Exercice 1 : Cu0

Utilisation de la méthode des paramètres fondamentaux (FPA) dans le cas isotrope et introduction de l'anisotropie de taille de cristallites.

Ce diagramme de MnWO₄ a été obtenu sur un diffractomètre Bruker D8 Advance fonctionnant en géométrie de Bragg-Brentano et muni d'un tube à anode Cu (pente de l'anode = « take-off angle » = 6°), d'un monochromateur avant Ge(111), de deux jeux de fentes de Sollers de 2.5°(limitant la divergence axiale du faisceau) et d'une fente de 2 mm x 16 mm limitant le faisceau dans la direction équatoriale (angle de divergence 0.3 °). Le rayon du goniomètre est de 217.5 mm. Le monochromateur est de type Johansson (avec une taille asymétrique) et focalise le faisceau dans la direction équatoriale (il définit une source secondaire dans cette direction à R = 217.5 mm de distance de l'échantillon). Le détecteur utilisé est un détecteur silicium à bande. C'est un détecteur linéaire (angle d'ouverture est de 3.7 °) mais on considère qu'il est l'équivalent d'un détecteur ponctuel muni de fentes de 0.2 mm x 16 mm.

Le nom du fichier de données est Cu0.raw (format Bruker raw Version 4)

1) L'impact des électrons sur l'anode est focalisé sur une surface de 0.4 mm x 12 mm (le tube est de type « Long Fine Focus »). On utilise la partie « line focus » du tube. Quelle est la taille apparente de la source et pourquoi (on négligera le fait que le monochromateur est taillé dans un plan asymétrique) ?

R : 0.04 mm x 12 mm

2) Quels sont les autres paramètres instrumentaux à utiliser ?

Primary radius (mm) =

Secondary radius (mm) =

Receiving slit (RS) width (mm) =

First divergence slit (FDS) angle (°) =

Source length (mm) =

Sample length (mm) =

Receiving slit (RS) length =

Primary soller (°) =

Secondary soller (°) =

Réponse au verso :

			Powder	options			
Cell	Radiation	Profile	Asymmetry/Diffr	actometer	Sample	Corrections	Various
	o correction mpson correctio erar-Baldinozzi c mamental appr abye-Scherer in	n correction ergence roach tegration		Primary radius Secondary radi RS width [mm] FDS angle [deg Source length [Sample length [RS length [mm] Primary soller [n Secondary solle	[mm] us [mm] i] V [mm] [mm] deg] V er [deg] V	217.5 217.5 0.2 0.3 12 16 2.5	
			Esc	Ok			

3) Convertir le fichier au format xy (format ascii deux colonnes) en utilisant PowdllConverter. Le fichier obtenu s'appelle Cu0.xy

PowDLL Converter
File Options View Help
Convert Single File Convert Multiple Files
Select Files (ctrl or shift)
D:\petit\Mes_Documents\XRD\RECIPROCS\Reciprocs_2015_Grenoble\pep\Es
Select export format:
XY Files (*xy)
Convert All Files
P: S:

4) Démarrer Jana de façon identique à l'exemple 2.2 (Y_2O_3) du « Cookbook », et prendre le fichier cif de MnWO₄.

Dans l'étape 2 de l'exemple 2.2, choisir le format .xy et l'option de la fente de divergence fixe (géométrie de Bragg-Brentano)

Powder data from:						
File name	e Cu0.xy				Browse	
ОМ	AC format		0	APS Argonne		
୍ରତ୍ର	SAS format		0	<u>C</u> PI format		
OR	iet7 formats		0	UXD format (Siemens/Bruker)		
O L	L D1A/D2B (Rietveld- <u>H</u> ewat for	mat)	O Jana2000 format			
ΟĪ	L D1A/D2B standard format		0	PANalytical XRDML		
O L	l D1B/D2 <u>0</u>		0	Rigaku formats		
ОЦ	.B G <u>4</u> . 1		0	Huber formats		
O Sa	aclay format		0	Stoe raw data format		
OB	SI format		0	Free format of I values		
0 1	1-BM		۲	Free format of 2th, I ,[sig(I)]		
		Show details about th	he se	ected format		
O De	ebye-Scherrer method					
) Br	ragg-Brentanno method - Fixed	Divergence Slit				
O Br	ragg-Brentanno method - <u>V</u> ariab	le Divergence Slit				
O≜r	nother/unknown method	Back		Next	Cancel	

Terminer la procédure d'importation de la même façon que dans l'exemple 2 (même radiation et même monochromateur).

5) Affiner le profil de diffraction en utilisant un modèle isotrope

Démarrer « Edit profile »

Dans l'onglet « Cell », sélectionner l'affinement des paramètres a, b, c et beta

Dans l'onglet « Asymetry/Diffractometer » sélectionner « fundamental approach » et reproduire **toutes** les options ci-dessus (§2).

Dans l'onglet « Various » cocher « use predefined variation profile » et sélectionner le fichier « cuka1.lam »

Dans l'onglet « corrections » sélectionner « Legendre polynomials » avec 11 termes pour le fond continu (« background »). Cocher le « sycos » pour lui permettre de s'affiner.

Dans l'onglet « profile » sélectionner les options suivantes (la taille des cristallites « CsizeL » est donnée en nm ; le taux de microdéformations ($\Delta I/I$) « StrainL » est sans unité) :

Powder options							
Cell	Radiation	Profile	Asymmetry/Diffractor	neter Sam	ple Corrections	Various	
Peak	shape functi	on					
O G	aussian		Cutoff 1	0 *FWHM			
۰ ل	orentzian		CSizeG		CSizeL 100	0 🗸	
O Ps	eudo- <u>V</u> oigt		CSizeGA		CSizeLA		
0 ₫	odified Lorentzi	an	StrainG		StrainL 0.0	1	
			StrainGA		StrainLA		
Anisotropic particle broadening Broadening direction Anisotropic strain broadening None Axial method Tensor method Edit tensor parameters							
Ok							

Quitter « Powder options » et sauvegarder les changements.

Procéder ensuite à un affinement de Le Bail d'une façon similaire au §3 de l'exemple 2.2.

On peut sélectionner un affinement de Le Bail avec la correction de Bérard et Lelann (1991) de la façon suivante (click droit sur l'icône « Refine ») :

Refine commands						
Basic	Select/Listing	Various	Modulation			
Number of cycles	50 Use Marquart techniq	ue 💿 Sigma weig <u>h</u> t	Instability factor 0.01			
Damping factor	0.8 Fudge factor	 Unit weight 				
Use dynamica	LS method => if Rw is increased by 10%	reduce the damping by	a factor 2			
_	After 3 cycle	s try to enlarge it back.				
Check for con	vergence => stop if max(change/s.u.) <	0.05 in 1	consecutive cycles.			
Disable atoms	having too large isotropic ADP parameter =	ADP(iso) limit for disabling	g 0.2			
Automatic refi	nement keys	Apply Berar's correction				
Automatic syn	nmetry restrictions	Make only profile matching				
Refinements of	n F(obs)**2 51	Frequency of le	e Bail decomposition			
Apply electron						
Simulation run						
After last cycl	e call Fourier					
Correct for lar						
Randomize at	omic coordinates Random seed	Maximal random displa	cement in Ang			
Waring: the randomize procedure will aplied just once during the next run						
	Esc	Ok				

OK ; Yes+start

Relancer une fois l'affinement. On doit obtenir Rp \sim 6.1 %.

Regardez le profil. Quelle est la taille des cristallites obtenue. Que pensez-vous du profil ?

Pour passer à un affinement de Rietveld, décochez l'option « Make only Profile matching ». Dans le même fenêtre aller dans l'onglet « various » pour bloquer les paramètres de Debye-Waller des atomes d'oxygène. Cliquer « Restrictions » puis tapez O* en décochant « Coordinates » :

	Refine co	ommands	
Basic	Select/Listing	Various	Modulation
	Load Coordinates Occup Vake identical: Coordinates Occup ADP parameters Ltoms/molecules O*	Add ancies: O keep overal O not restricte	Edit Delete Clone Down Desble Enable Select all Refresh
	Esc	Ok	

Cliquer ensuite sur « Add ». Vous devez alors voir apparaître dans la fenêtre « restric O* 12 ».

Ok ; OK ; Yes+Start

On obtient Rp ~ 10.5 %.

Testez le taux de microdéformation en libérant la paramètre "StrainL". On a Rp \sim 6.7 %. Que pensezvous du jeu de paramètres obtenu ?

6) Affiner le profil de diffraction en introduisant l'anisotropie de taille des cristallites

Sauvegarder le travail effectué et continuer avec un nouveau nom :

File -> Structure -> Save as « Cu0_aniso » ; "Do you want to continue with the new structure" -> Yes

Introduire l'anisotropie de taille de cristallites. La direction d'élargissement est (100).

Powder options							
Cell Radiation	Profile	Asymmetry/Diffractomet	er Sample	Corrections	Various		
Peak-shape function	n						
O Gaussian		Cutoff 10	*FWHM				
Lorentzian		CSizeG		CSizeL 115	5.625 🖌		
O Pseudo- <u>V</u> oigt		CSizeGA		CSizeLA 0	Z		
O Modified Lorentzian	ı	StrainG		StrainL 0.26	i9936 🖌		
		StrainGA		StrainLA			
Anisotropic particle bro	adening 🗹		Broadenin	ig direction 10			
Anisotropic strain b	roadening						
<u>N</u> one							
	Edit to a						
	Ealt tensi	or parameters					
		Esc)k				

Après affinement, on obtient Rp ~ 6.1 % avec un affinement de Rietveld (si votre fit « oscille » entre deux valeurs et ne trouve pas de minimum local, vous pouvez abaisser le « damping factor » de 0.8 à 0.7).

Que pensez-vous des résultats de cet affinement et de la démarche suivie ?

Exercice 2 : Cu30

Utilisation de la méthode des paramètres fondamentaux (FPA) en utilisant le modèle de Stephens.

La configuration expérimentale est la même que celle de CuO (exercice 1). La formule chimique du composé est $Cu_{0.3}Mn_{0.7}WO_4$.

1) Convertir le fichier Cu30.raw en un fichier Cu30.xy avec PowdllConverter

2) Démarrer Jana de façon identique à l'exemple 2.2 (Y_2O_3) du « Cookbook », et prendre le fichier cif « Cu30.cif »

Ce fichier est en fait le fichier cif de $MnWO_4$ mais avec des paramètres de maille proches de ceux de Cu30.

3) Effectuer un affinement en « Le Bail » avec la méthode des paramètres fondamentaux (modèle « isotrope »)

4) Sauver son travail précédent. Essayer avec les anisotropie de tailles de cristallites (cf. exercice 1 avec Cu0). Affiner en « Le Bail ».

5) Revenir au modèle isotrope du point 3. Utiliser le modèle de Stephens. Affiner en « Le Bail ».

6) Essayer un affinement de Rietveld (en bloquant dans un premier temps tous les paramètres structuraux)

Qu'en pensez-vous ?

Que faudrait-il faire pour aller plus loin dans la résolution de la structure ?

Exercice 3 : TaOF₃

Utilisation du modèle de Stephens avec le formalisme TCH.

Diffractomètre STOE Stadi-P

Longueur d'onde : Cu-Kalpha1.

Monochromateur : Ge (111)

L'enregistrement a été fait en transmission (capillaire de 0,2 mm).

Les fichiers TaOF3.dat et Si.dat sont au format Fullprof Ins=0. Ce format peut être lu par Jana (« Free format of I values »).



1) Mettre en évidence les élargissements des réflexions par rapport à l'instrument. Il y a des impuretés qui correspondent à TaO_2F (fichier cif joint). Affiner en mode « profile matching » avec le formalisme TCH (modèle « isotrope ») et en incluant les deux phases.

2) Affiner le diagramme en mode "profile matching" en affinant :

les paramètres liés aux élargissements isotropes dus à des effets de taille de grains
les termes liés aux élargissements anisotropes dus à des effets de microdéformations en utilisant la notation de Stephens

3) Affiner le diagramme en mode Rietveld. Bloquer tous les paramètres structuraux des deux phases avant de démarrer l'affinement. Entrer les corrections d'absorption dans « Edit profile », onglet « sample ». mu*t peut être calculé avec cette adresse :

http://11bm.xray.aps.anl.gov/absorb/absorb.php?