

## Chapitre II

# La cristallographie moderne des poudres

### II.1- Introduction

La technique des poudres s'est développée progressivement, Pendant plus d'un demi siècle. Elle a été utilisée pour des applications traditionnelles comme l'identification des phases, la mesure des paramètres cristallins ou encore l'analyse d'imperfections structurales à partir du profil des raies de diffraction. C'est vers la fin des années 60, qu'un essor nouveau de la méthode est apparu avec l'introduction par Rietveld en 1967 d'une méthode puissante pour l'affinement des structures cristallines à partir d'un diagramme de poudre [1].

La poudre se définit de façon plus précise en cristallographie comme un solide polycristallin divisé en très petites particules homogènes. Mais il peut aussi bien s'agir d'une pièce de métal, de céramique ou de polymère. La raison en est que les paramètres importants pour définir la notion de poudre pour une expérience de diffraction sont le nombre et la taille des particules individuelles qui constituent le solide [2].

La diffraction sur poudre donne accès à un certain nombre d'informations importantes bien qu'elle ne représente qu'une projection à une dimension  $I = f(2\theta)$  de l'espace réciproque tridimensionnel [3].

### II.2- Origine des diagrammes de diffraction par poudre

#### *II.2.1- Les conditions géométriques de diffraction*

Un solide polycristallin est un agrégat de grains constitués de cristallites généralement assimilés aux domaines de matière qui diffractent les rayons X de manière cohérente. D'un point de vue géométrique [1], la diffraction d'un faisceau incident par un plan réticulaire  $hkl$  ne se produit que si la relation de Bragg est vérifiée :

$$2d_{hkl} \sin\theta_o = n\lambda$$

où  $d_{hkl}$  est la distance entre deux plans réticulaires ( $hkl$ ) adjacents,  $\theta_0$  l'angle d'incidence du faisceau avec le plan ( $hkl$ ),  $\lambda$  la longueur d'onde du rayonnement X et  $n$  l'ordre de la réflexion. A chaque famille de plans ( $hkl$ ) correspond un angle  $\theta_0$ . D'après l'équation précédente, l'intensité diffractée n'est différente de zéro que lorsque la condition de Bragg est vérifiée. Dès lors un diagramme de diffraction devrait être une succession de pics de Dirac localisés aux angles  $\theta_0$ .

### **II.2.2- Les conditions de diffraction**

Les conditions idéales de diffraction par un domaine de cohérence peuvent se résumer dans les points suivants :

- 1- un ordre tridimensionnel parfait existant dans la totalité du volume diffractant;
- 2- des dimensions du cristal infinies par rapport à la distance séparant deux centres diffractants en position adjacentes;
- 3- des conditions expérimentales idéales;
- 4- un faisceau de rayons X strictement monochromatique.

Si ces conditions sont vérifiées l'intensité diffractée est représentée par une distribution de Dirac [4].

En pratique, ces conditions ne sont jamais vérifiées [1]. L'élargissement du profil des raies de diffraction qui en résulte peut avoir pour origine :

- 1- des imperfections structurales au sein du réseau cristallin, par exemple
  - ❖ des fautes d'empilement dans le cas des structures lamellaires, ainsi que des désordres linéaires et planaires;
  - ❖ des déformations de réseau, résultant de la présence de dislocations et de distorsions réticulaires;
- 2- des dimensions de cristallites très faibles, c'est-à-dire inférieures à un millier de longueurs d'onde, soit 1500 Å pour la relation  $K\alpha_1$  du cuivre. L'élargissement des raies de diffraction dû à cet effet de taille est inversement proportionnel à la taille des cristallites (équation de Scherrer);
- 3- des aberrations instrumentales; elles ne sont jamais négligeables et influent sur la position et la forme des raies de diffraction;
- 4- une longueur d'onde non strictement monochromatique. En effet, même lorsqu'un monochromateur est utilisé, celui-ci possède une bande passante  $\Delta\lambda$  qui va contribuer à l'élargissement des raies de diffraction.

### II.2.3- Origine des profils de raies de diffraction

La position d'un pic est déterminée à l'aide de la relation de Bragg. Le profil de raies de diffraction observé,  $h(x)$ , est en fait fonction de deux composantes :  $f(x)$ , représentant les imperfections structurales de l'échantillon et  $g(x)$  due aux aberrations instrumentales et au domaine spectral utilisé [1]. La résultante  $h(x)$  est exprimée par le produit de convolution suivant :

$$h(x) = f(x) * g(x) = \int_{-\infty}^{+\infty} f(y) \cdot g(x - y) dy$$

### II.2.4- Paramètres caractéristiques d'une raie de diffraction

Le profil de raie de diffraction est une courbe qui représente l'intensité diffractée en fonction de l'angle  $2\theta$ . La distribution d'intensité  $I(2\theta)$  se définit à partir des paramètres suivants :

- 1- **l'intensité** : elle est représentée soit par l'intensité maximale  $I_{\max}$  du profil de raie, soit par l'intensité intégrale  $I$ , au dessus du fond continu, définie par la relation :

$$I = \int I(2\theta) d(2\theta)$$

- 2- **la position** : elle est généralement définie par l'angle  $2\theta_0$  où l'intensité est maximale. Puisque le profil de raie correspond à une distribution d'intensité, la position est aussi parfois déterminée par le centre de gravité de la raie  $\langle 2\theta \rangle$
- 3- **la dispersion** : l'élargissement des profils de raie est mesuré à l'aide de plusieurs paramètres :
  - la largeur à mi hauteur notée dans ce mémoire **FWHM** (*Full Width at Half Maximum*), qui est la différence  $\Delta(2\theta) = 2\theta_2 - 2\theta_1$ , où  $2\theta_1$  et  $2\theta_2$  sont les angles pour lesquels l'intensité diffractée vaut la moitié de  $I_{\max}$  ;
  - la largeur intégrale qui est le rapport de l'aire de la raie à l'intensité  $I_{\max}$  :

$$B = I/I_{\max} = \int I(2\theta) d(2\theta) / I_{\max}$$

Elle correspond en fait à largeur d'un rectangle de même hauteur que le profil de la raie de diffraction;

- la variance  $W$  [5-6], qui est la moyenne quadratique de l'écart de la position du profil par rapport au centre de gravité;
- les coefficients  $A_n$  et  $B_n$  d'une série de Fourier représentant le profil de raie de diffraction.

**4- la forme :** cette grandeur est spécifique de la fonction utilisée lors de la modélisation du profil de raie. D'une manière générale le facteur de forme de la distribution d'intensité est défini par  $\varphi = FWHM/\beta$ .

### II.3- Les méthodes de fitting

Le *fitting* est une technique de traitement des diagrammes de poudre permettant d'ajuster des modèles calculés aux données observées. Ces modèles mathématiques sont générés au moyen d'une simulation du profil des raies de diffraction [1]. Deux types de méthodes peuvent être différenciés :

1. L'affinement des composantes de Bragg d'un ensemble de raies de diffraction ou d'un diagramme entier. Cette méthode ne fait pas appel à un modèle structural. Elle est appelée méthode de décomposition.
2. L'affinement des coordonnées atomiques d'une structure cristalline à partir d'un modèle structural initial. Cette procédure est appelée méthode de Rietveld [7-8]. Dans cette approche l'hypothèse d'un modèle structural de départ est nécessaire.

#### II.3.1- Les critères de convergence

Le degré de convergence d'un affinement numérique entre le profil des raies des intensités observées et celui des intensités calculées est quantifié à l'aide de différents facteurs d'accord  $R$  (Reliability) qui sont classés en deux catégories [1] :

1. Les facteurs d'accord de profil

$$R_p = \frac{\sum_N |y_{i\text{ obs}} - y_{i\text{ cal}}|}{\sum_N y_{i\text{ obs}}}$$

$$R_{wp} = \left( \frac{\sum_N \omega_i [y_{i\text{ obs}} - y_{i\text{ cal}}]^2}{\sum_N \omega_i [y_{i\text{ obs}}]^2} \right)^{1/2}$$

$$GoF = \left( \frac{\sum_N \omega_i [y_{i\text{ obs}} - y_{i\text{ cal}}]^2}{N - P + C} \right)^{1/2}$$

## 2. les facteurs du modèle structural

$$R_B = \frac{\sum_N |I_{obs} - I_{cal}|}{\sum_N I_{obs}}$$

$$R_F = \frac{\sum_N |I_{obs}^{1/2} - I_{cal}^{1/2}|}{\sum_N I_{obs}^{1/2}}$$

où  $y_{i\text{ obs}}$  et  $y_{i\text{ cal}}$  sont les intensités observées et calculées au point  $2\theta_i$ ,  $N$  : le nombre de points de la partie du diagramme affinée,  $P$  : le nombre de paramètre ajustés et  $C$  : le nombre de contraintes appliquées. Le facteur pondéré  $R_{wp}$  et le facteur  $GoF$  (*Goodness of Fit*) sont ceux qui reflètent le mieux l'avancement de l'affinement car leur numérateur contient le résidu  $x^2$  qui est minimisé. La valeur théorique minimale de  $R_{wp}$  est donnée par le facteur attendu en l'absence d'erreurs systématique  $R_{exp} = (R_{wp} / GoF)$ .

### II.3.2- Modélisation d'une raie de diffraction

En vue d'extraire les paramètres de raie nécessaire a analyse de structure ou de microstructure a partir d'un diagramme de la diffraction RX par les poudres on se sert usuellement de courbe théorique pour représenter les profils de raie [9].

Les fonctions de Gauss (ou Gaussienne) et de Cauchy Lorentz (ou Lorentzienne) ont été initialement utilisées pour décrire analytiquement un tel profil de raie de diffraction. Ces fonctions étant rigides, autres fonctions plus adaptées et plus souples sont aujourd'hui utilisées. Ce sont des combinaisons des deux formes limites Gaussienne et Lorentzienne). Les fonctions les plus utilisées, notées  $G(x)$ , sont répertoriées dans le Tableau.1.

**Tableau.1 :** Expression analytique des fonctions  $G(x)$  modélisant les raies de diffraction  $x$ : distance à la position du maximum d'intensité :  $2\theta-2\theta_0$ ;  $G(0)$  : intensité maximale après soustraction du fond continu (facteur de normalisation).

Fonction	Symbole	Expression analytique	Paramètres ajustables
Gauss	$G$	$G(0)\exp(-Jx^2/\beta_G^2)$	$2\theta_0, \beta_G$
Cauchy-Lorentz	$L$	$G(0)\frac{1}{1+\left[Jx/\beta_L\right]^2}$	$2\theta_0, \beta_L$
PersonVII	PVII	$G(0)\frac{1}{\left[1+\left(\frac{2^{1/m}-1}{\omega^2}\right)x^2\right]^m}$	$2\theta_0, 2\omega, m$
Voigt	V	$G(0) [L*G] = G(0) \int L(y)G(x-y)dy$	$2\theta_0, \beta_G, \beta_L$
Pseudo-Voigt	P-V	$G(0)[\eta L + (1-\eta)G]$	$2\theta_0, \beta_G, \beta_L, \eta$

La fonction de Pearson VII introduite par Hall et al [10]. Est une fonction flexible dérivée d'une Lorentzienne. La fonction de Voigt proposée par Langford [11] est une convolution de deux distribution limites : une Lorentzienne de largeur intégrale  $\beta_L$  et une Gaussienne de largeur intégrale  $\beta_G$ . La fonction de Pseudo-Voigt a été introduite par wertheim et al [12]. Elle ne correspond plus à une convolution mais à une sommation des composantes Lorentzienne et Gaussienne, avec un facteur de mélange  $\eta$ . Ce paramètre de forme est compris entre les valeurs limites 0 et 1, qui correspondent respectivement à des fonctions purement Gaussienne et purement Lorentzienne.

### II.3.3- Modélisation d'un diagramme de diffraction

L'intensité calculée à un angle  $2\theta_i$  du diagramme, tenant compte des contributions de chaque réflexion intervenant en ce point s'exprime comme suit :

$$y(2\theta_i) = b(2\theta_i) + \sum h_k(2\theta_i)$$

où  $b(2\theta_i)$  représente la contribution du fond continu et  $h_k(2\theta_i)$  l'intensité de la  $k^{\text{ième}}$  réflexion individuelle de Bragg à l'angle. Chaque composante élémentaire peut s'exprimer par le produit de l'intensité intégrée  $I_k = [\int h(x) dx]$  et de l'une des fonctions normalisées  $G(x)$  décrites dans le paragraphe précédent. Elle s'exprime de la manière suivante :

$$h_k(2\theta_i) = I_k G(2\theta_i, 2\theta_k)$$

La quantité qui est minimisée au cours de l'ajustement des paramètres de la fonction analytique au profil observé est le résidu  $x^2$ , obéissant à la loi de variation des moindres carrés :

$$x^2 = \sum \omega_i [y(2\theta_i)_{\text{obs}} - y(2\theta_i)_{\text{cal}}]^2$$

où  $y(2\theta_i)_{\text{obs}}$  et  $y(2\theta_i)_{\text{cal}}$  sont respectivement l'intensité observée et calculée à l'angle  $2\theta_i$  et  $\omega_i$  est le facteur de pondération attribué à la  $i^{\text{ième}}$  mesure d'intensité [13].

## II.4- Méthode de Rietveld

### II.4.1- Principe de la méthode de Rietveld

Cette méthode a été proposée par Rietveld [7-8], elle est conçue pour l'affinement de structures à partir d'un modèle (les positions atomiques) totalement ou partiellement connu. Elle est considérée comme la procédure la plus efficace dans l'analyse des diagrammes de diffraction des rayons X ou des neutrons par les poudres.

Cette méthode repose sur la comparaison entre les intensités et le profil du diffractogramme observé et ceux d'un diffractogramme calculé sur la base d'une hypothèse

structurale. En chaque point du diagramme, l'intensité observée est considérée comme la somme des intensités de toutes les individuelles. Cela est particulièrement utile lorsque plusieurs réflexions se superposent. L'intensité de la  $k^{\text{ième}}$  réflexion de Bragg est donnée par l'expression :

$$I_k = SM_k L_k |F_k|^2$$

où  $S$  est le facteur d'échelle,  $M_k$  la multiplicité de la réflexion,  $L_k$  le facteur de Lorentz-polarisation et  $F_k$  le facteur de structurale de formule :

$$F_k = \sum_j N_j f_{0j} \exp[2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)] \exp\left[-B_j \sin^2 \theta / \lambda^2\right]$$

où  $x_j, y_j, z_j$  sont les coordonnées atomique de l'atome  $j$  dans la maille,  $B_j$  le facteur de déplacement atomique,  $f_{0j}$  le facteur de diffusion atomique et  $N_j$  le taux d'occupation de cet atome. Afin de corriger les effets d'orientation préférentielle, le facteur  $P_k$  est introduit. La relation déterminant l'intensité calculée en  $2\theta_i$  peut alors s'écrire :

$$y(2\theta_i)_{\text{cal}} = b(2\theta_i) + \sum I_k P_k G(2\theta_i - 2\theta_k)$$

Au cours de l'affinement structural par la méthode de Rietveld, plusieurs paramètres, classés en deux catégories, sont autorisés à varier simultanément :

- ❖ Les paramètres structuraux, qui regroupent les coordonnées atomiques  $x_j, y_j$  et  $z_j$  des atomes  $j$  contenus dans la maille, les facteurs de déplacement atomique global ( $Q$ ), isotrope ( $B_j$ ) ou anisotrope ( $b_{ij}$ ), le taux d'occupation  $N_j$  et le facteur d'échelle  $S$ ,
- ❖ Les paramètres 'non structuraux' ou de profil, qui comportent le 'zéro' du diagramme, les paramètres de la maille, la largeur à mi-hauteur ( $FWHM$ ), le facteur de forme caractéristique de la fonction utilisée, l'asymétrie et les coefficients  $q_n$  du polynôme décrivant le fond continu défini par l'expression suivante :

$$b(2\theta_i) = \sum_{n=0}^5 q_n (2\theta_i)^n$$



La relation déterminant la dépendance angulaire de la largeur à mi-hauteur est généralement donnée par la relation de Caglioti et al. [14]:

$$(FWHM)^2 = U \tan^2 \theta + V \tan \theta + W$$

Il y a donc lieu d'affiner également les paramètres  $U$ ,  $V$  et  $W$ .

## II.5- Résolution structurale *ab initio* à partir des données de diffraction par la poudre

L'évolution des techniques d'acquisition et l'apparition de nouvelles sources synchrotron rendent possible les déterminations structurales *ab initio*, à partir de données obtenues sur poudre [15]. Les applications modernes de la diffraction par les poudres intéressant les caractéristiques de haute résolution instrumentale, la précision de l'indexation d'un diagramme de poudre, la résolution structurale par les méthodes classiques et l'affinement d'une structure, l'interprétation microstructurale de la forme des raies, ne peuvent se réaliser qu'au moyen d'un traitement numérique de l'informatique sur ordinateur [16].

### II.5.1- Préparation de l'échantillon

La préparation de l'échantillon semble être un des paramètres essentiels à l'obtention de résultats reproductibles et de bonne qualité, car les quatre informations principales obtenues à partir des données de diffraction sont influencées par l'échantillon [15].

1. La position des raies
2. L'intensité des raies
3. La forme des raies
4. Le fond continu

Bien qu'il n'existe pas de protocole expérimental miracle pour obtenir des résultats reproductibles et de bonne qualité, voici globalement quelques précautions à prendre :

Il faut si possible avoir un produit monophasé (évite la superposition des raies de diffraction avec les raies des phases parasites), en qualité suffisante (porte échantillon profond pour négliger l'absorption en géométrie Bragg-Brentano) et des cristallites de taille homogène et faible (utilisation d'un tamis de microns). La surface de l'échantillon doit être la plus plane

(géométrie Bragg-Brentano) possible tout en évitant les orientations préférentielles (utilisation d'un porte échantillon à remplissage latéral) si non il est possible de corriger dans le traitement informatique des données le phénomène d'orientation préférentielle (implique la connaissance de la direction d'orientation préférentielle) [15].

### ***II.5.2- Enregistrement des données de diffraction***

Un diagramme de poudre fournit un nombre de données de diffraction, ce qui impose qu'il soit nécessaire de minimiser l'incertitude sur les intensités mesurées. Pour cela. Une haute résolution instrumentale et l'utilisation d'une radiation X strictement monochromatique sont recommandées. L'enregistrement des données s'effectue sur un domaine angulaire préalablement défini avec un pas de  $0.02^\circ$  ( $2\theta$ ) et un temps de comptage par pas choisi de façon à obtenir la meilleure statistique. A la fin de l'acquisition des données, la stabilité du produit et du faisceau incident de rayons X est vérifiée par nouvel enregistrement des premières réflexions du diagramme [17].

### ***II.5.3- Consultation de la base de données***

La consultation de la base de données, comme par exemple PDF commercialisée par ICDD [18] peut mettre en évidence un composé isostructural dont la structure pour l'affinement servira de modèle pour l'affinement.

### ***II.5.4- Indexation d'un diagramme de diffraction par poudre***

L'objectif de l'indexation d'un diagramme de poudre est la détermination de la symétrie, des dimensions de la maille unitaire et des indices de Miller  $hkl$  de chaque réflexion. D'un point de vue chimique, l'indexation du diagramme d'une phase permet de démontrer que celle-ci est pure. L'indexation est une étape déterminante de la résolution structurale *ab initio*. Contrairement aux données du monocristal, où les intensités de diffraction sont repérées dans l'espace réciproque tridimensionnel, un diagramme de poudre est la projection des vecteurs du réseau réciproque sur une direction radiale.

L'indexation ne peut donc être réalisée qu'à partir des modules des vecteurs  $\mathbf{d}^*_{hkl}$ . Le principe de l'indexation repose sur la résolution de la forme quadratique générale  $Q_{hkl}$  suivante,

exprimée en fonction des paramètres de maille dans le réseau réciproque et des indices de Miller :

$$Q_{hkl} = d^{*2} = h^2 a^{*2} + k^2 b^{*2} + l^2 c^{*2} + 2klb^*c^* + 2lhc^*a^* + 2hka^*b^*$$

#### II.5.4.1- Les méthodes de l'indexation

Les méthodes modernes de l'indexation ont été décrit par D.Louër [19]. Il existe actuellement trois grandes procédures d'indexation :

1. **La méthode de Runge-Ito-de Wolf** [20-21], fondée sur l'existence de relations particulières dans l'espace réciproque. Le premier programme (ITO15 est la version récente) utilisant ces principes a été écrit par Visser [22]. Il est particulièrement performant pour les composés de basse symétrie.
2. **La méthode de Werner** [23] fondée sur la permutation des indices de Miller des premières raies du diagramme. Il s'agit d'une méthode semi exhaustive d'essais erreurs, pour laquelle il existe plusieurs programmes comme TREO90 [24].
3. **La méthode dichotomique** fondée sur la variation des paramètres de la maille sur des domaines finit, suivie d'une réduction progressive de ces intervalles par dichotomies successives. Cette méthode exhaustive a été développée par Louër [25]. Le programme DICVOL91 écrit par Boultif et Louër [26] en est la version la plus récente.

L'étude de la totalité du programme de poudre à l'aide du programme NBS\*AID83 [27] permet ensuite d'affiner les paramètres de maille trouvés par l'indexation des vingt premières raies. Après transformation éventuelle de la maille élémentaire en maille conventionnelle, les groupes d'espace possibles sont déduits à partir des extinctions systématiques. La consultation des bases de données NIST-CDF (ICDD) [18] permet ensuite de détecter l'existence éventuelle d'un composé isostructural qui servirait alors de modèle de départ pour l'affinement par la méthode de Rietveld.

### ***II.5.5- Extraction des composantes de Bragg***

L'extraction des composantes de Bragg est réalisée par la méthode de Le Bail [28]. Celle-ci génère une liste exhaustive des modules des facteurs de structure observés  $|F_{\text{obs}}|$ . Cette opération s'effectue avec l'option 'pattern matching' du programme FULLPROF [29], lequel est introduit dans le logiciel WinPLOTR [30]. Le programme EXTRA [31] inclut en plus des critères de largeur et de proximité de raies de diffraction lors de la procédure d'extraction [32], ce qui permet de quantifier approximativement le nombre de réflexions statistiquement indépendantes.

### ***II.5.6- Détermination d'un modèle structural***

Le modèle structural est déterminé sur la base des techniques traditionnelles de résolution structurale utilisée avec des données du monocristal. Les méthodes directes et la fonction de Patterson permettent de trouver, au moins, les atomes lourds. Le modèle structural est ensuite complété par des synthèses de Fourier différence et des cycles d'affinement. Les logiciels utilisés dans le présent travail ont donc été des programmes destinés à la résolution structurale à partir des données de monocristaux, SHELXS-97 et SHELX-97 [33], mais également les programmes adaptés aux poudres, SIRPOW.92 [34] et sa version récente EXPO [35].

### ***II.5.7- Affinement par la méthode de Rietveld***

Cette étape consiste, après avoir choisi la fonction analytique  $G(x)$  la plus appropriée, à affiner successivement les paramètres de profil et les paramètres structuraux. Toutes les variables sont ensuite libérées afin d'obtenir le meilleur ajustement entre les données expérimentales et le modèle calculé. L'affinement par la méthode de Rietveld est réalisé, dans ce travail, à l'aide du programme FULLPROF. Enfin, les représentations graphiques ont été effectuées à l'aide des logiciels DIAMOND (Crystal Impact) et Powder Cell [36].

**BIBLIOGRAPHIE**

- [1] C. Boudaren, Thèse de doctorat d'état, Université de Constantine (2002)
- [2] N. Benchiheb, Thèse de Magister, Université de Constantine (2001)
- [3] Ch. Muller, Thèse, Université J. Fourier-Grenoble 1 (1996)
- [4] Klug, H.P. & Alexander, L.E., Ed John Wiley & sons, New York (1974)
- [5] M. Tournarie, C. R. Acad. Sci. Paris, 242 (1965) 2161
- [6] A. J. C. Wilson, «X-ray Optics», London : Methuen & Co LTD. (1962)
- [7] H.M. Rietveld, Acta Cryst., 6 (1967) 266
- [8] H.M. Rietveld, J. Appl. Cryst., 2 (1969) 65
- [9] S. Bouali, Thèse de Magister, Université de Biskra (2004)
- [10] M.M. Hall, V. G.Veeraghavan, H. Rudin et P.G.Winghell, J. Appl. Cryst, 10 (1977) 66
- [11] J. I. Langford, J.Al. Cryst, 11 (1978) 10
- [12] G. K. Wertheim, M.A.Butler, K. M.W et D.N.E.Buchanan, Rev.sci.instr., 45 (1974) 1369
- [13] F. Lehraki, Thèse de Magister, Université de Biskra (2004)
- [14] G. Caglioti, A. Paoletti et F. P. Ricci, Nucl. Instr. Meth., 35 (1958) 223
- [15] F.Grasset, Thèse de doctorat, Université Bordeaux I, (1998)
- [16] Ch. Trifa, Thèse de Magister, Université de Constantine (2005)
- [17] A. Bouhali, Thèse de Magister, Université de Constantine (2005)
- [18] International Centre for Diffraction Data (ICDD), Powder Diffr. File (1993) Newtown Square, P.A. (USA)
- [19] D. Louer, (Accuracy in powder diffraction) Ed. E. Prince J. K. Stalick, Nist Special Pub. 846 (1992) 92
- [20] C. Runge, Phys. Z., 18 (1917) 509
- [21] T. Ito, Nature, 164 (1949) 755
- [22] J. W. Visser, J. Appl. Cryst., 2 (1969) 89
- [23] P.E.Werner, Zeits. Krist., 120 (1964) 375
- [24] P.E.Werner, L.Erikson et M. Westdahl, J. Appl. Cryst., 18 (1985) 367
- [25] D. Louer, M. Louer, J. Appl. Cryst., 5 (1972) 271
- [26] A. Boultif et D. Louer, J. Appl. Cryst., 24 (1991) 987
- [27] A. D. Mighell, C. R. Hubbard et J. K. Stalick (1981). NBS\*AIDS80 : A Fortran Program
- [28] A. Le Bail, H. Duroy et J.F. Fourquet, Mat. Res. Bull., 23 (1988) 447  
for Crystallographic Data Evaluation. Nat. Bur. Stand. (U.S.) Tech. Note. 1141.

- (NBS\*AIDS83 est une version améliorée de NBS\*AIDS80)
- [29] J. Rodriguez-Carvajal, Collected Abstracts of Powder Diffr. Meeting, (1990) Toulouse (France), p.127
- [30] J. Rodriguez-Carvajal, et T. Roisnel, Commission on Powder Diffra., Inter. Union of Crystallo., Newsletter 20 (1998) 35
- [31] A. Altomare, M. C. Burla, Cascarano G., Giacovazzo C., A. Guagliardi, A. G. G. Moliterni et G. Polidori, J. Appl. Cryst., 28 (1995) 842
- [32] A. Altomare, M. C. Burla, M. Camali, G. Cascarano, A. Guagliardi, A. G. G. Moliterni, G. Polidori et Spagna, J. Appl. Cryst., 32 (1999) 115
- [33] G. M. Sheldrick, (1997). SHELXS-97. Program for the Solution of Crystal Structures. SHELX-97. Program for the Refinement of Crystal Structures. Université Göttingen, Allemagne
- [34] A. Altomare, G. Cascarano, C. Giacovazzo, A. Guagliardi, M. C. Burla, G. Polidori et M. Camali, J. Appl. Cryst., 27 (1994) 435
- [35] A. Altomare, M. C. Burla, M. Camali, G. L. Carrozzini, C. Giacovazzo, A. Guagliardi, A. G. G. Moliterni, G. Polidori et R. Rizzi, J. Appl. Cryst., 32 (1999) 339
- [36] W. Kraus et J. Nolze, Powder. Diffrac. 13 (1998) 256