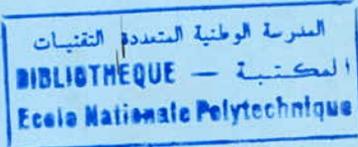


8/89

وزارة التعليم العالي  
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR

## ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE

DEPARTEMENT DE METALLURGIE



# PROJET DE FIN D'ETUDES

## SUJET

ELABORATION D'UN PROGRAMME  
D'AFFINEMENT DES PARAMETRES  
DE MAILLE DE DIFFERENTES  
STRUCTURES CRISTALLINES

Proposé par :  
M<sup>lle</sup> ABDESSEMED

Etudié par :  
M<sup>r</sup> M. MAABOUT  
M<sup>r</sup> S. BERMAK

Dirigé par :  
M<sup>lle</sup> ABDESSEMED  
M<sup>me</sup> KECHOUD

PROMOTION : JUIN 1989



L. A. B.

## ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE

DEPARTEMENT DE METALLURGIE

المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات  
BIBLIOTHEQUE — المكتبة  
Ecole Nationale Polytechnique

# PROJET DE FIN D'ETUDES

### SUJET

ELABORATION D'UN PROGRAMME  
D'AFFINEMENT DES PARAMETRES  
DE MAILLE DE DIFFERENTES  
STRUCTURES CRISTALLINES

Proposé par :

M<sup>lle</sup> ABDESSEMED

Etudié par :

M<sup>r</sup> M. MAABOUT  
M<sup>r</sup> S. BERMAK

Dirigé par :

M<sup>lle</sup> ABDESSEMED  
M<sup>me</sup> KECHOUD

PROMOTION : JUIN 1989



# REMERCIEMENTS

المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات  
BIBLIOTHEQUE — المكتبة  
Ecole Nationale Polytechnique



Après avoir passé trois années au département métallurgie de l'école nationale polytechnique où nous avons préparé notre ingéniorat et le travail que nous présentons aujourd'hui , nous profitons de l'occasion pour exprimer à l'ensemble des enseignants, personnels technique et administratif qui ont contribué à notre formation , nos vifs remerciements pour leur entière disponibilité et leur aide durant cette période .

Nous tenons à remercier tout particulièrement M<sup>elle</sup> ABDESSEMED pour le choix judicieux du thème , lequel nous a permis d'aprofondir nos connaissances dans un domaine qui nous était jusqu'à présent presque totalement inconnu .

Comme nous la remercions , ainsi que M<sup>e</sup> KECHOUD , qui , par les conseils et les remarques constructifs dont elles nous ont fait part , ont montré leur compétence scientifique et l'intérêt qu'elles portent à ce sujet .

Ces remerciements ne seraient pas complets sans exprimer notre gratitude au personnel du centre de calcul pour leur entière disponibilité , ainsi qu'aux étudiants Youcef , Omar , Malik et Cherif pour leur aide constante qu'ils nous ont apportée en programmation .

Enfin , nous voudrions remercier M<sup>r</sup> BENMESSAOUD SAMIR et ses collègues pour leur aide quant à la mise au point et l'impression du présent mémoire .

Que toute personne ayant participé ; de loin ou de près à la réalisation de ce modeste travail , trouve ici nos vifs remerciements et notre entière reconnaissance .

M<sup>r</sup> M . M A A B O U T .  
et M<sup>r</sup> S . B E R M A K



Je dédie ce mémoire à mes très chers parents qui m'ont tout donné et se sont sacrifiés pour que je puisse arriver à ce stade.

A mes frères et à mes soeurs à qui je souhaite beaucoup de bonheur et de succès.

A mes très chères grand-mères à qui je souhaite une longue vie et beaucoup de santé.

Enfin je dédie ce travail à toute la famille, grand et petit ainsi qu'à tous mes amis et à tous ceux qui ont contribué de loin ou de près pour la réalisation de ce présent mémoire.

M. MAABOUT

Je dédie ce présent mémoire:

-aux deux êtres qui m'ont élevé, qui m'ont éduqué:

mon très cher père,

ma tendre mère,

-à mes frères, à qui je souhaite beaucoup de succès,

-à mes soeurs, à qui je souhaite une vie pleine de bonheur,

-à toute ma famille,

-à mes amis,

-à toutes les personnes qui ont participé à la préparation de ce présent mémoire que j'espère fera l'entière satisfaction.

S. BERMAK

# SOMMAIRE



	Page
INTRODUCTION	01
CHAPITRE A : CRISTALLOGRAPHIE GEOMETRIQUE ET RADIOCRISTALLOGRAPHIE	
I) CRISTALLOGRAPHIE GEOMETRIQUE	03
I-1) Introduction	03
I-2) Réseau direct	03
I-3) Espace réciproque - réseau réciproque	07
II) PHENOMENE DE DIFFRACTION	09
II-1) Introduction	09
II-2) Condition de Bragg	10
II-3) Intensité diffractée	11
III) TECHNIQUES DE DIFFRACTION - APPLICATIONS	12
III-1) Techniques de diffraction	12
III-1-1) Introduction	12
III-1-2) Méthode de base : Debye-Scherrer	12
III-1-3) Méthode du diffractomètre	14
III-2) Applications	16
III-2-1) Introduction	16
III-2-2) Caractérisation des structures cristallines	17
a) Systèmes cubiques	18
b) Systèmes à axe principal	19
c) Systèmes sans axe de symétrie d'ordre supérieur à deux	20
CHAPITRE B : THEORIE DU CALCUL PRECIS DU PARAMETRE	
I) INTRODUCTION	23
II) METHODE DE BASE : DEBYE SCHERRER	26
II-1) Erreur due au rétrécissement du film	27
II-2) Erreur due au mauvais centrage de l'échantillon - Erreur d'excentricité	28
II-3) Absorption dans l'échantillon	30
II-4) Erreur sur le rayon de la chambre	31
II-5) Erreur due à l'optique des RX	31
II-6) Erreur globale	32

III) VARIANTES DE DEBYE-SCHERRER	33
III-1) Chambre à focalisation pour diffraction en retour	33
III-2) Chambre focalisante	34
III-3) Diffractomètre	34
IV) LES DIFFERENTES FONCTIONS DE CORRECTION	36
IV-1) Introduction	36
IV-2) Méthodes graphiques	37
IV-2-1) Méthode d'extrapolation de Bradly et Jay	37
IV-2-2) Méthode d'extrapolation de Nelson et Riley	39
IV-2-2-1) Systèmes cubiques	39
IV-2-2-2) Systèmes non cubiques	40
IV-3) Méthode analytique de Cohen et Hess	41
IV-3-1) Systèmes cubiques	42
IV-3-2) Systèmes non cubiques	44
CHAPITRE C: ELABORATION DU PROGRAMME INFORMATIQUE	
I) LANGAGE ET MATERIEL UTILISES	46
II) STRUCTURES	47
II-1) Structure générale du logiciel	47
II-2) Structure des données	49
III) INFORMATIQUE	49
III-1) Manipulation de données	49
III-2) Indexation d'un système cubique	50
III-3) Méthodes graphiques	55
III-4) Méthode analytique de Cohen et Hess	59
IV) VALIDATION	62
CONCLUSIONS & PERSPECTIVES	70
ANNEXES	
TABLEAUX DE FIGURES	
BIBLIOGRAPHIE	

# INTRODUCTION

## INTRODUCTION

La connaissance des valeurs précises des paramètres de mailles cristallines est d'une grande importance en métallurgie physique. En effet dans une solution solide une variation de concentration du soluté entraîne une faible variation du paramètre et pour que cette variation puisse être mise en évidence il est nécessaire voire indispensable de connaître les valeurs du paramètre avec une grande précision.

Ces précisions sont exigées dans beaucoup d'autres applications telles que la détermination de la limite de solubilité dans une solution solide, application de la loi de Vegard, détermination du coefficient de dilatation thermique , etc ....

Partant de ce fait, il nous a été proposé d'élaborer un programme informatique traitant de l'affinement des paramètres des structures cristallines en utilisant des méthodes et des fonctions de correction élaborées en conséquence par plusieurs chercheurs en radiocristallographie tels que Nelson, Riley, Bradley, Cohen etc...

Nous nous sommes tenus à présenter notre travail sous forme d'un logiciel facile à exploiter et utilisant un langage conversationnel avec le manipulateur.

Dans un premier chapitre nous tenons à rappeler les notions de base de la cristallographie géométrique et de la radiocristallographie.

Le deuxième chapitre traite de la théorie du calcul précis des paramètres; il renferme par conséquent toutes les méthodes utilisées et les fonctions de correction correspondantes.

Le troisième chapitre concerne l'élaboration du programme informatique en utilisant les méthodes indiquées au chapitre précédent.

Une partie de validation consiste à présenter deux applications du programme : l'une pour un système cubique cfc et l'autre pour un système hexagonal . Une confrontation des résultats obtenus par les différentes méthodes et ceux obtenus par la méthode classique nous permet de faire une comparaison.

**CHAPITRE A**

## CHAPITRE A

### CRISTALLOGRAPHIE GEOMETRIQUE ET RADIOCRISTALLOGRAPHIE

#### I) CRISTALLOGRAPHIE GEOMETRIQUE:

##### I-1) Introduction:

La majorité des solides existe à l'état cristallisé, ils sont composés d'un agrégat de cristaux serrés les uns contre les autres suivant des orientations bien déterminées.

Un cristal idéal est constitué d'un ensemble d'atomes, appelé motifs, attachés à un réseau cristallin. Les cristaux sont tellement petits qu'ils ne sont pas observables par les microscopes les plus puissants; seul la diffraction par les RX, neutrons ou électrons rapides peut révéler leur présence. C'est ainsi que les RX ont extraordinairement étendu le domaine de la cristallographie en faisant intervenir la structure du cristal à l'échelle atomique.

##### I-2) Réseau direct:

###### I-2-1) Réseau cristallin:

La périodicité et l'arrangement observés dans les cristaux peuvent être schématisés par un réseau de points appelés noeuds du réseau qui peut être décrit par les translations de trois vecteurs  $\vec{a}$ ,  $\vec{b}$  et  $\vec{c}$  non coplanaires, issus d'une origine arbitraire dans le cristal de telle sorte que l'arrangement atomique soit identique lorsqu'un noeud subit une translation:

$$\vec{T} = n \vec{a} + m \vec{b} + p \vec{c} \quad n, m, p \text{ entiers} \quad (\text{fig A-1})$$

###### I-2-2) Motif (ou base):

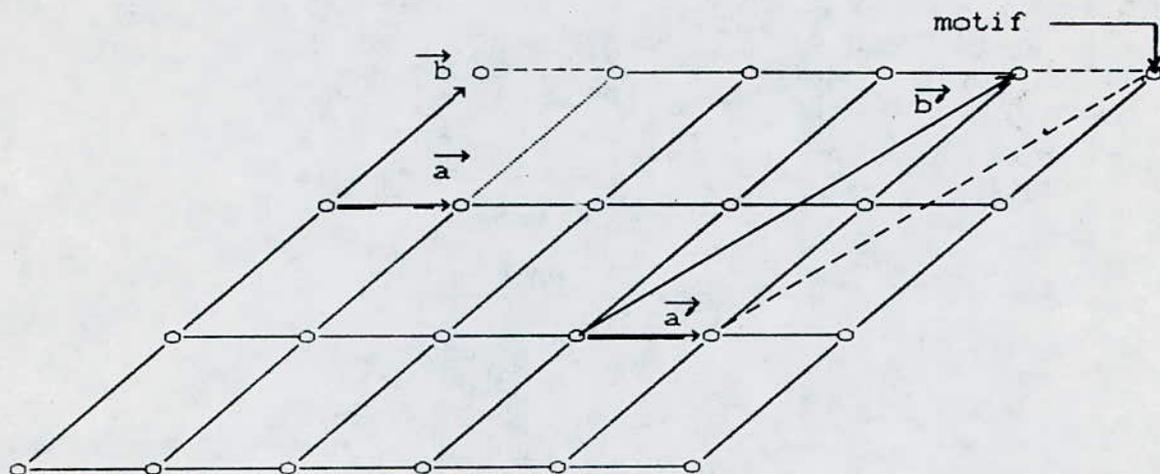
A chaque noeud on peut rattacher un groupe d'atomes, le motif, dont la répétition par les translations définissant le réseau reproduisent parfaitement l'ensemble du réseau.

### I-2-3) Maille cristalline:

Un cristal peut être considéré comme un assemblage de parallélépipèdes identiques, dont chacun constitue une maille cristalline. Celle-ci constitue donc une unité structurale capable de reproduire, par translations simples, la géométrie du réseau ainsi que le même environnement atomique. Le parallélépipède caractérisant un système cristallin est parfaitement défini par la longueur de ses arêtes  $a$ ,  $b$ ,  $c$  et les angles  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  entre ceux-ci.

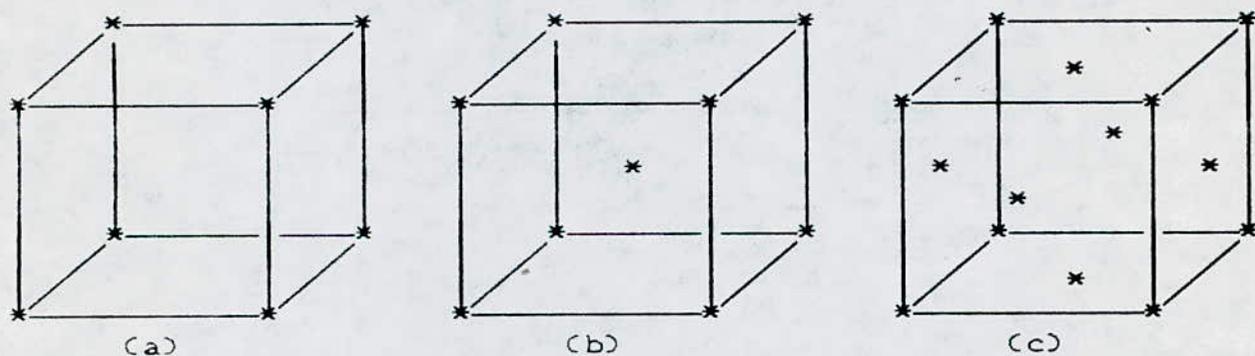
Dans le cas où le parallélépipède contient un seul atome la maille est dite simple ou élémentaire; sinon elle est dite multiple.

Les figures (A-1) et (A-2) montrent les différents types de mailles qui existent.



- maille  $(\vec{a}, \vec{b})$ : maille simple
- maille  $(\vec{a}', \vec{b}')$ : maille multiple

FIG A - 1 : projection d'un réseau cristallin sur un plan.



- (a) maille cubique simple
- (b) maille centrée
- (c) maille à faces centrées

FIG A - 2: Quelques variantes de mailles.

#### I-2-4) Systèmes cristallins-réseaux de Bravais:

Selon le type de symétrie dans le cristal, on distingue sept symétries du réseau réparties en quatorze réseaux de Bravais. Ce sont:

- le mode cubique simple défini par les huit noeuds répartis aux

sommets d'un cube (fig A-2-a).

-le mode cubique centré qui a un noeud à chaque sommet et un noeud au centre du cube (fig A-2-b),

-le mode cubique à faces centrées qui a un noeud à chaque sommet et un noeud au centre de chacune des six faces (fig A-2-c).

Plus généralement, chacun des quatorze réseaux de Bravais est défini par une maille conventionnelle, élémentaire ou multiple qui rend compte de la symétrie du réseau .

La maille est caractérisée par :

1°) les paramètres  $a, b, c$  côtés du parallélépipède,

2°) les angles  $\alpha, \beta, \gamma$  respectivement entre  $(\vec{b}, \vec{c})$ ;  $(\vec{c}, \vec{a})$ ; et  $(\vec{a}, \vec{b})$ ,

3°) la multiplicité qui peut être: P: primitive; I: centrée;

F: faces centrées; A, B, ou C: bases centrées.

Le tableau A-1 nous donne les sept systèmes cristallins, leurs paramètres ainsi que les réseaux de Bravais correspondants:

systèmes cristallins (7)	paramètres		réseaux de Bravais (14)
	$a, b, c$	$\alpha, \beta, \gamma$	
1) Triclinique	quelconques	quelconques	P
2) Monoclinique	quelconques	$90^\circ, \beta, 90^\circ$	P, C
3) Orthorhombique	quelconques	$90^\circ, 90^\circ, 90^\circ$	P, C, I, F
4) Hexagonal	$a = b \neq c$	$90^\circ, 90^\circ, 120^\circ$	P
5) Rhomboédrique	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma$	P
6) Quadratique	$a = b \neq c$	$90^\circ, 90^\circ, 90^\circ$	P, I
7) Cubique	$a = b = c$	$90^\circ, 90^\circ, 90^\circ$	P, I, F

TABLEAU A-1 : SYSTEMES CRISTALLINS ET RESEAUX DE BRAVAIS

### I-2-5) Plans réticulaires:

Un plan réticulaire est un plan cristallographique contenant une infinité de noeuds, il est parfaitement défini par deux rangées cristallographiques parallèles qui sont des vecteurs passant par des noeuds du réseau. Donc toutes les rangées d'un réseau peuvent être groupées en une série de plans identiques, parallèles et équidistants. L'équidistance, distance séparant deux plans de la même famille, est appelée distance interreticulaire et est désignée par  $d_{hkl}$ .

Pour caractériser une famille de plans réticulaires on utilise la notation des indices de Miller. Ce sont trois nombres entiers premiers entre eux définis à partir de l'orientation de la famille de plan par rapport aux axes cristallographiques; ils sont désignés par  $(h \ k \ l)$ .

### I-3) Espace réciproque -réseau réciproque:

#### I-3-1) Définition:

Du fait de l'existence de symétries cristallines à axes cristallographiques non orthogonaux, on est amené à utiliser des symétries d'axes à vecteurs de base quelconques et cela pour repérer n'importe quel noeud de l'espace cristallin réel.

Le nouveau système, dont les axes  $\vec{a}^*$ ,  $\vec{b}^*$ ,  $\vec{c}^*$  présentent des relations bien définies avec ceux de l'espace direct, est appelé espace réciproque.

#### I-3-2) Expression des distances réticulaires:

Si  $\vec{r}^*$  est un vecteur qui joint  $O^*$ , origine du réseau réciproque, on a:

$$\vec{r}^* = h \vec{a}^* + k \vec{b}^* + l \vec{c}^*$$

$\vec{r}^*$  étant orthogonal au plan  $(hkl)$  et  $||\vec{r}^*|| = \frac{1}{d_{hkl}}$

ou  $d_{hkl}$  est la distance interreticulaire entre les plans de la famille (hkl). D'où l'on déduit:

$$d_{hkl} = (h^2 a^2 + k^2 b^2 + l^2 c^2 + 2hka \cos \gamma + 2klb \cos \alpha + 2lhc \cos \beta)^{-1/2} \quad (A-1)$$

I-3-3) Forme quadratique:

La forme quadratique est exprimée par la relation suivante:

$$Q_{hkl} = ||\vec{r}^*||^2 = \left( \frac{1}{d_{hkl}} \right)^2$$

Le tableau A-2 donne les formes quadratiques pour les sept systèmes cristallins.

SYSTEME	$Q_{hkl}$
1) Triclinique	$h^2 a^2 + k^2 b^2 + l^2 c^2 + 2hka \cos \gamma + 2klb \cos \alpha + 2lhc \cos \beta$
2) Monoclinique	$h^2 a^2 + k^2 b^2 + l^2 c^2 + 2lhc \cos \beta$
3) Orthorhombique	$h^2 a^2 + k^2 b^2 + l^2 c^2$
4) Quadratique	$(h^2 + k^2) a^2 + l^2 c^2$
5) Rhomboédrique	$[ h^2 + k^2 + l^2 + 2(hk + kl + lh) \cos \alpha ] a^2$
6) Hexagonal	$(h^2 + k^2 + hk) a^2 + l^2 c^2$
7) Cubique	$(h^2 + k^2 + l^2) a^2$

TABLEAU A-2 : Forme quadratique des 7 systèmes cristallins

## II) PHENOMENE DE DIFFRACTION:

### II-1) INTRODUCTION:

Lorsqu'un faisceau de RX rencontre un obstacle materiel, une partie du rayonnement incident est diffusée dans toutes les directions sans changement de longueur d'onde: c'est la diffusion cohérente.

Dans un solide cristallisé, les atomes, rangés de façon régulière et périodique, constituent des réseaux dont les paramètres sont de même ordre de grandeur que les longueurs d'onde des RX . La diffusion cohérente s'accompagne alors de phénomènes d'interférences: c'est la diffraction des RX par les cristaux.

Une expérience de diffraction peut donc mettre en évidence les deux états extrêmes de la matière: l'état amorphe qui diffuse les RX et les renvoie dans toutes les directions d'une façon aléatoire.

L'état cristallisé qui diffracte les RX et les renvoie dans des directions privilégiées et particulières de l'espace.

## II-2) Condition de Bragg:

Le cristal est défini comme étant un ensemble de plans réticulaires jouant le rôle de miroirs réflecteurs. (FIG A-3)

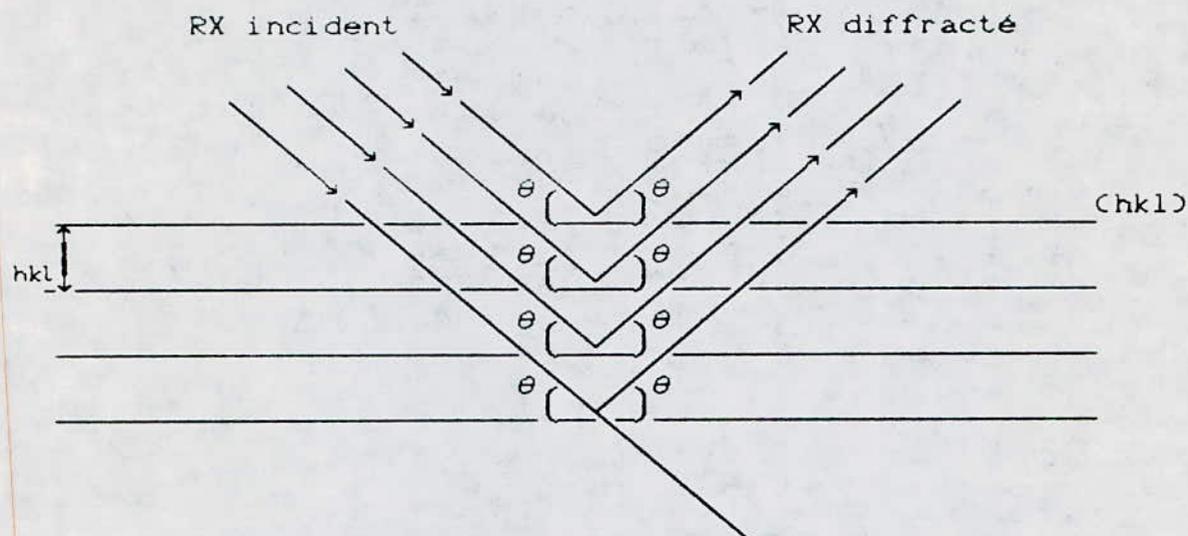


FIG A-3: Condition de Bragg

Lorsqu'un rayonnement monochromatique de longueur d'onde assez voisine de la valeur du paramètre, tombe sur le cristal il ne peut y avoir de réflexion que si la diffusion des plans parallèles interfère de façon additive. C'est à dire lorsque la différence de marche entre le rayon incident et diffusé est égale à  $n \lambda$ .

Ce ci est traduit par la relation de Bragg, base de la radiocristallographie:

$$n \lambda = 2 d_{hkl} \sin \theta \quad (A-2)$$

$n$  entier représentant l'ordre de diffraction.

La lecture de cette relation montre que la connaissance de  $\theta$  et de  $\lambda$  permet d'accéder aux distances réticulaires  $d$  et par suite aux valeurs des paramètres d'après la formule (A-1).

## II-3) Intensité diffractée:

Le calcul des intensités diffractées est très souvent indispensable pour la description de la structure des matériaux. Elle renferme en effet de précieuses informations sur l'existence de plusieurs phases et leur dosage, nature des textures cristallographiques etc...

L'intensité  $I$  des RX diffractés dépend essentiellement:

- de la distribution atomique dans la maille qui est caractérisée par le facteur de structure  $F_{hkl}$ ,
- de l'intensité des RX incidents,
- de l'angle de Bragg  $\theta$  et de la longueur d'onde,
- du volume irradié,
- des défauts cristallins,
- de la température,
- de l'absorption.

On démontre que:  $I \propto F^2(hkl) \cdot f(T) \cdot f(\theta) \cdot f(m) \cdot f(e)$

$F(hkl)$  -facteur de structure

$f(T)$  -facteur de température

$f(\theta)$  -facteur de Lorentz

$f(m)$  -facteur de multiplicité

$f(e)$  -facteur d'épaisseur

La relation de Bragg ne détermine pas à elle seule les plans qui diffractent. Ces informations sont, en revanche, données par le facteur de structure qui décrit la manière dont l'arrangement des atomes, repérés par leurs coordonnées, affecte le rayon réfléchi, on l'obtient par addition des ondes diffusées par chacun des atomes individuellement.

Si la cellule unitaire contient N atomes de coordonnées respectives  $(X_1, Y_1, Z_1), (X_2, Y_2, Z_2), \dots, (X_n, Y_n, Z_n)$  et de facteurs de diffusion atomiques  $f_1, f_2, \dots, f_n$  l'intensité diffractée est donnée par:

$$F_{hkl} = \sum_1^N \exp 2\pi i(h x_n + k y_n + l z_n)$$

### III) TECHNIQUES DE DIFFRACTION - APPLICATIONS :

#### III-1) Techniques de diffraction:

##### III-1-1) Introduction:

Deux paramètres déterminent le choix des techniques de diffraction, ce sont la nature du solide et celle du rayonnement X utilisé.

Le tableau A-3 nous résume la classification de ces techniques.

		Type de solide étudié	
		Monocristallin	Polycristallin
T Y P E	$\lambda$ Fixe	Méthode du cristal tournant	Méthode des poudres -Debye-Scherrer -Diffractomètre
	$\lambda$ Variable	Méthode de LAUE	

Tableau A-3 : Classification des diverses méthodes expérimentales de diffraction des RX

Les méthodes les plus utilisées pour la caractérisation des phases en métallurgie sont les méthodes de Debye-Scherrer et le diffractomètre.

##### III-1-2) Méthode de base: Debye-Scherrer:

Dans cette méthode l'échantillon est polycristallin préparé, soit sous forme d'un fin bâtonnet, soit sous forme de poudre

contenue dans un tube capillaire en verre (Lindman). L'échantillon est disposé sur l'axe d'un cylindre métallique sur la paroi duquel est enroulé un film photographique.

Deux orifices diamétralement opposés sur le cylindre permettent de disposer d'une part un collimateur qui laisse passer un pinceau étroit de RX, d'autre part un puits généralement en plomb qui absorbe le rayonnement incident non diffusé par l'échantillon (figure A-4).

Un filtre interposé sur le rayonnement incident élimine la radiation  $K_{\beta}$  et permet de considérer une radiation monochromatique, à ceci près que la radiation  $K_{\alpha}$  conservée est constituée en fait par un doublet,  $K_{\alpha 1}$  et  $K_{\alpha 2}$ .

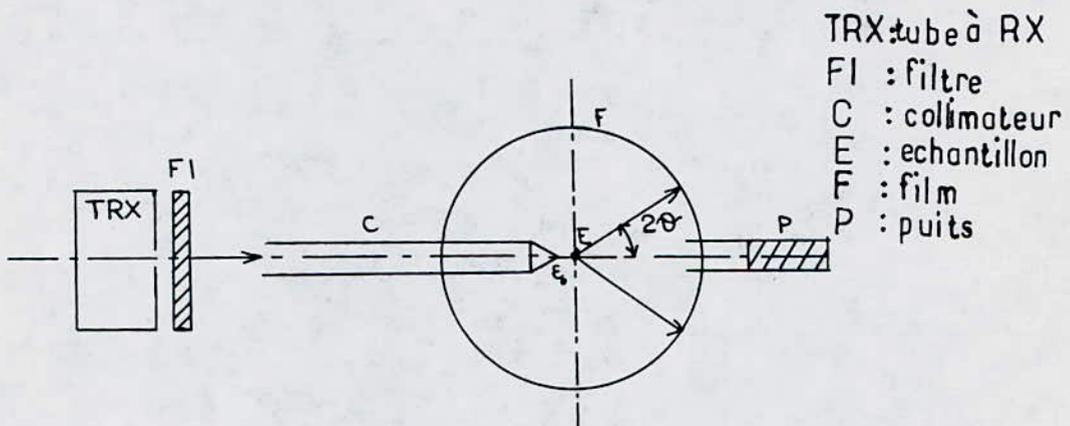


FIG-A4: Principe de la méthode Debye- Sherrer

Les intersections des cônes de diffraction avec le cylindre donnent, après déroulement du film, des raies symétriques qui se présentent de la façon illustrée sur la figure A-5.

Sur le film sont ménagées des orifices pour le passage du collimateur et du puits. Dans le montage normal (fig A-5-a), le film se referme du côté du collimateur; dans le montage en retour de Van Arkel (fig A-5-b), le film se referme du côté du puits; en fin la (fig A-5-c) indique la position du film dans le montage asymétrique de Straumanis.

La dernière disposition est très avantageuse car elle dispense d'une connaissance préalable du rayon de la chambre. En effet, on peut atteindre directement la distance  $O_1 O_2 = \pi R$ .

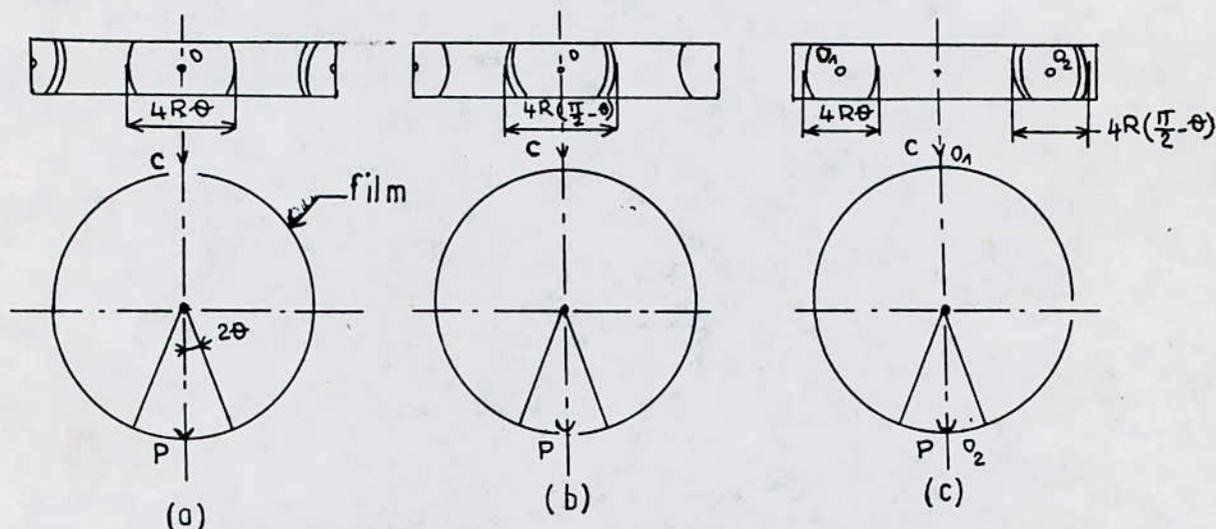


FIG A\_5: montage du film dans la chambre D-S

### III-1-3) Méthode du diffractomètre:

La figure A-6 nous illustre le principe de fonctionnement d'un diffractomètre muni d'un filtre.

L'échantillon est monté sur un goniomètre tournant à une vitesse  $W$  réglable; alors que le détecteur tourne à une vitesse  $2W$ .

L'échantillon et le détecteur sont réglés de telle sorte que si l'angle  $\vartheta$  est nul, la source provenant du point de focalisation F, le plan de l'échantillon E, la fente du détecteur D se trouvent rigoureusement dans un même plan P, plan de référence du diffractomètre; de cette façon lorsque l'échantillon se présente sous un angle  $\vartheta$ , la fente du détecteur se trouvera en  $2\vartheta$  pour recueillir le rayonnement diffracté.

Les signaux recueillis par le détecteur sont amplifiés et traités par un enregistreur pour donner une courbe  $I = f(2\vartheta)$ .

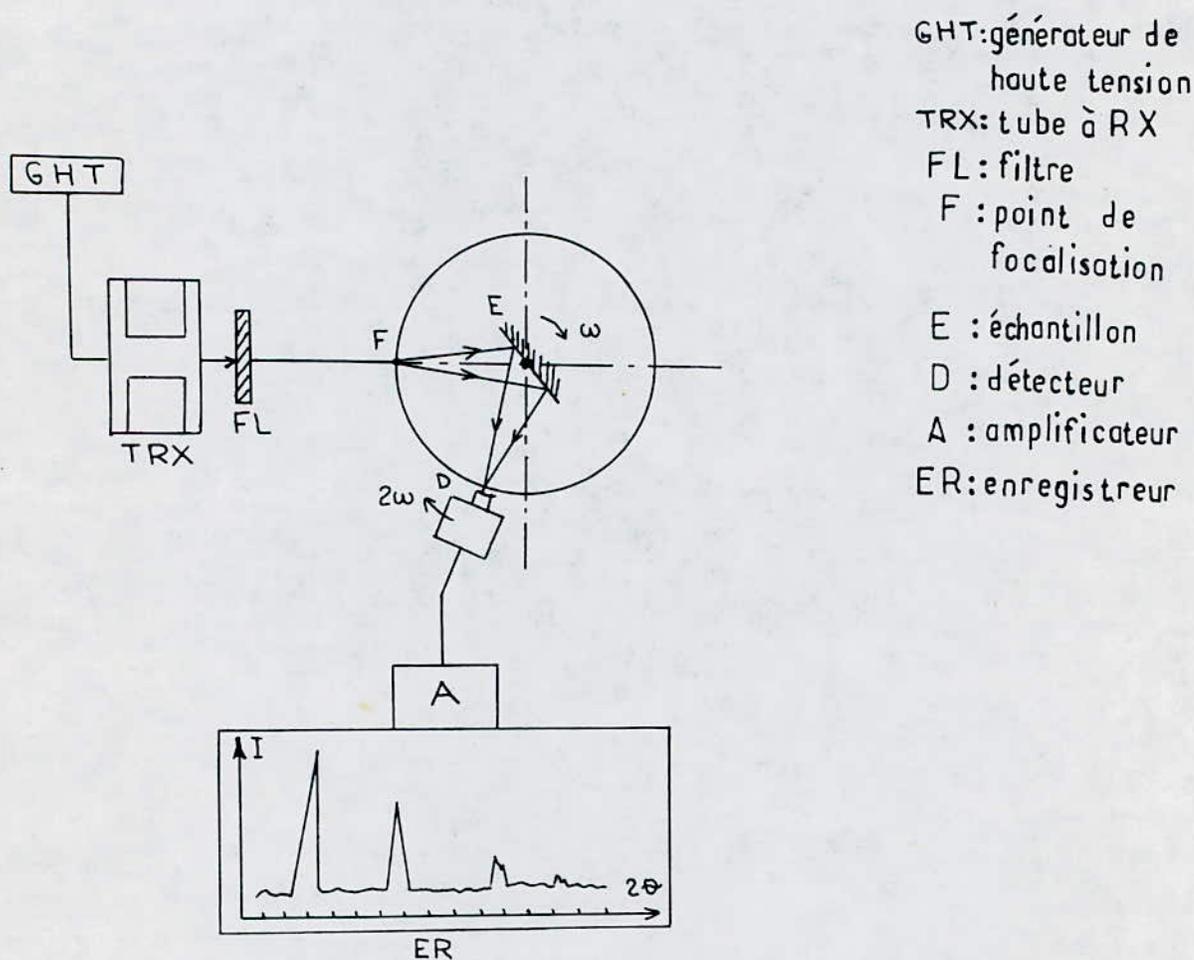


FIG A-7: Principe du diffractomètre à poudre

La focalisation du rayonnement diffracté exige un échantillon présentant une surface plane. L'échantillon est, soit massif, soit en poudre. Pour la préparation d'un échantillon en poudre, on mélange la poudre de la substance à étudier avec un liant, on l'étend sur une lame de verre et on laisse sécher.

L'utilisation du diffractomètre donne la possibilité de calculer avec une bonne précision les intensités diffractées, de plus l'échantillon étant plan, on peut utiliser des échantillons massifs.

C'est pour ces deux raisons que son utilisation tend à se généraliser; néanmoins il présente certains inconvénients tels que le réglage très délicat ainsi que l'encombrement qui ne permet pas une rotation complète du détecteur.

### III-2) Applications:

#### III-2-1) Introduction:

Les applications de la diffraction des RX sur les matériaux sont diverses et variées. Elles diffèrent d'une méthode à une autre selon que les rayons diffractés sont recueillis sous forme de raies ou taches sur des films photographiques ou encore sous forme d'un diagramme intensité en fonction de l'angle; ceci est illustré sur le tableau A-4.

Applications	Technique de diffraction
Caractérisation de la structure cristalline	Dedye-Scherrer ; diffractomètre ; cristal tournant
Taille des cristaux	Dedye-Scherrer ; diffractomètre
Analyse de phases	diffractomètre
Mesure des contraintes résiduelles	D-S ; diffractomètre
Etude de la transformation ordre - désordre	D-S ; diffractomètre
Orientation et détermination de la symétrie des cristaux	Méthode de LAUE

Tableau A-4 : Applications pour les différentes techniques de diffraction.

Dans ce qui suit, nous allons étudier la partie qui concerne la caractérisation des structures cristallines, puisqu'elle constitue la base de notre approche pour l'affinement des paramètres cristallins.

### III-2-2) Détermination des structures cristallines:

La détermination des structures cristallines et de leurs paramètres constitue un volet très important dans la radiocristallographie.

Excepté la méthode de LAUE, toutes les autres méthodes de diffraction permettent de déterminer la structure, ainsi que les paramètres cristallins. Et ceci par indéxation des diagrammes en faisant correspondre à chaque plan les indices de Miller correspondants et en appliquant la relation de Bragg:  $n \lambda = 2d \sin \theta$ .

a) Systèmes cubiques:

Pour ces systèmes l'indéxation est facile et sans confusion pourvu que l'expérience se déroule dans de bonnes conditions.

La caractérisation de la structure s'effectue suivant les opérations:

- trier les angles  $\theta$  dans un ordre croissant:  
 $\theta(1) < \theta(2) < \theta(3) < \dots < \theta(n)$

- dresser la liste des formes quadratiques:

$$Q_i = \frac{4 \sin^2 \theta_i}{\lambda^2} \quad (\text{tableau A-2})$$

- diviser tous les  $Q_i$  par  $Q_1$

Le tableau A-5 nous donne la suite des carrés des indices de Miller  $S_i$  pour les trois modes du réseau cubique.

Pour les trois réseaux cubiques, on a: (tableau A-2)

-réseau P : première réflexion (100)  $\longrightarrow Q_1 = a^{*2} \longrightarrow S_i = \frac{Q_i}{Q_1}$

-réseau I : première réflexion (110)  $\longrightarrow Q_1 = 2a^{*2} \longrightarrow S_i = \frac{2 Q_i}{Q_1}$

-réseau F : première réflexion (111)  $\longrightarrow Q_1 = 3a^{*2} \longrightarrow S_i = \frac{3 Q_i}{Q_1}$

Si on obtient, aux erreurs de mesure près, la suite théorique des carrés des indices de Miller pour le mode simple le système est dans ce cas cubique simple.

Sinon on multiplie les rapports calculés par deux (02) et on les compare avec la série du mode centré, s'il y a concordance, le système est cubique centré.

Sinon on fait de même en multipliant les rapports par trois (03) et en comparant avec la série théorique du mode à faces centrées, si le test est positif, la structure est cubique à faces centrées.

Si les trois tests sont négatifs, le système a une symétrie inférieure. Dans le cas où l'un des trois essais est positif, la formule sept (07) du tableau A-2 nous permet de calculer le paramètre "a" relatif à chaque raie.

Le chapitre "B" nous fournit un choix multiple pour le calcul du paramètre cristallin avec la meilleure précision possible, et ceci en utilisant les différentes fonctions de correction établies en conséquence.

Il est à noter que, d'habitude, la valeur du paramètre  $a_0$  est obtenue en faisant la moyenne:

$$a_0 = \frac{\sum_{i=1}^n a_i}{n}$$

Dans ce cas, l'erreur sur "a" ne découle que de la différenciation de l'équation de Bragg.

$$d \left[ 2d_{hkl} \sin \vartheta \right] = d \left[ n \lambda \right] \implies \frac{\Delta d}{d_{hkl}} = \frac{\Delta \vartheta}{\operatorname{tg} \vartheta_{hkl}} = \frac{\Delta a}{a}$$

#### b) Systèmes à axe principal:

Ce sont les systèmes quadratique et hexagonal, à deux paramètres "a" et "c". L'indéxation des diagrammes dans ce cas s'avère plus compliquée et elle se fait généralement à l'aide d'abaques.

Les plus utilisés sont ceux de Hull qui donnent:

$$\log_{10} \left( \frac{d_{hkl}^2}{na} \right) = f \left( \frac{c}{a} \right)$$

et ceux de Bunn qui utilisent une double échelle logarithmique:

$$\log_{10} \left( \frac{d_{hkl}^2}{na} \right) = f \left( \log_{10} (c/a) \right) \quad (\text{fig A-7})$$

c) **Systemes sans axe de symétrie d'ordre supérieur à deux (02) :**

Dans ce cas, le nombre de paramètres est supérieur à deux (02), les méthodes graphiques ne donnent pas satisfaction; on fait recours à une méthode d'essais et d'erreurs telle celle de ITO établie en 1950 .

Réseau cubique simple		Réseau cubique centré		Réseau cubique à faces centrées	
hkl	$N = h^2 + k^2 + l^2$	hkl	$N = h^2 + k^2 + l^2$	hkl	$N = h^2 + k^2 + l^2$
100	1	110	2	111	3
110	2	200	4	200	4
111	3	211	6	220	8
200	4	220	8	311	11
210	5	310	10	222	12
211	6	222	12	400	16
220	8	321	14	331	19
221	9	400	16	420	20
300		411	18	422	24
310	310	330		511	27
311	10	420	333	32	
222	11	332	22	440	35
320	12	422	24	531	36
321	13	431	26	600	36
400	14	510		521	
410	16	521	30	620	43
322		17	440	32	533
411	18	530	34	622	48
330		433		444	711
331	19	600	36	551	52
420	20	442		611	
421	21	611	38	642	59
332	22	532		620	
422	24	620	40	731	67
430	25	541	42	800	68
500		431	622	44	733
431	26	631	46	820	75
510		510	444	48	
511	27	710	50	822	80
333		550		660	751
520	29	543	52	555	84
432		640		622	
521	30	721	54	931	91
440	32	633		56	844
522	33	522	58	933	99
441		441	642	62	
530	34	730	64	753	100
433		433		732	
531	35	651	68	860	100
600	36	800		70	
442		37	811	68	860
610	38	741	66		860
611		38	554	68	860
532	40	820	70		860
620		40		644	70
		653	70	860	

Tableau A-5 : Carrés des indices de Miller

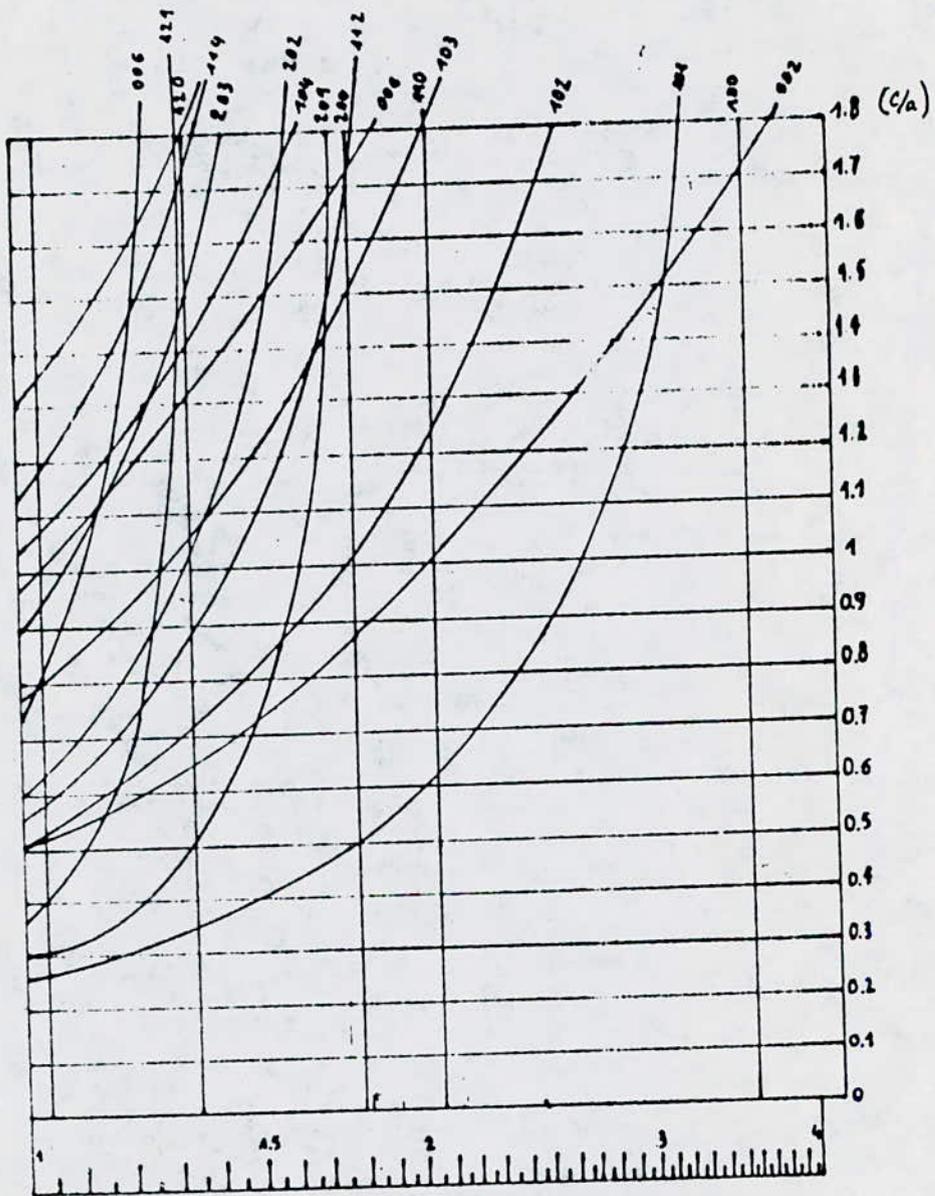


FIG A-7: Abaque de Hull

**CHAPITRE B**

## CHAPITRE B

### THEORIE DU CALCUL PRECIS DES PARAMETRES

#### 1) INTRODUCTION:

Certaines applications nécessitent le calcul précis des paramètres des réseaux cristallins des matériaux et des solutions solides.

Un exemple simple est le suivi des variations des paramètres d'un réseau d'une solution solide donnée en fonction de la variation de sa concentration. Dans ce chapitre nous allons considérer les méthodes utilisées pour obtenir une grande précision des calculs.

Ainsi les substances cubiques, de part leur simplicité, seront traitées en détail, toute fois les conclusions générales seront toutes aussi valides pour les autres systèmes.

Il est à noter que la méthode utilisée pour la mesure des paramètres est une méthode indirecte et est heureusement d'une nature telle qu'une grande précision peut facilement être obtenue.

Le paramètre d'une substance cubique est directement proportionnel à la distance interréticulaire  $d_{hkl}$ :

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}$$

Si l'on mesure l'angle de Bragg  $\theta$  pour l'ensemble des plans réticulaires (hkl), on peut alors calculer les distances interréticulaires  $d_{hkl}$ , grâce à l'équation de Bragg :  $2d_{hkl} \sin \theta = n \lambda$

ce qui nous donne en fin de compte le paramètre de la maille cristalline "a". Mais dans la relation de Bragg, c'est le terme  $\text{Sin}\theta$  et non pas  $\theta$  qui apparait. Donc la précision du calcul dépend des variations de  $\text{Sin}\theta$  qui sont très lentes au voisinage de  $90^\circ$  comme il est montré sur la figure B-1.

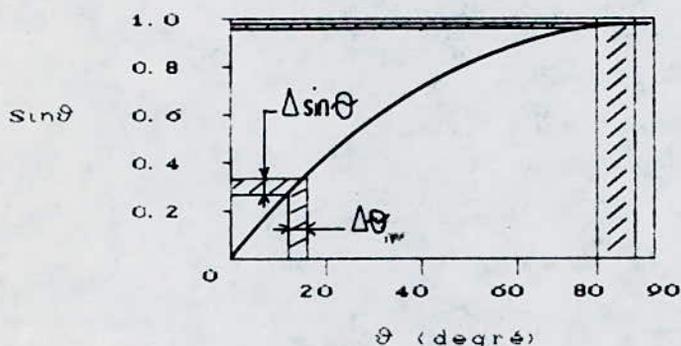


FIG B-1 : Variation de la fonction  $\text{Sin}\theta$  en fonction de  $\theta$

Pour cette raison, une valeur précise de  $\text{Sin}\theta$  peut être obtenue à partir de la mesure de l'angle  $\theta$  voisin de  $90^\circ$  qui n'est pas particulièrement précise.

Pour illustrer cet exemple, supposons que l'erreur de lecture de  $\theta$  est de  $1^\circ$ , ceci entraînerait une précision de 1,7% sur  $\text{Sin}\theta$  pour  $\theta=45^\circ$ , mais seulement 0,15% si  $\theta = 85^\circ$ .

En d'autres termes, la position angulaire du rayon diffracté, pour une distance réticulaire donnée, est plus précise pour des angles  $\theta$  grands.

En différenciant la relation de Bragg et en passant au erreur, on obtient:

$$\frac{\Delta d}{d} = + \cotg \theta \Delta \theta \quad (B-1)$$

Pour un système cubique on a:

$$a = d \left[ h^2 + k^2 + l^2 \right]^{1/2} \longrightarrow \frac{\Delta a}{a} = \frac{\Delta d}{d}$$

c'est à dire: 
$$\frac{\Delta a}{a} = \frac{\Delta d}{d} = \cotg \vartheta \cdot \Delta \vartheta \quad (B-2)$$

D'après (B-2) et puisque  $\cotg \vartheta$  tend vers 0 quand  $\vartheta$  tend vers  $90^\circ$ ;  $\frac{\Delta a}{a}$  l'erreur relative sur le paramètre du réseau, engendrée par une certaine erreur sur  $\vartheta$ , tend vers 0 quand  $\vartheta$  s'approche de  $90^\circ$  ou quand  $2\vartheta$  s'approche de  $180^\circ$ .

Donc pour la mesure des paramètres, la précision repose sur l'utilisation des rayons réfléchis en retour ayant les valeurs  $2\vartheta$  les plus proches possibles de  $180^\circ$ .

Théoriquement pour  $2\vartheta=180^\circ$  l'erreur est nulle, mais à cet angle on ne peut pas observer de rayons réfléchis. Puisque l'erreur est théoriquement nulle pour  $2\vartheta=180^\circ$ ; la valeur vraie de  $a$  peut être obtenue par simple extrapolation pour  $\vartheta=90^\circ$  sur la courbe représentant "a" en fonction de  $\vartheta$ .

Malheureusement cette courbe n'est pas linéaire, et une extrapolation effectuée sur une courbe non linéaire n'est pas précise. Cependant on a réussi à trouver certaines fonctions reliant  $a$  et  $\vartheta$ , et qui donnent des courbes droites pouvant être extrapolées. Ces fonctions dépendent essentiellement de la méthode de diffraction utilisée.

La nécessité d'utiliser ces fonctions pour le calcul de précision s'explique par le fait qu'en prenant la meilleure valeur de  $a$ , qui correspond au plus grand angle de la série des raies, on ne peut espérer une précision meilleure que 0,3%, même dans le cas expérimental le plus favorable. Tandis qu'avec une bonne technique expérimentale et en tenant compte de ces fonctions, on peut ramener

la précision jusqu'à 0,03% sans beaucoup de difficultés. Finalement, la meilleure précision à laquelle on peut s'attendre est de 0,003% ce qui correspond à une erreur de 0,0001Å. Dans ce qui suit, nous allons étudier successivement la chambre de Debye-Scherrer et ses variantes.

## II) METHODE DE BASE: CHAMBRE D.S:

Le principe général pour trouver une fonction d'extrapolation est de considérer les divers effets qui peuvent engendrer des erreurs dans les valeurs mesurées  $\vartheta$  et de trouver comment ces erreurs sur  $\vartheta$  varient en fonction de l'angle  $\vartheta$  lui même. Pour une chambre D.S les principales sources d'erreur sur  $\vartheta$  sont les suivantes:

- 1) rétrécissement du film,
- 2) échantillon mal-centré,
- 3) absorption dans l'échantillon,
- 4) mesure du rayon de la chambre.

Puisqu'il n'ya que la région de réflexion en retour pour laquelle  $2\vartheta$  est aussi voisin de  $180^\circ$  qui nous interesse, il convient de considérer les diverses erreurs engendrées par les quantités  $S'$  et  $\phi$  définies dans la figure(B.2) .  $S'$  étant la distance, sur le film, entre deux lignes correspondantes à une raie de réflexion en retour, et  $2\phi$  est l'angle supplémentaire de  $2\vartheta$ , c'est à dire

$$\phi = 90 - \vartheta.$$

$S'$  et  $\phi$  sont reliés au rayon de la chambre par la relation:

$$\phi = \frac{S'}{4R} \quad (B-3)$$

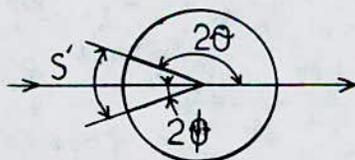


FIG \_ B2 : Reflexions en retour

## II-10 Erreur due au rétrécissement du film:

Le rétrécissement et la contraction du film causés au cours de son développement par l'état hygrométrique de l'atmosphère entraînent une erreur  $\Delta S'$  sur la distance  $S'$ , la mesure du rayon de la chambre  $R$  entraîne elle aussi une erreur  $\Delta R$ .

L'effet de ces deux erreurs sur la valeur de  $\phi$  peut être mis en évidence en écrivant l'équation (B-3) dans la forme logarithmique:

$$\ln \phi = \ln S' - \ln 4 - \ln R$$

En différenciant et en passant aux erreurs, on obtient:

$$\frac{\Delta \phi}{\phi} = \frac{\Delta S'}{S'} + \frac{\Delta R}{R} \quad (B-4)$$

Donc l'erreur sur  $\phi$  due au rétrécissement du film et au rayon de la chambre est donnée par:

$$\Delta \phi = \left[ \frac{\Delta S'}{S'} + \frac{\Delta R}{R} \right] \phi \quad (B-5)$$

L'erreur du rétrécissement du film peut être minimisée en adoptant un montage du film de telle sorte que le rayon incident entrant à travers le film par un trou puisse donner des réflexions en retour qui sont à une petite distance du film. De cette façon, la distance  $S'$  n'est pas beaucoup affectée par le rétrécissement du film.

Le montage représenté dans la figure(A-5-a)ne convient pas du tout pour des mesures de précision. On adopte généralement les montages de Van Arkel, figure(a-5-b), qui est le montage inverse du montage normal, le film étant troué pour laisser passer le collimateur et le montage de Straumanis qui est assymétrique, les extrémités du film étant à  $90^\circ$  de la direction du rayonnement

incident.

Le montage de Straumanis représenté dans la figure (A-5-c) est le plus recommandé pour le calcul de précision car il ne fait pas intervenir le rayon  $R$  de la chambre pour la détermination des angles  $\theta$ . En effet, les centres des anneaux des raies et celles en retour donnent les deux extrémités d'un diamètre  $O_1$  et  $O_2$  représentant un angle de  $180^\circ$ , le rapport  $(S'/O_1O_2)$  nous donnera directement  $4\theta/180^\circ$ , sans que l'on mesure le diamètre de la chambre.

### II-2) Erreur due au mauvais centrage de l'échantillon - Erreur d'excentricité:

Le mauvais centrage de l'échantillon conduit à une erreur sur l'angle de diffraction  $\theta$ . Quelque soit la position de l'échantillon par rapport au centre réel de la chambre, on peut décomposer l'écart résultant en deux écarts:  $\Delta x$  parallèle au rayon incident et  $\Delta y$  perpendiculaire au rayon incident. figure(B-3).

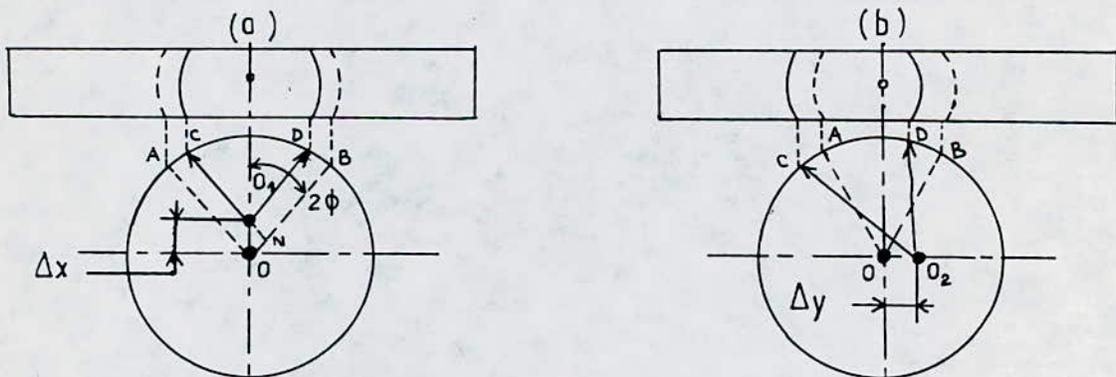


FIG \_ B3: Effet du mauvais centrage de l'échantillon sur la position des raies.

a) l'excentricité parallèle au rayon incident illustrée dans la figure(B-3-a) produit une erreur sur  $S'$  égale à  $(AC+DB)$ , car le décalage  $\Delta x$  fait que les lignes de diffraction sont enregistrées aux points C et D au lieu de A et B, positions qui correspondent à un échantillon théoriquement bien centré.

A cause de la symétrie on a :  $AC+DB = 2DB$

Or  $DB = QN = \Delta x \sin 2\phi$

Ce qui donne une erreur sur  $S'$  :  $\Delta S' = 2 \Delta x \sin 2\phi$  (B-6)

b) l'effet du décalage de l'échantillon perpendiculairement au rayon incident (figure B-3-b) est le déplacement des positions des raies par rapport au centrage parfait des points A à C et de B à D.

Dans le cas général  $\Delta y$  est très petit, ce qui donne des décalages AC et BD approximativement égaux, et ainsi on peut affirmer qu'aucune erreur n'est introduite sur  $S'$ .

L'erreur totale sur  $S'$ , est donc due essentiellement à la composante  $\Delta x$ , qui est donnée par la formule (B-6). Cette erreur sur  $S'$  introduit une erreur sur la valeur calculée de  $\phi$ .

Du moment que nous sommes entrain d'étudier les types d'erreurs une par une, on peut supposer que l'erreur sur le rayon  $R$  est nulle. L'équation (B-4) devient donc :

$$\frac{\Delta\phi}{\phi} = \frac{\Delta S'}{S'} \quad (B-7)$$

En combinant les équations (B-3), (B-6) et (B-7), on trouve que l'erreur sur  $\phi$  due au mauvais centrage de l'échantillon est donnée par :

$$\Delta\phi = \frac{\Delta S'}{S'} \phi = \frac{\phi \cdot 2\Delta x \cdot \sin 2\phi}{4 R \phi} = \frac{\Delta x}{R} \sin \phi \cos \phi \quad (B-8)$$

### II-3) Absorption dans l'échantillon:

L'absorption des RX par les échantillons est l'une des plus importantes causes d'erreur dans les mesures du paramètre, d'autant plus qu'elle est malheureusement très difficile à calculer avec précision. Mais d'après la figure B-4, on peut constater que les rayons réfléchis en retour viennent presque entièrement du côté de l'échantillon qui fait face au collimateur. Donc on peut dire, sans trop d'erreurs, que l'effet d'un échantillon absorbant correctement centré est le même que celui d'un échantillon non absorbant mais décalé du centre de la chambre comme cela est illustré dans la figure B-3-a.

Par conséquent, on peut assumer que l'erreur sur  $\phi$  due à l'absorption est incluse dans l'erreur d'excentricité donnée par l'équation (B-8). Cette erreur peut être contrôlée par l'utilisation d'échantillons de faible taille.

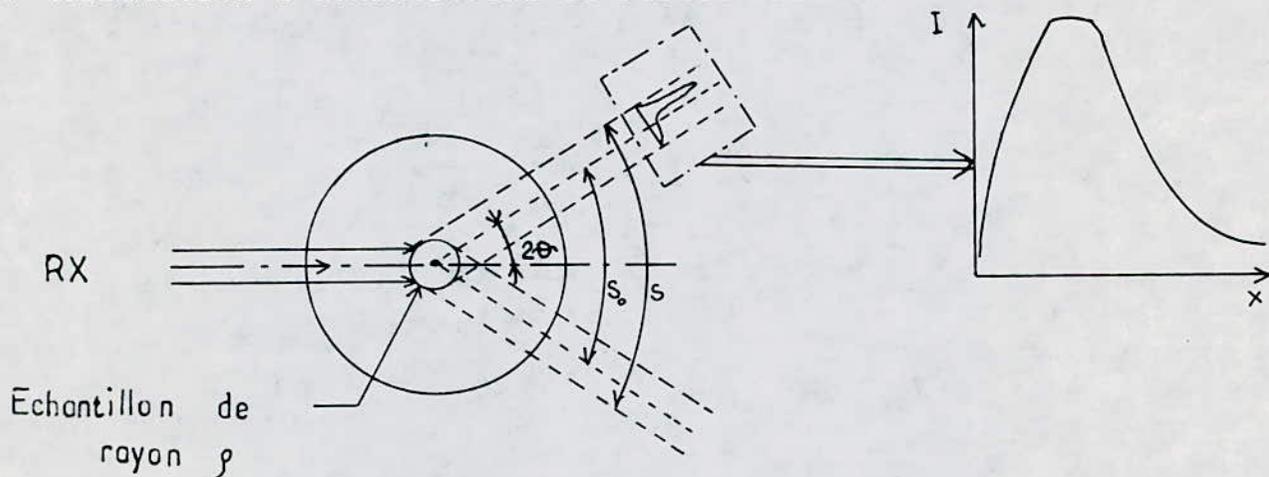


FIG - B4: Erreur d'absorption

Si  $\rho$  est le rayon de l'échantillon, l'écart maximum que l'on peut enregistrer est:

$$\Delta S' = 2 \rho \cos \theta$$

(B-9)

Néanmoins pour une absorption moyenne, l'écart réel sera plus faible; cela est dû au profil de la raie qui est dissymétrique du moment que les intensités maximales proviennent des surfaces externes de l'échantillon.

#### II-4) Erreur sur le rayon de la chambre:

La mesure du rayon de la chambre entraîne des erreurs qui se repercuteront sur le calcul des angles de diffraction à partir de mesures effectuées sur le film. Pour éviter ce genre d'erreurs il est nécessaire d'utiliser une bonne qualité du film ayant une faible épaisseur et faire de nombreuses mesures du diamètre en tenant compte de l'épaisseur du film, on adopte comme diamètre celui de la fibre neutre du film enroulé.

Il est à noter que l'erreur sur le rayon est minimisée par l'utilisation de chambres à grands diamètres.

#### II-5) Erreur due à l'optique des RX :

La finesse du faisceau incident dépend de l'ouverture  $\epsilon$ , du collimateur. Une grande ouverture engendre un élargissement important des raies, d'où l'imprécision dans les mesures d'autant plus que la répartition densimétrique de l'intensité n'est pas uniforme. D'autre part le temps de pose est inversement proportionnel à l'ouverture, d'où un compromis entre finesse du rayonnement et temps de pose.

## II-6) Erreur globale:

Ainsi l'erreur globale sur  $\phi$  due au rétrécissement du film, mesure du rayon de la chambre, excentricité, absorption et optique des RX est donnée par la somme des équations (B-5) et (B-8):

$$\Delta\phi = \left[ \frac{\Delta S'}{S'} + \frac{\Delta R}{R} \right] \phi + \frac{\Delta x}{R} \sin \phi \cos \phi \quad (\text{B-10})$$

Mais  $\phi = 90^\circ - \vartheta$   $\Delta\phi = \Delta\vartheta$  ,  $\sin \phi = \cos \vartheta$   
 et  $\cos \phi = \sin \vartheta$

donc l'équation (B-2) devient:

$$\frac{\Delta d}{d} = \frac{\cos \vartheta}{\sin \vartheta} \Delta\vartheta = \frac{\sin \phi}{\cos \phi} \Delta\phi$$

D'où :  $\frac{\Delta d}{d} = \frac{\sin \phi}{\cos \phi} \left[ \left( \frac{\Delta S'}{S'} + \frac{\Delta R}{R} \right) \phi + \frac{\Delta x}{R} \sin \phi \cos \phi \right]$  (B-11)

Dans la région des réflexions en retour , l'angle  $\phi$  est petit, et peut être remplacé dans le premier terme de l'équation (B-11) par  $\sin \phi \cos \phi$ .

Puisque  $\phi \approx \sin \phi$  et  $\cos \phi \approx 1$

on obtient:  $\frac{\Delta d}{d} = \left[ \frac{\Delta S'}{S'} + \frac{\Delta R}{R} + \frac{\Delta x}{R} \right] \sin^2 \phi$

Pour un film donné, le terme  $\left[ \frac{\Delta S'}{S'} + \frac{\Delta R}{R} + \frac{\Delta x}{R} \right]$  est constant. désignons le par K, il vient :

$$\frac{\Delta d}{d} = K \sin^2 \phi = K \cos^2 \vartheta \quad (\text{B-12})$$

Pour conclure, on tient à donner quelques remarques importantes sur la nature des erreurs. Comme toute autre observation physique, la mesure des paramètres des réseaux cristallins est sujette à deux types d'erreurs: erreur systématique et erreur accidentelle.

L'erreur systématique peut être étudiée analytiquement car elle dépend de certains paramètres connus, qui donnent l'évolution de l'erreur en fonction de leurs variations .

Ainsi les erreurs sur "a" dues aux différentes sources d'erreurs étudiées ci-dessus (contraction du film , mesure imprécise du rayon de la chambre, excentricité de l'échantillon , absorption dans l'échantillon , optique des RX) sont des erreurs systématiques car elles varient d'une façon régulière en fonction de  $\theta$  , en effet quand  $\theta$  croît , les erreurs décroissent .

Les erreurs accidentelles sont imprévisibles et ne peuvent être évitées que si on répète les opérations de mesures plusieurs fois et adopter comme mesure la moyenne de toutes les mesures effectuées et jugées admissibles .

### III) VARIANTES DE D.S :

#### III-1) Chambre à focalisation pour diffraction en retour :

Une telle chambre s'intéresse uniquement aux dernières raies , correspondant à des angles voisins de  $90^\circ$ ; celles ci ont un intérêt spécial pour le calcul de haute précision puisque la position des raies est beaucoup plus sensible aux variations des distances réticulaires .

Elle n'est évidemment pas à l'abri de sources d'erreurs systématiques, on peut en citer les plus importants :

- 1) Contraction du film ,
- 2) Rayon de chambre ,
- 3) Excentricité de l'échantillon ,
- 4) Absorption dans l'échantillon .

Une analyse détaillée de ces différentes sources d'erreurs montre qu'elles produisent des erreurs sur  $d$  qui sont

proportionnels à  $\phi \operatorname{tg} \phi$ . Cette fonction est donc celle qu'il faut utiliser pour l'extrapolation dans le cas de l'utilisation de ce type de chambre.

Il est évidemment nécessaire d'obtenir l'indexation des raies à partir d'une méthode qui donne tout le spectre de diffraction .

### III-2) Chambre focalisante :

Cette chambre, utilisée en réflexion en retour n'est pas vraiment une méthode de haute précision, mais elle est très pratique dans le domaine métallurgique car le film n'est plus cylindrique mais plat et la réflexion se fait sur une face plane de l'échantillon . Le résultat est que les raies sont plus larges qu'il n'est désirable pour de mesures précises de leurs positions . Les sources d'erreurs systématiques sont les suivantes :

- 1) Contraction du film ,
- 2) Distance imprécise de l'échantillon au film ,
- 3) Absorption de l'échantillon .

On démontre , dans ce cas , que l'erreur est proportionnelle à  $\sin 4\phi \operatorname{tg} \phi$  ou à l'expression équivalente  $\cos^2 \theta ( 2 \cos^2 \theta - 1 )$  .

En utilisant donc , l'une ou l'autre de ces deux fonctions, on peut calculer par extrapolation le paramètre du réseau avec une bonne précision .

### III-3) Diffractomètre :

Le diffractomètre est un appareil plus complexe qu'une chambre de diffraction à poudre et il est par conséquent très difficile de régler d'une façon optimale tous ses composants . Une autre difficulté avec les diffractomètres est l'impossibilité d'observer

la même réflexion des deux côtés du rayon incident; de ce fait, l'expérimentation n'a pas de contrôle automatique sur la précision de l'échelle des angles .

Quand un diffractomètre est utilisé pour mesurer les distances réticulaires  $d_{hkl}$  , les sources d'erreurs systématiques les plus importantes sont les suivantes :

1) mauvais alignement de l'instrument . En particulier, le centre du faisceau incident doit coïncider avec l'axe du diffractomètre ainsi qu'avec la position  $0^\circ$  de la fente du compteur .

2) l'utilisation d'un échantillon courbé au lieu d'un échantillon plan . Cette erreur est minimisée en diminuant la largeur irradiée de l'échantillon grâce à un faisceau incident de petite divergence horizontale; mais ceci se fait au détriment d'une perte d'intensité.

3) absorption dans l'échantillon : les échantillons de grande absorption doivent être rendus aussi fins que possible .

4) Excentricité de l'échantillon de l'axe du diffractomètre : ceci constitue en général la plus grande source d'erreur; elle cause une imprécision sur  $d$  donnée par :

$$\frac{\Delta d}{d} = \frac{D \cos^2 \theta}{R \sin \theta} \quad (B-13)$$

où  $D$  est le déplacement de l'échantillon parallèlement au plan de réflexion et  $R$  est le rayon du diffractomètre .

5) Divergence verticale du faisceau incident . Cette erreur est minimisée, avec perte d'intensité malheureusement, en diminuant l'ouverture verticale de la fente du compteur .

Aucune fonction d'extrapolation ne peut être entièrement satisfaisante car  $\Delta d / d$  varie en fonction de  $\cos^2 \theta$  quand les sources d'erreurs ( 2 ) et ( 3 ) sont prépondérantes; mais il varie en fonction de  $\cos^2 \theta / \sin \theta$  pour l'erreur ( 4 ) .

Si on s'attache à centrer correctement l'échantillon, on diminue l'erreur (4) et l'utilisation des fonctions de correction de Bradly et Jay, Nelson et Riley et Cohen et Hess s'avéreront largement suffisante et peuvent donner une précision de 0,0001 Å .

#### IV) LES DIFFERENTES FONCTIONS DE CORRECTION:

##### IV-1) Introduction:

Comme nous l'avons vu précédemment, les erreurs systématiques diminuent et tendent vers zéro quand l'angle de diffraction  $\theta$  s'approche de  $90^\circ$  et l'utilisation de fonctions de correction ou de méthodes de calcul adéquates donne des résultats très satisfaisants .

Selon que l'erreur prédominante est systématique ou accidentelle on a deux cas représentés sur la figure B-5 .

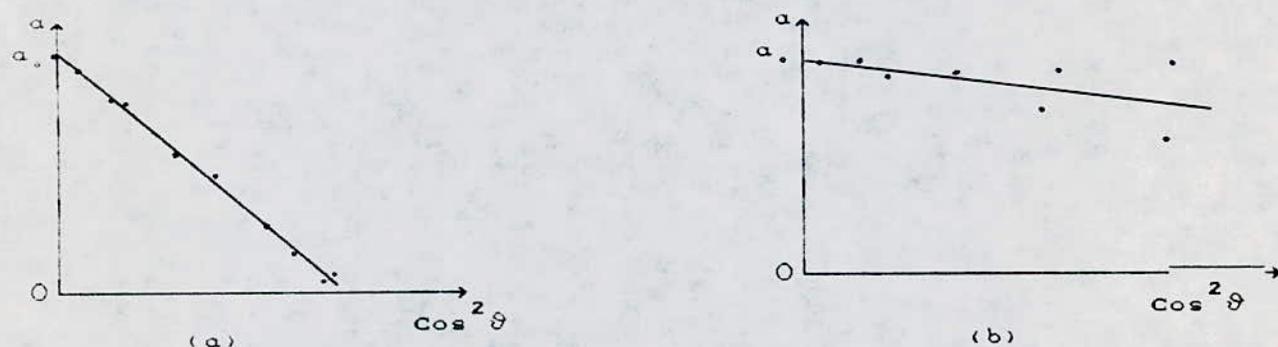


FIG B-5 : Droites d'interpolation  $a = f(\text{Cos}^2 \theta)$

Dans (a), les points sont très rapprochés de la droite mais la pente de celle-ci est importante, ce qui donne de grandes différences entre les valeurs de "a", ce-ci est dû aux larges erreurs systématiques .

Par contre dans (b), les erreurs systématiques sont moindres, mais l'éloignement des points de la droite indique que de grandes erreurs accidentelles ont été comises .

Mais, on sait que plus les points sont éloignés (cas(b)), plus l'interpolation linéaire est médiocre, ce qui nous pousse à prendre beaucoup de précautions pendant les manipulations et ce pour minimiser les erreurs accidentelles .

#### IV-2) Méthodes graphiques:

##### IV-2-1) Méthode d'extrapolation de Bradly et Jay :

Un résultat très important découle de l'équation (B-12) , c'est le fait que les erreurs sur les distances interreticulaires  $d$  sont directement proportionnelles à  $\cos^2\theta$  et par suite s'approchent du zéro quand  $\cos\theta$  tend vers zéro, c'est à dire au voisinage de  $\theta = 90^\circ$ .

Dans le système cubique, on a :

$$\frac{\Delta d}{d} = \frac{\Delta a}{a} = \frac{a - a_0}{a_0} = K \cos^2\theta$$

c'est à dire :  $a = a_0 + a_0 K \cos^2\theta$  (B-14)

Ainsi, pour les substances cubiques la courbe représentant la fonction  $a = f(\cos^2\theta)$  est une droite et  $a_0$ , la valeur réelle du paramètre peut être trouvée par extrapolation à la valeur  $\cos^2\theta = 0$ .

Puisque  $\sin^2 \theta = 1 - \cos^2 \theta$ , le paramètre réel  $a_0$  peut être obtenu par extrapolation de la fonction  $a = f(\sin^2 \theta)$  à la valeur  $\sin^2 \theta = 1$ . Des diverses approximations impliquées dans la formulation de l'équation (B-14), il est bien clair que celle-ci n'est valable que pour les grandes valeurs de  $\theta$  donc de petites valeurs de  $\phi$ .

Ainsi seules les raies dont l'angle  $\theta > 60^\circ$  doivent être utilisées pour l'extrapolation. Mais plus le nombre de raies traitées est grand et plus la précision sera meilleure; pour accroître le nombre de raies dans la région de réflexion en retour, il est d'usage d'employer des radiations non filtrées pour que  $K_\beta$  autant que  $K_\alpha$  puissent être réfléchies.

Dans tous les cas, il ne faut pas s'attendre à ce que la méthode d'extrapolation donne automatiquement une valeur précise de  $a_0$  avec l'utilisation d'un film de qualité médiocre et des mesures imprécises effectuées sur le film.

Pour les grands angles, on assiste au dédoublement des raies grâce à une plus grande résolution des radiations  $K_{\alpha 1}$  et  $K_{\alpha 2}$ .

Si les raies obtenues sont nettes et bien séparées, pour améliorer d'avantage la précision du calcul il est judicieux d'utiliser les longueurs d'ondes correspondantes. Mais si le doublet n'est pas résolu, on adopte pour  $K_\alpha$  la longueur d'onde:

$$\lambda_{k\alpha} = \frac{2 \lambda_{k\alpha 1} + \lambda_{k\alpha 2}}{3}$$

car  $K_{\alpha 1}$  est 2 fois plus intense que  $K_{\alpha 2}$ .

D'autres fonctions de  $\theta$ , à part  $\sin^2\theta$  ou  $\cos^2\theta$ , peuvent être utilisées. Par exemple, si nous remplaçons  $\sin\phi \cos\phi$  dans l'équation (B-11) par  $\phi$  au lieu de remplacer  $\phi$  par  $\sin\phi \cos\phi$  nous obtenons :

$$\frac{\Delta d}{d} = \frac{\Delta a}{a} = K \phi \operatorname{tg} \phi \quad (\text{B-15})$$

Ainsi, la courbe représentative de  $a = f(\phi \operatorname{tg} \phi)$  sera également linéaire et l'extrapolation pour  $\phi \operatorname{tg} \phi = 0$  donnera  $a_0$ .

#### IV-2-2) Méthode d'extrapolation de Nelson et Riley:

##### IV-2-2-1) Systèmes cubiques:

Nelson et Riley, ont analysés les différentes sources d'erreurs, plus particulièrement l'absorption, et ont montrés la relation :

$$\frac{\Delta d}{d} = \frac{\Delta a}{a} = K \left[ \frac{\cos^2 \theta}{\sin \theta} + \frac{\cos^2 \theta}{\theta} \right]$$

appelée fonction de Nelson et Riley, est valable même pour les petits angles de diffraction. Dans ce cas, la valeur  $a_0$  peut être trouvée en utilisant l'extrapolation pour  $\theta = 90^\circ$  la fonction de Nelson et Riley.

L'utilisation de la fonction  $\cos^2\theta$  pour des angles  $\theta > 60^\circ$  et celle de la fonction de Nelson-Riley pour l'ensemble du diagramme donnent à peu près les mêmes résultats et la même précision. Néanmoins, quand le nombre de raies correspondant à des angles  $\theta > 60^\circ$  est insuffisant pour espérer obtenir une bonne interpolation linéaire, l'utilisation de la fonction Nelson-Riley s'impose d'elle même car elle prend en compte la totalité des points.

#### IV-2-2-2) Systèmes non cubiques :

Les systèmes non cubiques présentent des difficultés supplémentaires. Si l'on considère par exemple, les systèmes hexagonal et tétragonal, la difficulté réside dans le fait qu'une raie d'indice (hkl) est déterminée par deux paramètres "a" et "c", et il est impossible de les calculer tous les deux à partir de la valeur correspondante  $\sin^2 \theta$ .

L'une des méthodes pour surmonter ce problème est tout d'abord d'ignorer les raies d'indices (hkl) avec  $h \neq 0$ ,  $k \neq 0$ , et  $l \neq 0$  et de constituer deux groupes avec les indices restants: un groupe d'indices du type (hk0) et un autre d'indices du type (00l).

Les relations correspondantes aux système hexagonal et tétragonal sont :

$$\text{système hexagonal: } Q_{hkl} = \frac{4 \sin^2 \theta}{\lambda^2} = \frac{4}{3} \frac{h^2 + k^2 + hk}{a^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad (\text{B-17})$$

$$\text{système tétragonal: } Q_{hkl} = \frac{4 \sin^2 \theta}{\lambda^2} = \frac{h^2 + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad (\text{B-18})$$

En utilisant les valeurs du premier groupe, les équations (B-17) et (B-18) deviennent :

$$\frac{4 \sin^2 \theta}{\lambda^2} = \frac{h^2 + k^2 + hk}{a^2} \implies a = \left[ h^2 + k^2 + hk \right]^{1/2} \frac{\lambda}{2 \sin \theta} \quad (\text{B-19})$$

et :

$$\frac{4 \sin^2 \theta}{\lambda^2} = \frac{h^2 + k^2}{a^2} \implies a = \left[ h^2 + k^2 \right]^{1/2} \frac{\lambda}{2 \sin \theta} \quad (\text{B-20})$$

En utilisant les valeurs du deuxième groupe, ces équations deviennent:

$$\frac{4 \sin^2 \theta}{\lambda^2} = \frac{l^2}{c^2} \implies c = l \frac{\lambda}{2 \sin \theta} \quad (\text{B-21})$$

Donc, pour le système hexagonal l'équation (B-19) nous permet de déterminer le paramètre  $a$  à l'aide du premier groupe d'indices et l'équation (B-21) le calcul du paramètre  $c$  à l'aide du deuxième groupe d'indices. La même chose pour le système tétragonal avec les équations (B-20) pour  $a$  et (B-21) pour  $c$ . Deux extrapolations séparées, nous donnent par la suite les paramètres corrigés  $a$  et  $c$ . Mais dans ce cas, le nombre de raies du type  $(hk0)$  et  $(00l)$  n'est pas important ce qui suggère l'utilisation de la fonction de Nelson et Riley.

Cependant, dans le cas où il n'y a pas suffisamment de raies d'indices du type  $(hk0)$  ou  $(00l)$ , cette méthode graphique ne peut donner satisfaction et il sera préférable d'utiliser la méthode analytique de Cohen et Hess que nous étudierons en détail ci-dessous.

#### IV-3) Méthode analytique de Cohen et Hess:

Jusqu'à présent, nous n'avons vu que des méthodes graphiques pour la détermination des paramètres corrigés des réseaux cristallins et cela par extrapolation de certaines fonctions bien définies.

La mise au point de ces fonctions nécessite beaucoup de travail et d'expériences, car elles varient d'un cas pratique à un autre. Elles doivent nous permettre d'éliminer presque totalement les erreurs systématiques par le tracé de la meilleure droite interpolant les points obtenus.

Cohen a proposé, en effet, l'utilisation de la méthode des moindres carrés qui donne la meilleure droite passant par un certain nombre de points supposés suivre une loi linéaire.

#### IV-3-1) Systèmes cubiques:

Supposons que l'on étudie un matériau de structure cubique dans une chambre Debye-Scherrer. L'équation (B-12) à savoir:

$$\frac{\Delta d}{d} = \frac{\Delta a}{a} = K \cos^2 \theta$$

défini la fonction d'extrapolation. Mais, au lieu d'utiliser la méthode des moindres carrés pour trouver la meilleure droite en fonction de  $\cos^2 \theta$ , Cohen et Hess utiliseront la méthode qui permet d'observer directement les valeurs  $\sin^2 \theta$ .

En prenant le carré de la loi de Bragg et en prenant les logarithmes des deux membres, on obtient:

$$\ln \sin^2 \theta = \ln \left[ \frac{\lambda^2}{4} \right] - 2 \ln d$$

La différenciation de cette expression et le passage aux erreurs nous donnent :

$$\frac{\Delta \sin^2 \theta}{\sin^2 \theta} = 2 \frac{\Delta d}{d} \quad (\text{B-22})$$

En substituant cela dans l'équation (B-12) nous trouvons que l'erreur sur  $\sin \theta$  varie en fonction de  $\theta$ .

$$\Delta \sin^2 \theta = 2 K \sin^2 \theta \cos^2 \theta = D \sin^2 2\theta \quad (\text{B-23})$$

où D est une nouvelle constante.

Cette equation est valable uniquement si l'utilisation de la fonction  $\cos^2 \theta$  est possible.

Mais, la valeur théorique de  $\sin^2 \theta$  pour chaque raie de diffraction peut être donnée par:

$$\sin^2 \theta_{\text{(théorique)}} = \frac{\lambda^2}{4 a_0^2} \left( h^2 + k^2 + l^2 \right)$$

où  $a_0$  représente la valeur optimale du paramètre du réseau, qu'on est entrain de déterminer.

$$\text{Or : } \Delta \sin^2 \theta = \sin^2 \theta_{\text{(pratique)}} - \sin^2 \theta_{\text{(théorique)}}$$

D'où , d'après l'équation (B-23)

$$\sin^2 \theta - \frac{\lambda^2}{4 a_0^2} \left( h^2 + k^2 + l^2 \right) = D \sin^2 2 \theta$$

$$\text{Soit finalement : } \sin^2 \theta = C \alpha + A \delta \quad \text{(B-24)}$$

$$\text{avec: } C = \frac{\lambda^2}{4 a_0^2} ; \alpha = \left( h^2 + k^2 + l^2 \right) ; A = \frac{D}{10} \text{ et } \delta = 10 \sin^2 2 \theta$$

Le facteur 10 n'est introduit que pour donner aux différents termes un même ordre de grandeur .

Les valeurs expérimentales de  $\sin^2 \theta$  ,  $\alpha$  et  $\delta$  sont substituées dans l'équation (B-24) pour chacune des  $n$  raies de diffraction en retour utilisées pour le calcul.

Ceci donne n équations dont les constantes A et C sont inconnues, et ces équations peuvent être résolues par la méthode des moindres carrés pour donner les valeurs les plus probables de C et A. Quand C est trouvé, on en déduit directement a, de l'équation donnée ci-dessus.

Le terme A est relié au taux des erreurs systématiques et est constant pour un film donné; mais varie légèrement d'un film à un autre. L'équation (B-24) nous définit le système d'équations qui nous donne les constantes A et C.

$$\begin{cases} \sum \alpha \sin^2 \theta = C \sum \alpha^2 + A \sum \alpha \delta \\ \sum \delta \sin^2 \theta = C \sum \alpha \delta + A \sum \delta^2 \end{cases} \quad (B-25)$$

#### IV-3-2) Systèmes non cubiques :

Nous avons vu précédemment que lorsqu'un système est régi par plus d'un paramètre, les méthodes graphiques d'extrapolation étudiées ne peuvent pas résoudre le problème.

La méthode de Cohen donne, en revanche, un moyen direct pour déterminer ces paramètres, bien que les équations soient évidemment plus complexes que celles dont on a besoin pour les systèmes cubiques à un seul paramètre. \* Par exemple; supposons que la structure étudiée soit hexagonale, alors:

$$\sin^2_{\theta} \text{ (théorique)} = \frac{\lambda^2}{4} \frac{4}{3} \frac{h^2 + hk + k^2}{a^2} + \frac{\lambda^2 l^2}{4 c^2}$$

et d'après l'équation (B-23):

$$\sin^2 \theta - \frac{\lambda^2}{3 a_0^2} (h^2 + h k + k^2) - \frac{\lambda^2}{4 c_0^2} l^2 = D \sin^2 2\theta$$

expression qu'on peut mettre sous la forme:

$$\sin^2 \theta = C \alpha + B \gamma + A \delta \quad (B-26)$$

avec:  $C = \frac{\lambda^2}{3 a_0^2}$  ;  $\alpha = (h^2 + h k + k^2)$  ;  $A = \frac{D}{10}$  ;  $\delta = 10 \sin^2 2\theta$

$$B = \frac{\lambda^2}{4 c_0^2} \quad \text{et} \quad \gamma = l^2$$

Cette dernière expression nous permet de dégager un système à trois équations et trois inconnues:

$$\begin{cases} \sum \alpha \sin^2 \theta = C \sum \alpha^2 + B \sum \alpha \gamma + A \sum \alpha \delta \\ \sum \gamma \sin^2 \theta = C \sum \alpha \gamma + B \sum \gamma^2 + A \sum \gamma \delta \\ \sum \delta \sin^2 \theta = C \sum \alpha \delta + B \sum \delta \gamma + A \sum \delta^2 \end{cases} \quad (B-27)$$

La détermination de A , B et C permet le calcul de a<sub>0</sub> et c<sub>0</sub>.

Pour le système tétragonal, un système d'équations du même type que celui (B-27) peut être établi.

avec :  $\alpha = h^2 + k^2$  ,  $\gamma = l^2$  ,  $\delta = 10 \sin^2 2\theta$

$$A = \frac{D}{10} \quad , \quad B = \frac{\lambda}{4 c_0^2} \quad , \quad C = \frac{\lambda}{4 a_0^2}$$

## CHAPITRE C:

### ELABORATION DU PROGRAMME INFORMATIQUE

#### 1) MATERIEL ET LANGAGE UTILISE:

Le developprrment et l'implantation du logiciel ont été faits au centre de calcul de l'école qui dispose d'un materiel informatique varié. Le calculateur que nous avons utilisé est le HP Vectra qui dispose d'une grande capacité memoire vive de 640 K. Il possède par ailleurs deux modes d'écriture superposables:

un mode d'écriture alphanumérique et un mode d'écriture graphique.

De plus, un ensemble de peripheriques tels que imprimante, unité de disque dur d'une capacité de 20 Méga Octet, et un lecteur de disquettes souples font de lui un outil de travail assez complet.

Le langage utilisé est le turbo-basic, qui est un langage très évolué et hautement structuré. Il inclut un compilateur qui permet une précompilation du programme avant toute exécution; ceci lui confère une bonne rapidité d'exécution. De plus il possède un excellent editeur qui permet d'écrire très facilement un programme et une bibliothèque de traitement d'erreurs très élaborée.

## II) STRUCTURES:

### II-1) Structure générale du logiciel:

La structure générale du logiciel est une structure modulaire et hiérarchisée.

Cet aspect de modularité se retrouve à trois niveaux:

- 1°) au niveau du choix du système cristallin à étudier;
- 2°) au niveau du type des tâches; c'est à dire manipulation de données, analyse et résultats;
- 3°) au niveau du choix de la méthode de correction, le choix d'une méthode conduit à un module particulier.

La hiérarchie de cette structure est imposée par le séquençage des raisonnements et du calcul pour aboutir aux résultats finaux. La structure générale du logiciel peut être représentée par l'organigramme illustré sur la figure C-1.

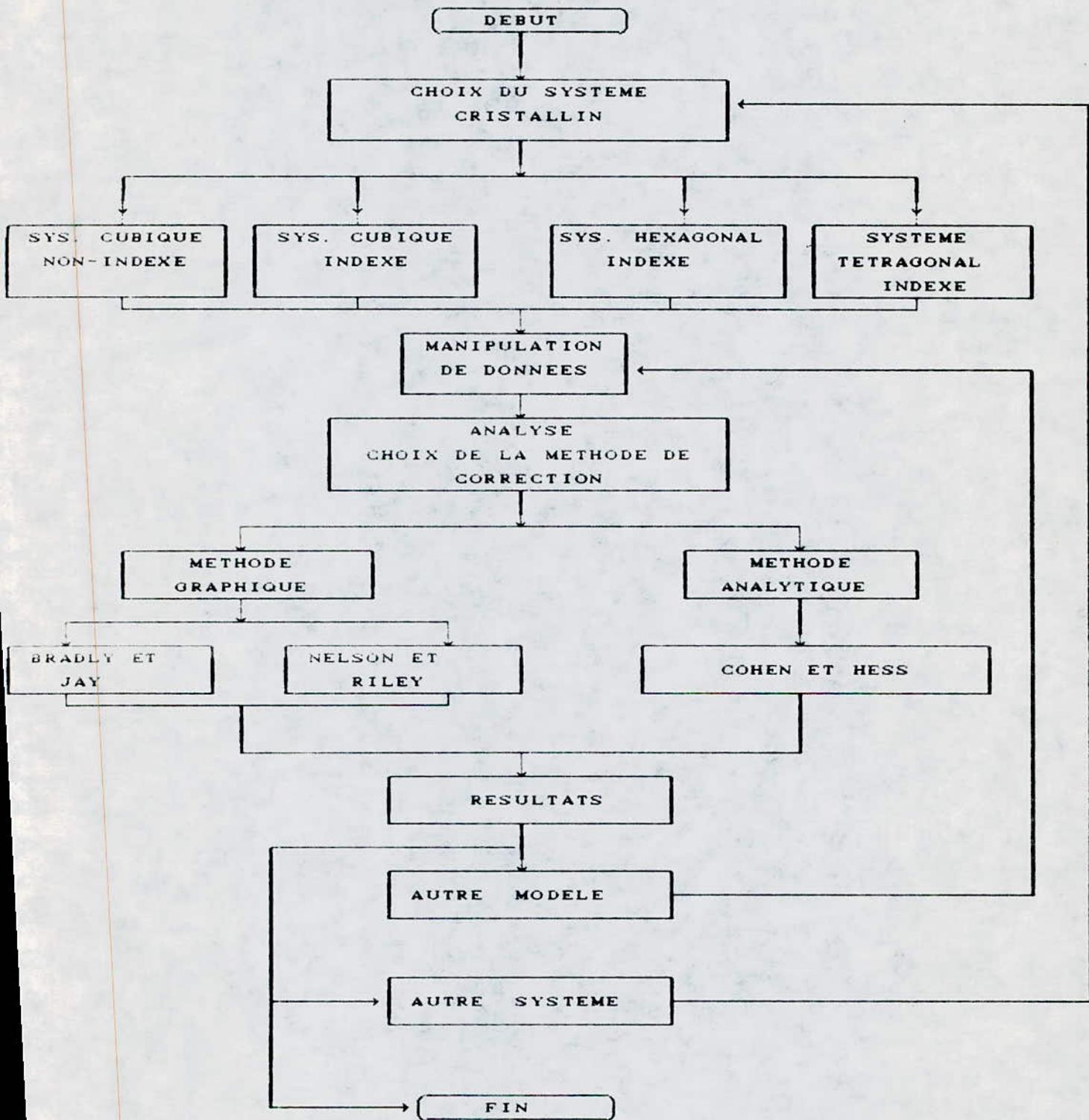


FIG C-1 : Organigramme général

## II-2) Structure des données:

La représentation et l'acquisition des données est une phase préliminaire à toute étude.

L'introduction des données associées à chaque type se fait suivant un format libre ; ceci est régi par un éditeur semblable à celui du turbobasic , il laisse donc à l'opérateur tout le choix dont à la façon et la manière d'introduire ses données.

Il est prévu une sauvegarde des données sous forme de fichiers , ceci pour éviter l'introduction d'un même modèle en cas d'un calcul répété et pour permettre une impression des données selon le format choisi.

Selon les systèmes , l'introduction des données se fait comme suit:

-Système cubique non indexé:

la longueur d'onde  $\lambda$

le nombre de raies  $n$

le vecteur des angles de Bragg  $\theta (i)$  ;  $i=1,n$

-Systèmes cubique , hexagonal et tétragonal indexés:

la longueur d'onde  $\lambda$

le nombre de raies  $n$

le vecteur des angles de Bragg  $\theta (i)$  ;  $i=1,n$

les indices de Miller sous forme de trois vecteurs:

$h(i),k(i),l(i)$  ;  $i=1,n$

## III) INFORMATIQUE:

### III-1) Manipulation de données:

Comme le montre l'organigramme illustré à la figure C-1 , le programme est composé de quatre grands modules différents , dont chacun d'eux traite d'un système cristallin donné.

Pour les systèmes cubique, hexagonal et tétragonal indexés, les données sont les mêmes ; à savoir la longueur d'onde, les angles de Bragg et les indices de Miller. Par conséquent, la même manipulation de données peut gérer ces trois systèmes.

Par contre, pour le système cubique non indexé, on introduit uniquement la longueur d'onde et les angles de Bragg, cela suppose donc un autre programme pour la manipulation de données.

#### Remarque:

Les fichiers de données sont introduits sous la forme suivante:

NOM.EXT

ou

NOM : indique le nom du fichier écrit en huit lettres maximum

.EXT: indique l'extension

Les extensions des fichiers ont été fixées comme suit:

-système cubique non indexé : .SEQ

-système cubique indexé : .TEQ

-système hexagonal indexé: .JET

-système tétragonal indexé: .MPA

### III-2) Indexation d'un système cubique:

La partie analyse qui traite des systèmes cubiques non indexés et indexés est la même sauf que pour le système cubique non indexé il y a en plus deux procédures qui servent à faire l'indexation du diagramme d'une façon analytique. L'indexation se fait en deux étapes :

1°) la première étape concerne le tri des angles de Bragg suivant des valeurs croissantes, ceci se fait selon l'organigramme de la figure C-2 ;

2°) la deuxième étape consiste quant à elle, à calculer les rapports des formes quadratiques pratiques et de les comparer, aux erreurs de mesure près aux valeurs théoriques pour dégager la nature du système cubique étudié.

Cette procédure est régie par l'organigramme illustré sur la figure C-3 .

où :

- $\epsilon$  représente l'écart maximal entre les rapports des formes quadratiques expérimentales et les valeurs théoriques. Pour notre cas nous avons pris  $\epsilon = 0.5$  , ce qui nous assure d'éviter la confusion entre deux entiers successifs
- $V_1, V_2, V_3$  représente la série des carrés des indices de Miller des raies qui diffractent théoriquement successivement pour les systèmes cubique simple, centré et à faces centrées
- $Q$  le nombre d'éléments des vecteurs  $V_1, V_2$  et  $V_3$

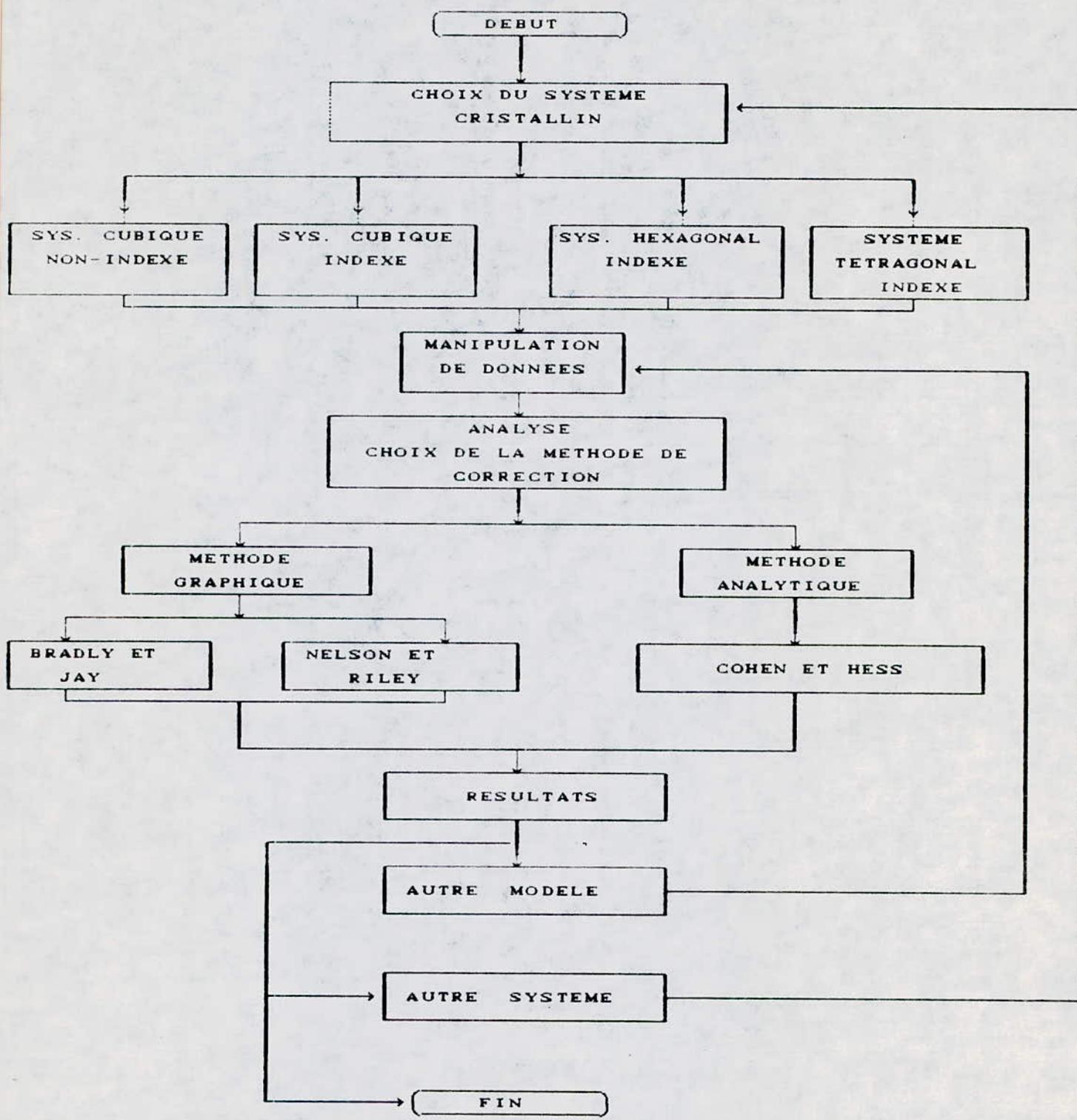


FIG C-1 : Organigramme général

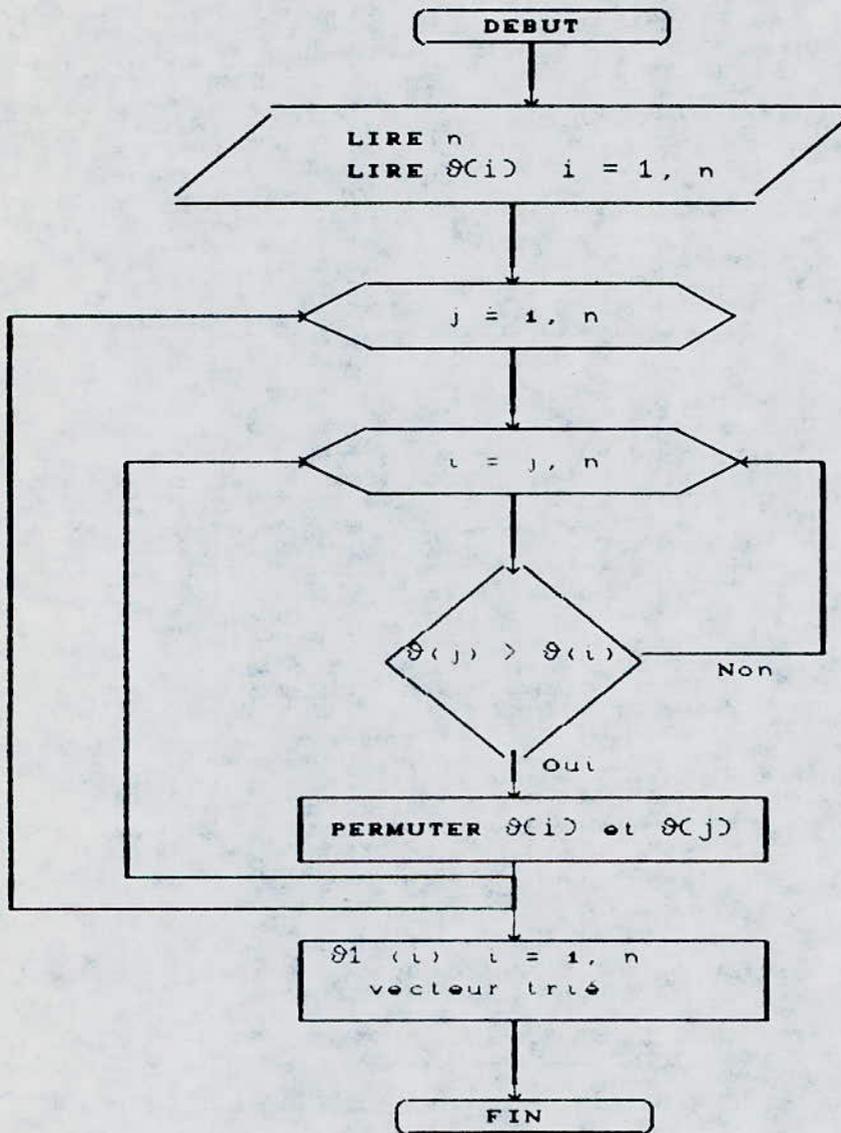


FIG C - 2 : Organigramme du tri

DEBUT

LIRE : n,  $\theta_1(i)$   $i = 1, n$   
LIRE : Q,  $V_1(j), V_2(j), V_3(j)$   
 $j = 1, Q$   
LIRE :  $\epsilon$

$$RQ(i) = \frac{\sin^2 \theta_1(i)}{\sin^2 \theta_1(1)}$$

$i = 1, n$

P = 1

P = P + 1

P = 3

$RQ(1) [(P=1) + 2(P=2) + 3(P=3)] =$   
 $V_1(1)(P=1) + V_2(1)(P=2) + V_3(1)(P=3)$

IMPRIMER MESSAGE  
INDEXATION IMPO

Out

A

### III-3) Méthodes graphiques :

Les méthodes graphiques consistent à utiliser en premier lieu l'une des deux fonctions de correction ; à savoir celle de Bradley et Jay ou celle de Nelson et Riley.

Le choix de l'une ou l'autre des deux méthodes se base sur une connaissance complète du matériel utilisé pour les expériences de diffraction ainsi que ses limites expérimentales et de toutes les conditions opératoires.

Etant donné que les deux fonctions sont linéaires par rapport au paramètre cristallin , la deuxième étape consiste en l'utilisation de la méthode des moindres carrés qui permet d'affiner d'avantage cette linéarité.

Une extrapolation des droites obtenues à l'origine des coordonnées nous donne le paramètre corrigé correspondant.

L'organigramme illustré sur la figure C-4 nous donne le séquençement du calcul pour les systèmes cubiques.

Pour les systèmes hexagonaux et tétragonaux (fig C-5) le calcul commence par la détermination des plans du type  $(hk0)$  qui nous donnent le paramètre "a" et ceux du type  $(00l)$  qui permettent de calculer le paramètre "c".

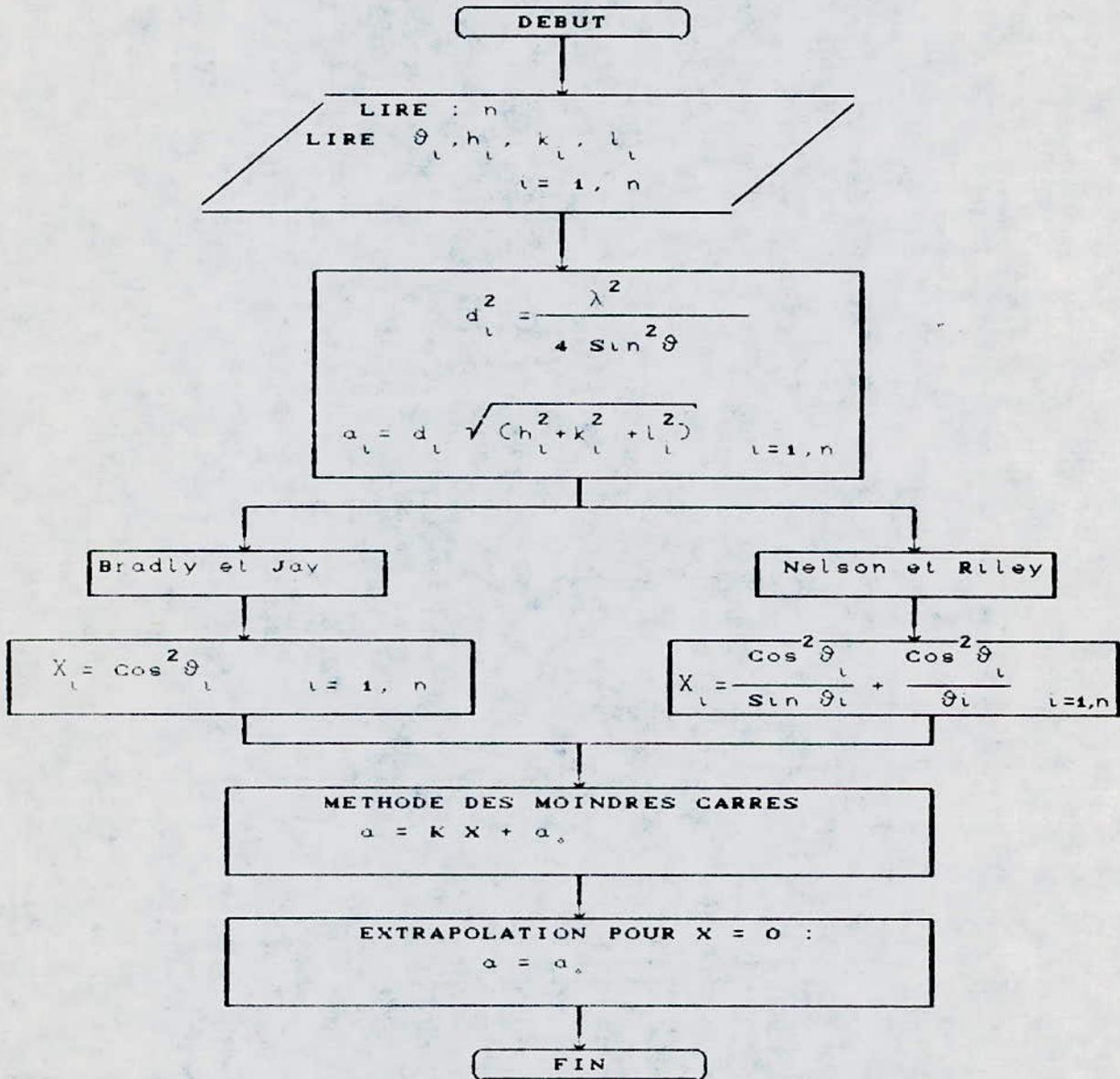
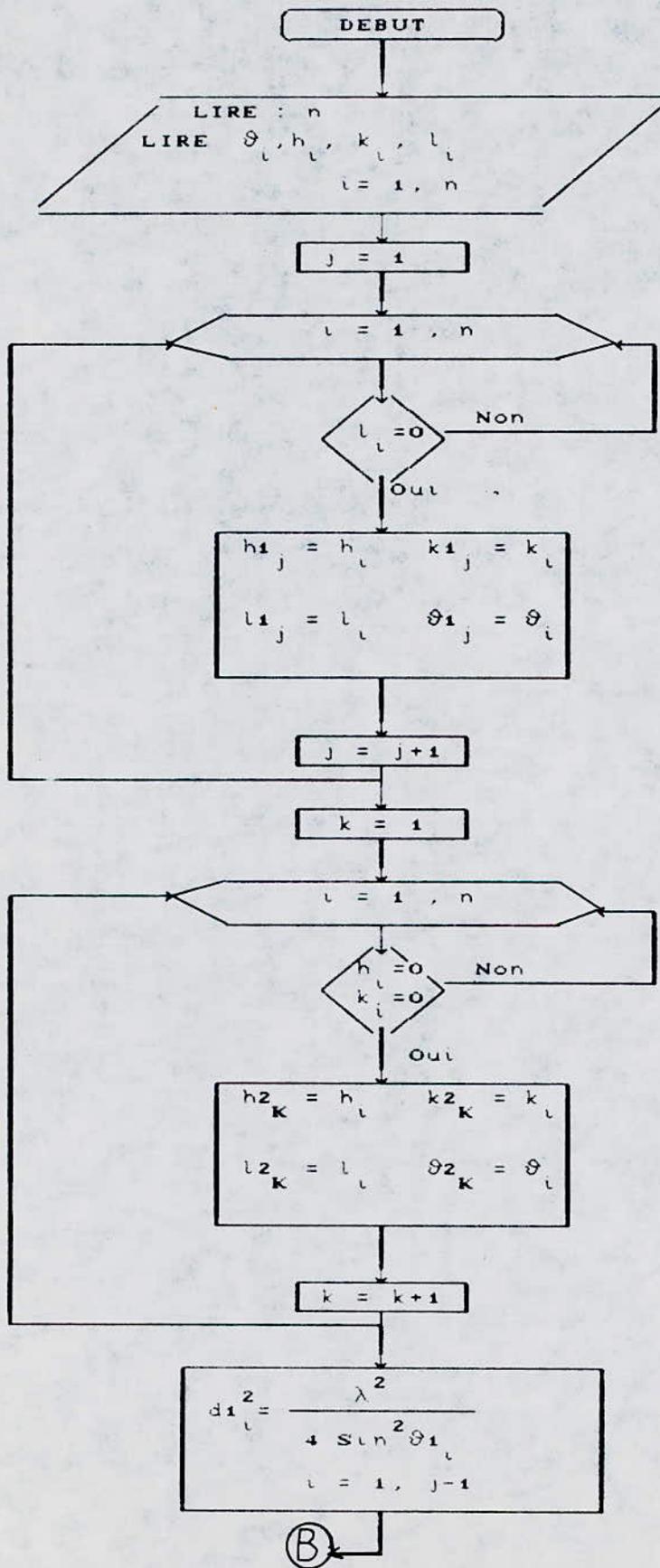


FIG C - 4 : Organigramme pour les méthodes graphiques appliquées aux systèmes cubiques.



ⓑ

$$d_{2l}^2 = \frac{\lambda^2}{4 \sin^2 \theta_{2l}}$$

$l = 1, k-1$

SYSTEME HEXAGONAL

SYSTEME TETRAGONAL

$$a_l = \frac{2}{\sqrt{3}} d_{1l} \sqrt{h_{1l}^2 + k_{1l}^2 + h_{1l} k_{1l}}$$

$l = 1, j-1$

$$a_l = d_{1l} \sqrt{h_{1l}^2 + k_{1l}^2}$$

$l = 1, j-1$

$$C_l = d_{2l} l_{2l}$$

$l = 1, k-1$

$$C_l = d_{2l} l_{2l}$$

$l = 1, k-1$

BRADLY ET JAY

NELSON ET RILEY

$$X_{1l} = \cos^2 \theta_{1l} \quad l = 1, j-1$$

$$X_{2l} = \cos^2 \theta_{2l} \quad l = 1, k-1$$

$$X_{1l} = \frac{\cos^2 \theta_{1l}}{\sin \theta_{1l}} + \frac{\cos^2 \theta_{1l}}{\theta_{1l}} \quad l = 1, j-1$$

$$X_{2l} = \frac{\cos^2 \theta_{2l}}{\sin \theta_{2l}} + \frac{\cos^2 \theta_{2l}}{\theta_{2l}} \quad l = 1, k-1$$

Méthode des moindres carrés

$$a = K_1 X_1 + a_0$$

$$c = K_2 X_2 + c_0$$

EXTRAPOLATION

- \* Pour  $X_1=0$  :  $a=a_0$
- \* Pour  $X_2=0$  :  $c=c_0$

FIN

FIG C - 5 : Organigramme pour les méthodes graphiques appliquées aux systèmes hexagonal et tétragonal

### III-4) Méthode analytique de Cohen et Hess:

Les systèmes d'équations B-25 et B-27 établis dans le chapitre B permettent de calculer les paramètres cristallins par la méthode analytique de Cohen et Hess.

Le premier système (B-25) étant applicable pour les systèmes cubiques et le second pour les systèmes hexagonaux et tétragonaux. Si l'on met les deux systèmes d'équations sous forme matricielle, on peut écrire:

$$T X = V$$

avec:

1°) pour le système cubique:

$$T = \begin{bmatrix} \sum \alpha \delta & \sum \alpha^2 \\ \sum \delta^2 & \sum \delta \alpha \end{bmatrix}; X = \begin{bmatrix} A \\ C \end{bmatrix} \text{ et } V = \begin{bmatrix} \sum \alpha \sin^2 \theta \\ \sum \delta \sin^2 \theta \end{bmatrix}$$

où :

$$C = \frac{\lambda^2}{4a_0^2}; \alpha = \left[ h^2 + k^2 + l^2 \right]; A = \frac{D}{10} \quad (D = \text{const.})$$

$$\text{et } \delta = 10 \sin^2 2\theta$$

2°) pour les systèmes hexagonaux et tétragonaux:

$$T = \begin{bmatrix} \sum \alpha \delta & \sum \alpha \gamma & \sum \alpha^2 \\ \sum \gamma \delta & \sum \gamma^2 & \sum \alpha \gamma \\ \sum \delta^2 & \sum \delta \gamma & \sum \alpha \delta \end{bmatrix}; X = \begin{bmatrix} A \\ B \\ C \end{bmatrix} \text{ et } V = \begin{bmatrix} \sum \alpha \sin^2 \theta \\ \sum \gamma \sin^2 \theta \\ \sum \delta \sin^2 \theta \end{bmatrix}$$

$$\text{avec: } C = \frac{\lambda^2}{3 a_0^2}; \alpha = \left[ h^2 + hk + k^2 \right]; A = \frac{D}{10}; \delta = 10 \sin^2 2\theta$$

$$B = \frac{\lambda^2}{4c_0^2} \quad \text{et} \quad \gamma = 1^2 \quad \text{Pour le système hexagonal}$$

$$\text{et : } \alpha = h^2 + k^2, \quad \gamma = 1^2, \quad \delta = 10 \sin^2 2\theta$$

$$A = \frac{D}{10}, \quad B = \frac{\lambda^2}{4c_0^2}, \quad C = \frac{\lambda^2}{4a_0^2} \quad \text{Pour le système tetragonal}$$

La résolution des systèmes d'équations se fait en deux étapes:

- inversion de la matrice T qui donne  $T^{-1}$
- produit matriciel donnant le vecteur solution  $X = T^{-1} V$

En effet :

$$T X = V \quad \Longrightarrow \quad T^{-1}(T X) = T^{-1} V$$

D'après la propriété d'associativité du produit matriciel on peut écrire:

$$(T^{-1} T) X = T^{-1} V$$

$$\text{Or} \quad T^{-1} T = I \quad (\text{matrice identité})$$

$$\text{d'où : } I X = T^{-1} V$$

$$\text{Soit finalement : } X = T^{-1} V$$

La méthode est résumée dans l'organigramme illustré sur la figure C-8 .

DEBUT

LIRE : n  
LIRE  $\theta_l, h_l, k_l, l_l$   
 $l = 1, n$

CALCUL DES ELEMENTS :  
1°) de la matrice T  
2°) du vecteur V

CUBIQUE

HEXAGONAL  
TETRAGONAL

$T(2,2) ; V(2)$

$$T(1,1) = \sum \alpha_l \delta_l$$
$$T(1,2) = \sum \alpha_l^2$$
$$T(2,1) = \sum \delta_l^2$$
$$T(2,2) = \sum \alpha_l \delta_l$$
$$V(1) = \sum \alpha_l \sin^2 \theta_l$$
$$V(2) = \sum \delta_l \sin^2 \theta_l$$

$l = 1, n$

$T(3,3) ; V(3)$

$$T(1,1) = \sum \alpha_l \delta_l$$
$$T(1,2) = \sum \alpha_l \gamma_l$$
$$T(1,3) = \sum \alpha_l^2$$
$$T(2,1) = \sum \gamma_l \delta_l$$
$$T(2,2) = \sum \gamma_l^2$$
$$T(2,3) = \sum \gamma_l \alpha_l$$
$$T(3,1) = \sum \delta_l^2$$
$$T(3,2) = \sum \delta_l \gamma_l$$
$$T(3,3) = \sum \alpha_l \delta_l$$
$$V(1) = \sum \alpha_l \sin^2 \theta_l$$
$$V(2) = \sum \gamma_l \sin^2 \theta_l$$
$$V(3) = \sum \delta_l \sin^2 \theta_l$$

$l = 1, n$

INVERSION DE LA MATRICE T  
 $\Rightarrow T^{-1}$



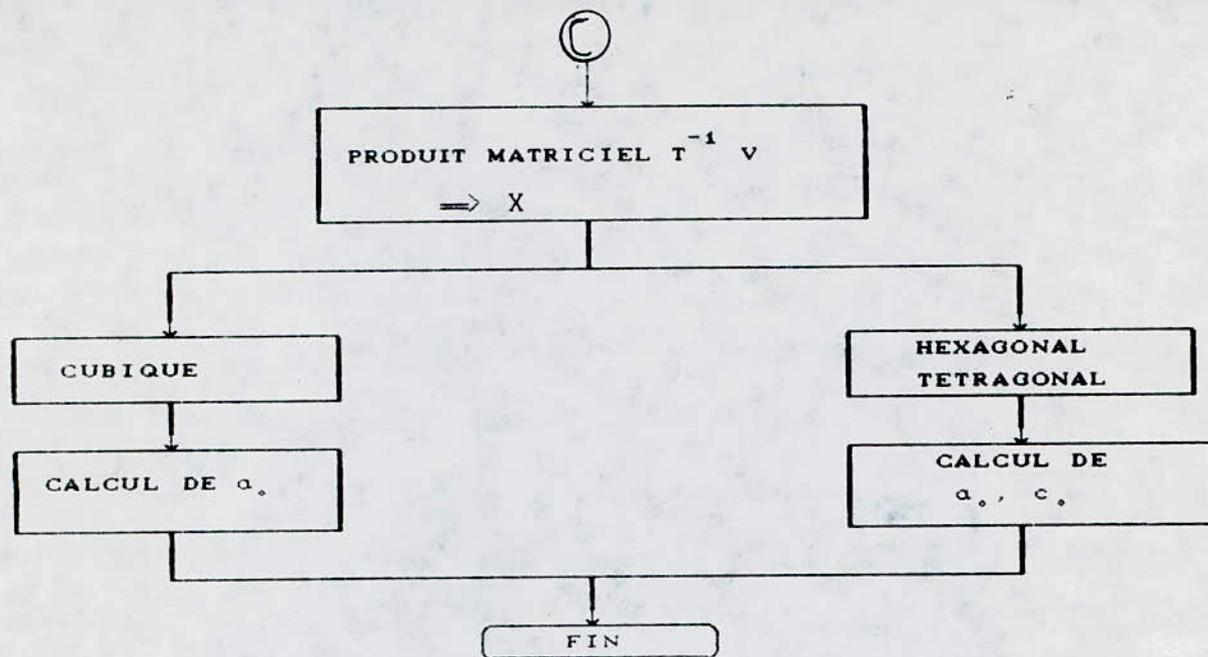


FIG C-6: Organigramme de la méthode analytique

#### (V) Validation:

La validation de notre programme a été faite à l'aide de plusieurs films photographiques obtenus par une chambre DS ou de diagrammes  $I=f_n(2\theta)$  obtenus à l'aide de diffractogrammes.

Nous reproduisons ci-après deux exemples d'application en donnant le fichier de données du modèle choisi, les représentations graphiques  $a$  (ou  $c$ )  $=f_n(\cos^2\theta)$  (ou  $f_n=(\cos^2\theta/\sin\theta+\cos^2\theta/\theta)$ ) des méthodes de Bradley-jay et Nelson-riley.

Un tableau récapitulatif, des résultats obtenus par les trois méthodes ainsi que ceux obtenus par la méthode classique à savoir le calcul de la moyenne, nous permet de faire une comparaison.

Les deux exemples sont:

Exemple 1:

Les deux exemples sont:

Exemple 1:

C'est de l'aluminium de structure cubique à faces centrées étudié sur une chambre DS, le film renferme 14 raies.

L'indéxation a été faite analytiquement à l'aide du programme.

Exemple 2:

C'est de l'oxyde de zinc  $ZnO$  de structure hexagonale, étudié sur une chambre DS, le film renferme 16 raies.

L'indéxation a été faite manuellement à l'aide de l'abaque de Hull.

Exemple 1: Systeme cubique a faces centrees

La longueur d'onde: 1.5423

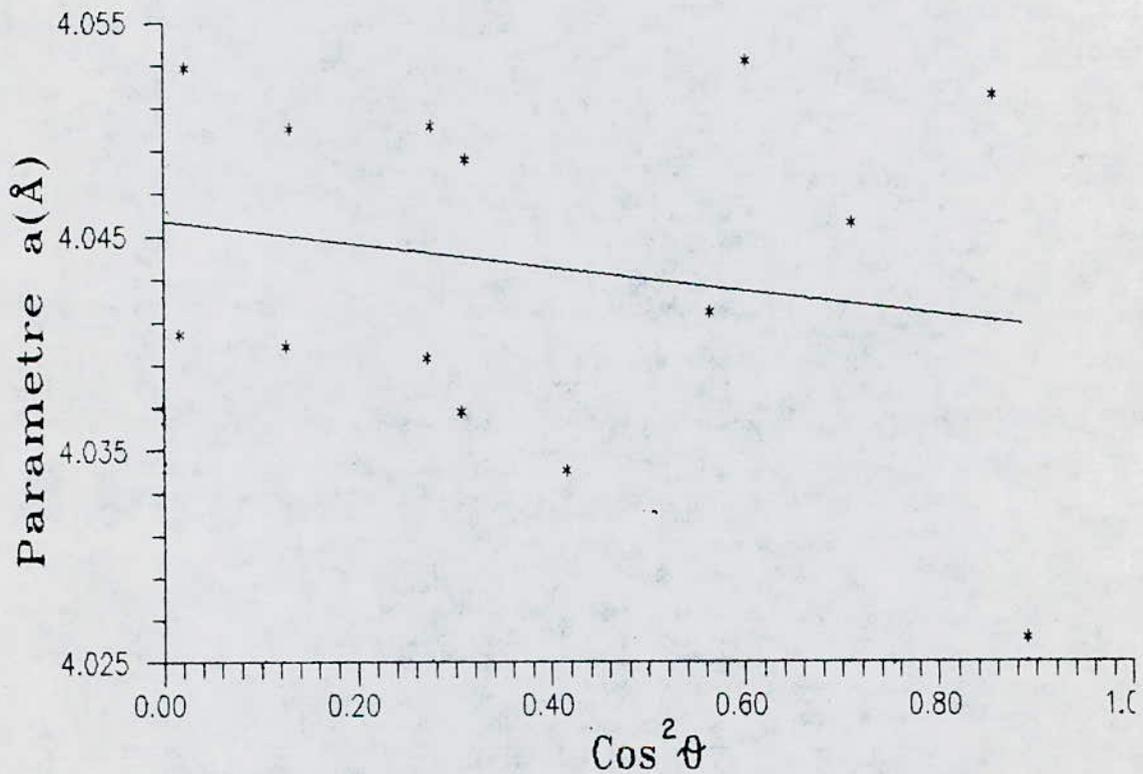
Le nombre de raies: 14

Introduire les angles de Bragg:  $\theta(i)$ .

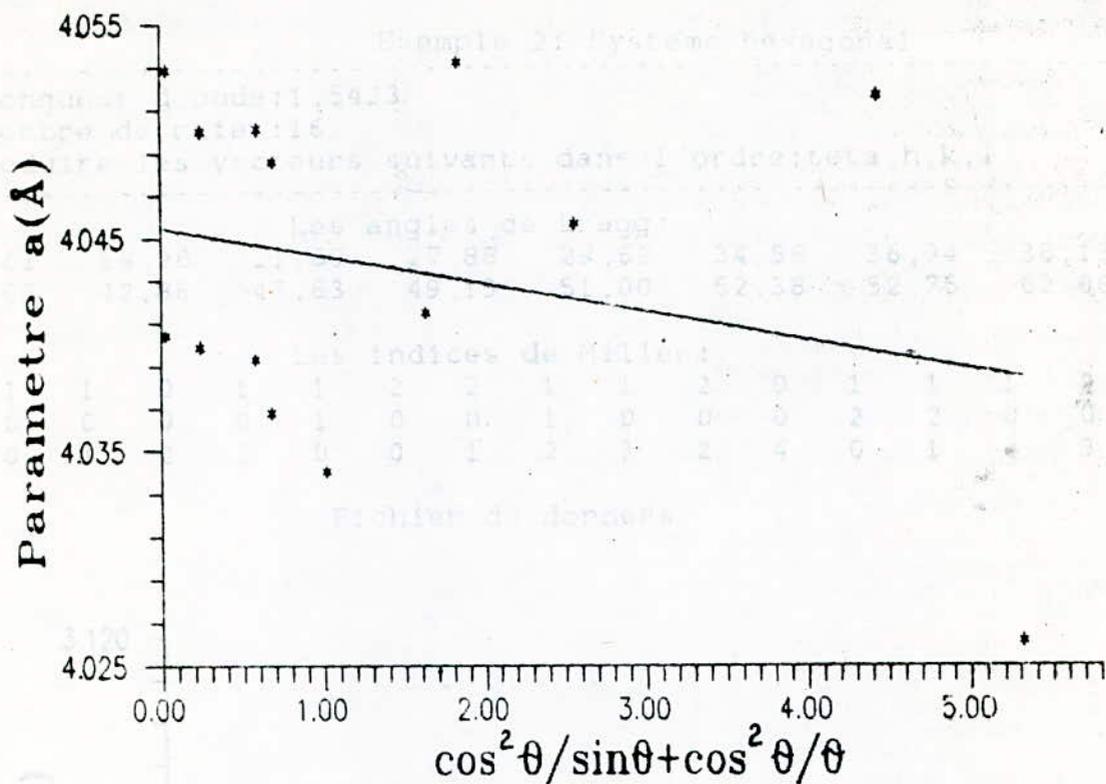
Les angles de Bragg:

19.375	22.375	32.625	39.125	41.375	49.875	56.125
56.375	58.375	58.625	68.875	69.250	81.375	82.625

Fichier de donnees

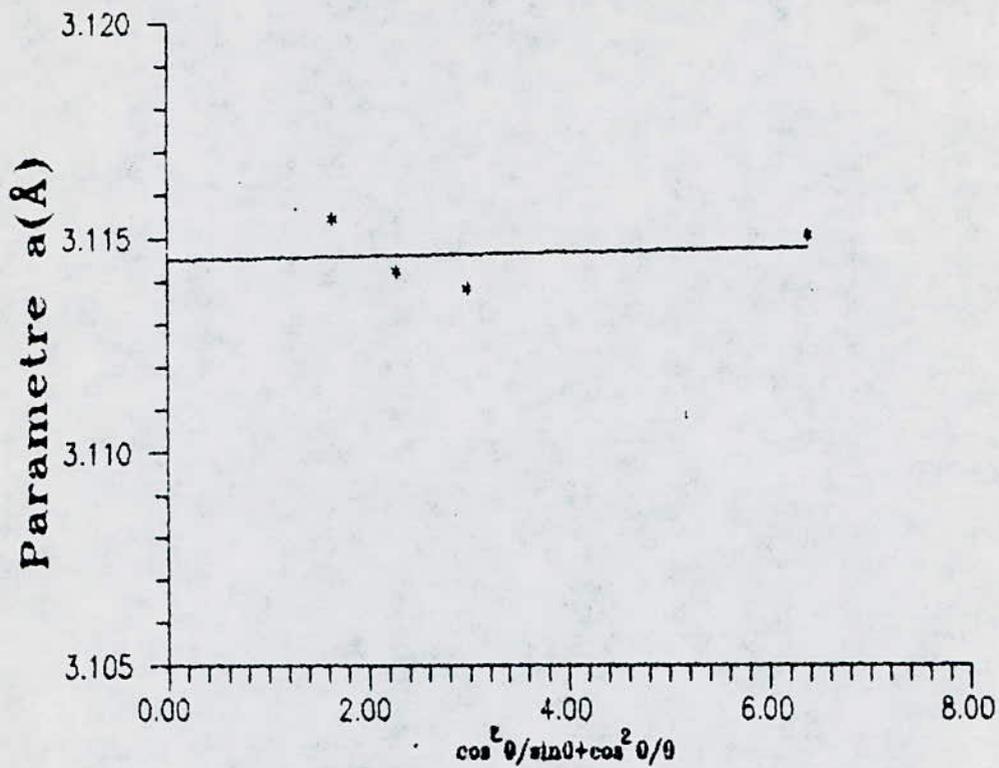


DROITE  $a = \text{fn}(\cos(\theta)^2)$

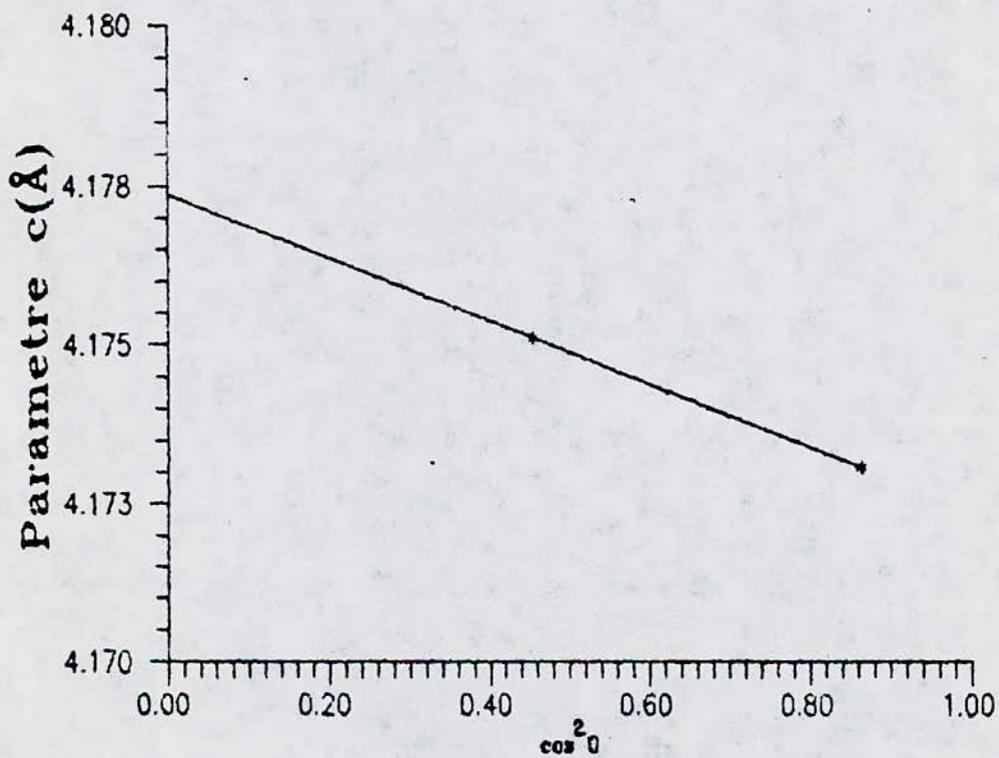


## RESULTATS

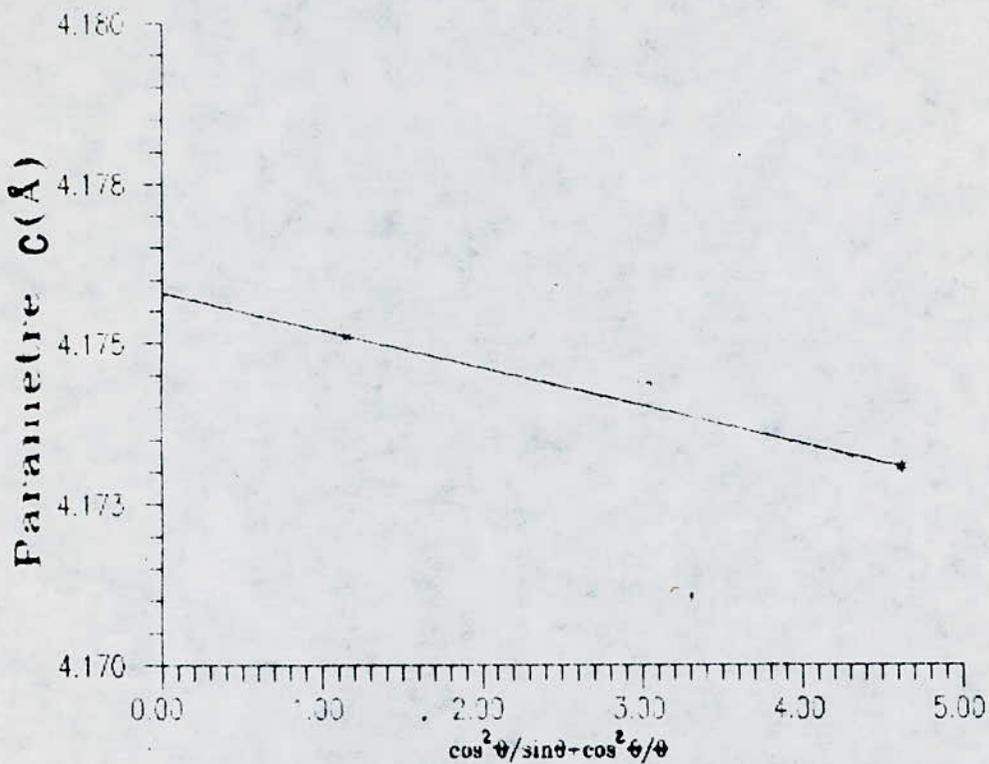
PARAMETRE CORRIGE	METHODE D'ANALYSE UTILISEE			
	Bradly - Jay	Nelson - Riley	Cohen - Hess	Méthode classique
$a_0$ (Å)	4.04570	4.04545	4.04598	4.04956



DROITE  $a = f(\cos^2 \theta / \sin \theta + \cos^2 \theta / \theta)$



DROITE  $c = f(\cos^2 \theta)$



DROITE  $a = \ln(\cos^2\theta/\sin\theta + \cos^2\theta/\theta)$

### RESULTATS

PARAMETRE CORRIGE	METHODE D'ANALYSE UTILISEE			
	Bradly - Jay	Nelson - Riley	Cohen - Hess	Méthode classique
$a_0$ (Å)	3.11559	3.11463	3.11778	3.09446
$c_0$ (Å)	4.17736	4.17579	4.17389	4.19597

### Interprétation:

Nous notons tout d'abord que la dispersion des points sur les courbes met en évidence les erreurs systématiques et accidentelles contractées au cours de l'expérience de diffraction.

#### a) Fonction de Bradly-jay:

Sur la courbe  $a(\text{ou } c) = \text{fn}(\cos^2 \theta)$  on constate que la dispersion des points est assez importante .

#### b) -Fonction de Nelson-riley:

La fonction  $a(\text{ou } c) = \text{fn}(\cos^2 \theta / \sin \theta + \cos^2 \theta / \theta)$  donne des points plus rapprochés et plus concentrés vers le paramètre corrigé  $a_0$  (ou  $c_0$ ) car elle a une tendance à la linéarité beaucoup plus importante que celle de Bradly-jay; par conséquent l'extrapolation ne peut être que meilleure.

#### c) -Méthode de Cohen-Hess:

Cette méthode est analytique, sa précision découle du calcul de l'erreur sur  $\sin \theta$ .

Dans tous les cas les résultats obtenus par les trois méthodes sont proches les uns des autres et leur grand écart de ceux de la méthode classique nous donne une idée sur l'importance de l'erreur qu'on commet lorsqu'on calcule les paramètres en faisant la moyenne; d'où la nécessité d'utiliser les méthodes de correction étudiées surtout lorsqu'il s'agit d'un travail qui exige une grande précision.

# CONCLUSION

## CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES

Notre travail consistait à élaborer un programme informatique pour le calcul précis des paramètres de différentes structures cristallines.

L'application de la théorie de l'affinement des paramètres cristallins, développée aux années 50 par de nombreux chercheurs en radiocristallographie, a permis d'ouvrir plusieurs perspectives dans le calcul de précision.

Notre travail consiste tout d'abord à effectuer une étude de l'origine des différentes erreurs pouvant affecter le paramètre puis une recapitulation des méthodes de correction utilisées et en déterminant le domaine d'application de chacune d'elles.

Nous avons ensuite élaboré un programme qui tient compte de toutes ses méthodes et permettant d'affiner les paramètres des structures cubiques, hexagonales et tétraogonales.

Une partie du programme nous permet d'effectuer l'indexation des raies d'une structure cubique d'une façon analytique; les autres systèmes sont indexés à l'aide des abaques. L'extrapolation est améliorée à l'aide de la méthode des moindres carrés.

Le programme se présente comme un logiciel ayant un langage conversationnel permettant une utilisation aisée même pour des gens n'ayant pas beaucoup de connaissances informatiques.

La structure modulaire du programme donne la possibilité d'étendre l'étude à d'autres systèmes par simple adjonction du module informatique correspondant.

Beaucoup d'améliorations peuvent être également envisagées, notamment du point de vue informatique avec l'introduction d'un fichier d'aide "HELP" pour faciliter la tâche au manipulateur en cas d'erreur.

Complété et amélioré, notre programme peut faire office d'application dans le cadre de projets de fin d'études ainsi que dans de nombreux travaux de recherche faisant appel au calcul précis des paramètres cristallins.

Enfin, nous déplorons la défectuosité de l'équipement de diffraction du laboratoire des rayons X, ce qui ne nous a pas permis de faire quelques applications qui auraient pu mettre en évidence la grande importance du calcul de précision.



**ANNEXES**

## - ANNEXE 1 -

### PROPRIETES GENERALES DES RAYONS X

#### 1) NATURE DES RAYONS X:

En langage scientifique, une inconnue est désignée par la lettre X; ce fût le cas pour les "rayons X", découverts en 1895 et dont la nature était inconnue des scientifiques.

Ce n'est qu'après plusieurs expériences de reflexion, polarisation et diffraction entreprises avec ce rayonnement que la nature electromagnetique des RX fût prouvée.

Comme la lumière, les RX ont donc un double aspect:

-aspect ondulatoire caractérisé par la longueur d'onde  $\lambda$  ou la fréquence  $\nu$ .

-aspect corpusculaire qui suppose que les RX des photons de masse  $m$  et de célérité  $C$ .

Ces deux aspects sont liés par la relation:  $\lambda = \frac{C}{\nu}$  (1)

L'énergie d'un photon X est donnée par:

$$W = m C^2 = h \nu = h \frac{C}{\lambda} \quad (2) \quad h \text{ étant la constante de Planck.}$$

La relation (2) montre que les rayonnements à faible longueur d'onde sont à forte énergie; ils ont donc un grand pouvoir de pénétration.

Selon leur énergie, on distingue deux types de RX:

1°) les rayons X durs qui ont un pouvoir pénétrant important; ils sont en général utilisés dans des applications médicales telle que la radiographie.

2°) les rayons X mous, moins pénétrant, sont réservés à la radiocristallographie; c'est à dire l'étude des cristaux.

Les deux domaines sont délimités en longueur d'onde entre 0,05 et 2,5 Å selon la figure (1).

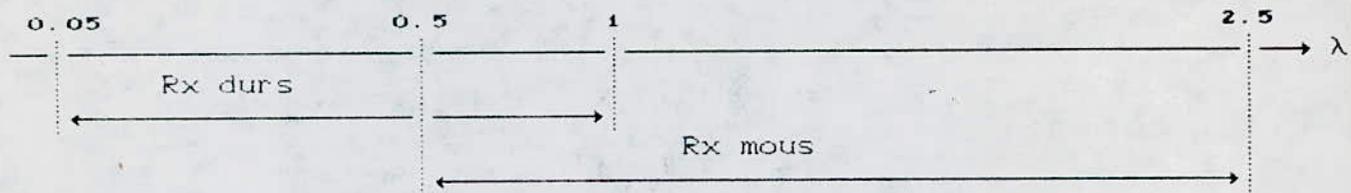


fig ( 1 ) domaines de longueur d'onde des Rx durs et des Rx mous

### II) PRINCIPE DE PRODUCTION DES RX:

On produit les RX en bombardant une cible métallique avec des électrons accélérés par un champ électrique élevé. Un tube à RX peut être schématisé de la façon suivante: (FIG 2 )

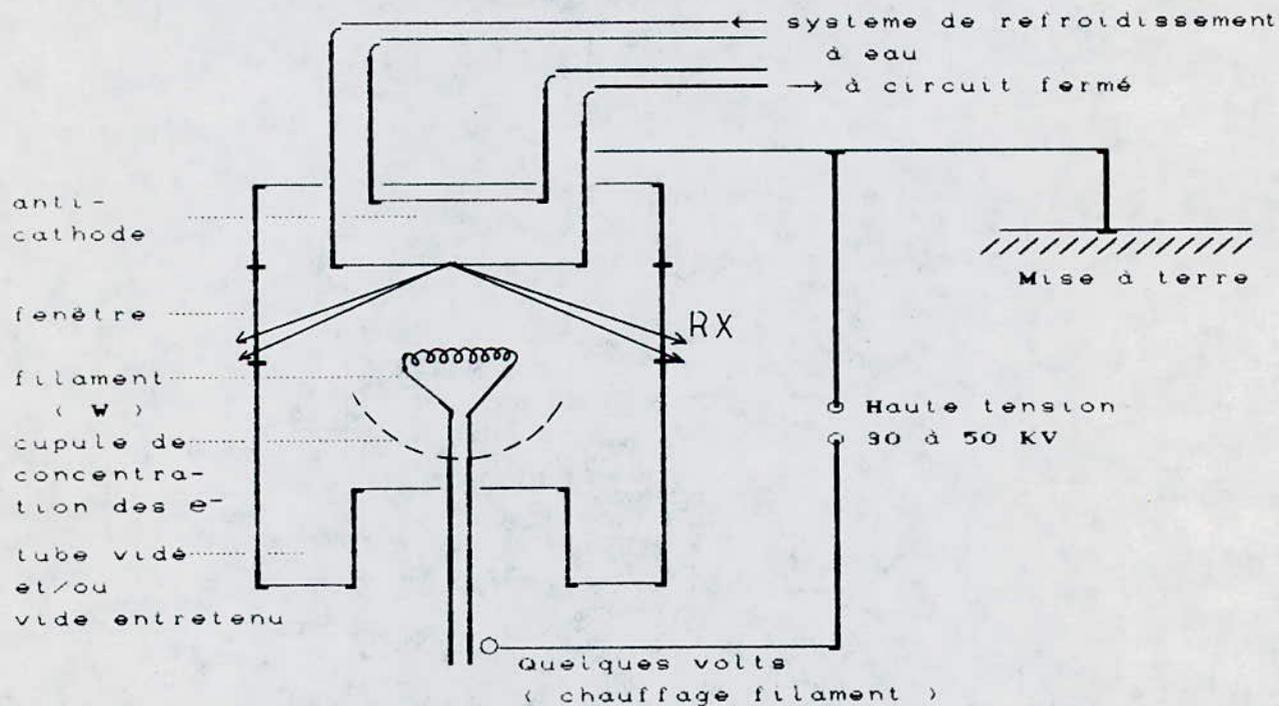


Fig 2 : Schéma de principe d'un tube à RX

La plus grande partie de l'énergie cinétique des  $e^-$  est transformée en chaleur, c'est pourquoi le système nécessite un dispositif de refroidissement qui est en général effectué par un

circuit d'eau.

Des fenêtres en matériau mince et très peu absorbant, sont ménagées sur les parois du tube et permettent de recueillir une fraction du rayonnement émis.

### III) LE SPECTRE DE RX :

Le spectre de RX représente l'ensemble des longueurs d'onde des RX émis par une cible donnée. Ceux-ci sont de deux sortes: le spectre continu et les radiations caractéristiques, essentiellement  $K_{\alpha}$  et  $K_{\beta}$ , propres à chaque élément et dont les longueurs d'onde sont de l'ordre de l'Å.

#### III-1) Spectre continu :

Pour une tension d'excitation  $V$  donnée, une anticathode émet un spectre continu qui représente une suite continue de longueur d'onde  $X$  (fig 3). L'explication de la continuité du spectre est la suivante:

le champ électrique créé par les atomes de l'anticathode décélère les  $e^{-}$  y parvenant en grande vitesse.

D'après le principe de la conservation de l'énergie, on peut démontrer que:

$$\lambda = \frac{h C}{e V - Q} \quad (3)$$

$\lambda$  peut donc prendre toutes les valeurs possibles à partir de:

$$\lambda_{\min} = \frac{e V}{h C} \quad \text{correspondant à } Q = 0$$

### III-2) Radiations caractéristiques :

En augmentant d'avantage la tension, on voit se superposer au spectre continu un spectre de raies de longueurs d'onde données  $\lambda_R$  spécifiques à chaque anticathode et apparaissant à des tensions bien définies telles que: (fig 3) 
$$eV_R = \frac{h C}{\lambda_R} \quad (4)$$

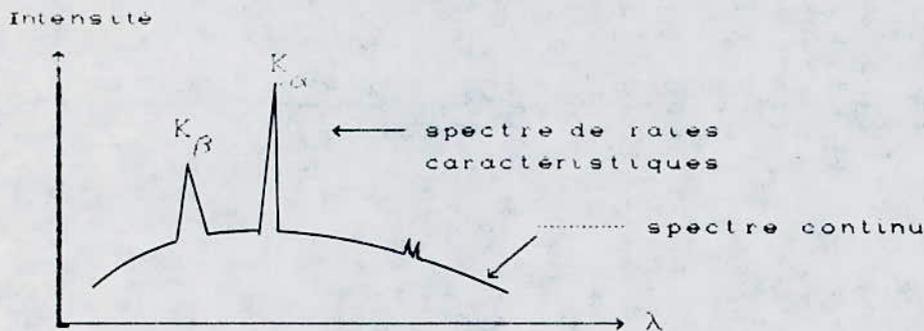


Fig 3 : Spectre de raies caractéristiques superposé au spectre continu

L'explication de l'émission du spectre de raies caractéristiques peut être donnée par la théorie de la mécanique quantique. En effet, les raies émises correspondent à des transitions électroniques dans les couches profondes des atomes. Ceci impose que seules les transitions telles que  $l = \pm 1$  et  $j = 0$  ou  $\pm 1$ , avec  $l$  et  $j$  les nombres quantiques de l'électron considéré, sont possibles.

### IV) ABSORPTION DES RX :

L'absorption des RX est le phénomène de diminution de l'intensité du rayonnement incident dû essentiellement par la perte d'énergie occasionnée par l'ionisation ou l'effet photoélectrique.

Ce phénomène est régi par l'équation de Beer-Lambert:

$$\frac{d I}{I} = - \mu dP \quad (5)$$

où:  $dP$  représente la masse par unité de surface.

$\mu$  coefficient linéaire d'absorption.

L'intégration nous donne:  $I = I_0 \exp(-\mu \rho x)$  (6)

avec  $\rho x = P$

$\rho$  étant la masse volumique et  $x$  l'épaisseur traversée par le rayonnement.

#### IV-1) Variation du coefficient d'absorption :

Des expériences ont permis d'établir une formule empirique donnant la variation de  $\mu$  en fonction de la masse volumique  $\rho$ , du numéro atomique  $Z$  et de la longueur d'onde  $\lambda$ .

$$\mu = \rho \left[ a Z^4 \lambda^3 + b \right] \quad (7)$$

Pour un numéro atomique  $Z$  donné, les variations de  $\mu$  en fonction de  $\lambda$  peuvent être représentées par la fig (4).

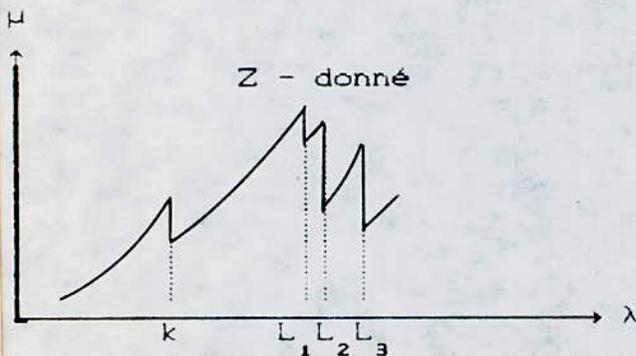


Fig 4 : Variation de  $\mu$  en fonction de  $\lambda$

#### IV-2) Application de l'absorption:

Parmi les applications pratiques du phénomène d'absorption, on peut citer l'obtention d'un rayonnement monochromatique et la

protection contre les RX .

### i) Obtention d'un rayonnement monochromatique :

L'utilisation d'un tel rayonnement est souvent nécessaire dans les expériences de diffraction . Le phénomène d'absorption nous permet d'obtenir un rayonnement monochromatique ; en effet en interposant au rayonnement émis par un matériau donné , qui de prime abord , est polychromatique composé du fond continu et des raies caractéristiques , un écran constitué d'un élément dont la discontinuité d'absorption précède l'une des raies du spectre , celle-ci ne possédant pas l'énergie suffisante pour produire une excitation arrive à passer ; tandis que toutes les autres sont fortement absorbées .

Par conséquent , on obtient à la sortie un rayonnement monochromatique ayant une longueur d'onde constante et un fond continu pratiquement nul comme le montre la fig 5.

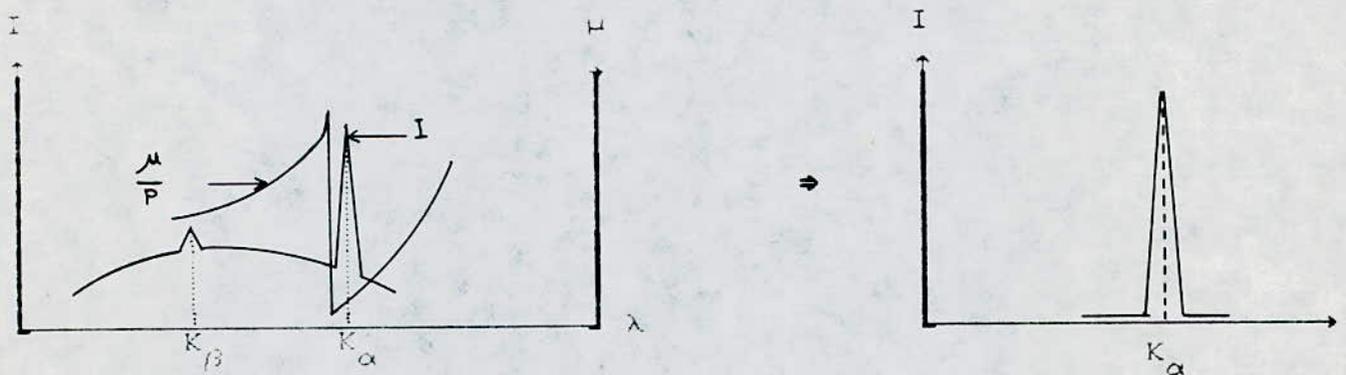


Fig 5 : Obtention d'un rayonnement monochromatique par absorption.

### ii) Protection contre les RX :

L'équation (7) montre que le coefficient d'absorption varie très fortement en fonction du numéro atomique  $Z$  :  $Z = f(Z^4)$  . Les matériaux lourds à  $Z$  très grand , sont donc très absorbants . Ceci

explique l'utilisation du plomb pour la protection dans les installations à RX .

#### V) MONOCHROMATEUR :

Un deuxième cas de figure d'obtention d'un rayonnement monochromatique est celui de l'utilisation d'un monochromateur. Son principe repose sur la vérification de la loi de Bragg:

$$n \lambda = 2 d \sin \theta$$

On expose une lame monocristalline taillée parallèlement à une famille de plans réticulaires (hkl) de pouvoir réflecteur élevé à un rayonnement donné . Si la lame est placée en position de réflexion sélective du n<sup>e</sup> ordre sur (hkl) pour la raie K<sub>α</sub> , telle que l'on ait:

$$\sin \theta_{K\alpha} = \frac{n \lambda_{K\alpha}}{2 d_{hkl}} \quad (8)$$

Seul le rayonnement K<sub>α</sub> sera réfléchi dans la direction 2θ .

## ANNEXE II

### METHODE DES MOINDRES CARRÉS

#### I) INTRODUCTION :

Toutes les méthodes citées pour le calcul précis des paramètres cristallins dépendent en partie de l'extrapolation graphique.

La précision dépend, en fait de la manière dont une droite peut être tracée à partir d'un ensemble de points expérimentaux supposés suivre une loi linéaire, et dont chacun est sujet à des erreurs systématiques.

Cet objectif peut être atteint par l'utilisation de la méthode des moindres carrés.

#### II) THEOREME :

Si un nombre de mesures est effectué et si ces mesures sont sujettes seulement à des erreurs systématiques alors la théorie des moindres carrés dit que la valeur la plus probable des quantités mesurées est celle qui rend la somme des carrés des erreurs minimale.

#### III) DEMONSTRATION :

Supposons que les différents points mesurés ont pour coordonnées  $(x_1, y_1), (x_2, y_2), \dots, (x_n, y_n)$  obéissant à une loi linéaire de la forme:

$$y = a + b x \quad (1)$$

Notre problème est de trouver les valeurs des constantes  $a$  et  $b$ , puisqu'elles définissent parfaitement la droite.

En général, la droite ne passe par aucun des points considérés puisque chacun d'eux est sujet à une erreur systématique. Par conséquent, chaque point est en erreur par une valeur donnée par sa déviation de la droite.

Par exemple, l'équation (1) donne pour  $x = x_1$

$$y = a + b x_1$$

D'où l'erreur :

$$e_1 = (a + b x_1) - y_1$$

De la même manière on peut déterminer les erreurs pour les points  $y_i$ .

L'expression de la somme des carrés des erreurs est donnée par :

$$\sum (e^2) = (a + b x_1 - y_1)^2 + (a + b x_2 - y_2)^2 + \dots \quad (2)$$

La meilleure valeur de "a" est obtenue en différenciant l'expression (2) par rapport à "a" et en l'égalisant à zéro, il vient :

$$\frac{\partial \sum (e^2)}{\partial a} = 2(a + b x_1 - y_1) + 2(a + b x_2 - y_2) + \dots = 0$$

$$\text{d'où : } \sum a + b \sum x - \sum y = 0 \quad (3)$$

La valeur de "b" est obtenue de la même manière :

$$\frac{\partial \sum (e^2)}{\partial b} = 2x_1(a + b x_1 - y_1) + 2x_2(a + b x_2 - y_2) + \dots = 0 \quad (4)$$

Les expressions (3) et (4) nous définissent un système à deux équations en "a" et "b" qu'on peut écrire de la manière suivante :

$$\begin{cases} \sum y = \sum a + b \sum x \\ \sum x y = a \sum x + b \sum x^2 \end{cases} \quad (5)$$

La résolution du système (5), nous donne les valeurs de "a" et "b", coefficients de la meilleure droite représentant les points expérimentaux considérés.

FIGURES	NOMS	PAGES
A - 1	Projection d'un réseau cristallin sur un plan	5
A - 2	Quelques variantes de mailles	5
A - 3	Condition de Bragg	10
A - 4	Principe de la méthode Debye-Scherrer	13
A - 5	Montage du film dans la chambre D.S	14
A - 6	Principe du diffractomètre à poudre	15
A - 7	Abaque de Hull	22
B - 1	Variation de la fonction $\text{Sin}\theta$ en fonction de $\theta$	24
B - 2	Reflexions en retour	26
B - 3	Effet du mauvais centrage de l'échantillon sur la position des raies	28
B - 4	Erreur d'absorption	30
B - 5	Droites d'interpolation $a = f(\text{Cos}^2\theta)$	36

TABLEAU DE FIGURES

## BIBLIOGRAPHIE

- [1] Théorie et technique de la radiocristallographie. A. GUINIER
- [2] Méthodes physiques d'étude des minéraux et des matériaux solides . J. P. EBERHART
- [3] Elements de radiocristallographie . R. OUAHES
- [4] Cours de Monsieur BOUABDELLAH : Metallurgie Structurale .
- [5] X - ray crystallographic . BUERGER
- [6] Metallographie par diffraction des RX , des  $e^-$  , et des neutrons  
Techniques de l'ingénieur M100 PAUL PARNIERE
- [7] Elements of X-ray diffraction . B. D. CULLITY
- [8] Méthode spectrochimique d'analyse et de dosage . MAURICE CHEVRETON
- [9] Méthodes mathématiques pour l'ingénieur  
Analyse Numérique . KURT ARBENZ et ALFRED WOHLHAUSER
- [10] Basica et G W Basic . VANRYB
- [11] Programmer en TURBO BASIC . PATRICE BIHAN
- [12] Méthodes de calcul numérique T2  
"Programmes en Basic et en Pascal" . CLAUDE NOWAKOWSKI



