

# Diffraction des rayons X et vitrocéramiques

Oléron mai 2013



# Interaction des RX avec la matière

## Revue des différentes interactions

rayon X : onde électromagnétique

$$E = E_0 \exp\{i(\omega t - \mathbf{k} \cdot \mathbf{r})\}$$

– Réfraction

indice légèrement inférieur à 1 ( $1 - 10^{-4}$ ) négligeable en pratique

– Diffusion de Rayleigh

Diffusion cohérente élastique à la base de la diffraction des RX

*(particules chargées ( $e^-$  ou noyaux) mis en mouvement sous l'action du champ électrique de l'onde électromagnétique  $\Rightarrow$  ré-émission d'un rayonnement de même longueur d'onde mais déphasé de  $\pi$ )*

# Interaction des RX avec la matière

## – Diffusion de Compton

Diffusion avec changement de longueur d'onde  $\Rightarrow$  effet faible, ne jouant aucun rôle pour la diffraction

*(choc des photons avec les  $e^-$   $\Rightarrow$  transfert d'énergie, pas de relation de phase entre onde incidente et diffusée)*

## – Fluorescence

Diffusion incohérente  $\Rightarrow$  modification du fond continu

*(les rayons X arrachent un  $e^-$  des couches internes de l'atome  $\Rightarrow$  réorganisation de la structure avec transfert d'un  $e^-$  de la couche externe vers le niveau vide  $\Rightarrow$  émission d'un photon X caractéristique de l'atome irradié)  $\Rightarrow$  fond continu important)*

## – Absorption

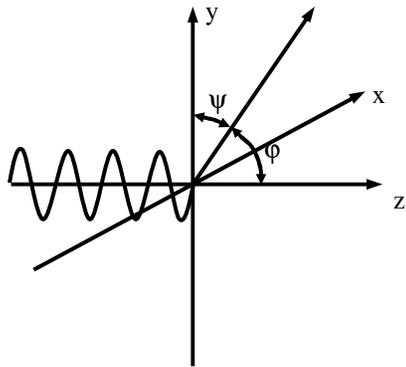
Perturbation des intensités diffractées, voire de la position des pics

*(liée à tout processus de diffusion élastique ou inélastique participant à la diminution de l'énergie du faisceau incident)*

# Interaction des RX avec la matière

## Diffusion cohérente par un e<sup>-</sup> (Rayleigh)

L'onde cohérente diffusée par un électron a pour forme (d'après la théorie de Thompson) :



$$E_s = -E_0 \frac{e^2}{mc^2} \frac{1}{R} \sin \psi \exp\{i(\omega t - \mathbf{k} \cdot \mathbf{r})\}$$

$R$  : distance au point d'observation

$\psi$  : angle entre faisceau diffusé et le champ électrique incident  $E_0$

Si la radiation incidente n'est pas polarisée, l'intensité diffusée est :

$$I = I_0 \left( \frac{e^2}{mc^2} \right)^2 \frac{1}{R^2} \left( \frac{1 + \cos^2 \varphi}{2} \right)$$

Terme  $1/m \Rightarrow$  ~~diffusion par les noyaux~~

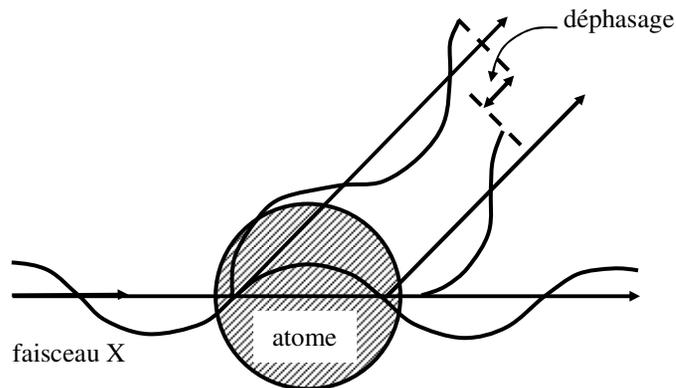
intensité anisotrope :  $\left( \frac{1 + \cos^2 \varphi}{2} \right)$  Facteur de polarisation

# Interaction des RX avec la matière

## Diffusion par un atome

Vu de la diffusion des rayons X, atome = un nuage d'électrons (le noyau ne sert alors que de référence pour les coordonnées).

Pour chaque électron  $n$  :  $\rho_n(\mathbf{r})$  est la fonction de distribution ou fonction de densité électronique (probabilité de trouver l'électron dans le volume unitaire à la position définie par  $\mathbf{r}$ ).



amplitude diffusée par le  $n^{\text{ième}}$  électron :

$$f_n(\mathbf{s}) = \int \rho_n(\mathbf{r}) \exp\{2\pi i \mathbf{s} \cdot \mathbf{r}\} d\mathbf{r}$$

C'est la transformée de Fourier de la densité électronique. Le vecteur de diffusion  $\mathbf{s}$  est un vecteur de l'espace réciproque.

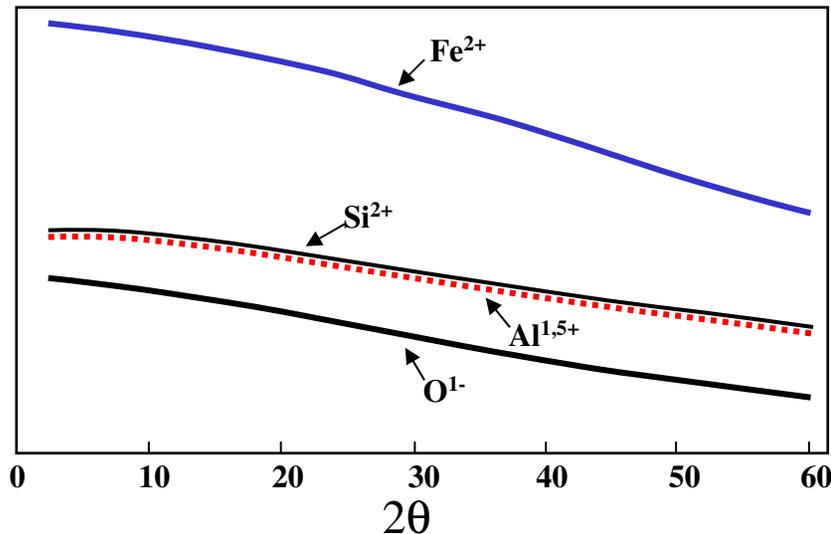
# Interaction des RX avec la matière

Pour l'ensemble des  $n$  électrons d'un atome :  $\rho(\mathbf{r}) = \sum_n \rho_n(\mathbf{r})$

Le facteur de diffusion atomique ou facteur de forme atomique s'écrit :

$$f(\mathbf{s}) = \sum_n f_n(\mathbf{s}) = \int \rho(\mathbf{r}) \exp\{2\pi i \mathbf{s} \cdot \mathbf{r}\} d\mathbf{r}$$

(transformée de Fourier de la densité électronique totale)



Variation de  $f$  en fonction de l'angle de diffusion  $2\theta$

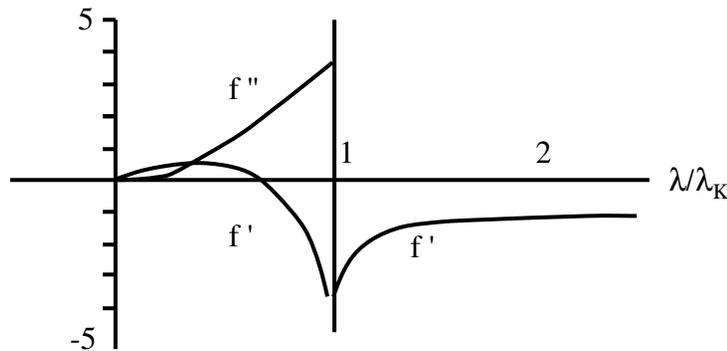
Hypothèse : atome sphérique (indépendant du type de liaison dans laquelle il est engagé)  $\Rightarrow$  calcul possible de la valeur et de la dépendance angulaire de  $f(\mathbf{s})$ .

# Interaction des RX avec la matière

Jusqu'à présent, le cas où l'énergie du faisceau incident est proche d'un des seuils d'excitation d'un atome de la cible n'a pas été considéré. Ceci va correspondre à une forte absorption et le facteur de diffusion de l'atome impliqué va devenir complexe.

$$f = f_0 + f' + if''$$

Les termes additionnels  $f'$  et  $f''$  constituent la dispersion anormale. Leur variation au voisinage de  $\lambda_K$  (seuil d'absorption au seuil K de l'atome) est la suivante :



Cette particularité peut être mise à profit, en se plaçant au voisinage du seuil d'absorption d'un atome, pour différencier deux éléments de numéro atomique voisins.

## De la diffusion à la diffraction

Jusqu'à présent, seule l'interaction avec un atome isolé avait été prise en compte. Qu'en est-il de l'interaction du rayonnement avec une structure cristalline, c'est à dire avec un ensemble d'atomes organisés régulièrement dans l'espace ? C'est le passage de la diffusion à la diffraction.

Cristal (monocristal, cristallite) :

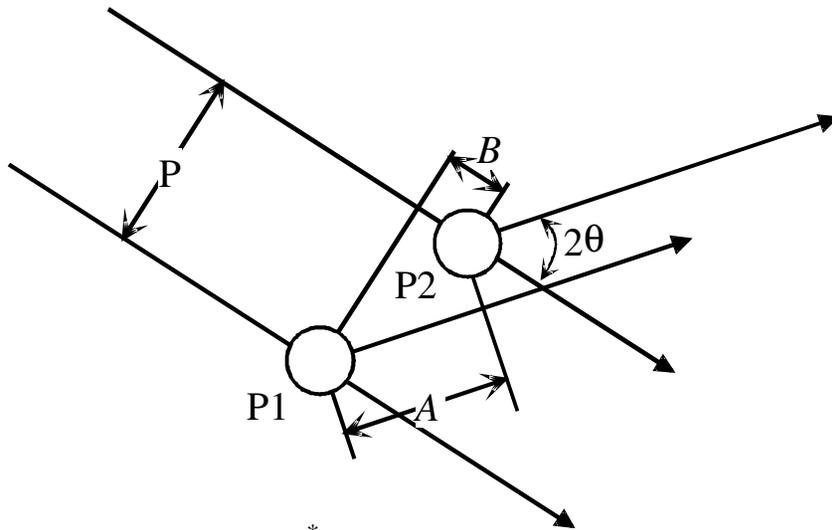
répétition infinie et périodique d'un groupe d'atomes dans les 3 directions de l'espace.

Le groupe d'atomes qui engendre la totalité de la structure est appelé motif.

Les extrémités des vecteurs de translation forment un ensemble de points que l'on nomme nœuds du réseau.

# De la diffusion à la diffraction

Deux centres diffusants :



$$\Phi = 2\pi \left( \frac{A-B}{\lambda} \right)$$

$$E = f_1 + f_2 \exp(i\Phi)$$

$$E = f_1 + f_2 \cos \left[ 2\pi \left( \frac{A-B}{\lambda} \right) \right] + i f_2 \sin \left[ 2\pi \left( \frac{A-B}{\lambda} \right) \right]$$

$$I = E \cdot E^*$$

$$I = \left[ f_1 + f_2 \cos \left[ 2\pi \left( \frac{A-B}{\lambda} \right) \right] \right]^2 + \left[ f_2 \sin \left[ 2\pi \left( \frac{A-B}{\lambda} \right) \right] \right]^2$$

Pour deux atomes identiques :

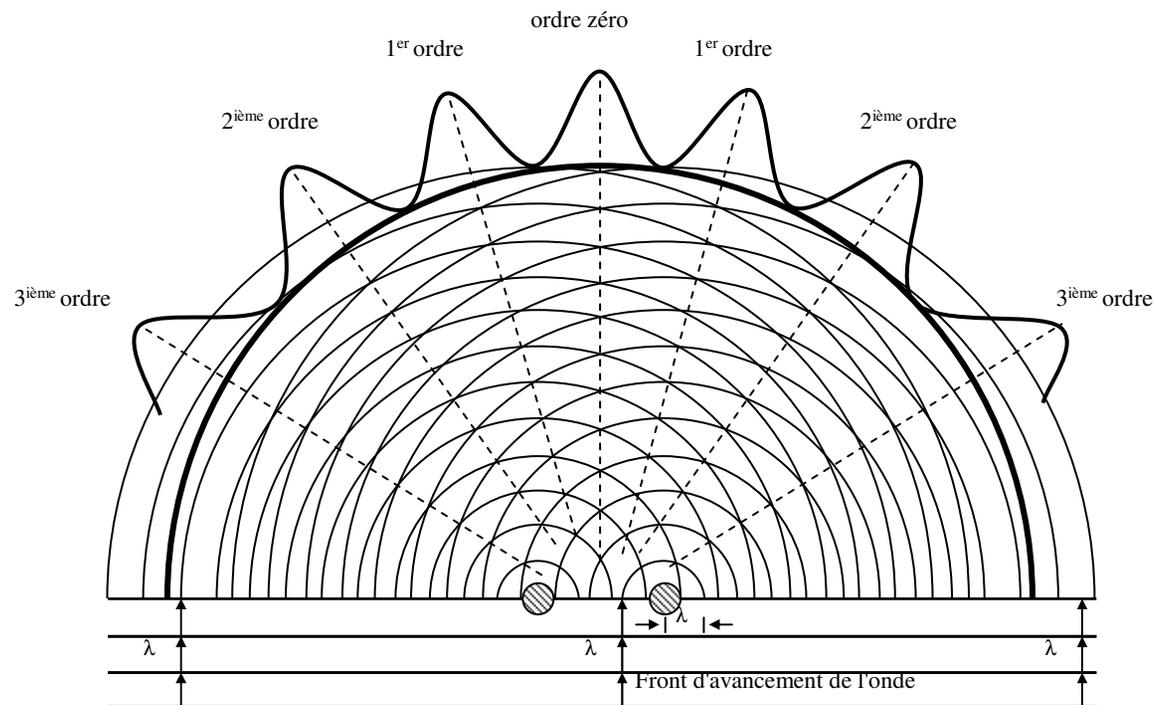
$$f_1 = f_2 = f$$

$$I = (2f)^2 \text{ pour } A-B = n\lambda$$

$$I = 0 \text{ pour } A-B = (2n+1)\lambda/2$$

# De la diffusion à la diffraction

L'intensité passe donc par des maxima et des minima en fonction du déphasage (différence de marche) comme représenté sur la figure suivante :

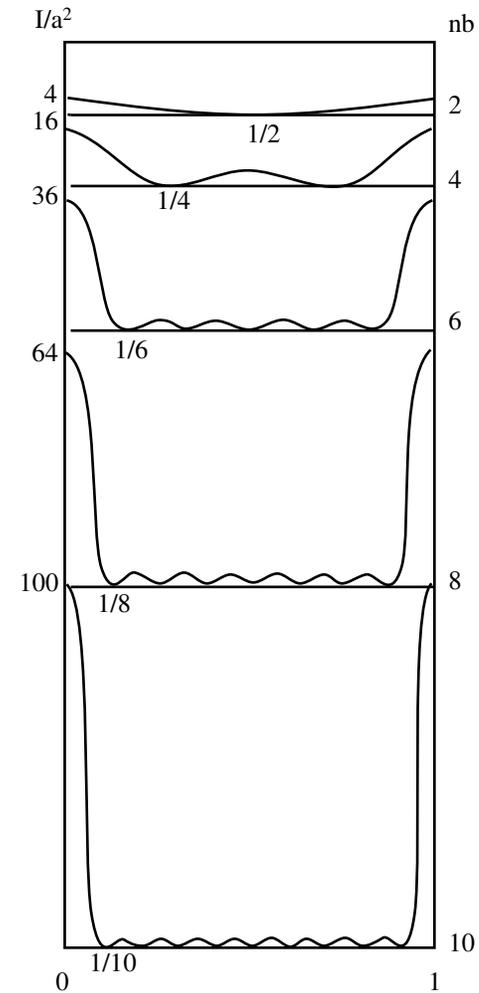


Interférences des ondes diffusées par deux atomes

# De la diffusion à la diffraction

Plus de deux centres diffusants :

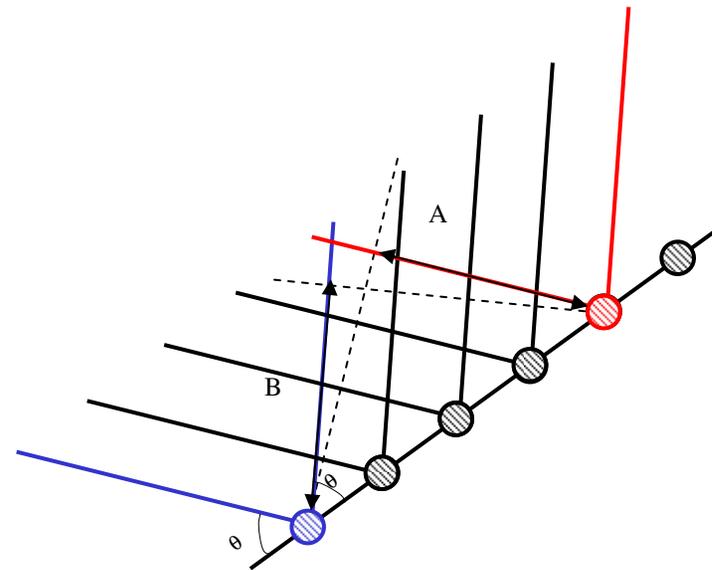
L'intensité des maxima augmente avec le nombre d'atomes qui diffractent (il y a plus d'interférences constructives)



# De la diffusion à la diffraction

plan infini d'atomes :

Pour un plan infini d'atomes,  $A-B = 0$  entre tous les atomes du plan si angle d'incidence = angle de réflexion. Si, par contre, on fait subir une rotation infinitésimale au plan d'atomes, pour un atome  $A_1$  donné, il existera toujours un atome  $A_j$  tel que  $A-B = \lambda/2$ .



A-B : différence de marche entre les atomes 1 et 5

# De la diffusion à la diffraction

## Cas d'un cristal parfait : diffraction entre plan atomiques

Considérons deux plan d'atomes P1 et P2, la différence de marche des rayonnements issus des ces deux plans devant être égale à un nombre entier de longueurs d'onde, il est possible, connaissant  $\theta$ , de remonter à la distance inter réticulaire  $d$  par la loi de Bragg.

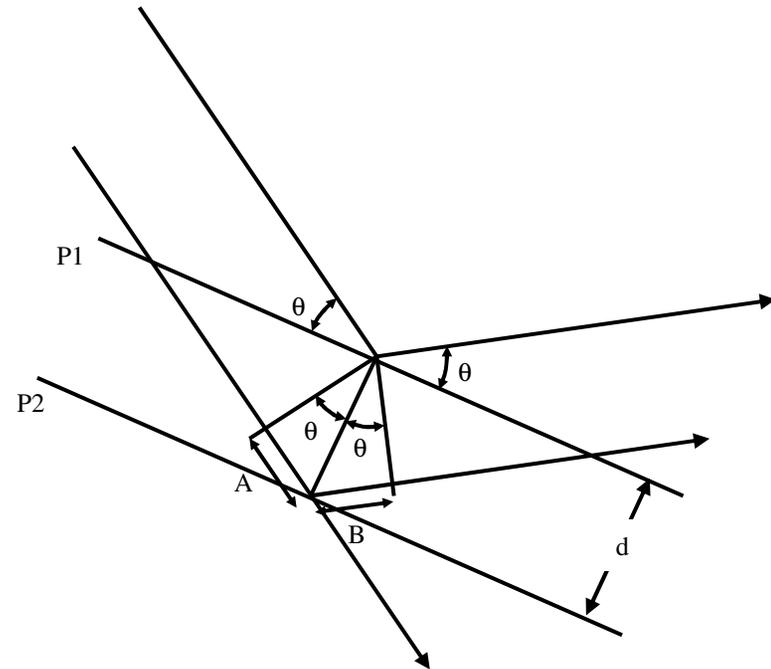
Loi de Bragg :

$$(A + B) = 2d \sin \theta$$

$$(A + B) = n\lambda$$



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

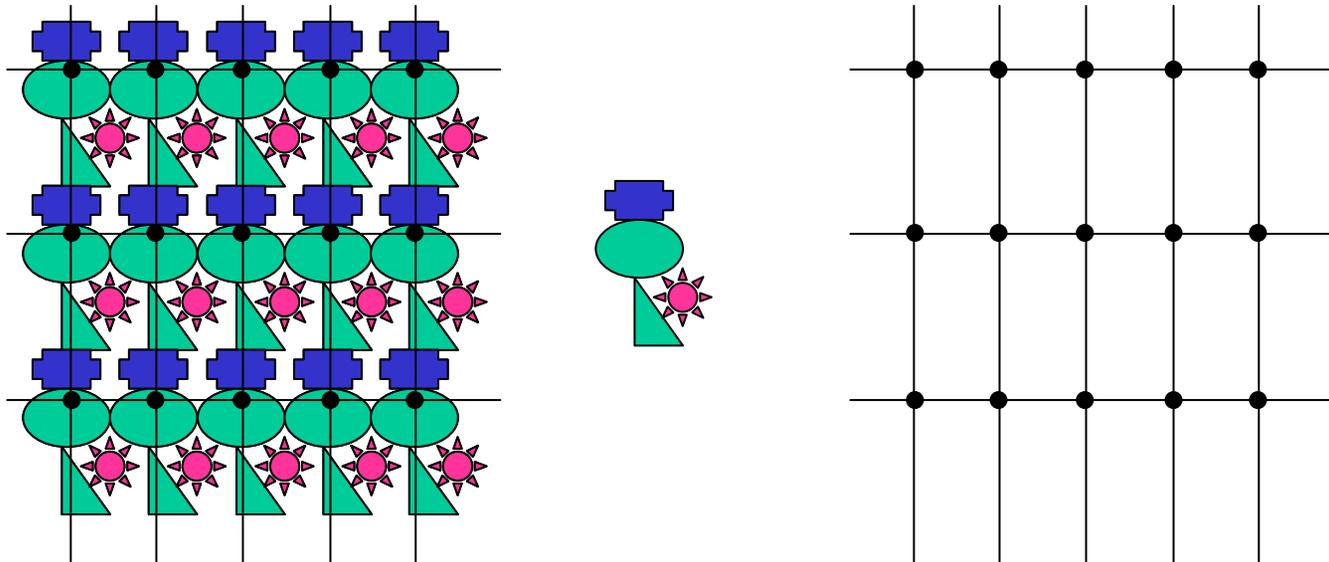


Deux modes de fonctionnement possibles :

- montage classique ( $\lambda$  fixe et  $\theta$  variable)
- montage en dispersion d'énergie ( $\theta$  fixe et  $\lambda$  variable)

# Réseau réciproque et diffraction

L'amplitude diffractée correspond à la transformée de Fourier de l'objet diffusant (ici le cristal). Celui-ci est le produit de convolution d'une fonction "réseau" et d'une fonction "motif".



$$C(\mathbf{r}) = R(\mathbf{r}) \otimes M(\mathbf{r})$$

$$C(\mathbf{h}) = \text{TF}\{R(\mathbf{r}) \otimes M(\mathbf{r})\}$$

Théorème de convolution :

La transformée de Fourier d'un produit de convolution est le produit des transformées de Fourier.

$$C(\mathbf{h}) = R(\mathbf{h}) \times M(\mathbf{h})$$

➡ Séparation la fonction 'réseau' responsable de la localisation des pics de diffraction, de la fonction 'motif' qui gouverne l'intensité de ces mêmes pics.

# Réseau réciproque et diffraction

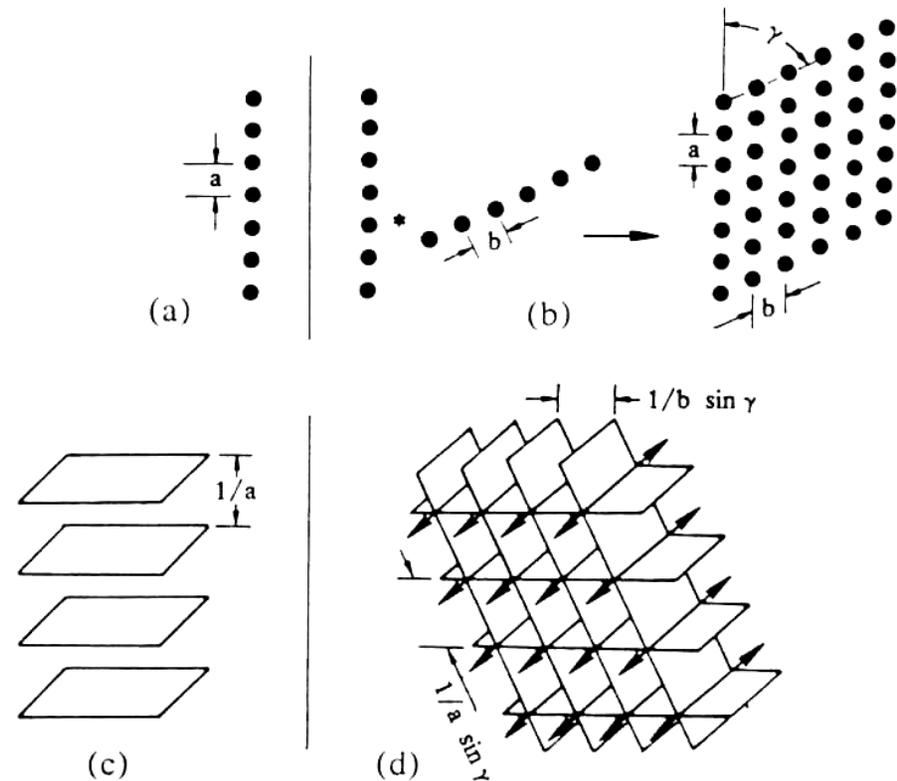
## Transformée de Fourier de la fonction réseau $R(\mathbf{s})$

Dans l'espace direct, il est possible de décomposer  $R(\mathbf{r})$  en un produit de convolution de cette même fonction sur les 3 directions des vecteurs de base  $\mathbf{r}_1$ ,  $\mathbf{r}_2$  et  $\mathbf{r}_3$ .

$$R(\mathbf{r}) = R(\mathbf{r}_1) \otimes R(\mathbf{r}_2) \otimes R(\mathbf{r}_3)$$

$$R(\mathbf{h}) = R(\mathbf{h}_1) \times R(\mathbf{h}_2) \times R(\mathbf{h}_3)$$

La transformée de Fourier d'un réseau tridimensionnel de points est un réseau tridimensionnel de points. Ce réseau est le réseau réciproque. La fonction d'interférence correspondante ( $R(\mathbf{h})$ ) n'a de valeurs non nulles que sur les nœuds  $hkl$  du réseau réciproque.



# Réseau réciproque et diffraction

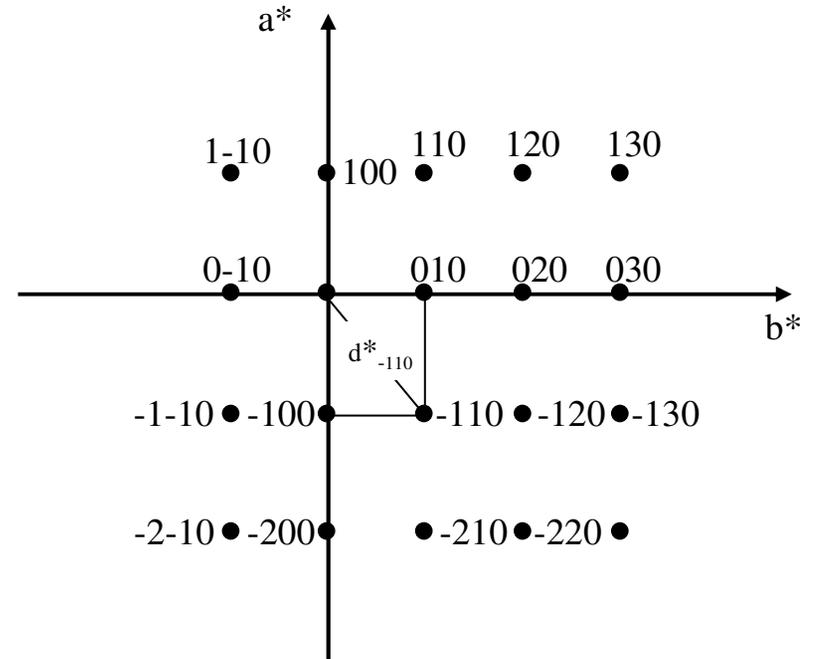
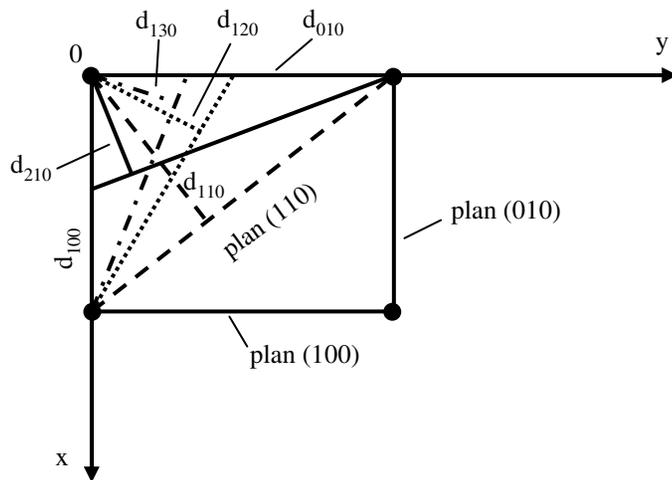
Un vecteur du réseau réciproque est défini comme :

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

avec  $\mathbf{a}^* = \frac{\mathbf{b} \wedge \mathbf{c}}{V}$      $\mathbf{b}^* = \frac{\mathbf{c} \wedge \mathbf{a}}{V}$      $\mathbf{c}^* = \frac{\mathbf{a} \wedge \mathbf{b}}{V}$

où  $V$  représente le volume de maille :  $V = \mathbf{a} \wedge \mathbf{b} \cdot \mathbf{c}$

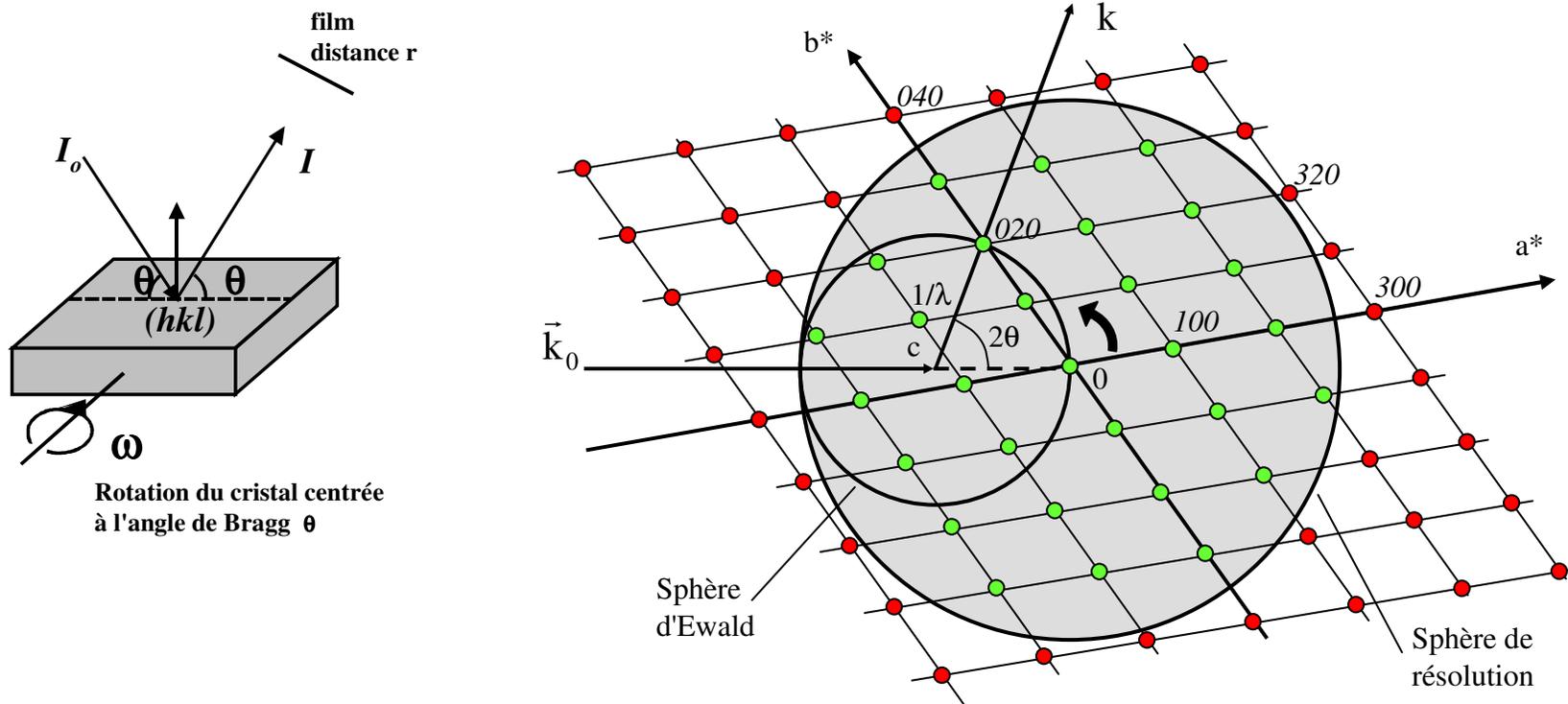
Réseau cristallin et réseau réciproque



# Réseau réciproque et diffraction

## Sphère d'Ewald :

➡ Détermination des conditions de diffraction pour toutes les familles de plans et visualisation des plans qui ne pourront jamais être amenés en condition de diffraction.



La figure ci-dessous représente la diffraction de la famille de plans  $(020)$ . On peut noter que certaines familles de plans comme  $(320)$  ne pourront jamais être en condition de diffraction et qu'il en sera de même à partir du troisième ordre pour la famille de plans  $(100)$ .

# Transformée de Fourier de la fonction motif

Comment se présente  $M(\mathbf{h})$  ?

Rappel :  $C(\mathbf{h}) = R(\mathbf{h}) \times M(\mathbf{h})$

$M(\mathbf{h})$  qui n'est autre que la transformée de Fourier de la répartition des espèces diffusantes (électrons dans le cas des RX). Ce facteur est appelé facteur de structure.

$$\begin{aligned} M(\mathbf{h}) = F(hkl) &= \int_{1\text{maille}} \langle \rho(\mathbf{r}) \rangle_t \exp\{2\pi i(\mathbf{h} \cdot \mathbf{r})\} d^3 r \\ &= \sum_{\text{atomes}} f_j \exp\{2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)\} \end{aligned}$$

$\langle \rho(\mathbf{r}) \rangle_t$  : densité moyenne de centres diffusants dans la maille,  $h, k, l$  : indices de Miller,  $x_j, y_j$  et  $z_j$  : coordonnées de l'atome  $j$  dans le réseau direct.

$f_j$  : facteur de diffusion atomique.

## Expression de l'intensité

Comme  $C(\mathbf{h}) = R(\mathbf{h}) \times M(\mathbf{h})$ , l'amplitude diffractée ne sera non nulle qu'aux nœuds  $hkl$  du réseau réciproque.

Si l'on fait l'hypothèse que l'amplitude diffusée est très faible devant l'amplitude incidente, deux hypothèses peuvent être formulées:

- l'amplitude incidente est la même pour toutes les mailles.
- l'onde diffusée n'est pas rediffusée par le cristal (pas de diffusion secondaire ou multiple).

Ces approximations sont à la base de la théorie cinématique.

$$I(hkl) = k C(hkl) |F(hkl)|^2$$

L'intensité mesurée n'est pas directement égale au carré du facteur de structure : il faut faire intervenir un facteur d'échelle  $k$  ainsi que des termes correctifs  $C(hkl)$ .

# Facteurs correctifs

Paramètre de déplacement atomique :

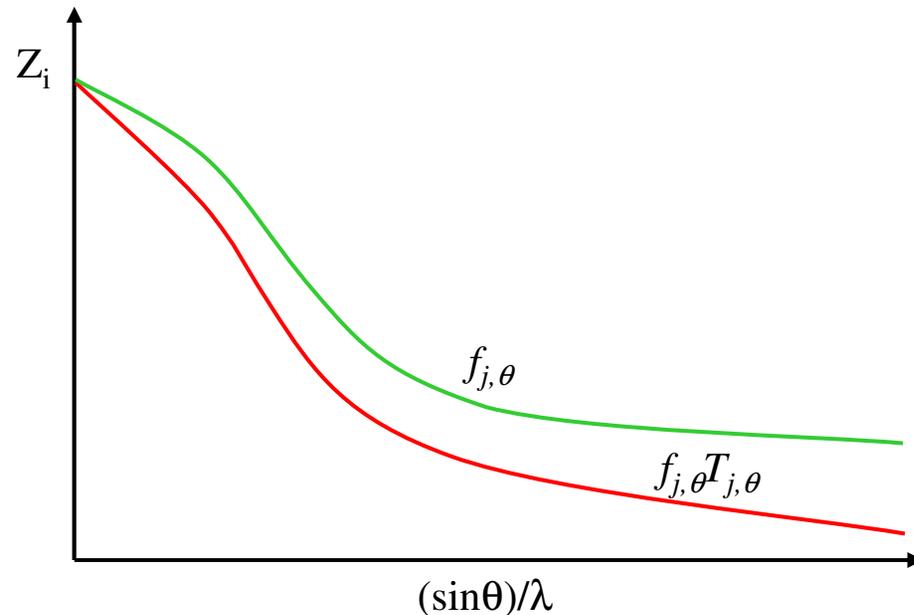
$$F(hkl) = \sum_{\text{atomes}} g_j \exp\{2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)\}$$

$g_j$  est le facteur de diffusion atomique corrigé du paramètre de déplacement atomique. Ce dernier facteur tient compte d'une correction d'origine cinétique liée aux vibrations de l'atome dans son site et/ou d'une correction statique correspondant à des petits déplacements atomiques d'une maille à l'autre (la structure déterminée par diffraction ne correspond en fait qu'à une moyenne de la situation réelle effectuée sur plusieurs mailles).

$$g_j = f_{j,\theta} T_{j,\theta}$$

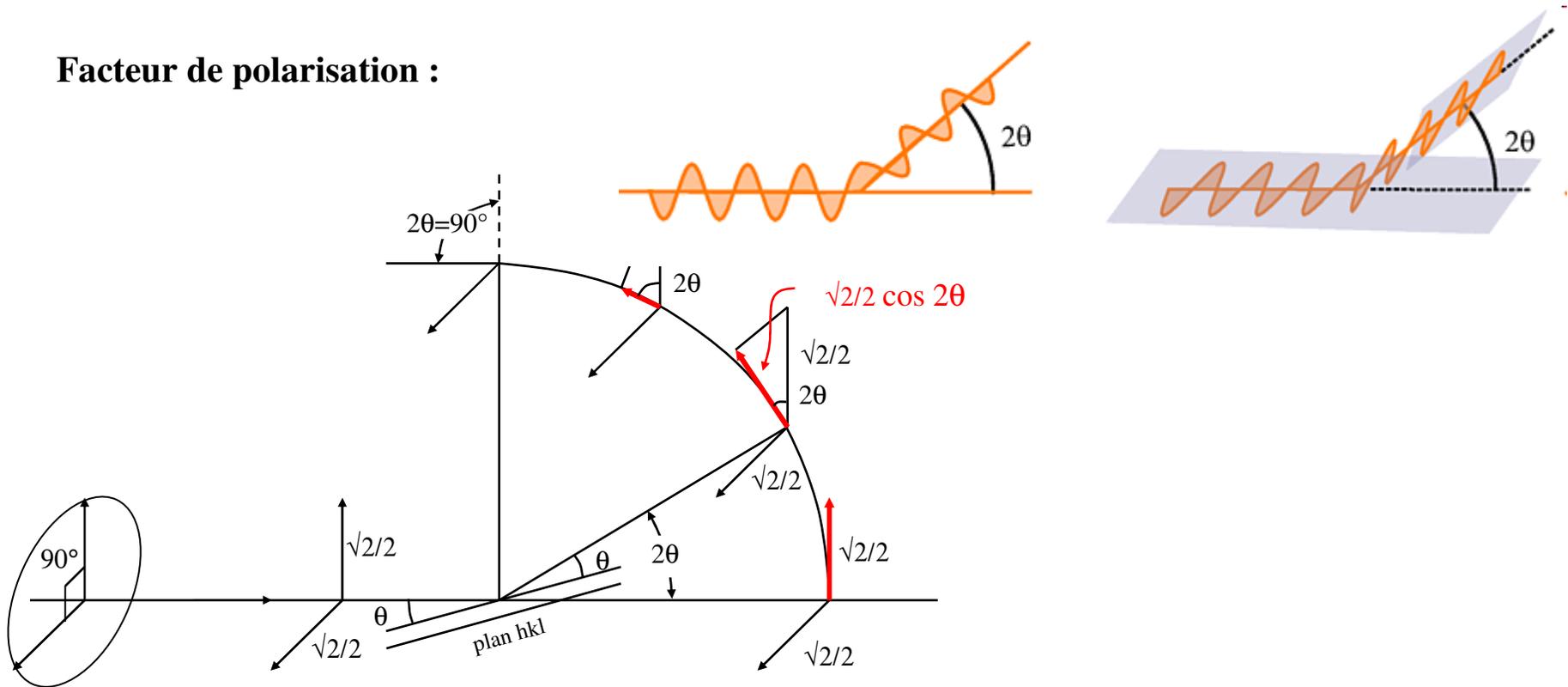
$$T_{j,\theta} = \exp\{-B_j(\sin^2 \theta)/\lambda^2\}$$

$$B_j = 8\pi^2 \overline{U_j^2}$$



# Facteurs correctifs

Facteur de polarisation :



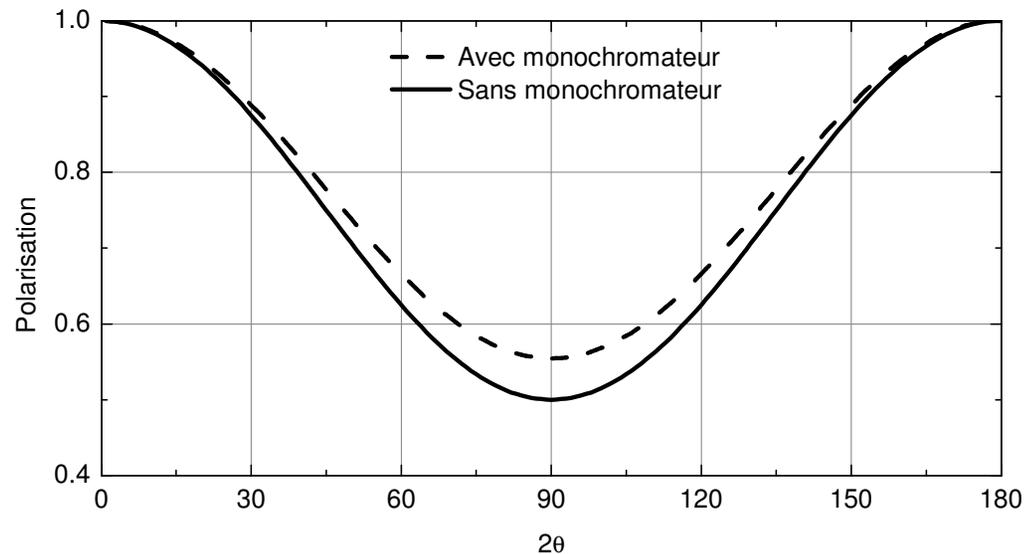
Après diffraction sur une famille de plans ( $hkl$ ), le faisceau est polarisé. L'amplitude de la composante verticale est diminuée d'un coefficient  $\cos(2\theta)$  donc l'intensité de  $\cos^2(2\theta)$ , l'amplitude de la composante horizontale n'est pas affectée (coefficient=1). Au total pour un faisceau non polarisé, on a la moyenne de ces deux situation extrêmes, soit :  $P = (1 + \cos^2 2\theta) / 2$

# Facteurs correctifs

Le faisceau de rayons X peut subir d'autres phénomènes de polarisation lors de l'utilisation d'un monochromateur. Soit  $2\theta_M$  l'angle du monochromateur, la polarisation complète devient :

$$P = (1 + \cos^2 2\theta_M \cos^2 2\theta) / (1 + \cos^2 2\theta_M)$$

L'angle du monochromateur étant petit, l'effet de ce dernier sur la polarisation est assez faible. Néanmoins, la non prise en compte du monochromateur dans la correction de polarisation entraînera une augmentation artificielle des paramètres de déplacement atomique.

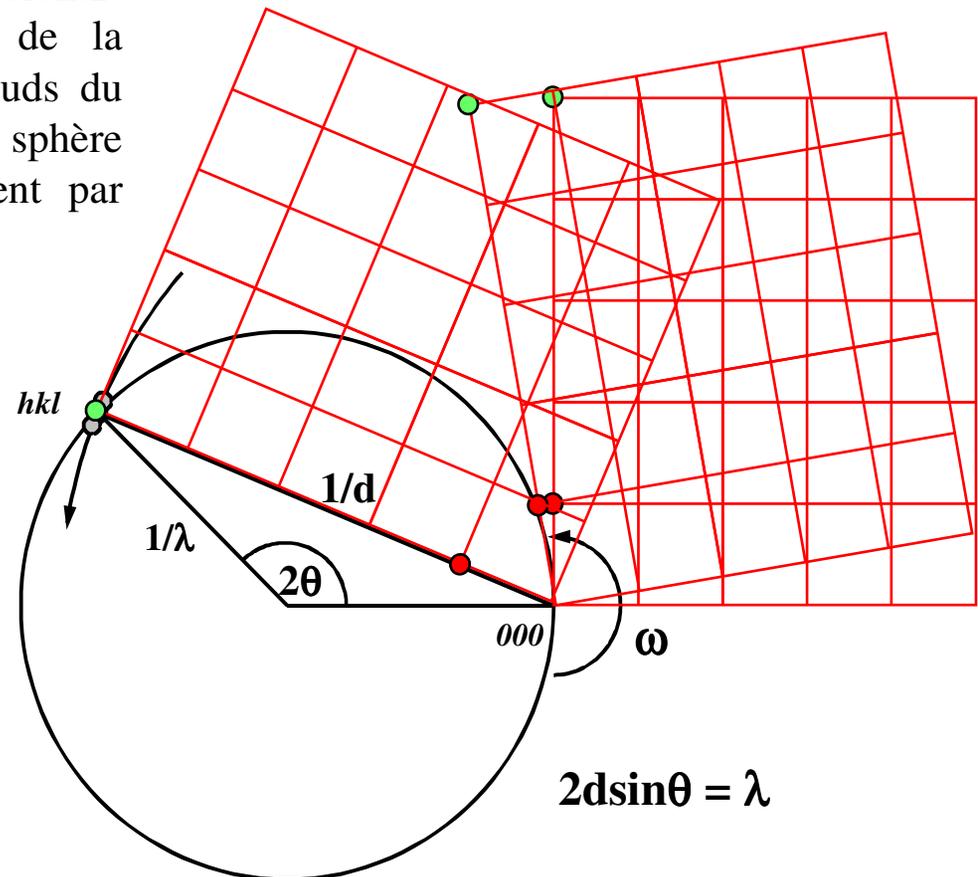
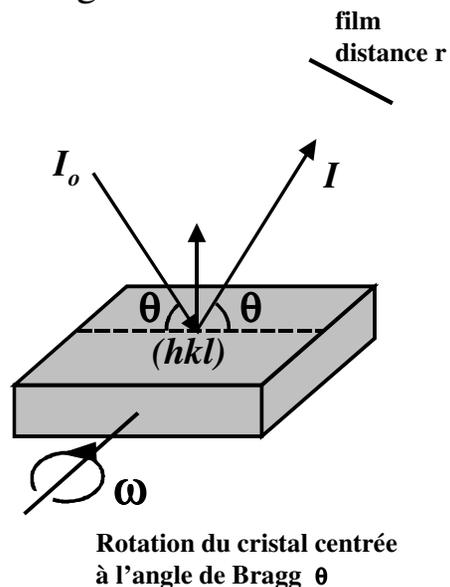


La figure ci-dessus permet de comparer la polarisation obtenue avec et sans monochromateur (ici dans le cas du quartz pour la radiation Cu<sub>Kα1</sub>).

# Facteurs correctifs

## Facteur de Lorentz :

Ce facteur, en général regroupé avec le précédent sous l'appellation de facteur de Lorentz-Polarisation, permet de tenir compte de la différence de temps que mettent les nœuds du réseau réciproque pour traverser la sphère d'Ewald en fonction de leur éloignement par rapport à l'origine.



Le facteur de Lorentz-Polarisation est tabulé en fonction de la géométrie utilisée. Ces corrections sont effectuées automatiquement par les programmes d'affinement de structure.

# Facteurs correctifs

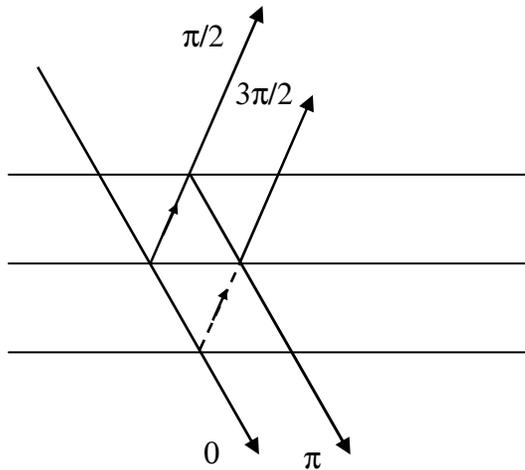
## Multiplicité :

Exemple en système cubique, 110 : 12

## Absorption :

Une correction d'absorption doit être apportée aux intensités. Elle dépend de la forme des cristallites, du contenu de la maille et, surtout de la radiation utilisée.

## Extinction primaire : cas d'un cristal idéalement parfait

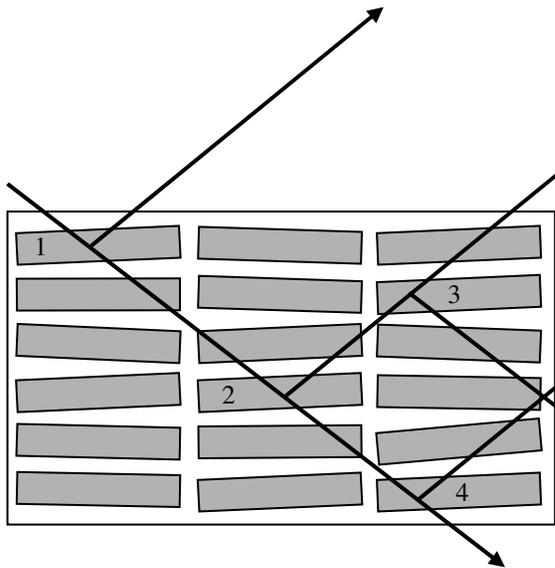


Lorsque le cristal est idéalement parfait, le faisceau diffracté par un plan peut être à nouveau diffracté par un autre plan de la même famille. Il en résulte la possibilité d'interférences destructives entre le faisceau initial et le faisceau doublement diffracté. Ce phénomène appelé extinction primaire correspond à la théorie dynamique. L'intensité diffractée par un cristal idéalement parfait sera donc toujours plus faible que celle obtenue pour un même volume de cristal idéalement imparfait.

# Facteurs correctifs

## Extinction secondaire : cas d'un cristal idéalement imparfait

En pratique, la théorie cinématique s'applique assez bien à des cristaux dont la taille est très supérieure à la longueur d'extinction. Ceci est dû à la mosaïcité des cristaux idéalement imparfaits (juxtaposition de petits cristallites parfaits légèrement désorientés les uns par rapport aux autres et distribués autour d'une orientation moyenne).



Les cristallites 1, 2, 3 et 4 ont rigoureusement la même orientation. Si le pouvoir réflecteur de la famille de plans en position de diffraction est élevé, le faisceau arrivant en 2 est affaibli par rapport au faisceau incident. Le faisceau diffracté à nouveau en 3 va se retrouver dans la direction du faisceau incident avec lequel il interfèrera de manière destructive.

# Facteurs correctifs

## Orientation préférentielle :

Lorsque la distribution des orientations de cristallites n'est plus aléatoire mais présente une direction privilégiée, le phénomène d'orientation préférentielle apparaît. Dans le cas le plus courant d'une texture axisymétrique, cette correction peut prendre la forme proposée par Dollase :

$$O_h = \sum_{j=1}^{j_h} \left( r^2 \cos^2 \alpha_j + r^{-1} \sin^2 \alpha_j \right)^{-3/2}$$

où  $\alpha_j$  représente l'angle entre la direction d'orientation préférentielle  $\mathbf{H} = (HKL)$  et le vecteur de diffraction  $\mathbf{h} = (hkl)$  et  $r$  le degré de texturation. La sommation porte sur l'ensemble des  $j_h$  réflexions équivalentes par symétrie. Notons qu'une valeur de  $r = 1$  correspond à un échantillon ne présentant pas d'orientation préférentielle et que dans le cas contraire, cette valeur est plus petite ou plus grande que l'unité suivant que l'on a affaire à des aiguilles ou à des plaquettes, cette association étant inversée lorsque l'on passe d'une géométrie Bragg- Brentano à une géométrie Debye-Scherrer.

# Expression de l'intensité

$$I(hkl) = S Lp J O_h A(\theta) |F(hkl)|^2$$

avec :

$S$  : facteur d'échelle

$Lp$  : facteur de Lorentz-polarisation

$J$  : multiplicité

$A(\theta)$  : correction d'absorption

~~$ext_1$  : extinction primaire~~

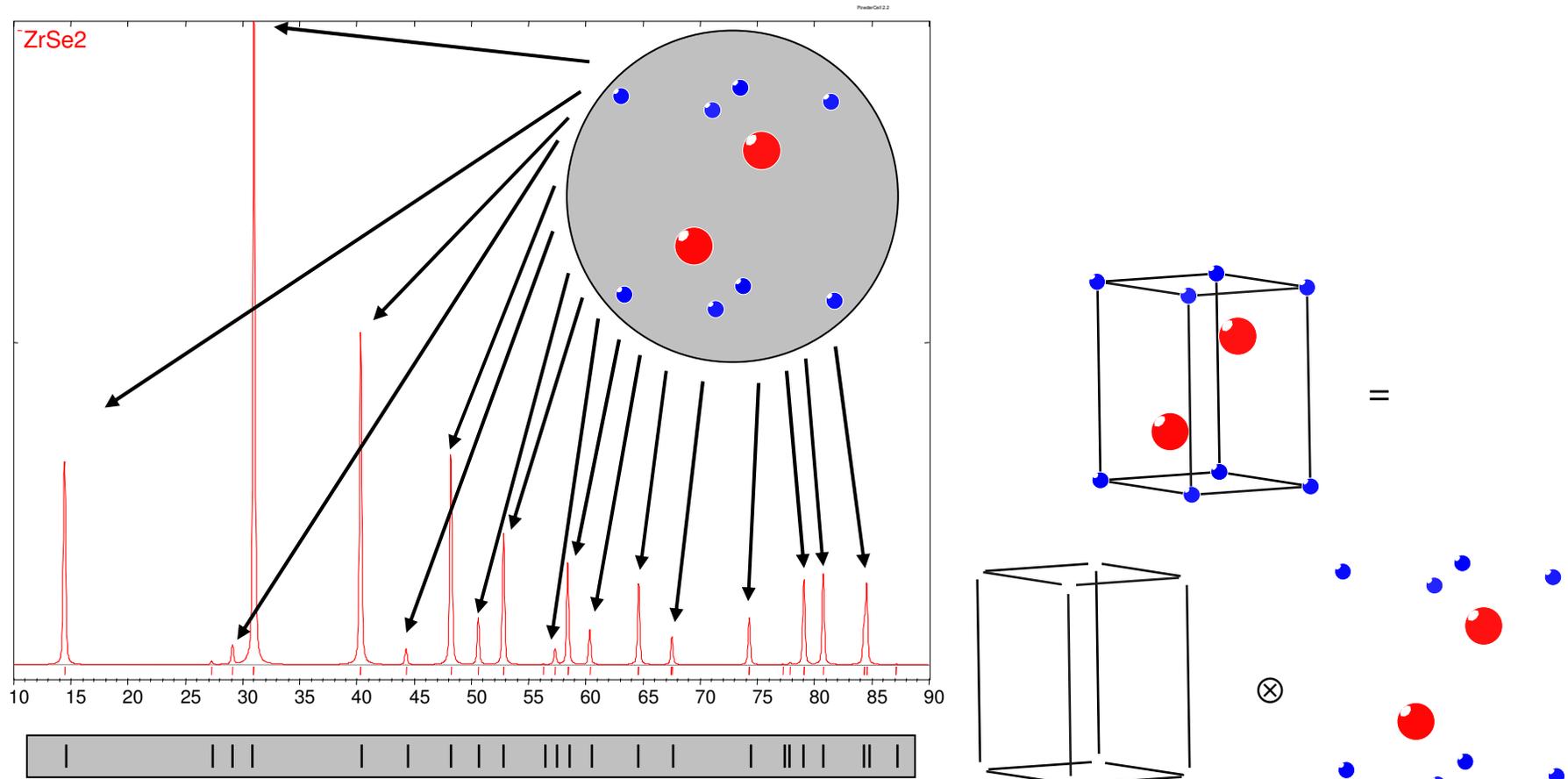
~~$ext_2$  : extinction secondaire~~

$F(hkl)$  : facteur de structure

$O_h$  : orientation préférentielle

$$F(hkl) = \sum_{\text{atomes}} f_j \exp\left\{-B_j(\sin^2 \theta) / \lambda^2\right\} \exp\{2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)\}$$

# Pics de Bragg : position et intensité en résumé



$$C(\mathbf{h}) = R(\mathbf{h}) \times M(\mathbf{h})$$

# Affinement du diagramme total / fonction de profil

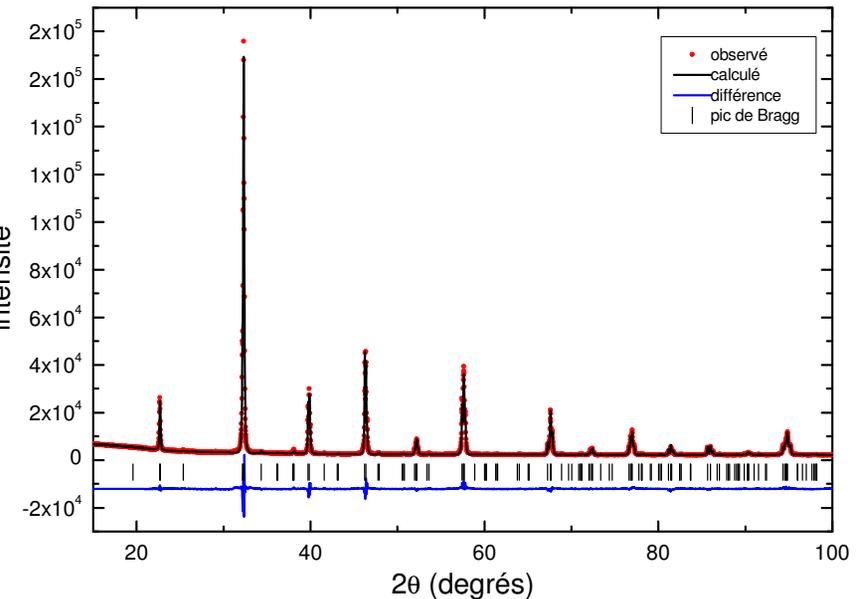
L'affinement du diagramme dans sa totalité implique l'utilisation d'une fonction de profil dont la surface, pour chaque pic de Bragg, correspondra à l'intensité. Cette fonction profil,  $\Omega(2\theta)$ , comme on le verra plus loin, est dépendante de l'angle de diffraction. L'intensité calculée en tout point d'un diagramme de poudre, ( $Y_{ci}$ ), suit donc l'expression suivante :

$$Y_{ci} = Y_{bi} + S \sum_{k=k_1}^{k_2} J_k \cdot Lp_k \cdot O_k \cdot |F_k|^2 \cdot \Omega_{ik}$$

Fonction minimisée :  $M = \sum P_i (Y_i - Y_{ci})^2$

Avec :  $P_i = 1/Y_i$  (moindres carrés)

$$\Omega(2\theta) = (\Gamma \otimes O) \otimes E$$



$\Gamma$  : distribution en énergie de la radiation X

$O$  : optique du diffractomètre

$E$  : contribution de l'échantillon

## Affinement du diagramme total / fonction de profil

Fonction mathématique la mieux adaptée : Fonction Voigt normalisée,  $\Omega(2\theta) = L(2\theta, H_L) \otimes G(2\theta, H_G)$   
mais calculs longs si beaucoup de pics.

Fonction pseudo-Voigt :  $\Omega(2\theta) = \eta \cdot L(2\theta, H_L) + (1 - \eta) \cdot G(2\theta, H_G)$

mais largeur des composantes gaussienne et lorentzienne  $H_L$  et  $H_G$  souvent considérées égales (loi de Caglioti)  $FWHM^2 = U \cdot \tan^2 \theta + V \cdot \tan \theta + W$

Fonction TCH (Thompson, Cox et Hasting) :

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

$$H_L = X \cdot \tan \theta + Y / \cos \theta$$

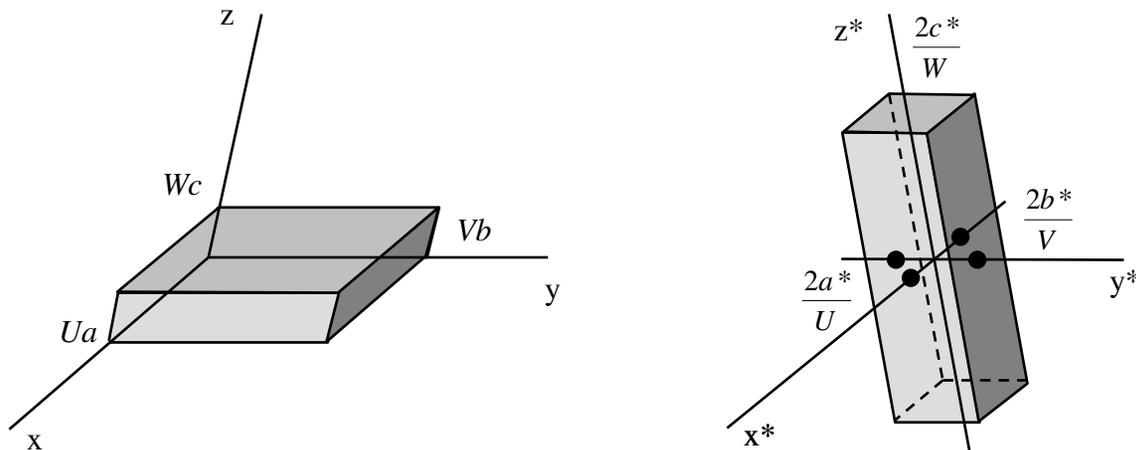
DRX de laboratoire :  $U$ ,  $V$  et  $Y$  peu différents de zéro

D'où la résolution instrumentale :  $\Omega(2\theta) = (\Gamma \otimes O)$  avec :  $O = H_G = W^{1/2}$  et  $\Gamma = H_L = X \cdot \tan \theta$

# fonction de profil / contribution échantillon

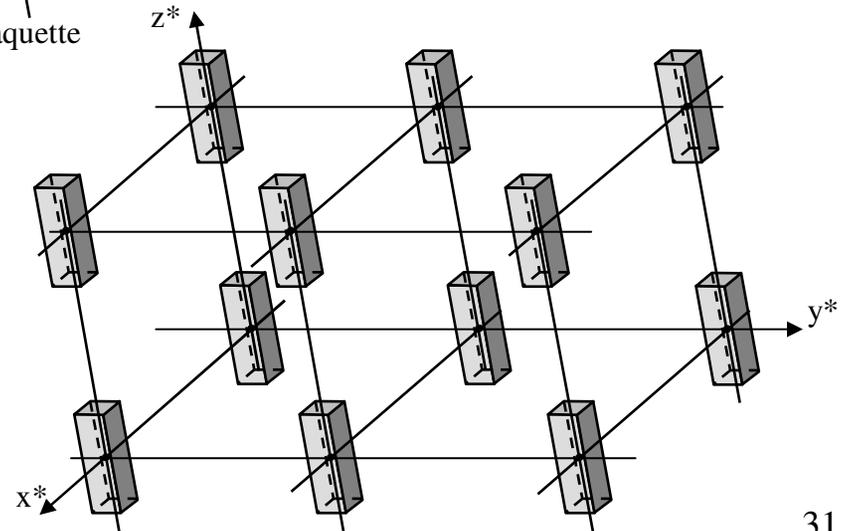
## Facteur de forme : taille des cristallites

Dans la pratique les nœuds du réseau réciproque ne sont pas ponctuels du fait de la relation entre la forme du cristallite et du domaine de diffraction correspondant par transformée de Fourier.

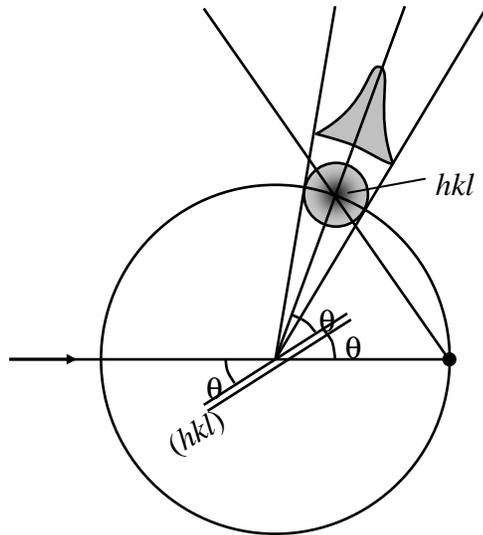


Transformée de Fourier d'une zone cristalline parfaite en forme de plaquette

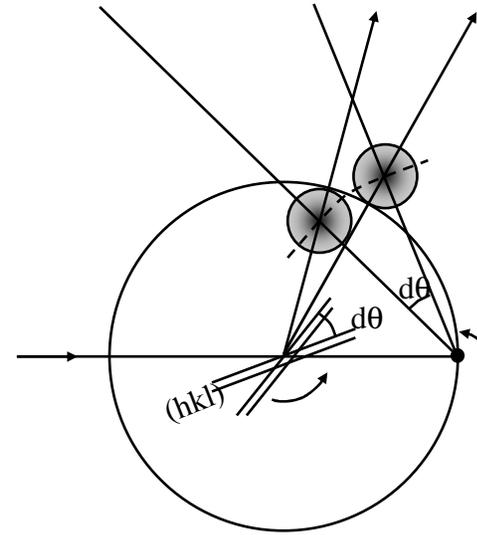
On définit l'espace réciproque de diffraction comme étant formé par une distribution de volumes ou domaines de diffraction centrés sur les nœuds du réseau réciproque.



# fonction de profil / contribution échantillon



Position de réflexion sélective  $hkl$



Positions extrêmes conduisant à une intensité non nulle

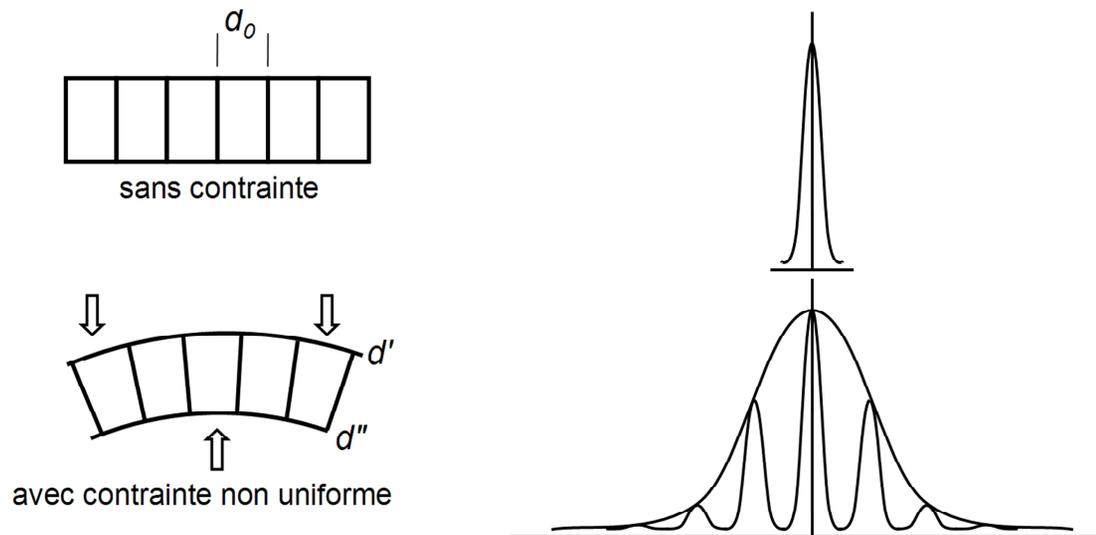
Il existe un rayonnement diffracté aussi longtemps qu'un domaine de diffraction touche la sphère d'Ewald. Selon la direction où le cristallite est éventuellement de plus petite taille, les conditions de diffraction sont donc relâchées.

Formule de Scherrer :  $\beta = \frac{K\lambda}{T \cos \theta}$ , identification avec le terme  $Y$  de la fonction  $TCH$ .

# fonction de profil / contribution échantillon

## Microdéformations :

Relaxation locale de la structure autour d'un défaut entraînant une distribution des distances inter réticulaires autour d'une distance moyenne  $d_0$ .



Quantification de la distorsion par la limite supérieure de déformation :  $\varepsilon = \Delta d / d$

L'élargissement du pic de Bragg est alors :  $\beta = 4\varepsilon \tan \theta$ , identification avec les termes  $U$  et  $X$  de la fonction  $TCH$ .

## fonction de profil / contribution échantillon

### Utilisation d'un échantillon de référence :

Cet échantillon est supposé pas présenter de micro déformations et avoir une taille de cristallites "infinie" en comparaison avec la longueur d'onde utilisée.

Tailles de cristallites :

$$\text{Si cristallites isotropes : } T_L = \frac{180 \cdot K \cdot \lambda}{\pi \cdot Y}$$

$$\text{En cas d'anisotropie : } T_{L\perp} = \frac{180 \cdot K \cdot \lambda}{\pi \cdot Y} \quad T_{L\parallel} = \frac{180 \cdot K \cdot \lambda}{\pi \cdot (Y + Y_e)}$$

Microdéformations :

$$\text{Isotropes : } \varepsilon_G(\text{en}\%) = \frac{\pi}{1.8} [U - U_i]^{1/2}$$

$$\varepsilon_L(\text{en}\%) = \frac{\pi}{1.8} [X - X_i]$$

$$\text{Anisotropes : } \varepsilon_{L\perp}(\text{en}\%) = \frac{\pi}{1.8} [X - X_i]$$

$$\varepsilon_{L\parallel}(\text{en}\%) = \frac{\pi}{1.8} [X + X_e - X_i]$$

avec  $U_i$  et  $X_i$ , les composantes instrumentales

# fonction de profil / contribution échantillon

## Approche dite des "Paramètres Fondamentaux :

Une description complète du diffractomètre et de ses optiques est fournie au programme d'affinement.

$$\Omega(2\theta) = (\underbrace{\Gamma \otimes O}_{\text{instrument}}) \otimes E$$

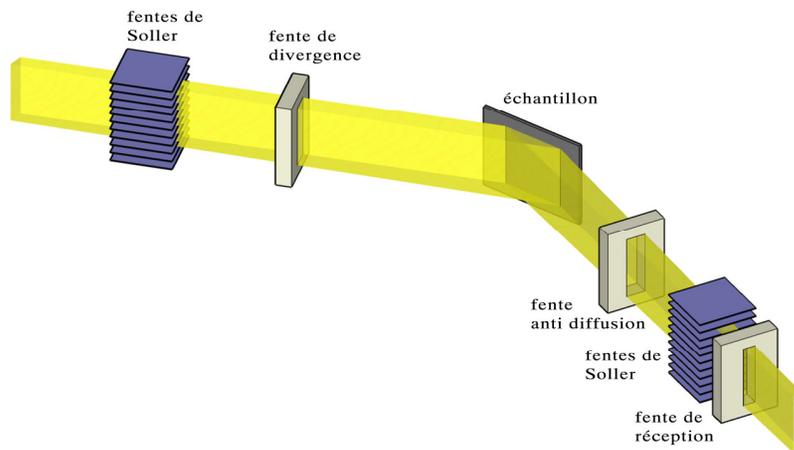
$\Gamma$ : profil émission source  
5 Lorentziennes

$O$ : optique diffractomètre  
fentes divergence  
fentes réception

} Divergence radiale

hauteur source  
hauteur échantillon  
hauteur fente réception  
fentes de Soller

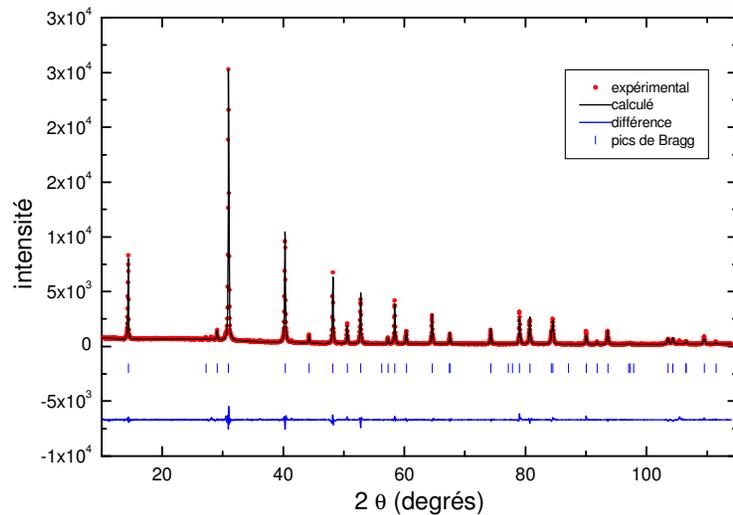
} Divergence axiale



Seules les tailles de cristallites et microdéformations sont des variables de l'affinement.

Approche paramètres fondamentaux : moins de paramètres à affiner, paramètres ayant un sens physique, inutile de re déterminer la contribution instrumentale en cas de changement d'optique.

# Analyse quantitative par la méthode de Rietveld



Fonction minimisée :  $M = \sum P_i (Y_i - Y_{ci})^2$

Avec :  $P_i = 1/Y_i$  (moindres carrés)

$$Y_{ci} = Y_{bi} + \sum_{\Phi=1}^N S_{\Phi} \sum_{k=k_1}^{k_2} J_{\Phi k} \cdot LP_{\Phi k} \cdot O_{\Phi k} \cdot |F_{\Phi k}|^2 \cdot \Omega_{i\Phi k}$$

$Y_{bi}$  : intensité du fond continu au  $i^{\text{ème}}$  pas du diagramme

$S_{\Phi}$  : facteur d'échelle de la phase  $\Phi$

$J_{\Phi k}$  : facteur de multiplicité de la  $k^{\text{ème}}$  réflexion

$LP_{\Phi k}$  : facteur de Lorentz / polarisation

$O_{\Phi k}$  : effet de l'orientation préférentielle sur la  $k^{\text{ème}}$  réflexion

$\Omega_{i\Phi k}$  : fonction de profil (instrument + échantillon)

$F_{\Phi k}$  : facteur de structure de la phase  $\Phi$

# Analyse quantitative par la méthode de Rietveld

**faible écart de micro absorption :**

On montre que :

Si la **différence d'absorption** des phases du mélange est **négligeable**

$$S_{\Phi} \propto m_{\Phi} / (ZMV)_{\Phi}$$

avec :

$S_{\Phi}$  : facteur d'échelle de la phase  $\Phi$

$Z_{\Phi}$  : nb d'unités formulaires par maille

$M_{\Phi}$  : masse de l'unité formulaire

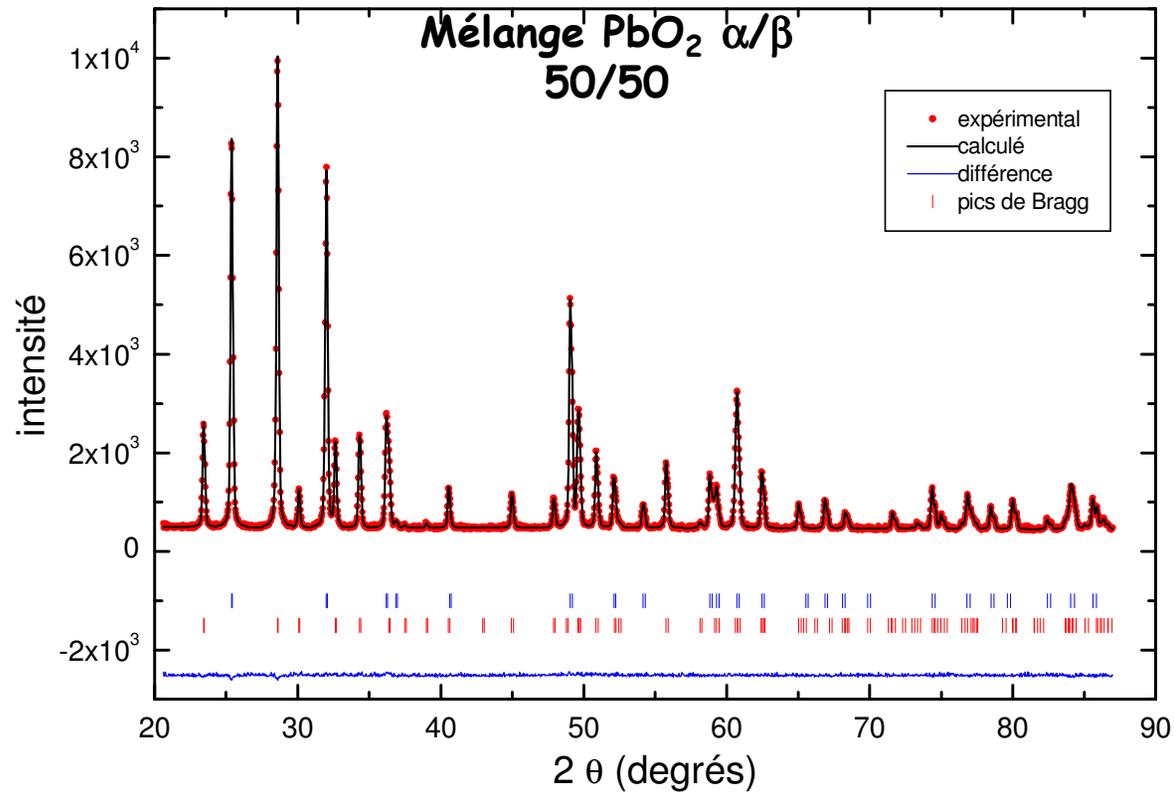
$V_{\Phi}$  : volume de maille de la phase  $\Phi$

$m_{\Phi}$  : masse de la phase  $\Phi$  dans l'échantillon

D'où les fractions massiques (en contraignant la somme des  $W_{\Phi}$  à 1)

$$W_{\Phi} = S_{\Phi} (ZMV)_{\Phi} / \sum_{\Phi=1}^N S_{\Phi} (ZMV)_{\Phi}$$

# Analyse quantitative par la méthode de Rietveld



Affinement par la méthode de Rietveld



% alpha = 50.2(2)

% beta = 49.8(2)

# Analyse quantitative par la méthode de Rietveld

## Contraste de micro absorption intermédiaire:

Poudres avec  $\mu D < 1$  ( $\mu$  : coeff. d'absorption linéaire,  $D$  :  $\Phi$  particule)

La fraction massique de la phase  $\Phi$  devient :

$$W_{\Phi} = S_{\Phi} \frac{(ZMV)_{\Phi}}{\tau_{\Phi}} / \sum_{\Phi=1}^N S_{\Phi} \frac{(ZMV)_{\Phi}}{\tau_{\Phi}}$$

Où  $\tau_{\Phi}$  est le facteur de contraste d'absorption de Brindley

$$\tau_{\Phi} = \frac{1}{V_{\Phi}} \int [\exp - (\mu_{\Phi} - \bar{\mu}) \cdot x \cdot dV_{\Phi}]$$

Avec :

$V_{\Phi}$  : volume de particule de la phase  $\Phi$

$\mu_{\Phi}$  : coefficient d'absorption linéaire de la particule

$\bar{\mu}$  : idem ci-dessus pondéré en **pourcentage volumique**

$x$  : longueur parcourue par la radiation dans la phase  $\Phi$

# Analyse quantitative par la méthode de Rietveld

Soit  $r$  : le rayon de la particule

si

$-0.1 < (\mu_{\Phi} - \bar{\mu})r < 0.1 \implies$  approximation de Brindley (formule empirique)

$$\tau_{\Phi} = 1 - 1.450(\mu_{\Phi} - \bar{\mu})r + 1.426[(\mu_{\Phi} - \bar{\mu})r]^2$$

Exemple :  $\text{Al}_2\text{O}_3 / \text{Cr}_2\text{O}_3$  50/50 (particules de  $1 \mu\text{m}$ )

phase	$\mu$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$(\mu_{\Phi} - \bar{\mu})r$	$\tau$
$\text{Al}_2\text{O}_3$	124	-0.0371	1.054
$\text{Cr}_2\text{O}_3$	946	0.0437	0.938
mélange	448		

54/46



50.9(3)/49.1(3)

# Analyse quantitative par la méthode de Rietveld

présence d'une phase amorphe (toute phase ne donnant pas lieu à des pics de Bragg) :

Nécessite l'ajout d'un étalon interne  $S$  dont le pourcentage massique est connu.

$$(W_{\Phi})_X = \frac{m_{\Phi}}{\sum_{\Phi=1}^N m_{\Phi} + m_s} \quad (W_{\Phi})_{réel} = \frac{m_{\Phi}}{\sum_{\Phi=1}^N m_{\Phi} + m_s + m_{amorphe}}$$

avec :

$m_{\Phi}$  : masse de la phase  $\Phi$

$m_s$  : masse de l'étalon

$(W_{\Phi})_X$  : % de la phase  $\Phi$  "vue" aux X

$(W_{\Phi})_{réel}$  : % de la phase  $\Phi$  / au total **avec étalon**

$(W_s)_X$  : % d'étalon "vu" aux X

$(W_s)_{réel}$  : % d'étalon / au total

$(W_{\Phi})_{brut}$  : % de la phase  $\Phi$  / au total **sans étalon**

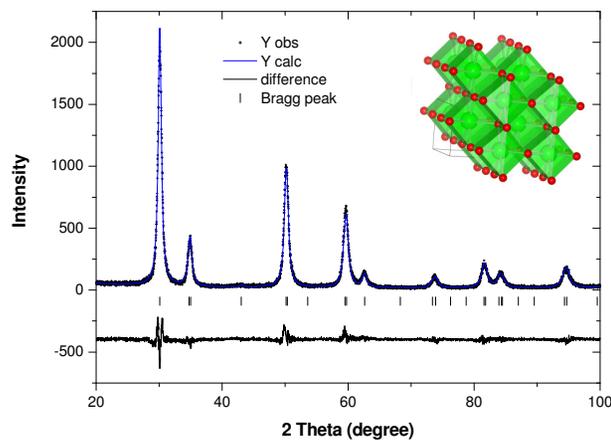
$$(W_{\Phi})_{réel} = (W_{\Phi})_X \frac{(W_s)_{réel}}{(W_s)_X} \quad (W_{\Phi})_{brut} = \frac{(W_{\Phi})_{réel}}{1 - (W_s)_{réel}}$$

# Analyse quantitative par la méthode de Rietveld

## T-YSZ

$$\sum_{\phi} W_{\phi} \leq 100\%$$

La différence correspond au pourcentage de phase(s) "amorphe" (sensibilité d'environ 3 %)



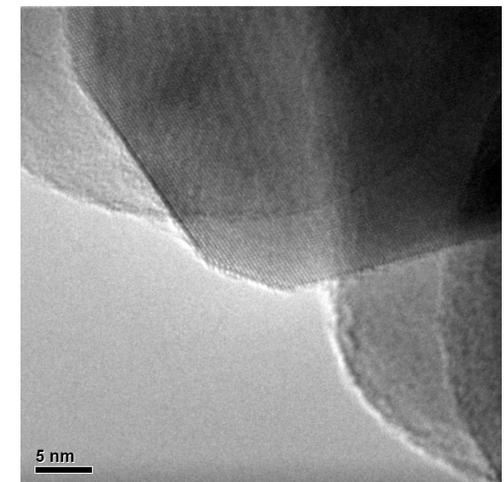
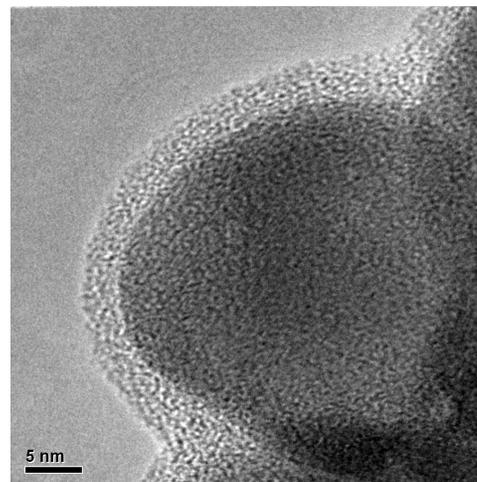
**RX : 10.3 % mass. de phase "amorphe"**

*En accord avec une gangue organique autour de ZrO<sub>2</sub>*

Recuit à 950°C ⇒ **9.8% perte de masse**

## ZrO<sub>2</sub>

Structure	P42/nmc
Paramètres de maille	a = 3.6244(3) Å c = 5.156(1) Å
Z	2
Volume	67.73(1) Å <sup>3</sup>
Taille crist.	18(1) nm
Densité RX	6.040(2)
Densité pycno.	4.42



# Analyse PDF (diffusion totale)

Enregistrement à hautes valeurs de  $Q$ :

Neutron:  $Q_{max} \approx 30$  to  $45 \text{ \AA}^{-1}$

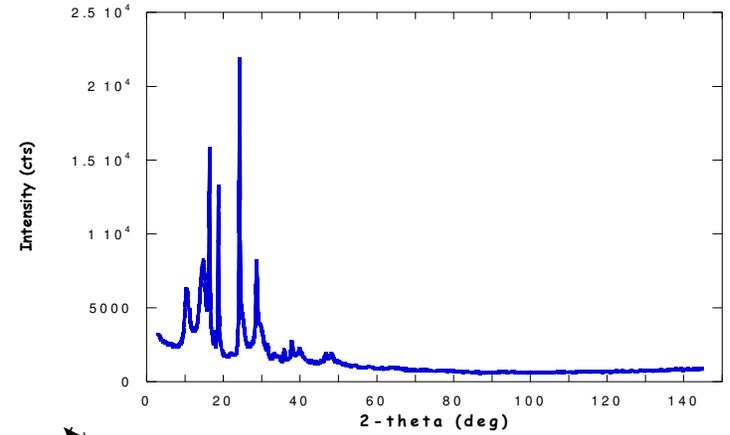
RX de labo :

$\lambda_{Mo}$ :  $Q_{max} \approx 17 \text{ \AA}^{-1}$

$\lambda_{Ag}$ :  $Q_{max} \approx 22 \text{ \AA}^{-1}$

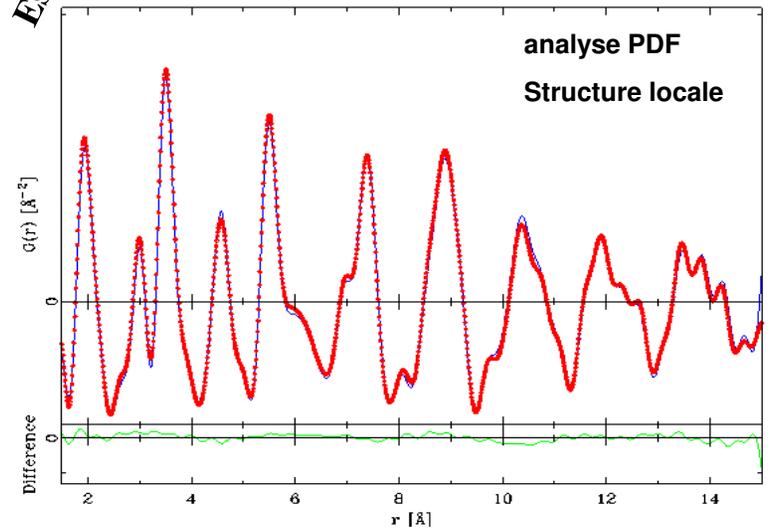
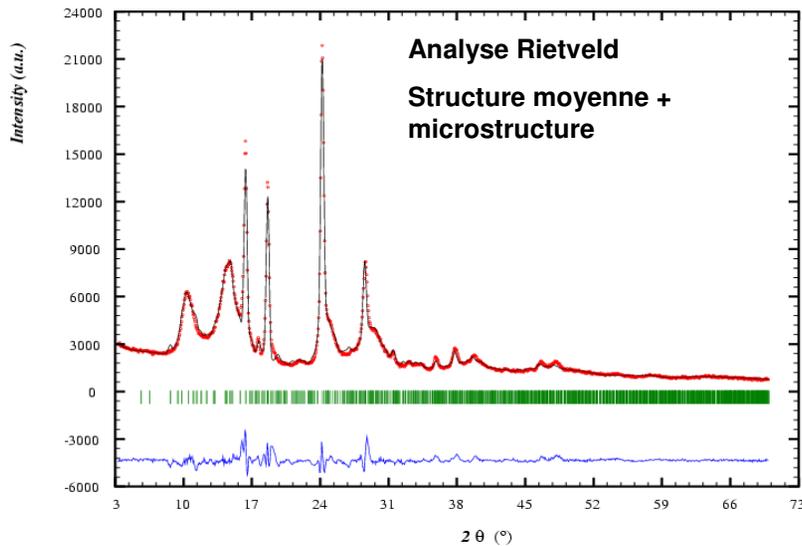
$$Q = \frac{4\pi \sin \theta}{\lambda}$$

Espace réciproque



Modèle de diffusion totale

Espace direct



# Analyse PDF en pratique

## Données expérimentales de diffraction sur poudre (FT)

$$G(r) = 4\pi[\rho(r) - \rho_0] = \frac{2}{\pi} \int_0^\infty Q[S(Q) - I] \sin(Qr) dQ$$

$G(r)$  = fonction de distribution de paires réduite  
(amplitude indépendante de  $r$ , écart-types constants avec  $r$ )

$r$  = distance interatomique

$\rho(r)$  = densité de paires,  $\rho_0$  = densité numérique

$S(Q)$  = intensité diffracté cohérente normalisée (Compton, fluorescence, porte échantillon...)

$$Q = 4\pi \sin(\theta) / \lambda$$

$$S(Q) - I = \frac{I(Q)/N - \langle |f|^2 \rangle}{\langle |f| \rangle^2}$$

## À partir d'un modèle structural

$$G_{calc}(r) = \frac{1}{r} \sum_i \sum_j \left[ \frac{f_i f_j}{\langle |f| \rangle^2} \delta(r - r_{ij}) \right] - 4\pi r \rho_0$$

**Fit type «Rietveld espace direct»** (PDFFIT Proffen et al., *Appl. Cryst.*, 1999)

**RMC fit de la PDF** (DISCUS, Proffen et al., *Appl. Cryst.*, 1997)

**RMC fit de S(Q)** (RMCPow, Møllergaard et al., *Acta Cryst. A* 1999)

**Les deux** (RMCPProfile, Keen et al., *JPCM* 2005)

# Analyse quantitative par PDF

## Exemple du piégeage irréversible de l'oxygène par $\text{MnO}_2/\text{Ag}_2\text{O}$

(Thèse de Kévin Galliez, octobre 2012)

Sureté d'un colis de déchets (milieu complexe)

Déchets technologiques  
contaminés

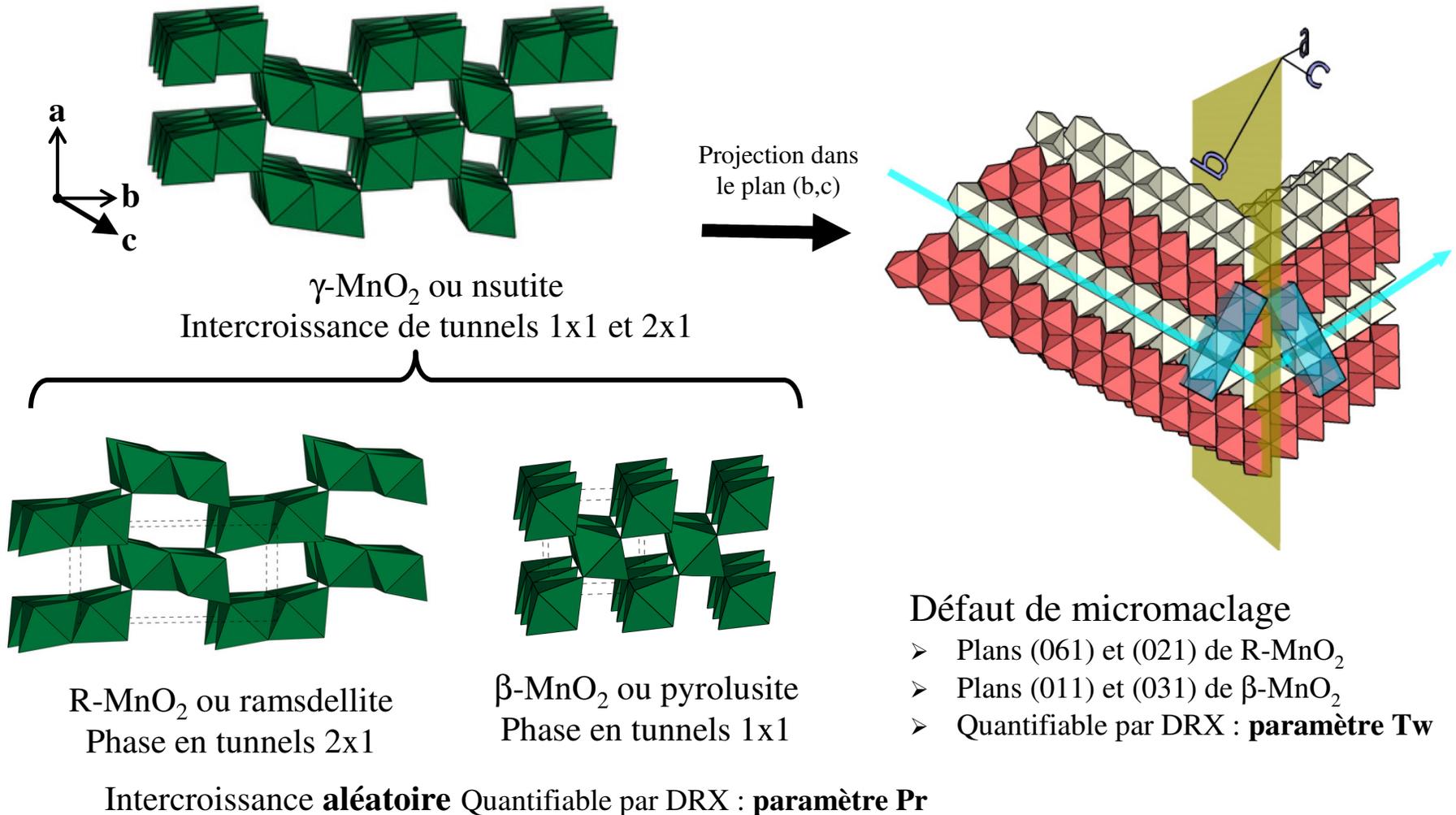


- Rayons g, a, b
- **Production d' $\text{H}_2$**
- Production d'autres gaz
- Température de  $-20$  à  $150^\circ\text{C}$

Le colis est sous atmosphère inerte.

# Analyse quantitative par PDF

Matériau retenu :  $\gamma\text{MnO}_2$



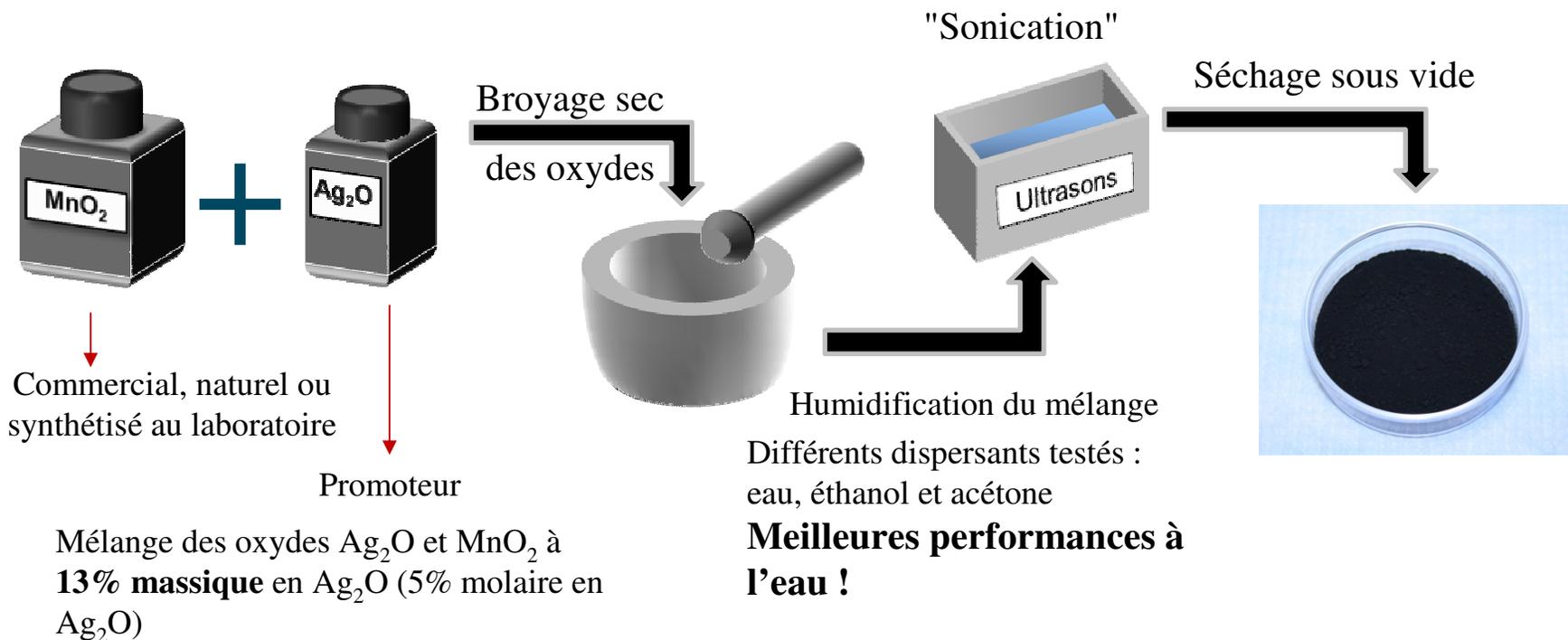
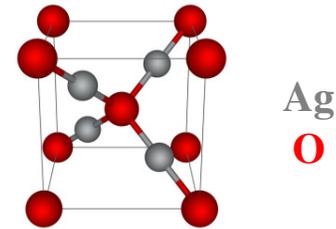
# Analyse quantitative par PDF

## Préparation du piègeur

### Ag<sub>2</sub>O dans le piègeur

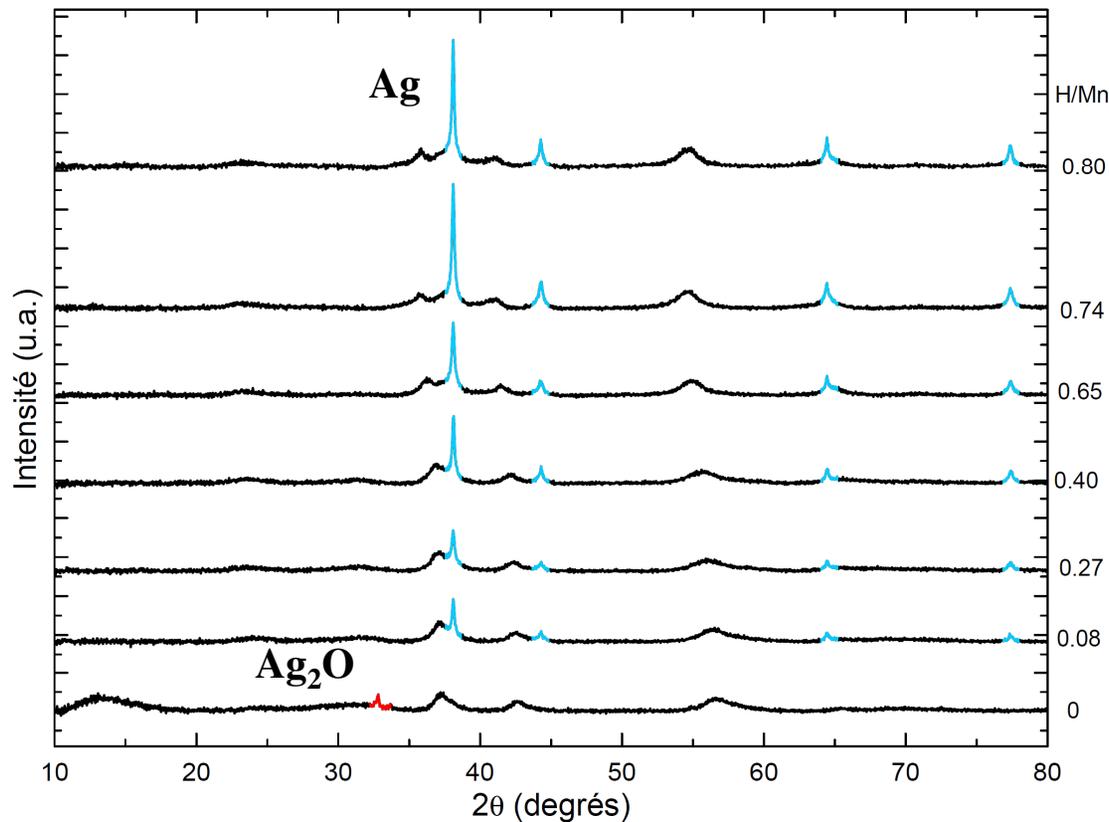
- Décrit comme le promoteur du piégeage voire catalyseur
- Piégeur inactif sans la présence d'Ag<sub>2</sub>O

Peu d'information disponible sur son rôle exact dans le piègeur



# Analyse quantitative par PDF

Analyse d'un piègeur par DRX classique



Faible longueur de cohérence

MnO<sub>2</sub> : pics larges

Déplacement des pics de MnO<sub>2</sub>

Insertion de H

Réduction d'Ag<sub>2</sub>O et incohérence de l'intensité diffractée

Pas de nouvelles phases détectées

Aucune description structurale ordonnée



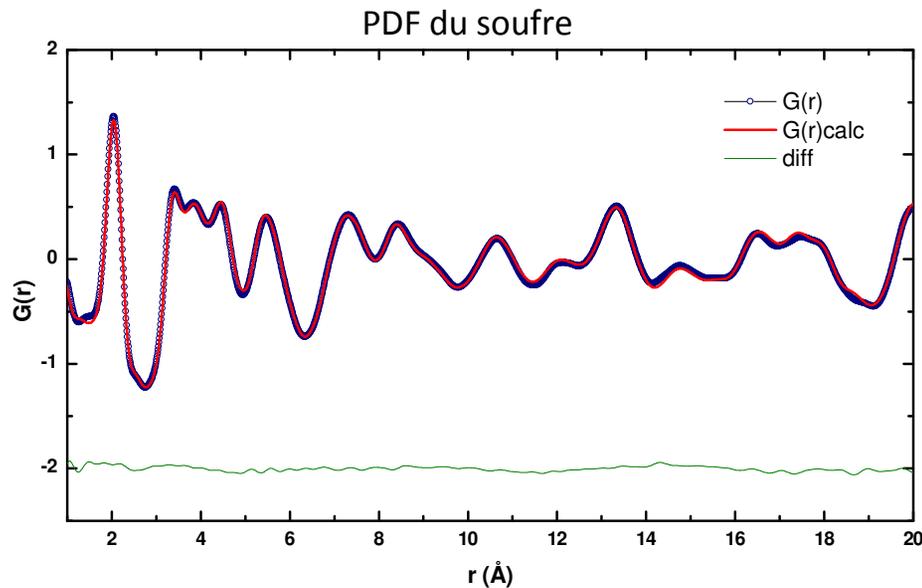
Analyse IRTF → présence de groupes O-H

# Analyse quantitative par PDF

Equipement de laboratoire :

Diffractomètre D8 Advance Bruker

- Géométrie Bragg-Brentano
- Radiation Mo (pb. de transparence d'échantillon)
- Filtre Zr
- Détecteur Vântec (réglé pour Mo)
- Temps d'acquisition 72 h (3 x 24 h)



$\mu_{\text{Soufre}} : 2.084 \text{ mm}^{-1}$

Épaisseur d'échantillon : 8 mm

( $T_{\text{max}} = 6.10^{-6} \%$ )

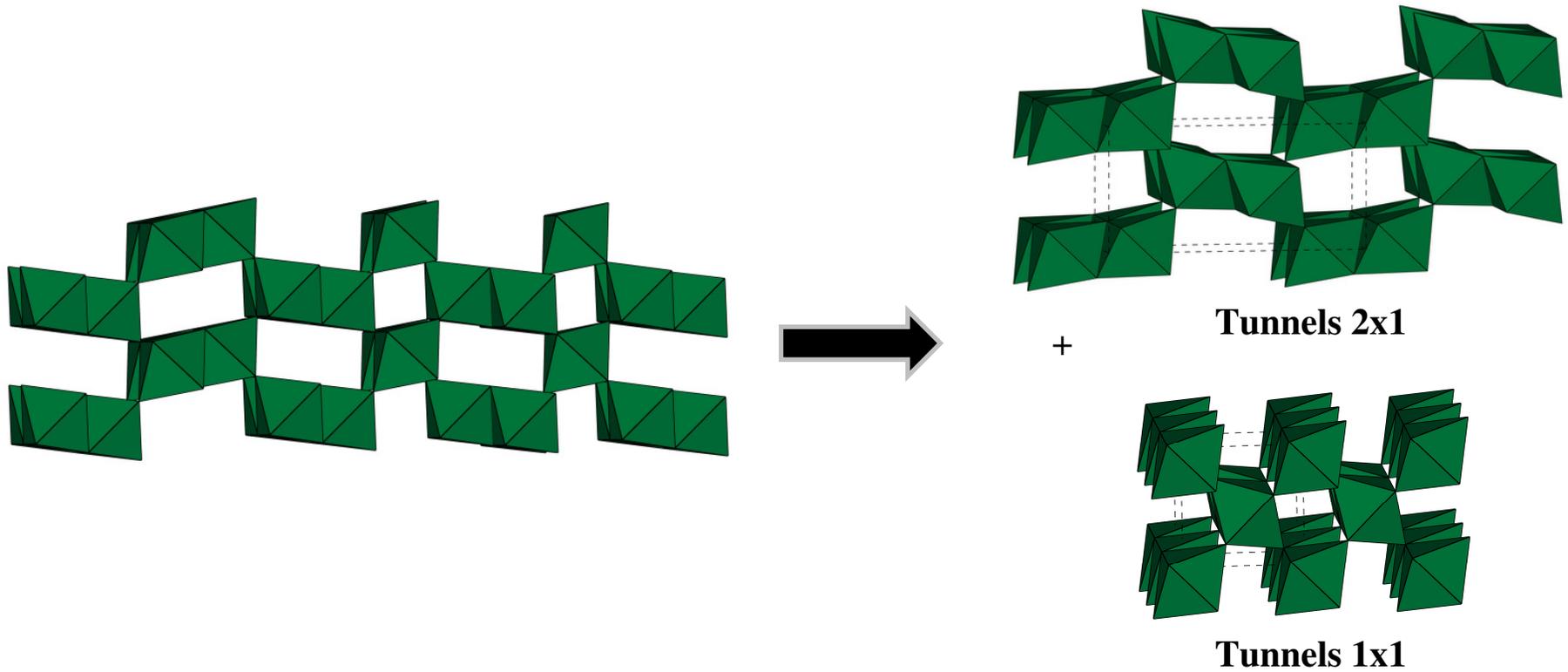
$\mu_{\text{piégeur}} : \approx 12 \text{ mm}^{-1}$

Épaisseur d'échantillon : 1 mm

( $T_{\text{max}} = 6.10^{-4} \%$ )

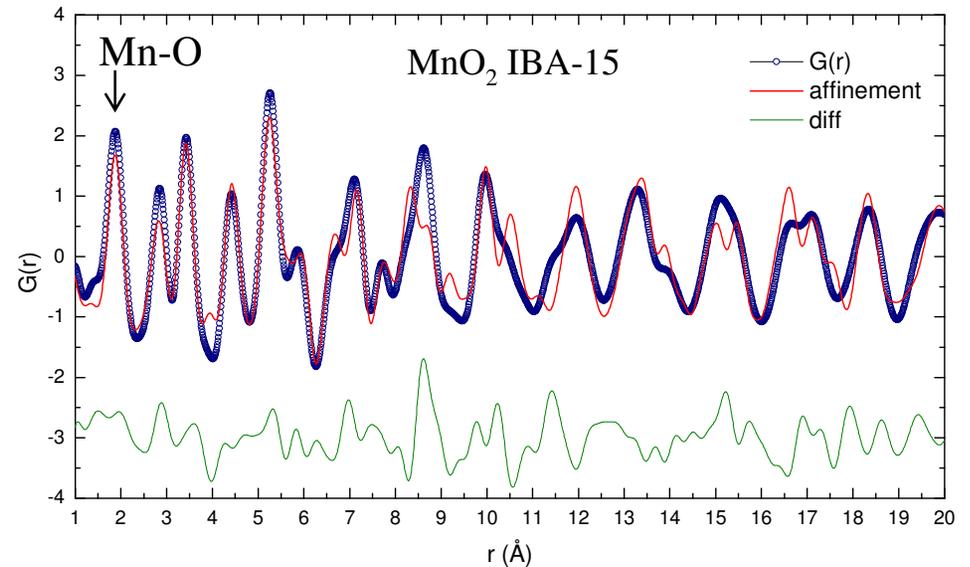
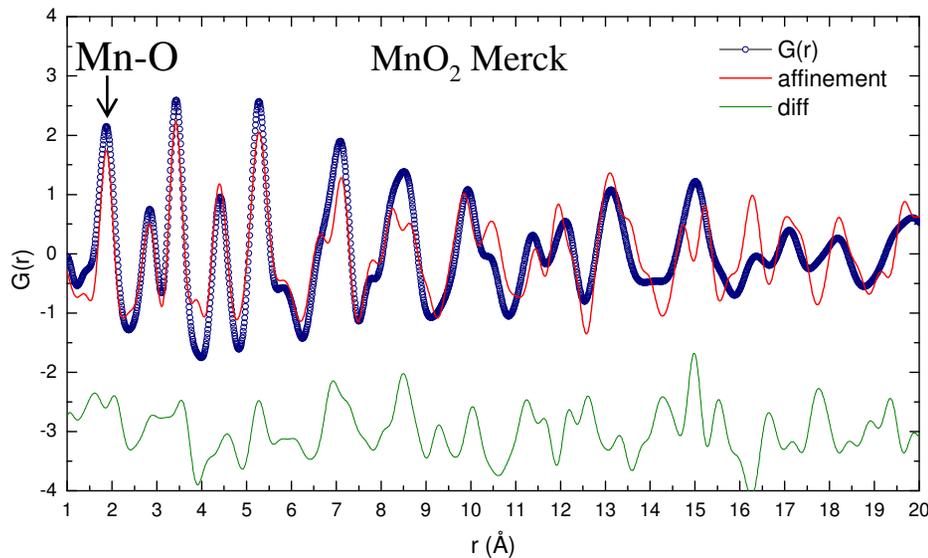
# Analyse quantitative par PDF

Etape préliminaire : simuler  $\text{MnO}_2$  pour la PDF



# Analyse quantitative par PDF

## Analyse PDF de $\text{MnO}_2$ seul



### Quantification empirique (DRX)\*

- $\text{MnO}_2$  Merck : Pr = 66%
- $\text{MnO}_2$  IBA-15 : Pr = 39%



### Quantification par analyse PDF

- $\text{MnO}_2$  Merck : Pr = 62%
- $\text{MnO}_2$  IBA-15 : Pr = 39%

\* Y. Chabre, J. Pannetier, Prog. Solid State Chem. 23 (1995) 1-130

- Modélisation par analyse PDF quantitative
- Modélisation du piègeur complet  $\text{MnO}_2/\text{Ag}_2\text{O}$  ?

# Analyse quantitative par PDF

## Analyse PDF du piègeur complet

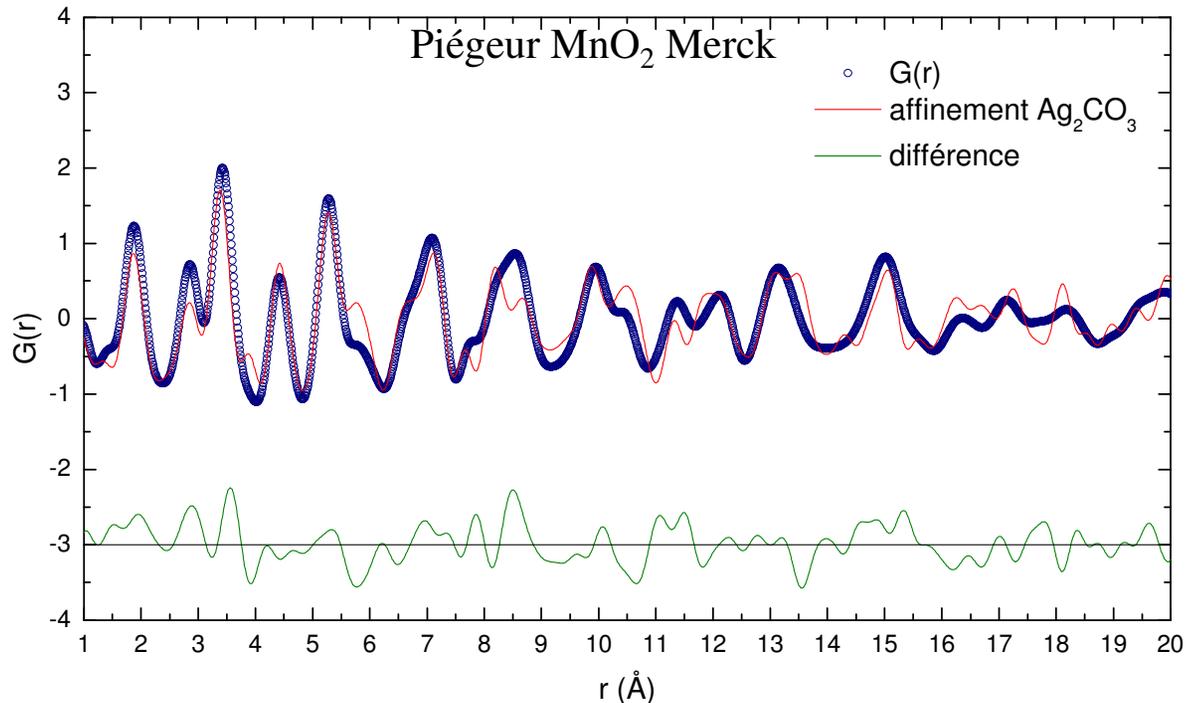
Phases attendues : tunnels 1x1, 2x1 et  $\text{Ag}_2\text{O}$

➤ Résultat de l'affinement : **quasi absence d' $\text{Ag}_2\text{O}$  !**

Modélisations avec d'autres phases à l'argent :

➤ **Seul  $\text{Ag}_2\text{CO}_3$  conduit à un affinement quantitatif non nul**

Argent sous une autre forme dans le piègeur



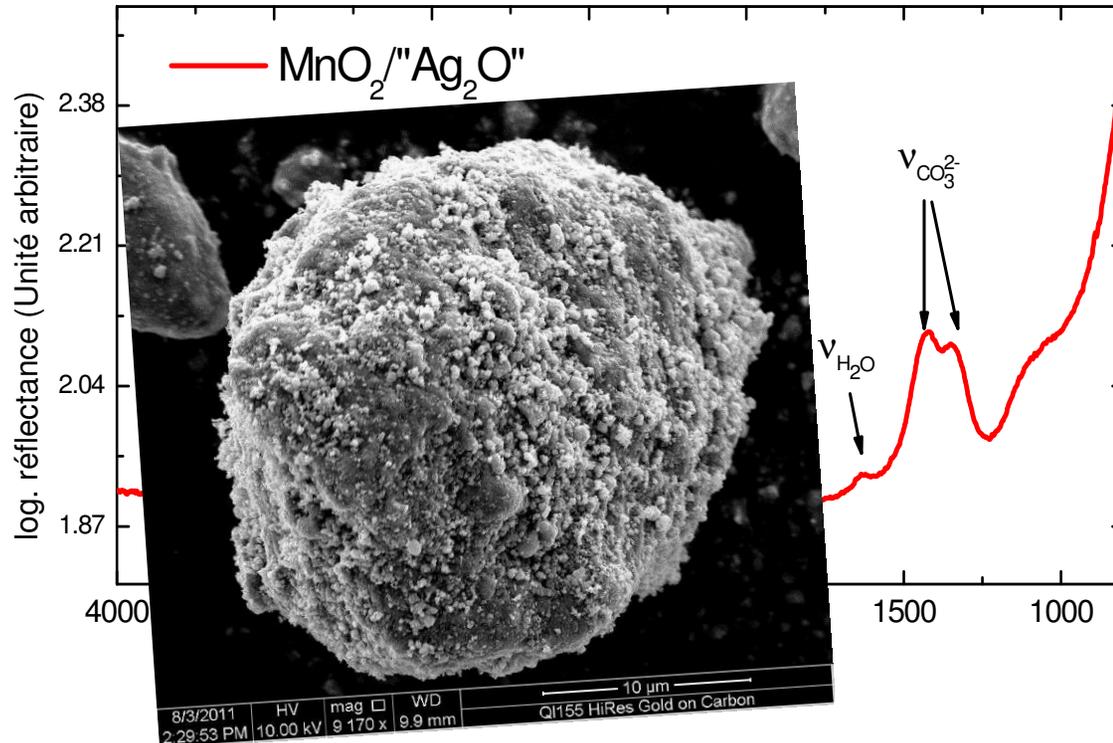
- Résultat de la quantification
- Pr = 63%
- Rapport Ag/Mn = 0.15
  - Rapport attendu = 0.11

Argent sous forme de  $\text{Ag}_2\text{CO}_3$  !

# Analyse quantitative par PDF

Taille des particule de  $\text{Ag}_2\text{CO}_3$  (PDF) : 35 Å

➤ Particules nanométriques invisible en DRX comme attendu



- Carbonates confirmés par IRTF en réflexion

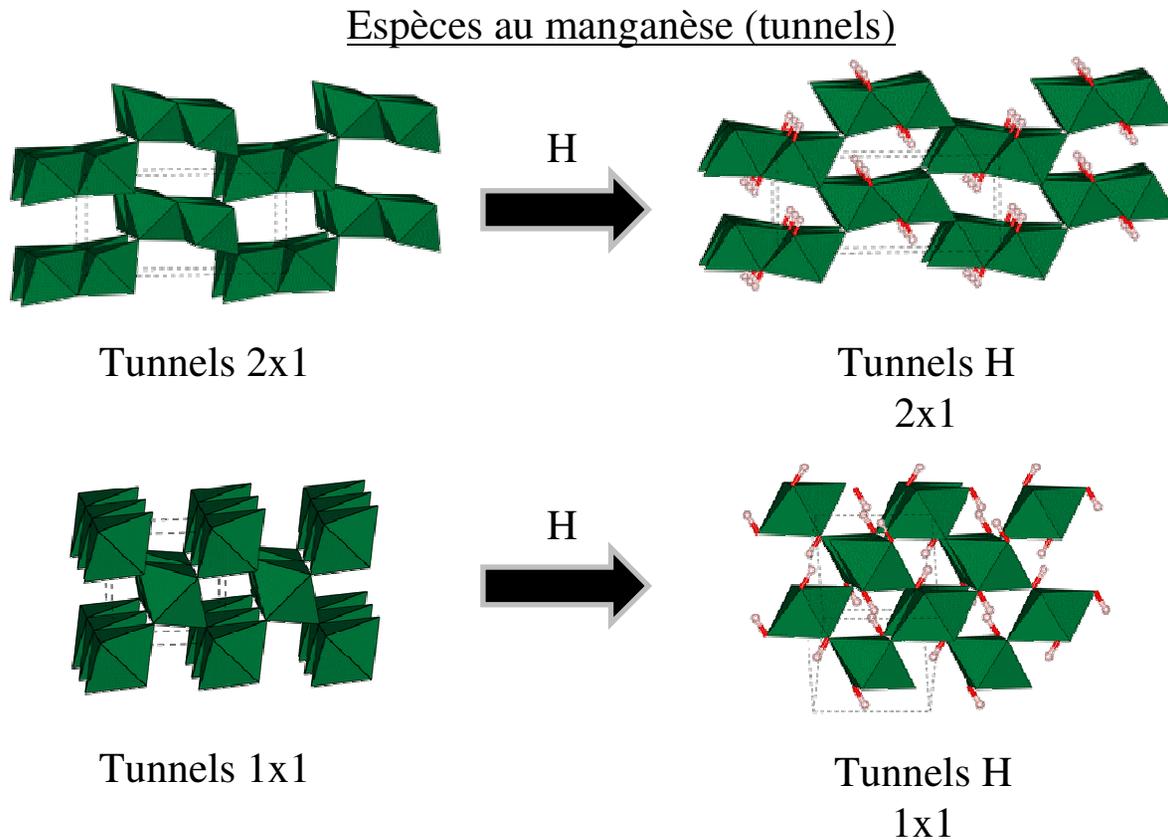
- Importance du dispersant :

- Eau distillée ( $\text{CO}_2$  dissous)  
: formation de carbonate

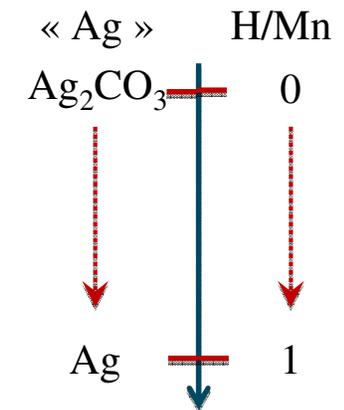
- Modélisation de l'évolution du piègeur en fonction de H/Mn maintenant possible

# Analyse quantitative par PDF

Evolution du piègeur en fonction de H/Mn : 6 phases en présence



Espèces à l'argent



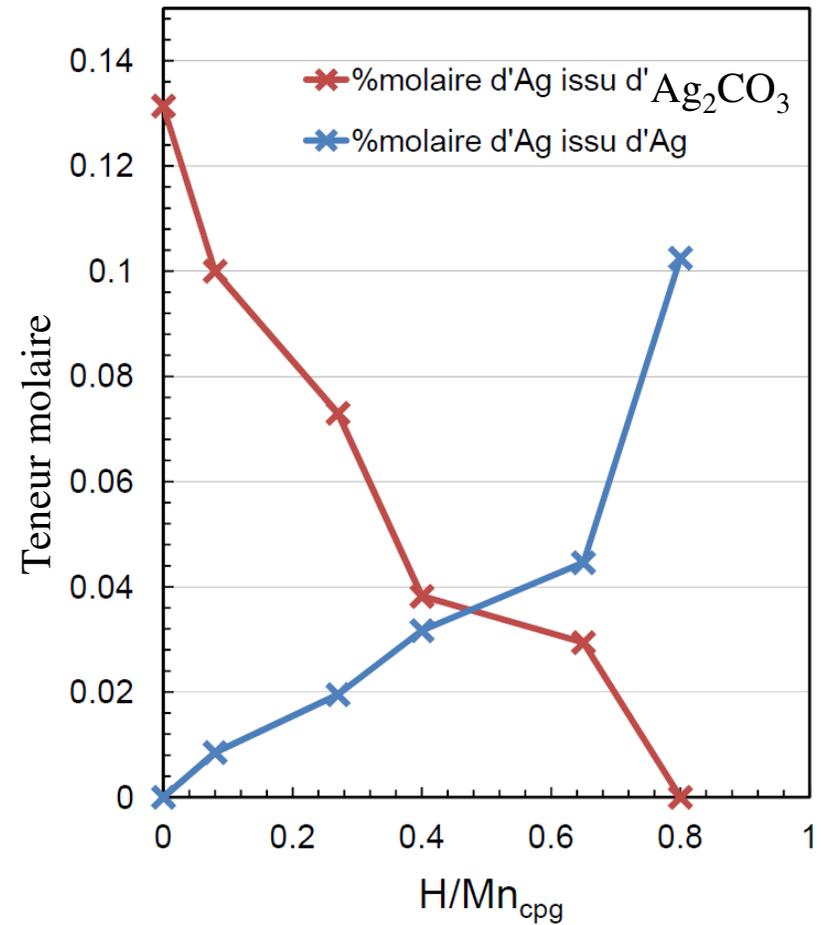
- Résultats en :  
% tunnels (Mn)  
% molaire (Ag)

# Analyse quantitative par PDF

Du côté de l'argent...

- **Observations**

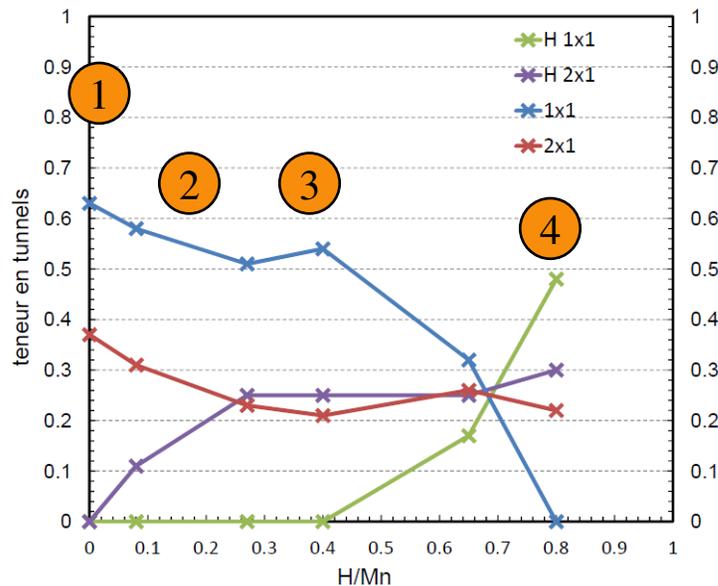
- Disparition progressive d' $\text{Ag}_2\text{CO}_3$
- Apparition d'argent métal
- Cohérence avec les observations faites par DRX
- Écart entre la valeur initiale d'argent issu d' $\text{Ag}_2\text{CO}_3$  et d'Ag



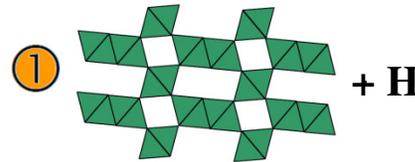
# Analyse quantitative par PDF

Du côté de l'oxyde de manganèse...

Évolution teneur espèce au Mn



Les différentes étapes



- H en tunnels 1x1
- H en tunnels 2x1
- ◆ Octaèdre MnO<sub>6</sub>

- Insertion prioritaire dans 2x1 ②
- Déformation tunnels 1x1 ③
- In fine, insertion préférentielle dans 1x1 déformés. ④

Étapes d'insertion mises en évidence grâce à l'analyse PDF

# Conclusion

## DRX sur poudre

**Outils puissant pour extraire des informations sur :**

- **Structure moyenne (facteur de structure)**
  - **Morphologie (profil des pics de Bragg)**
  - **Quantification de phases (facteur d'échelle)**
  - **Structure locale et moyenne (PDF)**
- 
- **Doit être complétée par toute technique analytique disponible !**