cartes de symétrie : ii :  $\bar{x}, \frac{1}{2} + y, \frac{1}{2} - z$ ; iii :  $x, \frac{1}{2} - y, \frac{1}{2} + z$ ; iv :  $\bar{x}, \bar{y}, \bar{z}$

Toutefois, des distances du même ordre ont été observées dans d'autres composés possédant des groupements uranyles : par exemple, dans  $\text{U}(\text{UO}_2)(\text{PO}_4)_2$ , les longueurs de liaison  $\text{U}=\text{O}$  dans l'ion uranyle calculées à partir de diffraction des rayons X sur poudre, sont de  $1,65\text{\AA}$  et  $1,76\text{\AA}$  ; dans cette étude, la précision a été améliorée par l'exploitation de diffraction des neutrons [105]. Une telle distance  $\text{U}=\text{O}$  avait déjà été observée dans  $\alpha\text{-UO}_3$ , étudié par diffraction neutronique :  $\text{U}-\text{O} = 1,64(4)\text{\AA}$  [106].

A la suite de ces constatations,  $\text{U}_2\text{V}_2\text{O}_{11}$  peut être considéré comme un divanadate ou pyrovanadate d'uranyle et peut donc être formulé  $(\text{UO}_2)_2\text{V}_2\text{O}_7$ .

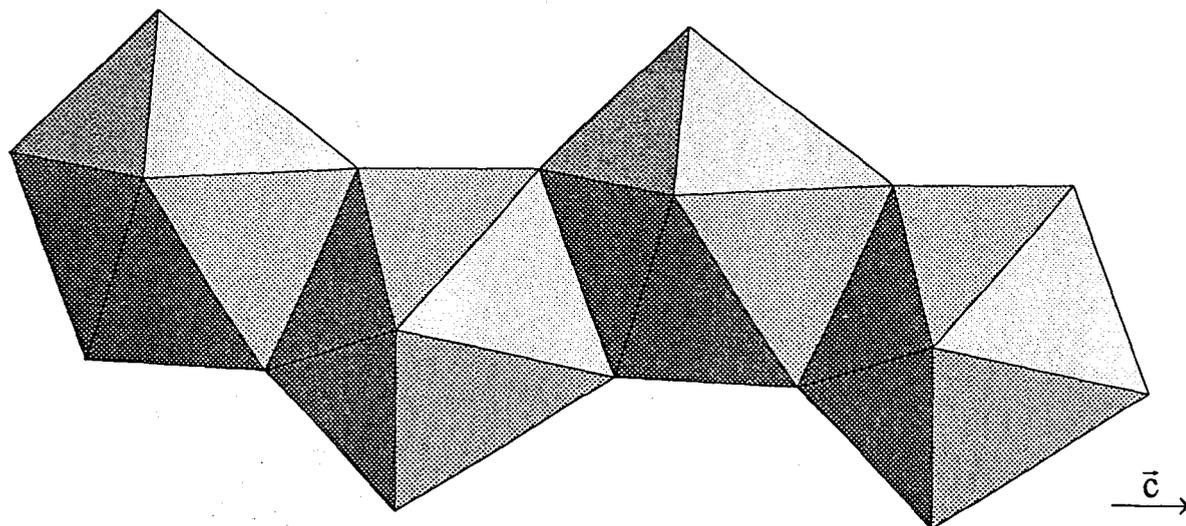


Figure III.12 : chaînes infinies de pyramides  $\text{UO}_7$  le long de l'axe  $\bar{c}$

Le réseau tridimensionnel résulte de la mise en commun de groupements  $\text{V}_2\text{O}_7$  et  $\text{UO}_7$  par l'intermédiaire des atomes d'oxygène constituant la base pentagonale des bipyramides  $\text{UO}_7$ .

Comme le montre la figure III.12, une bipyramide  $\text{UO}_7$  partage deux arêtes  $\text{O}(1)-\text{O}(4)$  avec deux autres polyèdres  $\text{UO}_7$  pour former une chaîne infinie le long de l'axe  $\bar{c}$ . Ces files sont reliées par les anions pyrovanadates (figure III.13). Le polyèdre de l'uranium met une

arête O(1)-O(4) en commun avec l'arête d'un tétraèdre d'une unité  $\text{V}_2\text{O}_7$ , il partage deux sommets (O(2) et O(6)) avec deux groupements  $\text{VO}_4$  opposés appartenant à deux entités  $\text{V}_2\text{O}_7$  translattées de  $a$  l'une par rapport à l'autre ; enfin, il partage le dernier sommet O(4) avec un quatrième groupe  $\text{V}_2\text{O}_7$ . Donc une bipyramide  $\text{UO}_7$  est reliée à deux autres polyèdres  $\text{UO}_7$  et quatre groupements  $\text{V}_2\text{O}_7$ .

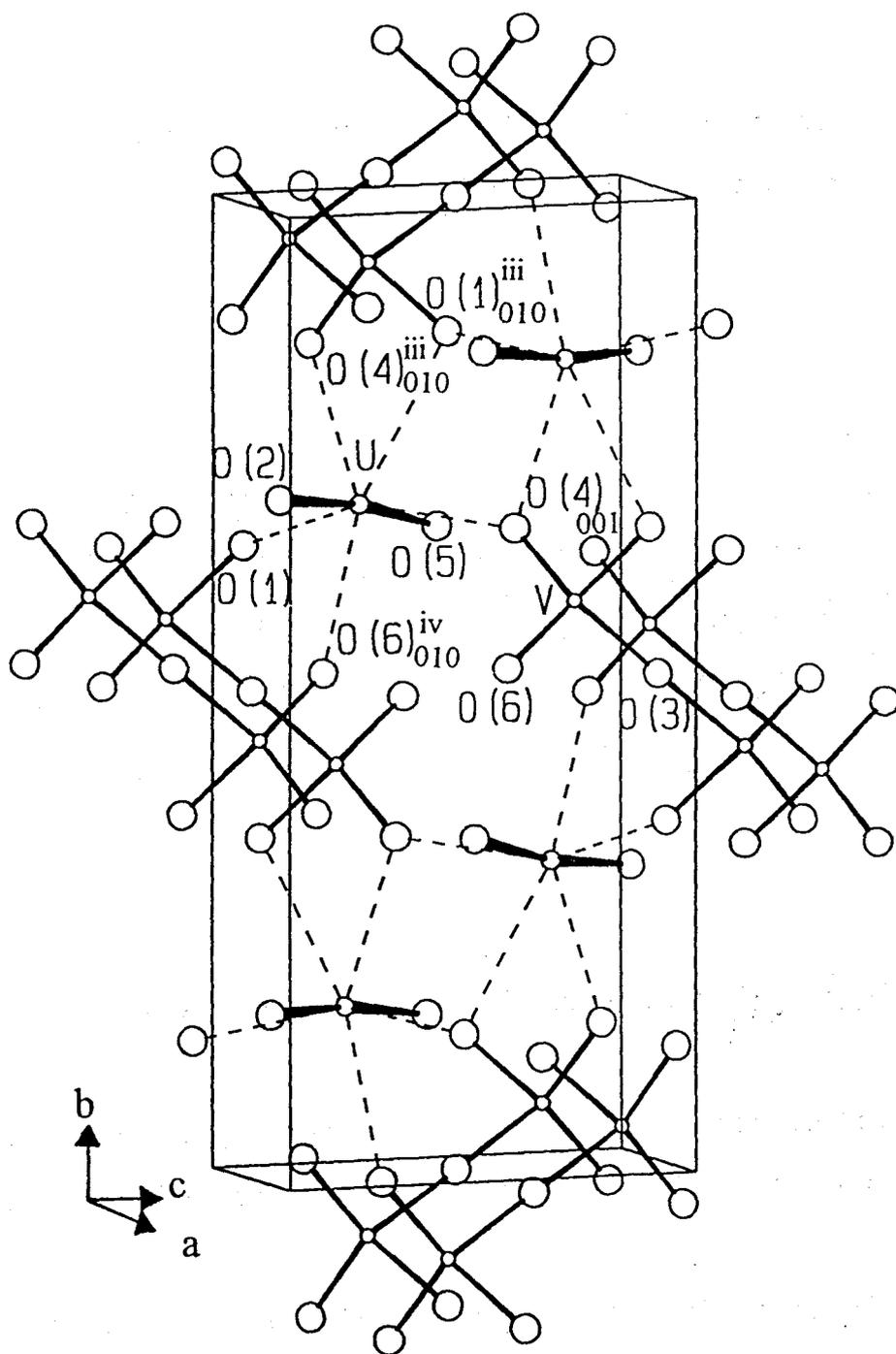


Figure III.13 : structure de  $(\text{UO}_2)_2\text{V}_2\text{O}_7$ .

D'un autre côté, un tétraèdre  $VO_4$  est lié à quatre bipyramides  $UO_7$  différentes, une par l'arête O(1)-O(4), une par le sommet O(6), une par le sommet O(1) et la dernière par le sommet O(4).

La structure de  $U_2V_2O_{11}$  a été récemment déterminée par Chippindale *et al* [107] à partir de la diffraction des rayons X sur monocristal, complétée par une étude de diffraction neutronique sur poudre permettant d'obtenir une meilleure précision sur la position des atomes d'oxygène. Leurs résultats ont été publiés simultanément aux nôtres. Nos résultats sont en parfait accord avec ceux de Chippindale *et al.* et montrent que la résolution de structures à partir de diffraction des poudres permet de rivaliser avec la diffraction sur monocristal tout au moins en ce qui concerne la détermination du modèle structural. Les résultats de l'affinement sont bien sûr meilleurs dans les cas de l'analyse sur monocristal, le nombre de données étant beaucoup plus important, ou par diffraction des neutrons pour la précision sur la position des atomes d'oxygène. Il faut cependant remarquer que pour certaines coordonnées, les valeurs déduites de la diffraction X sur poudre sont plus proches de celles déterminées par diffraction X sur monocristal alors que pour d'autres coordonnées, elles se rapprochent davantage de celles de la diffraction neutronique.

### III.4 - L'uranyl-vanadate de cuivre $\text{Cu}(\text{UO}_2)_2\text{V}_2\text{O}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ .

#### III.4.1 - Introduction.

L'étude, au laboratoire, des composés de type carnotite  $\text{M}_2(\text{UO}_2)_2\text{V}_2\text{O}_8$  (notés MUV) où M est un cation monovalent, a été complétée par une analyse d'uranyl-vanadates hydratés dans lesquels M est un cation bivalent. De même que pour MUV, nous désignerons ces composés de formule  $\text{M}^{\text{II}}(\text{UO}_2)_2\text{V}_2\text{O}_8 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ , par l'écriture simplifiée MUV,  $x\text{H}_2\text{O}$ . Qu'ils soient naturels (M=Ca, Ba, Pb) ou synthétiques (M=Sr, Mn, Co, Ni), ces composés ont fait l'objet de plusieurs études mais, jusqu'alors, seule la structure de l'uranyl-vanadate de nickel avait été résolue.

L'étude de ces matériaux par M. Saadi [57] l'a conduit à préparer des phases inédites de cuivre, zinc et cadmium. La synthèse directe des composés au zinc et au cadmium, hydratés à quatre molécules d'eau, a été effectuée par voie hydrothermale.

Le diagramme de diffraction X de la phase de zinc est semblable à celui de NiUV,  $4\text{H}_2\text{O}$  ; la structure a donc été affinée par la méthode de Rietveld à partir de données de diffraction recueillies sur poudre. Par contre, CdUV,  $4\text{H}_2\text{O}$  a été préparé sous forme de monocristaux et la structure a été résolue à partir de données de diffraction X sur monocristal. Les résultats montrent le même arrangement structural que dans les phases de NiUV et ZnUV.

Par contre, le diagramme de CuUV,  $4\text{H}_2\text{O}$  diffère davantage des précédents et la maille est différente (symétrie monoclinique au lieu de orthorhombique). Des essais de synthèse de monocristaux ont été entrepris ; malheureusement, en dépit de nombreuses tentatives, ils se sont révélés négatifs. La détermination de la structure de CuUV,  $4\text{H}_2\text{O}$  à partir de données de diffraction X sur poudre a donc été envisagée.

### III.4.2 - Synthèse.

#### III.4.2.1 - Par réaction d'échange.

Comme pour la carnotite d'argent, l'uranyl-vanadate de cuivre peut être préparé par réaction d'échange d'ions à partir de  $NaUV, 4H_2O$ .

La poudre  $NaUV, 4H_2O$  est ajoutée à une solution aqueuse de chlorure de cuivre ( $CuCl_2, 2H_2O$ ) dans le rapport molaire  $CuCl_2, 2H_2O/NaUV, 4H_2O$  égal à 30. Le mélange aqueux est introduit dans un tube de verre, rempli aux 2/3, scellé, puis porté pendant huit jours à  $180^\circ C$ , en autoclave.

Le produit de la réaction est lavé plusieurs fois à l'eau puis séché à l'air. Un diagramme de diffraction X réalisé sur la poudre jaune ainsi obtenue montre des similitudes avec les diagrammes des uranyl-vanadates de nickel, zinc et cadmium.

L'absence de sodium, révélée par absorption atomique, montre que la réaction d'échange est quantitative.

#### III.4.2.2 - Par synthèse directe.

La réaction s'effectue aussi en autoclave dans les mêmes conditions que précédemment à partir d'un mélange stœchiométrique d'oxyde ou de chlorure de cuivre, d'oxyde d'uranium VI ( $UO_3, 1H_2O$ ) ou de sel d'uranyle (nitrate ou acétate) et de  $V_2O_5$  ou  $NaVO_3$ .

Le diagramme de diffraction de la poudre obtenue à l'issue de la réaction est identique à celui réalisé à partir de la poudre préparée par réaction d'échange.

### III.4.3 - Stabilité thermique.

Le composé synthétisé correspond en fait à un hydrate à  $4H_2O$ . La courbe d'A.T.G (figure III.14) montre que la perte totale d'eau représente 8% de la masse initiale. Cette valeur correspond au départ de quatre molécules d'eau.

La courbe montre en outre que la déshydratation se fait en deux étapes suivant le processus :

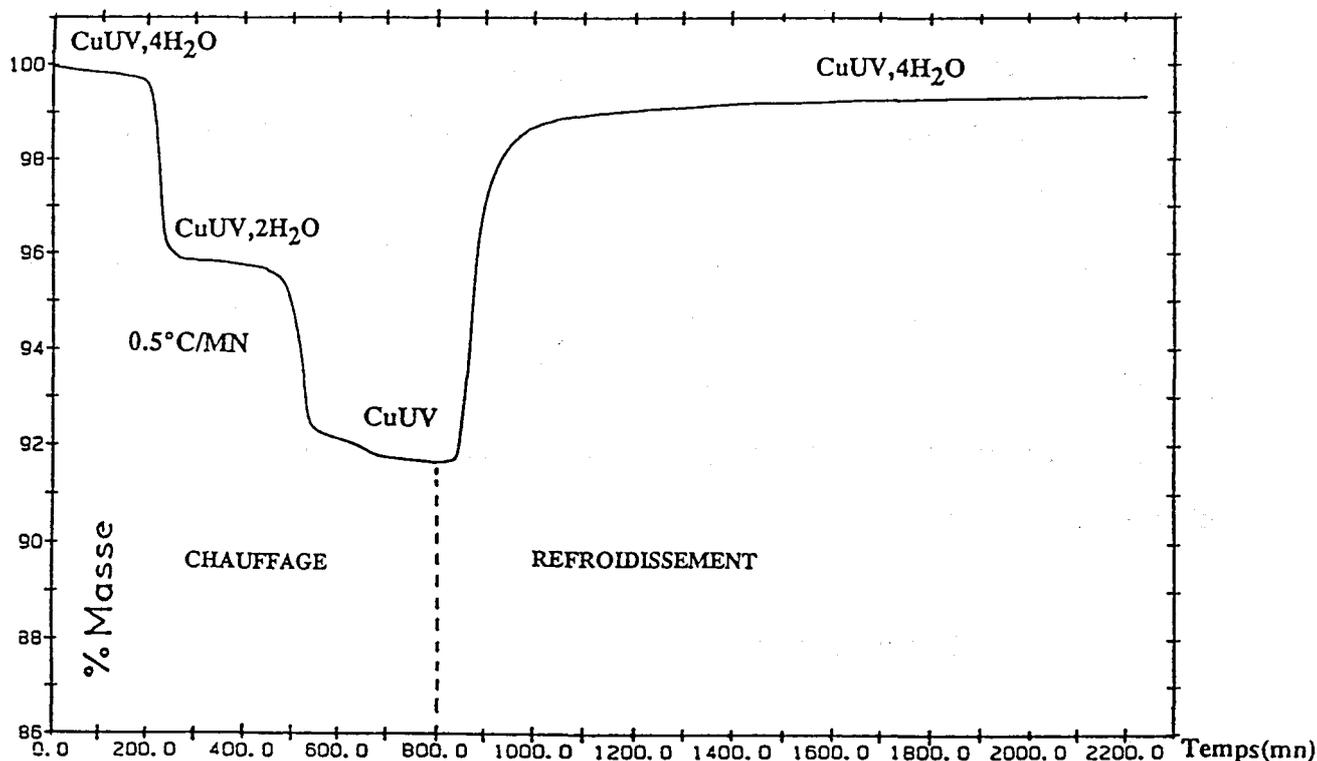
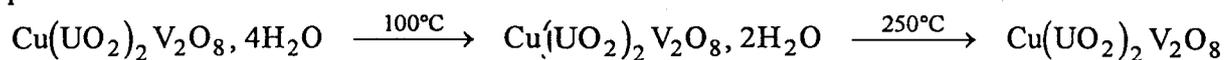


Figure III.14 : courbe d'ATG de  $\text{CuUV} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

Cette courbe indique également que l'espèce anhydre  $\text{CuUV}$  se réhydrate en l'espace de quelques heures à l'air, dès que le chauffage du four est coupé.

La réhydratation s'effectue en une seule étape et donne directement  $\text{CuUV} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ .

Le spectre de diffraction X en fonction de la température (DXHT), enregistré entre 10 et 426°C avec un programme de 0,17°C/min confirme les résultats de l'ATG et permet de

visualiser (fig. III.15) le spectre des espèces  $\text{CuUV}$ ,  $2\text{H}_2\text{O}$  et  $\text{CuUV}$  qui apparaissent respectivement dès 218 et 322°C.

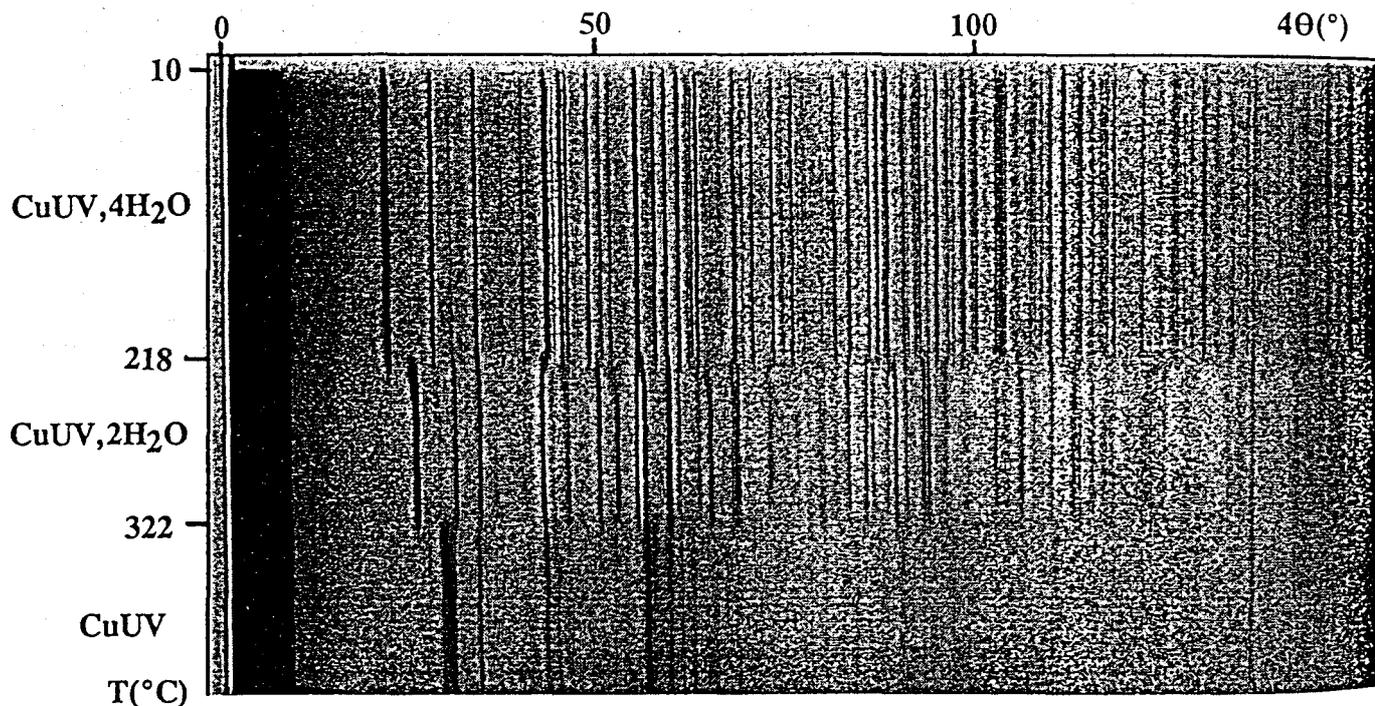


Figure III.15 : cliché DXHT de  $\text{CuUV}$ ,  $4\text{H}_2\text{O}$

Les mêmes transformations sont suivies sur diffractomètre Siemens D5000 (figure III.16). Le programme de montée en température comporte un palier tous les  $10^{\circ}\text{C}$  au cours duquel le diagramme est enregistré. L'évolution des diagrammes en fonction de la température montre qu'à  $120^{\circ}\text{C}$  a lieu la transformation de l'hydrate à  $4\text{H}_2\text{O}$  en hydrate à  $2\text{H}_2\text{O}$ . A  $250^{\circ}\text{C}$  a lieu la transformation de l'hydrate à  $2\text{H}_2\text{O}$  en composé anhydre.

La courbe de DSC (figure III.17) tracée avec un programme de  $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$  présente deux pics endothermiques, situés à  $175$  et  $325^{\circ}\text{C}$ , dus aux déshydratations successives.

Le phénomène exothermique observé à  $495^{\circ}\text{C}$  est attribué à la décomposition de  $\text{CuUV}$  en un mélange, analysé par diffraction X, contenant principalement du pyrovanadate d'uranyle  $(\text{UO}_2)_2\text{V}_2\text{O}_7$  accompagné d'une ou plusieurs autres phases non identifiées.

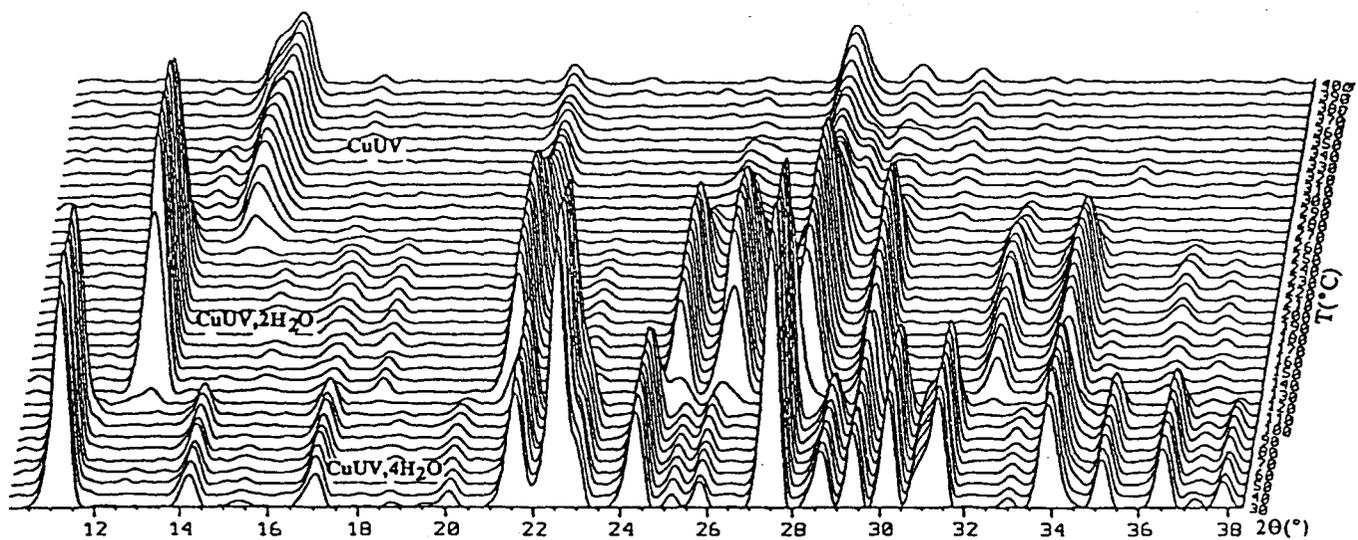


Figure III.16 : évolution du diagramme de poudre de  $\text{CuUV} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  en fonction de la température

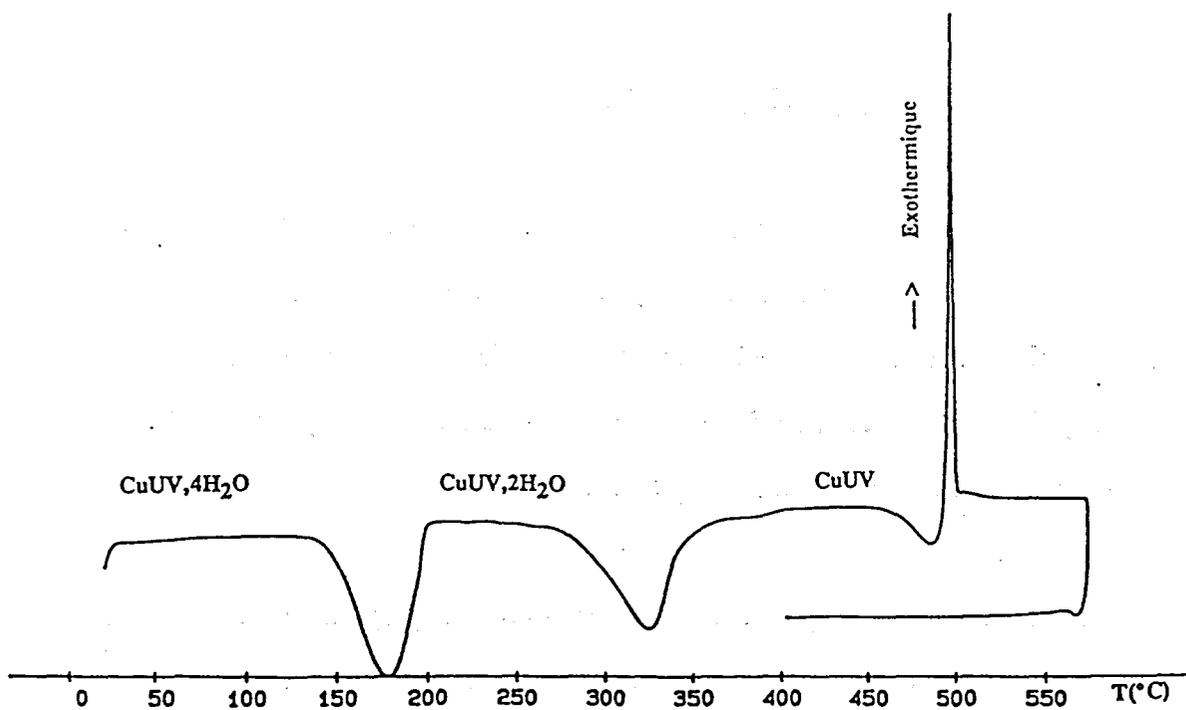


Figure III.17 : courbe DSC de  $\text{CuUV} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ .

### III.4.4 - Détermination des paramètres de maille et du groupe spatial de $\text{Cu}(\text{UO}_2)_2\text{V}_2\text{O}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ .

La poudre précédemment synthétisée est finement broyée et disposée sur un porte-échantillon de telle façon que les phénomènes d'orientation préférentielle soient minimisés. Un diagramme de diffraction des rayons X est ensuite collecté au moyen du diffractomètre Siemens D5000 dans le domaine angulaire 9-110° en  $2\theta$ , avec un pas de mesure de 0,025° ( $2\theta$ ) et un temps de comptage de 40s.

La position précise des pics est obtenue à l'aide du programme PROFILE. Les 20 premières raies sont indexées par le programme TREOR [49, 50] dans une symétrie monoclinique avec les figures de mérite  $M(20)=19$  et  $F_{20}=36(0,008 ; 72)$  [55, 56]. Les paramètres de maille obtenus après affinement sont :  $a=16,041(5)\text{Å}$  ;  $b=8,262(2)\text{Å}$  ;  $c=10,605(3)\text{Å}$  ;  $\beta=100,33(1)^\circ$ .

Le composé au cuivre cristallise dans une maille monoclinique alors que les autres composés  $\text{M}^{\text{II}}(\text{UO}_2)_2\text{V}_2\text{O}_8 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  adoptent une maille orthorhombique (tableau III.11). Toutefois, nous pouvons constater que la valeur des paramètres  $b$  et  $c$  est conservée, ce qui laisse supposer que l'arrangement sous forme de couches  $\left[ (\text{UO}_2)_2\text{V}_2\text{O}_8 \right]_n^{2n-}$  existe aussi dans cette phase de cuivre. Par contre la distance interfeuille est beaucoup trop grande dans le cas du cuivre comme le montre la figure III.18 représentant la variation de cette distance en fonction du rayon du cation  $\text{M}^{\text{II}}$  en coordination octaédrique [108].

Les paramètres de maille affinés par moindres carrés sont utilisés pour l'affinement du diagramme dans son ensemble en "*pattern matching*". Le profil des réflexions est modélisé par une fonction pseudo-Voigt dont la variable  $\eta$  est affinée en même temps que les paramètres instrumentaux. A l'issue de cet affinement, une liste de réflexions beaucoup plus complète que celle obtenue précédemment par le programme PROFILE permet d'indexer toutes les composantes individuelles de Bragg. Le diagramme de poudre indexé est donné au tableau III.12.

Tableau III.11 : données cristallographiques des composés  $M^{II}(UO_2)_2V_2O_8 \cdot xH_2O$ .

Produits	Z	G. S.	a(Å)	b(Å)	c(Å)	références
$Ca(UO_2)_2V_2O_8 \cdot 8H_2O$ Tyuyamunite	4	Pncn	20,40	8,36	10,36	[109, 110, 111]
$Ca(UO_2)_2V_2O_8 \cdot 3H_2O$ Metatyuyaminite	4	Pmcn	17,34	8,49	10,54	[112, 111]
$Sr(UO_2)_2V_2O_8 \cdot 5H_2O$ synth.	4	Pnca	16,25	8,52	10,32	[113]
$Ba(UO_2)_2V_2O_8 \cdot 5H_2O$ Francevillite, synth.	4	Pnca	16,76	8,51	10,41	[114, 115, 116]
$Pb(UO_2)_2V_2O_8 \cdot 5H_2O$ Curienite, synth.	4	Pnca	16,34	8,45	10,40	[115, 117]
$Mn(UO_2)_2V_2O_8 \cdot 4H_2O$ Fritzscheite, synth.	4	Pmcm	15,54	8,25	10,59	[113]
$Co(UO_2)_2V_2O_8 \cdot 4H_2O$ synth.	4	Pmcn	15,26	8,23	10,59	[113]
$Ni(UO_2)_2V_2O_8 \cdot 4H_2O$ synth.	4	Pmcn	15,06	8,23	10,58	[113, 118]
$Cd(UO_2)_2V_2O_8 \cdot 4H_2O$ synth.	4	Pmcn	15,828(3)	8,239(1)	10,596(2)	[57]
$Zn(UO_2)_2V_2O_8 \cdot 4H_2O$ synth.	4	Pmcn	15,271	8,232(1)	10,568(2)	[57]

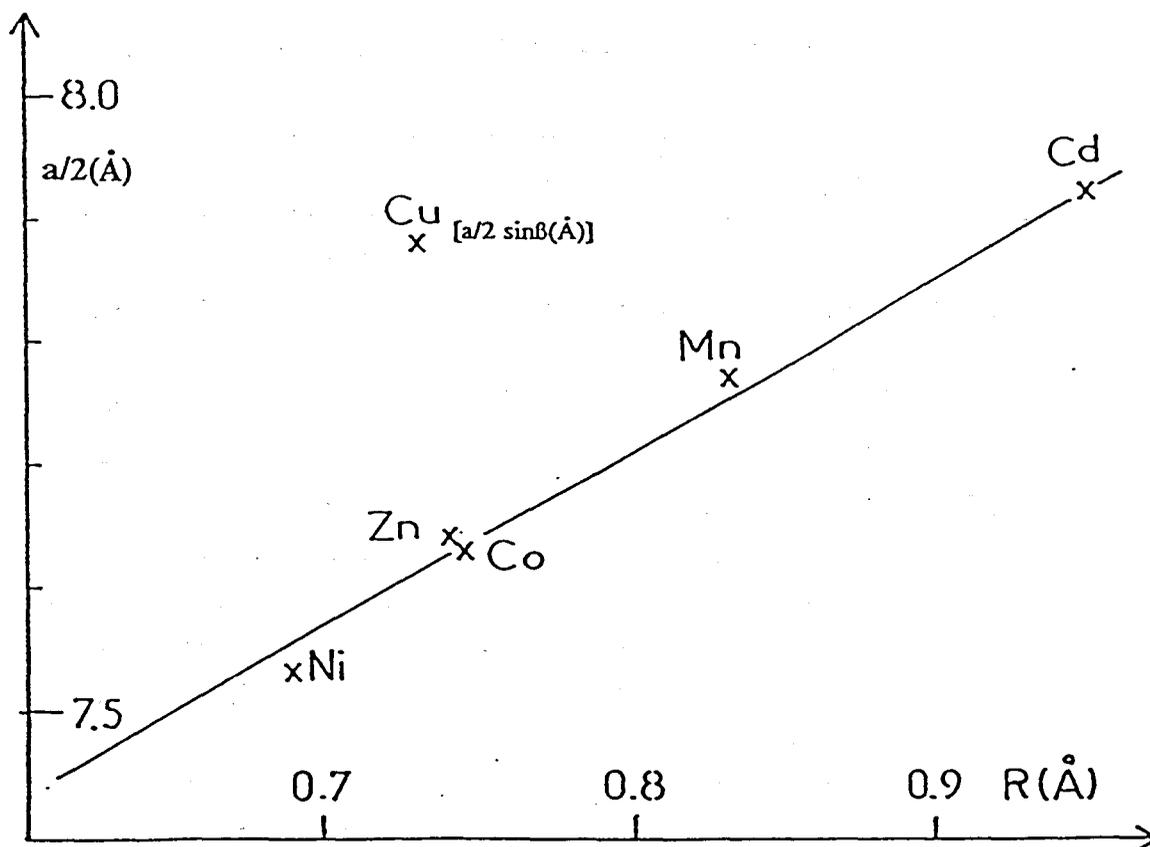


Figure III.18 : variation de la distance interfeuillelet en fonction de la taille des cations MUV,  $4\text{H}_2\text{O}$

Les conditions d'existence des réflexions ( $hkl$ ,  $h+k=2n$  et  $h0l$ ,  $l=2n$ ) indiquent le groupe spatial  $\text{C}2/c$ .

#### III.4.5 - Détermination de la structure.

La totalité des réflexions issue de l'affinement de profil précédent est utilisée comme données dans le programme SHELXS [18] afin de positionner les atomes lourds. Le calcul par les méthodes directes nous a permis de déterminer la position de l'atome d'uranium en site  $8f$ , en  $\approx 0,246$  ;  $\approx 0,219$  ;  $\approx 0,190$ .

Tableau III.12 : diagramme de poudre de  $\text{Cu}(\text{UO}_2)_2\text{V}_2\text{O}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  ( $\lambda_{\text{CuK}\alpha_1} = 1,54056 \text{ \AA}$ ).

h	k	l	$2\theta_{\text{obs}}$	$2\theta_{\text{calc}}$	$I/I_0$	h	k	l	$2\theta_{\text{obs}}$	$2\theta_{\text{calc}}$	$I/I_0$
2	0	0	11,210	11,204	100	2	0	4	38,182	38,202	<1
1	1	-1	14,176	14,180	18	3	3	1	38,568	38,556	<1
1	1	1	15,341	15,342	3	6	2	0	40,637	40,630	6
0	0	2	16,983	16,983	13	2	2	-4	40,673	40,743	<1
2	0	-2	18,631	18,618	2	1	3	-3	41,540	41,548	6
3	1	0	20,003	19,993	4	6	2	-2	41,730	41,727	4
0	2	0	21,497	21,493	25	1	3	3	42,851	42,870	6
1	1	2	21,697	21,709	5	5	1	3	43,391	43,396	4
2	0	2	22,020	22,028	4	3	3	-3	43,466	43,465	4
4	0	0	22,513	22,517	52	0	4	0	43,781	43,793	2
3	1	1	22,910	22,916	15	7	1	1	43,919	43,933	5
2	2	0	24,306	24,300	20	1	1	-5	44,079	44,092	9
2	2	-1	25,086	25,087	5	3	1	-5	45,098	45,095	3
4	0	-2	25,729	25,733	5	2	4	0	45,352	45,349	3
1	1	-3	27,435	27,441	32	2	4	-1	45,826	45,809	3
0	2	2	27,511	27,520	11	8	0	0	45,963	45,968	6
2	2	-2	28,581	28,583	11	8	0	-2	46,162	46,149	3
1	1	3	29,301	29,310	13	2	4	1	46,627	46,630	3
3	1	-3	30,130	30,132	15	6	2	2	46,816	46,818	1
4	0	2	30,730	30,741	5	3	3	3	47,197	47,213	6
2	2	2	30,967	30,968	5	0	4	2	47,281	47,294	5
4	2	0	31,320	31,326	15	7	1	2	47,987	47,982	3
5	1	1	32,911	32,894	1	5	3	-3	48,315	48,313	4
4	2	-2	33,772	33,769	6	0	2	5	48,840	48,859	1
1	3	-1	33,861	33,855	6	5	1	-5	49,022	49,039	5
6	0	0	34,068	34,058	4	2	4	2	49,545	49,546	2
1	3	1	34,399	34,383	2	4	4	0	49,778	49,789	5
3	1	3	35,066	35,079	6	3	1	5	51,039	51,066	5
5	1	-3	36,477	36,473	7	8	2	0	51,265	51,280	7
3	3	-1	37,112	37,108	1	0	4	3	51,419	51,412	3
3	1	-4	37,236	37,221	<1	4	4	-2	51,491	51,489	3
4	2	2	37,822	37,820	2	2	4	-3	51,698	51,672	4

Les autres atomes, beaucoup plus légers, sont difficiles à localiser à ce stade de l'analyse. Nous nous limitons donc, pour le moment, à l'affinement du modèle partiel constitué de l'atome d'uranium. L'affinement est effectué par la méthode de Rietveld [3, 4], par l'intermédiaire du programme FULLPROF [16] en traitant simultanément les facteurs instrumentaux, ajustés lors de l'étape de "*pattern matching*", et les facteurs structuraux.

Une synthèse de Fourier-différence, consécutive à cet affinement, permet de localiser l'atome de cuivre en position particulière en site 4e (0, y, 1/4) avec  $y \approx 0,76$ . Cette position est ajoutée à l'atome d'uranium et l'ensemble est affiné jusqu'à convergence des facteurs de reliabilité. Un deuxième calcul de synthèse de Fourier-différence est réalisé pour positionner l'atome de vanadium en site 8f ( $\approx 0,30$  ;  $\approx 0,90$  ;  $\approx 0,06$ ).

Après l'affinement de ce modèle structural partiel constitué des atomes lourds, plusieurs séries de Fourier-différence sont nécessaires à la localisation de l'ensemble des atomes d'oxygène : sept d'entre eux se trouvent en position générale et deux en position particulière. En réalité d'autres maximums, de même intensité, apparaissent sur la dernière synthèse de Fourier-différence. Les positions occupées par les atomes d'oxygène sont déterminées par un calcul des distances interatomiques qui permet de rejeter les maximums parasites. En effet, comme nous l'avons déjà expliqué, la qualité des données de diffraction recueillies sur poudre est nettement plus faible qu'en diffraction sur monocristal et la localisation des derniers atomes est parfois délicate.

Finalement, nous avons réussi à placer la totalité des atomes à partir des données de diffraction X sur poudre malgré la présence d'atomes lourds tels que l'uranium ( $Z=92$ ) à côté d'atomes très légers comme l'oxygène ( $Z=8$ ) qui n'apportent qu'une très faible contribution au diagramme de diffraction.

Tableau III.13 : résultats de l'affinement par la méthode de Rietveld

Groupe spatial	C2/c
Paramètres de maille	a = 16,0415(6)Å b = 8,2595(3)Å c = 10,6042(3)Å $\beta = 100,318(3)^\circ$
Volume	V = 1382,3Å <sup>3</sup>
Z	4
Domaine angulaire en $2\theta(^\circ)$	9 - 110
Pas de mesure ( $2\theta^\circ$ )	0,025
Temps de comptage (s)	40
Nombre de réflexions	1744
Nombre de paramètres affinés	52
Décalage d'origine ( $2\theta^\circ$ )	0,0269(3)
Direction d'orientation préférentielle	[100]
G (fonction de March)	0,974(3)
Paramètres de profil	U = 0,15(1) V = - 0,078(5) W = 0,0172(8)
$R_{wp}$	12,5%
$R_{wpc}$	19,7%
$R_p$	9,49%
$R_{pc}$	16,4%
$R_F$	2,82%
$R_{Bragg}$	8,33%
$\chi^2$	2,74

Par contre, comme dans les autres études structurales d'oxydes à base d'uranium, nous avons été confrontés au problème des facteurs d'agitation thermique des atomes d'oxygène qui n'ont plus aucun sens physique lorsqu'ils sont affinés individuellement. Un facteur de température isotrope commun a donc été attribué à l'ensemble des atomes d'oxygène.

Tableau III.14 : coordonnées atomiques et facteurs d'agitation thermique isotrope pour  $\text{Cu}(\text{UO}_2)_2\text{V}_2\text{O}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ .

Atome	x	y	z	B ( $\text{\AA}^2$ )
U	0,2466(2)	0,2322(4)	0,1818(3)	0,12(9)
Cu	0	0,793(2)	1/4	1,5(4)
V	0,3016(9)	0,900(1)	0,053(1)	1,4(4)
O(1)	0,771(3)	0,597(4)	-0,005(5)	0,2(4)
O(2)	0,901(2)	0,372(4)	0,062(3)	0,2(4)
O(3)	0,133(2)	0,178(4)	0,145(3)	0,2(4)
O(4)	0,753(2)	0,191(5)	0,108(3)	0,2(4)
O(5)	0,360(2)	0,291(5)	0,212(3)	0,2(4)
O(6)	0,781(2)	0,465(5)	0,203(4)	0,2(4)
H <sub>2</sub> O(1)	0,500(2)	0,304(4)	0,065(4)	0,2(4)
H <sub>2</sub> O(2)	0	0,041(6)	1/4	0,2(4)
H <sub>2</sub> O(3)	0	0,558(6)	1/4	0,2(4)

L'affinement de la structure a été poursuivi jusqu'à convergence des facteurs de reliabilité. La figure III.19 atteste de l'accord obtenu entre les diagrammes de diffraction observé et calculé.

Les résultats issus de l'affinement par la méthode de Rietveld sont rassemblés dans le tableau III.13, les coordonnées atomiques et les facteurs d'agitation thermique isotrope dans le tableau III.14.

#### III.4.6 - Description de la structure et discussion.

Le tableau III.15 regroupe les distances interatomiques et les angles de liaison significatifs de  $\text{Cu}(\text{UO}_2)_2\text{V}_2\text{O}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ .

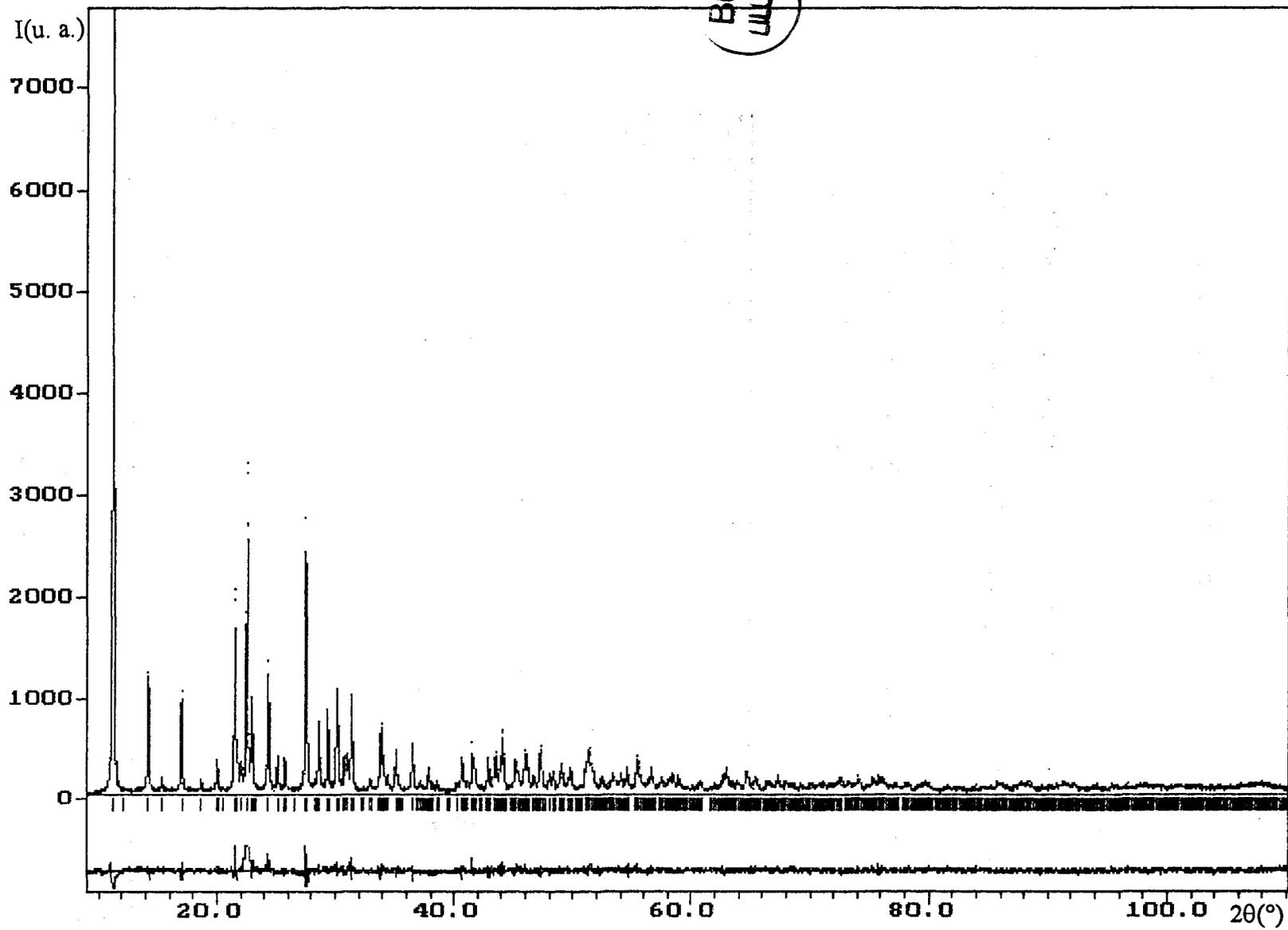


Figure III.19 : diagrammes observé (...) et calculé (—) de  $\text{Cu}(\text{UO}_2)_2\text{V}_2\text{O}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ . La différence apparaît dans la partie inférieure

La proximité des paramètres de maille  $b$  et  $c$  par rapport aux composés de type carnotite, laissait supposer l'existence de feuillets  $\left[ (\text{UO}_2)_2\text{V}_2\text{O}_8 \right]_n^{2n-}$ ; cette hypothèse est confirmée par la détermination de la structure (voir figure III.16). Ces feuillets sont d'ailleurs communs à l'uranyl-vanadate de cadmium dont la structure a été résolue au laboratoire, mais aussi au composé de nickel [118].

Le composé de cuivre tétrahydraté diffère des autres uranyl-vanadates de cations bivalents par la symétrie monoclinique qu'il adopte alors que les autres cristallisent dans une maille orthorhombique.

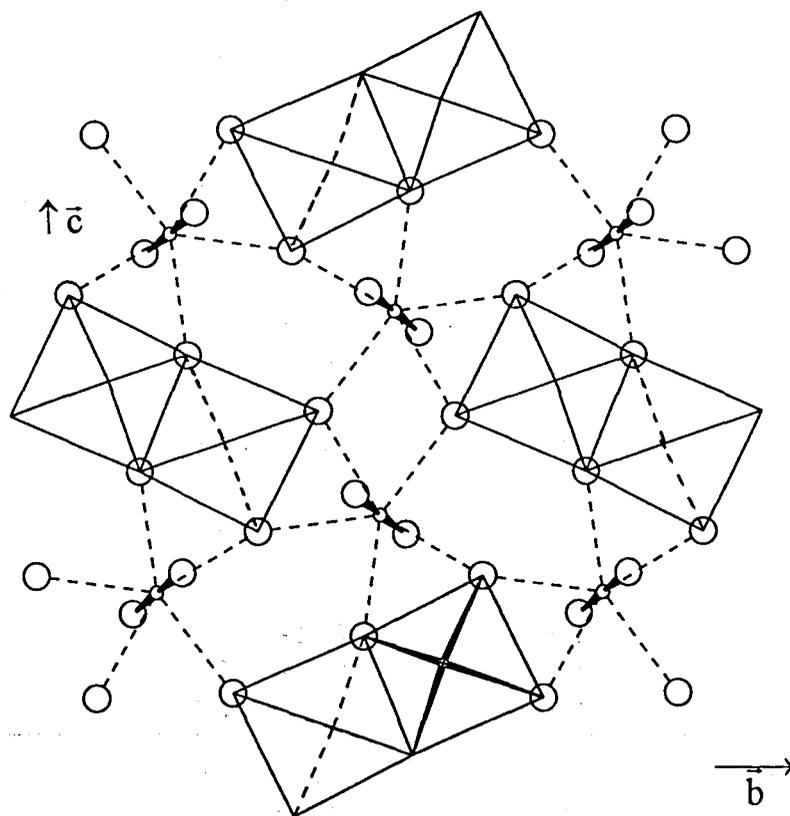


Figure III.20 : feuillet  $\left[ (\text{UO}_2)_2\text{V}_2\text{O}_8 \right]_n^{2n-}$

Tableau III.15 : distances (Å) et angles (°) dans  $\text{Cu}(\text{UO}_2)_2\text{V}_2\text{O}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ .

Environnement du vanadium					
V - O(1) <sup>ii</sup> <sub>I00</sub>	1,78(4)	O(1) - O(4) <sup>viii</sup> <sub>100</sub>	2,62(5)	O(1) - V - O(2)	111(4)
V - O(2) <sup>ii</sup> <sub>I00</sub>	1,60(4)	O(2) - O(1)	2,79(5)	O(1) - V - O(4)	90(3)
V - O(4) <sup>ii</sup> <sub>I00</sub>	2,02(4)	O(2) - O(4)	2,92(5)	O(1) - V - O(4)	141(6)
V - O(4) <sup>vii</sup> <sub>I10</sub>	1,93(4)	O(2) - O(4) <sup>viii</sup> <sub>100</sub>	2,83(5)	O(1) - V - O(6)	87(3)
V - O(6) <sup>ii</sup> <sub>I00</sub>	1,77(4)	O(2) - O(6)	2,75(5)	O(4) - V - O(2)	106(4)
moyenne	1,82	O(4) - O(4) <sup>viii</sup> <sub>100</sub>	2,48(5)	O(4) - V - O(2)	107(4)
		O(4) - O(6)	2,49(6)	O(4) - V - O(4)	78(2)
		O(6) - O(1)	2,44(6)	O(4) - V - O(6)	82(3)
				O(4) - V - O(6)	142(8)
				O(6) - V - O(2)	110(4)
Environnement de l'uranium					
U - O(3)	1,84(4)	O(3) - O(1) <sup>vii</sup> <sub>I10</sub>	2,97(6)		
U - O(5)	1,86(4)	O(3) - O(1) <sup>ii</sup> <sub>I10</sub>	3,01(6)		
U - O(1) <sup>ii</sup> <sub>I10</sub>	2,36(5)	O(3) - O(4) <sup>iii</sup> <sub>100</sub>	2,91(5)		
U - O(1) <sup>vii</sup> <sub>I10</sub>	2,32(5)	O(3) - O(6) <sup>ii</sup> <sub>I10</sub>	2,92(5)		
U - O(4) <sup>iii</sup> <sub>100</sub>	2,25(4)	O(3) - O(6) <sup>iii</sup> <sub>100</sub>	3,05(5)		
U - O(6) <sup>ii</sup> <sub>I10</sub>	2,27(4)	O(5) - O(1) <sup>vii</sup> <sub>I10</sub>	2,90(6)		
U - O(6) <sup>iii</sup> <sub>100</sub>	2,36(4)	O(5) - O(1) <sup>ii</sup> <sub>I10</sub>	2,96(6)		
		O(5) - O(4) <sup>iii</sup> <sub>100</sub>	2,97(5)		
		O(5) - O(6) <sup>iii</sup> <sub>100</sub>	2,95(5)		
		O(5) - O(6) <sup>ii</sup> <sub>I10</sub>	2,97(6)		
O(1) - U - O(1)	68(1)	O(3) - U - O(5)	177(5)		
O(1) - U - O(3)	90(3)	O(3) - U - O(6)	90(2)		
O(1) - U - O(3)	91(3)	O(3) - U - O(6)	92(2)		
O(1) - U - O(5)	87(3)	O(4) - U - O(5)	92(2)		
O(1) - U - O(5)	88(3)	O(4) - U - O(6)	65(2)		
O(1) - U - O(6)	63(2)	O(4) - U - O(6)	78(2)		
O(1) - U - O(6)	85(2)	O(5) - U - O(6)	88(2)		
O(3) - U - O(4)	90(2)	O(5) - U - O(6)	91(3)		
Environnement du cuivre					
Cu - O(5) <sup>iv</sup>	2,21(4)	O(5) - H <sub>2</sub> O(1) <sup>iii</sup> <sub>100</sub>	2,95(5)	O(5) - Cu - O(5)	179(5)
Cu - O(5) <sup>ii</sup> <sub>I00</sub>	2,21(4)	O(5) - H <sub>2</sub> O(1) <sup>ii</sup>	2,96(5)	O(5) - Cu - H <sub>2</sub> O(1)	90(2)
Cu - H <sub>2</sub> O(1) <sup>iv</sup>	1,96(3)	O(5) - H <sub>2</sub> O(2) <sup>ii</sup>	3,02(5)	O(5) - Cu - H <sub>2</sub> O(1)	90(2)
Cu - H <sub>2</sub> O(1) <sup>ii</sup> <sub>I00</sub>	1,96(3)	O(5) - H <sub>2</sub> O(3) <sup>ii</sup> <sub>010</sub>	2,92(5)	O(5) - Cu - H <sub>2</sub> O(2)	90(3)
Cu - H <sub>2</sub> O(2) <sup>010</sup>	2,05(5)	H <sub>2</sub> O(1) - H <sub>2</sub> O(2) <sup>ii</sup>	2,77(5)	O(5) - Cu - H <sub>2</sub> O(3)	89(3)
Cu - H <sub>2</sub> O(3)	1,94(5)	H <sub>2</sub> O(1) - H <sub>2</sub> O(3) <sup>ii</sup> <sub>010</sub>	2,82(5)	H <sub>2</sub> O(1) - Cu - H <sub>2</sub> O(2)	87(3)
moyenne	2,05			H <sub>2</sub> O(1) - Cu - H <sub>2</sub> O(3)	93(3)

Cartes de symétrie : ii:  $\frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} + y, z$ ; iii:  $\bar{x}, y, \frac{1}{2} - z$ ; iv:  $\frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} + y, \frac{1}{2} - z$ ; v:  $x, \bar{y}, \frac{1}{2} + z$ ;

vi:  $\frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} - y, \frac{1}{2} + z$ ; vii:  $\bar{x}, \bar{y}, \bar{z}$ ; viii:  $\frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} - y, \bar{z}$

Un feuillet  $[(UO_2)_2V_2O_8]_n^{2n-}$  provient de l'association d'ions uranyles  $UO_2^{2+}$  et d'unités  $V_2O_8^{6-}$  comme dans la carnotite d'argent, par exemple, décrite au chapitre I.

Les groupements  $V_2O_8$  résultent de la mise en commun de deux pyramides à base carrée  $VO_5$  par l'intermédiaire d'une arête  $O(4)-O(4)$  au milieu de laquelle existe un centre de symétrie. Cette coordination du vanadium est tout à fait comparable à celle des carnotites avec une distance  $V-O(2)$  axiale courte ( $1,60(4)\text{Å}$ ), des distances longues entre l'atome de vanadium et les atomes d'oxygène  $O(4)$  formant le pont ( $V-O(4)=2,02(4)\text{Å}$  et  $1,93(4)\text{Å}$ ) et des distances moyennes avec les atomes d'oxygène qui participent à la coordination des deux atomes d'uranium. La distance  $V-O$  moyenne est égale à  $1,82\text{Å}$  alors qu'elle vaut  $1,80\text{Å}$  dans la carnotite d'argent et,  $1,81\text{Å}$  et  $1,82\text{Å}$  dans les uranyl-vanadates de cadmium et de nickel, respectivement.

Le polyèdre de coordination de l'uranium est une bipyramide à base pentagonale comme dans les composés précédemment cités et dans le pyrovanadate d'uranyle  $(UO_2)_2V_2O_7$ ; l'ion uranyle  $UO_2^{2+}$ , pratiquement linéaire, possède deux liaisons  $U-O$  courtes ( $U-O(3)=1,84(4)\text{Å}$  et  $U-O(5)=1,86(4)\text{Å}$ ) qui sont, toutefois, légèrement plus longues que celles rencontrées dans  $CdUV, 4H_2O$  ( $\approx 1,80\text{Å}$ ). Par contre, pour  $NiUV, 4H_2O$ , Cesbron annonce des distances  $U-O$  dissymétriques : une de  $1,85(3)\text{Å}$  et l'autre égale à  $1,79(3)\text{Å}$ .

Cette dissymétrie est liée au rôle différent des atomes d'oxygène  $O(3)$  et  $O(5)$  :  $O(3)$  n'est lié qu'à l'atome d'uranium alors que  $O(5)$  fait partie du polyèdre de coordination du métal  $M^{II}$  et devrait donc se trouver à une distance un peu plus grande. Cependant, dans le cas du cuivre, la liaison  $M^{II}-O(5)$  est plus faible que dans le cas du nickel ( $Cu-O(5)=2,21(3)\text{Å}$  alors que  $Ni-O(5)=2,04(3)\text{Å}$ ), ce qui a pour effet d'amoinrir l'influence du cuivre sur la dissymétrie de l'ion  $UO_2^{2+}$ .

Les cinq distances équatoriales sont plus longues et comprises entre  $2,25(3)\text{Å}$  et  $2,36(5)\text{Å}$ .

Comme le montre la figure III.20, la base pentagonale de l'ion uranyle partage ses sommets avec trois pyramides  $\text{VO}_5$  de trois groupements  $\text{V}_2\text{O}_8$  voisins.

Les feuillets  $\left[ (\text{UO}_2)_2\text{V}_2\text{O}_8 \right]_n^{2n-}$  se succèdent dans la direction  $[100]$ . L'espace interfeuillelet est occupé par les atomes de cuivre et les molécules d'eau.

Les molécules d'eau forment un carré autour de chaque atome de cuivre. La coordination des atomes de cuivre est complétée par deux atomes d'oxygène O(5) de deux ions uranyles de deux feuillets  $\left[ (\text{UO}_2)_2\text{V}_2\text{O}_8 \right]_n^{2n-}$  différents. Les quatre molécules d'eau et les deux atomes O(5) forment un octaèdre  $\text{Cu}(\text{OH}_2)_4\text{O}(5)_2$  déformé (figure III.21). Les atomes de cuivre servent donc de ponts entre les feuillets uranyl-vanadates ; par contre, il n'y a pas de liaisons directes entre les octaèdres  $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4\text{O}_2$ .

La figure III.22 compare la succession des couches uranyl-vanadates et  $\text{M}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{O})_4$  dans le cas  $\text{M}^{\text{II}}=\text{Cd}^{\text{II}}$  et  $\text{M}^{\text{II}}=\text{Cu}^{\text{II}}$ .

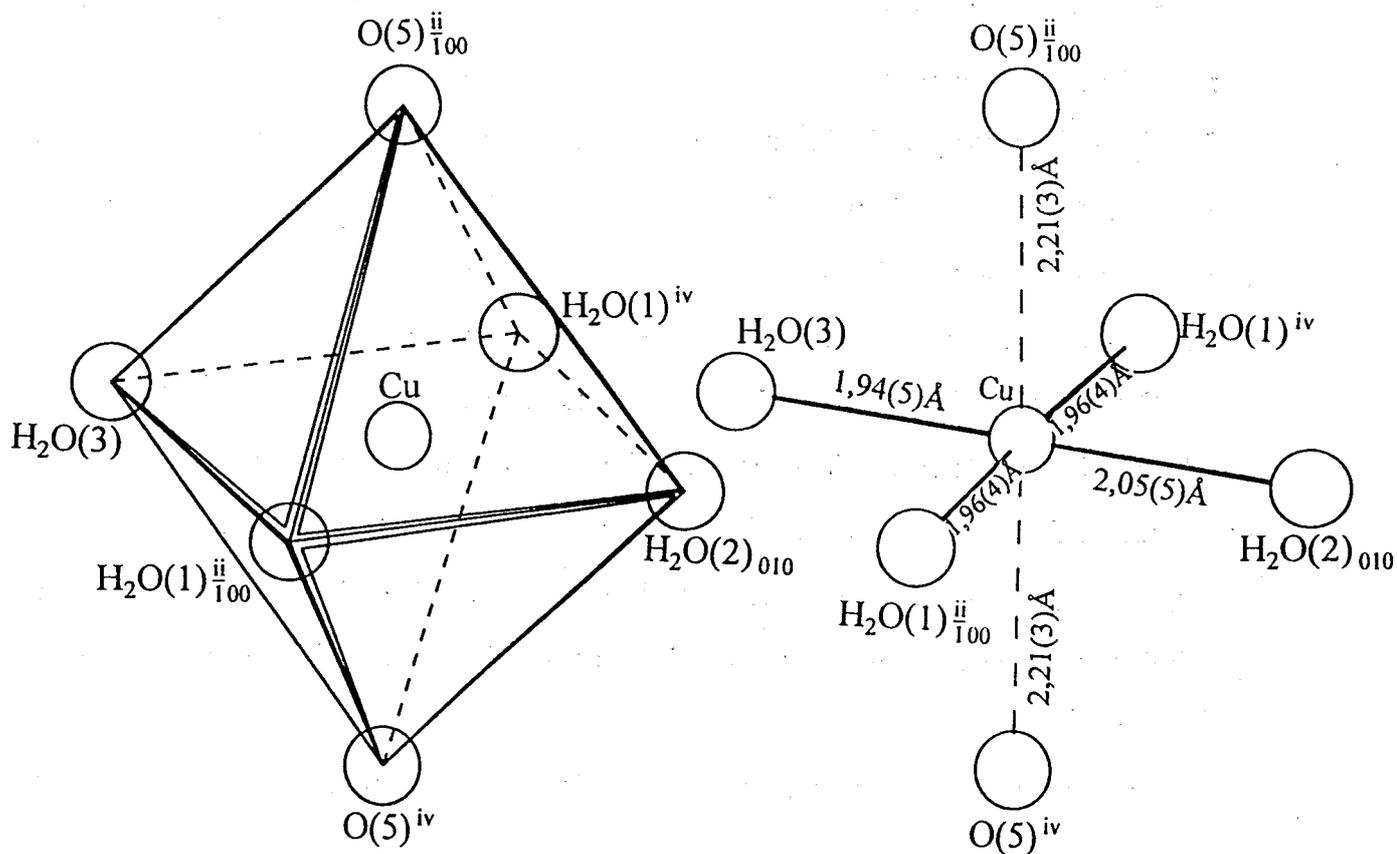


Figure III.21 : octaèdre déformé  $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4\text{O}_2$

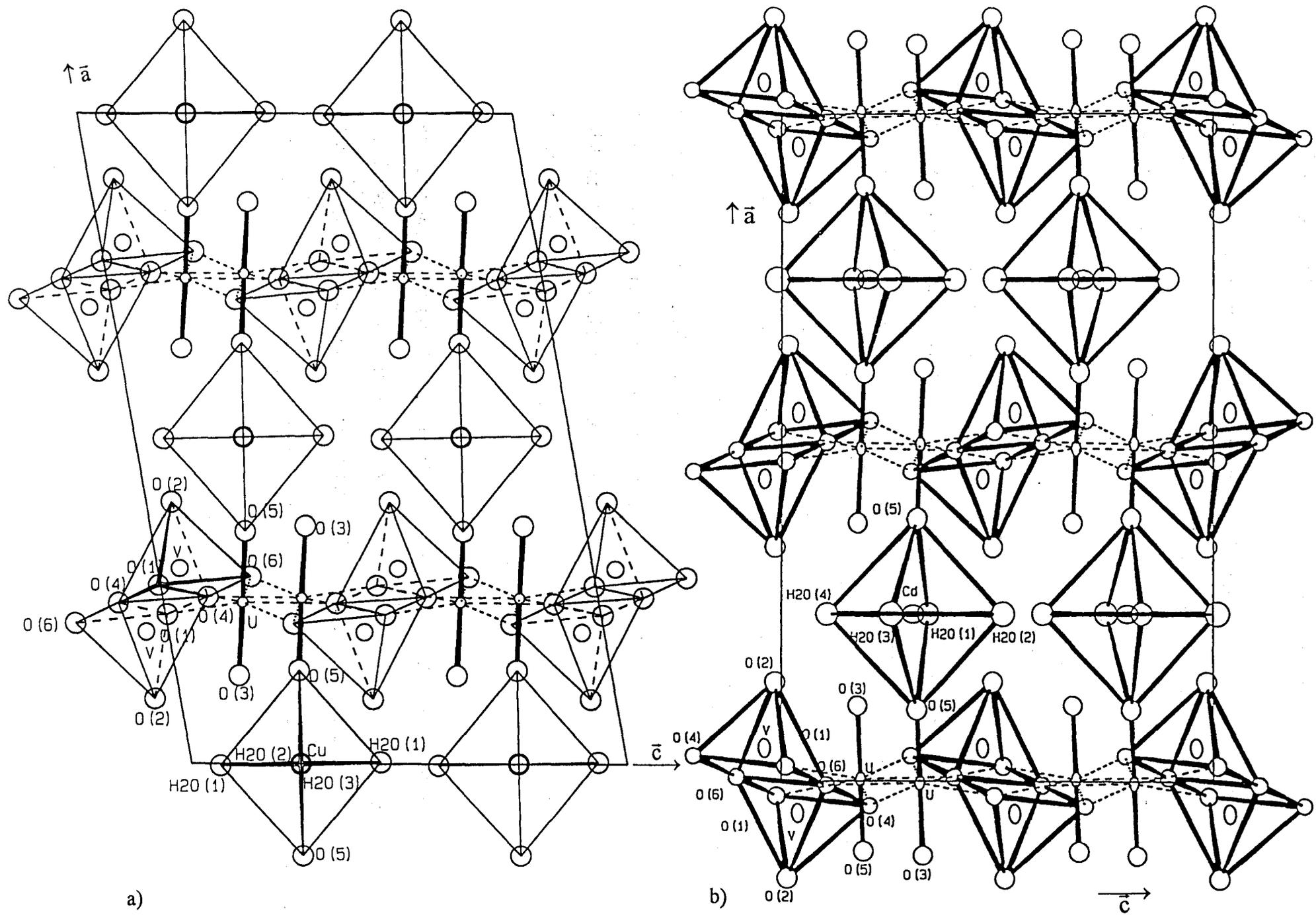


Figure III.22 : projection de la structure, suivant (010), de a)  $\text{Cu}(\text{UO}_2)_2\text{V}_2\text{O}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  et b)  $\text{Cd}(\text{UO}_2)_2\text{V}_2\text{O}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ .

Les molécules d'eau n'étant liées qu'à l'atome de cuivre dans l'espace interfeuille, elles sont sans doute sujettes à une forte agitation thermique comme dans  $CdUV, 4H_2O$  où les coefficients de température sont compris entre  $10,3\text{Å}^2$  et  $17,3\text{Å}^2$ . Malheureusement, dans le cas du composé de cuivre, nous n'avons pas pu affiner les facteurs d'agitation thermique des atomes d'oxygène individuellement.

Dans le cas du nickel et du cadmium les distances M-O(5) sont proches des distances M-H<sub>2</sub>O. L'augmentation de la moyenne des distances métal-oxygène du nickel au cadmium ( $2,02\text{Å}$  pour M=Ni et  $2,27\text{Å}$  pour M=Cd) est en accord avec l'accroissement du rayon ionique ( $0,69\text{Å}$  pour M=Ni et  $0,95\text{Å}$  pour M=Cd en coordination octaédrique [108]).

Dans le cas du cuivre, la moyenne des distances Cu-O ( $2,05\text{Å}$ ) est également en accord avec le rayon ionique de l'ion  $Cu^{2+}$  en coordination octaédrique ( $0,73\text{Å}$ ), cependant les distances Cu-O(5) sont nettement plus élevées que les distances Cu-OH<sub>2</sub>.

En fait, l'atome de cuivre n'est pas en coordination octaédrique comme le sont les atomes de nickel et de cadmium dans les autres uranyl-vanadates, mais plutôt dans un environnement 4+2. Ceci peut être dû à l'effet Jahn Teller qui, dans le cas de  $Cu^{2+}$ , conduit à un environnement octaédrique très déformé pouvant aller jusqu'au plan-carré en passant par des coordinations intermédiaires : 4+2, 4+1+1 ou 4+1.

Cet effet Jahn Teller explique la valeur anormale de la distance interfeuille.

Il sera évidemment intéressant d'approfondir l'étude de la déshydratation notamment d'un point de vue cristalochimique ; que devient l'environnement des atomes de cuivre lors de la perte de 2 puis de 4 molécules d'eau ? Il semble que les feuillets  $[(UO_2)_2V_2O_8]_n^{2n-}$  soient préservés puisque la réhydratation se produit très facilement pour redonner la même espèce hydratée à  $4H_2O$ .

### III.5 - L'oxyde de plomb-platine $PbPt_2O_4$ .

#### III.5.1 - Introduction.

L'étude de  $SrMo_5O_8$  et de  $(UO_2)_2V_2O_7$  nous a réellement permis de cerner les plus grosses difficultés auxquelles on peut se heurter lors d'une détermination de structure *ab initio* s'appuyant sur des données de diffraction X sur poudre. Notamment, l'expérience sur le pyrovanadate d'uranyle en ne prenant en considération que les réflexions d'intensité non négligeable pour le calcul de la synthèse de Fourier-différence, nous a montré que la quantité et la qualité des informations recueillies étaient trop faibles pour localiser correctement la totalité des atomes. Nous n'avons pu déterminer et affiner la structure dans son ensemble qu'en utilisant toutes les réflexions issues du "*pattern matching*", même celles d'intensité très faible mais permises par le groupe d'espace.

C'est le même type de problème que nous avons rencontré lors de notre première étude de  $PbPt_2O_4$  où nous nous étions heurtés à une difficulté d'indexation individuelle des réflexions. En effet, le diagramme possède de très nombreux pics assez rapprochés et, pour certains, l'attribution d'un jeu d'indices de Miller était parfois ambiguë ; plusieurs possibilités d'indexation existaient pour une même raie.

L'expérience acquise sur les oxydes présentés précédemment nous a incité à reprendre la détermination de la structure de  $PbPt_2O_4$  qui entre dans le cadre d'une étude plus large réalisée au LCPS sur les oxydes de métaux de transition et de bismuth et/ou de plomb.

Lors de l'étude de  $Pb_2PtO_4$ , dont la structure a été résolue à partir de diffraction X sur monocristal [78, 119], la tentative de dissolution dans l'acide nitrique concentré ( $HNO_3$  - 14N) afin de déterminer sa composition en plomb et en platine par analyse chimique, n'a pu être réalisée. Par contre, le résidu de l'attaque possède un diagramme de diffraction X totalement différent de celui de  $Pb_2PtO_4$ .

La préparation directe a été envisagée ensuite par réaction à l'état solide entre l'oxyde de plomb  $PbO$  (forme jaune) et le platine métal. Des mélanges correspondants à différents rapports  $Pb/Pt$  compris entre 0,2 et 1 sont réalisés et chauffés à l'air à  $690^\circ C$  pendant 24 heures. Les diagrammes de diffraction X des produits résultants montrent que la phase obtenue précédemment est pure pour le rapport  $Pb/Pt = 0,5$ .

$PbPt_2O_x$  ne pu être obtenu que dans un domaine de température très étroit. En effet, il ne commence à se former que vers  $650^\circ C$  et se décompose à  $750^\circ C$  en un mélange de  $PbO$  (forme jaune) et de  $Pt$  métal (fig. III.23).

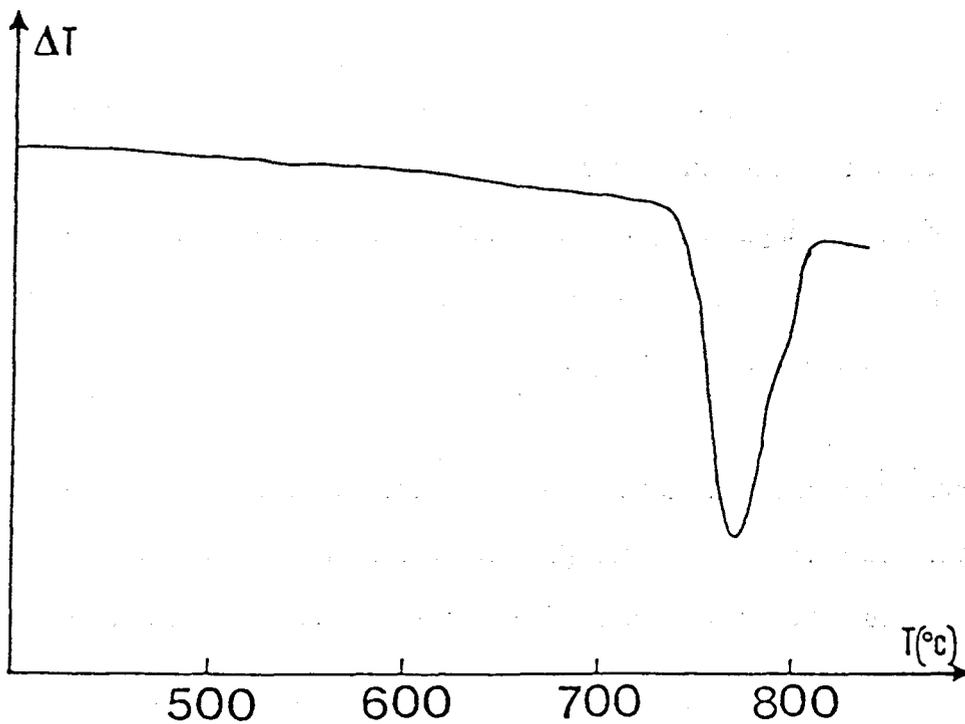


Figure III.23 : courbe d'A.T.D. de  $PbPt_2O_x$ .

De nombreuses tentatives de préparation de monocristaux de cette nouvelle phase ont été réalisées, mais toutes les manipulations, pourtant fort nombreuses, se sont révélées infructueuses.

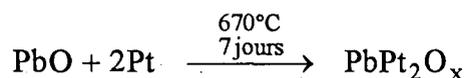
A partir d'un diagramme de diffraction X sur poudre réalisé sur une chambre de Guinier- De Wolff, le programme d'indexation automatique TREOR [49, 50] a proposé une maille triclinique :  $a=5,545\text{Å}$  ;  $b=6,119\text{Å}$  ;  $c=6,850\text{Å}$  ;  $\alpha=61,34^\circ$  ;  $\beta=65,85^\circ$  ;  $\gamma=71,19^\circ$  [119].

Ce résultat était encourageant pour envisager une étude de structure sur poudre mais, à l'époque, le laboratoire n'était pas équipé d'un diffractomètre haute résolution et le diagramme de poudre collecté sur un film présentait trop d'imprécisions pour être exploité au delà de l'affinement des paramètres de maille.

Quand nous avons mis en place au laboratoire, le protocole de résolution de structure *ab initio* à partir de données de diffraction des poudres, nous nous sommes évidemment intéressés au composé formulé  $PbPt_2O_x$ . L'analyse a été reprise depuis la synthèse du composé jusqu'à la détermination du modèle structural complet et son affinement.

### III.5.2 - Synthèse.

Un échantillon polycristallin de  $PbPt_2O_x$  est préparé par réaction à l'état solide entre l'oxyde de plomb PbO (forme jaune - Specpure, Johnson Matthey) et le platine métal (Heraeus, 99,9%) selon le processus :

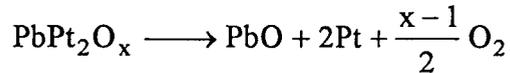


Le mélange est intimement broyé au mortier d'agate puis porté au four à  $670^\circ\text{C}$ , à l'air, pendant une semaine, avec plusieurs broyages intermédiaires. La poudre obtenue est de couleur gris foncé et son diagramme de diffraction X est identique à celui du résidu de l'attaque acide de  $Pb_2PtO_4$ , présenté dans le mémoire de thèse de N. Bettahar [119].

III.5.3 - Analyse thermique.

Afin de préciser le nombre d'atomes d'oxygène dans  $PbPt_2O_x$ , nous avons réalisé une analyse thermogravimétrique (ATG), à l'air, à partir de l'échantillon synthétisé à l'état solide.

La courbe représentée sur la figure III.24 montre une perte de masse de 7,2%. La décomposition se fait selon le processus :



La perte de masse permet de calculer  $x \approx 4$ .

Le nouvel oxyde de plomb-platine précédemment synthétisé peut donc être formulé  $PbPt_2O_4$ . Le résidu, analysé par diffraction X, est constitué de  $PbO$  (jaune) et de  $Pt$  métal.

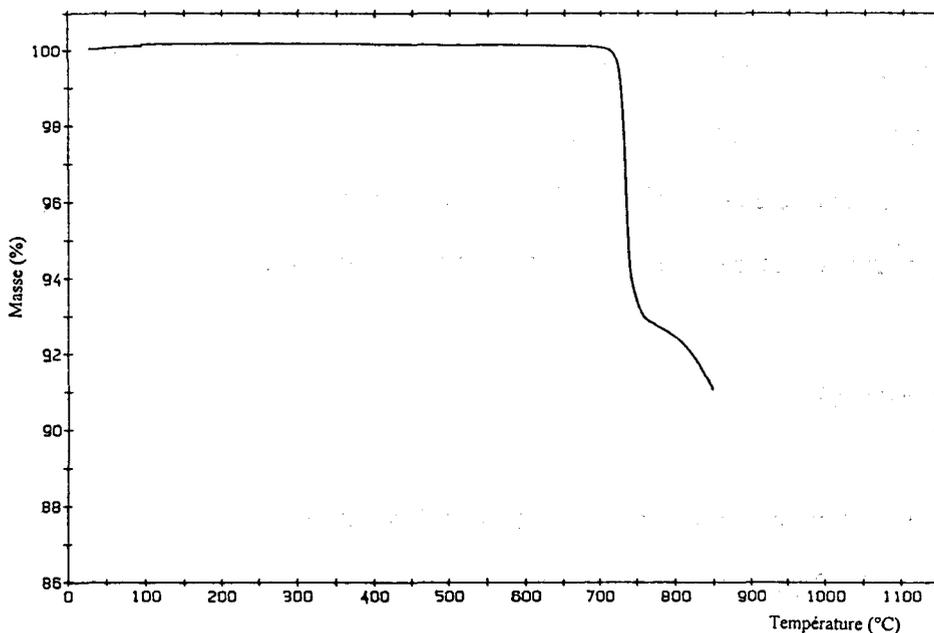
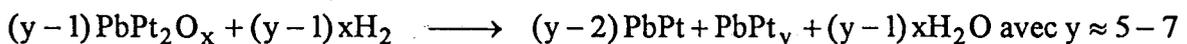


Figure III.24 : courbe d'A.T.G. de  $PbPt_2O_4$  sous air.

Cette hypothèse est confirmée par une A. T. G sous hydrogène qui indique une perte de masse de 9% correspondant à la réduction :



III.5.4 - Détermination de la maille.

Un échantillon de la poudre précédemment synthétisée est préparé selon les conditions habituelles pour effectuer la collecte d'un diagramme avec le diffractomètre Siemens D5000 dans les conditions suivantes :

$2\theta$  ( $^\circ$ ) : 10-130

pas ( $2\theta^\circ$ ) : 0,03

temps/pas (s) : 40.

L'enregistrement du diagramme a ainsi requis 44 heures.

Les réflexions individuelles nécessaires à la détermination des paramètres de maille sont obtenues par l'intermédiaire du programme PROFILE. Cette étape s'est révélée assez délicate car le diagramme présente de très nombreux pics et nous avons été confrontés au problème de recouvrement.

Les 51 premières raies extraites de cette façon sont entrées dans le programme d'indexation TREOR [49, 50]. Seule une solution dans la symétrie triclinique est proposée après une recherche vaine dans les symétries plus élevées. Ce résultat confirme les conclusions de N. Bettahar.

Les paramètres de maille sont ensuite affinés par la procédure des moindres carrés ; les valeurs affinées sont :

$$a=6,125(2)\text{\AA} ; b=6,660(2)\text{\AA}, c=5,557(2)\text{\AA} ; \alpha=97,17(2)^\circ ; \beta=108,81(2)^\circ ; \gamma=115,24(2)^\circ.$$

Les figures de mérite sont :  $M(20) = 37$  et  $F_{20} = 71(0,0128 ; 22)$  [55, 56]. Le diagramme de poudre indexé correspondant est donné au tableau III.16.

La masse volumique calculée pour  $Z=2$  est  $11,94 \text{ g/cm}^3$ , valeur en bon accord avec la masse volumique mesurée :  $\rho_{\text{mes}} = 11,96(1) \text{ g/cm}^3$ .

Tableau III.16 : diagramme de poudre de  $PbPt_2O_4$  ( $\lambda_{CuK\alpha_1}$ ).

$2\theta_{obs}$	$2\theta_{cal}$	$I_{obs}$	h	k	l	$2\theta_{obs}$	$2\theta_{cal}$	$I_{obs}$	h	k	l
15.432	15.452	23	0	1	0	52.005	52.003	8	3	-3	-1
16.680	16.695	4	1	-1	0	52.166	52.167	6	0	1	-3
17.689	17.712	15	0	0	1	54.153	54.179	52	2	-2	2
19.055	19.065	6	1	0	-1	54.480	54.478	10	0	2	-3
19.646	19.640	4	0	1	-1	54.480	54.502	5	2	1	-3
26.293	26.322	33	1	-1	1	54.979	54.990	5	2	2	-2
26.678	26.693	40	1	1	-1	55.168	55.202	27	1	2	-3
26.990	26.990	40	0	1	1	55.643	55.643	50	0	2	2
27.051	27.083	31	1	-2	0	55.849	55.848	52	2	-4	0
28.816	28.841	91	1	1	0	56.739	56.720	17	2	-3	-2
29.959	29.985	84	1	0	1	57.149	57.152	6	2	1	1
30.233	30.211	41	2	-1	-1	57.525	57.511	3	2	-3	2
30.800	30.824	94	0	2	-1	57.525	57.557	3	2	-4	1
30.885	30.914	64	2	-1	0	58.896	58.873	5	3	-1	-3
31.179	31.195	78	0	2	0	58.993	59.006	17	3	1	-1
31.363	31.330	46	1	-2	1	59.599	59.578	11	3	0	-3
32.433	32.456	65	2	0	-1	59.728	59.675	10	1	3	0
32.575	32.600	16	1	0	-2	59.802	59.745	24	2	2	0
33.727	33.725	72	1	-2	-1	60.714	60.687	12	2	-2	-3
33.759	33.759	85	2	-2	0	61.601	61.594	8	0	4	-1
34.403	34.413	100	0	1	-2	62.307	62.315	21	2	0	2
35.286	35.304	59	1	1	-2	62.520	62.505	4	4	-1	-1
35.676	35.683	66	2	-2	-1	62.845	62.826	39	4	-2	-2
35.726	35.688	16	2	0	0	62.940	62.921	12	3	-2	-3
35.845	35.865	59	0	0	2	64.196	64.216	26	0	4	-2
37.195	37.202	60	1	-1	-2	64.385	64.420	13	4	-2	0
38.681	38.684	75	2	0	-2	64.555	64.589	8	1	-4	-1
39.142	39.140	28	2	-1	-2	64.778	64.787	15	3	-4	1
39.710	39.699	5	1	2	-1	64.994	65.061	5	0	4	0
39.876	39.890	14	0	2	-2	65.352	65.372	8	2	-4	2
41.240	41.311	4	2	1	-1	65.503	65.493	11	4	-3	0
41.372	41.361	4	1	-3	0	65.929	65.924	6	1	0	3
43.374	43.400	12	1	2	0	67.937	67.962	12	4	0	-2
43.714	43.679	4	1	-2	2	68.219	68.296	28	2	0	-4
45.278	45.301	16	0	3	-1	70.481	70.447	8	4	-4	-1
45.677	45.708	8	2	-2	-2	70.809	70.922	11	2	-4	-2
46.003	46.039	29	2	1	0	70.998	70.930	7	2	2	1
46.691	46.701	27	2	0	1	71.988	71.998	7	3	2	-1
46.811	46.807	7	1	0	2	72.196	72.126	4	0	1	-4
46.973	46.981	10	2	-3	1	72.305	72.272	10	1	4	-1
47.296	47.271	7	3	-2	0	72.508	72.545	18	0	2	-4
47.569	47.571	35	0	3	0	72.759	72.770	9	4	0	-3
48.146	48.198	7	1	-3	-1	73.189	73.245	4	3	-1	2
48.345	48.384	29	3	-1	0	73.877	73.912	8	4	-2	1
49.524	49.567	26	3	0	-1	74.118	74.170	11	0	4	1
50.391	50.411	11	0	3	-2	74.640	74.670	5	2	2	-4
50.632	50.642	28	1	-3	2	75.228	75.240	2	1	1	3
51.341	51.328	9	3	0	-2	75.325	75.280	8	1	-5	0
51.636	51.639	16	3	-3	0	75.538	75.581	8	4	-4	-2

Dans la symétrie triclinique, seuls existent les groupes spatiaux  $P\bar{1}$  (centrosymétrique) et  $P1$  (non centrosymétrique), ce qui restreint dès le départ les possibilités.

### III.5.5 - Résolution de la structure de $PbPt_2O_4$ et affinement par la méthode de Rietveld.

Les paramètres de maille affinés précédemment sont utilisés comme données de départ pour l'affinement du diagramme pris dans son ensemble, en "*pattern matching*". Les paramètres instrumentaux ajustés dans cette étape sont les mêmes que pour les autres structures, à la différence du facteur de forme  $m$  de la fonction Pearson VII, évaluée comme étant la mieux adaptée pour modéliser le profil de raie dans ce cas.

Cette opération a pour but de fournir une liste plus complète de réflexions individuelles indexées qui seront transformées en facteurs de structure et utilisées comme données pour le programme SHELXS.

Celui-ci suggère, dans le groupe spatial  $P\bar{1}$ , une position générale et quatre positions particulières, à partir des 621 réflexions indexées sans ambiguïté. La localisation de l'atome de plomb en position générale ( $\approx 0,77$  ;  $\approx 0,86$  ;  $\approx 0,13$ ) et des atomes de platine dans les positions particulières, sera confirmée par les valeurs des distances Pb-O et Pt-O. Les atomes de platine sont donc placés dans les quatre sites de multiplicité 1 suivants :

site	coordonnées
1g	0, 1/2, 1/2
1f	1/2, 0, 1/2
1c	0, 1/2, 0
1h	1/2, 1/2, 1/2

Les cinq jeux de coordonnées obtenus par les méthodes directes sont entrées dans le programme FULLPROF [16] pour réaliser l'affinement du modèle structural partiel dans le groupe spatial  $P\bar{1}$ . Dans un premier temps, tant que toute la structure n'est pas représentée, un facteur d'agitation thermique isotrope global est attribué à l'ensemble des atomes. La procédure d'affinement est la même qu'à l'accoutumée et les paramètres instrumentaux, déjà ajustés dans

le processus de "pattern matching", sont réaffinés en même temps que les paramètres structuraux que nous venons de déterminer.

L'affinement de l'arrangement structural partiel est poursuivi jusqu'à convergence des différents facteurs de fiabilité.

A ce stade de notre étude, des synthèses de Fourier-différence alternées avec des cycles d'affinement aboutissent à la localisation des atomes d'oxygène et ainsi, à la totalité du modèle structural. Les coordonnées approximatives des quatre atomes d'oxygène sont introduites dans le fichier d'entrée du programme FULLPROF en :

O(1)  $\approx 0,60$  ;  $\approx 0,28$  ;  $\approx 0,36$

O(2)  $\approx 0,38$  ;  $\approx 0,54$  ;  $\approx 0,14$

O(3)  $\approx 0,16$  ;  $\approx 0,86$  ;  $\approx 0,18$

O(4)  $\approx 0,12$  ;  $\approx 0,26$  ;  $\approx 0,50$

L'affinement par la méthode de Rietveld de ce modèle est poursuivi jusqu'à la convergence des facteurs de fiabilité en attribuant un facteur d'agitation thermique isotrope individuel à chacun des atomes lourds et un facteur de température commun aux atomes d'oxygène. La tentative d'affinement d'un paramètre thermique individuel pour chaque atome d'oxygène s'est soldée, comme dans la plupart des structures d'oxydes que nous avons étudiées, par un échec : certaines valeurs de B deviennent négatives. Bien que cette opération fasse diminuer les résidus, nous avons préféré garder des valeurs compatibles avec la réalité plutôt que d'exposer des résultats faux engendrant de faux minima.

Comme dans tous les composés contenant de l'oxygène en présence d'atomes de numéro atomique beaucoup plus élevé, la précision obtenue pour ces atomes d'oxygène est nettement inférieure à celle des atomes lourds. Leur contribution à l'intensité des pics de diffraction est trop faible pour qu'on puisse affiner individuellement leur facteur d'agitation thermique.

Par contre, la qualité des données était suffisante pour affiner un facteur de température anisotrope pour les atomes de plomb et de platine.

Tableau III.17 : détails de l'affinement par la méthode de Rietveld.

Groupe spatial	$P\bar{1}$
Paramètres de maille	$a = 6,1161(2)\text{Å}$
	$b = 6,6504(2)\text{Å}$
	$c = 5,5502(2)\text{Å}$
	$\alpha = 97,178(2)^\circ$
	$\beta = 108,803(2)^\circ$
	$\gamma = 115,241(2)^\circ$
Volume	$V = 184,0\text{Å}^3$
Z	2
Masse volumique calculée ( $\text{g/cm}^3$ )	11,94
Masse volumique mesurée ( $\text{g/cm}^3$ )	11,96(1)
Domaine angulaire en $2\theta(^\circ)$	10-130
Pas de mesure ( $2\theta^\circ$ )	0,03
Temps de comptage/pas (s)	40
Nombre de réflexions	1237
Nombre de paramètres affinés	66
Décalage d'origine ( $2\theta^\circ$ )	-0,0419(3)
Paramètres de profil	$U = 0,069(6)$
	$V = 0,014(5)$
	$W = 0,0009(9)$
Fonction de profil	Pearson VII $m = 1,31(7)$
$R_{wp}$	11,8%
$R_{wpc}$	13,9%
$R_p$	8,59%
$R_{pc}$	10,4%
$R_F$	1,86%
$R_{Bragg}$	2,93%
$\chi^2$	1,51

En fin d'affinement, l'accord obtenu entre les données observées et calculées est représenté par les différents facteurs de reliabilité :  $R_{wp} = 13,9\%$ ,  $R_p = 10,4\%$ ,  $R_{Bragg} = 2,93\%$ ,  $R_F = 1,86\%$  et  $\chi^2 = 1,51$  pour 1237 observations et 66 variables.

Par ailleurs, le diagramme calculé, superposé au diagramme observé, atteste de la validité de l'affinement (voir figure III.25). Les facteurs de profil que nous donnons ici sont les facteurs

conventionnels de Rietveld, c'est-à-dire que seules les intensités au dessus du fond continu sont prises en compte dans le calcul.

Les résidus obtenus à l'issue de l'affinement de cette structure sont meilleurs que ceux des composés précédemment étudiés. On retrouve toujours les valeurs relativement élevées des facteurs typiquement de profil — bien que ceux-ci soient assez faibles dans cette étude — par rapport aux résidus qui rendent compte de la qualité du modèle structural. Dans le cas présent, les valeurs de  $R_{\text{Bragg}}$  et  $R_F$  sont excellentes.

**Tableau III.18** : paramètres atomiques et coefficients d'agitation thermique isotrope de  $PbPt_2O_4$ .

Atome	site	x	y	z	$B_{\text{eq}}^*$ ou $B(\text{Å}^2)$
Pb	2i	0,7500(5)	0,8609(4)	0,1430(5)	1,00*
Pt(1)	1g	0	1/2	1/2	0,67*
Pt(2)	1f	1/2	0	1/2	0,46*
Pt(3)	1c	0	1/2	0	0,50*
Pt(4)	1h	1/2	1/2	1/2	0,40*
O(1)	2i	0,598(6)	0,282(5)	0,350(5)	0,5(3)
O(2)	2i	0,336(6)	0,500(5)	0,120(6)	0,5(3)
O(3)	2i	0,163(6)	0,850(5)	0,176(6)	0,5(3)
O(4)	2i	0,127(6)	0,274(5)	0,481(5)	0,5(3)

$$B_{\text{eq}} = \frac{4}{3} \sum_i \sum_j \beta_{ij} \mathbf{a}_i \cdot \mathbf{a}_j$$

Les résultats finaux de l'analyse de Rietveld sont résumés au tableau III.17, les paramètres atomiques et d'agitation thermique isotrope sont donnés au tableau III.18 et les facteurs d'agitation thermique anisotrope pour les atomes de plomb et de platine sont rassemblés au tableau III.19.

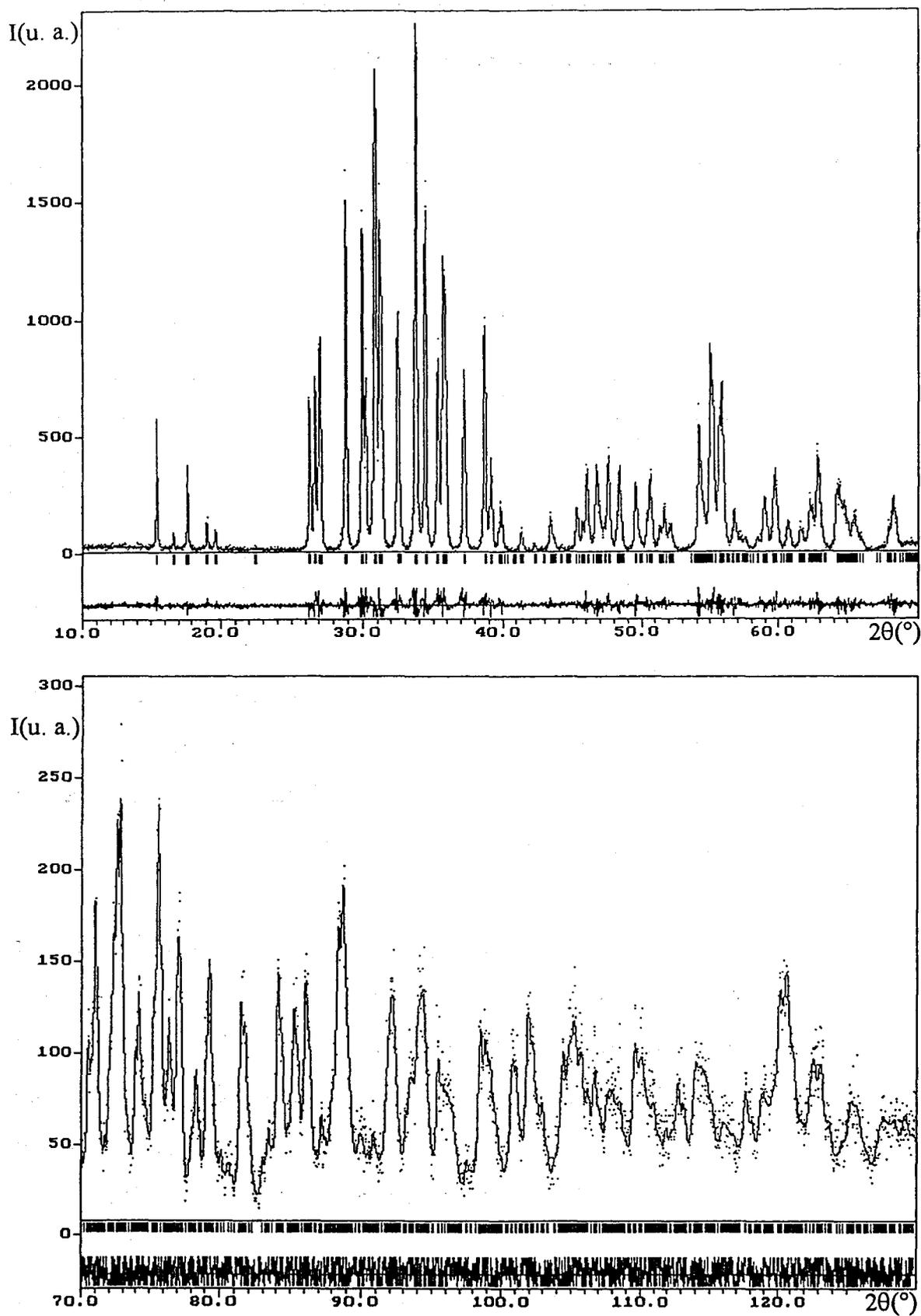


Figure III.25 : diagramme mesuré (···) et diagramme calculé (—) de  $\text{PbPt}_2\text{O}_4$ . La courbe différence est représentée dans la partie inférieure.

III.5.6 - Description de la structure de  $\text{PbPt}_2\text{O}_4$  et discussion.

Le tableau III.20 regroupe les distances interatomiques et les principaux angles de liaison dans  $\text{PbPt}_2\text{O}_4$ .

Tableau III.19 : facteurs d'agitation thermique anisotrope pour Pb et Pt.

Atome	$\beta_{11}$	$\beta_{22}$	$\beta_{33}$	$\beta_{12}$	$\beta_{13}$	$\beta_{23}$
Pb	116(13)	50(9)	78(7)	37(9)	59(11)	37(9)
Pt(1)	73(18)	39(14)	66(9)	30(13)	66(15)	45(13)
Pt(2)	44(17)	10(11)	60(9)	-1(12)	49(15)	25(13)
Pt(3)	28(19)	34(13)	53(10)	-4(13)	41(13)	30(13)
Pt(4)	22(17)	28(15)	29(9)	-2(14)	7(14)	-9(13)

Dans  $\text{PbPt}_2\text{O}_4$ , les atomes de platine présentent deux types d'environnement ; l'atome Pt(4) est en site octaédrique régulier alors que les atomes Pt(1), Pt(2) et Pt(3) sont en environnement plan-carré, avec une distance moyenne Pt-O de l'ordre de 2Å. Les atomes de plomb se trouvent dans un environnement octaédrique très déformé.

Les groupements plans-carrés  $\text{Pt}(1)\text{O}_4$  et  $\text{Pt}(3)\text{O}_4$ , se succèdent le long de l'axe  $\bar{c}$  pour former un empilement infini  $[\text{PtO}_4]_{\infty}$ , ces plans-carrés subissent une rotation alternée d'environ 37° autour de cette direction. La projection de la structure suivant l'axe  $\bar{c}$  (figure III.26) met en évidence cet empilement de plans-carrés. Ce type d'arrangement a été observé dans de nombreux composés à base de platine, notamment dans le composé  $\text{Pt}(\text{Bi}_{1,6}\text{Pb}_{0,4})\text{O}_{\approx 4}$  étudié au laboratoire où les plans-carrés le long de l'empilement subissent une rotation alternée de 31,7°.

La distance Pt(1)-Pt(3) est particulièrement faible (2,775Å), elle est égale à deux fois le rayon métallique du platine. Dans  $\text{Pt}(\text{Bi}_{1,6}\text{Pb}_{0,4})\text{O}_{\approx 4}$ , l'interaction Pt-Pt est un peu plus faible ( $d_{\text{Pt-Pt}} = 2,825(1)\text{Å}$ ).

Tableau III.20 : distances interatomiques (Å) et angles de liaison (°) dans  $PbPt_2O_4$ .

Environnement du plomb					
Pb-O(2) <sub>110</sub> <sup>ii</sup>	2,39(4)	O(1)-Pb-O(2)	66(1)	O(2)-Pb-O(3)	122(3)
Pb-O(4) <sub>111</sub> <sup>ii</sup>	2,40(3)	O(1)-Pb-O(2)	76(1)	O(2)-Pb-O(4)	70(1)
Pb-O(3) <sub>100</sub>	2,51(4)	O(1)-Pb-O(3)	113(3)	O(2)-Pb-O(4)	86(2)
Pb-O(2)	2,59(4)	O(1)-Pb-O(4)	134(3)	O(2)-Pb-O(4)	139(4)
Pb-O(1) <sub>110</sub> <sup>ii</sup>	2,60(3)	O(1)-Pb-O(4)	142(4)	O(2)-Pb-O(4)	144(4)
Pb-O(4) <sub>110</sub>	2,63(3)	O(2)-Pb-O(2)	67(2)	O(3)-Pb-O(4)	74(2)
		O(2)-Pb-O(3)	66(1)	O(3)-Pb-O(4)	78(2)
				O(4)-Pb-O(4)	84(1)
Environnement du platine Pt(1)					
2× Pt(1)-O(4)	1,97(4)	O(1)-Pt(1)-O(1)	180	2× O(1)-Pt(1)-O(4)	101(3)
2× Pt(1)-O(1) <sub>100</sub>	2,04(4)	2× O(1)-Pt(1)-O(4)	79(2)	O(4)-Pt(1)-O(4)	180(3)
2× Pt(1)-Pt(3)	2,775	Pt(3)-Pt(1)-Pt(3)	180(1)		
Environnement du platine Pt(2)					
2× Pt(2)-O(3) <sub>010</sub>	1,97(3)	O(1)-Pt(2)-O(1)	180(3)	2× O(1)-Pt(2)-O(3)	96(2)
2× Pt(2)-O(1)	2,08(3)	2× O(1)-Pt(2)-O(3)	84(2)	O(3)-Pt(2)-O(3)	180
Environnement du platine Pt(3)					
2× Pt(3)-O(2)	1,95(4)	O(2)-Pt(3)-O(2)	180(1)	2× O(2)-Pt(3)-O(3)	96(3)
2× Pt(3)-O(3)	2,04(4)	2× O(2)-Pt(3)-O(3)	84(2)	O(3)-Pt(3)-O(3)	180(3)
Environnement du platine Pt(4)					
2× Pt(4)-O(1)	1,98(4)	O(1)-Pt(4)-O(1)	180	O(2)-Pt(4)-O(2)	180(3)
2× Pt(4)-O(2)	2,02(3)	2× O(1)-Pt(4)-O(2)	86(2)	2× O(2)-Pt(4)-O(4)	89(2)
2× Pt(4)-O(4)	2,09(4)	2× O(1)-Pt(4)-O(2)	94(2)	2× O(2)-Pt(4)-O(4)	91(2)
		2× O(1)-Pt(4)-O(4)	78(2)	O(4)-Pt(4)-O(4)	180
		2× O(1)-Pt(4)-O(4)	102(3)		

Carte de symétrie : ii :  $\bar{x}, \bar{y}, \bar{z}$

Environnement de l'oxygène O(1) O(1)-Pb <sub>110</sub> <sup>ii</sup> 2,60(3) O(1)-Pt(1) <sub>100</sub> 2,04(4) O(1)-Pt(2)                2,08(3) O(1)-Pt(4)                1,98(4)	Environnement de l'oxygène O(2) O(2)-Pb                    2,59(4) O(2)-Pb <sub>110</sub> <sup>ii</sup> 2,39(4) O(2)-Pt(3)                1,95(4) O(2)-Pt(4)                2,02(3)
Environnement de l'oxygène O(3) O(3)-Pb <sub>100</sub> <sup>ii</sup> 2,51(4) O(3)-Pt(2) <sub>010</sub> 1,97(3) O(3)-Pt(3)                2,04(4)	Environnement de l'oxygène O(4) O(4)-Pb <sub>111</sub> <sup>ii</sup> 2,40(3) O(4)-Pb <sub>110</sub> <sup>ii</sup> 2,63(3) O(4)-Pt(1)                1,97(4) O(4)-Pt(4)                2,09(4)

Carte de symétrie : ii :  $\bar{x}, \bar{y}, \bar{z}$

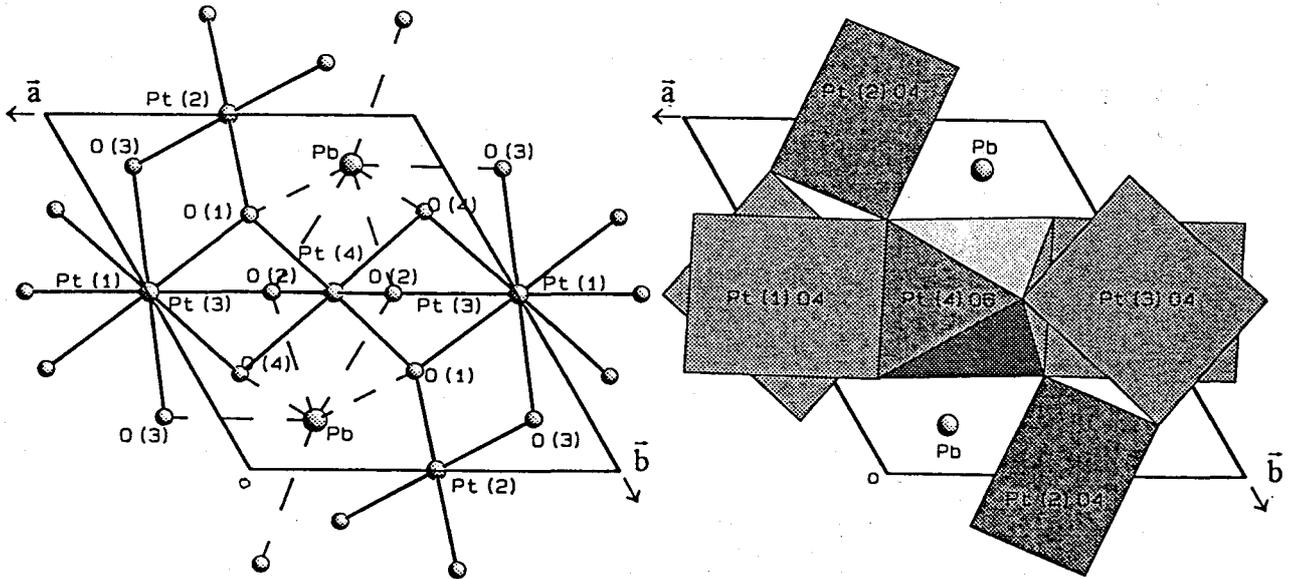


Figure III.26 : projection de la structure de  $PbPt_2O_4$  suivant la direction  $[001]$ .

De tels empilements monodimensionnels sont également rencontrés dans les complexes cyanurés de platine tels que  $K_2Pt(CN)_4 \cdot xH_2O$  [120] ou encore dans  $K_2[Pt(CN)_4]Br_{0,3} \cdot xH_2O$

( $=(KCP)Br$ ) où l'oxydation partielle du platine renforce la liaison intermétallique (voir figure III.27). Ces composés contiennent des empilements de groupements plans-carrés  $[Pt(CN)_4]$  avec des distances Pt-Pt de l'ordre de  $3,20\text{\AA}$  et  $2,89\text{\AA}$  pour  $K_2Pt(CN)_4 \cdot xH_2O$  et  $(KCP)Br$ , respectivement.

Des interactions Pt-Pt aussi fortes que celles de  $PbPt_2O_4$  ont lieu dans les bronzes de platine  $M_xPt_3O_4$  cubiques dans lesquels des empilements de plans-carrés  $PtO_4$  se développent suivant les trois directions de la maille. Dans ce cas, les plans-carrés ne sont pas décalés, la distance Pt-Pt vaut par exemple  $2,77\text{\AA}$  dans  $Na_xPt_3O_4$  [121]. Dans  $CaPt_2O_4$ , de structure analogue aux bronzes, les empilements  $[PtO_4]_\infty$  ne se développent que dans deux directions de l'espace, les distances Pt-Pt valent  $2,79(5)$  et  $2,99(5)\text{\AA}$  [122].

Ces interactions métal-métal permettent une conductivité de type métallique.

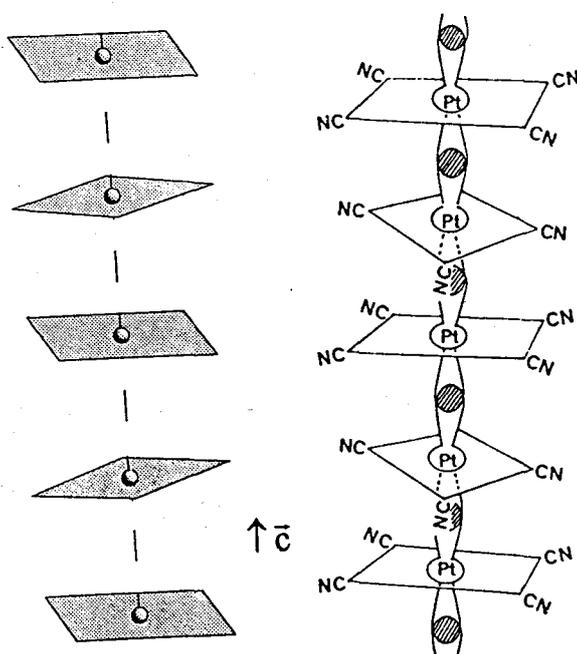
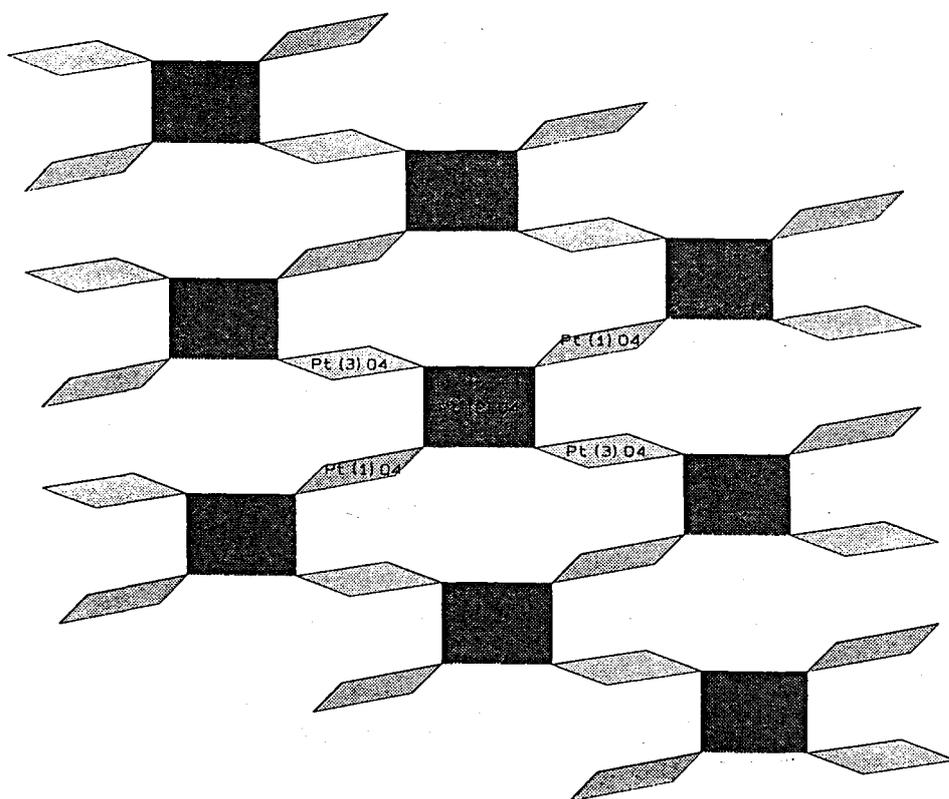


Figure III.27 : chaîne  $[PtO_4]_\infty$  le long de l'axe  $\bar{c}$  dans  $PbPt_2O_4$  comparée à la chaîne  $[Pt(CN)_4]_\infty$  dans  $K_2[Pt(CN)_4]Br_{0,3} \cdot xH_2O$ .

Cependant, dans  $PbPt_2O_4$ , les groupements plans-carrés ne sont pas rigoureusement parallèles entre eux.

Les plans-carrés  $Pt(1)O_4$  et  $Pt(3)O_4$  sont reliés par les plans-carrés  $Pt(2)O_4$  pour former des feuillets  $(Pt_3O_8)_\infty$  parallèles au plan (001) (figure III.28).

Les plans-carrés  $Pt(2)O_4$  permettent donc de renforcer la cohésion intrachaine et d'assurer la cohésion interchaîne ; en effet, une entité  $Pt(2)O_4$  échange deux de ses sommets avec deux entités  $Pt(1)O_4$  et  $Pt(3)O_4$  d'un même empilement et les deux autres avec deux groupements d'une chaîne parallèle.



**Figure III.28** : polyèdre  $Pt(2)O_4$  assurant la liaison intra et inter-chaînes

Ces feuillets sont ensuite reliés par les octaèdres  $Pt(4)O_6$  pour former un enchaînement tridimensionnel (figure III.29).

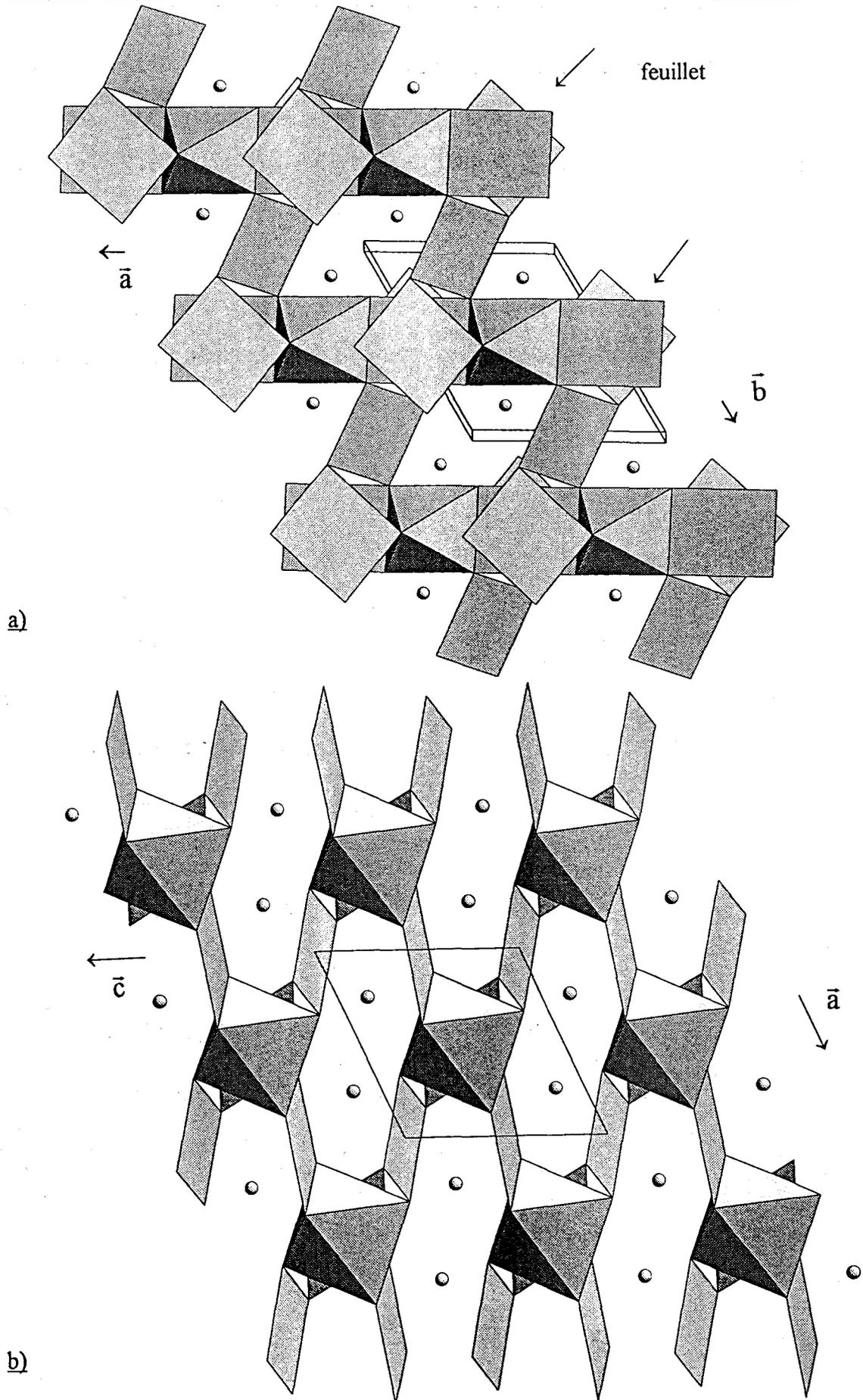


Figure III.29 : projection de la structure de  $PbPt_2O_4$  selon la direction  
a) de l'axe  $\bar{c}$ , b) de l'axe  $\bar{b}$ .

Une entité  $Pt(1)O_4$  partage deux arêtes opposées O(1)-O(4) avec les octaèdres  $Pt(4)O_6$  pour former un enchaînement alterné d'octaèdres et de plans-carrés suivant la direction [100]. L'octaèdre  $Pt(4)O_6$  échange ses deux autres sommets avec deux plans-carrés  $Pt(3)O_4$  de deux chaînes  $[PtO_4]_{\infty}$ , il participe donc également à la cohésion intr chaîne  $Pt(1)Pt(3)$ .

La structure de  $PbPt_2O_4$  peut aussi être décrite à partir de feuilletts parallèles au plan (100) formés des colonnes  $Pt(1)Pt(3)O_8$  reliées par les octaèdres  $Pt(4)O_6$ . Ces feuilletts sont ensuite associés par l'intermédiaire de plans-carrés  $Pt(2)O_4$ .

Chaque atome de plomb est entouré de six atomes d'oxygène formant un octaèdre  $PbO_6$  très déformé. Deux octaèdres  $PbO_6$  sont reliés par une arête O(2)-O(2) pour constituer un dimère  $Pb_2O_{10}$ . Ce dernier assure la cohésion entre les différents polyèdres du platine et, en particulier, relie les octaèdres  $Pt(4)O_6$  pour former des enchaînements parallèles à l'axe  $\bar{c}$ . Chaque octaèdre  $PbO_6$  partage une arête O(1)-O(2) avec un octaèdre  $Pt(4)O_6$  et une arête O(2)-O(4) avec un autre  $Pt(4)O_6$  traduit de  $c$  par rapport au précédent (figure III.30).

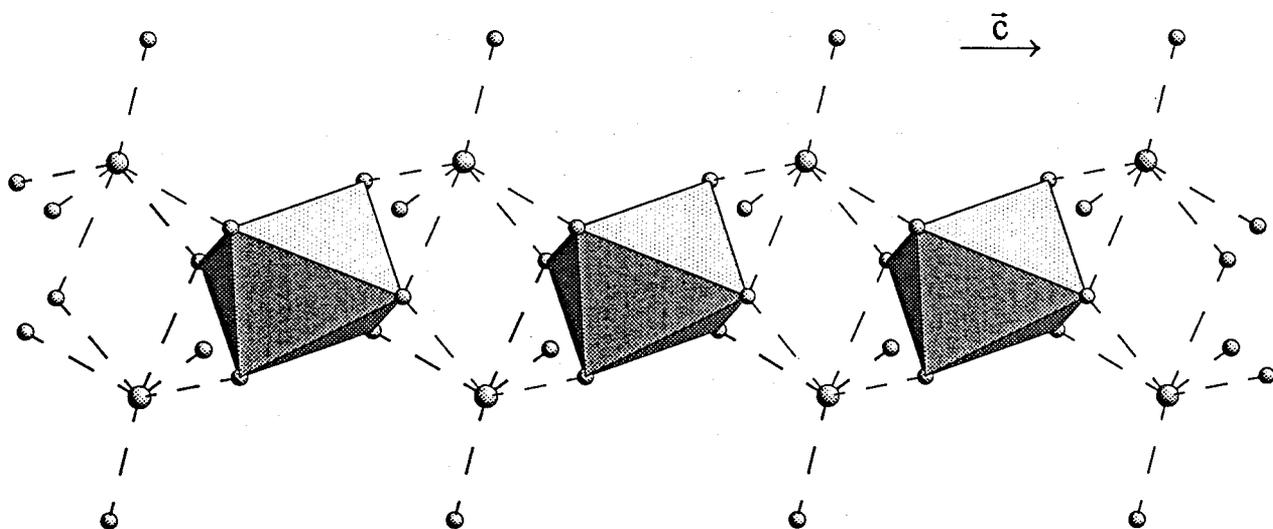


Figure III.30 : enchaînement  $Pb_2O_{10}-Pt(4)O_6$  dans la direction de l'axe  $\bar{c}$ .

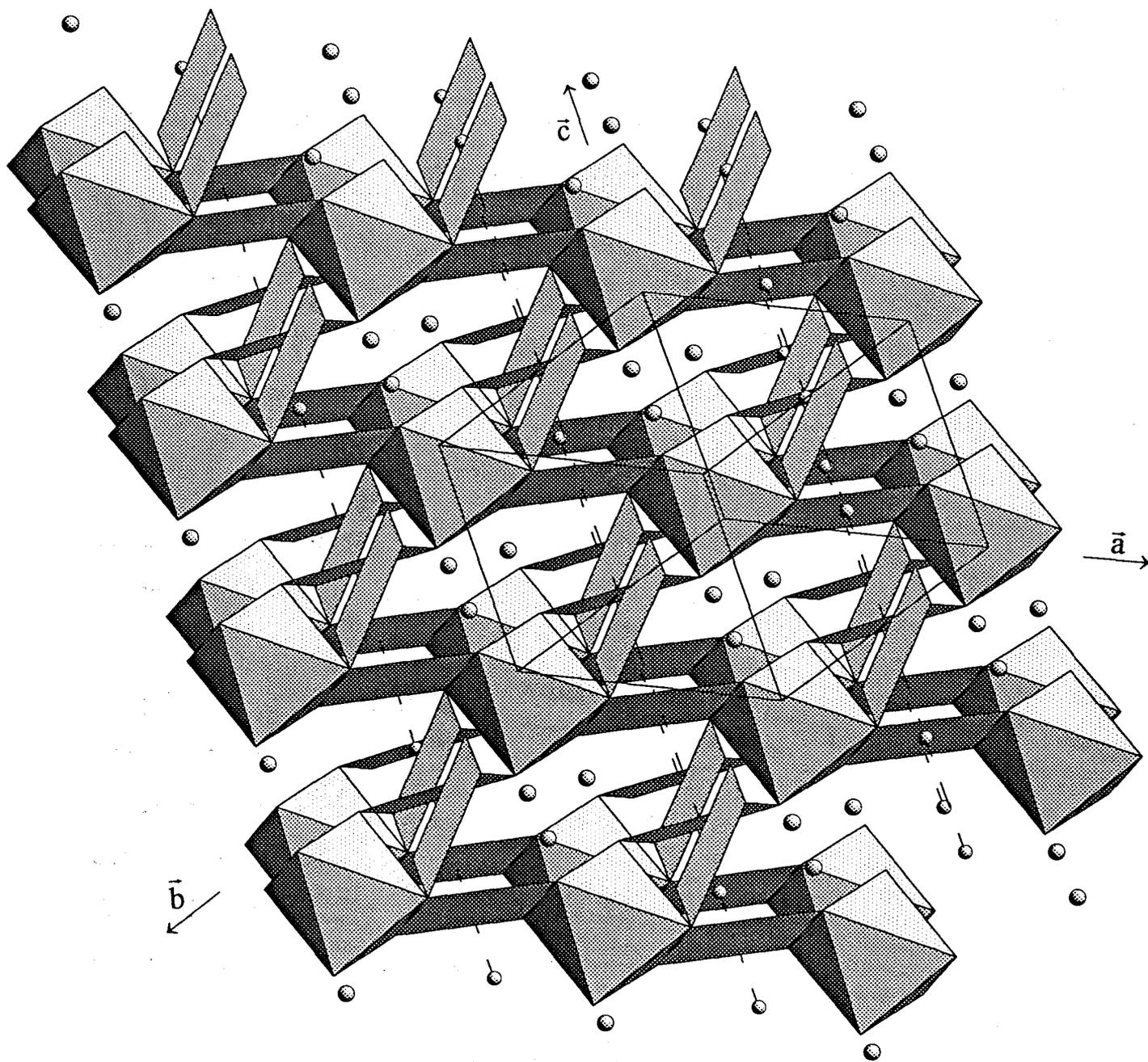


Figure III.31 : vue en perspective de la structure de  $\text{PbPt}_2\text{O}_4$ .

Un octaèdre partage une arête O(2)-O(3) avec Pt(3)O<sub>4</sub> et un sommet O(4) avec Pt(1)O<sub>4</sub> de la même chaîne [PtO<sub>4</sub>]<sub>∞</sub>. Un autre sommet O(1) est également commun à un polyèdre Pt(1)O<sub>4</sub> de la chaîne [PtO<sub>4</sub>]<sub>∞</sub> traduite de *a* par rapport à la précédente. PbO<sub>6</sub> complète la cohésion à l'intérieur d'une chaîne et entre deux chaînes [PtO<sub>4</sub>]<sub>∞</sub> voisines (figure III.31).

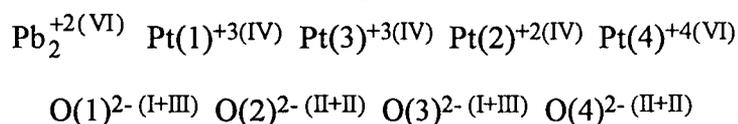
Dans PbPt<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, si on admet que le plomb est présent au degré +2, le degré d'oxydation moyen du platine est +3. Les degrés d'oxydation stables du platine sont +2 et +4.

En général, le platine +4 est en environnement octaédrique, c'est le cas, par exemple, dans PtO<sub>2</sub> de structure rutile, ou dans Bi<sub>2</sub>Pt<sub>2</sub>O<sub>7</sub> de structure pyrochlore, le platine +2 est lui en coordination plan-carré comme dans PtO. Comme nous l'avons déjà signalé dans le cas d'empilements de plans-carrés, le platine peut être partiellement oxydé avec délocalisation électronique le long de la chaîne Pt-Pt. Quelques hypothèses concernant les degrés d'oxydation des différents atomes de platine peuvent être formulées.

L'atome Pt(4), en environnement octaédrique, est vraisemblablement au degré d'oxydation +4. La moyenne des distances Pt(4)-O (2,03 Å) est en accord avec cette hypothèse ( $r_{Pt^{4+}}^{(VI)} = 0,625 \text{ \AA}$  ;  $r_{Pt^{2+}}^{(VI)} = 0,80 \text{ \AA}$ ).

Pour l'atome Pt(2), il paraît difficile d'envisager une délocalisation électronique, le plan-carré Pt(2)O<sub>4</sub> étant "isolé", cet atome de platine est donc vraisemblablement au degré d'oxydation +2. Les atomes de platine Pt(1) et Pt(3) sont alors au degré moyen +3 et une délocalisation électronique se produirait le long de la chaîne Pt(1)-Pt(3). Rappelons que PbPt<sub>2</sub>O<sub>4</sub> est conducteur métallique. Cependant dans ce cas, la conductivité serait monodimensionnelle ; malheureusement, en l'absence de monocristaux, il nous est impossible de vérifier cette hypothèse.

La formule "développée" de cet oxyde peut donc s'écrire :



Les chiffres romains entre parenthèses indiquent le nombre de coordination, pour les atomes d'oxygène, le premier chiffre indique le nombre d'atomes de plomb et le second chiffre le nombre d'atomes de platine de la sphère de coordination.

Une autre approche consiste à calculer les valences de chaque liaison selon la méthode de Brown et Shannon [90] que nous avons détaillée lors de l'étude du molybdate de strontium  $SrMo_5O_8$ . Nous utiliserons donc les formules

$$s_{ij} = \exp [(r_0 - r_{ij})/B]$$

$$\text{et } V_i = \sum_j s_{ij}$$

avec les données de Brown et Altermatt [91] :  $B=0,37$  ;  $r_0=2,112$  pour  $Pb^{2+}$ ,  $1,760$  pour  $Pt^{2+}$  et  $1,879$  pour  $Pt^{4+}$ .

La valence calculée pour l'atome de plomb est  $2,06$ , elle confirme sans ambiguïté la présence de cet élément au degré d'oxydation  $+2$  ; au vu des distances Pb-O, il faut noter que le doublet  $6s^2$  du plomb n'a pas une activité stéréochimique importante dans ce cas.

Le calcul pour Pt(4) confirme sans ambiguïté la valence 4 de ce platine (tableau III.21).

Tableau III.21 : calcul des valences des atomes dans  $PbPt_2O_4$

Atome	valence supposée	valence calculée
Pt(1)	+2	+2,07
Pt(1)	+4	+2,86
Pt(3)	+2	+2,14
Pt(3)	+4	+2,94
Pt(2)	+2	+1,98
Pt(2)	+4	+2,73
Pt(4)	+2	+2,84
Pt(4)	+4	+4,02

Pour l'atome Pt(2), le résultat du calcul est en bon accord avec le degré d'oxydation +2 du platine.

La calcul est ensuite effectué pour les divers atomes de platine avec, dans chaque cas, les deux hypothèses sur la valence, +2 et +4. Le degré d'oxydation des atomes de platine Pt(2) et Pt(4) obtenu à l'issue du calcul confirme l'hypothèse formulée au vu de l'environnement de chacun de ces deux cations, à savoir :  $Pt(2)^{+2}$  et  $Pt(4)^{+4}$ .

L'ambiguïté se situe au niveau des deux atomes Pt(1) et Pt(3) ; le calcul, en utilisant la valeur  $r_0$  correspondant à Pt +2, conduit à des valences relativement proches de 2 ; par contre, avec la valeur de Pt +4, une valence proche de 3, en accord avec l'hypothèse précédente. Cependant, deux remarques s'imposent :

- tout d'abord, n'oublions pas que les résultats proviennent d'une étude par diffraction X sur poudre et donc que les distances interatomiques sont relativement peu précises et qu'il ne faut pas chercher à en tirer trop de conclusions définitives.

- ensuite, pour les atomes Pt(1) et Pt(3), il existe une forte interaction Pt-Pt et peut-on négliger, dans le calcul des valences, cette interaction du type métallique.

Nous avons envisagé une oxydation partielle du platine par le biais d'une substitution du plomb par le bismuth : une solution solide  $Pb_{1-x}Bi_xPt_2O_4$  est obtenue pour  $0 \leq x \leq 0,30$  ; au delà de ce taux  $x = 0,30$  les raies de la phase  $(Bi,Pb)_2PtO_4$  accompagnent celles de la solution solide limite  $Pb_{0,7}Bi_{0,3}Pt_2O_4$ .

Les paramètres de maille évoluent peu (tableau III 22) ; cependant a, b et le volume V diminuent linéairement avec le taux de substitution (fig.III 32).

La décomposition de  $Pb_{0,7}Bi_{0,3}Pt_2O_4$  se produit, à l'air, à une température voisine de celle de  $PbPt_2O_4$  (fig.III 33), elle conduit à la formation de  $Bi_2O_3$ , PbO et Pt métallique. Les pertes de masse observées par ATG sous air (6,9%) et sous hydrogène (8,7%), (fig.III 34), sont en accord avec la présence de quatre atomes d'oxygène par formule.

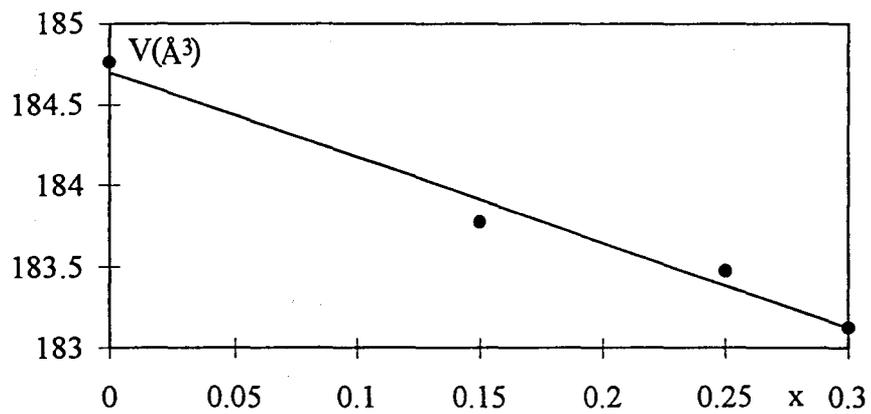
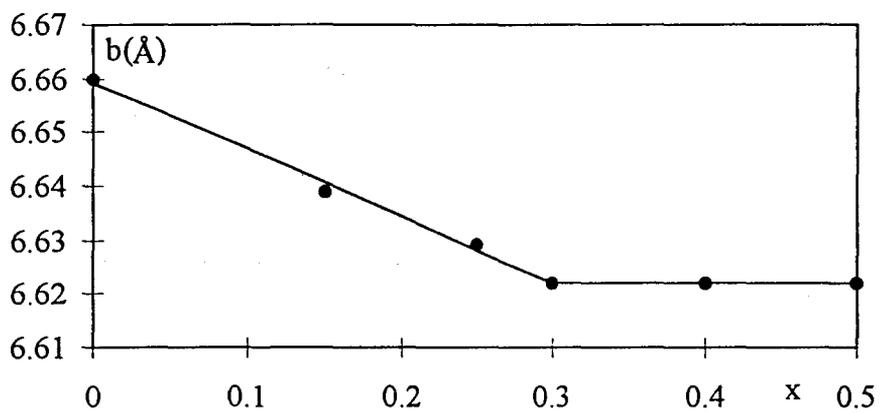
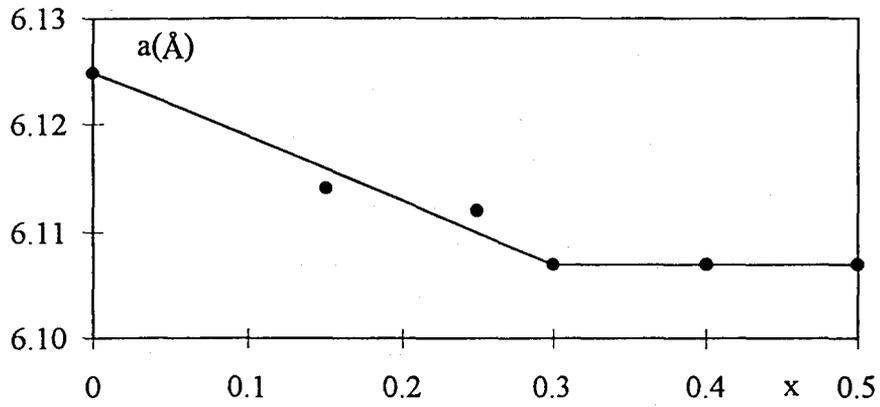
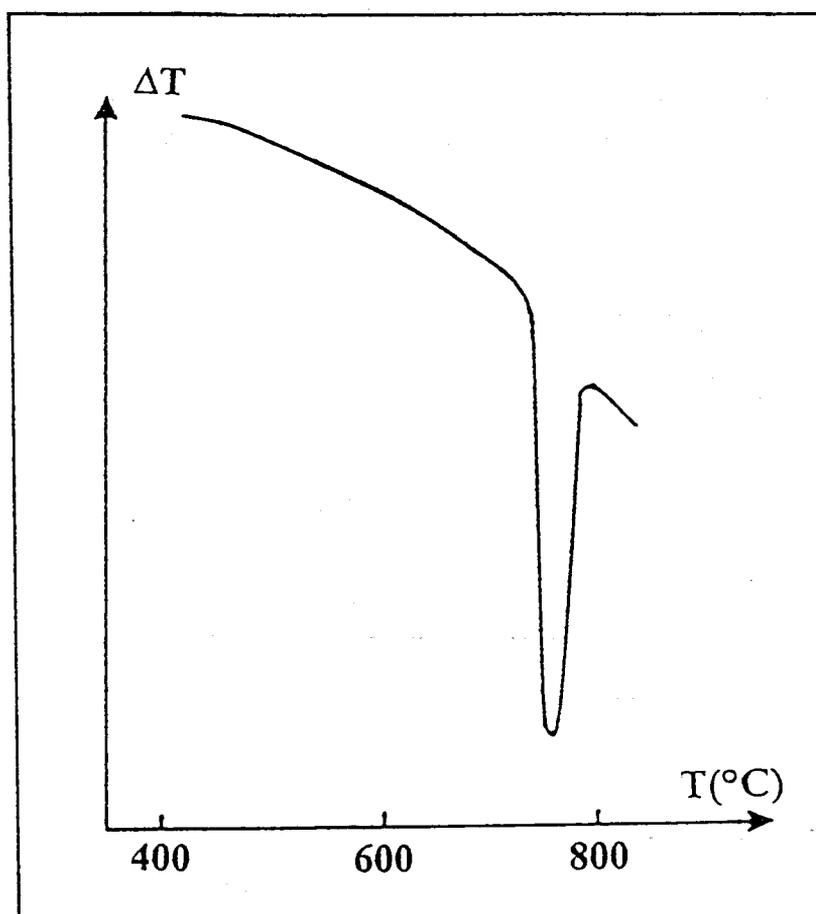


Figure III.32 : évolution des paramètres  $a$  et  $b$  et du volume de la maille en fonction du taux de substitution  $x$  dans  $Pb_{1-x}Bi_xPt_2O_4$ .

Tableau III.22 : paramètres et volume de la maille des composés  $Pb_{1-x}Bi_xPt_2O_4$ .

x	Paramètres de maille (Å)	Volume (Å <sup>3</sup> )
0,00	a = 6,126(2) $\alpha$ = 97,17(2) b = 6,660(2) $\beta$ = 108,81(2) c = 5,557(2) $\gamma$ = 115,24(2)	184,76
0,15	a = 6,114(2) $\alpha$ = 97,17(1) b = 6,639(2) $\beta$ = 108,89(1) c = 5,554(2) $\gamma$ = 115,16(1)	183,77
0,25	a = 6,112(2) $\alpha$ = 97,15(2) b = 6,629(2) $\beta$ = 108,99(2) c = 5,555(2) $\gamma$ = 115,8(2)	183,48
0,30	a = 6,107(2) $\alpha$ = 97,15(2) b = 6,622(2) $\beta$ = 108,95(2) c = 5,553(2) $\gamma$ = 115,09(2)	183,12

Figure III 33 : analyse thermique différentielle (ATD) de  $Pb_{0,7}Bi_{0,3}Pt_2O_4$ .

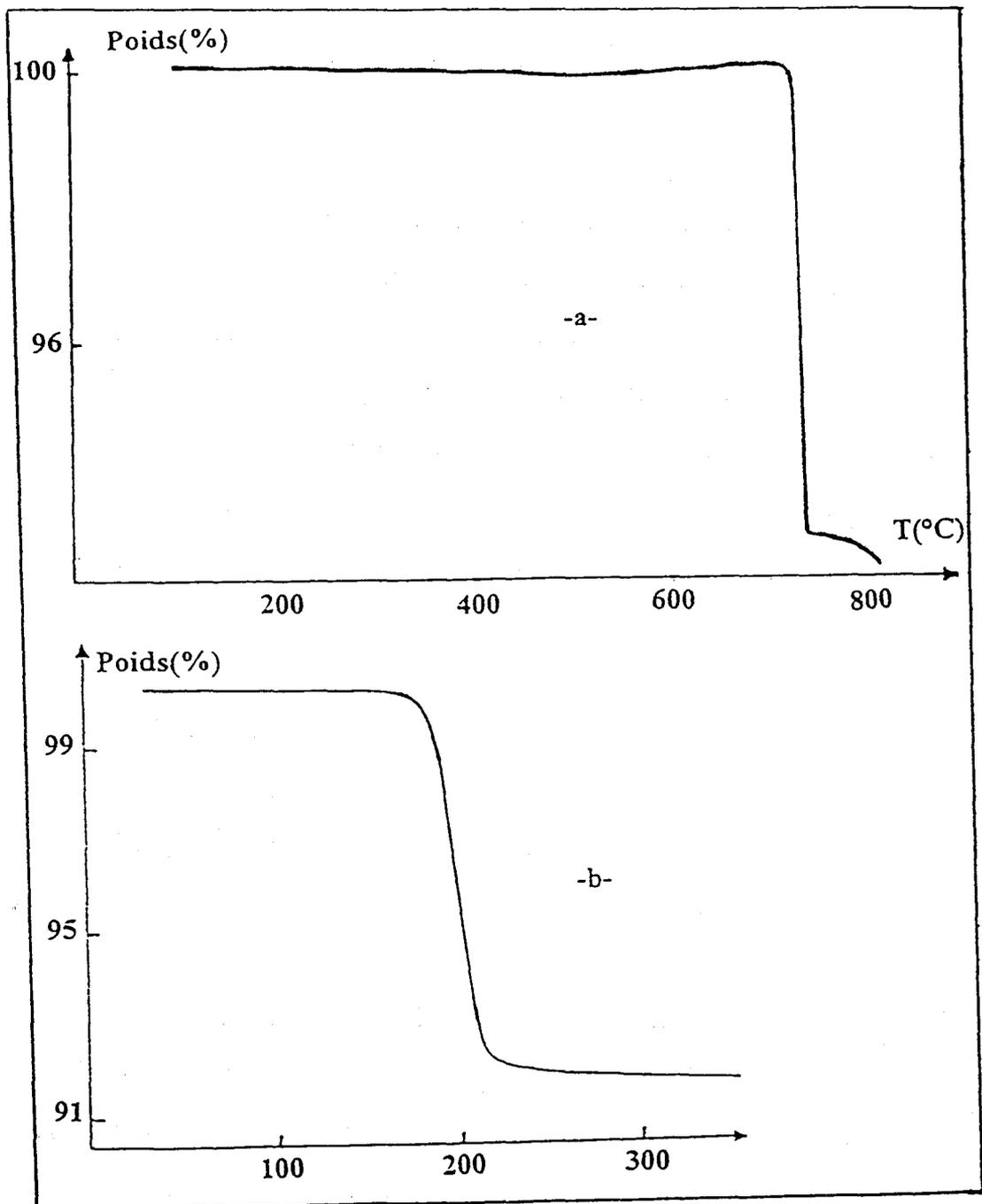


Figure III 34 : analyse thermogravimétrique (ATG) pour  $Pb_{0,7}Bi_{0,3}Pt_2O_4$  :  
 a)-sous air    b)-sous hydrogène

La conductivité électronique de type métallique diminue avec le taux de substitution, à  $20^\circ\text{C}$ , elle vaut environ 500, 250, 120 et 20  $\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$  pour  $x = 0 - 0,1 - 0,2$  et  $0,3$  respectivement.

D'autres substitutions sont en cours d'étude, notamment du platine par le cuivre. Cette substitution, couplée à des affinements structuraux sur poudre, devrait se révéler particulièrement intéressante, la substitution ne pouvant concerner que certains atomes de platine (Pt(2) et éventuellement Pt(1) et Pt(3)).

## CONCLUSION

Notre arrivée au laboratoire de Cristallographie et Physicochimie de Lille a coïncidé avec l'acquisition par celui-ci d'un diffractomètre de poudre à rayons X. Jusqu'alors, l'utilisation de la diffraction X sur poudre était limitée au LCPS à l'identification des phases et à l'affinement des paramètres de maille à partir de diagrammes recueillis sur chambre à focalisation (chambre Guinier à température ambiante et chambre de Guinier-Lenné en fonction de la température). La technologie "film" avait été, pour diverses raisons, privilégiée par rapport à la technologie "diffractomètre". Par contre le LCPS avait une solide expérience de la détermination des structures par diffraction X sur monocristal (diffractomètres automatiques Philips PW110 et Nonius CAD4).

Depuis peu, quelques équipes parviennent, grâce à l'amélioration de la technologie des diffractomètres et à l'adaptation des programmes d'affinement sur poudre au cas des rayons X, à déterminer la structure de matériaux *ab initio* à partir de diffraction X sur poudre.

C'est la mise au point de cette technologie et son application à quelques matériaux étudiés au LCPS qui nous ont été confiés dans le cadre de cette thèse.

Le premier objectif a donc été de cerner les problèmes liés à la préparation de l'échantillon, aux conditions d'enregistrement et à la méthodologie à appliquer pour l'exploitation des données recueillies après une expérience de diffraction X. Nous nous sommes ensuite préoccupés de l'implantation des logiciels de traitement et de la compréhension de la méthode d'affinement par profil souvent appelée méthode de Rietveld.

Le second objectif était d'utiliser la méthode pour la résolution de structures *ab initio* de quelques matériaux et notamment du conducteur métallique  $\text{PbPt}_2\text{O}_4$ , oxyde à valence mixte du platine, préparé au LCPS voici quelques années et qui n'a jamais pu être obtenu sous forme de monocristaux. Ce problème était particulièrement délicat : symétrie triclinique et nombreuses ambiguïtés d'indexation, atomes "lourds" de numéros atomiques voisins, faible pouvoir de diffraction de l'oxygène par rapport aux métaux présents. Ces difficultés nous ont

incité, afin de mettre en pratique la stratégie de résolution de structures sur poudre, à procéder par étapes successives.

La première étape a consisté à nous familiariser avec l'affinement proprement dit par la méthode de Rietveld par l'intermédiaire du logiciel FULLPROF. Nous avons, pour cela, déterminé la structure de deux oxydes par isotypie : l'oxyphosphate de bismuth et cadmium, isotype des phases  $\text{BiMg}_2\text{XO}_6$  ( $\text{X}=\text{P}, \text{V}, \text{As}$ ) et similaire à  $\text{BiCu}_2\text{XO}_6$  ( $\text{X}=\text{P}, \text{V}$ ) étudiés au laboratoire dans le cadre de recherches sur les phosphates de bismuth et de métaux de transition, et l'uranyl-vanadate d'argent  $\text{Ag}_2(\text{UO}_2)_2\text{V}_2\text{O}_8$  de structure type carnotite préparé au laboratoire et étudié pour ses propriétés de conductivité cationique liées au caractère bidimensionnel de la structure. Cette première étape nous a permis de prendre en compte les difficultés de localisation d'atomes "légers" (oxygène) en présence d'atomes "très lourds" (bismuth et uranium).

Dans la seconde étape, nous avons mené en parallèle la détermination de la structure du métaniobiate de zinc  $\text{Zn}_3\text{Nb}_2\text{O}_8$  à partir d'une analyse sur poudre et sur monocristal, ce qui a permis de mettre en évidence les avantages et les inconvénients de chacune des deux méthodes.  $\text{Zn}_3\text{Nb}_2\text{O}_8$  adopte une structure dérivée de la Wolframite ou de  $\alpha\text{-PbO}_2$  avec un ordre particulier des atomes de zinc et de niobium dans les sites octaédriques d'un empilement de type hexagonal compact d'atomes d'oxygène.

Enfin, dans une dernière partie, nous avons déterminé la structure *ab initio* de quatre composés :

- le pentamolybdate de strontium  $\text{SrMo}_5\text{O}_{18}$  synthétisé récemment. La structure a été totalement déterminée et affinée en dépit de fortes corrélations ; elle consiste en "cluster"  $\text{Mo}_{10}\text{O}_{18}$ . Nos résultats ont été confirmés par une étude sur monocristal réalisée simultanément au Laboratoire de Chimie du Solide de Rennes.

- le divanadate d'uranyle  $(\text{UO}_2)_2\text{V}_2\text{O}_7$ , étape ultime de la décomposition de l'uranyl-vanadate d'ammonium  $(\text{NH}_4)_2(\text{UO}_2)_2\text{V}_2\text{O}_8$  étudié au LCPS. La structure est constituée d'anions divanadates  $\text{V}_2\text{O}_7^{4-}$  et de cations uranyles  $\text{UO}_2^{2+}$ . Les polyèdres  $\text{UO}_7$  sont reliés par des arêtes pour former des chaînes infinies parallèles à l'axe  $\bar{c}$  de la maille monoclinique. Les

résultats obtenus viennent d'être confirmés par une étude par diffraction X sur monocristal et par diffraction des neutrons sur poudre.

- l'uranyl-vanadate de cuivre tétrahydraté  $\text{Cu}(\text{UO}_2)_2\text{V}_2\text{O}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ . Ce composé se distingue des autres uranyl-vanadates de métaux divalents : sa symétrie est monoclinique au lieu d'orthorhombique. Les feuillets  $\left[ (\text{UO}_2)_2\text{V}_2\text{O}_8 \right]_n^{2n-}$  sont retrouvés ; les atomes de cuivre et les molécules d'eau occupent l'espace interfeuille. L'environnement octaédrique déformé du cuivre est constitué de quatre molécules d'eau en position équatoriale et de deux atomes d'oxygène en position axiale appartenant à deux ions  $\text{UO}_2^{2+}$  de deux feuillets différents.

- enfin, l'oxyde de plomb et de platine  $\text{PbPt}_2\text{O}_4$ . La structure de ce dernier est particulièrement intéressante et originale. Les atomes d'oxygène ont pu être localisés et les résultats de l'affinement sur poudre sont excellents. Les atomes de platine occupent quatre sites cristallographiques différents : • les atomes Pt(1) et Pt(3) sont en environnement plan-carré, les carrés  $\text{PtO}_4$  s'empilent dans la direction c de la maille triclinique, la distance Pt-Pt le long de cet enchaînement est particulièrement courte (2,775Å) et permet d'envisager une délocalisation électronique ; • les atomes Pt(2) sont également en environnement plan-carré alors que les atomes Pt(4) sont en environnement octaédrique. Les plans-carrés  $\text{Pt}(2)\text{O}_4$  et les octaèdres  $\text{Pt}(4)\text{O}_6$  relient les enchaînements  $\text{Pt}(1)\text{Pt}(3)\text{O}_8$ . Les distances platine-oxygène et des considérations cristalochimiques permettent d'envisager les degrés d'oxydation +4 pour Pt(4), +2 pour Pt(2) et un degré moyen formel +3 pour Pt(1) et Pt(3). Cette structure permet d'envisager différents prolongements à l'étude de ce matériau : 1) la substitution partielle du plomb par le bismuth a déjà été abordée, la réduction partielle du platine se traduit par une diminution importante de la conductivité ; 2) la substitution du platine Pt(2) et éventuellement Pt(1) et Pt(3) par du cuivre devrait se révéler intéressante, l'affinement de la structure devrait permettre de confirmer la localisation du cuivre ; malheureusement, à ce jour, cette substitution entraîne une dégradation de la cristallinité de l'échantillon ; 3) la substitution de Pt(4) par des cations tels que  $\text{Ti}^{4+}$  ou  $\text{Ru}^{4+}$  peut également être envisagée.

Nous pouvons considérer que les objectifs que nous nous étions fixés au départ ont été atteints puisque, non seulement nous avons pu résoudre la structure de composés à partir des seules données de diffraction X sur poudre mais, de plus, ces composés présentent un aspect

cristallographique intéressant. Le travail présenté dans ce mémoire ouvre donc des perspectives sur des études complémentaires à l'analyse purement structurale, surtout en ce qui concerne  $\text{PbPt}_2\text{O}_4$ .

Les résultats encourageants obtenus à l'issue de cette recherche, vont nous permettre d'envisager la détermination de la structure d'autres composés étudiés au laboratoire et dont l'étude cristallographique classique ne peut être réalisée pour diverses raisons :

- absence de monocristaux
- présence de macles
- problèmes de corrections d'absorption.

Par ailleurs, le laboratoire a récemment fait l'acquisition d'un second diffractomètre D5000 équipé d'une chambre haute température et fonctionnant en géométrie  $\theta$ - $\theta$  ; il serait évidemment intéressant de mettre à profit nos acquis pour réaliser des études structurales sur poudre en fonction de la température, ceci avec deux buts essentiels distincts :

→ établir des corrélations entre l'évolution d'une propriété physique (par exemple, conductivité ionique) et les caractéristiques structurales.

→ établir les structures haute température de matériaux subissant des transitions de phases pour lesquels les phases haute température ne peuvent être trempées et d'espèces hydratées intermédiaires ou anhydres ne pouvant être préservées à température ambiante. C'est le cas par exemple de l'uranyl-vanadate de cuivre  $\text{Cu}(\text{UO}_2)_2\text{V}_2\text{O}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  qui se déshydrate en  $\text{Cu}(\text{UO}_2)_2\text{V}_2\text{O}_8$  en passant par l'étape intermédiaire à  $2\text{H}_2\text{O}$  ; l'étude des structures devrait permettre de répondre à cette question : que devient l'environnement des atomes de cuivre lors de la perte de 2 puis 4 molécules d'eau qui participent à sa coordination octaédrique?

## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] H. M. RIETVELD, *Acta Crystallogr.*, **20**, 508 (1966).
- [2] H. M. RIETVELD, *Acta Crystallogr.*, **21**, A228 (1966).
- [3] H. M. RIETVELD, *Acta Crystallogr.*, **22**, 151-152 (1967).
- [4] H. M. RIETVELD, *J. Appl. Crystallogr.*, **2**, 65-71 (1969).
- [5] D. E. COX, *Powder diffraction*, "Handbook on Synchrotron Radiation", Vol. **3**, 155-200, edited by G. Brown and D. E. Moncton, Elsevier Science Publishers B. V. (1991).
- [6] R. A. YOUNG and D. B. WILES, *J. Appl. Crystallogr.*, **15**, 430-438 (1982).
- [7] A. GUINIER, "Théorie et technique de la radiocristallographie", Ed. Dunod, Paris (1964).
- [8] P. SCHERRER, *Nachr. Ges. Wiss. Gottingen*. September, 98-100 (1918).
- [9] W. H. HALL, *Proc. Phys. Soc.*, **A62**, 741 (1949).
- [10] G. K. WILLIAMSON and W. H. HALL, *Acta Metalurgica*, **1**, 22 (1953).
- [11] G. CAGLIOTI, A. PAOLETTI and F. P. RICCI, *Nucl. Instrum.*, **3**, 223-228 (1958).
- [12] G. S. PAWLEY, *J. Appl. Crystallogr.*, **14**, 357-361 (1981).
- [13] J. RODRIGUEZ-CARVAJAL, M. T. FERNANDEZ-DIAZ and J. L. MARTINEZ, *Journal of Physics : Condensed Matter*, **3**, 3215-3234 (1991).
- [14] D. B. WILES and R. A. YOUNG, *J. Appl. Crystallogr.*, **14**, 149-151 (1981)/**15**, 430-438 (1982).
- [15] G. M. SHELDRICK, *Crystallographic Computing*, **3**, 175-189, Eds G. M. Sheldrick, C. Kruger and R. Goddard, Oxford University Press (1985).
- [16] R. A. YOUNG *et al.*, "The Rietveld Method", IUCr Monographs on Crystallography 5, Oxford Science publications, Oxford University Press, Edited by R. A. Young (1993).
- [17] G. K. WERTHEIM, M. A. BUTLER, K. W. WEST and D. N. E. BUCHANAN, *Rev. Sci. Instrum.*, **45**, 1369 (1974).
- [18] M. M. HALL Jr, V. G. VEERAGHAVAN, H. RUBIN and P. G. WINCHELL, *J. Appl. Crystallogr.*, **10**, 66 (1977).
- [19] A. MARCH, *Z. Kristallogr.*, **81**, 285-297 (1932).
- [20] W. A. DOLLASE, *J. Appl. Crystallogr.*, **19**, 267-272 (1986).
- [21] E. JANSEN, W. SHAFER and G. WILL, *J. Appl. Crystallogr.*, **27**, 492-496 (1994).
- [22] R. J. HILL and R. X. FISCHER, *J. Appl. Crystallogr.*, **23**, 462-468 (1990).
- [23] J. D. JORGENSEN and F. J. ROTELLA, *J. Appl. Crystallogr.*, **15**, 27-34 (1982).
- [24] H. TORAYA, M. YASHIMURA and S. SOMIYA, *J. Am. Ceram. Soc.*, **67**, C119-121 (1984).
- [25] J. M. BENNETT, J. W. RICHARDSON Jr, J. J. PLUTH and J. V. SMITH, *Zeolites*, **7**, 160-162 (1987).

- [26] S. ENZO, G. FAGHERAZZI, A. BENEDETTI and S. POLIZZI, *J. Appl. Crystallogr.*, **21**, 536-542 (1988).
- [27] J. K. MAICHLE, J. IHRINGER and W. PRANDL, *J. Appl. Crystallogr.*, **21**, 22-27 (1988).
- [28] R. J. HILL, *J. Appl. Crystallogr.*, **25**, 589-610 (1992).
- [29] A. ANTONIADIS, J. BERRUYER and A. FIHLOL, *Acta Crystallogr.*, **A46**, 692-711 (1990).
- [30] J. DURBIN and G. S. WATSON, *Biometrika*, **37**, 409 (1950).
- [31] J. DURBIN and G. S. WATSON, *Biometrika*, **38**, 159 (1951).
- [32] R. J. HILL and H. D. FLACK, *J. Appl. Crystallogr.*, **20**, 356-361 (1987).
- [33] D. SCHWARZENBACK, S. C. ABRAHAMS, H. D. FALCK, W. GONSCHOREK, TH. HAHN, K. HULM, R. E. MARCH, E. PRINCE, B. E. ROBERTSON, J. S. ROLLET and A. J. C. WILSON, *Acta Crystallogr.*, **A45**, 63 (1989).
- [34] E. PRINCE, *J. Appl. Crystallogr.*, **14**, 157-159 (1981).
- [35] E. BAHARIE and G. S. PAWLEY, *J. Appl. Crystallogr.*, **16**, 404-406 (1983).
- [36] M. SAKATA and M. J. COOPER, *J. Appl. Crystallogr.*, **12**, 554-563 (1979).
- [37] G. S. PAWLEY, *J. Appl. Crystallogr.*, **13**, 630-633 (1980).
- [38] H. G. SCOTT, *J. Appl. Crystallogr.*, **16**, 159-163 (1983).
- [39] R. J. HILL and I. C. MADSEN, *Powder Diffraction*, **2**, 146-162 (1987).
- [40] J. F. BERAR and P. LELANN, *J. Appl. Crystallogr.*, **24**, 1-5 (1991).
- [41] R. SHIRLEY, *NBS Spec. Publ.*, **567**, 362 (1980).
- [42] J. W. VISSER, *J. Appl. Crystallogr.*, **2**, 89 (1969).
- [43] C. RUNGE, *Phys. Z.*, **18**, 509 (1917).
- [44] T. ITO, *Nature*, **164**, 755 (1949).
- [45] P. M. DE WOLFF, *Acta Crystallogr.*, **10**, 590 (1957).
- [46] P. E. WERNER, *Z. Kristallo.*, **120**, 375-387 (1964).
- [47] P. E. WERNER, L. ERIKSSON and M. WESTDAHL, *J. Appl. Crystallogr.*, **18**, 367-370 (1985).
- [48] F. KOHLBECK and E. M. HÖRL, *J. Appl. Crystallogr.*, **9**, 28 (1976).
- [49] D. LOUËR and M. LOUËR, *J. Appl. Crystallogr.*, **5**, 271-275 (1972).
- [50] D. LOUËR and R. VARGAS, *J. Appl. Crystallogr.*, **15**, 542-545 (1982).
- [51] A. BOULTIF and D. LOUËR, *J. Appl. Crystallogr.*, **24**, 987 (1991).
- [52] P. M. DE WOLFF, *J. Appl. Crystallogr.*, **1**, 108-113 (1968).
- [53] G. S. SMITH and R. L. SNYDER, *J. Appl. Crystallogr.*, **12**, 60-65 (1979).
- [54] M. SAADI, *Thèse*, Univ. Lille I (1994).
- [55] J. HUANG and A. W. SLEIGHT, *J. of Solid State Chem.*, **100**, 170-178 (1992).
- [56] J. HUANG, Q. GU and A. W. SLEIGHT, *J. of Solid State Chem.*, **105**, 599-606 (1993).

- [57] F. ABRAHAM, M. KETATNI and G. MAIRESSE, *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.*, **t. 31**, 313-323 (1994).
- [58] M. A. CARNOT, *C. R. Acad. Sc. Paris*, **104**, 1850-1853 (1887).
- [59] D. E. APPLEMAN and H. T. EVANS, *American Mineralogist*, **50**, 825-842 (1965).
- [60] P. G. DICKENS, G. P. STUTTARD, R. G. J. BALL, A. V. POWELL, S. HULL and S. PATTAT, *J. Mater. Chem.*, **2(2)**, 161-166 (1992).
- [61] G. CANNERI and V. PESTELLI, *Gazz. Chim. Italiana*, **54**, 641-646 (1924).
- [62] I. SUNDBERG and I. G. SILLEN, *Ark. Kemi*, **1**, 337-351 (1949).
- [63] C. DION, *Thèse d'Etat*, Univ. Lille I (1973).
- [64] A. D. WADSLEY, *Acta Crystallogr.*, **10**, 261-267 (1957).
- [65] H. G. BACHMANN, F. R. AHMED and W. H. BARNES, *Zeit. Krist.*, **115**, 110-131 (1961).
- [66] F. R. AHMED and W. H. BARNES, *Can. Miner.*, **12**, 713-726 (1963).
- [67] A. D. WADSLEY, *Acta Crystallogr.*, **8**, 695-701 (1955).
- [68] B. AURIVILLIUS, *Ark. Kemi*, **1**, 463 (1949).
- [69] H. BRUSSET, R. MAHE and U. AUNG KYI, *Mater. Res. Bull.*, **7**, 1061-1074 (1972).
- [70] O. YAMAGUCHI, N. MARUYAMA and K. HIROTA, *J. Mater. Sci. Lett.*, **10**, 445-447 (1991).
- [71] J. DE MEULENAER and H. TOMPA, *Acta Crystallogr.*, **19**, 1014 (1965).
- [72] R. WICHMANN and Hk. BUSCHBAUM, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **525**, 135-142 (1985).
- [73] J. C. BOIVIN, P. CONFLANT et D. THOMAS, *Mat. Res. Bull.*, **11**, 1503-1510 (1976).
- [74] J. C. BOIVIN, D. THOMAS et G. TRIDOT, *C. R. Acad. Sci. Fr.*, **276**, Série C, 1105 (1973).
- [75] P. CONFLANT, J. C. BOIVIN et D. THOMAS, *Rev. Chim. Minéral.* **t. 14**, 249 (1977).
- [76] N. BETTAHAR, P. CONFLANT, J. C. BOIVIN, F. ABRAHAM and D. THOMAS, *J. Phys. Chem. Solids*, **46(3)**, 297-299 (1985).
- [77] N. BETTAHAR, P. CONFLANT and F. ABRAHAM, *J. Alloys and Compounds*, **188**, 211-214 (1992).
- [78] N. BETTAHAR, P. CONFLANT, F. ABRAHAM and D. THOMAS, *J. Solid State Chem.*, **67**, 85-90 (1987).
- [79] J. C. BOBO, *Rev. Chim. Miner.*, **1**, 3 (1964).
- [80] - R. ANDRUSZKIEWICZ and M. WOLCYRZ, *J. Alloys and Compounds*, **190**, L19-L21 (1992).
- [81] G. W. SMITH and J. A. IBERS, *Acta Crystallogr.*, **19**, 269 (1965).
- [82] S. J. HIBBLE, A. K. CHEETHAM, A. R. L. BOGLE, H. R. WAKERLEY and D. E. COX, *J. Am. Chem. Soc.*, **110**, 3295 (1988).
- [83] - P. GOUGEON, M. POTEL and M. SERGENT, *Acta Crystallogr.*, **C46**, 1188 (1990).
- [84] - P. GOUGEON, P. GALL and M. SERGENT, *Acta Crystallogr.*, **C47**, 421 (1991).

- [85] - P. GALL, H. NOËL and P. GOUGEON, *Mat. Res. Bull.*, **28**, 1225 (1993).
- [86] - R. E. Mc CARLEY, K. H. LII, P. A. EDWARDS and L. F. BROUGH, *J. Solid State Chem.*, **57**, 17 (1985).
- [87] - R. CHEVREL, P. GOUGEON, M. POTEL and M. SERGENT, *J. Solid State Chem.*, **57**, 25 (1985).
- [88] - I. D. BROWN and KANG KUN WU, *Acta Crystallogr.*, **B32**, 1957 (1976).
- [89] - I. D. BROWN, "Structure and Bonding in Crystals", Vol. II, edited by M. O'Keeffe and Navrotsky, New York : Academic Press, 1-30 (1980).
- [90] - I. D. BROWN and R. D. SHANNON, *Acta Crystallogr.*, **A29**, 266-282 (1973).
- [91] - I. D. BROWN and D. ALTERMATT, *Acta Crystallogr.*, **B41**, 244-247 (1985).
- [92] - P. GALL and P. GOUGEON, *Acta Crystallogr.*, **C50**, 7 (1994).
- [93] A. A. BLAIR, *Proc. Am. Phil. Soc.*, **52**, 201 (1913).
- [94] A. MORETTE, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 526-532 (1950).
- [95] P. B. BARTON, *American Mineralogist*, **43**, 799-817 (1958).
- [96] VON I. L. BOTTO and E. J. BARAN, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **426**, 321-332 (1976).
- [97] SHI-HUA WANG, L. M. KOVBA and V. I. SPITZEN, *Zh. Strukt. Khim.*, **t.4**, N°5, 714 (1963).
- [98] P. PAILLERET, *C. R. Acad. Sc. Paris*, **C265**, 1030 (1967).
- [99] P. MAHE-PAILLERET, *Rev. Chim. Miner.*, **7**, 807(1970).
- [100] L. M. KOVBA, *Radiokhimiya*, **13**, 940 (1971).
- [101] M. GASPERIN and R. CHEVALIER, *Bull. Soc. Fr. Min. Crist.*, **93**, 18 (1970).
- [102] A. M. CHIPPINDALE, S. J. CRENNELL and P. G. DICKENS, *J. Mater. Chem.*, **3(1)**, 33 (1993).
- [103] J. HUANG and A. W. SLEIGHT, *Mater. Res. Bull.*, **27**, 581-590 (1992).
- [104] F. ABRAHAM, C. DION and M. SAADI, *J. Mater. Chem.*, **3(5)**, 459 (1993).
- [105] P. BENARD, D. LOUËR, N. DACHEUX, V. BRANDEL and M. GENET, *Chem. Mater.*, **6**, 1049-1058 (1994).
- [106] C. GREAVES and B. E. F. FENDER, *Acta Crystallogr.*, **B28**, 3609 (1972).
- [107] A. M. CHIPPINDALE, P. G. DICKENS, G. J. FLYNN and G. P. STUTTARD, *J. Mater. Chem.*, **5(1)**, 141-146 (1995).
- [108] R. D. SHANNON, *Acta Crystallogr.*, **A32**, 751-757 (1976).
- [109] W. F. HILLEBRAND, *Am. J. Sci.*, 5<sup>th</sup> ser., **8**, 201-206 (1924).
- [110] VAES and P. F. KERR, *Am. Mineral*, **34**, 109-120 (1949).
- [111] G. DONNAY and G. D. H. DONNAY, *Amer. Mineralogist*, **39**, 323-324 (1954).
- [112] FRONDEL, RISK, FRONDEL, *U.S. Geol. Surv. Bull.*, **1036**, 122 (1956).
- [113] F. CESBRON, *Bull. Soc. Fr. Minéral. Crystallogr.*, **93**, 320-327 (1970).

- [114] G. BRANCHE, M. E. ROPERT, F. CHAUTRET, F. MORICNAT, R. POUGET, *C. R. Acad. Sci., Fr.*, **245**, 89 (1957).
- [115] F. CESBRON et N. MORIN, *Bull. Soc. Fr. Minéral. Crystallogr.*, **91**, 453-459 (1968).
- [116] D. P. SHASHKIM, *Doklady Akad. Nauk SSSR*, **220**, 1410-1413 (1974).
- [117] J. BORENE et F. CESBRON, *Bull. Soc. Fr. Minéral. Crystallogr.*, **94**, 8-14 (1971).
- [118] J. BORENE et F. CESBRON, *Bull. Soc. Fr. Minéral. Crystallogr.*, **931**, 426-432 (1970).
- [119] N. BETTAHAR, *Thèse*, Univ. Lille I (1987).
- [120] K. KROGMANN, *Angew. Chem. Internat. Edit.*, **8**, 35 (1970).
- [121] J. WOSER et E. D. CLANAHAN, *J. Chem. Phys.*, **20**, 199 (1952).
- [122] D. COHEN, J. A. IBESS and M.H. MUELLER, *Inorg. Chem.*, **13**(1), 110 (1974).

