



*République Algérienne Démocratique et Populaire*  
*Ministère de l'Enseignement Supérieur*  
*Et de la Recherche Scientifique*

Université A.MIRA de Béjaïa

Faculté des Sciences Exactes

Département de physique

---

*Mémoire de Master*

*présenté par*

**MAHROUCHE fayssal**

*En vue de l'obtention du diplôme de master en physique*

*Spécialité : Physique des Matériaux et Nano – Composites*

Intitulé

---

**Simulation des diagrammes de diffraction par  
la méthode combinée : application aux  
biominéralisation de  $CaCO_3$**

---

Soutenu le 19/06/2013 à 09h00 devant le jury composé de :

Mr : A. CHELOUCHE	Président	Maitre de conférence	UAMB
Mr : S. OUHENIA	Rapporteur	Maitre de conférence	UAMB
Mr : A. H. SOUCI	Examineur	Maitre de conférence	UAMB



**2012 – 2013**

---

# Remerciements

*La partie expérimentale de ce mémoire a été réalisée au laboratoire physique atomique de département physique à l'Université A. Mira de Bejaia, Algérie.*

*Je remercie en premier lieu Allah, le tout puissant et le tout miséricordieux de m'avoir donné la volonté et la force de mener à terme ce modeste travail qui représente le fruit de plusieurs années d'études. Ce mémoire n'aurait jamais vu le jour sans la précieuse collaboration d'un grand nombre de personnes que je tiens à remercier :*

*Je tiens à exprimer mon remerciement et ma sincère reconnaissance à mon promoteur : M<sup>r</sup> OUHENIA Salim pour m'avoir proposé ce sujet, pour m'avoir accueilli au scène de son laboratoire, pour sa disponibilité, ses précieux conseils et sa gentillesse.*

*Je tiens à remercier tous les membres de ma famille qui m'ont soutenu tout au long de mon cursus, comme je tiens aussi à exprimer ma sincère gratitude à tous mes amis qui m'ont encouragé et qui m'ont aidé à réaliser ce travail, surtout ceux de la résidence universitaire Iheddaden.*

*J'adresse aussi mes sincères remerciements à M<sup>r</sup> LOUZAZNA pour son aide remarquable et ses précieux conseils.*

*Je remercie également tous les enseignants qui ont contribué à ma formation.*

*Mes remerciements s'adressent également à M<sup>rs</sup> CHELOUCHE .A et SOUICI .A.H et qui ont accepté d'être membres de jury.*

---

---

# DEDICACE

*Ce projet achevé avec l'aide de Dieu le tout puissant,*

*Je le dédie à toutes les personnes que j'aime.*

*A Mes très chers parents qui m'ont soutenu depuis toujours. C'est grâce à eux que je suis aujourd'hui au stade final de ma formation.*

*Mes frères (Mourad, Sedik) et mes adorables sœurs.*

*À tous mes amis :Hamza,Sofiane,Rafik,Aissam,Amara ,Habib,Y.BENZEMOURI,  
W.AGGOUNE ,F.ZABAR,...*

---

---

# sommaire

<b>Introduction générale</b>	<b>7</b>
<b>1 Généralités</b>	<b>10</b>
1.1 Biominéralisation . . . . .	10
1.2 Carbonate de calcium . . . . .	12
1.2.1 Structure de la calcite . . . . .	13
1.2.2 Structure de l'aragonite . . . . .	14
1.2.3 Structure de la Vaterite . . . . .	16
1.2.4 Carbonate de calcium amorphe ( <i>CCA</i> ) . . . . .	17
1.3 Généralités sur la cristallisation . . . . .	19
1.3.1 La saturation . . . . .	19
1.3.2 La sursaturation . . . . .	19
1.4 Étapes de la cristallisation . . . . .	19
1.4.1 La nucléation . . . . .	19
1.4.2 Croissance . . . . .	22
1.5 La cristallisation et la croissance dans les organismes vivants . . . . .	22
<b>introduction</b>	<b>24</b>
<b>2 Techniques de Caractérisation</b>	<b>25</b>
2.1 Microscopie électronique à balayage . . . . .	25
2.1.1 Les électrons secondaires . . . . .	25
2.1.2 Les électrons rétrodiffusés . . . . .	26
2.1.3 Les Rayons X (ou photons X) . . . . .	26
2.1.4 Diffraction des rayons X sur les substrats . . . . .	27
2.2 Principe général de la diffraction des rayons X par les poudres . . . . .	28
2.3 L'origine des profils de raies de diffraction . . . . .	29
2.3.1 Origine de $g(x)$ . . . . .	30
2.3.2 Origine de $f(x)$ . . . . .	30
2.4 La méthode de Rietveld . . . . .	32
2.5 Programmes de méthode de Rietveld . . . . .	34
2.6 Modulation des paramètres . . . . .	35
2.6.1 Modélisation de la forme de raies . . . . .	35
2.6.2 Modélisation du fond continu . . . . .	36
2.6.3 Le facteur de structure . . . . .	36
2.6.4 L'orientation préférentielle . . . . .	37
2.6.5 Correction du déplacement systématique des pics . . . . .	38

---

---

2.6.6	Facteur de Lorentz Polarisation . . . . .	40
2.6.7	Modélisation de la microstructure . . . . .	40
2.7	Les facteurs d'accords utilisés dans les méthodes d'affinement . . . . .	41
2.8	Analyses quantitatives de phase par la méthode de Rietveld . . . . .	43
2.9	Conclusion . . . . .	44
<b>3</b>	<b>Résultats et discussion</b>	<b>45</b>
3.1	Introduction . . . . .	45
3.2	Méthode de synthèse . . . . .	47
3.2.1	Préparation du chitosan (matrice organique) . . . . .	47
3.3	Préparation des solutions de chlorure de calcium . . . . .	47
3.4	Caractérisation . . . . .	49
3.5	Effet de PAA sur les polymorphes de $CaCO_3$ à $25^\circ C$ . . . . .	50
3.5.1	Sans PAA . . . . .	50
3.5.2	Avec PAA . . . . .	51
3.6	Effet de PAA sur les polymorphes de $CaCO_3$ à $50^\circ C$ . . . . .	52
3.6.1	Sans PAA . . . . .	52
3.6.2	avec PAA . . . . .	55
3.7	Effet de PAA sur les polymorphes de $CaCO_3$ à $80^\circ C$ . . . . .	56
3.8	Effet de PAA sur les polymorphes de $CaCO_3$ à $100^\circ C$ . . . . .	59
3.9	Effet du PAA et le chitosane sur le polymorphisme et la morphologie de $CaCO_3$ . . . . .	62
	<b>Conclusion générale</b>	<b>63</b>
	<b>Bibliographie</b>	<b>65</b>

---

---

# Table des figures

1.1	La structure de la calcite dessinée avec le logiciel VESTA. . . . .	14
1.2	Vue de la direction [100] d'un ensemble des mailles de la calcite. . . . .	14
1.3	Structure de l'aragonite dessinée avec le logiciel VESTA. . . . .	15
1.4	Vue de la direction [100] d'un ensemble des mailles de l'aragonite. . . . .	16
1.5	La structure de la vaterite dessinée avec le logiciel VESTA. . . . .	17
1.6	Vue de la direction [100]* d'un ensemble des mailles de la vaterite. . . . .	17
1.7	Énergie libre de nucléation homogène en fonction du rayon du nucléon . . . . .	21
2.1	Microscope électronique à balayage <i>MEB</i> de la marque <i>JSM</i> – 6360. . . . .	27
2.2	Diffractomètre de géométrie Bragg-Brentano de marque X Pert Pro Panalytical. . .	28
2.3	Le lieu diffraction des rayons x [27] . . . . .	29
2.4	diagramme diffraction des rayons x . . . . .	30
2.5	Les différents aberrations instrumentales géométrie de Bragg-Brentano et de l'échantillon . . . . .	32
2.6	Caractéristique d'un pic de diffraction de poudre : position, largeur et intensité . .	32
2.7	Aberration de position des pics due au décentrement de l'échantillon en géométrie Bragg-Brentano . . . . .	39
3.1	Schéma d'approche de biominéralisation pour former de $CaCO_3$ par la méthode de cristallisation par diffusion de vapeur. . . . .	49
3.2	Images <i>MEB</i> de la surface d'un dépôt des particules de $CaCO_3$ obtenues à 25°C sans <i>PAA</i> (a) vue générale (b) boule de vaterite (c) Calcite sous deux formes différentes rhomboédriques ou cubiques . . . . .	50
3.3	Spectres observé, calculé et courbe différence au dernier cycle de l'analyse quantitative d'un échantillon obtenu à 25°C sans ajout de <i>PAA</i> . . . . .	51
3.4	Images <i>MEB</i> de la surface d'un dépôt des particules de $CaCO_3$ obtenues 25°C avec <i>PAA</i> (a) vue générale (b) Calcite sous forme rhombique (c) boule de vaterite. . . .	52
3.5	Spectres observé, calculé et courbe différence au dernier cycle de l'analyse quantitative d'un échantillon obtenu à 25°C avec ajout de <i>PAA</i> . . . . .	52
3.6	Images <i>MEB</i> de la surface d'un dépôt des particules de $CaCO_3$ obtenues à 50°C et sans <i>PAA</i> (a) vue générale des particules de calcite et vaterite et aragonite (b) sous-structure d'aragonite sous forme des tiges sur des agglomérats de vaterite. . . .	54
3.7	Spectres observé, calculé et courbe différence au dernier cycle de l'analyse quantitative d'un échantillon obtenu à 50°C sans ajout de <i>PAA</i> . . . . .	54
3.8	Images <i>MEB</i> de la surface d'un dépôt des particules de $CaCO_3$ obtenues à 50°C avec <i>PAA</i> (a) vue générale des particules de calcite, vaterite et aragonite (b) fleurs de vaterite (c) dendrites d'aragonite. . . . .	55

---

---

3.9	Spectres observé, calculé et courbe différence au dernier cycle de l'analyse quantitative d'un échantillon obtenu à $50^{\circ}C$ avec ajout de PAA. . . . .	56
3.10	Image MEB de la surface d'un dépôt des particules de $CaCO_3$ obtenues à $80^{\circ}C$ sans PAA vue générale des particules de calcite cubique et vaterite sphérique. . . . .	57
3.11	Images M E B de la surface d'un dépôt des particules de $CaCO_3$ obtenues à $80^{\circ}C$ avec PAA (a) vue générale (b) Calcite sous forme rhombique (c) boule de vaterite. . . . .	57
3.12	Spectres observé, calculé et courbe différence au dernier cycle de l'analyse quantitative d'un échantillon obtenu à $80^{\circ}C$ sans ajout de PAA. . . . .	58
3.13	Spectres observé, calculé et courbe différence au dernier cycle de l'analyse quantitative d'un échantillon obtenu à $80^{\circ}C$ avec ajout de PAA. . . . .	58
3.14	Images M E B de la surface d'un dépôt des particules de $CaCO_3$ obtenues à $100^{\circ}C$ sans PAA (a) vue générale des particules de calcite et vaterite et quelques cristallites d'aragonite sous forme des tiges (b) Calcite sous forme cubique (c) vue d'une section diamétrale de la boule de vaterite. . . . .	59
3.15	Images M E B de la surface d'un dépôt des particules de $CaCO_3$ obtenues à $100^{\circ}C$ avec PAA (a) vue générale des particules de calcite et vaterite et aragonite (b) fleurs de vaterite (c) Agglomérat des tiges hexagonales de l'aragonite . . . . .	60
3.16	Spectres observé, calculé et courbe différence au dernier cycle de l'analyse quantitative d'un échantillon obtenu à $100^{\circ}C$ sans ajout de PAA. . . . .	61
3.17	Spectres observé, calculé et courbe différence au dernier cycle de l'analyse quantitative d'un échantillon obtenu à $100^{\circ}C$ avec ajout de PAA. . . . .	61

---

---

# Liste des tableaux

1.1	Les polymorphes du carbonate de calcium au sein des eucaryotes, leurs localisations et leurs fonctions biologiques [6] . . . . .	12
1.2	Les positions atomiques de la calcite . . . . .	13
1.3	Les positions atomiques d' aragonite . . . . .	15
1.4	Les positions atomiques de vatérite . . . . .	16
1.5	Les données cristallographiques et physiques des différentes phases de carbonate de calcium [14]. . . . .	18
2.1	Fonctions de profils communément utilisées pour l'analyse Rietveld . . . . .	35
3.1	Paramètres affinés obtenus par affinement de Rietveld en utilisant le programme MAUD. . . . .	53

---

# Introduction générale

Aujourd'hui, de nombreux scientifiques étudient la structure des matériaux naturels et les utilisent en tant que modèles pour leurs propres recherches, car ces structures possèdent des propriétés remarquables telles que la force, la luminosité et l'élasticité.

Une autre révolution est en route, celle de l'exploration de l'infiniment petit. On cherche alors à comprendre la Nature à travers ses modes de fonctionnement et de construction. Les nanotechnologies laissent alors apercevoir un champ d'applications complètement nouveau pour les chercheurs. Cette pratique initiée dans ces dernières années porte le nom de biomimétisme[1]. Cette dernière est la science dont l'objectif est de comprendre les mécanismes de fonctionnement des organismes vivants et évolutifs afin de pouvoir les appliquer aux créations humaines. L'utilisation correcte de cette ressource mènera certainement à un développement rapide des procédés technologiques. Énormément de produits industriels et de produits dérivés, fabriqués à haute pression et à température élevée, contiennent des produits chimiques dangereux. Contrairement à cela, la nature produit des substances similaires sans utiliser de produits toxiques dans des solutions aqueuses, par exemple, et à température ambiante, ce qui représente un avantage considérable pour les consommateurs et scientifiques[2]. Tout ce développement et ce progrès des procédés technologiques est dû dans une grande partie aux techniques de caractérisation (DRX et MEB) qui permettent aux chercheurs scientifiques de synthétiser des matériaux identiques à propriétés avec celles produites naturellement et d'étudier les propriétés physico-chimiques de ces matériaux à l'échelle de laboratoire et d'extraire les informations.

Le carbonate de calcium de par son abondance mais surtout pour ces différentes formes cristallographiques ( calcite, vaterite et aragonite ), a suscité beaucoup d'intérêt tant sur le plan pratique que théorique[3]. L'inclusion des molécules organiques dans ce dernier est à la base de la biomi-

---

néralisation. La présence de molécules organique (soluble ou insoluble), est influencée en terme d'organisation cristalline et de microstructure.

Notre travail est basée sur la cristallisation d'une couche mince de  $CaCO_3$  de solution sursaturée (préparée par la réaction de carbonate d'ammonium avec du chlorure de calcium) sur un film de chitosan qui est déposé sur des substrats de verre en présence ou en absence d'un acide polyacrylique (PAA) à différentes température :  $25^\circ C$ ,  $50^\circ C$ ,  $80^\circ C$  et  $100^\circ C$  en utilisant la méthode de cristallisation par diffusion de vapeur.

Le but de ce travail est de comprendre le rôle des macromolécules organiques (chitosan et PAA et ce dernier en deux états que ce soit en absence ou en présence) sur la croissance des différentes formes allotropiques de  $CaCO_3$ , aragonite, calcite et vaterite, ces macromolécules organiques ont une influence sur l'organisation cristalline et la microstructure.

Ce mémoire est subdivisé en trois chapitres.

Dans le premier chapitre, on va rappeler les notions générales sur la biominéralisation et les différentes polymorphes de carbonate de calcium et leurs structures ainsi que leurs propriétés.

Dans le second chapitre, nous expliciterons les techniques utilisées pour la Caractérisation de nos dépôts : La diffraction des rayons X ainsi que la microscopie électronique à balayage pour confirmer les résultats obtenus par l'analyse combinée de rayons X basée sur la méthode de Rietveld implémentée dans le programme MAUD. Et nous allons aussi parler des bases théoriques de la technique d'optimisation et du traitement de l'information (méthode de Rietveld) contenue dans un spectre de diffraction de la poudre.

Le troisième et dernier chapitre, est consacré à la présentation et à la discussion des résultats obtenus. On terminera avec la synthèse de l'ensemble des résultats obtenus en suite on va donner une conclusion générale.

---

---

# Chapitre 1

## Généralités

### 1.1 Biominéralisation

La science de Biominéralisation est l'étude de la formation, de la structure et des propriétés mécaniques, optiques et magnétiques des solides inorganiques déposés dans les systèmes biologiques [4]. Le terme biominéralisation désigne l'ensemble des phénomènes physico-chimiques, cellulaires et moléculaires par lesquels des organismes vivant élaborent des structures minéralisées [5].

Autrement dit, c'est un processus par lequel un minéral est produit sous la commande des matrices organiques composant des molécules organiques hydrosolubles et d'un bio-polymère insoluble dans l'eau qui règlent la nucléation en cristal, la morphologie, et la structure cristalline du minéral [6]. Biologiquement, deux manières distinctes sont connues de produire des biominéraux, à savoir la minéralisation biologiquement induite et la minéralisation [4] biologiquement commandée. Dans le premier cas, l'organisme modifie son environnement local créant des conditions appropriées pour la précipitation chimique [6]. Ainsi, le processus est fortuit (involontaire), non contrôlé et non productible. Les exemples les plus connus sont la minéralisation pathologique, telle que le rein et les pierres biliaires et le dépôt des minéraux par des bactéries.

En revanche, la minéralisation biologiquement commandée est un processus fortement réglé qui se produit au moins dans deux emplacements biologiques (c.-à-d., intracellulaire et extracellulaire) et implique deux étapes :

L'absorption sélective des éléments de l'environnement et de leur incorporation dans des biominé-

---

raux sous la commande biologique et chimique.

Le médiateur principal du processus biologiquement commandé de minéralisation est un cadre macromoléculaire insoluble préformé dans l'environnement et sa dénomination est la matrice organique. La matrice subdivise la minéralisation en espaces [7], offre l'appui structural et la force mécanique pour un organisme, et elle est active dans la nucléation.

Les macromolécules de cadre trouvées dans les os, les coquillages et les plantes sont respectivement le collagène, la chitine et de la cellulose.

La matrice organique attribue de très nombreuses fonctions : organisation spatiale du micro-environnement dans lequel s'effectue la minéralisation, nucléation cristalline, croissance des cristaux selon des axes cristallographiques privilégiés et arrêt de la croissance cristalline [5].

Le tableau 1.1, présente la diversité des organismes eucaryotes<sup>1</sup> qui produisent des biominéraux constitués par les différents polymorphes du carbonate de calcium. En termes de diversité taxonomique et de quantité, les carbonates de calcium sont les biominéralisations les plus importantes au sein du vivant.

---

1. Se dit des êtres vivants qui ont des cellules dont le noyau est séparé du cytoplasme par une membrane nucléaire.

---

Minéral	Formule	Organismes	Localisations	Fonctions
<b>Calcite</b>	CaCO <sub>3</sub>	Coccolithophoridés	Paroi cellulaire	Exosquelette
		Foraminifères	Coquille	Exosquelette
		Trilobites	Lentille oculaire	Vision
		Mollusques	Coquille	Exosquelette
		Crustacés	Cuticule	Résistance mécanique
		Oiseaux	Coquille d'œuf	Résistance mécanique
		Mammifères	Oreille interne	Orientation
<b>Mg-calcite</b>	(Mg,Ca)CO <sub>3</sub>	Octocoralliaires	Spicules	Résistance mécanique
		Échinodermes	Coquille/spicules	Exosquelette/protection
<b>Aragonite</b>	CaCO <sub>3</sub>	Scléroractinaires	Paroi cellulaire	Exosquelette
		Mollusques	Coquille	Exosquelette
		Gastéropodes	Penis	Reproduction
		Céphalopodes	Coquille	Flottabilité
		Téléostéens	Statolithes	Orientation
<b>Vatérite</b>	CaCO <sub>3</sub>	Gastéropodes	Coquille	Exosquelette
		Ascidies	Spicules	Protection
<b>CaCO<sub>3</sub> Amorphe</b>	CaCO <sub>3</sub> , nH <sub>2</sub> O	Crustacés	Organes de stockage divers	Stockage
		Plantes supérieures	Feuilles	Stockage

TABLE 1.1 – Les polymorphes du carbonate de calcium au sein des eucaryotes, leurs localisations et leurs fonctions biologiques [6]

## 1.2 Carbonate de calcium

Depuis des millions d'années, la nature a créé des systèmes minéraux complexes qui ont des propriétés mécaniques uniques en raison de leur organisation délicate de matériaux inorganiques qui ont été moulés dans des architectures complexes. Le plus connu et abondant de ces biominéraux est le carbonate de calcium, de formule chimique  $CaCO_3$ , que l'on trouve plus répandu en termes de distribution géographique (la croûte terrestre contient plus de 4% ) et d'abondance dans les précipités minéraux d'origine biologique (organismes marins et géologiques) [7].

Il constitue un élément essentiel des roches sédimentaires [8] et un constituant majeur du tartre que l'on trouve dans les canalisations d'eau potable et dans différents ouvrages en contact avec les eaux naturelles ou de distribution.

Polymorphes sont des minéraux ayant la même composition chimique, mais une disposition différente des ions dans le réseau cristallin.

Le carbonate de calcium existe sous six formes qui sont divisés en trois classes : anhydres bien connus formes polymorphes cristallines (calcite, aragonite et vatérite ), formes cristallines hydratées (monohydraté ou  $CaCO_3.H_2O$ ), hexahydraté ( l'ikaite ou  $CaCO_3.6H_2O$ ) et  $CaCO_3$  amorphe ( $CCA$ ). Qui sont classées ici par ordre de stabilité décroissante [9].

### 1.2.1 Structure de la calcite

La calcite est la plus abondante polymorphe car elle est thermodynamiquement stable dans des conditions ambiantes de température ambiante et pression atmosphérique, Elle se cristallise dans le système trigonal (groupe d'espace  $R3c$ ) .

Les paramètres de maille de la calcite, à température et pression ambiantes, sont :  $a = 4.991, \text{ \AA}$   $c = 17.062 \text{ \AA}$  et [10] les positions atomiques représentés dans (Tab. 1.2) ci-dessous, observée par Bridgman pour la première fois .

On trouve la calcite dans les roches calcaire et les matériaux constitutifs du Vivant.

Atome	X	Y	Z
Ca	0.00	0.00	0.00
C	0.00	0.00	0.25
O	0.25729	0.00	0.25

TABLE 1.2 – Les positions atomiques de la calcite

Les figure ( 1.1 et 1.2 ) représentent la structure cristallographique et la direction [100] de calcite , constituée que les atomes de calcium se placent en position (0,0,0) et les atomes carbone sont localisés en position particulière (0,0,0.25) et les atomes d'oxygène occupent la position (0.25729,0,0.25).

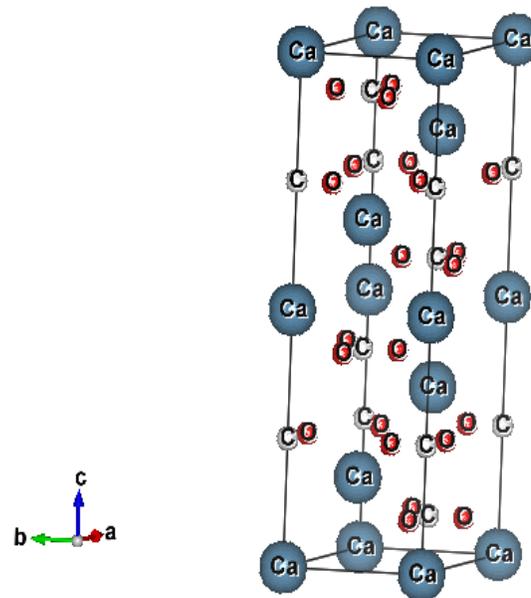
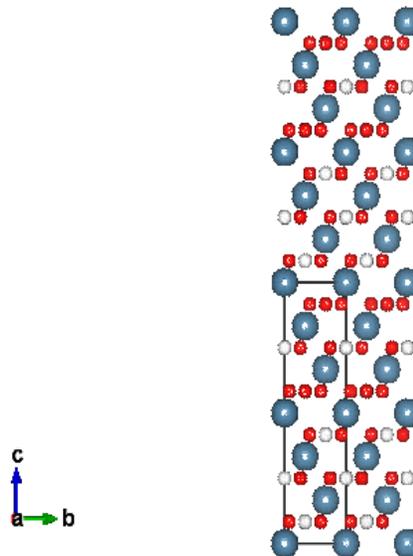


FIGURE 1.1 – La structure de la calcite dessinée avec le logiciel VESTA.

FIGURE 1.2 – Vue de la direction  $[100]$  d'un ensemble des mailles de la calcite.

### 1.2.2 Structure de l'aragonite

La aragonite est thermodynamiquement moins stable que la calcite, mais se produit également souvent dans des échantillons biologiques et géologiques.

Elle est cristallisée sous la forme orthorhombique (groupe d'espace  $Pm\bar{c}n$ ); ses paramètres de

maille sont :  $a = 4,959 \text{ \AA}$ ,  $b = 7,964 \text{ \AA}$  et  $c = 5,738 \text{ \AA}$ . Bragg a été le premier à déterminer la structure cristalline de l'aragonite en 1924. Cette structure, détaillée dans les années 70 [11] est admise de nos jours.

Les positions atomiques sont représentées dans (Tab. 1.3) ci-dessous.

L'aragonite a été découverte dans la région de Milona de Aragón en Espagne d'où son nom.

On trouve que l'aragonite est le principal composant de la perle, du corail et des coquilles de nombreux êtres vivants.

Atome	X	Y	Z
Ca	0.25	0.415	0.759
C	0.25	0.7622	-0.0862
$O_1$	0.25	0.9225	-0.0962
$O_2$	0.4736	0.681	-0.862

TABLE 1.3 – Les positions atomiques d' aragonite

Les figures ( 1.3 et 1.4 ) représentent la structure cristallographique et la direction [100] d'aragonite , constituée que soit les 4 ions calcium reliés à 12 ions oxygène dont chacun partage une liaison avec un ion carbone.

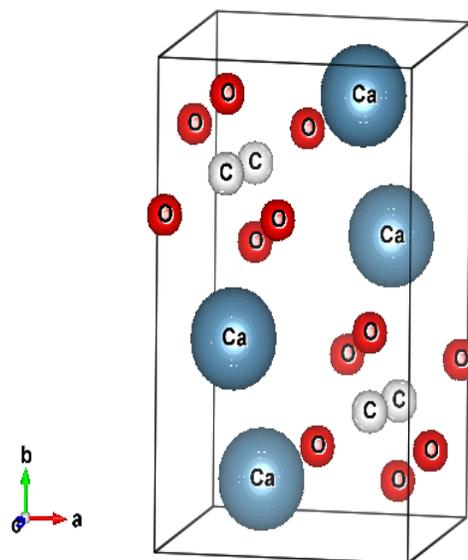
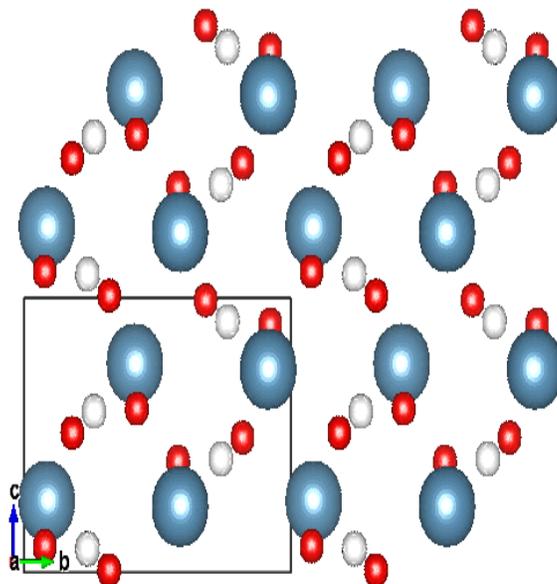


FIGURE 1.3 – Structure de l'aragonite dessinée avec le logiciel VESTA.

FIGURE 1.4 – Vue de la direction  $[100]$  d'un ensemble des mailles de l'aragonite.

### 1.2.3 Structure de la Vaterite

La Vaterite est métastable par rapport à la calcite et l'aragonite et est rare dans la nature, car elle n'est pas thermodynamiquement favorisée et sera souvent transformer rapidement dans l'une ou l'autre anhydre polymorphes .

elle a une structure cristalline orthorhombique (groupe d'espace  $Ama2$  ), ses paramètres de maille sont :  $a = 8.4721 \text{ \AA}$  ,  $b = 7.1575 \text{ \AA}$  et  $4.1265 \text{ \AA}$  et les positions atomiques représentées dans (le tableau . 1.4) ci-dessous.

On en trouve vaterite toutefois dans les coquilles d'escargots(Lebail et al)[12].

Atome	X	Y	Z
Ca	0.5	0.5	0.00
C	0.25	0.64	0.452
$O_1$	0.3795	0.6711	0.5636
$O_2$	0.25	0.5432	0.1912

TABLE 1.4 – Les positions atomiques de vaterite

Les figures (1.5 et 1.6 ) représentent la structure cristallographique et la direction  $[100]$  de la vaterite.

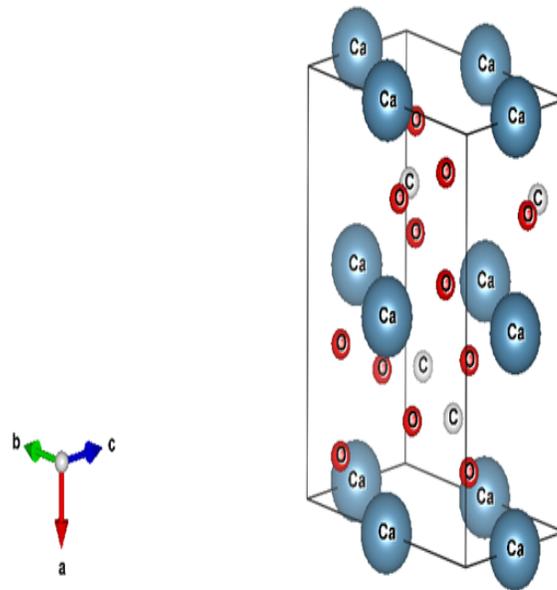


FIGURE 1.5 – La structure de la vaterite dessinée avec le logiciel VESTA.

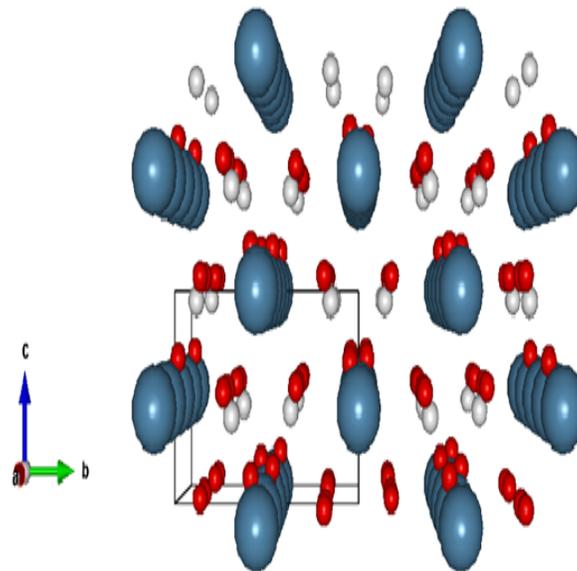


FIGURE 1.6 – Vue de la direction  $[100]^*$  d'un ensemble des mailles de la vaterite.

#### 1.2.4 Carbonate de calcium amorphe (*CCA*)

Le carbonate de calcium amorphe ou *CCA* se présente généralement sous forme colloïdale. C'est le seul polymorphe non cristallisé de  $\text{CaCO}_3$ . Cette phase est instable et se transforme en quelques minutes en phases cristallines (calcite ou aragonite ou vaterite). En général, le *CCA* est

une phase intermédiaire dans des expériences de précipitation de  $CaCO_3$  menées en laboratoire. Récemment, les différents auteurs ont prouvé que le CCA peut jouer un rôle important dans des processus de biomineralization de  $CaCO_3$  [13]. Dans les systèmes biologiques, le CCA peut servir de précurseur à d'autres phases de carbonate (comme dans les systèmes inorganiques), ou soit empêché de la transformation au moyen de macromolécules organiques qui stabilisent le CCA . Le Tableau 1.5 récapitule les données cristallographiques et physiques de toutes les formes de carbonate de calcium.

Propriété	Calcite	Aragonite	Vaterite	CCM	Ikaite	CCA
Formule	$CaCO_3$	$CaCO_3$	$CaCO_3$	$CaCO_3 \cdot H_2O$	$CaCO_3 \cdot 6H_2O$	$CaCO_3 \cdot nH_2O$
Groupe d'espace	R3-c	Pmcn	Ama2	P3112	C2/c	/
Groupe ponctuel	3 2/m	2/m 2/m 2/m	2/m 2/m 2/m	32	2/m	/
Système Cristalline	Trigonal	Orthorhombique	Orthorhombique	Trigonal	monoclinique	/
paramètres de maille (Å)	a=4.991 b= 4.991 c= 17.062 $\gamma = 120^\circ$	a=4.959 b= 7.964 c=5.738 $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	a= 8.4721 b= 7.1575 c= 4.1265 $\gamma = 120^\circ$	a=10.55 b= 10.55 c=7 .544 $\gamma = 120^\circ$	a=8. 798 b =8.312 c=11.012 $\beta = 101.53^\circ$	/
densité (g/cm <sup>3</sup> )	2.71	2.93	2.65	2.43	1.83	1.6
Abondance	Très abondant	abondant	rare	Très rare	Très rare	abondant

TABLE 1.5 – Les données cristallographiques et physiques des différentes phases de carbonate de calcium [14].

## 1.3 Généralités sur la cristallisation

La cristallisation est un changement d'état qui permet d'obtenir une phase solide cristallisée à partir d'une phase gazeuse ou liquide.

Il y a cristallisation lorsque la solubilité (saturation) d'un des composants dans la solution est dépassée et atteint la sursaturation.

### 1.3.1 La saturation

La saturation (ou limite de solubilité) est l'état qui correspond à la quantité maximale de produit que l'on peut dissoudre dans un volume de solvant donné à une température et une pression donnée.

### 1.3.2 La sursaturation

Une action physique ou chimique sur une solution saturée donne lieu à une solution sursaturée. Cette action provoque un déséquilibre thermodynamique qui conduit à l'évacuation du soluté sous forme solide. On peut définir la sursaturation comme étant la différence du potentiel chimique entre la solution et le cristal.

## 1.4 Étapes de la cristallisation

Le carbonate de calcium se forme en deux étapes : nucléation puis la croissance qui dépend de la largeur de la zone métastable et de la sursaturation [15].

### 1.4.1 La nucléation

Pour que le solide apparaisse, la création de germe qui constituent les embryons des futurs cristaux, est nécessaire. Ces germes naissent soit à partir d'une solution exempte de solide de même nature (nucléation primaire), soit à partir d'une suspension contenant déjà des cristaux de la phase qui précipite (nucléation secondaire)[16].

---

La nucléation primaire peut être purement homogène (apparition spontanée d'un cristal dans une solution ultra-pure sursaturée), ou bien hétérogène (les nouveaux cristaux se forment sur un support, un substrat, qui peut être une paroi, une poussière, un cristal d'une autre phase ou éventuellement de la même phase).

La nucléation secondaire peut, quant à elle, être qualifiée de vraie dans le cas où les germes apparaissent en surface de particules préexistantes de même nature avant de la quitter. La nucléation secondaire apparente résulte de l'attrition<sup>2</sup> des particules (fluide, chocs) suivie du détachement de fractions du solide.

### **Nucléation primaire homogène**

La plupart des modèles relatifs à la nucléation primaire homogène ont été conçus pour décrire la nucléation d'une phase liquide à partir d'une phase vapeur sursaturée. Ils ont ensuite été adaptés, avec peu de modifications, au cas de la nucléation d'une phase solide à partir d'une phase liquide sursaturée.

Lorsqu'une solution atteint un degré de sursaturation excédant la sursaturation limite, elle produit un nombre très élevé de cristaux très fins, les germes.

Dans une solution où les molécules de soluté diffusent au hasard, certaines finissent par se rencontrer et cela d'autant plus facilement que la solution est sursaturée. Les constituants du soluté s'agglomèrent donc sous forme d'agrégats qui se font et se défont suivant un équilibre dynamique jusqu'à la naissance du germe cristallin ou nucléus.

Créer un germe implique de créer un volume et une surface, ce qui met en jeu deux énergies antagonistes. La solution, par la sursaturation, apporte l'énergie de volume,  $\Delta G_V$ , qui augmente avec la taille de l'agrégat. Mais, en même temps, le germe dont la surface augmente, on a diminuer son énergie de surface,  $\Delta G_S$ . La variation d'enthalpie libre de formation d'un nucléus [17],  $\Delta G_N$  qui est la somme des deux grandeurs,  $\Delta G_V$  et  $\Delta G_S$ ,

$$\Delta G_N = \Delta G_V + \Delta G_S \quad (1.1)$$

---

2. Séparation des particules ou usure de matériaux par frottements et par chocs.

---

Plaçons-nous dans l'hypothèse que le nucléon sphérique de rayon  $r$ , constitués de  $n$  molécules de volume  $V$  et de tension de surface  $\gamma_s$  uniforme.  $\Delta G$  peut exprime par l'équation :

$$\Delta G = \frac{-4\pi r^3}{3V_m} kT(\ln \beta) + 4\pi r^2 \gamma_s \quad (1.2)$$

où  $k$  est la constante de Boltzmann ( $J.K^{-1}$ ),  $T$  la température ( $K$ ),  $r$  le rayon du germe ( $m$ ),  $V_m$  le volume de molécule qui constitue le nucléon ( $m^3$ ),  $\beta$  sursaturation relative,  $\gamma_s$  tension de surface ( $J.m^{-2}$ ). On peut présenter l'évaluation des termes de surface et de volume, ainsi que l'évolution de  $\Delta G$  par les courbes de la figure .

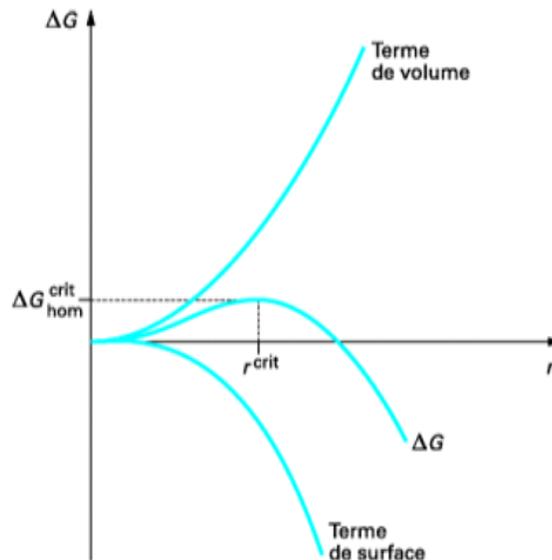


FIGURE 1.7 – Énergie libre de nucléation homogène en fonction du rayon du nucléon

La courbe  $\Delta G$  présente un maximum qui correspond à un rayon critique  $r^*$ . Pour la création d'un nucléon de taille critique  $r^*$  il faut fournir une énergie d'activation critique  $\Delta G^*$  telle que :

$$\Delta G^* = \frac{16\pi V_m^2 \gamma_s^3}{3(KT \ln \beta)^2} = \frac{1}{3}(4\pi r^{*2} \gamma_s) \quad (1.3)$$

A l'équilibre lorsque l'énergie libre d'activation de nucléation primaire est nulle, la taille du nucléon note  $r^*$ , est dite critique. A cette taille, le germe peut se dissoudre ou croître, Le rayon s'exprime

d'après l'équation de Gibbs –Tomson :

$$r^* = \frac{2V_m \gamma_s}{KT \ln \beta} \quad (1.4)$$

### 1.4.2 Croissance

Lorsqu'un germe est formé, il se met à croître tant que la solution est sursaturée. Les mécanismes de croissance cristalline sont complexes. Plusieurs théories ont été proposées : nucléation de surface et dislocation de surface. La situation se complique également pour les précipitations, la nature des ions ou molécules venant s'intégrer dans le réseau cristallin étant souvent inconnue.

La présence d'impuretés peut également jouer un rôle inhibiteur ou accélérateur (cas plus rare) important. La croissance peut être contrôlée soit par la diffusion du précurseur vers la surface, soit par une réaction de surface préalable à l'incorporation (désolvation, orientation par rapport à la structure cristalline, adsorption)[18].

## 1.5 La cristallisation et la croissance dans les organismes vivants

Dans le domaine de la cristallisation contrôlée, les organismes vivants sont passés maîtres dans l'élaboration de structures cristallines. Leurs formes sont souvent complexes et leurs propriétés difficiles à reproduire en laboratoire. L'étude *in vitro*<sup>3</sup> de la croissance de ces cristaux dits biogéniques n'en est qu'à ses débuts. Elle fait espérer de nouveaux biomatériaux. L'intérêt suscité auprès de la communauté scientifique concernant les matériaux du vivant s'explique par leurs caractéristiques [19] :

Tout d'abord, ils présentent un haut degré d'organisation, qui se traduit par l'existence de structures hiérarchiques emboîtées, comme c'est le cas par exemple pour l'os ou la carapace de crabe [20].

---

3. Biologie se dit de toute exploration, expérimentation ou manipulation biologique qui se fait en dehors de l'organisme vivant, en milieu artificiel.

---

En second lieu, la richesse de ces matériaux résulte de la possibilité qu'a la nature de concevoir des matériaux adaptés à des contraintes extérieures variées.

Enfin, ces matériaux sont obtenus dans des conditions environnementales modérées (température, pression, valeur de pH).

Pour cette raison, les biologistes, chimistes, physiciens, et ingénieurs sont réunis sous la même conception pour synthétiser des matériaux identiques en propriétés avec celles produites naturellement. Ils considèrent la nature comme un modèle et un éducateur en essayant de la comprendre et de l'imiter. Ainsi, un nouveau domaine de la science est apparu, appelé biomimétisme. Le terme lui-même est dérivé du bios, ce qui signifie la vie, et mimesis, c'est à dire à imiter. La conception biomimétisme, parfois appelée bio-inspirée ou bio-imitation. Cette nouvelle science représente l'étude et l'imitation des méthodes, des conceptions, et des processus de la nature.

---

---

# Introduction

La méthode de diffraction par poudre a été [21] inventée en 1916 par Debye et Scherrer en Allemagne, et en 1917 par Hull aux États-Unis.

La technique 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 précise des paramètres cristallins ou encore l'analyse d'imperfections structurales à partir du profil de raies de diffraction. La méthode avait un grand intérêt pendant les années 70, après l'introduction par Rietveld en 1967 d'une méthode puissante pour l'affinement des structures cristallines à partir d'un diagramme de poudre. Appliquée initialement à des données issues de la diffraction des neutrons, la méthode s'est ensuite étendue au domaine de la diffraction des rayons X.

L'utilité de la méthode de diffraction sur poudre l'une des outils les plus essentiels dans la caractérisation structurale des matériaux a été prouvée aussi bien dans le milieu universitaire que dans le domaine industriel. Ainsi que la diffraction par les poudres joue un rôle primordial dans l'étude des propriétés physiques, mécaniques et chimiques des matériaux.

---

---

# Chapitre 2

## Techniques de Caractérisation

Les Techniques utilisées dans le cadre de cette étude sont présentées . Nous avons utilisé deux techniques qui nous ont permis de déterminer les proportions relatives des phases, la morphologie.

### 2.1 Microscopie électronique à balayage

La microscopie électronique à balayage (MEB) ou Scanning Electron Microscopy (SEM ) en anglais est une technique de microscopie permettant d'obtenir des images en relief de la surface des échantillons avec une grande résolution et dépassant largement celle de la microscopie optique. Son principe, issu des travaux de Max Knoll et Manfred Von Ardenne dans les années 1930 [22], Le principe est basé sur l'interaction rayonnement-matière (inélastique) entre les électrons primaires du faisceau incident, jusqu'à plusieurs dizaines de kilo électronvolt (keV), et les atomes de la matière de l'échantillon. Le choc ionise les atomes en éjectant un ou plusieurs électrons [23].

#### 2.1.1 Les électrons secondaires

Les électrons secondaires sont créés par le passage d'un électron incident près d'un atome. L'électron incident peut transmettre une partie de son énergie à un électron peu lié de la bande de conduction provoquant ainsi une ionisation par éjection de ce dernier électron. L'énergie cinétique de ce dernier (environ  $50eV$ ) sont récoltés par un détecteur (photomultiplicateur par scintillation) et renseigneront sur la topographie de la surface de l'échantillon [24].

---

Dans le cadre de notre travail, nous avons utilisé les électrons secondaires pour visualiser la morphologie des échantillons.

### 2.1.2 Les électrons rétrodiffusés

Les électrons rétrodiffusés sont causés par la collision entre un électron incident et un atome de l'échantillon. Ce sont des électrons primaires qui ont réagi de façon élastique avec des noyaux d'atomes de l'échantillon. Ils sont dispersés dans toutes les directions avec une faible perte d'énergie. Du fait de leur forte énergie, les électrons rétrodiffusés récupérés peuvent provenir d'une plus grande profondeur que celle des électrons secondaires. Ils ont une sensibilité pour décrire la répartition des différentes phases présentes dans un matériau. On peut donc détecter des hétérogénéités chimiques ou bien décrire la distribution des tailles des particules des différentes phases. Du fait de leur origine, la quantité d'électrons rétrodiffusés croît avec le numéro atomique des atomes constitutifs de la cible[25].

### 2.1.3 Les Rayons X (ou photons X)

L'émission d'un photon X permet à un atome ionisé sous l'impact du faisceau d'électrons, de revenir à l'état fondamental. Quand un électron d'une couche interne d'un atome a été éjecté, un électron d'une couche plus externe va combler la lacune. La différence d'énergies entre ces deux couches va provoquer l'émission d'un photon X. Les photons X possèdent une énergie caractéristique propre à chaque élément qui les a émis. Ces photons sont recueillis et classés suivant leurs énergies (*EDS*) ou leurs longueurs d'onde (*WDS*) pour donner des informations sur la composition de l'échantillon c'est-à-dire savoir quels types d'atomes sont présents à la surface de l'échantillon [26].

Le *MEB* utilisé dans ce travail est JSM-6360LV en mode électrons secondaires voir la figure 2.1. Dans le cas de nos échantillons, le dépôt, par sa nature isolante, va emmagasiner les électrons incidents sans pouvoir les évacuer, ce qui aura pour effet de faire apparaître des phénomènes de charges à la surface auxquels on pourra remédier de la manière suivante :

En déposant une mince couche d'or (métallisation) (environ 2 à 2.5nm).

---



FIGURE 2.1 – Microscope électronique à balayage *MEB* de la marque *JSM* – 6360.

#### 2.1.4 Diffraction des rayons X sur les substrats

Le diffractomètre utilisé est munit d'un goniomètre vertical en mode  $\theta - \theta$  (figure 2.2).

Ce mode permet de travailler en gardant l'échantillon immobile et faire varier symétriquement la position du tube à rayons X et du détecteur d'un angle  $\theta$ . L'appareil munit d'un codage optique permettant la lecture directe de la position angulaire sur les bras du goniomètre .Il permet de balayer une gamme d'acquisition comprise entre  $15,0114^\circ$  et  $70^\circ$  avec une précision angulaire absolue  $0.017^\circ$ .

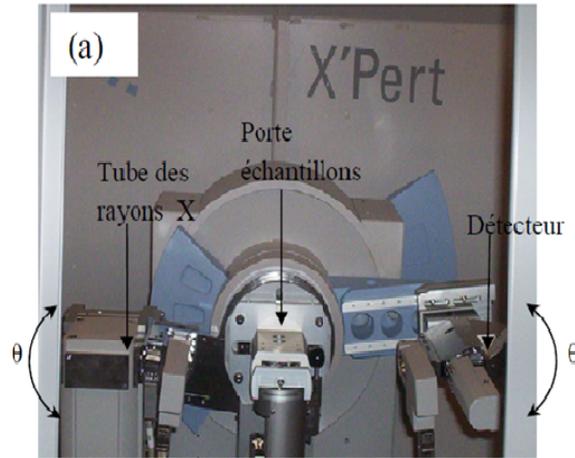


FIGURE 2.2 – Diffractomètre de géométrie Bragg-Brentano de marque X Pert Pro Panalytical.

## 2.2 Principe général de la diffraction des rayons X par les poudres

Une poudre "idéale" pour une expérience de diffraction se compose d'un grand nombre de petites, cristallites aléatoirement orientées. Pour une famille de plans  $(hkl)$ , il existe donc toujours parmi ces cristallites un certain nombre qui présentent au faisceau monochromatique de RX une incidence  $\theta$  compatible avec la relation de Bragg :

$$2d_{hkl} \sin \theta_{hkl} = n\lambda \quad (2.1)$$

$d_{hkl}$  : distance interréticulaire entre les plans diffractant  $(hkl)$  et  $n$  représente l'ordre de la réflexion. Le lieu des rayons diffractés est un cône de révolution, d'axe  $k_0$  et de demi-angle au sommet  $2\theta_{hkl}$ . Le lieu des rayons d'ordres successifs diffractés par la même famille de plans  $(hkl)$  est constitué par les cônes de révolution coaxiaux de demi-angles au sommet  $\theta_1, \theta_2, \theta_n$  pour les ordres 1,2,...,n respectivement voir Figure 2. 3). Le même type de jeu de surfaces coniques doit être considéré pour l'ensemble des familles de plans  $(hkl)$  possibles.

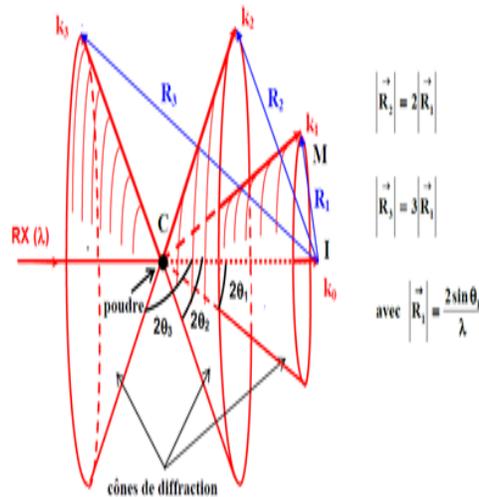


FIGURE 2.3 – Le lieu diffraction des rayons x [27]

L'interprétation à l'aide de la construction d'Ewald le schéma précédent la sphère d'Ewald est la sphère (C, CI) est , compte tenu des orientations aléatoires des cristallites, le lieu [27] géométrique du nœud réciproque  $(h, k, l)^*$  à l'extrémité M du vecteur de diffusion  $R_1$  est la sphère (I, IM). L'intersection de cette sphère avec la sphère d'Ewald est un cercle. Les rayons diffractés sont les génératrices des surfaces coniques de sommet C qui s'appuient sur ces différents cercles d'intersection. Lorsque un détecteur ponctuel décrit un cercle de centre C à partir d'une position proche de la direction incidente définie par  $\vec{K}_0$ , il enregistrera une raie de diffraction chaque fois qu'il sera au niveau d'une de ces surfaces coniques. un exemple de spectre de diffraction est donné sur la (figure 2.4 ).

## 2.3 L'origine des profils de raies de diffraction

Les techniques de traitement des diagrammes de poudre reposent essentiellement sur des méthodes d'ajustement de modèles calculés aux données observées afin d'obtenir l'information recherchée Ceci ne peut, bien évidemment, être fait sans une connaissance a priori de la contribution de chacun des effets ( instrumentale et de l'échantillon ) .

Le signal observé,  $h(x)$  (figure 2.4), est le produit de convolution [28] d'une fonction instrumentale

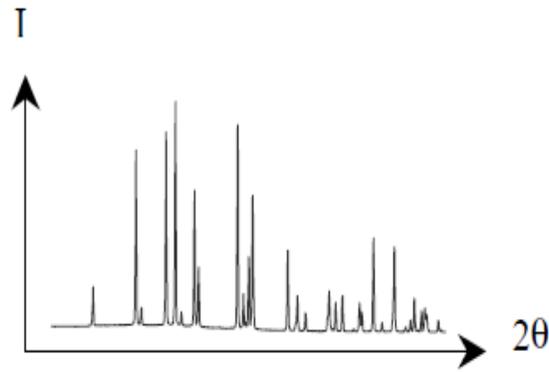


FIGURE 2.4 – diagramme diffraction des rayons x

$g(x)$  et du profil lié à la microstructure de l'échantillon  $f(x)$ .

$$h(x) = f(x) * g(x) = \int_{-\infty}^{+\infty} f(y)g(y-x)dy \quad (2.2)$$

Où  $x$  et  $y$  définissent la position angulaire de chaque point du profil et ont les mêmes dimensions que  $2\theta$ .

### 2.3.1 Origine de $g(x)$

Il y a beaucoup des source d'aberrations instrumentale qui diffèrent d'une technique de diffraction à l'autre (géométrie de Bragg-Brentano, chambre Guinier, ... etc.). La fonction de résolution instrumentale  $g(x)$  due aux aberrations instrumentales, on peut notamment citer. un mauvais alignement du diffractomètre, la distribution en longueur d'onde du faisceau diffractant, la divergence axiale du faisceau, la largeur des fentes... etc. voire la( figure 2.5).

### 2.3.2 Origine de $f(x)$

Sur les diffractomètres possédant une bonne résolution, l'élargissement supplémentaire des raies dû à l'échantillon provient à la fois de la distribution de taille des cristallites et des distorsions (microdéformation) du réseau cristallin voire la( figure 2.5).

- Les effets de taille proviennent du fait que les domaines cohérents de diffraction à l'intérieur des grains ont une dimension finie. Les raies de diffraction ne sont donc plus des pics de Dirac mais présentent une dispersion uniforme d'intensité, dépendant de la taille moyenne des cristallites, autour des positions de diffraction  $2\theta_{hkl}$ . Cette dispersion est donnée par la formule de Scherrer [29] :

$$\Delta 2\theta = \frac{\lambda k}{T \cos \theta} \quad (2.3)$$

où  $\Delta 2\theta$  : représente l'élargissement des raies,  $T$  est l'épaisseur du domaine de diffraction où  $K$  est une constante variante selon les caractéristiques du réseau cristallin et la forme des cristallites, donc difficile à déterminer.

- Les effets de La microdéformation sont des variations locales des distances réticulaires  $d$ , entre  $d - \Delta d$  et  $d + \Delta d$ , produites par des distorsions cristallines non uniformes. Ces distorsions peuvent être générées par des défauts cristallins (dislocations) ou par des fluctuations locales de composition (solutions solides).

Ils ont montré que [30,31] :

$$\Delta(2\theta) = 4\epsilon \tan \theta \quad (2.4)$$

Où  $\epsilon$  est la déformation relative On peut quantifier cette distorsion par le paramètre constant :

$$\epsilon = \frac{\Delta d}{d}$$

La forme des raies sont quantifiées soit par la largeur à mi-hauteur,  $H$  ( $FWHM$ ), ou par la largeur Intégrale,  $\beta$ , qui correspond à la largeur du rectangle de même surface et de même hauteur que la raie.

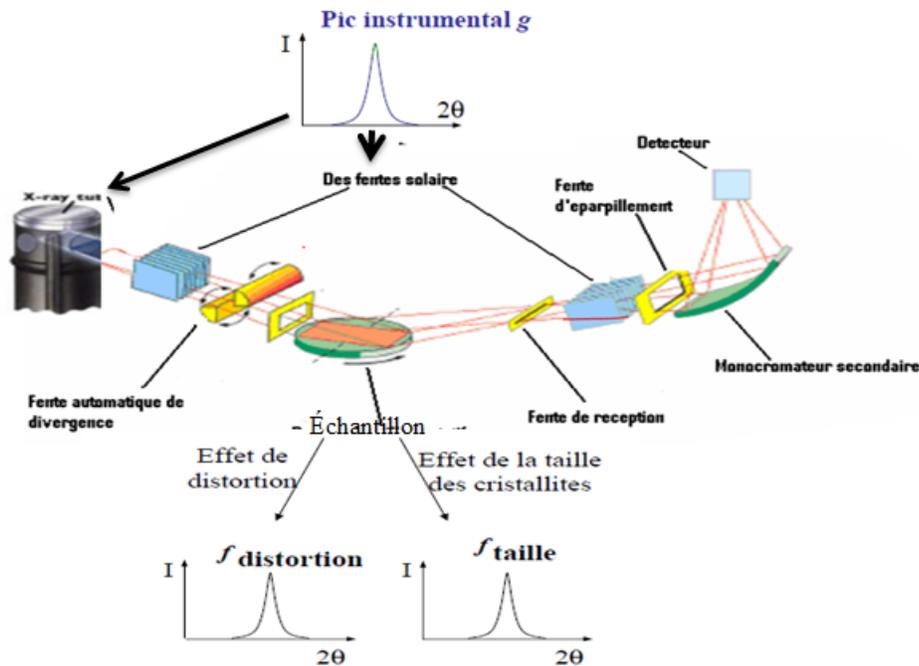


FIGURE 2.5 – Les différents aberrations instrumentales géométrie de Bragg-Brentano et de l'échantillon

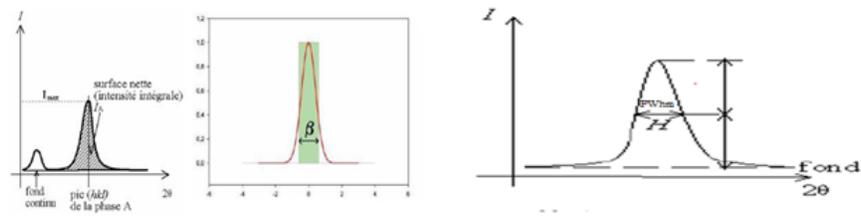


FIGURE 2.6 – Caractéristique d'un pic de diffraction de poudre : position, largeur et intensité

## 2.4 La méthode de Rietveld

La méthode de Rietveld [32, 33] est une méthode d'analyse (simulation) des diagrammes de rayons X ou des neutrons. Cette méthode a été proposée par H.M. Rietveld dans son article en 1969. Elle fut intimement développée pour les diagrammes des neutrons puis étendue aux diagrammes des rayons X. Elle présente l'avantage de ne pas considérer les intensités des pics de Bragg individuellement, mais va ajuster de manière simultanée l'ensemble du diagramme en prenant en compte les caractéristiques instrumentales, les paramètres structuraux (paramètre de maille, positions atomiques) et les effets microstructuraux (taille de grain, défauts) d'un échantillon.

Cette méthode d'affinement de structure (et non de détermination de structure) utilise une technique de minimisation de moindres carrés permettant d'approcher à partir d'un modèle structural le diagramme expérimental.

La fonction minimisée, ou résidu, s'écrit [34] :

$$M = \sum_i \omega_i (y_i - y_{ci})^2 \quad (2.5)$$

ou  $y_i$  : est l'intensité mesurée au  $i^{ime}$  pas du diagramme.

$y_{ci}$  : est l'intensité calculée au  $i^{ime}$  pas diagramme.

$\omega_i = \frac{1}{\sigma_i^2}$  désigne le poids associé à l'intensité  $y_i$  au  $i^{ime}$  pas de mesure  $\sigma_i$  et la variance associée à l'observable  $y_i$ .

Lors de l'affinement par moindre carré, le poids statistique est égal à  $\omega_i = \frac{1}{y_i}$

Dans le cas où le diagramme présente un faible taux de comptage on utilise la relation suivant

$$\omega_i = \frac{1}{y_{ci}}$$

La somme dans (2.5) porte sur tous les points du diagramme. Les intensités calculées sont déterminées en sommant les contributions de tous les pics qui se superposent en chaque point et celle du fond continu :

$$y_{ci} = y_{bi} + \underbrace{\sum_{\phi=1}^{phase} S_{\phi}}_1 \cdot \underbrace{\sum_{k=k_1}^k j_{\phi k} \cdot Lp_{\phi k} \cdot O_{\phi k} \cdot M \cdot |F_{\phi k}|^2 \cdot \Omega_{i\phi k}}_2 \quad (2.6)$$

où

- 1 : Pour toutes les phases de l'échantillon.
- 2 : Pour toutes les réflexions contribuant à la mesure du point  $i$ .
- $y_{bi}$  est l'intensité du fond continu à la position  $2\theta_i$ .
- $s$  est un facteur d'échelle, proportionnel a la fraction volumique de chaque phase  $\Phi$  affinée.
- $j_k$  facteur de multiplicité de la  $k^{ime}$  réflexion.
- $Lp_k$  est le facteur de Lorentz (incluant le Facteur de polarisation pour les rayons X).

- $O_K$  est un facteur de correction décrivant l'orientation préférentielle.
- $M$  est une fonction empirique de la correction de la micro absorption.
- $|F_K|$  est le module du facteur de structure (incluant la contribution des vibrations thermiques).
- $\Phi_{ik}$  décrit la fonction de profil des pics.

## 2.5 Programmes de méthode de Rietveld

La popularité de la méthode de Rietveld a mené au développement des programmes plus sophistiqués, habituellement basé sur le programme original qui fut publié en 1969 [35, 36], (en Fortran 77), cette méthode a été largement ignorée par la communauté de cristallographes jusqu'au début des années 1980 . Le programme fut amélioré par Hewat (Hewat, 1973)[37] et devint la méthode standard d'analyse des diagrammes de diffraction de neutrons. le programme de DBWS (version en cours : DBWS-941 1) écrit par Wiles, Sakthivel et Young pour les ordinateurs principaux et plus tard adapté pour l'usage de PC. La dernière version (Young et autres 1995)[38] est une mise à jour de celle décrite par Wiles et Young (1981)[39]. Elle fonctionne avec les rayons X ou les données de diffraction de neutrons rassemblées en mode dispersif d'angle. D'autre programme comme GSAS (Larson et Von Dreele 1987)[40], qui offre une flexibilité élevée, fonctionne sur une machine de VAX-VMS et a été récemment adapté pour l'usage de PC. Il fonctionne avec l'angle dispersif et les données dispersives d'énergie (temps-de vol). Le programme le plus largement utilisé est Fullprof de J. Rodriguez Carvajal (1990)[41]. Plusieurs versions de celui-ci existent et sont offertes gratuitement, elles permettent de faire l'analyse de données obtenues par rayons X ou par neutrons et permettent de traiter plusieurs phases simultanément. Il y a d'autre programme basé sur l'affinement de rietveld comme ARITVE de A. Le Bail (1995)[42, 43] ; de plus de ce programme c'est le traitement de l'état vitreux. Récemment un programme interactif à été développé par Lutterotti et il est appelé Maud (Lutterotti et Coll., 1999) [44].

## 2.6 Modulation des paramètres

### 2.6.1 Modélisation de la forme de raies

Le choix d'une fonction de description du profil des raies est un élément important de la simulation. Cette fonction a pour tâche de prendre en compte les effets de l'instrument, comme l'asymétrie des profils, et aussi les effets d'aberration dus au spécimen. Initialement, la méthode Rietveld était utilisée pour la diffraction des neutrons. Les raies pour la diffraction des neutrons sont correctement décrites par des gaussiennes et la fonction analytique la plus utilisée pour rendre compte la forme des pics de diffraction des RX est la fonction pseudo-Voigt[45]. (PV, combinaison linéaire simple de la fonction gaussienne et de la fonction lorentzienne avec un facteur de mélange  $\eta$ ). Les fonctions de profils proposées sont donc nombreuses mais elles sont en général dérivées des fonctions Gaussienne  $G$  et Lorentzienne  $L$  [46, 47].

Le tableau 2.1 énumère quelques-unes d'entre elles. où  $C_0 = 4/\ln(2)$  et  $H$  la largeur à mi-hauteur

Fonctions	Expressions mathématiques
Gaussienne $G$	$\frac{C_0^{\frac{1}{2}}}{H_k \pi^{\frac{1}{2}}} \cdot \exp(-C_0(2\theta_0 - 2\theta_k)^2 / H_k^2)$
Lorentzienne $L$	$\frac{2}{\pi H_k} \cdot \frac{1}{1 + \frac{(2\theta_i - 2\theta_k)^2}{4H_k^2}}$
Pseudo-Voigt PV	$PV = \eta L + 1 - \eta G$

TABLE 2.1 – Fonctions de profils communément utilisées pour l'analyse Rietveld

du pic défini comme la fonction de résolution de diffractomètre est donnée par la fonction de Cagliotti [48, 49] :

$$H = [U \tan^2 \theta + V \tan \theta + W]^{\frac{1}{2}} \quad (2.7)$$

Les Paramètres de résolution instrumentale  $U, V$  et  $W$  sont ajustables [50].

Pour la fonction de profil utilisé (notamment la pseudo-Voigt) une largeur Gaussienne  $H_G$ <sup>1</sup> et une

---

1. La fonction instrumentale liée au système de diffraction utilisé (optique, monochromateur...)  $H_G$  induit une forme plutôt gaussienne.

Lorentzienne<sup>2</sup>  $H_L$  sont donnée par ces relations :

$$H_G = \left[ U \tan^2 \theta + V \tan \theta + W + \frac{P}{\cos^2 \theta} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (2.8)$$

$$H_L = X \cdot \tan \theta + \frac{Y}{\cos \theta} \quad (2.9)$$

## 2.6.2 Modélisation du fond continu

Le fond continu est la résultante de deux contributions [29, 51] :

- Fond continu dû au dispositif expérimental : essentiellement le "bruit de fond" de l'électronique de comptage et la diffusion par l'air et le milieu environnant.
- Fond continu dû à l'échantillon : diffusion Compton, fluorescence X, diffusion , ordre local, ...

En peut modéliser le fond continu selon l'un des procédés soit par une méthode d'interpolation linéaire entre des points sélectionnés entre les pics de diffraction, ou bien par interpolation polynomiale sur l'ensemble du diagramme.

## 2.6.3 Le facteur de structure

L'intensité d'un pic est proportionnelle à deux valeurs importantes. si on néglige l'absorption dans le cristal, La première est une constante qui dépend de la nature des atomes diffusants , ou du coefficient de diffusion atomique et la seconde correspond à un coefficient géométrique calculable si on connaît la disposition relative des atomes dans la molécule. Le produit de ces deux coefficients est appelé facteur de structure. Cette valeur tient compte de la diffraction des rayons par des systèmes simples mais aussi par des systèmes plus complexes où le motif est composé de plusieurs

---

2. La fonction d'échantillon liée à la nature du produit diffractant qui fait intervenir essentiellement tailles des grains et les microcontraintes accentue le "caractère lorentzien" du pic.

atomes. L'expression du facteur de structure est la suivante [52] :

$$F_k = \sum_j N_j \exp(2\pi[hx_j + ky_j + lz_j]) \exp(-M_j) \quad (2.10)$$

où  $h, k, l$  caractérisent le plan qui diffracte et  $x_j, y_j, z_j$  sont les coordonnées de l'atome  $j$  dans la maille.

$$M = \frac{8\pi^2 \overline{u_s^2} \sin^2\theta}{\lambda^2} \quad (2.11)$$

où  $\overline{u_s}$  étant le déplacement quadratique moyen de l'atome  $j$  dans la direction du vecteur de diffraction à la température considérée.

Le facteur de Debye-Waller  $B_j = 8\pi^2 \overline{u_s^2}$  est le coefficient d'agitation thermique isotrope de l'atome  $j$ .

#### 2.6.4 L'orientation préférentielle

L'orientation préférentielle provient du fait qu'en général, les cristallites de même nature ont tendance à s'orienter dans une même direction. Le plan dans lequel s'orienteront préférentiellement ces cristallites sera donc représenté par un pic beaucoup plus intense que pour les autres plans présents. Ce phénomène est présenté particulièrement dans les matériaux élaborés sous contraintes extérieures.

Exemple :

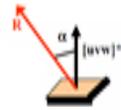
Pour le cas de *KCl* qui a une tendance à cristalliser sous forme de petits parallélépipèdes limités par les faces (110) qui ont tendance à s'orienter parallèlement à la surface lors de l'opération de compactage dans le porte échantillon. Plusieurs techniques de préparation d'échantillon servent à minimiser ce phénomène. La méthode Rietveld permet toutefois de corriger l'effet de l'orientation préférentielle sans avoir à refaire la mesure.

Une des fonctions de simulation la plus utilisée est celle de Dollase [53]. Si on fait l'hypothèse que la

totalité de la poudre est texturée, l'expression correspondante fait intervenir une seule variable  $G$  :

$$P_k = (G^2 \cos^2 \alpha_k + (\frac{1}{G}) \sin^2 \alpha_k)^{-\frac{3}{2}} \quad (2.12)$$

Où  $G$  un paramètre à affiner,  $\alpha$  est l'angle aigu entre le vecteur diffusion  $R$  et la direction  $[uvw]^*$  d'orientations préférentielles voir la figure ci-contre.



### 2.6.5 Correction du déplacement systématique des pics

Les diagrammes de diffraction de poudres peuvent, parfois, être affectés par des erreurs systématiques provenant soit de l'échantillon lui-même, soit d'un montage inapproprié de l'échantillon ou d'un dérèglement des diffractomètres [54]. Les aberrations de ce type les plus courantes sont discutées ci-dessous. Elles conduisent à un déplacement de pic de diffraction en  $\cos \theta$  ou en  $\sin 2\theta$ , avec un coefficient dépendant de la configuration et de la nature de l'erreur.

Les sources de déplacements de raies les plus courantes en géométrie Bragg-Brentano sont les suivantes :

#### 1) Décentrement de l'échantillon plan :

ceci intervient lorsque la surface plane de l'échantillon est anormalement déplacée d'une valeur algébrique "s" par rapport à l'axe du diffractomètre. Le déplacement des raies  $\Delta 2\theta$  correspondant, fonction de  $\cos \theta$ , peut-être simulé avec l'expression de (Matulis et Taylor, 1993) [55] :

$$\Delta(2\theta) = -2s(R)^{-1} \cos \theta \quad (2.13)$$

Le paramètre affiné dans la méthode de Rietveld est  $-2sR^{-1}$ . Où s désigne le déplacement de la surface de l'échantillon par rapport à l'axe goniomètre, et R le rayon du cercle goniométrique :

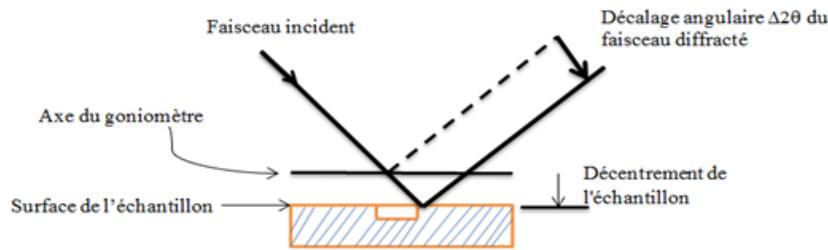


FIGURE 2.7 – Aberration de position des rifs due au décentrement de l'échantillon en géométrie Bragg-Brentano

2) Transparence de l'échantillon plan :

le "plan moyen diffractant" est toujours en dessous de la surface de l'échantillon. Sa position à l'intérieur de la poudre dépend du coefficient d'absorption linéaire  $\mu$ . Le "déplacement  $\Delta 2\theta$  de transparence" correspondant varie avec la valeur de  $\theta$ .

Dans les cas d'échantillons (minces) qui permettent de considérer le coefficient de transmission "T" constant en géométrie Bragg-Brentano, ce déplacement peut être simulé par l'expression d'Alexander [56] :

$$\Delta(2\theta) = -(\mu R)^{-1} \sin \theta \quad (2.14)$$

3) La planéité de l'échantillon :

En géométrie Bragg-Brentano, la surface de l'échantillon n'est pas concentrique au cercle de focalisation du goniomètre ; elle est habituellement plane et tangente à ce cercle. Il en résulte un élargissement asymétrique du profil de diffraction et un déplacement de son centre de gravité :

$$\Delta(2\theta) = -\left(\frac{\alpha^2}{6}\right)^{-1} \cot \theta \quad (2.15)$$

$\alpha$  désigne la divergence du faisceau incident.

### 2.6.6 Facteur de Lorentz Polarisation

Le facteur de Lorentz<sup>3</sup>-Polarisation<sup>4</sup> tient compte du fait que le faisceau de rayons X se polarise lors de sa diffraction sur le monochromateur puis sur l'échantillon. De façon générale, la correction de cette polarisation du monochromateur se fait au moyen de l'expression suivant [57] :

$$Lp = L.p = \left[ 1 + \frac{CTHM \cdot \cos(2\theta)^2}{2(\sin \theta^2) \cdot \cos \theta} \right] \quad (2.16)$$

Où  $L$  est le facteur de Lorentz, et  $P$  est le facteur de polarisation.

Avec  $CTHM = \cos((2\theta_m)^2)$ ,  $\theta$  l'angle de mesure de l'intensité;  $\theta_m$  l'angle du monochromateur par rapport au faisceau de rayons X. Dans le cas d'un monochromateur graphite,  $CTHM=0,998$ .

### 2.6.7 Modélisation de la microstructure

Les expressions (2.8) et (2.9) donnant la largeur des composantes gaussienne et lorentzienne d'un profil pseudo-Voigtien contiennent des termes variant en  $\tan \theta$  et  $\cos^{-1\theta}$ . Comme mentionné ci-dessus ces deux termes sont liés respectivement aux élargissements dus aux déformations et à la taille des cristallites. Les micro- distorsions peuvent affecter les deux termes du profil et possèdent donc à priori deux composantes :

$$\epsilon_G(en\%) = \frac{\pi}{1,8} \cdot [U - U_0]^{\frac{1}{2}} \quad (2.17)$$

$$\epsilon_L(en\%) = \frac{\pi}{1,8} \cdot [X - X_0] \quad (2.18)$$

Où  $U_0$  et  $X_0$  dénotent les contributions instrumentales à la largeur des raies. Ces termes peuvent être déterminés à partir du diagramme de diffraction d'un échantillon de référence soigneusement choisi.

---

3. Le facteur de Lorentz est proportionnel au "temps de dépôt de photons" de la réflexion concernée. Il dépend de la géométrie de la technique expérimentale utilisée.

4. Le facteur de polarisation est proportionnel au faisceau de RX par réflexion sur les plans réticulaires des Cristallites et une réflexion sur le monochromateur.

---

La taille des cristallites s'obtient à partir du second terme d'élargissement lorentzien :

$$T_L = \frac{180K\lambda}{\pi Y} \quad (2.19)$$

et/ou du dernier terme de la composante gaussienne :

$$T_G = \frac{180K\lambda}{\pi P} \quad (2.20)$$

où  $K$  désigne la constante de Scherrer. On considère habituellement que les distorsions donnent un élargissement gaussien alors que les effets de la taille des cristallites conduisent à un élargissement lorentzien[58, 59].

## 2.7 Les facteurs d'accords utilisés dans les méthodes d'affinement

Pour rendre compte de la progression et de la qualité de l'affinement, différents facteurs de reliabilité sont disponibles dans les programmes Hill et Fisher [60]. Ils rendent compte de l'accord entre le diagramme de diffraction observé et le diagramme de diffraction calculé. La quantité la plus fréquemment employée est les facteurs  $R$  de profil et de profil pondéré définis par les expressions :

$$R - Pattern \quad R_p = \frac{\sum(y_i - y_{ci})}{\sum y_i} \quad (2.21)$$

$$R - weighted \quad Pattern \quad R_{wp} = \left[ \frac{M}{\sum w_i y_i^2} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (2.22)$$

$R_p$  quantifie la différence entre les points observés et les points calculés en utilisant un calcul point par point. Le  $R_{wp}$  fait un calcul similaire mais donne plus d'importance aux points d'intensité plus élevée et moins d'importance aux points de faible intensité.  $R_{wp}$  est maintenant plus utilisé

---

mais  $R_p$  reste favorable lorsque l'information est contenue dans les pics de faible intensité. Pour que ces indices puissent avoir des valeurs adéquates, une bonne qualité de données est nécessaire.  $R_B$  est très utile pour permettre la comparaison avec les résultats de la méthode traditionnelle d'affinement de structure, basée sur les intensités intégrées.

$$R_{Bragg} = \frac{\sum_k |I_k - I_k^{calc}|}{\sum_k I_k} \quad (2.23)$$

Où  $I_k$  représente l'intensité intégrée (observée) calculée à partir du modèle structural  $I_k$  est calculée par la relation :

$$I_k = \sum_i I_k^{calc} \Omega_{ik} \frac{y_i - y_{bi}}{y_{ci} - y_{bi}} \quad (2.24)$$

On utilise également le "R-structure factor" défini par une expression similaire à la précédente :

$$R_F = \frac{\sum_k |I_k^{\frac{1}{2}} - I_k^{calc\frac{1}{2}}|}{\sum_k (I_k)^{\frac{1}{2}}} \quad (2.25)$$

D'autres indices peuvent être calculés, en particulier :

$$\chi^2 = \left( \frac{R_{\omega p}}{R_{exp}} \right)^2 = \frac{M}{(N - P + C)} \quad (2.26)$$

Le résidu lié aux fluctuations statistiques en l'absence d'erreurs systématiques :

$$R_{exp} = \left( \frac{N - P + C}{\sum_i W_i (Y_{obsi})^2} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (2.27)$$

Avec  $N - P + C$  est le nombre de degré de liberté

- N : nombre de points de relevé.
  - P : est le nombre de paramètres ajustés.
  - C : est le nombre de contraintes entre ces paramètres.
  - M : est la fonction à minimiser.
  - Le test statistique de l'ajustement noté  $\chi^2$  ou *g.o.f.* (goodness of fit) doit tendre vers 1 pour
-

un affinement réussi.

## 2.8 Analyses quantitatives de phase par la méthode de Rietveld

L'analyse quantitative en diffraction X prend toujours plus d'importance ; elle consiste à déterminer les concentrations de chacune des phases cristallines qui constituent le matériau. Nous avons vu que pour l'affinement de profil dans le cas de diagrammes multiphasés, l'intensité calculée pour chaque pas de mesure est donnée par l'équation 2.6. Dans le cas d'une géométrie Bragg-Brentano, le facteur d'échelle pour chaque phase est donné par :

$$S_j = \frac{C'}{\mu} \left( \frac{V}{V_c^2} \right)_j = \frac{C'\rho'}{\mu'} \cdot \left( \frac{V}{\rho V_c^2} \right)_j \quad (2.28)$$

Où  $\rho$  et  $\mu$  représentent la densité et le coefficient d'absorption linéaire de la phase et  $\rho'$  et  $\mu'$  la densité et le coefficient linéaire d'absorption de l'échantillon. Les termes C et C' contiennent seulement des constantes expérimentales qui s'appliquent à toutes les phases cristallines contribuant au diagramme de diffraction. La masse de la phase j présente dans l'échantillon est  $m_j = (\rho'V)_j$  alors que la masse du même composé dans la maille unitaire est  $(\rho V_c)_j$ . En introduisant la masse  $M_j$  par unité formulaire pour la phase j et le nombre  $Z_j$  d'unités formulaires par maille, on arrive à la relation générale :

$$S_j \propto \frac{m_j}{(ZMV_c)_j} \quad (2.29)$$

Cette expression montre que, pour des échantillons d'absorption pas trop élevée, les masses  $m_j$  de chacune des phases constituantes sont proportionnelles au produit  $S_j(ZMV_c)$  où  $S_j$  désigne le facteur d'échelle de la phase j dans l'affinement de Rietveld. En contraignant la somme des fractions massiques des phases présentes dans l'échantillon à l'unité, on obtient alors par la relation [55] :

$$W_j = \frac{S_j(Z_j M_j V_{cj})}{\sum_{i=1}^N S_i(Z_i M_i V_{ci})} \quad (2.30)$$

où W est la fraction relative de poids de la phase j dans un mélange des phases de i

- $S_j$  est le facteur d'échelle de la phase  $j$ .
- $Z_j$  le nombre d'unités formulaires par maille unitaire pour la phase  $j$ .
- $M_j$  la masse de l'unité formulaire.
- $V_{cj}$  le volume de la maille de la phase  $j$ .

Cette relation donne la masse relative de chaque phase constituante et la fraction massique absolue si un standard interne est introduit en quantité connue dans le mélange. C'est cette formule qui est mise en jeu pour les analyses quantitatives dans de nombreux programmes d'affinement Rietveld .

## 2.9 Conclusion

La méthode Rietveld est une technique d'affinement et non de la détermination . Le but de cette méthode est d'obtenir les meilleures valeurs pour les paramètres structuraux en accord avec les données observées. L'affinement d'un modèle de structure se base sur sa capacité de reproduire l'ensemble du diagramme expérimental.

---

# Chapitre 3

## Résultats et discussion

### 3.1 Introduction

Les molécules présentes dans les organismes vivants peuvent jouer, soit le rôle de matrice directrice de la minéralisation (par exemple la matrice organique de la nacre), soit être utilisées en tant qu'additifs pour stabiliser l'un ou l'autre des polymorphes du carbonate de calcium ou inhiber une direction de croissance. Cette molécule organique (soluble ou insoluble) est considérée comme le processus biologique le plus coûteux en énergie dépensée par l'organisme pour produire sa coquille[61]. Ce procédé inspiré de la biominéralisation a été exploité dans l'élaboration de matériaux biomimétiques. Pour cela, beaucoup d'études ont été menées pour comprendre l'influence de ces molécules organiques sur la croissance des particules de  $CaCO_3$ .

On suppose que l'utilisation des surfactants et d'additifs organiques durant la précipitation peuvent modifier certaines propriétés du précipité final. Ainsi, Chen et al. [62] ont utilisé l'acide polyacrylique (*PAA*) au cours de la précipitation du carbonate de calcium et ont rapporté qu'il y avait de fortes interactions entre les groupes carboxyliques du *PAA* et les ions calcium.

De plus, les observations par microscopie électronique à balayage de surface (*SEM*) faites par Yu et al [63] ont montré que Le *PAA* a son influence la plus significative sur la morphologie des particules de  $CaCO_3$  à  $25^\circ C$ . même auteur a réalisé la synthèse du carbonate de calcium par précipitation en phase aqueuse en présence de polyéthylène glycol (*PEG*) et a conclu que le *PEG* n'avait aucune influence sur la taille et la morphologie des particules à  $25^\circ C$  mais à  $80^\circ C$ , les extrémités et côtés

---

des particules se dissolvaient lentement, résultant en des particules de morphologie irrégulière mais sans changement de leur diamètre. Ces observations ont trouvé leur explication dans la possible ionisation des groupements *OH* du *PEG* aux hautes températures.

Ouhenia et al [64] ont effectué la synthèse de carbonate de calcium par précipitation à partir du  $CaCl_2$  et  $K_2CO_3$  en présence ou absence de PAA à trois températures différentes  $25^\circ C$ ,  $50^\circ C$  et  $80^\circ C$ , est conclu que l'acide polyacrylique provoque une modification de l'équilibre des polymorphes à différentes températures  $25^\circ C$ ,  $50^\circ C$  et  $80^\circ C$ .

Wray et Daniels [65] ont étudié le polymorphisme du carbonate de calcium précipité à partir de solutions saturées de carbonate de sodium et de nitrate de calcium et ont remarqué que l'aragonite est essentiellement précipitée à  $70^\circ C$  et la vaterite à  $30^\circ C$ .

Ainsi donc, des études de synthèse du carbonate de calcium par précipitation en phase aqueuse à partir de solutions de carbonate de sodium et de chlorure de calcium ont été rapportées. Les résultats ont montré que les paramètres comme la température, le pH, l'ajout d'additifs tels l'acide polyacrylique (PAA) ont une influence notable sur la forme cristalline et la morphologie des particules. En effet, les particules produites sont de la calcite avec des formes cristallines rhomboédriques, dendritiques, plates, cubiques, ellipsoïdales ou en forme de bâtonnets (Cheng et al et Yu et al)[63,66].

Dans ce chapitre, nous avons étudié par analyse quantitative de Rietveld, la cristallisation d'une couche mince de  $CaCO_3$  de solution sursaturée (préparée par la réaction de carbonate d'ammonium avec du chlorure de calcium) sur un film de chitosan qui est déposé sur des substrats de verre en présence ou en absence d'un acide polyacrylique (PAA) à différentes températures :  $25^\circ C$ ,  $50^\circ C$ ,  $80^\circ C$  et  $100^\circ C$  par la méthode de diffusion de vapeur.

## 3.2 Méthode de synthèse

### 3.2.1 Préparation du chitosan (matrice organique)

Le chitosan est un dérivé de la chitine présente dans les matériaux constitutifs de nombreux êtres vivants (ex : carapace de crabes et la crevette) et presque insoluble dans l'eau. Il a une certaine solubilité dans de l'acide acétique, sa structure chimique est  $(C_6H_{11}NO_4)_n$ .

Nous avons dissous 2 g de chitosane (poids moléculaire  $10^5$  à  $310^5$ ) avec 50 ml de l'acide acétique ( $pH$  2.5) sous agitation pendant quelques minutes et à température ambiante.

La solution de chitosan qui est déposée sur huit substrats de verre par dip-coating (appelée aussi méthode de trempage-retrait). Les substrats sont trempés dans la solution et retirés à vitesse constante.

Le film liquide s'écoule à la surface, adhère à la surface et se solidifie rapidement grâce à l'évaporation du solvant.

## 3.3 Préparation des solutions de chlorure de calcium

Cette synthèse nécessite la préparation de deux solutions. Une première solution de chlorure de calcium  $CaCl_2$  de concentration  $0,025M$ , est préparée par dissolution, sous agitation magnétique, de 2.8 g de  $CaCl_2$  dans 500 ml d'eau distillée.

Une deuxième solution de chlorure de calcium  $CaCl_2$  de concentration  $0,025 M$  est préparée par dissolution, sous agitation magnétique, de 2.8 g de  $CaCl_2$  dans 500 ml d'eau distillée à en ajoute 0.05 g d'acide polyacrylique (PAA) de forme chimique  $[-CH_2CH(CO_2H)-]_n$ .

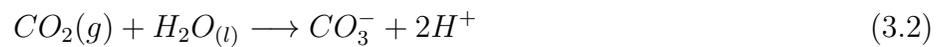
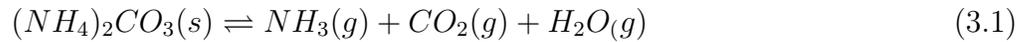
On utilise deux béchers en verre pour maintenir la solution de minéralisation, l'une avec solution de  $CaCl_2$  et l'autre avec solution de  $CaCl_2 + PAA$ . Les deux lames de verre ont une couches minces de chitosan sont introduite à l'intérieur des béchers. Ces lames ont été nettoyées en utilisant l'eau distillée puis par l'hydroxyde d'ammonium dilué ( $H_5NO$ ).

Les deux béchers sont placés dans une enceinte fermée qui contient quelques grammes de carbonate d'ammonium sous forme de un récipient. Cette expérience est réalisée à quatre températures différentes  $25^\circ C$ ,  $50^\circ C$ ,  $80^\circ C$  et  $100^\circ C$ . On laisse la réaction pendant quelques heures( Voir Figure

pour une illustration de la configuration physique).

Le mécanisme d'obtention des cristaux  $CaCO_3$  est régi par les réactions de dissociations et la précipitation (3.1), (3.2) et (3.3) données ci-dessous :

Les réactions chimiques de sublimation de carbonate d'ammonium sont



La décomposition du carbonate d'ammonium pour produire le dioxyde de carbone et de l'ammoniac gazeux dans un environnement fermé. La cristallisation est obtenue par l'intermédiaire de la diffusion de gaz de dioxyde de carbone dans une solution de chlorure de calcium pour la précipitation du  $CaCO_3$  sur les lames de verre selon les réactions.



Cette méthode est appelée la méthode de cristallisation par diffusion de vapeur (vapor diffusion crystallization method).

Les lames sont ensuite retirées et rincées avec de l'eau distillée et séchées à la température ambiante. les échantillons obtenues sont caractérisées par microscopie électronique à balayage et diffraction des rayons X.

---

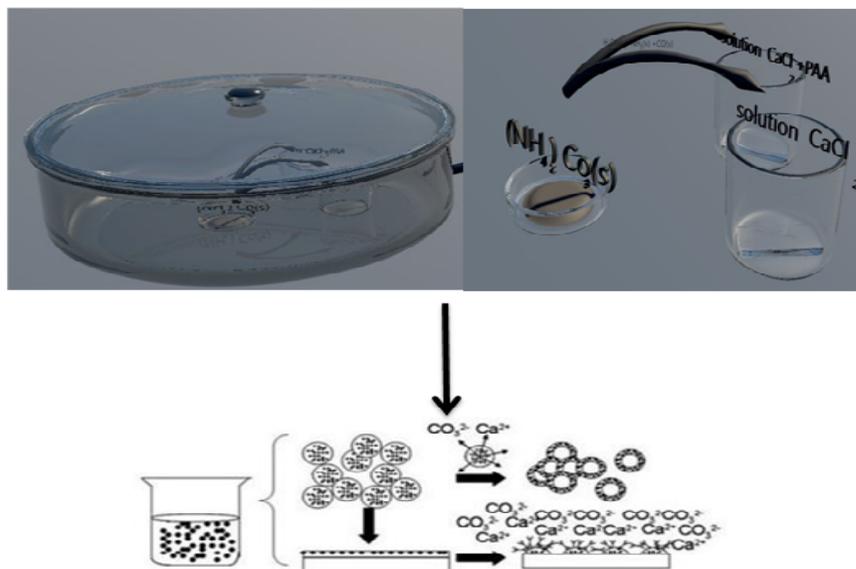


FIGURE 3.1 – Schéma d’approche de biominéralisation pour former de  $CaCO_3$  par la méthode de cristallisation par diffusion de vapeur.

### 3.4 Caractérisation

La visualisation de la morphologie des particules de  $CaCO_3$  a été effectuée en utilisant la microscopie électronique à balayage (*MEB*) de type JSM-6360LV) en utilisant un voltage de 10 *KV*. Les échantillons de  $CaCO_3$  sont métallisés par une mince couche d’or (environ 2 à 2.5 nm) pour réduire les effets de charge. Les spectres de diffraction de rayons  $X(XRD)$  de nos échantillons ont été obtenus sur un diffractomètre de marque Panalytical, en utilisant un tube  $Cu - K_\alpha$  fournissant un rayonnement de longueur d’onde  $\lambda = 1,54060$  nm à un taux de balayage de  $0,017^\circ$  en  $2\theta$  dans la géométrie de Bragg-Brentano. La tension d’accélération et le courant appliqué sont de 40 kV et de 30 mA, respectivement. ce diffractomètre est équipé d’un détecteur Xcélerator

L’analyse des spectres de diffraction a été effectuée en utilisant la méthode de Rietveld implémentée dans le logiciel *MAUD* (Material Analysis Using Diffraction). La taille moyenne des cristallites est affinée en utilisant un modèle isotrope et une texture arbitraire à été choisie par mens à bien l’analyse de Rietveld.

## 3.5 Effet de PAA sur les polymorphes de $CaCO_3$ à $25^\circ C$

### 3.5.1 Sans PAA

La figure 3.2a montre une image *MEB* globale de la surface d'un dépôt des particules de  $CaCO_3$  obtenues à  $25^\circ C$  sans *PAA*. Figure 3.2b représente la boule de vaterite et la figure 3.1c représente la calcite sous deux formes différentes rhomboédriques ou cubiques.

La taille moyenne de la calcite  $8,1\mu m$  et le diamètre moyen de la sphère de vaterite  $10\mu m$  est observés sur les images de *MEB*. Après l'analyse quantitative de diagramme de *XRD* (figure 3.3), on a prouvé qu'à  $25^\circ C$  sans l'ajout de *PAA*, il existe deux phases : la calcite et la vaterite.

D'après le tableau 3.1, la taille moyenne des cristallites est de  $7279(1309)$  pour la calcite et  $2767(1565)$  Å pour la vaterite. L'affinement Rietveld du diagramme de diffraction X obtenu sur un film déposé à cette température dans une courbe de différence assez plate (figure 3.3) des facteurs de fiabilité raisonnable.

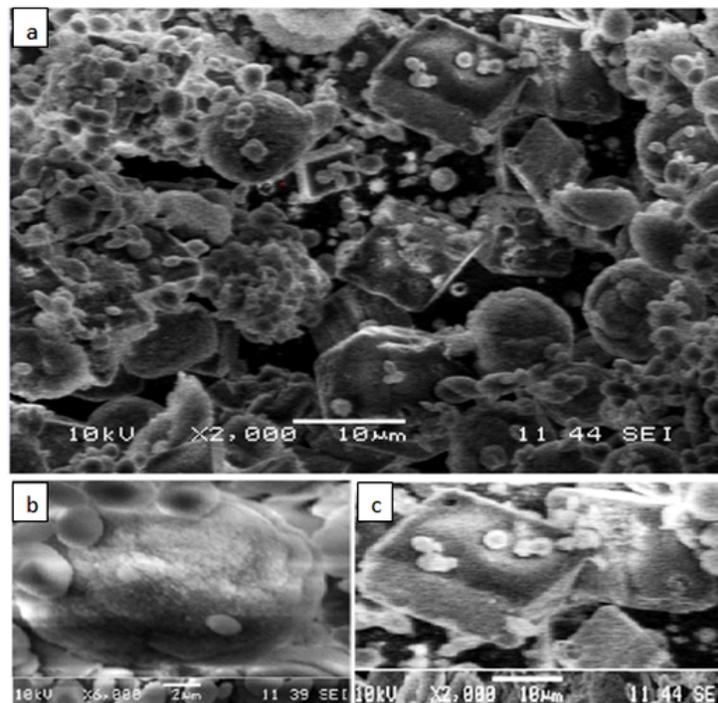


FIGURE 3.2 – Images *MEB* de la surface d'un dépôt des particules de  $CaCO_3$  obtenues à  $25^\circ C$  sans *PAA* (a) vue générale (b) boule de vaterite (c) Calcite sous deux formes différentes rhomboédriques ou cubiques

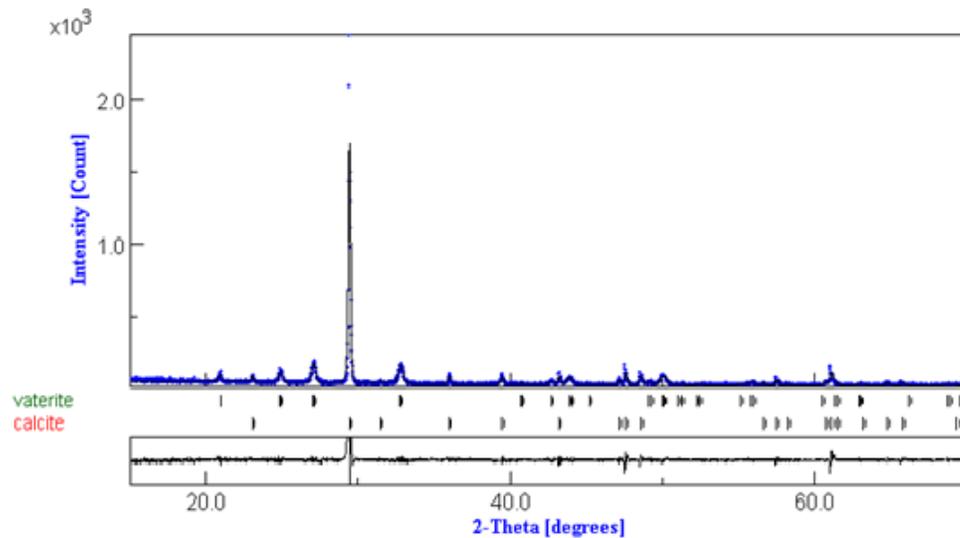


FIGURE 3.3 – Spectres observé, calculé et courbe différence au dernier cycle de l’analyse quantitative d’un échantillon obtenu à  $25^\circ\text{C}$  sans ajout de *PAA*.

### 3.5.2 Avec PAA

L’adjonction de l’additif organique *PAA* à la même température induit une modification de la morphologie de la calcite et la vaterite (figure 3.4a). Quand on compare ces résultats avec ceux obtenus à  $25^\circ\text{C}$  sans *PAA* on observe que les rhomboèdres de calcite (figure 3.4b) présentent plus de marches et ont des surfaces plus poreuses, et la particule de vaterite change de forme pour devenir une boule lisse (figure 3.4c). La longueur moyenne de la calcite et de  $17.3\mu\text{m}$  et le diamètre moyen de la sphère de vaterite est  $23\mu\text{m}$  sont observés sur les images de *MEB*.

D’après tableau 3.1, la taille moyenne des particules varie selon le réactif auquel le *PAA* est ajouté dans le milieu réactionnel ; la taille moyenne des particules de calcite est de  $7306(2469)\text{ \AA}$  et celle de la vaterite  $2765(878)\text{ \AA}$ .

L’affinement Rietveld du diagramme observé et calculé de la figure 3.5 donne une qualité raisonnable des facteurs de fiabilité.

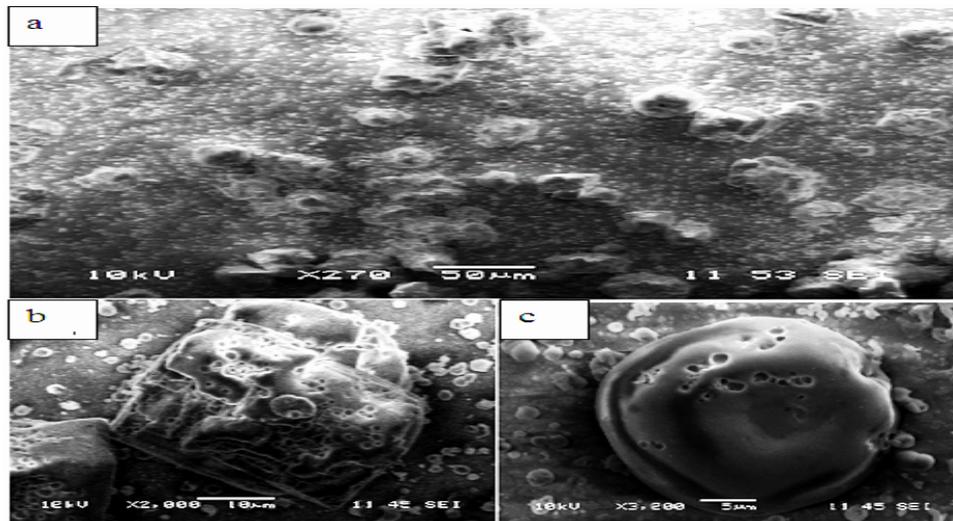


FIGURE 3.4 – Images *MEB* de la surface d'un dépôt des particules de  $\text{CaCO}_3$  obtenues  $25^\circ\text{C}$  avec *PAA* (a) vue générale (b) Calcite sous forme rhombique (c) boule de vaterite.

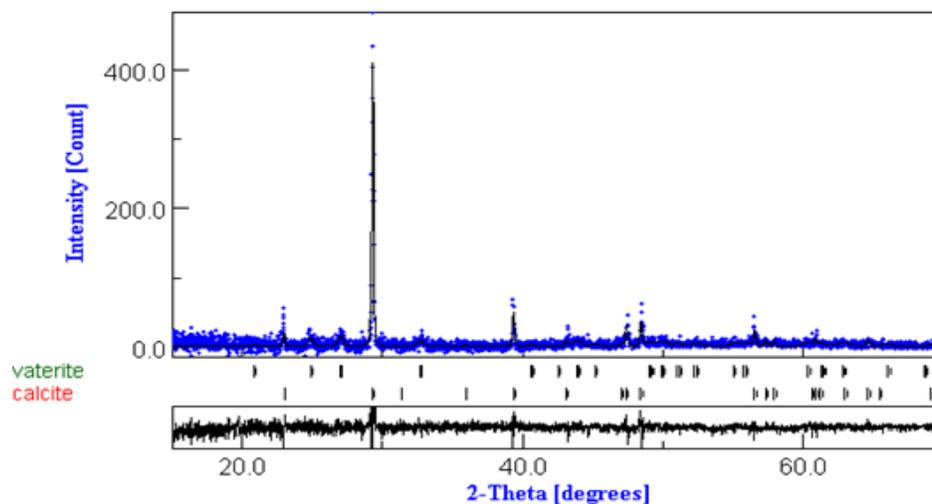


FIGURE 3.5 – Spectres observé, calculé et courbe différence au dernier cycle de l'analyse quantitative d'un échantillon obtenu à  $25^\circ\text{C}$  avec ajout de *PAA*.

## 3.6 Effet de PAA sur les polymorphes de $\text{CaCO}_3$ a $50^\circ\text{C}$

### 3.6.1 Sans PAA

A cette température, trois formes de particules sont observées.

La figure 3.6a montre une image globale des particules de calcite et vaterite obtenues à  $50^\circ\text{C}$ , ainsi que d'aragonite sous forme des tiges sur des agglomérats de la vaterite (figure 3.6b).

	Phase	a ( $\text{Å}$ )	b ( $\text{Å}$ )	c ( $\text{Å}$ )	Taille moyenne cristallites ( $\text{Å}$ )	$R_B$ (%) $R_w$ (%) $R_{exp}$ (%) $X^2$ (%)
25°C sans PAA	Calcite	4.9833(4)		17.031(1)	7279(1309)	22.43 30.97
	Vaterite	8.468(1)	7.152(3)	4.108(1)	2767(1565)	18.38 1.68
25°C avec PAA	Calcite	4.99953(5)		17.112(2)	7306(2469)	23.49 31.42
	Vaterite	8.489(9)	7.152(9)	4.117(5)	2765(878)	23.15 1.35
50°C sans PAA	Calcite	4.9922(5)		17.073(1)	7720(578)	15.97 30.05 8.58 3.53
	Vaterite	8.4802(4)	7.156(1)	4.1199(7)	2774(286)	
	aragonite	4.958(8)	7.992(8)	5.754(8)	179(30)	
50°C avec AAA	Calcite	4.98(1)		17.11(6)	1786(309)	12.57 16.13 8.77 1.88
	Vaterite	8.4678(8)	7.116(5)	7.116(5)	995(79)	
	aragonite	4.9628(4)	7.9659(7)	5.7479(5)	837(22)	
80°C sans PAA	Calcite	4.995(1)		17.079(4)	1194(80)	14.75 21.07 8.01 2.63
	Vaterite	8.4797(5)	7.171(1)	4.1216(9)	4226(32)	
80°C avec PAA	Calcite	4.9967(1)		17.0915(5)	4005(263)	31.05 40.95 9.87 4.05
	Vaterite	8.487(1)	7.175(1)	4.116(1)	1180(172)	
100°C sans PAA	Calcite	5.060(8)		16.75(2)	4021(918)	17.37 29.88 9.76 3.06
	Vaterite	8.3(1)	6.9(2)	4.4(1)	1180(120)	
	aragonite	4(2)	6.1(2)	4.3(1)	998(192)	
100°C avec PAA	Calcite	5.048(9)		16.758(2)	4098(603)	32.91 64.85 8.24 7.87
	Vaterite	8.2(2)	6.4(6)	4.3(2)	1180(301)	
	aragonite	4.2(1)	6.6(2)	4.3(1)	998(192)	

TABLE 3.1 – Paramètres affinés obtenus par affinement de Rietveld en utilisant le programme MAUD.

La longueur moyenne de la calcite est de  $8,5\mu\text{m}$  et le diamètre moyen de la particule de vaterite est de  $7,8\mu\text{m}$  et la longueur des tiges de l'aragonite ( $2\mu\text{m}$ ).

D'après le tableau 3.1, la taille moyenne des cristallites est de  $7720(578)$  Å pour la calcite et  $2774(286)$  Å pour la vaterite et l'aragonite  $179(30)$  Å.

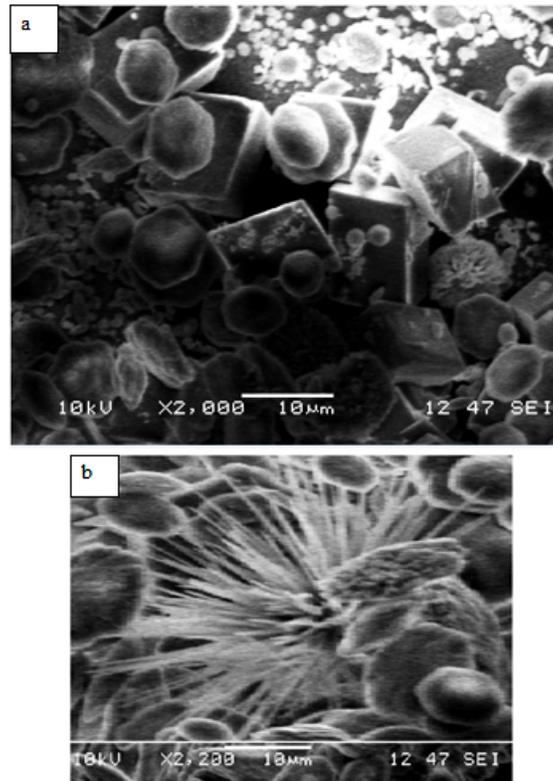


FIGURE 3.6 – Images *MEB* de la surface d'un dépôt des particules de  $\text{CaCO}_3$  obtenues à  $50^\circ\text{C}$  et sans *PAA* (a) vue générale des particules de calcite et vaterite et aragonite (b) sous-structure d'aragonite sous forme des tiges sur des agglomérats de vaterite.

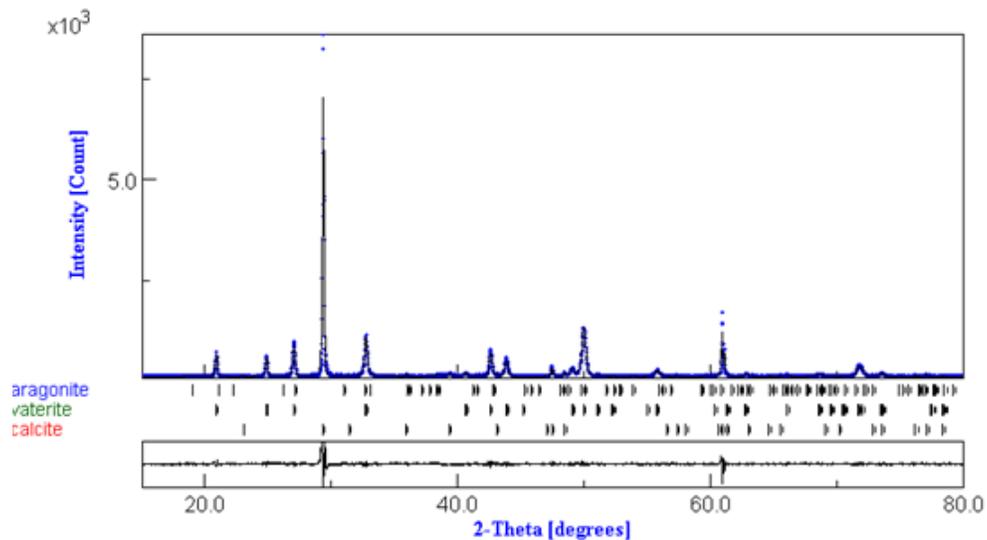


FIGURE 3.7 – Spectres observé, calculé et courbe différence au dernier cycle de l'analyse quantitative d'un échantillon obtenu à  $50^\circ\text{C}$  sans ajout de *PAA*.

### 3.6.2 avec PAA

L'adjonction de l'additif organique PAA à la même température induit une modification de la morphologie de la vaterite et l'aragonite (figure 3.8a), les particules de vaterite se transforment d'une forme de sphère à une forme de fleurs (figure 3.8b) et de l'aragonite de forme des tiges a une forme des dendrites (figure 3.8c).

La longueur moyenne des particules de la calcite est de  $20\mu m$  et le diamètre moyen de la fleur de vaterite est  $46\mu m$  et celle de l'aragonite  $20\mu m$ . On remarque que la calcite ne change pas de forme à cette température.

L'analyse quantitative de phase par *DRX* (figure 3.9 et table 3.1) montre une forte diminution des tailles moyenne des particules par rapport celles obtenues à  $50^\circ C$  sans PAA, pour la calcite est  $1786(309) \text{ \AA}$ , celle de la vaterite est de  $995(79) \text{ \AA}$  et celle de l'aragonite  $837(22) \text{ \AA}$ .

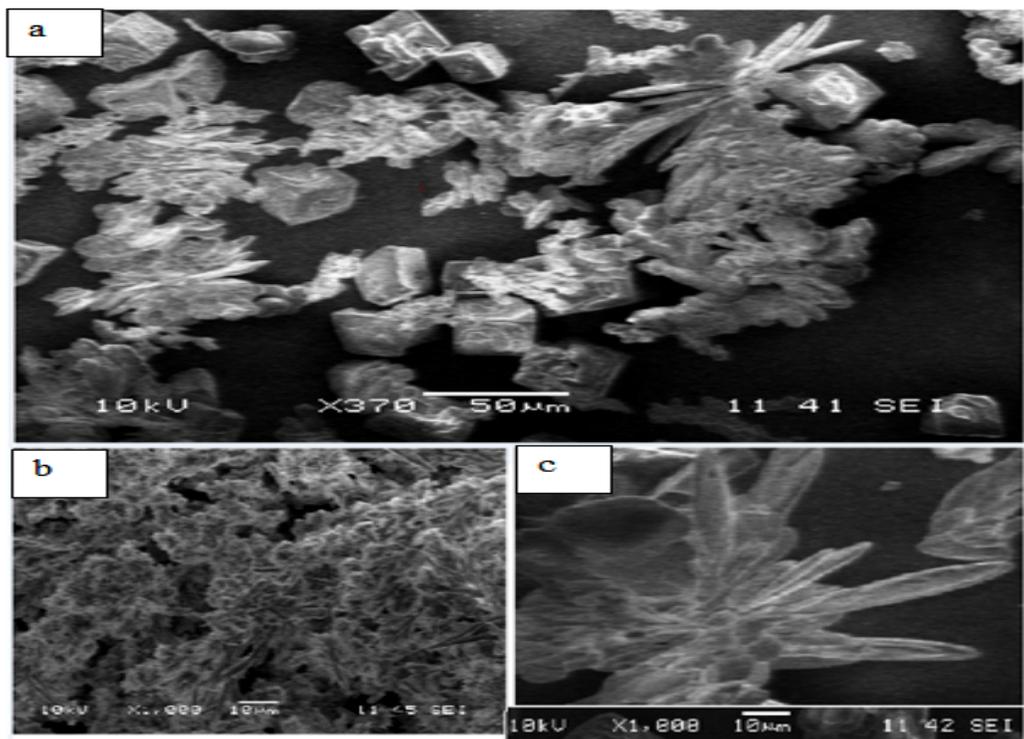


FIGURE 3.8 – Images MEB de la surface d'un dépôt des particules de  $CaCO_3$  obtenues à  $50^\circ C$  avec PAA (a) vue générale des particules de calcite, vaterite et aragonite (b) fleurs de vaterite (c) dendrites d'aragonite.

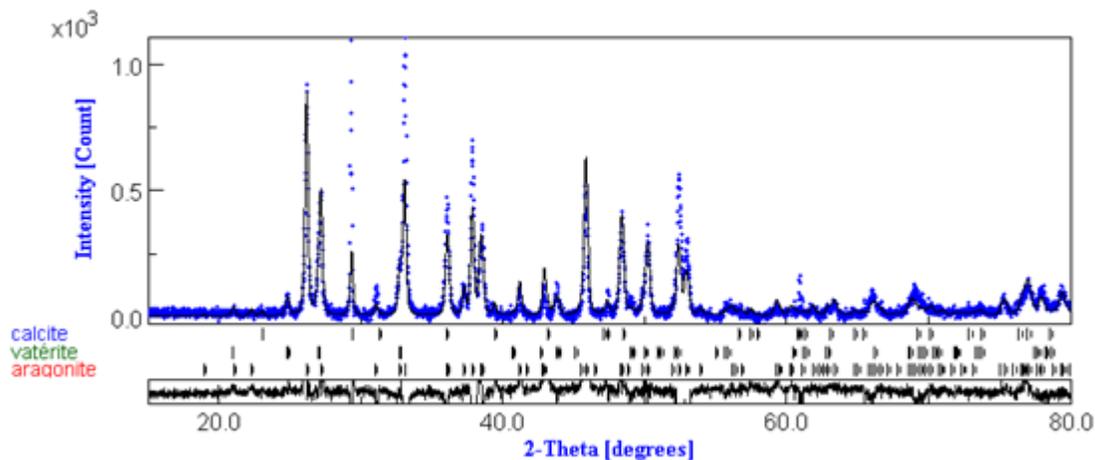


FIGURE 3.9 – Spectres observé, calculé et courbe différence au dernier cycle de l’analyse quantitative d’un échantillon obtenu à  $50^\circ C$  avec ajout de *PAA*.

### 3.7 Effet de PAA sur les polymorphes de $CaCO_3$ à $80^\circ C$

D’après les figures 3.10 et 3.11 on voit que les particules d’aragonite n’existent pas à cette température avec la présence ou absence. On remarque que deux polymorphes sont produits, la calcite et la vaterite ; ce résultat a été déjà observé à  $25^\circ C$ .

La taille moyenne des particules de la calcite sous forme cubique est de  $10\mu m$  et le diamètre moyen de la particule de vaterite est de  $(6\mu m)$  ; ces résultats sont obtenus sans l’ajout de *PAA*.

L’analyse de Rietveld ( figure 3.12 et table 3.1 ) montre la taille moyenne des cristallites est de  $1194(80)$  Å pour la calcite et  $4226(32)$  Å pour la vaterite

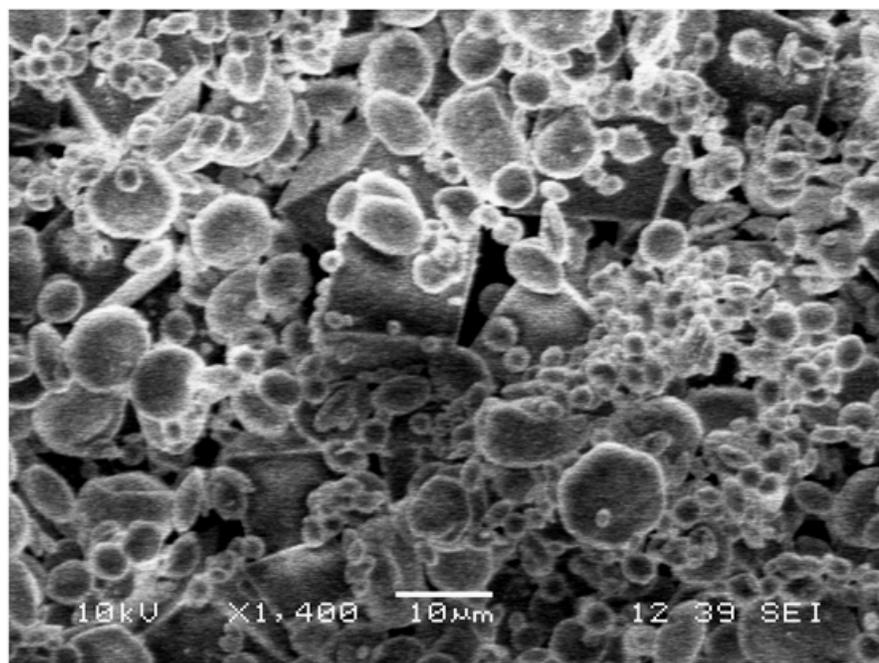


FIGURE 3.10 – Image MEB de la surface d'un dépôt des particules de  $\text{CaCO}_3$  obtenues à  $80^\circ\text{C}$  sans PAA vue générale des particules de calcite cubique et vaterite sphérique.

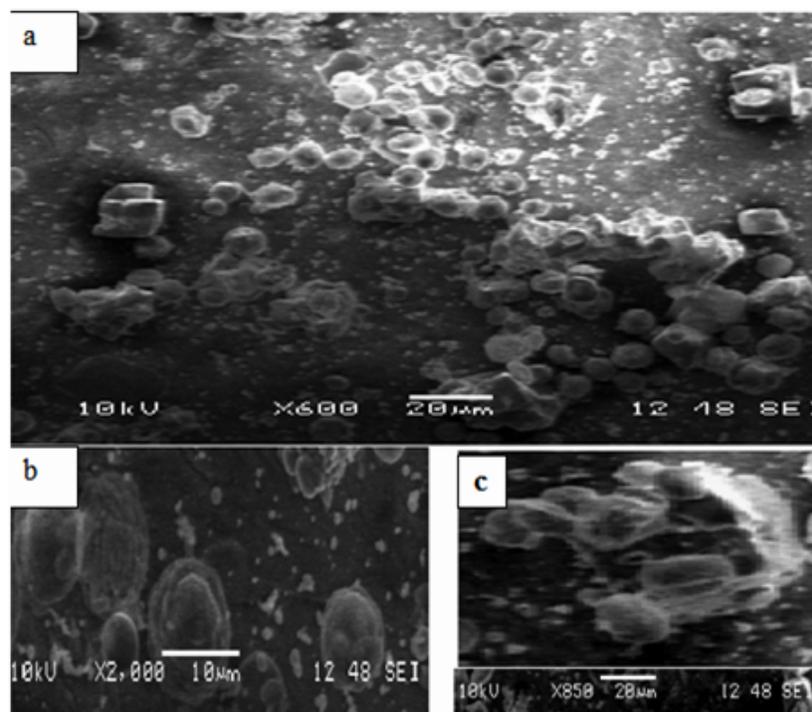


FIGURE 3.11 – Images MEB de la surface d'un dépôt des particules de  $\text{CaCO}_3$  obtenues à  $80^\circ\text{C}$  avec PAA (a) vue générale (b) Calcite sous forme rhombique (c) boule de vaterite.

La présence de l'additif organique PAA dans le milieu réactionnel induit , l'accroissement de la taille des cristallites de calcite et la réduction de celle de la vaterite .

La figure 3.11a montre une image globale des particules de calcite et vaterite obtenues à  $80^\circ\text{C}$  avec PAA et les figures 3.11b et 3.11c montrent les images de la calcite sous forme rhombique et celles de la boule de vaterite. Les résultats ont indiqué que dans une telle condition l'additif et la température n'ont pas d'effet sur la morphologie des particules et sur la transformation de polymorphe du  $\text{CaCO}_3$ .

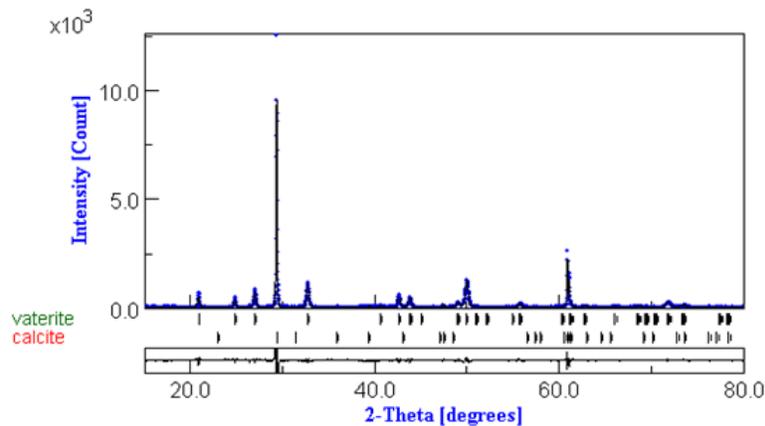


FIGURE 3.12 – Spectres observé, calculé et courbe différence au dernier cycle de l'analyse quantitative d'un échantillon obtenu à  $80^\circ\text{C}$  sans ajout de PAA.

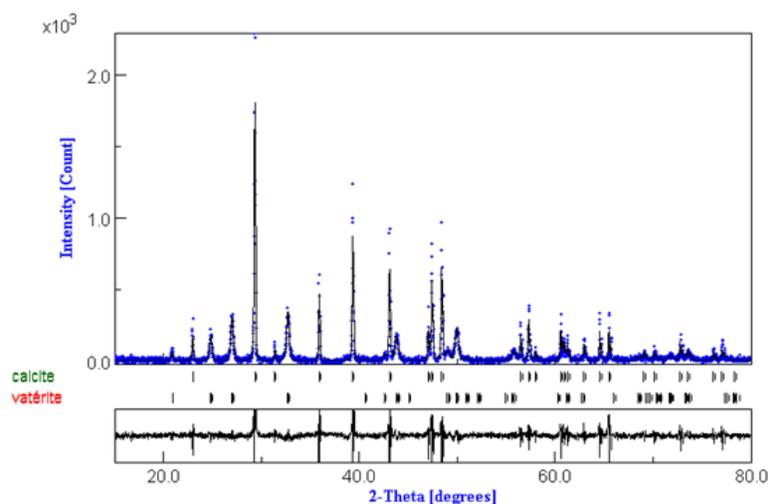


FIGURE 3.13 – Spectres observé, calculé et courbe différence au dernier cycle de l'analyse quantitative d'un échantillon obtenu à  $80^\circ\text{C}$  avec ajout de PAA.

### 3.8 Effet de PAA sur les polymorphes de $CaCO_3$ à $100^\circ C$

D'après la Figure 3.14a, on remarque que trois polymorphes sont produits : la calcite, la vaterite et quelques cristallites d'aragonite sous forme de bâtonnets . la figure 3.14b montre l'image de calcite sous forme cubique et la figure 3.14c montre une section de la boule de vaterite.

La taille moyenne des particules de la calcite sous forme cubique est de  $7.2\mu m$  et le diamètre moyen de la particule de vaterite et de  $46.7\mu m$  et celle de l'aragonite et de  $0.7\mu m$  ; ces résultats sont obtenus sans l'ajout de PAA.

L'analyse de Rietveld ( figure 3.16 et table 3.1 ) montre la taille moyenne des cristallites est de  $4021(918)$  Å pour la calcite et  $1180(120)$  Å pour la vaterite et  $998(192)$ Å pour l'aragonite. La présence de l'additif organique PAA dans le milieu réactionnel induit une augmentation des branches d'aragonite figure 3.16c.

On remarque l'augmentation de la température de mélange de  $80^\circ C$  à  $100^\circ C$  a favorisé la formation de l'aragonite.

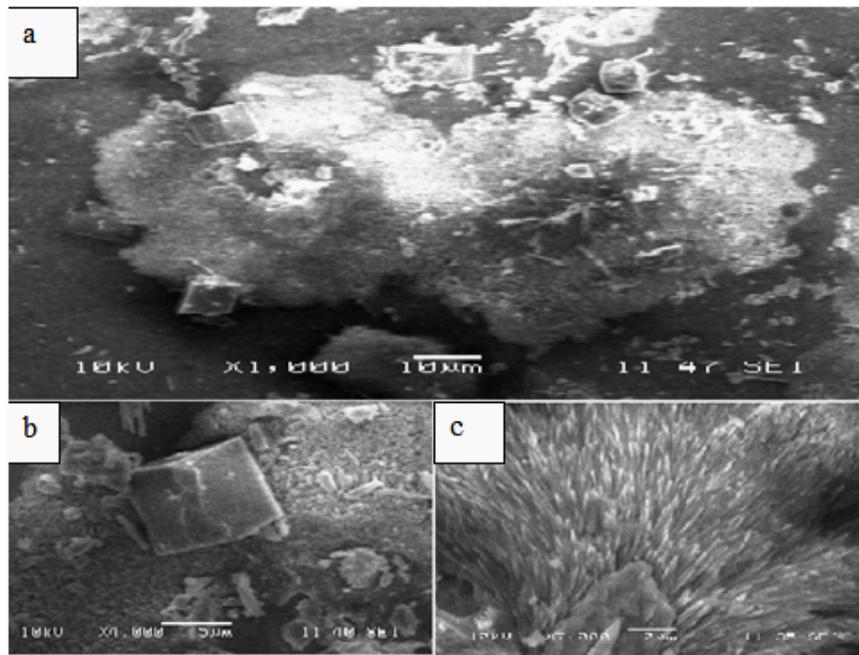


FIGURE 3.14 – Images M E B de la surface d'un dépôt des particules de  $CaCO_3$  obtenues à  $100^\circ C$  sans PAA (a) vue générale des particules de calcite et vaterite et quelques cristallites d'aragonite sous forme des tiges (b) Calcite sous forme cubique (c) vue d'une section diamétrale de la boule de vaterite.

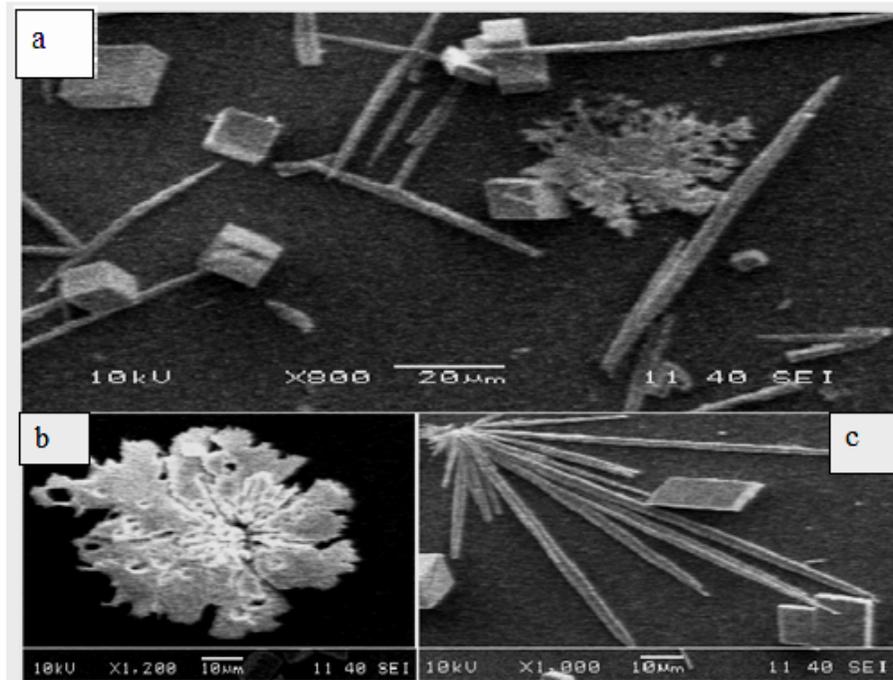


FIGURE 3.15 – Images M E B de la surface d'un dépôt des particules de  $CaCO_3$  obtenues à  $100^\circ C$  avec PAA (a) vue générale des particules de calcite et vaterite et aragonite (b) fleurs de vaterite (c) Agglomérat des tiges hexagonales de l'aragonite

D'après les deux diffractogrammes 3.16 et 3.17 de particules de  $CaCO_3$  synthétisées à  $100^\circ C$  on observe qu'il existe une orientation préférentielle. Le dépôt semble devenir moins épais en moyenne l'augmentation de la température, et les domaines diffractant diminuent aussi en taille. Ainsi l'information qui peut être tirée de l'affinement Rietveld est cohérente avec les observations réalisées par MEB.

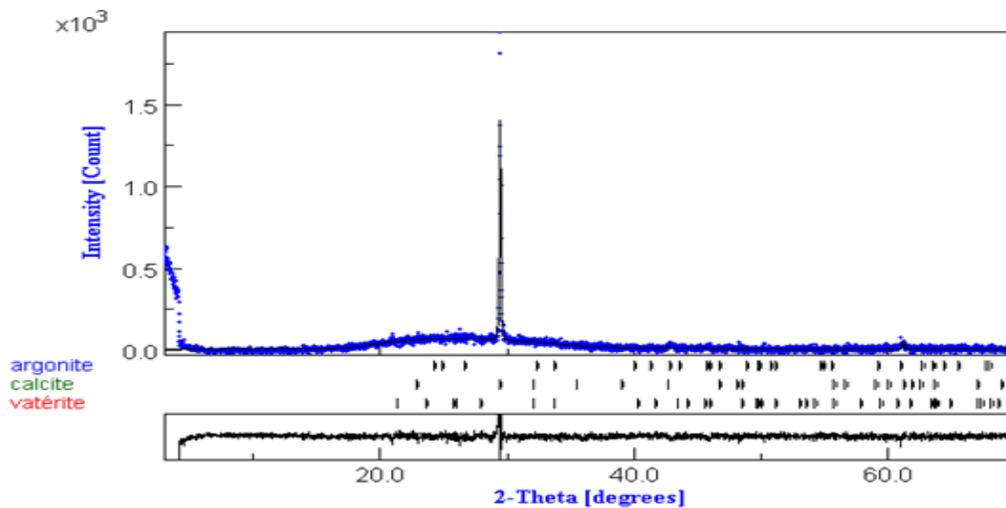


FIGURE 3.16 – Spectres observé, calculé et courbe différence au dernier cycle de l'analyse quantitative d'un échantillon obtenu à  $100^\circ\text{C}$  sans ajout de PAA.

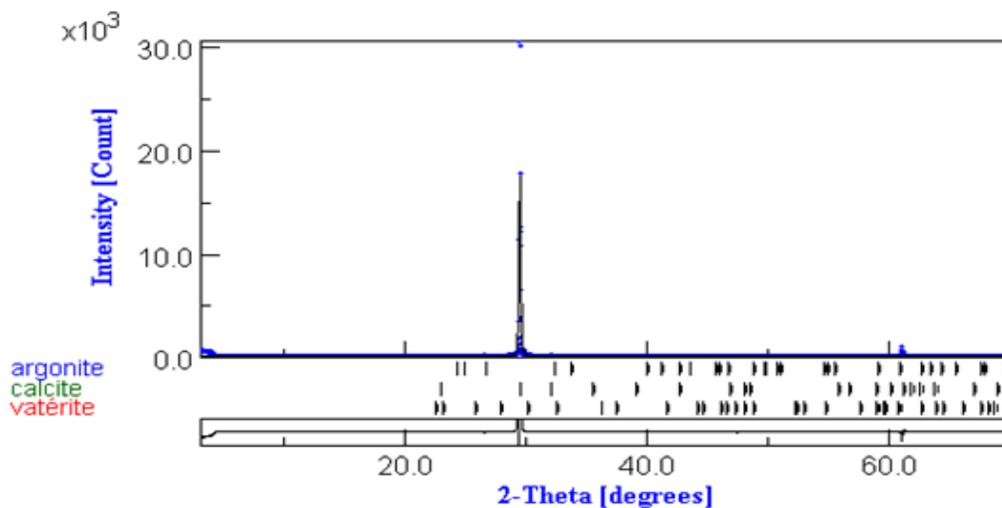


FIGURE 3.17 – Spectres observé, calculé et courbe différence au dernier cycle de l'analyse quantitative d'un échantillon obtenu à  $100^\circ\text{C}$  avec ajout de PAA.

De nombreux travaux ont révélé l'existence d'un impact des paramètres de synthèse sur la taille des cristallites et la morphologie du carbonate de calcium : tel que la température et l'additif organique soluble ou insoluble.

D'après le tableau 3.1 on observe que les paramètres de mailles des différentes phases sont diminués par rapport à ceux de base des données et cela est dû à l'augmentation de la température, cela est valable pour deux échantillons l'un avec le PAA et l'autre sans PAA.

### 3.9 Effet du PAA et le chitosane sur le polymorphisme et la morphologie de $CaCO_3$

Au cours de la précipitation du carbonate de calcium on a observé qu'il y a de fortes interactions entre les groupes carboxyliques du PAA et les ions calcium.

En l'absence de PAA, le  $CaCO_3$  se cristallise sur le film de chitosane. Quand PAA est ajouté dans la solution sursaturée, le  $CaCO_3$  se cristallise comme couche mince composée d'agrégats. Comme on l'a rapporté précédemment, quand on ajoute PAA à la solution, les chaînes  $COO^-$  de PAA commencent à former des complexes avec les ions libres de  $Ca^{2+}$  et les chaînes chitosane faiblement ionisées de  $NH_3^+$ .

Lorsque la quantité de vapeur augmente à l'intérieure de milieu réactionnelle, la concentration des ions de  $CO_3^{2-}$  augmente ce qui favorise la nucléation de  $CaCO_3$ .

En raison de la présence de PAA dans la solution, la cristallisation en volume de  $CaCO_3$  est supprimée par l'adsorption de PAA, et la cristallisation extérieure est favorisée à proximité de la surface chitosane due à une sursaturation plus élevée.

---

# Conclusion générale

L'objectif principal de ce travail est de déterminer le rôle des molécules insolubles dans l'eau dans la biominéralisation du carbonate de calcium présent dans les coquilles de mollusques. Pour ce faire nous avons synthétisé des couches minces de carbonate de calcium sur des films de chitosane déposés sur des substrats en verre en présence ou en absence de PAA. La méthode utilisée est la méthode de cristallisation par diffusion de vapeur.

L'effet de la matrice organiques (chitosane) en présence de ou en absence de PAA sur la croissance des polymorphes (calcite, vaterite et aragonite), a été étudié à différentes températures. Les dépôts formés ont été analysé par microscopie électronique à balayage (MEB) et les spectres de diffractions réalisés ont été affinés avec la méthode de Rietveld.

Les résultats de cette étude montre que la chitosane joue un rôle déterminant lors de la croissance en privilégions la croissance de l'un des polymorphes du carbonate de calcium par rapport à d'autre. La matrice stabilise la croissance de la vaterite. L'effet de la matrice a aussi un rôle d'orientation des cristaux puisque nous avons constaté une forte texture lors de la croissance. L'adjonction du PAA modifie également l'équilibre polymorphique.

Les résultats prouvent que la calcite et la vaterite obtenues à  $25^{\circ}C$  sans PAA en forme sphérique pour la vaterite et en deux formes pour la calcite, ces deux formes sont différentes rhomboédriques ou cubiques et l'adjonction de PAA privilégie une modification de morphologie de la calcite sous forme rhombique. L'augmentation de la température de  $25^{\circ}C$  à  $50^{\circ}C$  favorise l'observation des trois phases : calcite, vaterite et aragonite. l'absence ou la présence de PAA introduit des modifications morphologiques sur les cristallites de  $CaCO_3$  : celle de l'aragonite d'une forme de tiges à une forme dendrites et celle de la vaterite d'une forme sphérique à une forme de fleurs. L'augmentation de la température de  $50^{\circ}C$  à  $80^{\circ}C$  favorise la disparition de la phase de l'aragonite, ce résultat a été

---

déjà observé à  $25^{\circ}\text{C}$ . Cela indique que dans une telle condition l'additif et la température n'ont pas d'effet sur la morphologie des particules et sur la transformation de polymorphe du  $\text{CaCO}_3$ . L'augmentation de la température de réaction conduit à l'apparition d'un troisième polymorphe à partir de  $100^{\circ}\text{C}$  qui est l'aragonite. La stabilité de la morphologie de ce dernier est favorisée à la présence de PAA. La température semble être le paramètre clé pour le contrôle de la morphologie des phases car sa variation fait apparaître des particules allant de la forme cubique à celle en bâtonnets en passant par celle en forme rhomboédrique à celle de fleurs.

Ces résultats nous ouvrent plusieurs perspectives de recherches pour l'avenir. Ils nous encouragent à étudier la cinétique de formation des phases de  $\text{CaCO}_3$  et aussi à utiliser d'autres techniques de synthèse, d'autres additifs ainsi que d'autres techniques de caractérisation telles que celle de MET et celle de Spectroscopie Raman.

---

---

# Bibliographie

- [1 ]Business and Nature in Productive, Efficient Harmony” de David Perlman, San Francisco Chronicle, 30 novembre 1997, p. 5 ; [http ://www.biomimicry.org/reviews-text.html](http://www.biomimicry.org/reviews-text.html)
- [2 ][www.inspire-institut.org](http://www.inspire-institut.org)
- [3 ]TEGHIDET.H, 2012 Etude de la cristallisation contrôlée de la calcite par voie électrochimique. Effet des ions étrangers au système calccarbonique sur la nucléation-croissance de la calcite, Thèse doctorat à l’Université A/ Mira de Bejaia (Algérie) et à l’Université de Pierre et Marie curie (France).
- [4 ]Mann, S. Biomineralization : Principles and Concepts in Bioinorganic Materials Chemistry, Oxford Univ. Press : New York, 2001.
- [5 ]A.W. Xu, Y. Ma, H. Colfen, J. Mater. Chem. 17 (2007) 415.
- [6 ]Treccani, L. Protein-Mineral Interaction of Purified Nacre Proteins with Calcium Carbonate Crystals, Doctor Thesis : Bremen University, 2006.
- [7 ]Becker, A. Structural Characterisation of Biominerals and Biomimetic Crystallization of Calcium Carbonate, Dissertation : University of Duisburg-Essen, 2005.
- [8 ]Lovenstam, H. A. ; Weiner, S. On biomineralization, Oxford Univ. Press : Oxford, 1989.
- [9 ]Hassiba TEGHIDET, 2012 Etude de la cristallisation contrôlée de la calcite par voie électrochimique. Effet des ions étrangers au système calccarbonique sur la nucléation-croissance de la calcite, Thèse doctorat à l’Université A/ Mira de Bejaia (Algérie) et à l’Université de Pierre et Marie curie (France).
- [10 ]Pascal P. 1958. Nouveau traité de chimie minérale. Ed. Masson, Tome IV, Paris.
- [11 ]Dr. rer. nat., 2008 Biomimetic Formation of CaCO<sub>3</sub> Particles Showing Single and Hierarchical Structures, Thèse doctorat à l’Université Regensburg (Allemand).
-

- 
- [12] ]Deer, W. A. ; Howie, R. A. ; Zussman, J. Introduction to the Rock Forming Minerals, Longman : Harlow, UK, 1992.
- [12] ]Dickens, B. ; Bowen, J. S. J. Res. Natl. Bur. Stand., Sect. A : Phys. Chem. 1971, 75,27.
- [13] ]Armel lebail, Ouhenia, S,Damiel chteingner 2011.micro twinning hypothesis for a more ordered vateriet.Journal powder diffraction,16 .
- [14] ]Effenberger, H. Monatsh. Chem. 1981, 112, 899.
- [15] ]Peuel F, Veessler S, Mangin D, cristallitation –aspects théoriques ,technique de l’engerieur ,TI2710,1-16,2005.
- [16] ]Couriol Mise au point de procède continu de fabrication industrielle de la glycine et optimisation de sa préparation par cristallisation ,Thèse de l’université de Pierre et Marie curie, paris,1997.
- [17] ]M. Cournil, “Modèles de Germination Primaire,” in Conférence Ecole des Mines de Paris,2001.
- [18] ] J. P. Klein, R. Boistelle, and J. Dugua, “Cristallisation. Aspects théoriques,” Technique del’Ingénieur, traité Génie des procédés, pp. 1 - 19.
- [19] ]B. Mutaftschiev, “Surface des solides - Couches minces. Croissance cristalline,” Techniques de l’Ingénieur, traité Sciences fondamentales, vol. A 245, pp. 1-21.
- [20] ]Giraud-Guille M.M. 1998. Plywood structures in nature. Curr. Opin. Solid State Mater. Sci. 3 :221-227.
- [21] ]Chevallard C., Guenoun P., (2006) Les matériaux biomimétiques. Bulletin de la Société Française de Physique., 155, 5.
- [22] ] J. Ian Langford and Daniel Louër, (1996) ,Rep. Prog.Phys. 59 ; 131-234 .
- [23] ]E Ruska : "The Early Development of Electron Lenses and Electron Microscopy", S. Hirzel Verlag Stuttgart (1980) 113-116.
- [24] ] Vu Thien B., (2004) Les sources d’électrons, Conférence, Réunion GN-MEBA des 2 et 3 décembre, Paris.
- [25] ] Reimer L., (1985) Scanning electron microscopy, Springer Series in Optical Sciences, Springer-Verlag.
-

- 
- [26 ] Eberhart J.P., (1997) analyse structurale et chimique des matériaux, Ed. Dunod, Paris. .
- [27 ] Charlot F., Crisci A., Maniguet L., Robaut F., Roussel-Dherbey F., (2007) Le point sur la microanalyse X ; Technologie Appliquée Spectra Analyse N° 256 22-43 Juin – Juillet.
- [28 ] P.GRAVEREAU. (2012) . cours Introduction à la pratique de la diffraction des rayons X par les poudres, Université Bordeaux I , 209 .
- [29 ] Jones, F.W. (1938). The Measurement of Particle Size by the X-ray Method, Proc Roy Soc, 166A, 16-43p.
- [30 ] Scherrer, P. (1918). Estimation of the Size and Internal Structure of Colloidal Particles by Roentgen Rays, Gött Nachr., 2, 98–100.
- [31 ] H. P. Klug & L. E. Alexander, Ed. Addison-Wesley, New York (1974)
- [32 ] B. E. Warren, X-ray diffraction, Ed. Addison-Wesley, New-York (1969).
- [33 ] Rietveld, H. M. (1967). Line profiles of neutron powder-diffraction peaks for structure refinement. Acta Cryst., 22, , 151-152.
- [34 ] Rietveld, H. M. (1967). Line profiles of neutron powder-diffraction peaks for structure refinement ; Acta. Crystallogr., 22, 151-152.
- [35 ] Guinebretière, R. (2006). Diffraction des rayons X sur échantillons polycristallins. Paris, hermes.
- [36 ] Hewat, A. (1973). Cubic-tetragonal-orthorhombic-rhombohedral ferroelectric transitions in perovskite potassium niobate : neutron powder profile refinement of the structures. J.
- [37 ] Phys. C : Solid State Phys. , 6, 2559-2572. D. B. Wiles & R. A. Young, J. Appl. Cryst., 14, 149 (1981).
- [38 ] Larson, A. C. & Von Dreele, R. B. (1986). GSAS. General Structure Analysis system. Report LAUR 86-748. Los Alamos National Laboratory , NM, USA.
- [39 ] Larson, A. C. & Von Dreele, R. B. (1986). GSAS. General Structure Analysis system.
- [40 ] Rodriguez Carvajal, J. (1990) Abstracts of the Satellite Meeting on Powder Diffraction of the XV Congress of IUCr, Toulouse, France, p. 127
- [41 ] Le Bail A 1985 Proc. 10th Colloque Rayons X pp 45–58, Siemens, Grenoble 1992 Accuracy in Powder Diffraction II ed E Prince and J K Stalick NIST Spec. Pub.
-

- 
- [42] ]LE BAIL A., Powder Diffr. 20, 316-326 (2005)
- [43] ]Lutterotti L., Matthies S., Wenk H.-R. (1999) : MAUD (Material Analysis Using Diffraction) : a user friendly Java program for Rietveld texture analysis and more, National Research Council of Canada, Ottawa 1999, 1599-1604.
- [44] ]J. I. Langford, Proc. Int. Cont. On Accuracy in powder diffraction II, Nist special publ., 846, 110 (1992).
- [45] ]R. L. Snyder, In advance in materials characterisation II, Ed. Plenum Press, 449 (1983).
- [46] ]Young, R. A. (1993).Rietveld Method, Oxford University Press.
- [47] ]G. Cagliotti, P. Paoletti and F. P. Ricci,choice of collimators for a crystal spectrometer for neutron diffraction Nucl. Instrum. Method, 35, 223 (1958).
- [48] ]Caglioti, G., Paoletti, A., and Ricci, F. P. (1958). "Choice of collimators for a crystal spectrometer for neutron diffraction." Nuclear Instruments 3(4) : 223-228.
- [49] ]G. S. Pawley. (1981). J. Appl. Cryst., 14, 357.
- [50] ]J. W. Richardson R. A. Young, Rietveld Method, (1993), 5 .
- [51] ]J.P.Eberhart," Méthodes physiques d'étude des minéraux et des matériaux solides, D Doin Editeur (1976).
- [52] ]Dollase, W.A., (1986). Correction of intensities for preferred orientation in powder diffraction : application of the March model. J. Appl. Cryst. 19, 267-272.
- [53] ]A. J. C. Wilson, Ed. Eindhoven (1963) Mathematical Theory of X-ray Powder Diffractometry.
- [54] ] Matulis, C.E.; Taylor, J. C.(1993). A theoretical model for the correction of intensity aberrations in Bragg-Brentano X-ray diffractometers - detailed description of the algorithm. J. Appl. Cryst. , 26, 351-356.
- [55] ]Alexander, L. E. (1948). Geometrical Factors Affecting the Contours of X-Ray Spectrometer Maxima. I. Factors Causing Asymmetry, J. Appl. Phys., 19, 1068-1071.
- [56] ]C, Kluwer. (1999) .International Tables For Crystallography, Vol. Academic Publishers .
- [57] ]R. Delhez, T. H. Keiser, J. I. Langford, D. Louër, E. J. Mittemeijer & E. J.Sonneveld, Rietveld Method, Monograph on crystallography on crystallography, 5, (1993).
-

- 
- [58 ]Langford, J. I., Auffrédic , A., Louër, J. P. , Louër, D.; Boultif, A. (1993). The use of pattern decomposition to study the combined X-ray diffraction effects of crystallite size and stacking faults in ex-oxalate zinc oxide. *J. Appl. Cryst.*, 26, 22-33.
- [59 ]Hill JR, Fischer RX (1990) Profile agreement indices in Rietveld and pattern-fitting analysis. *J Appl Cryst* 23 :462–468.
- [60 ]Hill JR, Howard CJ (1987) Quantitative phase analysis from neutron powder diffraction data using the Rietveld method. *J Appl Cryst* 20 :467–474.
- [61 ] POUGET.E DUJARDIN.E et ARTZNER.F , Biominéralisation :de la compréhension d'architectures naturelles aux nanomatériaux bio-inspirés.
- [62 ]Chen, L.S., Mai, Y.W. and Cotterell, B. (1989). Impact Fracture Energy of Mineral-Filled Polypropylene. *Polymer Engineering and Science*, 29 (8), 505-512.
- [63 ] Yu, J.G., Lei, M., Cheng, B. and Zhao, X.J. (2004a). Effects of PAA additive and temperature on morphology of calcium carbonate particles. *Journal of Solid State Chemistry*, 177 (3), 681-689.
- [64 ]Ouhenia S., (2008) Simulation de diagrammes de diffraction par la méthode combinée : application aux systèmes  $CaCO_3$ , Thèse doctorat à l'Université A/ Mira de Bejaia (Algérie) et à l'Université de Caen Basse-Normandie (France).
- [65 ]Wray, J.L. and Daniels, F. (1957). Precipitation of Calcite and Aragonite. *Journal of the American Chemical Society*, 79 (9), 2031-2034.
- [66 ]Cheng, B., Lei, M., Yu, J.G. and Zhao, X.J. (2004). Preparation of monodispersed cubic calcium carbonate particles via precipitation reaction. *Materials Letters*, 58 (10), 1565- 1570.
-