

# Diffraction des Rayons X

## □ Bases (rapides) de la diffraction

- ❖ Descriptions des cristaux
- ❖ Interférences
- ❖ Diffusion

## □ Techniques disponibles au laboratoire

### ❖ $\theta$ - $2\theta$

- Identification de phases
- Mesure de tailles de cristallites et distorsions du réseau
- Détermination de structures (idée générale)

### ❖ Incidence rasante ( $2\theta$ )

- Application aux couches minces

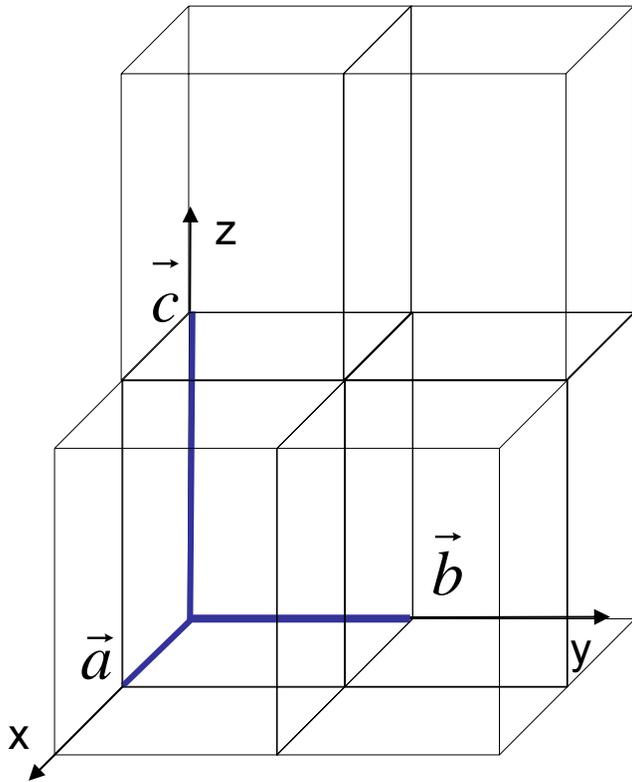
### ❖ Utilisation d'un rayonnement monochromatique

- La raie  $K_{\beta}$  du cuivre

# Bases de la diffraction

**DIFFRACTION**  
**=**  
**DIFFUSION**  
**+**  
**INTERFERENCES**

# Description des cristaux



## □ Comment paver l'espace:

- ❖ Avec une répétition en trois dimensions de parallélépipèdes.
- ❖ Un parallélépipède = une maille
- ❖ Sommets des mailles = nœuds
- ❖ Arrêtes = paramètres de maille (a, b, c)
- ❖ Angles entre les arrêtes:

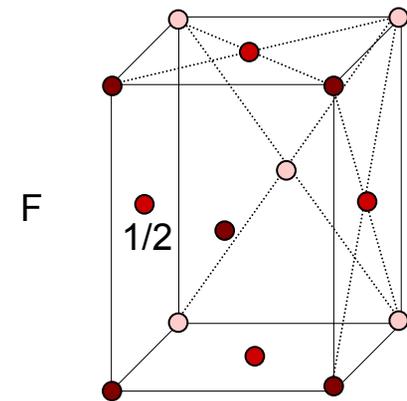
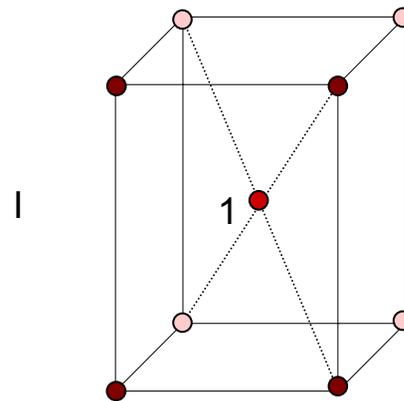
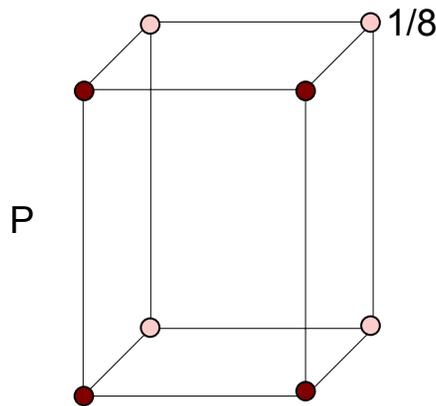
$$\alpha = (\vec{b}, \vec{c}); \beta = (\vec{c}, \vec{a}); \gamma = (\vec{a}, \vec{b})$$

## □ Les nœuds forment le réseau direct

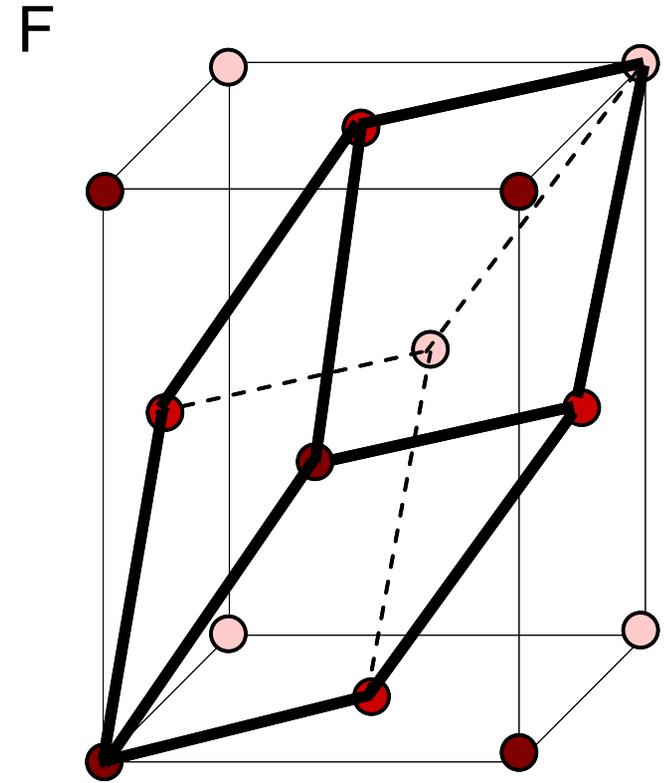
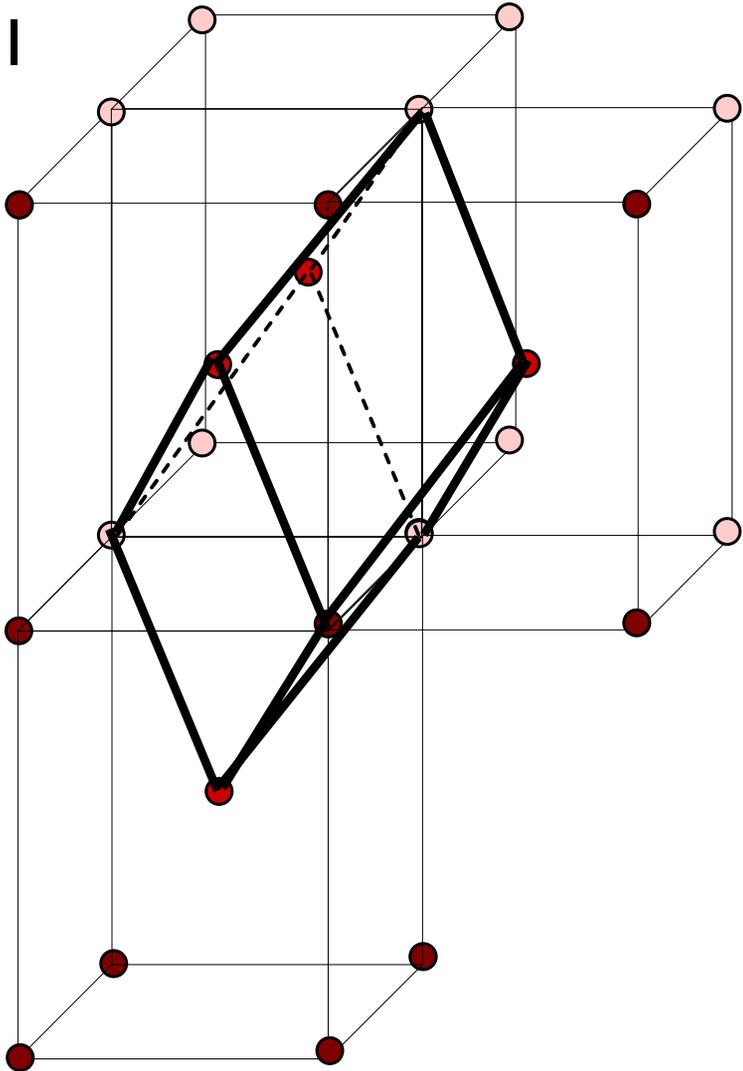
- ❖ (a,b,c) en est une base

# Mailles et type de réseau

- Maille élémentaire: contient 1 nœud en propre
  - ❖ Réseau Primitif
- Maille multiple: contient plusieurs nœuds:
  - ❖ aux sommets
  - ❖ Réseau Intérieur Centré (I): au centre (2 nœuds en propre)
  - ❖ Réseau Face centrées: au centre des faces
    - toutes faces centrées: F (4 nœuds en propre)
    - face C centrée: C... (2 nœuds en propre)



# Mailles multiples



# Symétrie du réseau/ réseaux de Bravais

## □ Cubique:

- ❖  $a=b=c$
- ❖  $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$
- ❖ P, I, F

## □ Quadratique ou tétragonal:

- ❖  $a=b\neq c$
- ❖  $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$
- ❖ P, I

## □ Orthorombique

- ❖  $a\neq b\neq c$
- ❖  $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$
- ❖ P, C, I, F

## □ Hexagonal

- ❖  $a=b\neq c$
- ❖  $\alpha=\beta=90^\circ; \gamma=120^\circ$
- ❖ P

## □ Romboédrique

- ❖  $a=b=c$
- ❖  $\alpha=\beta=\gamma\neq 90^\circ$
- ❖ R (primitif)

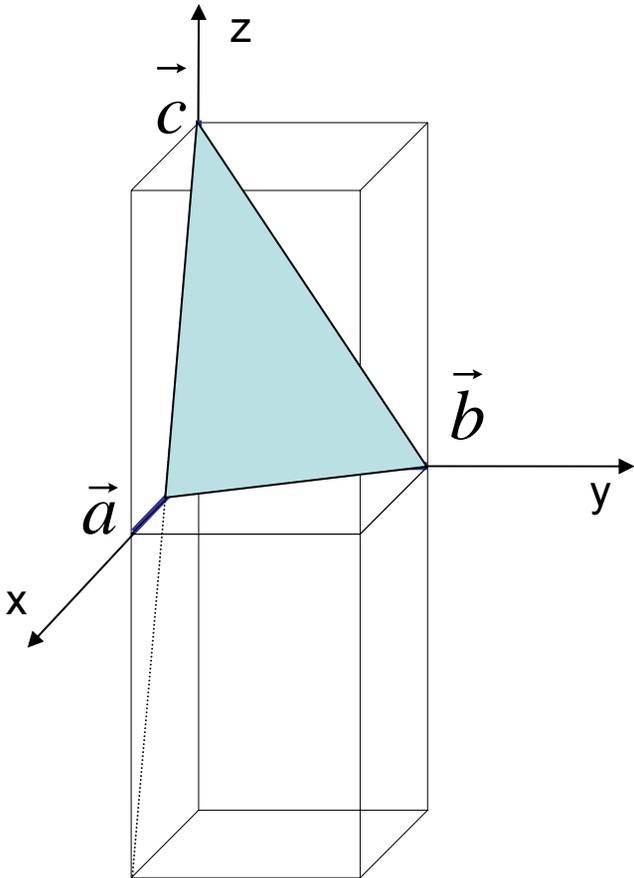
## □ Monoclinique

- ❖  $a\neq b\neq c$
- ❖  $\alpha=\gamma=90^\circ\neq\beta$
- ❖ P, B (face B centrée)

## □ Triclinique

- ❖  $a\neq b\neq c$
- ❖  $\alpha\neq\beta\neq\gamma$
- ❖ P

# Plans Réticulaires



## □ Plan réticulaire:

- ❖ Plan passant par 3 nœuds non alignés
- ❖ repéré par ses indices de Miller (hkl):
  - Un plan (hkl) coupe l'axe x en  $a/h$ , l'axe y en  $b/k$ , l'axe z en  $c/l$
  - plan réticulaire  $\Leftrightarrow$  hkl premiers entre eux (si maille élémentaire)
  - plan dessiné: (211)
  - passe par les nœuds 001, 010 et 10-1

## □ Famille de plans réticulaire:

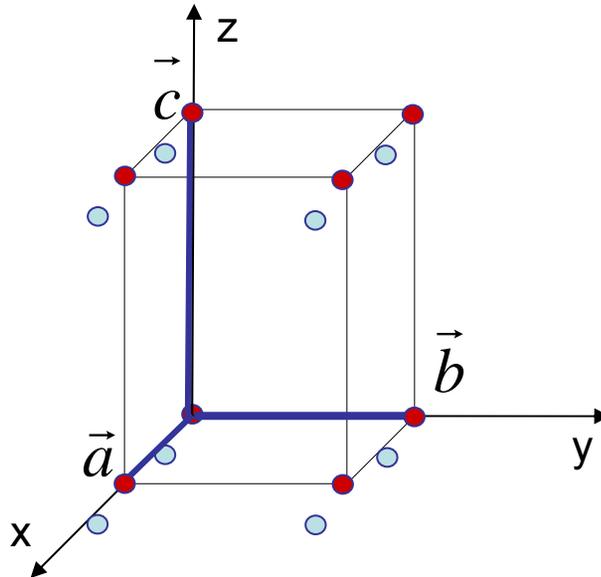
- ❖ tous les plans réticulaires parallèles et équidistants (distance interréticulaire:  $d$ ).
- ❖ Une famille de plans réticulaires contient tous les nœuds du réseau.

# Rangée

- Droite passant par deux nœuds quelconques du réseau
  - ❖ Parallèle à la direction  $[u,v,w]$
  - ❖ portée par le vecteur  $ua+vb+wc$
- Quelque soit le système d'axes:
  - ❖ direction  $[u,v,w]$  contenue dans plan  $(hkl)$
  - ⇔  $hu+kv+lw=0$

# Motif

- Motif = ensemble d'atomes attachés à un nœud du réseau direct
- Tri-périodicité du réseau direct  $\Leftrightarrow$   
à chaque nœud est attaché le même motif. •



# Espace réciproque

- Espace direct: espace des distances entre les noeuds ; base (a,b,c).
  - ❖ Espace réciproque: espace dual de l'espace direct : espace des fréquences.
  - ❖ Une base de l'espace réciproque est (a\*, b\*, c\*)

$$\vec{a}^* = \frac{1}{v} \vec{b} \wedge \vec{c} \quad \vec{b}^* = \frac{1}{v} \vec{c} \wedge \vec{a} \quad \vec{c}^* = \frac{1}{v} \vec{a} \wedge \vec{b} \quad v = \vec{a} \cdot \vec{b} \wedge \vec{c}$$

On peut montrer que l'espace réciproque est équivalent à l'espace de Fourier associé au cristal.

# Réseau direct $\Leftrightarrow$ réciproque

- Tout vecteur de l'espace réciproque représente un plan de l'espace direct.
- ❖ On peut donc bâtir un réseau réciproque, constitué de vecteurs représentant les plans réticulaires du réseau direct.

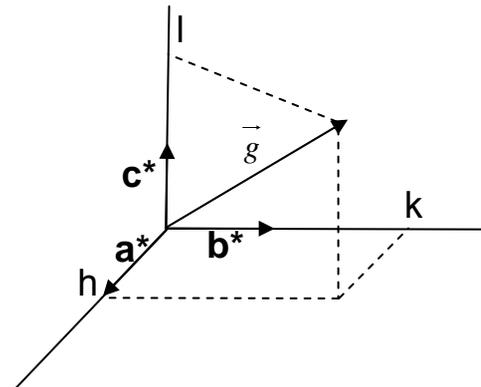
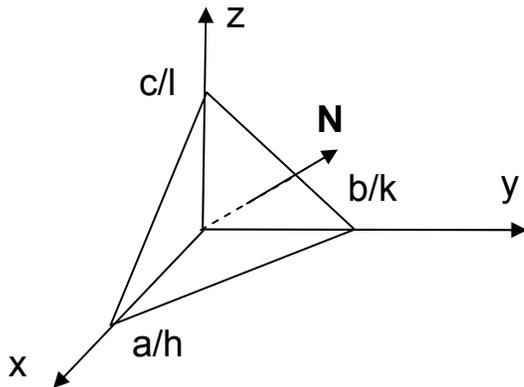
Plan  $(hkl)$

distance interréticulaire  $d$



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

Norme:  $d$

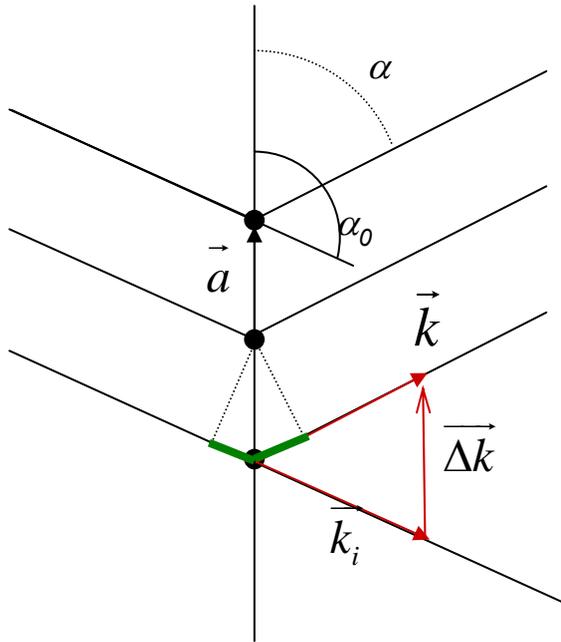


# Interférences:

- Conditions pour obtenir des interférences constructives:
  - ❖ Conditions sur les positions respectives des différents composants du cristal et des rayonnements incident et diffractés
    - condition de Laue
    - condition d'Ewald
    - **CONDITION DE BRAGG**

# Conditions de diffraction

## □ Conditions de LAUE:



On considère des nœuds du réseau alignés suivant une direction [100]; il y a diffraction si la différence de marche est multiple de la longueur d'onde:

$$\delta = a(\cos(\alpha) - \cos(\alpha_0)) = \lambda \vec{a} \cdot (\vec{k} - \vec{k}_i) = p\lambda$$

avec  $p$  entier.

Ceci peut s'écrire:  $\vec{a} \cdot \vec{\Delta k} = p$  avec  $p, q, r$  entiers

$$\vec{b} \cdot \vec{\Delta k} = q$$

$$\vec{c} \cdot \vec{\Delta k} = r$$

Et plus généralement, le long d'une rangée [uvw]:

$$(\vec{u}\vec{a} + \vec{v}\vec{b} + \vec{w}\vec{c}) \cdot \vec{\Delta k} = up + vq + wr = \text{entier}$$

$\mathbf{k}$ : vecteur d'onde, de norme  $1/\lambda$

# Conditions de diffraction

## □ Conditions de LAUE:

$$(u\vec{a} + v\vec{b} + w\vec{c}) \cdot \vec{\Delta k} = up + vq + wr = \text{entier}$$

Soit  $\mathbf{g}$  un vecteur du réseau réciproque définit par:  $\vec{g} = h\vec{a}^* + k\vec{b}^* + l\vec{c}^*$

et  $\mathbf{r}$  un vecteur de l'espace direct définit par:  $\vec{r} = u\vec{a} + v\vec{b} + w\vec{c}$

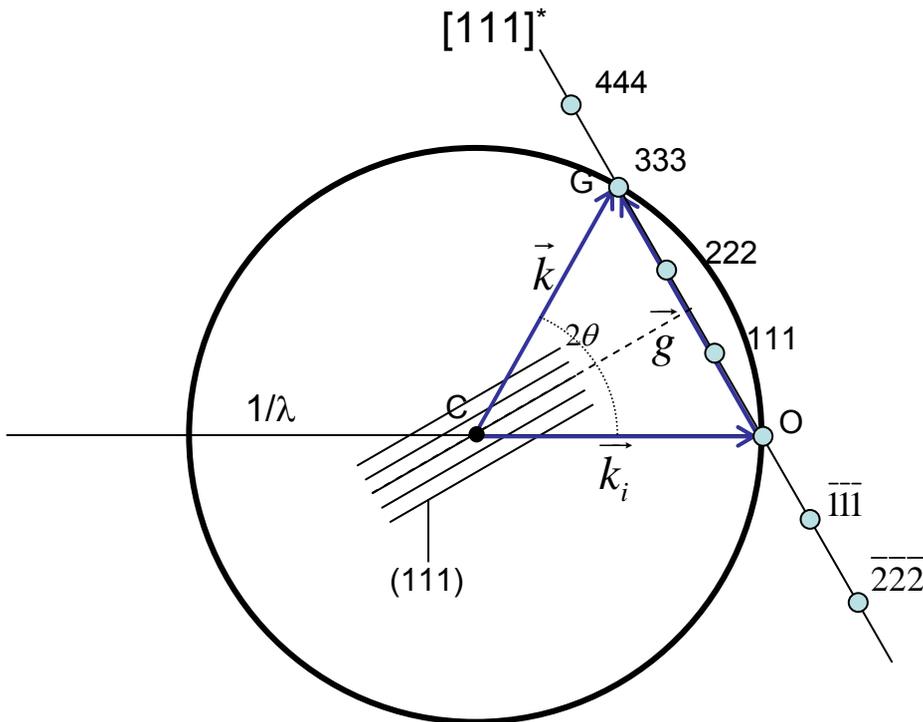
On obtient:  $\vec{r} \cdot \vec{g} = hu + kv + lw = \text{entier}$

Il est tentant de dire:  $\vec{g} = \vec{\Delta k}$   
 $\vec{k} = \vec{k}_i + \vec{g}$

La condition de Laue devient: **il y a diffraction ssi le vecteur de diffraction  $\Delta\mathbf{k}$  est un vecteur du réseau réciproque**, ie les extrémités des vecteurs d'onde incident et diffracté sont des nœuds du réseau réciproque.

# Conditions de diffraction

## □ Condition d'Ewald:

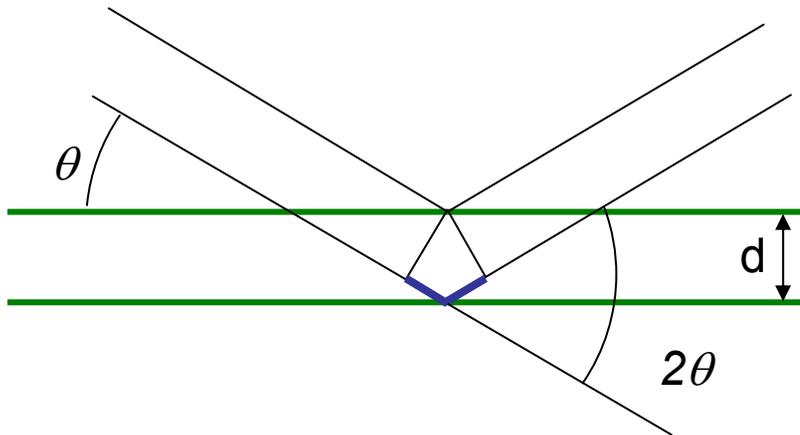


Réflexion sélective sur les plans (hkl) ssi le nœud  $[hkl]^*$  du réseau réciproque se trouve sur la sphère d'Ewald.

# Conditions de diffraction

## □ Condition de Bragg:

On considère cette fois des plans réticulaires, réfléchissant les rayons X. Interférences constructives entre 2 faisceaux réfléchis par des plans successifs ssi la différence de marche est multiple de la longueur d'onde, d'où la **loi de Bragg**:

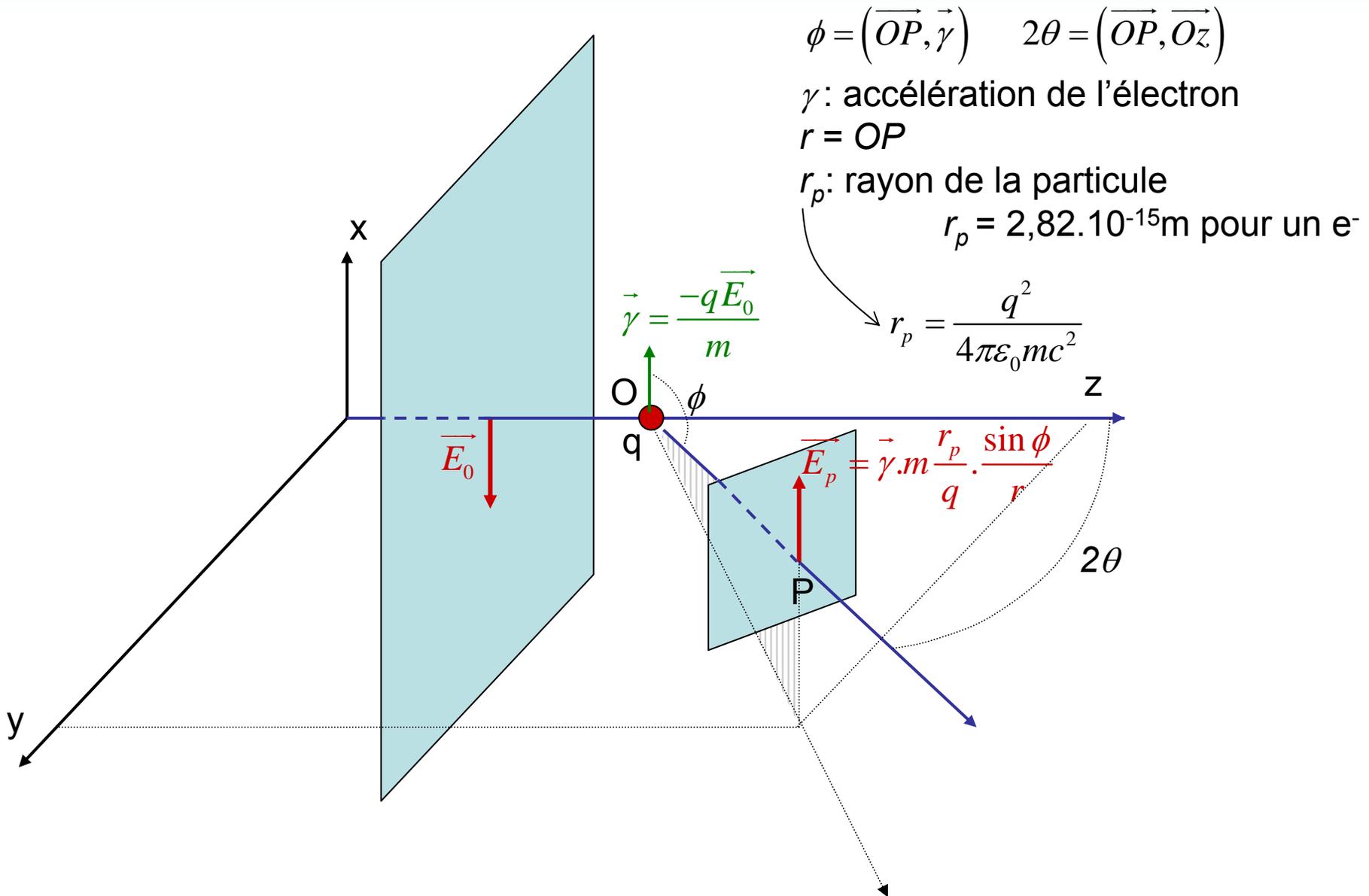


$$\lambda = 2d \sin(\theta)$$

# Diffusion

- Diffusion par une particule chargée
- Diffusion par un atome
- Diffusion par un cristal
  - ❖ diffusion
  - ❖ **facteur de structure**
  - ❖ **facteur de forme**

# Diffusion par 1 particule chargée



# Diffusion par 1 particule - suite

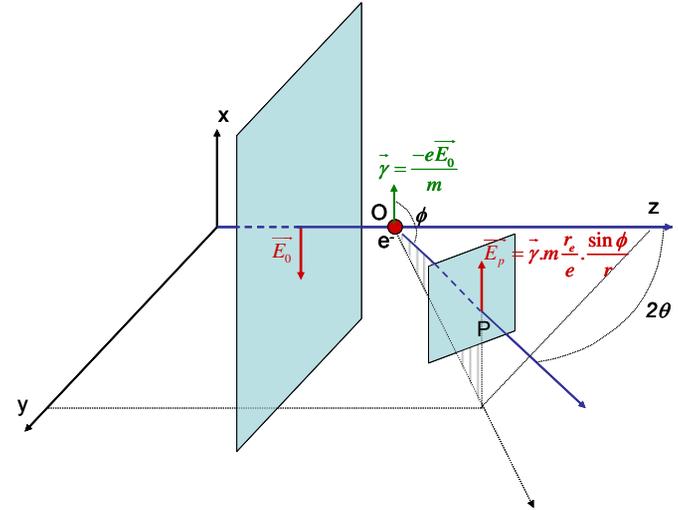
Si P dans le plan (xOz), on a :  
 $E \parallel (xOz)$

$$\phi = \left( \frac{\pi}{2} - 2\theta \right)$$

Donc  $\sin(\phi) = \cos(2\theta)$ , et  $E_{\perp} = E_0 \frac{r_p}{r}$

Si P dans le plan (yOz), on a :  
 $E \perp (yOz)$

Et  $\phi = \pi/2$ , donc  $E_{//} = E_0 \frac{r_p}{r} \cos(2\theta)$



Au total, l'intensité diffusée par unité d'angle solide est:

$$I = I_0 r_p^2 \frac{1 + \cos^2(2\theta)}{2}$$

Et l'amplitude diffusée rapportée à l'amplitude incidente (appelée Facteur de Thomson, en mètres):

$$T(2\theta) = \sqrt{\frac{I}{I_0}} = r_p \sqrt{P(2\theta)}$$

Avec  $P(2\theta)$  le facteur de polarisation

$$P(2\theta) = \frac{1 + \cos^2(2\theta)}{2}$$

# Diffusion par un atome

$$r_p \propto \frac{1}{m} \Rightarrow I_{p^+} = \frac{I_{e^-}}{1837} \ll I_{e^-} \quad \longrightarrow \quad \textit{Protons négligeables}$$

$$\textit{Atome} = \sum \textit{Electrons}$$

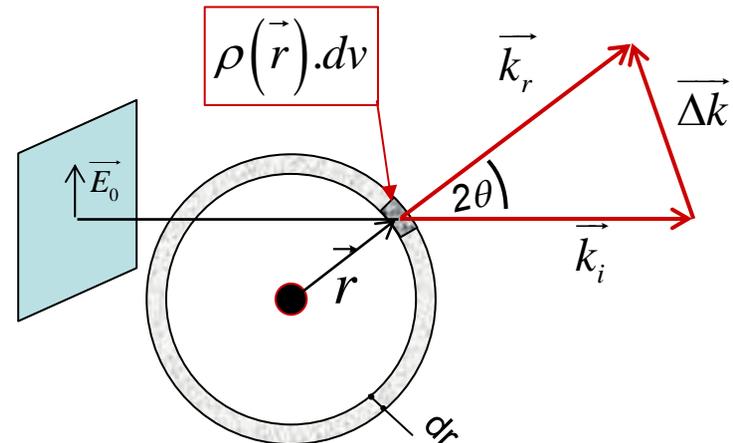
Electrons en mouvement, et liés à l'atome:

⇒ On remplace les électrons ponctuels par la densité de charge  $e \cdot \rho(\vec{r})$  autour de l'atome.

⇒ Amplitude diffusée dans la direction  $\theta$  par unité de volume:  $\rho(r) \cdot T(2\theta) \sqrt{I_0}$

Mais, émissions de chaque électrons sont cohérentes: on doit tenir compte du déphasage  $\phi = 2\pi\delta/\lambda$  (exprimé par rapport à l'onde diffusée avec  $\theta=0$ ), qui introduit un terme de la forme:

$$\exp\left(2\pi i \frac{\delta}{\lambda}\right) = \exp\left(2\pi i \overline{\Delta k} \cdot \vec{r}\right)$$



# Diffusion par un atome:

⇒ Par tout l'atome dans la direction  $\theta$ :

$$A_{\text{atome}}(\theta) = T(2\theta) \cdot \sqrt{I_0} \cdot \int_{\text{atome}} \left\{ \rho(r) \cdot \exp \left[ 2\pi i (\vec{\Delta k} \cdot \vec{r}) \right] dv \right\}$$

$f^x$ :

Facteur de diffusion

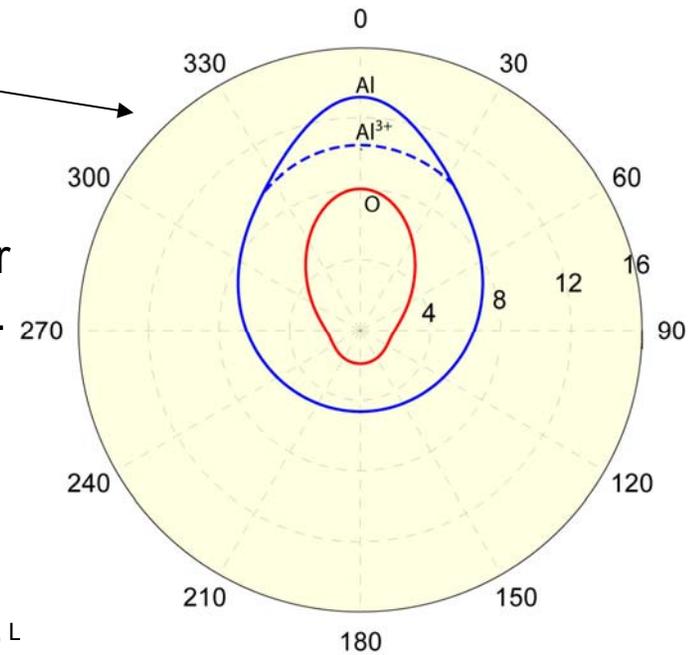
$f^x$  est proportionnel à la transformée de Fourier de la densité électronique de l'atome.

$r$ : position de l'élément diffusant

On nomme  $f$  le pouvoir diffusant (amplitude émise par un atome soumis à un rayonnement d'intensité unité).

$$f = T \cdot f^x$$

L'amplitude diffusée est alors:  $A = f \cdot I_0^{1/2}$



# Diffusion par un cristal

Cristal =  $\sum$  atomes

⇒ Amplitude diffractée proportionnelle à la transformée de Fourier de la distribution de densité électronique du cristal

# Diffusion par un cristal

□ On considère le cristal comme:

❖ une maille (1 ou plusieurs motifs)

➤  $\mathbf{r}_j$ : position du  $j^{\text{ème}}$  atome dans la maille (/ origine de la maille)

❖ répétée en 3D

➤  $\mathbf{r}_n$ : position de la  $n^{\text{ème}}$  maille (/ origine du cristal)

□ L'amplitude diffusée est alors: (en supposant  $I_0=1$ )

$$A = \int_{\text{cristal}} f \cdot \exp\left[2\pi i \left(\overrightarrow{\Delta k} \cdot (\overrightarrow{r}_j + \overrightarrow{r}_n)\right)\right] \cdot dv = \underbrace{\left( \int_{\text{maille}} f \cdot \exp\left[2\pi i \overrightarrow{\Delta k} \cdot \overrightarrow{r}_j\right] \cdot dv \right)}_{\text{Diffusion due à 1 maille}} \cdot \underbrace{\left( \sum_{u=0}^{u_M} \sum_{v=0}^{v_M} \sum_{w=0}^{w_M} \exp\left(2\pi i \overrightarrow{\Delta k} \cdot \overrightarrow{r}_n\right) \right)}_{\text{Répétition suivant Ox (u), Oy (v) et Oz (w), } \mathbf{r}_n = u\mathbf{a} + v\mathbf{b} + w\mathbf{c}}$$

Diffusion due à 1 maille

Répétition suivant Ox (u), Oy (v) et Oz (w),  
 $\mathbf{r}_n = u\mathbf{a} + v\mathbf{b} + w\mathbf{c}$

On écrit:

$$A = F(\Delta k) \cdot L(\Delta k)$$

F: facteur de structure

L: facteur de forme

# Facteur de structure

$$F(\vec{\Delta k}) = \int_{\text{maille}} f \cdot \exp\left[2\pi i \vec{\Delta k} \cdot \vec{r}_j\right] \cdot dv$$

□ Grandeur spécifique au cristal: c'est la contribution d'UNE maille

❖ Rappelons que on a diffraction si le vecteur de diffusion  $\Delta \mathbf{k}$  est un vecteur du réseau réciproque:  $\vec{\Delta k} = \vec{g} = h\vec{a}^* + k\vec{b}^* + l\vec{c}^*$

❖ Il vient: 
$$F(hkl) = \int_{\text{maille}} f \cdot \exp\left[2\pi i (hx_j + ky_j + lz_j)\right] \cdot dv$$

❖ Qu'on peut écrire:

$$F^x(hkl) = \frac{F(hkl)}{T(\theta)} = \sum_j f_j^x \exp\left(2\pi i (hx_j + ky_j + lz_j)\right)$$

❖ Ce qu'il faut corriger par l'agitation thermique:  $\exp\left(B \frac{\sin^2 \theta}{\lambda^2}\right)$   
où B est le coefficient de Debye-Waller:  $B = 8\pi^2 \sigma^2$

# Facteur de structure

$$F^X(hkl) = \sum_j f_j^X \exp(2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j))$$

## □ Extinctions systématiques ( $F=0$ ) renseignent sur

### ❖ Mode de réseau (P, I, C, F)

- $P$ : pas d'extinction systématique
- $I$ : extinction si  $h+k+l$  impair
- $F$ : extinction si  $h, k, l$  de parités différentes
- $C$ : extinction si  $(h+k)$  impair (pour C-centré)

### ❖ Éléments de symétrie microscopique

- axes hélicoïdaux
- plans de symétrie translatoire

### ❖ Positions particulières des atomes

# Facteur de forme

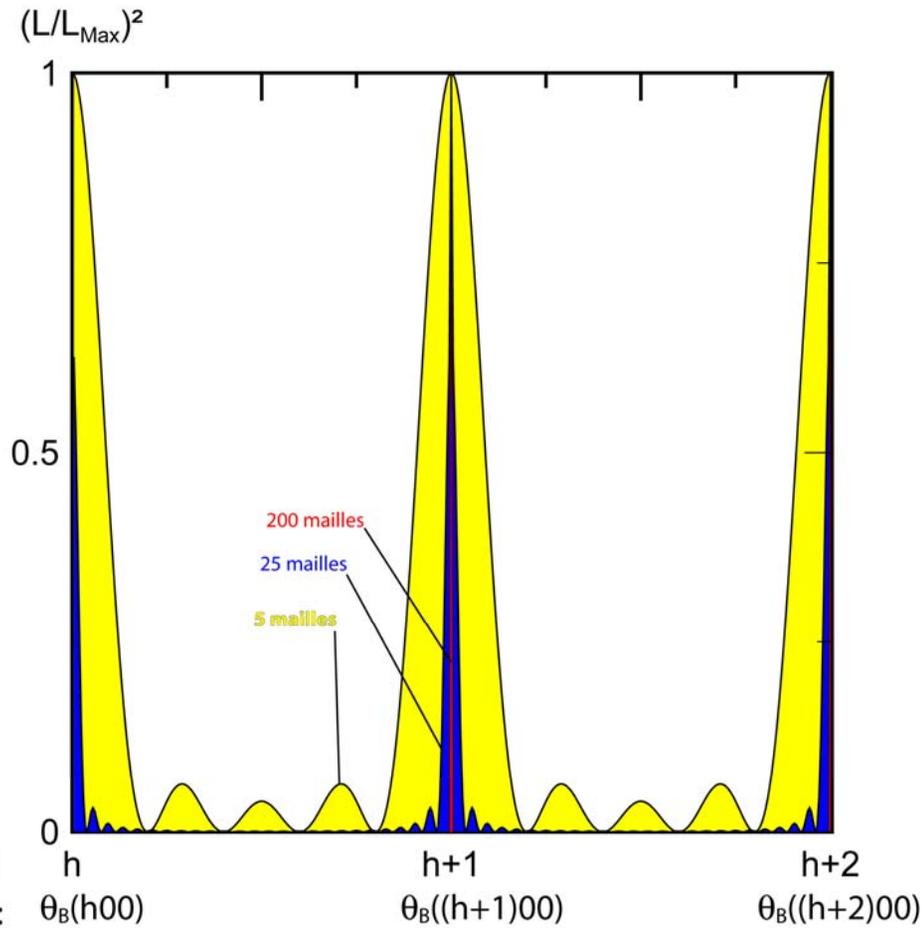
$$L(\Delta k) = \sum_u \sum_v \sum_w \exp\left(2\pi i \overline{\Delta k} \cdot \vec{r}_n\right)$$

- Lié à la forme et taille du cristal
- Pour  $u, v, w$  grands, on retrouve les conditions de diffraction ( $\Delta \mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_n$  entier)
  - ❖ On peut écrire  $L^2$  sous la forme (avec  $\Delta \mathbf{k} = u^* \mathbf{a}^* + v^* \mathbf{b}^* + w^* \mathbf{c}^*$  et  $\mathbf{r} = u\mathbf{a} + v\mathbf{b} + w\mathbf{c}$ ):

$$L^2(\Delta k) = \frac{\sin^2(\pi u^* u_M)}{\sin^2(\pi u^*)} \frac{\sin^2(\pi v^* v_M)}{\sin^2(\pi v^*)} \frac{\sin^2(\pi w^* w_M)}{\sin^2(\pi w^*)}$$

# Facteur de forme: influence de la taille du cristal

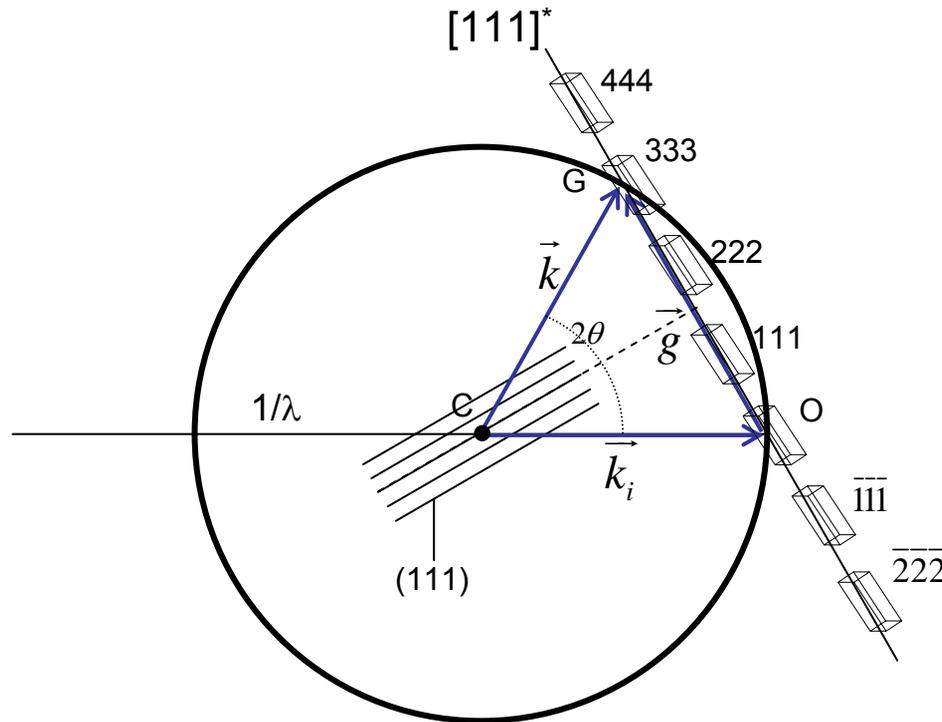
- Prenons un seul terme de  $L^2$ :  $\frac{\sin^2(\pi u^* u_M)}{\sin^2(\pi u^*)}$  (on suppose  $v^*=w^*=0$ )



- $u_M$  diminue =>
- ❖ Taille des pics diminue
  - ❖ Largeur des pics augmente
  - ❖ Apparition de picaillons entre les pics principaux
- $L$  est représenté dans l'espace réciproque par une distribution périodique de domaines de diffraction (de taille  $\sim(1/u_M, 1/v_M, 1/w_M)$ ).

# Facteur de forme: influence de la taille du cristal

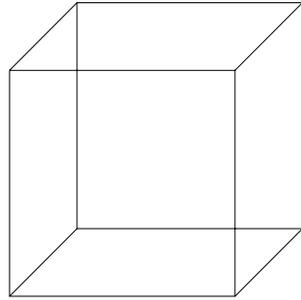
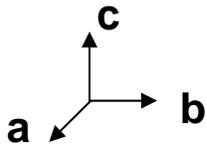
- La condition d'Ewald devient un peu différente: il y a diffraction si la sphère d'Ewald traverse un des domaines de diffraction du réseau réciproque: c'est un relâchement des conditions de diffraction, qui entraîne un élargissement des pics de diffraction en DRX (la condition de Bragg peut ne pas être totalement respectée).



Cristal mince perpendiculairement aux plans (111)

# Domaines « réciproques »

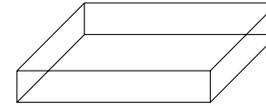
Domaine diffractant  
(espace direct)



grand, isotrope



petit, isotrope

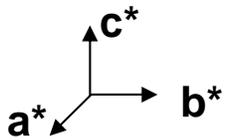


plaquettes  $\perp$  [001]

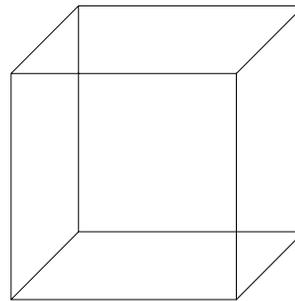


fibres // [001]

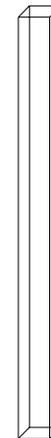
Domaine réciproque  
autour de chaque  
nœud du réseau  
réciproque



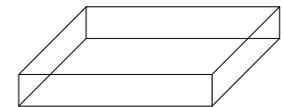
Pas  
d'élargissement



élargissement  
de tous les pics



élargissement  
des pics (00l)

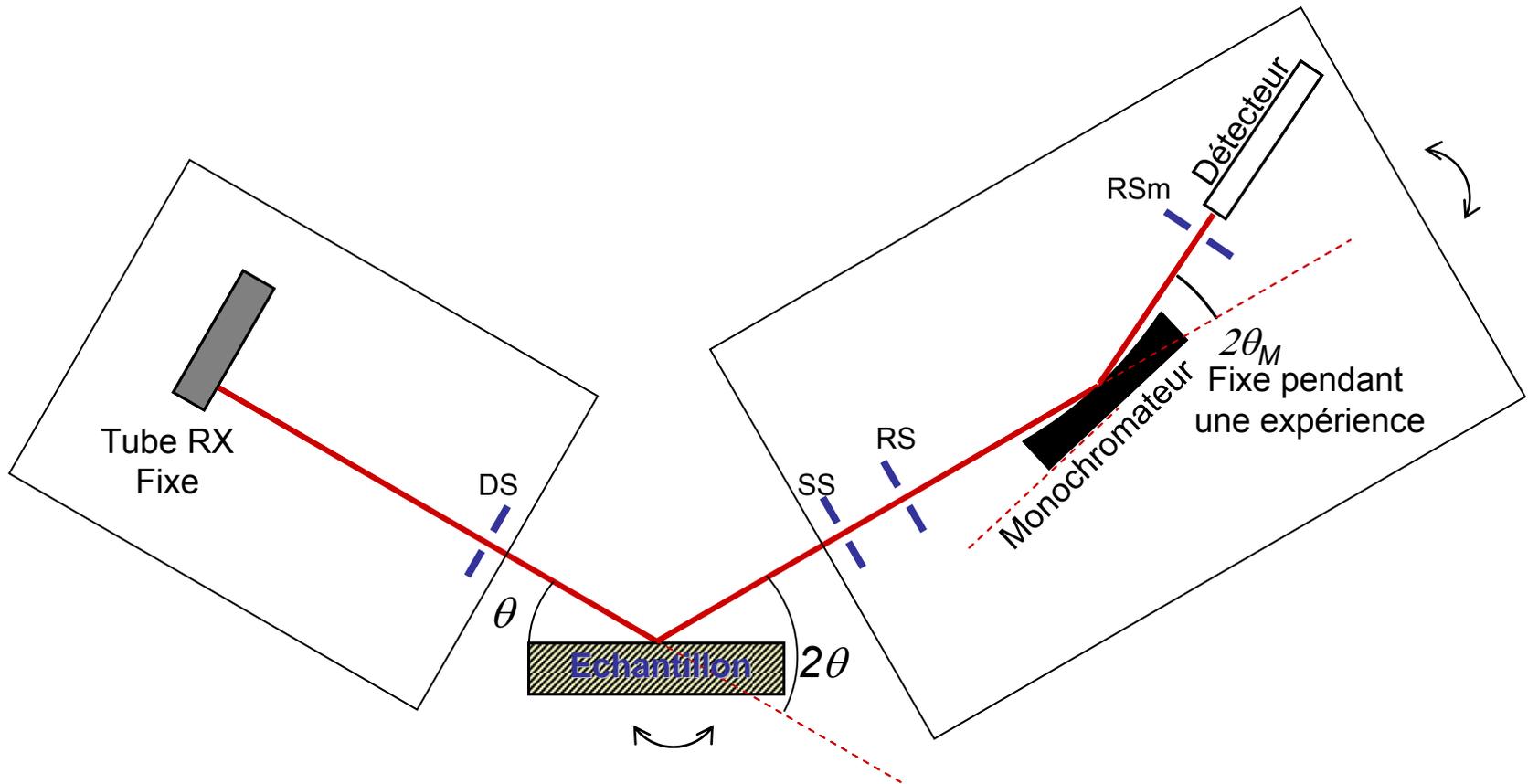


élargissement  
des pics (hk0)

# Techniques

- Présentation du diffracteur
- $\theta$ - $2\theta$  (utilisation normale)
  - ❖ identification de phases
  - ❖ dosage
  - ❖ cristallinité
  - ❖ évaluation des microdistorsions et tailles de cristallites
  - ❖ détermination de structures
- Incidence rasante:
  - ❖ absorption des rayons X par la matière
  - ❖ application au vieillissement de la zircone
- Utilisation d'un rayonnement monochromatique
  - ❖ intérêt de la raie  $\text{CuK}_\beta$

# Présentation du diffracteur



# Début des mesures

## □ SET DATUM

- ❖ corrige les angles du goniomètre (correction déterminée lors du dernier alignement)

## □ SET HV-PHA

- ❖ paramètres du détecteur

## □ SET PARAMETERS

## □ SCAN CONDITIONS

## □ MEASUREMENT

**SUITE**

# SET PARAMETERS

DMAX-B QUALITATIVE MEASUREMENT PROGRAM

RIGHT HORIZONTAL

TYPE: SEALED TUBE  
KV: 30 MA: 40  
2-THETA MINIMUM: 0.000 MAXIMUM: 160.000  
FOCUS: ~~POINT~~ LINE  
TARGET: Cu  
KA1: 1.540598 KA2: 1.544418  
KB: 1.392249 KAVG: 1.541871  
MONOCHROMATOR: ~~NO~~ YES

Valeurs utilisées lors de la mise en route du tube à rayons X

Fixe les angles limite du goniomètre: en général, 3 et 160

(- de 3: risque de faisceau direct=> détecteur grillé; + de 160: risque de collision du détecteur et du tube RX)

[RETOUR](#)

# SCAN CONDITIONS

D/MAX-B SCAN CONDITIONS MENU V2.0  
RIGHT HORIZONTAL

SCAN CONDITION SET NUMBERS

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
21	22	23	24	25	26	27	28	29	30
31	32	33	34	35	36	37	38	39	40
41	42	43	44	45	46	47	48	49	50

MODE 1	:	CONTINUOUS
SCAN TYPE	:	STANDARD
AXIS	:	2-THETA/THETA-REFL.
START	:	20.000
STOP	:	90.000
SCAN SPEED	:	10.000
SAMPLING INTERVAL:	:	0.050
DATA TYPE	:	COUNTS/SECOND
FULL SCALE	:	200

CONTINUOUS: vitesse contrôlée  
STEP: temps par pas contrôlé

quel angle est mobile  
( $\theta/2\theta$  trans,  $\theta/2\theta$  refl,  $\theta$ ,  $2\theta$ )

counts/second: le signal est  
normalisé par le temps.

counts: pas de normalisation (peut  
éventuellement réduire le bruit)

**RETOUR**

# MEASUREMENT

#	DMAX/B SAMPLE IDENTIFICATION RIGAKU/USA SAMPLE IDENTIFICATION	S#	FILE #
1	QUALITATIVE WAXS SAMPLE NUMBER 161	19	Z00002
2	QUALITATIVE WAXS SAMPLE NUMBER 161	1	Z00003
3		1	Z00004
4		1	Z00005
5		1	Z00006
6		1	Z00007
7		1	Z00008
8		1	Z00009
9		1	Z00010
10		1	Z00011
11		1	Z00012
12		1	Z00013
13		1	Z00014
14		1	Z00015
15		1	Z00016
16		1	Z00017
17		1	Z00018
18		1	Z00019
19		1	Z00020

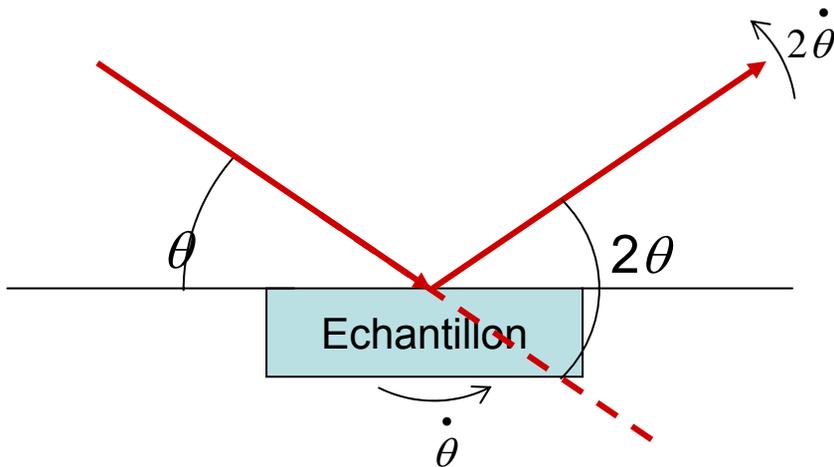
CONT.: 3.000-40.000 DEG., STEP: 0.040, SPEED:10.00, TIME: 3.70

Possibilité de : plusieurs échantillons (keypress delay between samples: YES)  
plusieurs programmes sur 1 seul échantillon (key delay between samples: NO)

[RETOUR](#)

$\theta-2\theta$ :

# Configuration du diffracteur



D/MAX-B SCAN CONDITIONS MENU V2.0  
RIGHT HORIZONTAL

SCAN CONDITION SET NUMBERS

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
21	22	23	24	25	26	27	28	29	30
31	32	33	34	35	36	37	38	39	40
41	42	43	44	45	46	47	48	49	50

MODE 1	:	CONTINUOUS
SCAN TYPE	:	STANDARD
AXIS	:	2-THETA/THETA-REFL.
START	:	20.000
STOP	:	90.000
SCAN SPEED	:	10.000
SAMPLING INTERVAL:	:	0.050
DATA TYPE	:	COUNTS/SECOND
FULL SCALE	:	200

# Utilité:

- ❑ Identification de phases
- ❑ Dosage
- ❑ Mesure de la cristallinité
- ❑ Evaluation de la taille des cristallites
- ❑ Evaluation des contraintes résiduelles
- ❑ Détermination structurale

# Identification de phases

- Programme: EVA Search/Match
- Conditions « optimales »:
  - ❖ Fond continu enlevé
  - ❖ rapport signal/bruit du pic le plus intense  $>10$
  - ❖ lissage ? dépend du rapport signal/bruit (*a priori* non)
- Critères
  - ❖ complexité de la structure
  - ❖ éléments présents
  - ❖ qualité des fiches JCPDS
- Choix final: souvent critères extérieurs à la DRX

# Dosage

Rappel: intensité d'un pic de diffraction:  $I \propto m.LP(\theta).D(\theta).|F^X_{hkl}|^2$

Avec:  $LP(\theta)$  facteur de Lorentz-Polarisation :  $LP(\theta) = \frac{1 + \cos^2(2\alpha)\cos^2(2\theta)}{(1 + \cos^2(2\alpha))\sin^2(\theta)\cos(\theta)}$   
( $\alpha$ : angle de bragg du monochromateur: 13,28deg.)

$D$  Facteur de Debye-Waller,  $F$  facteur de structure,  $m$  facteur de multiplicité de la raie, en considérant une poudre parfaite.

En présence de 2 substances A et B:

$$\frac{C_B}{C_A} = \frac{I_B m_A |F^X_A|^2 D_A(\theta) LP_A(\theta)}{I_A m_B |F^X_B|^2 D_B(\theta) LP_B(\theta)}$$

Avec:  $F^X(hkl) = \sum_j f_j^X \exp(2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j))$   
(rq:  $f^X$  est tabulé)

## □ Précautions:

- ❖ pas d'orientation préférentielle
- ❖ utiliser l'aire sous le pic plutôt que sa hauteur (=> on corrige L)
- ❖ pour des pics proches (en  $\theta$ :  $LP$  constant), en considérant  $D$  constant, on a un rapport seulement entre  $F$ ,  $m$ ,  $I$  et  $C$

# Taux de cristallinité

- Choix d'une zone dépourvue de pics de diffraction et pourvue d'une bosse amorphe:  $\Rightarrow I_{SC}$
- Nécessite des standards:
  - ❖ échantillon complètement cristallin  $\Rightarrow I_C$
  - ❖ échantillon amorphe  $\Rightarrow I_{Am}$
- La fraction amorphe  $X_{Am}$  et le taux de cristallinité ( $X_C$ ) sont donnés par:

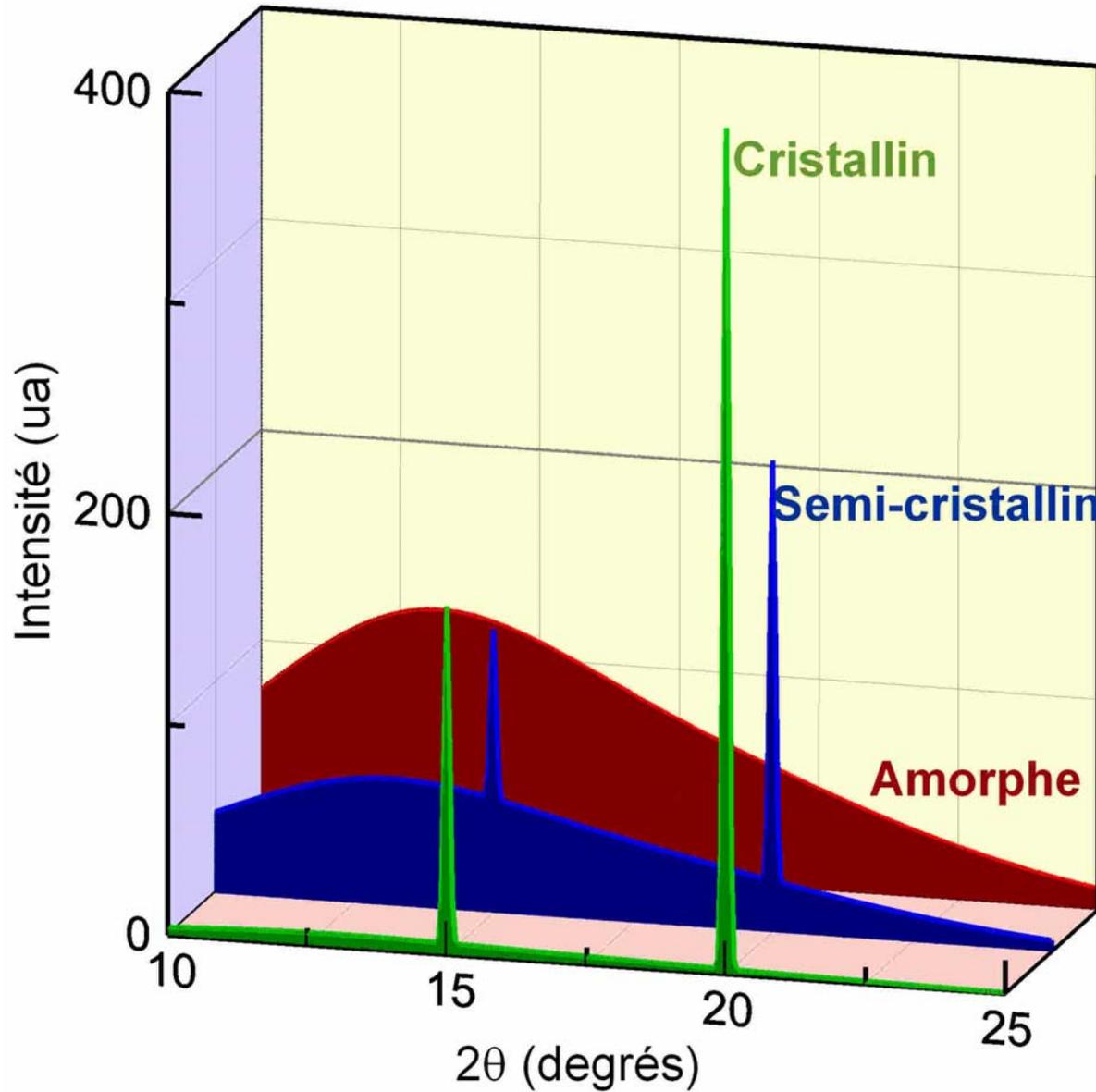
$$X_{Am} = \frac{I_{SC} - I_C}{I_{Am} - I_C} \quad X_C = 1 - X_{Am} = \frac{I_{Am} - I_{SC}}{I_{Am} - I_C}$$

- Précautions: toujours analyser la même surface dans les mêmes conditions.

# Utilité de la mesure de $I_C$

- ❑ Si échantillon cristallin,  $I=0$  en dehors des pics.
- ❑ Mais présence de fond continu :  $I_C$  mesure le bruit de fond.
- ❑ Fond continu :
  - ❖ instrumental:
    - résidus d'autres longueurs d'onde dans un faisceau presque monochromatique
    - diffusion par l'air (et tout l'environnement de l'échantillon)
    - bruit électronique du détecteur
  - ❖ dû à l'échantillon:
    - diffusion Compton, fluorescence => *fond monotone*
    - diffusion diffuse thermique, ordre à courte distance, agrégation... => *signal ~structuré*

# Taux de cristallinité

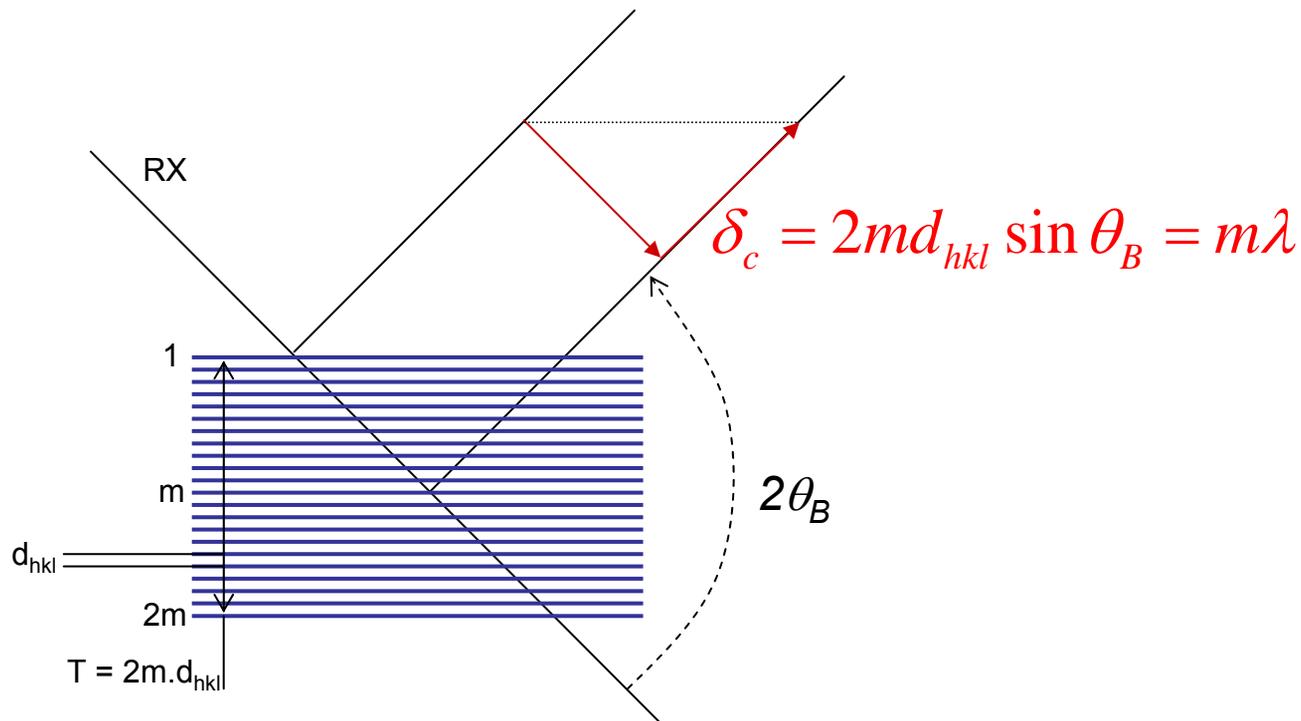


# Mesure des tailles de cristallites

## Calcul approché

### □ Conditions de Bragg $\Leftrightarrow$ diffraction:

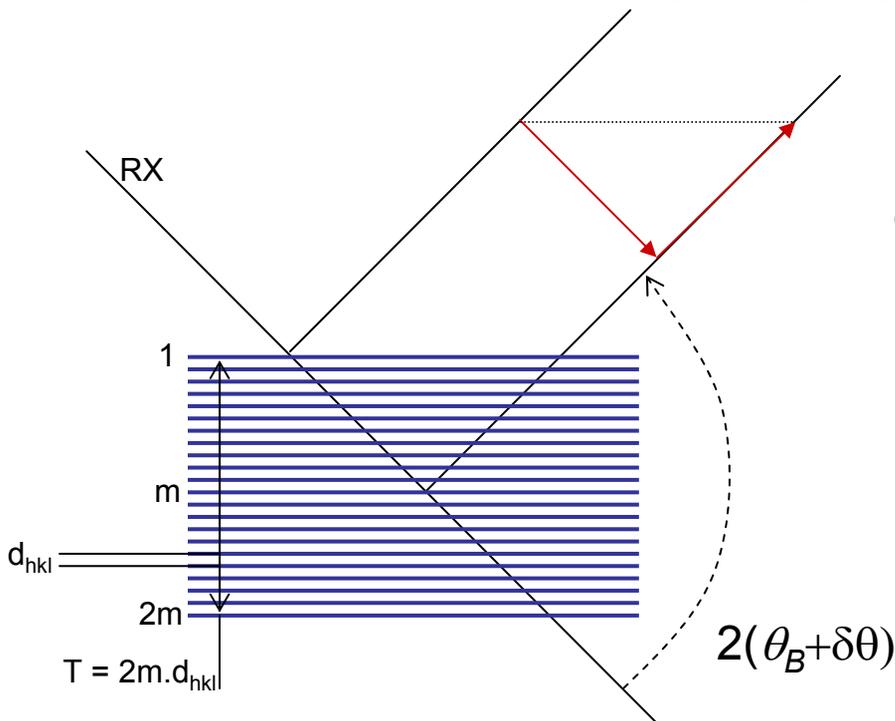
- ❖ Interférences constructives entre faisceau 1 et faisceau  $m+1$
- ❖ Différence de marche ( $\delta$ ) proportionnelle à longueur d'onde ( $\lambda$ )



# Mesure des tailles de cristallites

## □ Déviation des Conditions de Bragg :

- ❖ Pour quelle déviation ( $\delta\theta$ ) a-t-on interférences destructives entre le faisceau 1 et le faisceau  $m+1$ ?
- ❖ Différence de marche vaut  $m\lambda + \lambda/2$



$$\delta_d = 2md_{hkl} \sin(\theta_B + \delta\theta) = m\lambda + \frac{\lambda}{2}$$

↓ Développement limité d'ordre 1  
(car  $\delta\theta \ll \theta$ )

$$m\lambda + \frac{\lambda}{2} = 2md_{hkl} \left[ \sin(\theta_B) + \delta\theta \cos(\theta_B) \right]$$

# Mesure des tailles de cristallites

□ Les intensités diffusées par chacun des plans s'annulent 2 à 2

❖ Couples (1,m+1), (2,m+2)...(m,2m)

❖ L'intensité diffractée totale est NULLE

$$\left. \begin{aligned} T &= 2m \cdot d_{hkl} \\ 2md_{hkl} \sin \theta_B &= m\lambda \\ m\lambda + \frac{\lambda}{2} &= 2md_{hkl} [\sin(\theta_B) + \delta\theta \cos(\theta_B)] \end{aligned} \right\}$$

$$\longrightarrow 2\delta\theta = \frac{\lambda}{T \cos(\theta_B)} \longrightarrow$$

Relation de SCHERRER:  
(pour  $\beta=2\delta\theta$  largeur à mi-hauteur et T taille moyenne dans la normale aux plans diffractant: K=1)

$$T = \frac{K\lambda}{\beta \cos(\theta_B)}$$

# Mesures des tailles de cristallites

## □ Applications:

- ❖ Cristallisation

- ❖ Texture

# Mesure des contraintes internes

## calcul approché

- Cela revient à mesurer une microdistorsion isotrope.
- Equivalent à fluctuations équiprobables de la distance interréticulaire  $d$  entre  $d-\Delta d$  et  $d+\Delta d$ .
- La distorsion est alors  $\varepsilon = \Delta d/2d$

❖ Différentions la loi de Bragg: il vient  $\Delta\lambda = 2\Delta d.\sin(\theta) + 2d.\Delta\sin(\theta)$

❖ Soit en divisant les 2 membres par la loi de Bragg:

$$\frac{\Delta\lambda}{\lambda} = 0 = \frac{\Delta d}{d} + \frac{\Delta\sin(\theta)}{\sin(\theta)} = \frac{\Delta d}{d} + \frac{\cos(\theta)\Delta\theta}{\sin(\theta)} = \frac{\Delta d}{d} + \frac{\Delta\theta}{\tan(\theta)}$$

❖ Ou encore:

$$\Delta(2\theta) = 4\varepsilon.\tan(\theta)$$

$$\varepsilon = \frac{\Delta(2\theta)}{4.\tan(\theta)}$$

# A retenir

□ Taille des cristallites:  
élargissement proportionnel à  $1/\cos(\theta)$

□ Microdistorsions:  
élargissement proportionnel à  $\tan(\theta)$

# Microdistorsions + taille des cristallites

- Plusieurs méthodes, basées sur le profil des pics de diffraction:
  - ❖ Williamson-Hall
  - ❖ Halder – Wagner – Langford
  - ❖ Warren-Averbach
  - ❖ Après affinement du profil de diffraction global
- Première étape pour WH, HWL et WA:
  - ❖ Correction du profil expérimental

# Profil des pics de diffraction

Fonction de **Voigt** normalisée :  $\Omega(2\theta) = \beta_G^{-1} \Re \left[ \operatorname{erf} \left( \frac{\sqrt{\pi}}{\beta_G} |2\theta - 2\theta_h| + i \frac{\beta_L}{\beta_G \sqrt{\pi}} \right) \right]$

Approximé par la  
Fonction de **Pseudo-Voigt** :

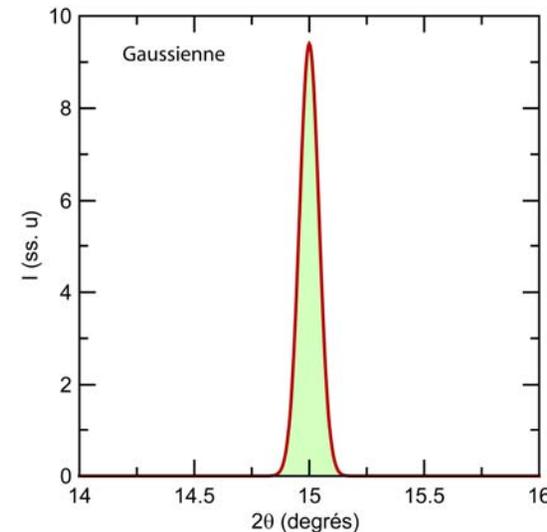
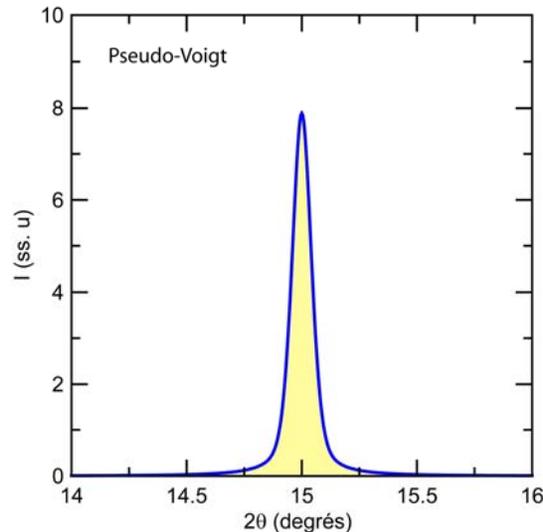
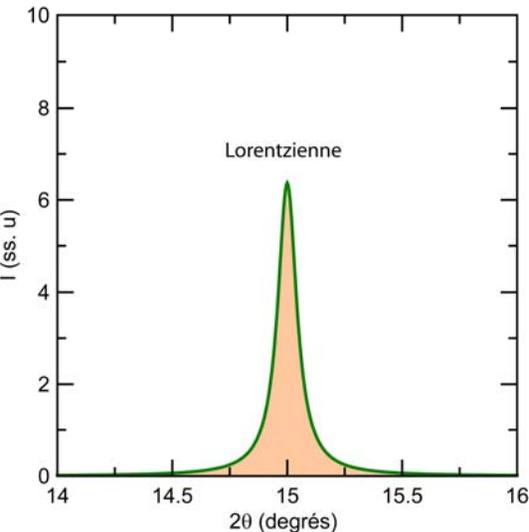
$$\Omega(2\theta) = \eta L(2\theta, H_L) + (1-\eta) G(2\theta, H_G)$$

**Lorentz**

**Gauss**

$$L(2\theta, H_L) = \frac{2}{\pi H_L} \left( 1 + \frac{4}{H_L^2} (2\theta - 2\theta_h)^2 \right)^{-1}$$

$$G(2\theta, H_G) = \sqrt{\frac{4 \ln(2)}{\pi H_G^2}} \exp \left( \frac{-4 \ln(2)}{H_G^2} (2\theta - 2\theta_h)^2 \right)$$



# Contributions au profil

## □ Contribution de l'échantillon:

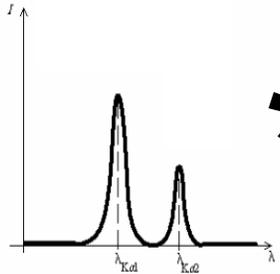
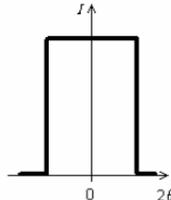
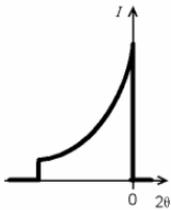
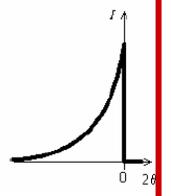
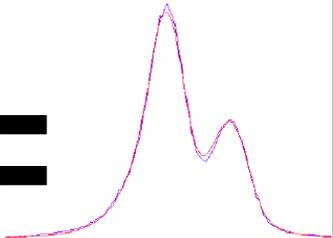
- ❖ distorsions (contraintes, solution solide)
- ❖ tailles des cristallites
- ❖ absorption

## □ Contribution du diffracteur:

- ❖ chromaticité du faisceau de RX (profil d'émission)
- ❖ ouverture angulaire du détecteur
- ❖ divergence du faisceau incident (horizontale et axiale)

## □ Total: convolution de toutes les contributions

# Contribution du diffracteur

Tube RX	Fentes du diffracteur			
Profil d'émission	Rsm Ouverture angulaire	Ds/Ss Divergence horizontale	Fentes de Sollers Divergence axiale	Profil total
				

# Evolution du profil en fonction de l'angle

- Contribution de l'échantillon:
  - ❖ dépend de l'échantillon
- Contribution du diffracteur
  - ❖ Composantes Gaussienne et Lorentzienne n'évoluent pas de la même façon:

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

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

Valeurs typiques:

Source	fwhm (deg)	U	V	W	X	Y
Synchrotron	0,02-0,1	0,001	0	0,001	0	0
Laboratoire	0,04-0,2	0	0	0,002	0,035	0

# Correction du profil expérimental

Les  $\beta_{exp}$  mesurées prennent en compte la contribution instrumentale: il faut donc déconvoluer  $\beta_{exp}$  de  $\beta_i$

Pour un profil Gaussien:  $\beta^2 = \beta_{exp}^2 - \beta_i^2$

Pour un profil Lorentzien:  $\beta = \beta_{exp} - \beta_i$

Autre méthode: utilisation de la transformée de Fourier.

$f(2\theta)$ ,  $g(2\theta)$  et  $h(2\theta)$  : profils lié à l'échantillon, à l'instrument et mesuré respectivement. On a:  $h = f * g$ .

Soient  $F$ ,  $G$  et  $H$  leurs transformées de Fourier respectives. Il vient:  $F = H/G$ . En considérant l'harmonique  $n$ :  $F_n = H_n/G_n$ .

$\beta$  : largeur intégrale (*aire* /  $I_{Max}$ )

*fwhm*,  $H$  : largeur à mi-hauteur (full width at half maximum)

# Méthode de Williamson-Hall

$$T = \frac{K\lambda}{\beta \cos(\theta_B)}$$

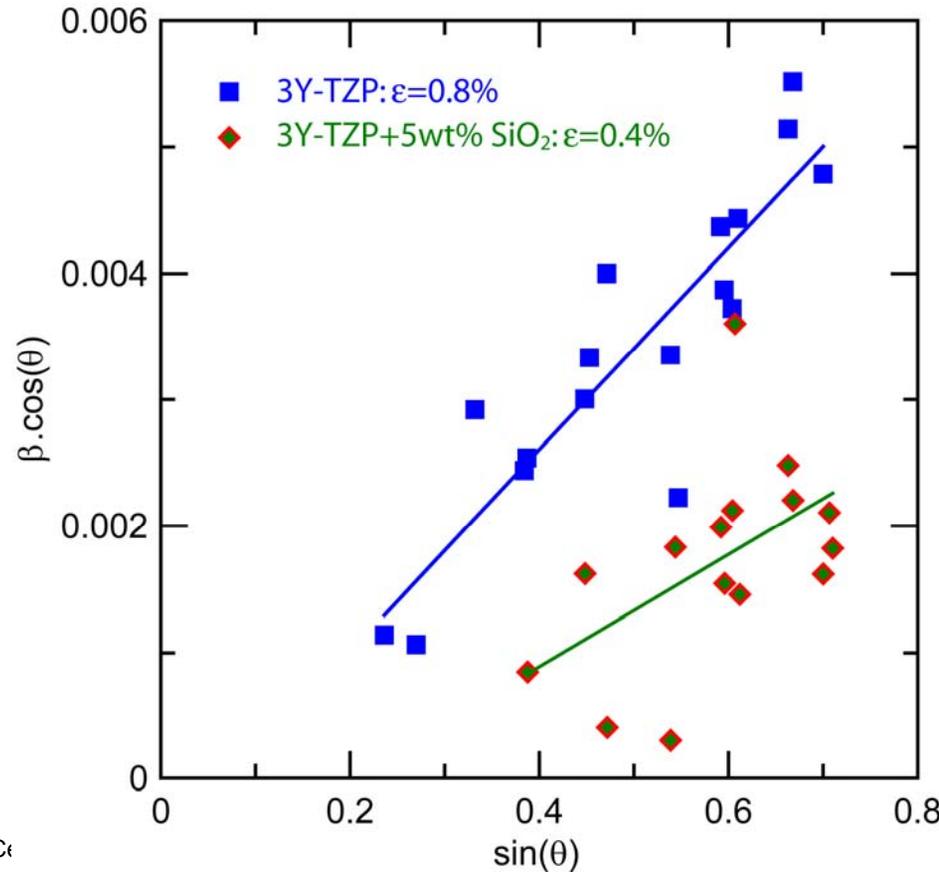
$$\varepsilon = \frac{\Delta(2\theta)}{4 \cdot \tan(\theta)}$$

$$\beta \frac{\cos(\theta)}{\lambda} = \frac{1}{T} + \varepsilon \frac{\sin(\theta)}{\lambda}$$

$$\beta^* = \frac{1}{T} + \varepsilon \frac{d^*}{2}$$

*Hypothèse: distribution lorentzienne des effets de taille et de distorsion  
=> méthode plutôt **qualitative***

On trace  $\beta \cdot \cos(\theta)$  en fonction de  $\sin(\theta)$ .  
Pente =  $\varepsilon$   
ordonnée à l'origine =  $\lambda/T$



# Méthode de Halder-Wagner-Langford

## □ Hypothèses:

- ❖ élargissement Lorentzien dû à taille des cristallites :  $\beta_L^* = 1/T$
- ❖ élargissement gaussien dû à microdistorsions :  $\beta_G^* = \varepsilon \cdot d^*/2$
- ❖ profil Voigtien des pics de diffraction

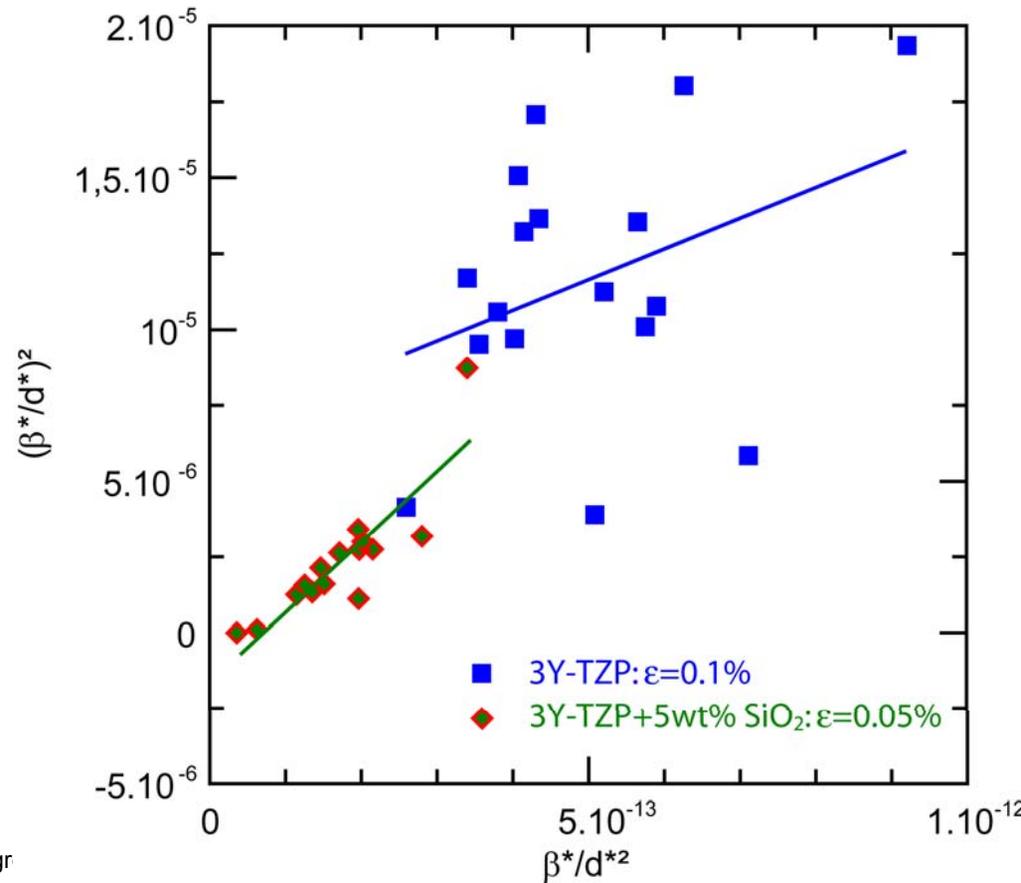
$$\beta^* = \frac{\beta \cos(\theta)}{\lambda}$$
$$d^* = \frac{2 \sin(\theta)}{\lambda}$$

## □ La largeur d'un profil Voigtien peut se déduire des composantes gaussienne et lorentzienne:

- ❖  $\beta^2 = \beta_L \beta + \beta_G^2$

## □ Il vient:

$$\left( \frac{\beta^*}{d^*} \right)^2 = \frac{1}{T} \frac{\beta^*}{(d^*)^2} + \left( \frac{\varepsilon}{2} \right)^2$$



# Méthode de Warren-Averbach

Profil d'un pic de diffraction:  $f(d^*) = K \sum_{l=-\infty}^{+\infty} \left[ A(l, d_B^*) \cos(2\pi l \Delta d^*) + B(l, d_B^*) \sin(2\pi l \Delta d^*) \right]$

( $d_B^*$  centre du pic,  $K$  une constante,  $\Delta d^* = d^* - d_b^*$ ,  $l$  distance normale aux plans de diffraction).

On utilise des pics symétriques  $\Rightarrow B(l, d^*) = 0$

$A$  est alors le produit d'un coefficient de taille  $A^T(l)$ , et d'un coefficient de distorsion  $A^D(l, d_B^*)$

$$A^T(l) = \frac{1}{\langle L \rangle} \int_{|l|}^{\infty} (L - |l|) p(L) dL$$

$p(L)$ : distribution de la longueur des colonnes atomiques

$$A^D(l, d_B^*) = \int_{-\infty}^{+\infty} p(e_l) \cos(2\pi l d_B^* e_l) de_l$$

$p(e_l)$ : distribution de la déformation des colonnes

$$\ln\left(A^D(l, d_B^*)\right) \approx -2\pi^2 l^2 d_B^{*2} \langle e_l^2 \rangle \quad \langle e_l^2 \rangle \text{ moyenne quadratique des distorsions}$$

La représentation de  $\ln(A)$  en fonction de  $d_B^*$  donne accès à  $\langle e_l^2 \rangle$  et  $A^T(l)$

# Affinement de structures

- ❑ Nécessite une structure initiale connue proche de celle de l'échantillon
- ❑ Ajuste les paramètres structuraux pour approcher le diffractogramme expérimental
- ❑ En pratique, minimisation de: \_\_\_\_\_  $M = \sum_i w_i (y_i - y_{ci})^2$ 
  - ❖ avec:  $w_i$  poids du point  $i$  (vaut  $1/y_i$  ou  $1/y_{ci}$ ),
  - ❖  $y_i$  et  $y_{ci}$  intensités mesurée et calculée au point  $i$
- ❑ Avec  $y_{ci}$  calculé par:

$$y_{ci} = y_{bi} + \sum_{\phi=1}^{phases} \left[ S_{\phi} \sum_{k=k_1}^K \left( m_{\phi k} \cdot LP_{\phi k} \cdot O_{\phi k} \cdot M \cdot |F_{\phi k}|^2 \cdot \Omega_{\phi k}(i) \right) \right]$$

$i$ :	$i^{\text{ème}}$ pas du diffractogramme
$k$ :	$k^{\text{ème}}$ réflexion de la phase $\phi$
$y_b$ :	fond continu
$S$ :	facteur d'échelle, prop. fraction volumique de la phase $\phi$
$m_k$ :	facteur de multiplicité de la $k^{\text{ème}}$ réflexion
$LP_k$ :	facteur de Lorentz-Polarisation
$O_k$ :	décrit les orientations préférentielles
$M$ :	correction empirique de la micro-absorption
$ F_k $ :	facteur de structure (inclut la contribution des vibrations thermiques)
$\Omega_k(i)$ :	fonction de profil des pics (inclut contributions de l'instrument et de l'échantillon)

# Résultats de l'affinement

## □ Pour l'échantillon:

- ❖ Paramètres de maille (a,b,c)
  - ❖ positions atomiques
  - ❖ Facteurs de Debye (D)
  - ❖ Orientation préférentielle (O)
  - ❖ Composition ( $S_\phi$ )
- } Calculés d'après |F|

## □ Pour le diffracteur (erreur systématique):

- ❖ positionnement de l'échantillon,
- ❖ décalage du goniomètre

## □ Pour les deux:

- ❖ Fonction de profil  $\Omega$

# Application de l'affinement

- Affinement de structures
- Analyse quantitative
- Analyse des micro-distorsions et taille de cristallites:
  - ❖  $\Omega = \Omega_{ech} * \Omega_{Ins}$
  - ❖  $\Omega_{Ins}$  doit être mesuré pour que  $\Omega_{ech}$  soit connu
  - ❖ Puis:
    - méthode de Warren-Averbach, Williamson-Hall ou HWL ou
    - utilisation de l'évolution globale de  $\Omega$ .

# Mesure des contraintes et tailles de cristallites

- On suppose un profil Voigtien (ou Pseudo-Voigt)
- Taille des cristallites:  
élargissement proportionnel à  $1/\cos(\theta)$
- Microdistorsions:  
élargissement proportionnel à  $\tan(\theta)$

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

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

- On peut déduire les composantes gaussiennes et lorentziennes de la taille et de la déformation ( $H_G$  et  $H_L$  en rad.):

$$\varepsilon_G = (U - U_0)^{1/2}$$

$$\varepsilon_L = (X - X_0)$$

$$T_G = \frac{K\lambda}{P}$$

$$T_L = \frac{K\lambda}{Y}$$

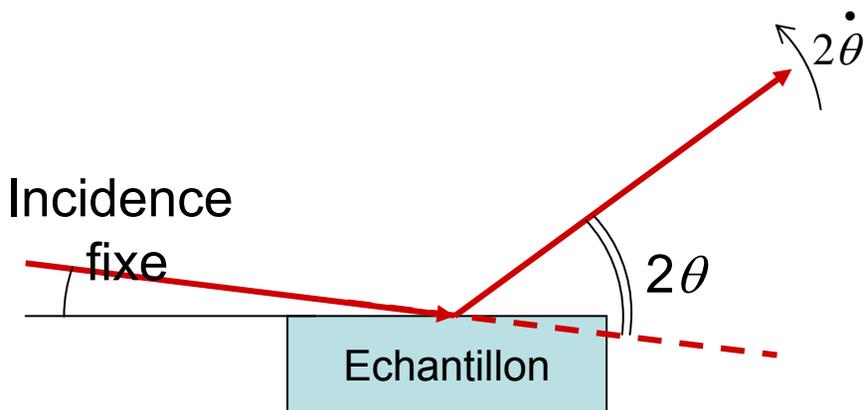
Valeurs typiques

# Comparaison des différentes techniques

Analyses sur une 3Y-TZP frittée à 1450°C

Williamson-Hall	Halder-Wagner-Langford	Affinement de profil	
$\varepsilon$	$\varepsilon$	$\varepsilon_G$	$\varepsilon_L$
0,8%	0,1%	0,4%	0,7%

# Incidence rasante: Configuration du diffracteur



D/MAX-B SCAN CONDITIONS MENU V2.0  
RIGHT HORIZONTAL

SCAN CONDITION SET NUMBERS

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
21	22	23	24	25	26	27	28	29	30
31	32	33	34	35	36	37	38	39	40
41	42	43	44	45	46	47	48	49	50

MODE 1	:	CONTINUOUS
SCAN TYPE	:	STANDARD
AXIS	:	2-THETA
START	:	20.000
STOP	:	90.000
THETA	:	1.500
SCAN SPEED	:	10.000
SAMPLING INTERVAL:	:	0.050
DATA TYPE	:	COUNTS/SECOND
FULL SCALE	:	200

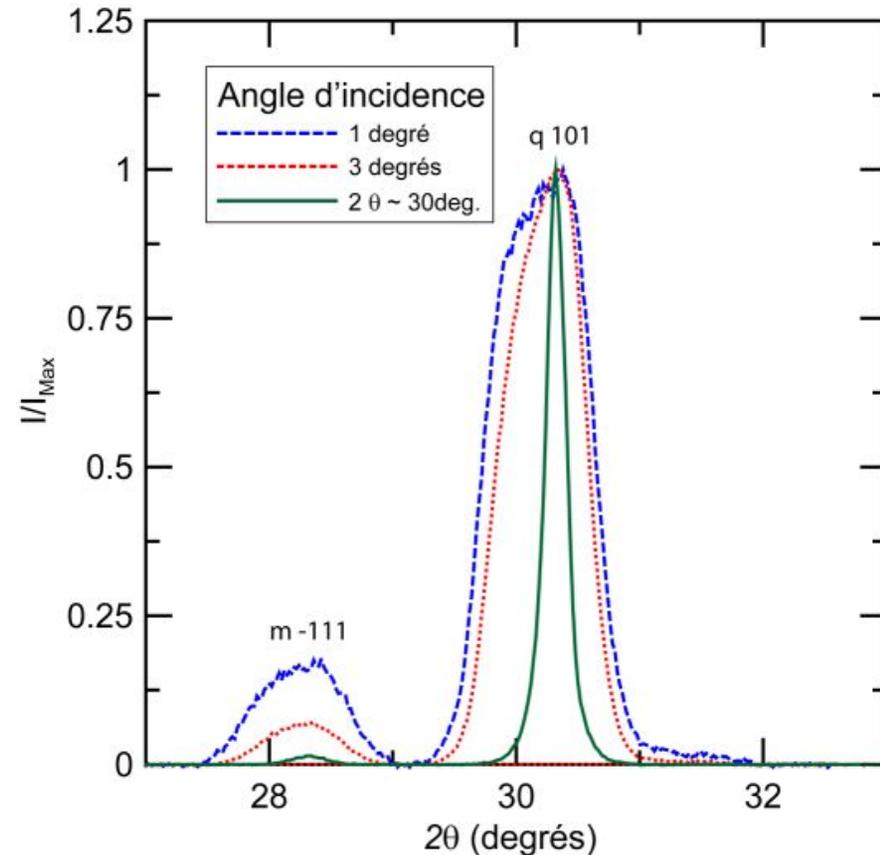
- $2\theta$  varie entre « START » et « STOP »
- $\theta$  est fixé (donc  $2\theta \neq 2 \times \theta$  !)
- peu de signal si  $\theta$  faible:  
choisir DATA TYPE = COUNTS

# Incidence Rasante

Vieillessement de la zircone:

Après 5 ans à l'ambiante :

Angle d'incidence	Profondeur analysée $P_M$	I -111 m	I 101 q	Im -- Iq
1 degré	0,3 $\mu\text{m}$	1600	9200	0.17
3 degrés	1 $\mu\text{m}$	650	9300	0.070
$(2\theta)/2$	5 $\mu\text{m}$	43	2600	0.017



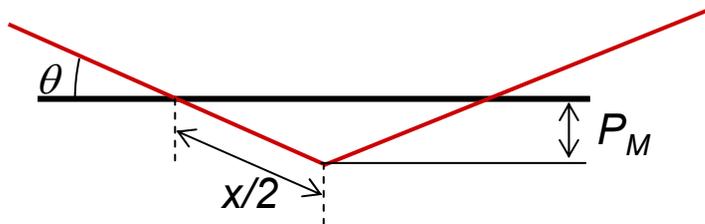
## Pourquoi?

# Absorption des rayons X par la matière

$$I = I_0 \exp(-\mu \rho x)$$

avec:  $\mu$ : coefficient d'absorption massique,  $\mu\rho$ : coefficient d'absorption linéaire,  $x$ : chemin parcouru par le photon X dans le matériau;

Influence de l'angle d'incidence ( $\theta$ ) sur la profondeur de pénétration ( $P_M$ ):  
on va se placer à absorption constante (cad  $I/I_0$  constant, cad  $x$  constant)



$$P_M = \frac{x}{2} \sin(\theta)$$

Si  $\theta$  est petit,  $\sin \theta \underset{0}{\sim} \theta$   
et  $P_M \propto \theta$

# Coefficient d'absorption linéaire $\mu\rho$

$$I=I_0\exp(-\mu\rho x)$$

$\mu$  dépend de l'élément et de l'énergie du rayonnement incident  
Si notre échantillon est un corps composé ou un mélange:

$$\mu = \sum_i \mu_i w_i$$

<http://www.csrri.iit.edu/periodic-table.html>

avec:  $\mu_i$  le coefficient d'absorption massique de l'élément  $i$ ,  
 $w_i$  la fraction pondérale de l'élément  $i$ .

exemple: la zircone  
( $ZrO_2$ ,  $\rho = 6,1\text{g.cm}^{-3}$ ,  
raie Cu  $K_\alpha$  8,05 keV)...

Atome	$\mu_i$ ( $\text{cm}^2.\text{g}^{-1}$ )	$w_i$
Zr	136	0,74
O	11,0	0,26



$$\begin{aligned}\mu &= 103,5 \text{ cm}^2.\text{g}^{-1} \\ \mu\rho &= 631 \text{ cm}^{-1} \\ \mu\rho &= 6,31 \cdot 10^{-2} \mu\text{m}^{-1}\end{aligned}$$

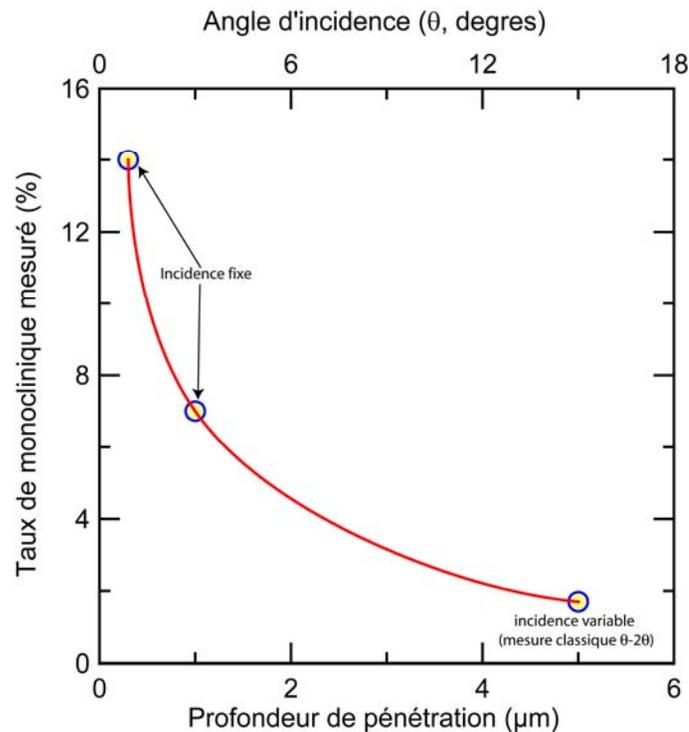
# Influence de l'angle d'incidence

- les angles d'incidence plus petits font ressortir la surface:
  - ❖ Matériau homogène:
    - pas d'influence de l'angle d'incidence sur la mesure (surface identique au cœur)
  - ❖ Matériau multicouche:
    - surface ressort proportionnellement plus pour les faibles angles d'incidence

# Application à la zircone

## □ Cas de la zircone:

- ❖ Plus de monoclinique pour  $\theta$  petit
- ❖  $\Leftrightarrow$  la phase monoclinique est majoritairement en surface, et pas distribuée de façon homogène



# Exploitation: Epaisseur de la couche monoclinique

**Hypothèse: couche de monoclinique d'épaisseur  $T$  en surface.**

$$I_m = K \int_0^T \exp(-\mu\rho x) dp = K \int_0^T \exp\left(-\frac{2\mu\rho}{\sin(\theta)} p\right) dp$$

$$I_m = \frac{K \sin(\theta)}{2\mu\rho} \left[ 1 - \exp\left(\frac{-2\mu\rho}{\sin(\theta)} T\right) \right]$$

$$I_q = \frac{K \sin(\theta)}{2\mu\rho} \left[ \exp\left(\frac{-2\mu\rho}{\sin(\theta)} T\right) - \exp\left(\frac{-2\mu\rho}{\sin(\theta)} P_M\right) \right]$$

(K est une constante *a priori* inconnue)

$$X_m \approx \frac{I_m}{I_q + I_m} = \frac{1 - \exp\left(\frac{-2\mu\rho}{\sin(\theta)} T\right)}{1 - \exp\left(\frac{-2\mu\rho}{\sin(\theta)} P_M\right)}$$

$$T = -\frac{2 \sin(\theta)}{\mu\rho} \ln \left[ 1 - X_M \left( 1 - \exp\left(\frac{-2\mu\rho}{\sin(\theta)} P_M\right) \right) \right]$$

Angle d'incidence	Profondeur analysée $P_M$	$X_m$	T Calculé
1 degré	0,3 $\mu\text{m}$	16%	40 nm
3 degrés	1 $\mu\text{m}$	7%	52 nm
(2 $\theta$ ) / 2	5 $\mu\text{m}$	1,7%	51 nm

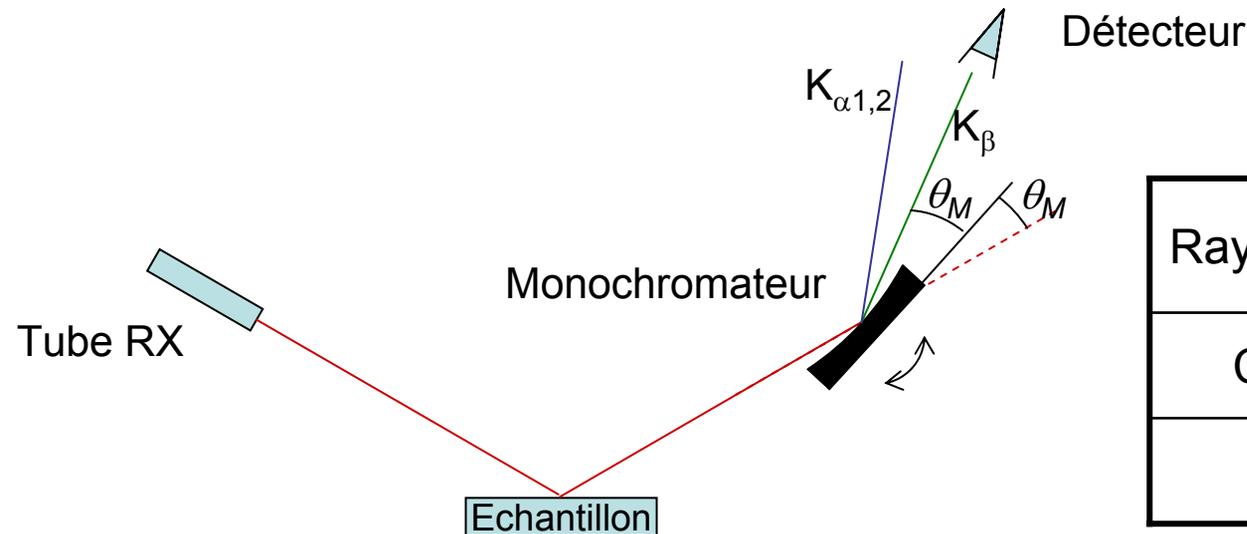
# Utilisation d'un rayonnement monochromatique:

## $\text{CuK}_\beta$

### □ Le cuivre émet principalement:

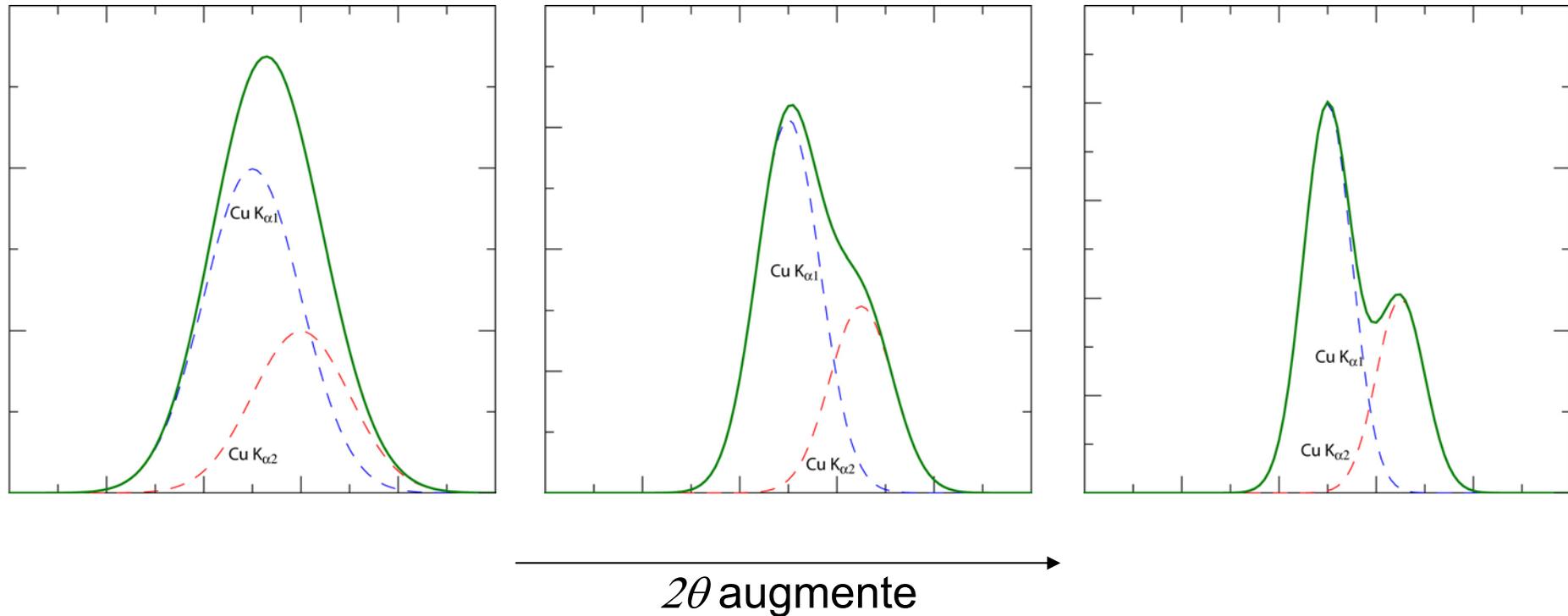
- ❖  $\text{K}_{\alpha 1}, \text{K}_{\alpha 2}$  : inséparables avec notre diffracteur
- ❖  $\text{K}_\beta$  : monochromatique, séparable de  $\text{K}_{\alpha 12}$

### □ Comment: alignement du monochromateur arrière

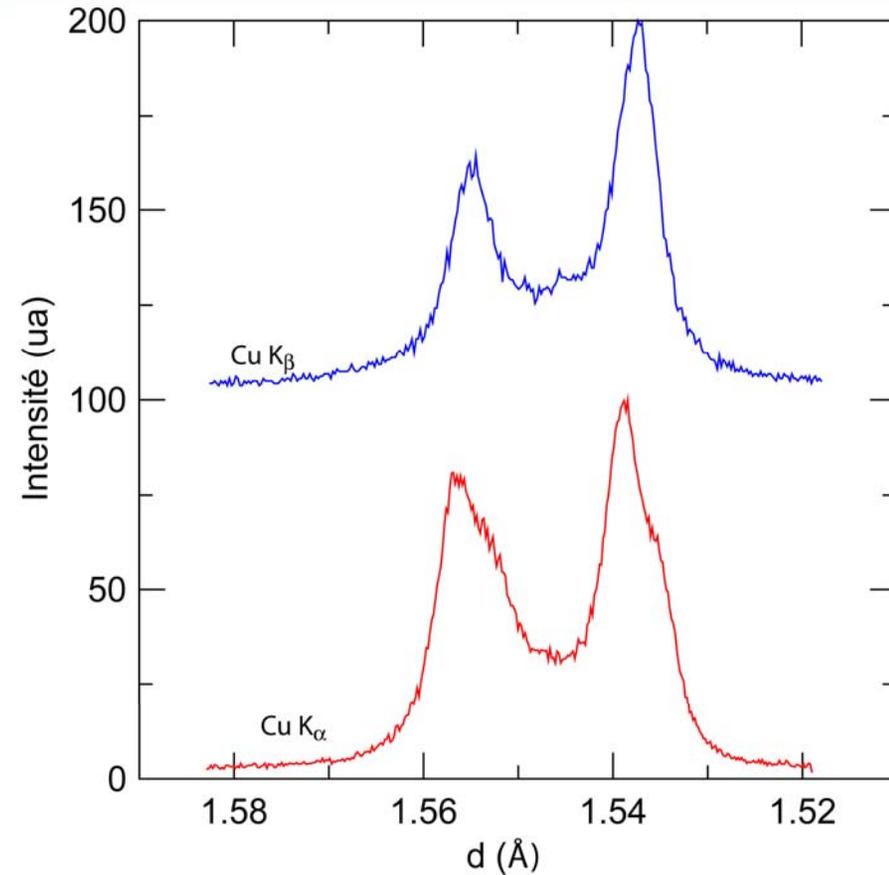
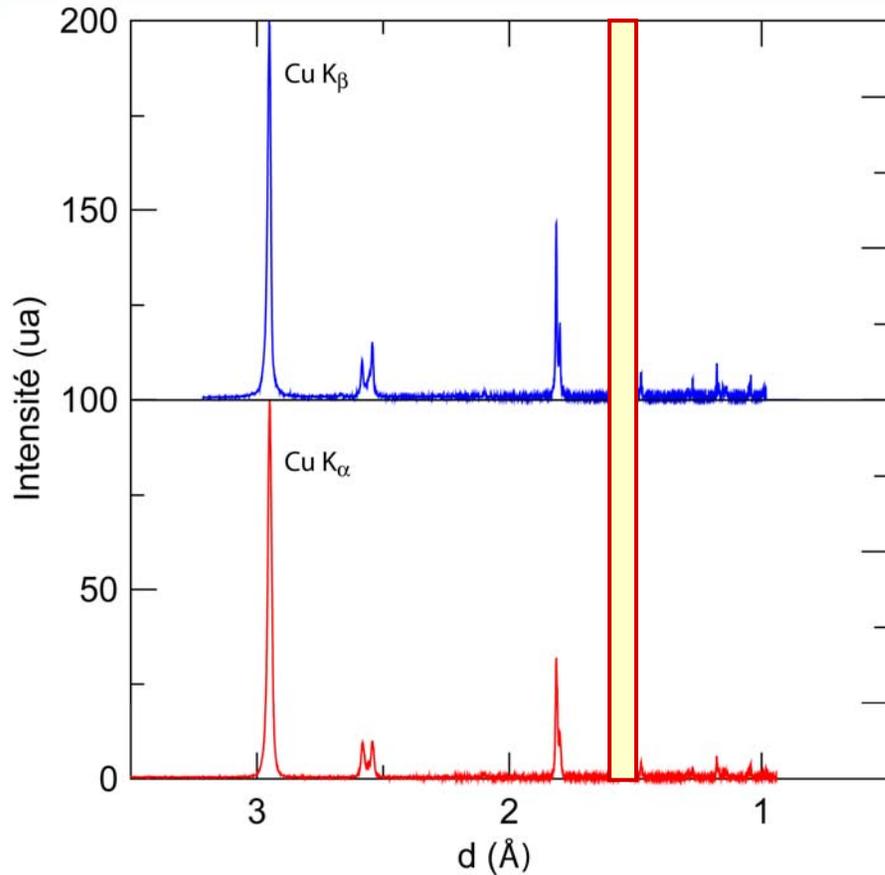


Rayonnement	$\lambda$ (Å)	$\theta_M$ (deg.)
$\text{Cu K}_{\alpha 1,2}$	1,54	13,28
$\text{Cu K}_\beta$	1,39	11,97

# Elargissement dû au doublet $\text{CuK}_{\alpha 12}$



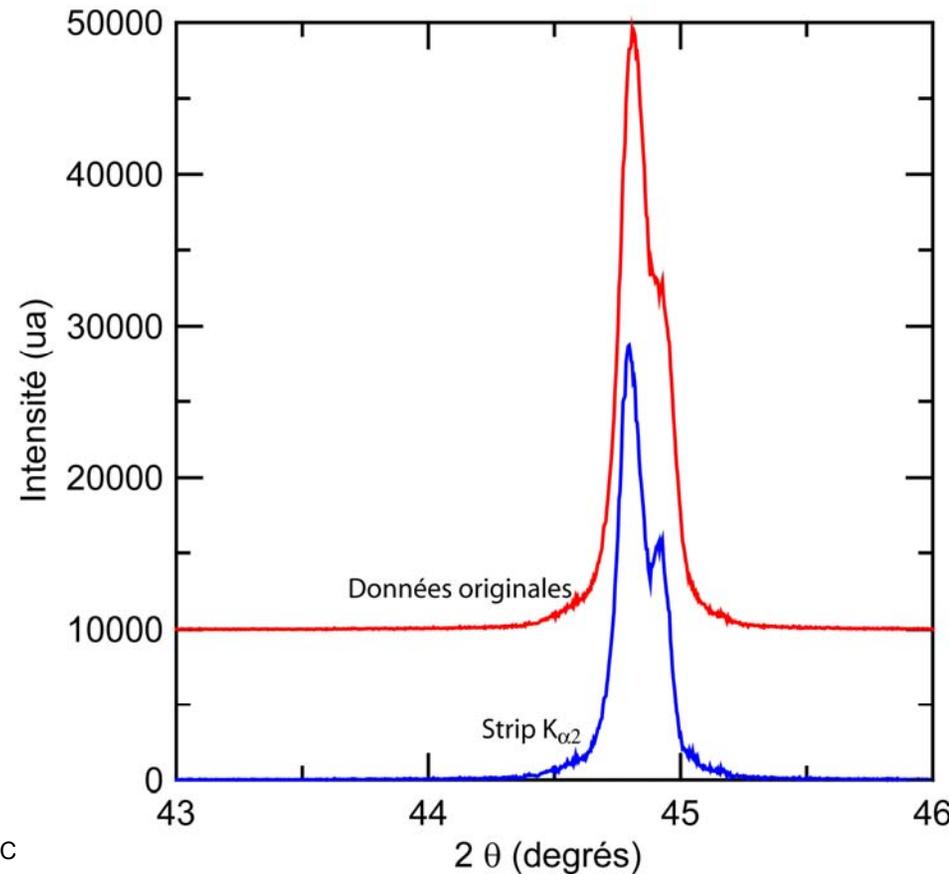
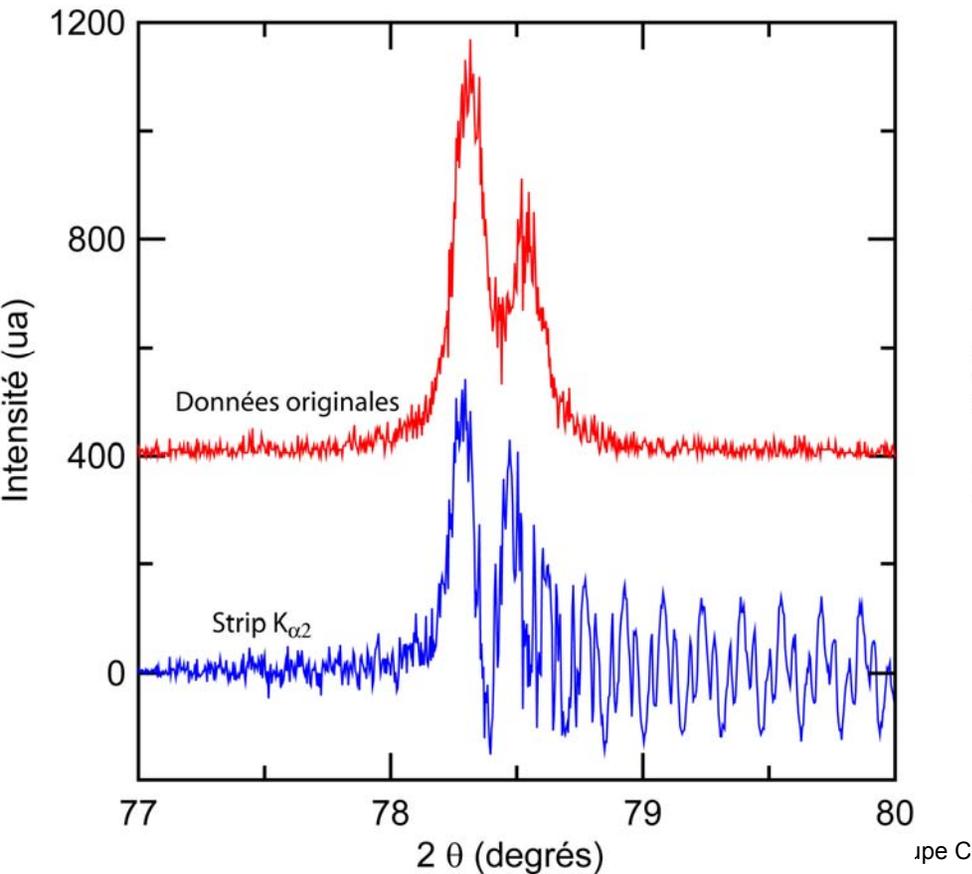
# Exemple



CuK<sub>β</sub>: Avantage: monochromatique  
Inconvénient: Rapport signal/bruit plus faible

# Rejet des $K_{\alpha 2}$ avec DIFFRAC<sup>PLUS</sup>

DIFFRAC<sup>PLUS</sup> permet en principe d'éliminer la contribution de la raie  $K_{\alpha 2}$ , mais ça ne marche pas bien (choix d'un seuil: trop bas, il garde trop de  $K_{\alpha 2}$ , trop haut il fait apparaître des oscillations (parfois sans enlever  $K_{\alpha 2}$ )).



# Conclusion

- But de cette présentation: présentation rapide
  - ❖ des nombreuses applications de la diffraction X
  - ❖ des possibilités de notre diffracteur
  
- A vous de jouer...

# Bibliographie

- ❑ Ma bible: *Cours de caractérisation structurale*, Claude Esnouf
- ❑ *Techniques d'analyses des diagrammes de diffraction des rayons X et des neutrons par les poudres*, J. Pannetier (ILL, Grenoble)
- ❑ *X-Ray diffraction*, B.E. Warren.
- ❑ *Apport de la diffraction des neutrons à l'analyse des contraintes internes*, Habilitation à diriger les recherches de M. Ceretti, <http://www-llb.cea.fr/habilitations/index.html>
- ❑ *Cristallographie appliquée, Diffraction des rayons X et des neutrons*, J.P. Lauriat, <http://perso.wanadoo.fr/jean-pierre.lauriat/>
- ❑ *Diffraction des rayons X*  
<http://www.chez.com/deuns/sciences/drx/drx.html>
- ❑ *Stratégies des déterminations structurales sur poudres*, A. Le Bail, <http://www.cristal.org/iniref/tutorial/indexf.html>
- ❑ *Supports pédagogiques* de la Société Française de Neutronique, <http://www.sfn.asso.fr/>
- ❑ Dans chacune de ces références, vous trouverez de quoi approfondir.

# Sphère d'Ewald

On se place dans l'espace réciproque

La sphère d'EWALD représente le rayonnement (X en l'occurrence) et est:

- centrée sur l'origine du réseau
- de rayon  $1/\lambda$  (longueur d'onde du rayonnement utilisé)

Tout vecteur d'onde peut être représenté dans le réseau réciproque par un rayon de la sphère d'Ewald