

Forme des Cristallites d'Oxyde de Cadmium Produits par décomposition de l'Hydroxyde

J. C. NIEPCE* ET M. TH. MESNIER

Laboratoire de Recherche sur la Réactivité des Solides, Université de Dijon, 21000 Dijon, France

ET D. LOUËR

Laboratoire de Cristallographie, Université de Rennes, Avenue du Général Leclerc, 35031 Rennes Cédex, France

Received January 28, 1977; in revised form March 22, 1977

The structural transformation that occurs in the cadmium hydroxide decomposition reaction has the morphological and crystallographic character of a martensitic transformation. The authors predict the shape of the oxide crystallites produced during the reaction, viz., small platelets developed parallel to the (111) oxide planes. The difficulty in assessing their shape by analysis of X-ray diffraction line profiles is discussed. Electron microscope and X-ray diffraction results are presented and it is shown that the oxide crystallite shape is dependent on whether the precursor is hydroxide or carbonate.

I. Introduction

C'est l'étude du mode de transformation structurale associé à la réaction de décomposition d'un solide cristallin minéral selon le schéma.

Solide cristallin 1 \rightarrow Solide cristallin 2 + Gaz qui nous a amenés à rechercher la morphologie des cristallites du solide 2.

La réaction étudiée est la décomposition de l'hydroxyde de cadmium $\text{Cd}(\text{OH})_2$ en oxyde CdO et accessoirement celle des hydroxydes isotopes $\text{Ca}(\text{OH})_2$ et $\text{Mg}(\text{OH})_2$ en oxydes correspondants.

Il a été montré (1) que la transformation structurale a les caractéristiques morphologiques et structurales d'une transformation par cisaillement et non celles d'une transform-

ation par germination-croissance:

conservation de l'ordre d'empilement atomique,¹

dimensions constantes des cristallites produits quel que soit le degré d'avancement de la réaction et quelle que soit la vitesse de celle-ci, lorsqu'elle est réalisée dans des conditions expérimentales telles qu'aucun phénomène d'évolution ne soit associé à la formation des cristallites.

Dans une transformation par cisaillement, dont l'exemple type est la transformation martensitique, les cristallites de la nouvelle phase s'individualisent en arrière du plan de

¹ La transformation structurale $\text{Cd}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{CdO}$ est topotactique. Certains auteurs ne donnent pas ce qualificatif à une transformation de type martensitique car il n'y a pas échange de matière; elle est appelée endotactique (13, 14).

* Correspondence must be addressed to Dr. J. C. Niepce.

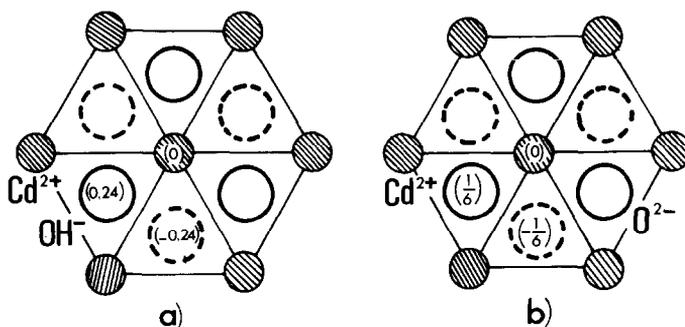


FIG. 1. (a) Ensemble de deux couches parallèles d'ions OH^- emprisonnant une couche de cations Cd^{2+} dans $\text{Cd}(\text{OH})_2$. Projection cotée sur $(001)_H$. (b) Ensemble de deux couches parallèles d'ions O^{2-} emprisonnant une couche de cations Cd^{2+} dans CdO . Projection cotée sur $(111)_O$.

cisaillement lorsque la cohérence entre les deux réseaux cristallins n'est plus possible; ce sont donc des raisons mécaniques qui limitent la taille définitive des cristallites produits.

Une première analyses des conséquences d'un tel mode de transformation nous a conduits à envisager, puis à mettre en évidence expérimentalement, l'existence de dimensions critiques maximales directionnelles des cristallites d'oxyde (2, 3). L'objet de ce travail est de présenter les résultats obtenus concernant la forme des cristallites d'oxyde ayant ces dimensions maximales et de montrer que cette étude, bien que plus délicate que celles des dimensions, a un intérêt fondamental pour l'établissement du mode de transformation.²

II. Prevision de la forme des cristallites d'oxyde CdO par comparaison des structures de l'hydroxyde et de l'oxyde

Corrélation entre les structures cristallines. L'hydroxyde de cadmium β a une structure cristalline du type CdI_2 . Perpendiculairement à l'axe $[001]_H$ ³ les atomes de cadmium occupent les sites octaédriques compris entre deux

² Dans le cas de la décomposition de $\text{Ni}(\text{OH})_2$ en NiO et grâce à des mesures d'aires spécifiques des auteurs (15) viennent d'obtenir des résultats expérimentaux tout à fait en accord avec ceux qui sont développés dans cet article.

³ La lettre H ou O en indice inférieur désignera ce qui est relatif à l'hydroxyde ou à l'oxyde.

couches hexagonales d'ions OH^- (Fig. 1a), à raison d'un plan cationique sur deux totalement lacunaire (Fig. 2a).

Dans l'oxyde cubique faces centrées type NaCl , l'arrangement atomique, perpendiculairement à l'axe $[111]_O$, présente une grande analogie (Fig. 1b) mais toutes les cavités octaédriques situées entre les atomes d'oxygène sont occupées par les atomes de cadmium (Fig. 2b).

La Fig. 2 rend compte des modifications structurales intervenant lors de la transformation. Elle est caractérisée par une très forte contraction de la structure suivant l'axe ternaire, la période réelle passe de 14.106 à 8.13 Å. Dans le plan des couches hexagonales la contraction est très faible, la période passe de 3.496 à 3.320 Å. L'évolution morphologique macroscopique associée à cette transformation est illustrée par le cliché de microscopie électronique à balayage de la Fig. 3 obtenu avec un cristal d'hydroxyde de calcium décomposé.

Fragmentation directionnelle de l'édifice cristallin. Nous avons présenté (2, 4, 5)⁴ un modèle de schéma réactionnel selon lequel les cristallites d'oxyde résultent de deux fragmentations successives, la première due à la création de lacunes d'oxygène et la deuxième associée à la transformation structurale pro-

⁴ Dans ces trois articles sont données les références aux travaux de divers auteurs s'étant préoccupés du mécanisme réactionnel.

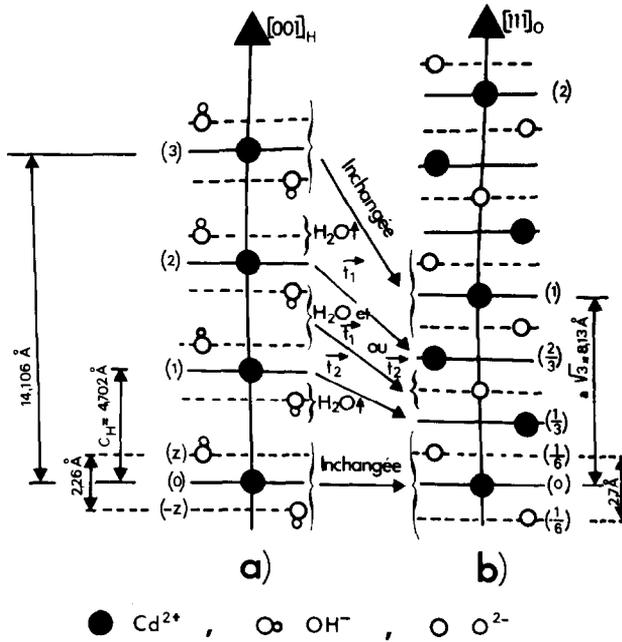


FIG. 2. (a) Coupe de la structure Cd(OH)₂ selon [001]_H dans le plan (11 $\bar{2}$ 0)_H. (b) Coupe de la structure CdO selon [111]_O dans le plan (2 $\bar{2}$ 0)_O.

prement dite. La forme des cristallites d'oxyde, fruit de la fragmentation globale, est donc conditionnée par les corrélations structurales et par l'intensité des contraintes associées au départ de l'eau des sites occupés par les ions OH⁻.

Considérons, dans un cristal du solide initial, une direction cristallographique sur laquelle se répètent des sites équivalents (Fig. 4). La création d'une lacune engendre une contrainte *F* sur le type de site considéré et le plus proche de la lacune. Supposons maintenant que *n* lacunes contiguës aient été créées dans cette direction; en extrémité du domaine lacunaire les contraintes exercées sur les sites sont représentées par $f = f(n + 1)/2, F$, fonction croissante de *n* et de *F*.

Il y aura rupture de la chaîne atomique si

$$f(n + 1)/2, F > T,$$

où *T* désigne la résistance maximale que peut exercer dans cette direction le réseau infini et parfait sur un site de ce type.

En raison de la symétrie cristalline de l'hydroxyde, la condition de rupture suivant a

est la même que suivant b car

$$F_a \equiv F_b \quad \text{et} \quad T_a \equiv T_b.$$

Elle s'écrit

$$f(n_a + 1)/2, F_a > T_a.$$

Suivant c cette condition s'écrit

$$f(n_c + 1)/2, F_c > T_c.$$



FIG. 3. Cristal d'hydroxyde de calcium déshydraté. La contraction de la structure suivant l'axe [001]_H a provoqué un clivage important parallèlement à (00l)_H et visible sur les faces (hk0)_H.

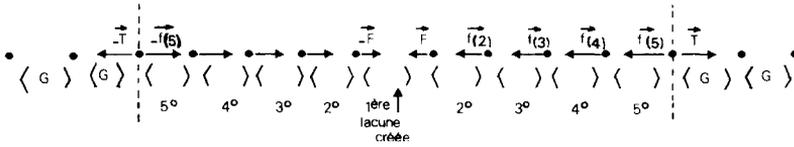


FIG. 4. Contraintes résultant de la création de 9 lacunes contiguës sur une direction cristallographique d'un cristal schématique. <G> représente un site occupé.

De plus, on remarque que:

$F_c > F_a$ car la création des lacunes entre les feuillets engendre une contrainte assez faible dans le plan des feuillets mais bien plus importante perpendiculairement à ceux-ci.

et $T_c < T_a$ car les liaisons dans le plan des feuillets sont beaucoup plus fortes que celles qui existent entre les feuillets. Cette propriété est révélée, par exemple, par l'existence de plans de clivage parallèles aux feuillets.

La comparaison des quatre inégalités précédentes montre que

$$n_a \gg n_c$$

c'est-à-dire que le nombre de lacunes contiguës que peut supporter la structure avant qu'une rupture ne se produise est beaucoup plus grand dans le plan des feuillets hexagonaux que dans la direction perpendiculaire.

Les cristallites d'oxyde obtenus par décomposition de l'hydroxyde devraient donc être des petites plaquettes développées parallèlement aux plans des feuillets (001)_H c'est-à-dire aux plans (111)_O.

III. Resultats obtenus par microscopie et diffraction électronique

La Fig. 5 représente des clichés de microscopie et de diffraction électronique d'oxyde de cadmium CdO ex-Cd(OH)₂. La fragmentation des cristallites d'hydroxyde apparait sur les clichés a et b de cette figure et conduit à des grains élémentaires d'oxyde en forme de plaquette dont certains semblent présenter une symétrie ternaire (Fig. 5b). Le cliché de diffraction électronique (Fig. 5c) est relatif à l'ensemble des cristallites d'oxyde CdO formés aux dépens d'un seul monocristal de

$\beta\text{Cd(OH)}_2$. La symétrie hexagonale qu'il révèle ainsi que l'absence d'anneau de Debye-Scherrer montrent que tous les cristallites produits présentent un axe ternaire suivant le faisceau d'électrons et que l'orientation de ces cristallites est unique à $(2k + 1)(\pi/3)$ près autour de cet axe. Les plaquettes d'oxyde sont donc développées perpendiculairement à un des axes ternaires.

Il est bien évident qu'il ne faut pas confondre les "grains" observés par microscopie électronique avec les "cristallites" dont les dimensions sont accessibles par la diffraction des rayons X. Toutefois, des calculs très approximatifs, déduits de la formule de Scherrer, conduisent à trouver un diamètre moyen d'environ 240 Å et une épaisseur moyenne d'environ 80 Å pour les cristallites de l'oxyde qui a servi à l'obtention de ces clichés. On constate que l'ordre de grandeur des diamètres des "grains" déterminés sur les clichés est à peu près le même. Cette identité de taille suggère que les "grains" observés en microscopie électronique soient en majorité monocristallins monolithes.

IV. Recherche directe de la forme par analyse des profils des raies de diffraction des rayons X

Dans certains cas, l'analyse des profils de raies de diffraction des rayons X de plusieurs réflexions d'un diagramme de poudre permet de caractériser la forme des domaines de diffraction cohérente. C'est le cas, par exemple, des hydroxydes cristallisant dans le type brucite (6) dont $\beta\text{Cd(OH)}_2$. Ceci est dû au fait que les cristallites ont la forme de prismes hexagonaux, d'axe principal parallèle à l'axe ternaire ou sénaire du réseau hexagonal. Par

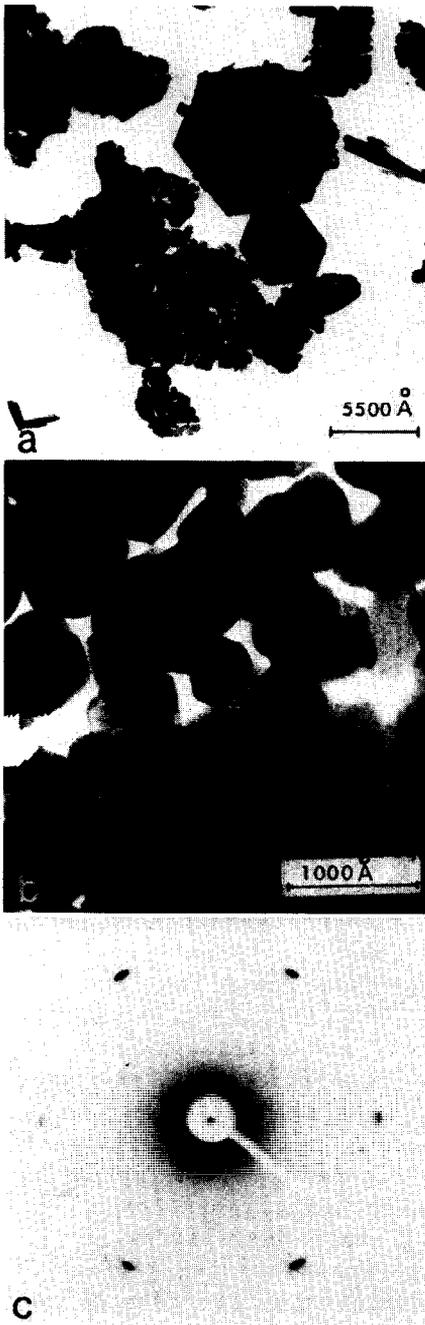


FIG. 5. (a) Cliché de microscopie électronique par transmission de cristaux d'hydroxyde de cadmium décomposés en oxyde. (b) Cliché à un grossissement supérieur au précédent montrant la forme particulière des grains d'oxyde. (c) Cliché de diffraction électronique d'un cristal d'hydroxyde décomposé en oxyde CdO. Faisceau d'électrons // $[100]_H/[111]_O$.

contre, dans le cas de CdO ex-Cd(OH)₂, le problème s'avère beaucoup plus complexe. En effet, toute la multiplicité des plans (*hkl*) associée à la symétrie de la classe cristalline participe au phénomène de diffraction. Les dimensions moyennes apparentes ϵ déduites de l'analyse d'une réflexion sont donc des valeurs moyennes des dimensions dans les différentes directions perpendiculaires aux plans (*hkl*). Dès lors, l'effet combiné de la haute multiplicité, de la dispersion des dimensions des cristallites dans une même direction et des irrégularités dans la forme tend à réduire la dépendance de ϵ avec *hkl* et rend plus délicate l'utilisation des constantes de Scherrer calculées par Wilson (7) pour certaines formes régulières. A ces difficultés théoriques s'ajoute le chevauchement de certaines raies, en raison de l'état de division de l'oxyde. Aussi, avons-nous limité à une étude qualitative l'analyse du profil des raies, visant à vérifier l'hypothèse d'une morphologie en plaquettes des cristallites.

Considérons les trois premières raies de diffraction X de l'oxyde CdO d'indices 111, 200 et 220. Dans le Tableau I sont données les familles de plans équivalents structurellement, sur lesquels s'effectuent les réflexions pour ces trois raies. Les angles entre les normales à ces familles et l'axe $[111]_O$ perpendiculaire à la plaquette se calculent aisément.

La Fig. 6 représente une coupe, selon le plan $(2\bar{2}0)$, de la plaquette monocristalline d'oxyde, d'épaisseur e et de diamètre ϕ . Elle fait apparaître la dimension du cristallite perpen-

TABLEAU I

FAMILLES DE PLANS ÉQUIVALENTS PARTICIPANT AUX RÉFLEXIONS 111, 200 ET 220

Raies	Familles de plans
111	(111), ($\bar{1}11$), ($1\bar{1}1$), ($11\bar{1}$)
200	(200), (020), (002)
220	(220), (202), (022) ($\bar{2}20$), ($2\bar{0}2$), ($0\bar{2}2$)

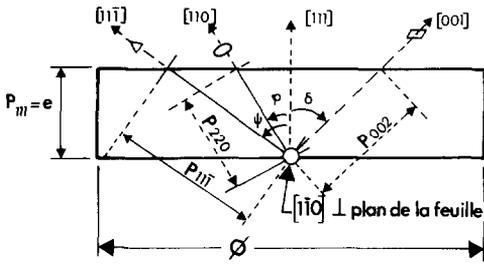


FIG. 6. Coupe d'un cristallite lamellaire de CdO selon (220)₀.

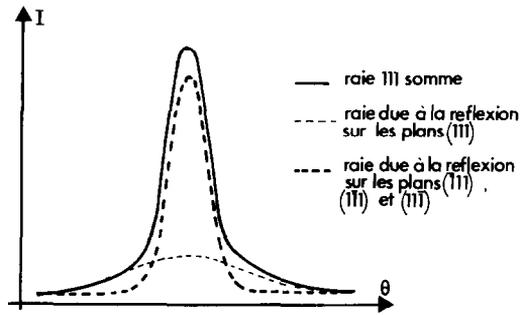


FIG. 7. Allure schématique prévisible de la raie 111 de l'oxyde CdO ex-Cd(OH)₂.

diculairement à chacune des familles de plans considérées. Les valeurs correspondantes sont données dans le Tableau II.

On constate donc que les raies de diffraction 111 et 220 sont la somme de plusieurs raies correspondant à des familles de plans réticulaires équivalentes structurellement mais perpendiculairement auxquelles le cristallite n'a pas la même dimension. Ainsi la raie 111 est la résultante de quatre réflexions: trois ($\bar{1}11$, $1\bar{1}1$ et $11\bar{1}$) doivent être identiques et plus fines que la quatrième (111). La Fig. 7 schématise ces résultats dans le cas où il n'y aurait pas d'orientations préférentielles dans l'échantillon.

La confrontation entre ces prévisions et un enregistrement fin vont cependant dans le sens de l'existence de cristallites d'oxyde en forme de plaquettes. D'après le raisonnement qui précède, la largeur à mi-hauteur de la raie 111 doit être inférieure à la largeur à mi-hauteur de la raie 200, par contre l'étalement de la première raie doit être supérieur à celui de la seconde. C'est effectivement ce que semble

TABLEAU II

DIMENSIONS MAXIMALES p_{hkl} DES CRISTALLITES PERPENDICULAIREMENT AUX DIFFÉRENTES FAMILLES DE PLANS (hkl)

(hkl)	p_{hkl}
(111)	e
($\bar{1}11$), ($1\bar{1}1$), ($11\bar{1}$)	$e/\cos \psi \approx 3 e$
(200), (020), (002)	$e/\cos \delta \approx 1.73 e$
(220), (022), (022)	$e/\cos \approx 1.225 e$
($\bar{2}20$), ($2\bar{0}2$), ($0\bar{2}2$)	ϕ

montrer l'expérience, de façon tout à fait reproductible. La Fig. 8 reproduit l'enregistrement expérimental des raies 111 et 200 d'un oxyde CdO ex-Cd(OH)₂ (décomposition sous vide 8×10^{-5} Torr à 161°C). Il a été vérifié que la dépendance entre la fonction représentative des aberrations du diffractomètre et l'angle de Bragg ne permet pas d'interpréter les différences entre les deux profils de raie.

Il est intéressant de noter les résultats obtenus par Guilliat et Brett (8) pour MgO ex-Mg(OH)₂. En utilisant la méthode de la variance, ces auteurs concluent que les domaines de diffraction cohérente n'ont pas la forme de cubes, ni d'octaèdres, ni de tétraèdres, c'est-à-dire aucune des trois formes caractéristiques du système cubique.

L'hypothèse suivante, bien que trop simplificatrice (2, 9) permet néanmoins de donner un ordre de grandeur des dimensions que pourraient avoir ces cristallites en forme de plaquette: la dimension moyenne calculée à partir de la largeur à mi-hauteur de la raie enregistrée est la moyenne arithmétique des dimensions moyennes que l'on calculerait à partir de chacune des raies composantes.⁵

Nous reproduisons dans le Tableau III les valeurs ainsi calculées pour l'oxyde de la Fig. 8.

⁵ Cette hypothèse ne peut être appliquée que lorsque les facteurs de structures calculés pour les diverses familles de plans réticulaires contribuant à la même raie de diffraction sont les mêmes, c'est-à-dire uniquement dans le cas où ces familles de plans sont équivalentes dans le groupe de symétrie du cristal.

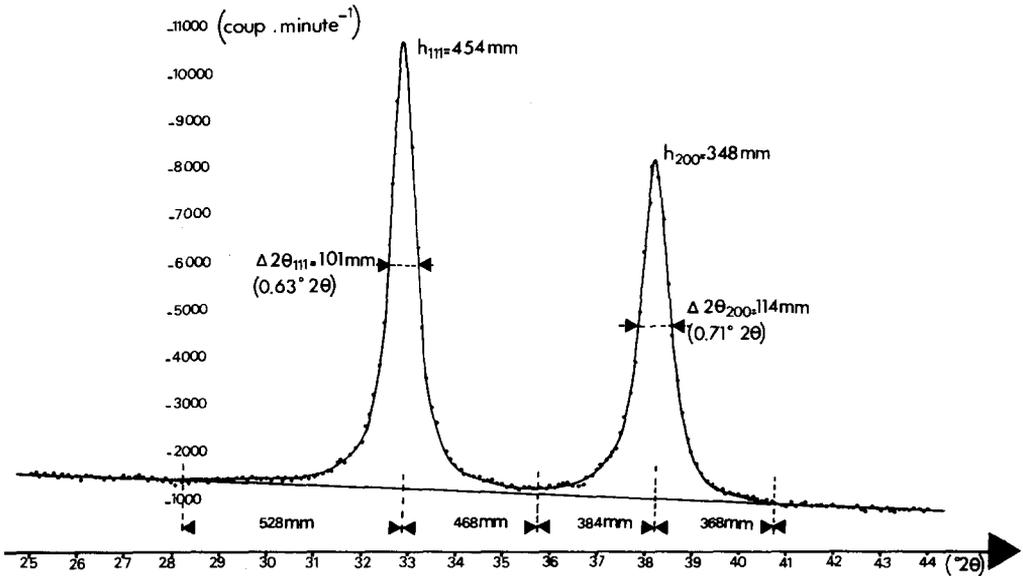


FIG. 8. Profils comparés des raies 111 et 200 de l'oxyde CdO ex-Cd(OH)₂. (Les valeurs numériques portées sur cette figure ont été obtenues sur un graphique à grande échelle (étalement 160 mm/°2θ) en reportant tous les comptages effectués tous les 2/100 °2θ.)

TABLEAU III

DIMENSIONS MOYENNES APPARENTES D_{hkl} ET DIMENSIONS MOYENNES VRAIES, ÉPAISSEUR e ET DIAMÈTRE ϕ , DES CRISTALLITES DE L'OXYDE CdO DE LA FIG. 8^a

Hydroxyde			Oxyde				
e (Å)	ϕ (Å)	D_{111} (Å)	e (Å)	D_{200} (Å)	e (Å)	D_{220} (Å)	$\phi = 2 D_{220} - 1.22 e$ (Å)
346	590	138	58	122	70	106	144

^a Les dimensions moyennes correspondantes de l'hydroxyde précurseur sont également données.

V. Détermination indirecte de la forme par diffraction des rayons X: Etude de la texture du pseudomorphe obtenu après rehydratation de l'oxyde

L'oxyde CaO présente sur MgO et CdO l'avantage de pouvoir se réhydrater très facilement en hydroxyde Ca(OH)₂. On peut donc réaliser la double transformation suivante



Les deux clichés de la Fig. 9 montrent que les deux transformations successives sont

parfaitement orientées. Les caractéristiques de ces deux clichés sont les suivantes:

Cliché a: Cliché de monocristal oscillant obtenu avec un monocristal de Ca(OH)₂ monté avec l'axe [001]_H parallèle à l'axe de la chambre cylindrique ($2\pi R = 240$ mm. Radiation Mo K α).

Cliché b: Cristal de Ca(OH)₂ décomposé très lentement et partiellement en oxyde puis rehydraté lentement. Il a conservé sa forme et a été monté de manière identique au cristal qui a servi à l'obtention du cliché a. On observe une orientation parfaite des cristallites d'hyd-

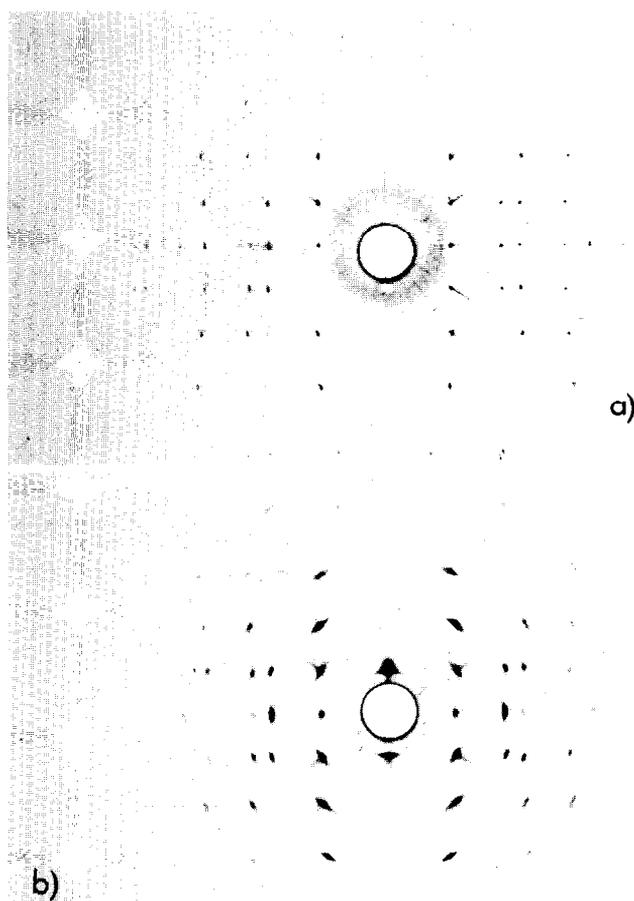


FIG. 9. (a) Cliché de cristal oscillant obtenu avec un cristal de $\text{Ca}(\text{OH})_2$, l'axe $[001]_H$ étant parallèle à l'axe de la chambre cylindrique. (b) Cristal de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ partiellement décomposé en CaO puis rehydraté en $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Cliché enregistré pour une faible oscillation du pseudomorphe autour de l'axe $[001]_H$ du cristal initial.

roxyde obtenus et identique à celle du cristal initial. Les taches de diffraction relatives au cristal initial d'une part et aux cristallites produits d'autre part se superposent parfaitement.

Sur ces deux clichés considérons l'anneau 001 c'est-à-dire le premier anneau à partir du centre du cliché.

Cliché a: Les taches 001 et $00\bar{1}$ n'apparaissent pas. Un raisonnement élémentaire à l'aide de la construction d'Ewald en rend compte.

Cliché b: Ces deux taches apparaissent de manière très intense sur l'anneau 001 qui est faiblement marqué. Bien qu'interdites dans

le cliché du cristal initial elles apparaissent ici pour deux raisons:

les cristallites produits sont très petits (quelques dizaines d'Angströms). Le domaine de réflexion entourant le noeud réciproque 001* est donc assez large et pénètre la sphère d'Ewald, même si son centre n'est pas sur celle-ci.

une légère désorientation des cristallites permet à certains noeuds 001* d'être sur la sphère.

Demandons-nous maintenant quelles sont les taches qui devraient apparaître sur l'anneau 001 si la structure seule gouvernait les relations d'orientation.

Nous avons choisi d'étudier cet anneau car on devrait y constater la présence de plus de deux taches. En effet dans l'étape de formation de l'oxyde, l'axe [111]_O des cristallites est confondu avec l'axe [001]_H du cristal initial (8). Dans l'étape suivante, de réhydratation de l'oxyde, l'axe [111]_O devient l'axe [001]_H des cristallites d'hydroxyde qui se forment. Cela paraît simple et presque évident à première vue; mais en fait dans l'oxyde, *structuralement*, les plans (111), (11 $\bar{1}$), ($\bar{1}\bar{1}$) et ($\bar{1}\bar{1}$) jouent exactement le même rôle; ils sont constitués du même assemblage atomique. *Si la structure seule gouvernait les relations d'orientation de la transformation oxyde—hydroxyde, les cristallites d'hydroxyde devraient présenter dans l'espace quatre orientations différentes* de telle manière que leur axe [001]_H soit parallèle à l'une ou à l'autre des quatre directions [111]_O, [$\bar{1}\bar{1}\bar{1}$]_O, [$\bar{1}\bar{1}\bar{1}$]_O ou [11 $\bar{1}$]_O. L'allure de l'anneau 001 devrait donc être celle schématisée sur la Fig. 10b dans le cas d'une oscillation d'angle important. Dans le cas d'un cliché enregistré avec le cristal immobile on aurait toujours les taches 1 et 4 mais seules 6 et 3 ou 2 et 5 pourraient apparaître simultanément.

Le fait que seules deux taches apparaissent au lieu des six qui sont possibles conduit à

faire des suppositions concernant la forme des cristallites d'oxyde.

Nous voyons qu'en fait seule l'orientation parallèlement à [111]_O se manifeste. Dans l'oxyde issu de l'hydroxyde la famille de plans (111)_O joue donc un rôle privilégié par rapport aux familles ($\bar{1}\bar{1}\bar{1}$)_O, ($\bar{1}\bar{1}\bar{1}$)_O et (11 $\bar{1}$)_O. Nous pensons que la forme des cristallites peut être responsable de ce rôle privilégié des plans (111)_O. En effet si les cristallites d'oxyde sont très développés suivant (111)_O et très peu suivant les plans structurellement équivalents, la réaction de réhydratation qui se fait dans ces couches compactes se fera aisément dans les plans (111)_O et ne pourra pas progresser dans les plans équivalents. Cette forme aplatie que nous supposons être celle des cristallites d'oxyde expliquerait le nombre réduit de taches sur l'anneau 001.

Nous ne devons cependant pas exclure qu'un autre facteur puisse contribuer également à cet effet; il se peut que l'oxyde CaO obtenu de manière intermédiaire contienne des défauts, des tensions internes, qui rendent non équivalentes, du point de vue de la réactivité, des familles de plans réticulaires qui devraient l'être structurellement.

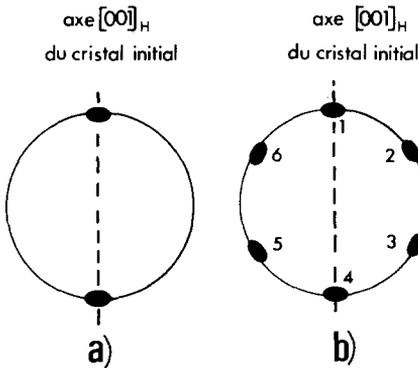


FIG. 10. Allure de l'anneau de diffraction 001 de l'hydroxyde de calcium. (a) Cristal d'hydroxyde ayant subi la double transformation Ca(OH)₂ → CaO → Ca(OH)₂. (b) Allure schématisée de l'anneau si la structure seule gouvernait les relations d'orientation dans la double transformation et si l'on effectuait une rotation complète autour de l'axe [001]_H du cristal initial.

VI. La forme des cristallites d'oxyde dépend de la nature du solide initial

Comme d'une part il ne nous a pas été possible, jusqu'à présent, de prouver de manière absolument irréfutable la forme en plaquette des cristallites d'oxyde ex-hydroxyde et comme d'autre part la géométrie des cristallites peut être un élément caractéristique du mode de transformation il nous a semblé intéressant de chercher à comparer, du point de vue de la forme, des cristallites d'oxyde d'origines différentes.

En effet le résultat de l'analyse que nous avons faite dans le paragraphe II dépend étroitement de la corrélation entre les structures de l'hydroxyde et de l'oxyde. Un résultat différent peut être déduit de la corrélation entre la structure du carbonate de cadmium CdCO₃

TABLEAU IV

LARGEUR À MI-HAUTEUR ET RAPPORTS DES LARGEURS À MI-HAUTEUR DES RAIES DE DIFFRACTION X DE L'OXYDE CdO OBTENU À PARTIR DE L'HYDROXYDE Cd(OH)₂ POUR DIVERSES CONDITIONS DE DÉCOMPOSITION^a

Conditions d'obtention	$\Delta 2\theta_{111}$ ($^{\circ}2\theta$)	$\Delta 2\theta_{200}$ ($^{\circ}2\theta$)	$\Delta 2\theta_{220}$ ($^{\circ}2\theta$)	k_1	k_2
vide - $T = 130^{\circ}\text{C}$	0.625	0.700	0.863	0.89	0.725
$P_{\text{H}_2\text{O}} = 5$ Torr - $T = 172^{\circ}\text{C}$	0.406	0.456	0.556	0.89	0.73
$P_{\text{H}_2\text{O}} = 5$ Torr - $T = 232^{\circ}\text{C}$	0.469	0.519	0.650	0.90	0.72
$P_{\text{H}_2\text{O}} = 5$ Torr - $T = 330^{\circ}\text{C}$	0.387	0.437	0.544	0.885	0.71

^a Les largeurs à mi-hauteur $\Delta 2\theta_{hkl}$ ont été mesurées sur des graphiques réalisés avec l'étalement 160 mm par $^{\circ}2\theta$.

(structure isotype de celle de la calcite) et celle de l'oxyde CdO. La forme des cristallites d'oxyde CdO doit donc changer si le précurseur change.

Nous avons montré qu'il serait très difficile de préciser la forme des cristallites de CdO ex-hydroxyde à partir des profils des raies de diffraction des rayons X; mais il est par contre plus aisé de montrer à partir des diagrammes de diffraction que les cristallites d'oxyde ayant deux origines différentes n'ont pas la même forme.

Considérons les rapports des largeurs à mi-hauteur des raies d'un même diagramme de diffraction. Dans des cas exceptionnels comme ceux de Cd(OH)₂ ou de Ca(OH)₂, ces rapports renseignent directement sur la forme des cristallites. Dans le cas plus général ils ne permettent pas de préciser la forme. *Cependant ils demeurent fonction d'elle.* Pour des échantillons d'origines assez semblables il est logique de penser que si les rapports des largeurs à mi-hauteur des raies de diffraction demeurent constants c'est que la forme est conservée. Par contre si ces rapports se modifient c'est que la forme des cristallites change.

Nous avons effectué un travail systématique dans ce sens (11, 12) lors de l'étude de l'influence des conditions expérimentales de la décomposition sur les dimensions des cristallites produits: les rapports des largeurs à mi-hauteur ont été calculés pour chaque diagramme de diffraction enregistré (soit environ deux cents diagrammes). Les largeurs à

mi-hauteur, donc les dimensions des cristallites d'oxyde ex-hydroxyde, dépendent des conditions expérimentales. Par contre les rapports de ces largeurs à mi-hauteur n'en dépendent pas. Nous avons rassemblé à titre d'illustration dans le Tableau IV les largeurs à mi-hauteur $\Delta 2\theta_{hkl}$ des raies d'oxydes obtenus sous vide et sous pression de vapeur d'eau dans divers domaines de températures pour lesquels les dimensions sont différentes. Nous présentons dans ce même tableau les rapports

$$k_1 = \Delta 2\theta_{111} / \Delta 2\theta_{200} \quad \text{et} \\ k_2 = \Delta 2\theta_{111} / \Delta 2\theta_{220}$$

Si l'oxyde est préparé à partir du carbonate des résultats analogues à ceux relatifs à l'oxyde ex-hydroxyde sont obtenus: les largeurs à mi-hauteur des raies dépendent des conditions expérimentales mais les rapports de ces largeurs n'en dépendent pas à l'erreur expérimentale près.

TABLEAU V

VALEURS MOYENNES DES RAPPORTS k_1 ET k_2 POUR LES OXYDES CdO DES DEUX ORIGINES^a

	$k_1 = \frac{\Delta 2\theta_{111}}{\Delta 2\theta_{200}}$	$k_2 = \frac{\Delta 2\theta_{111}}{\Delta 2\theta_{220}}$
CdO ex-Cd(OH) ₂	0.894 (11) 0.87-0.92	0.721 (9) 0.70-0.73
CdO ex-CdCO ₃	0.985 (29) 0.95-1.03	0.901 (38) 0.85-0.97

^a Les écarts-type sont donnés entre parenthèses. Les valeurs en plus petits caractères sont les valeurs extrêmes prises par ces rapports.

Compte tenu de ces résultats expérimentaux il y a donc de fortes présomptions pour que la forme des cristallites soit la même lorsque l'oxyde provient d'un même solide initial.

Dans le Tableau V nous présentons les valeurs moyennes des rapports k_1 et k_2 pour les oxydes des deux origines. On constate que les valeurs obtenues pour ces rapports ne sont pas les mêmes pour les oxydes ex-hydroxyde et ex-carbonate. Ils sont très voisins de 1 dans le deuxième cas alors que pour l'oxyde ex-hydroxyde ils sont très inférieurs à cette valeur.

A la lumière de ces résultats il est donc vraisemblable que la forme des cristallites de CdO n'est pas la même lorsqu'ils sont produits par décomposition de l'hydroxyde ou du carbonate.

VII. Conclusion

La transformation structurale accompagnant la décomposition de cristaux d'hydroxyde de cadmium suffisamment gros étant de type martensitique nous avons montré que les cristallites d'oxyde résultant de la fragmentation de l'édifice cristallin de l'hydroxyde doivent être des plaquettes développées perpendiculairement à un des axes ternaires de la structure cubique.

Nous avons également montré qu'en raison de cette forme particulière, l'analyse des profils des raies de diffraction X de l'oxyde dans le but de déterminer les dimensions moyennes vraies des cristallites d'oxyde était délicate.

Les clichés obtenus par microscopie et diffraction électronique d'une part et ceux obtenus par diffraction X avec des cristaux déshydratés puis rehydratés d'autre part sont cependant très en faveur de cette forme présumée.

Enfin une étude faite à partir des rapports des largeurs à mi-hauteur des raies de diffraction X a montré que la forme des cristallites d'oxyde CdO n'est pas la même lorsqu'ils sont produits par décomposition de l'hydroxyde ou du carbonate. Ce résultat, très important, est tout à fait en accord avec l'existence d'un mode de transformation structurale de type martensitique.

References

1. J. C. NIEPCE, Thèse, Université Dijon, 1976.
2. J. C. NIEPCE, P. DUMAS, AND G. WATELLE-MARION, "Fine Particles 2nd Int. Conf.," Boston, Mass., *Elec. Chem. Soc.*, 256, (1973).
3. J. C. MUTIN, J. C. NIEPCE, AND G. WATELLE-MARION, "25th Int. Meeting Soc. Chim. Phys. Dijon (1974)" (P. Barret, Ed.), p. 278, Elsevier, Amsterdam, 1975.
4. J. C. NIEPCE AND G. WATELLE, *C.R. Acad. Sci. Paris* **C276**, 627 (1973).
5. G. BERTRAND, M. LALLEMANT, J. C. MUTIN, J. C. NIEPCE, AND G. WATELLE, *Ann. Chim.* **9**, 263 (1974).
6. D. LOUËR, D. WEIGEL, AND J. I. LANGFORD, *J. Appl. Crystallogr.* **5**, 271 (1972).
7. A. J. C. WILSON, "Mathematical Theory of X-Ray Powder Diffractometry," Centrex, Eindhoven, 1963).
8. I. F. GUILLIATT AND N. H. BRETT, *Philos. Mag.* **23**, 647 (1971).
9. P. DUMAS, Thèse 3ème cycle, Dijon, 1974.
10. N. H. BRETT, *Min. Mag.* **37**, n° 28, 244 (1969).
11. N. EA, Thèse 3ème cycle, Dijon, 1976.
12. N. EA AND J. C. NIEPCE, "Sintering," Association Belge pour favoriser l'Etude des Verres et des Matériaux Céramiques, Bruxelles, 1976.
13. H. G. SCHNEIDER AND V. RUTH, "Advances in Epitaxy and Endotaxy," VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig, 1971.
14. I. BONEV, *Acta Crystallogr. Sect. A* **28**, 508 (1972).
15. C. L. CRONAN, F. J. MICALE, M. TOPIC, H. LEIDHEISER, A. C. ZETTMOMEYER, AND S. POPOVIC, *J. Colloid Interface Sci.* **55**, 546 (1976).