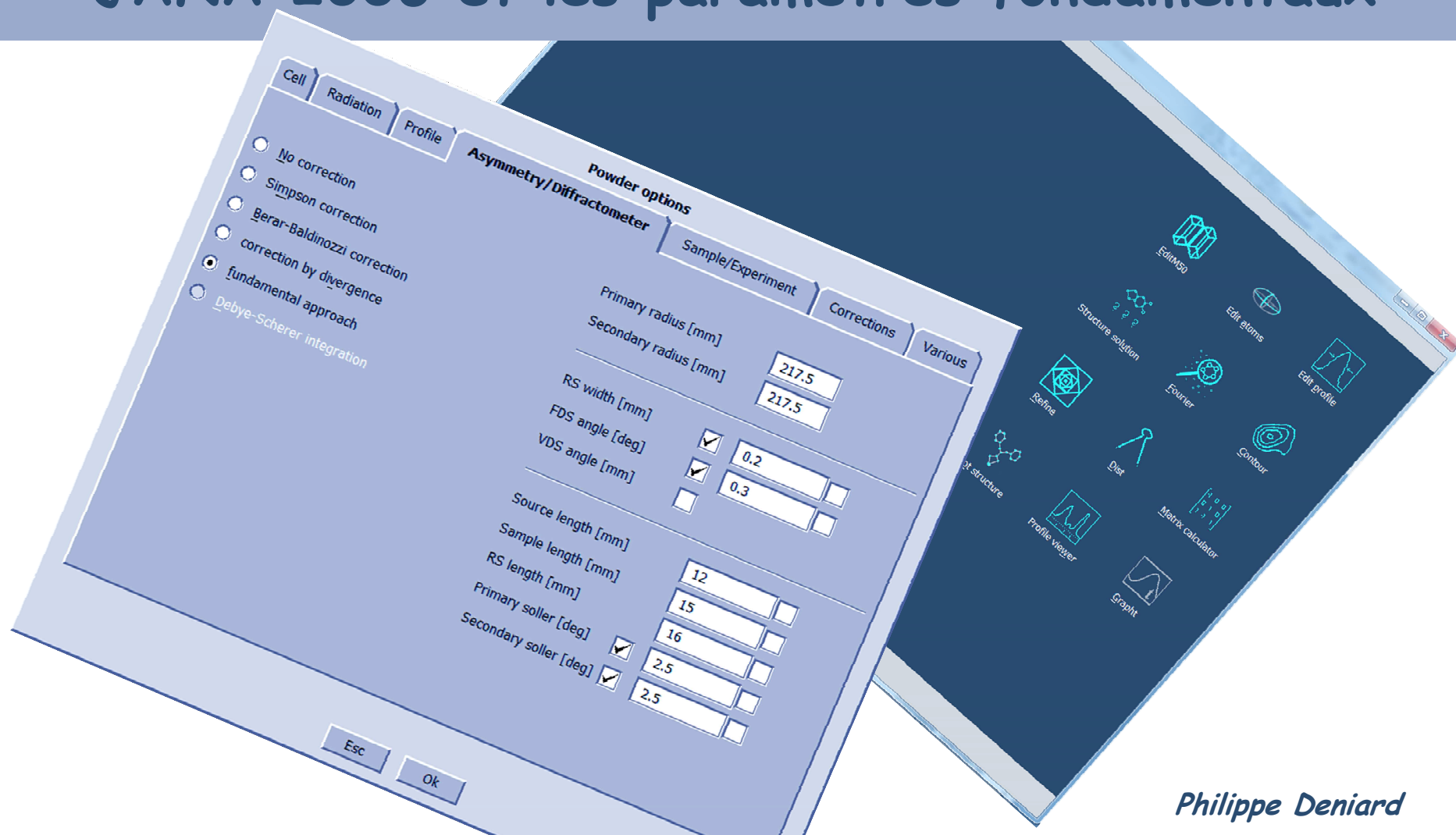


## JANA 2006 et les paramètres fondamentaux



# Modélisation empirique des profils

Analyse *a posteriori* de la fonction de profil

- Fonction pseudoVoigt :

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

- Fonction *TCH* (Thompson-Cox-Hasting modifiée) :

avec :

$$\eta = 1.36603q - 0.47719q^2 + 0.1116q^3$$

$$q = H_L / H$$

$$H = \left( H_G^5 + AH_G^4 H_L + BH_G^3 H_L^2 + CH_G^2 H_L^3 + DH_G H_L^4 + H_L^5 \right)^{0.2} = fwhm$$

$$A = 2.69269, B = 2.42843, C = 4.47163 \text{ et } D = 0.07842$$

$$H_G = (U \tan^2 \theta + V \tan \theta + W + P / \cos^2 \theta)^{1/2}$$

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

Attention, inversion X et Y  
dans certains programmes !

# Paramètres de résolution instrumentale

Utilisation d'un échantillon de référence pour mesurer la résolution instrumentale

Cu <sub>Kα</sub>	$U \approx 0$	$V \approx 0$	$W \approx 0.002$	$X \approx 0.035$	$Y \approx 0$
Synchrotron	$U \approx 0.001$	$V \approx 0$	$W \approx 0.001$	$X \approx 0$	$Y \approx 0$

RX de laboratoire :  $H_G = W^{1/2}$  et  $H_L = X \cdot \tan\theta$

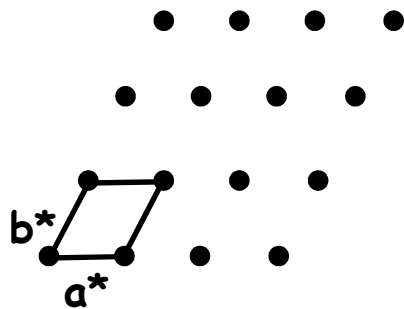
Avec principalement :  $X$ , distribution spectrale et  $W$ , profil foyer de la source et largeur fente de réception

# Taille de cristallites et microdéformations

## Taille des cristallites :

Nœuds du réseau réciproque non ponctuels conduisant à un relâchement des conditions de diffraction (cf. sphère d'Ewald).

Effet homogène sur tous les nœuds du réseau réciproque quelle que soit leur distance à l'origine.

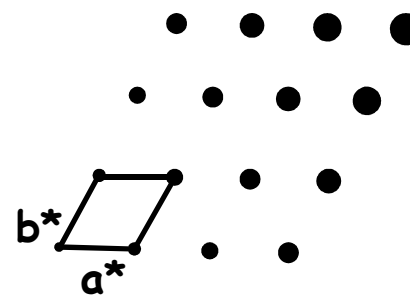
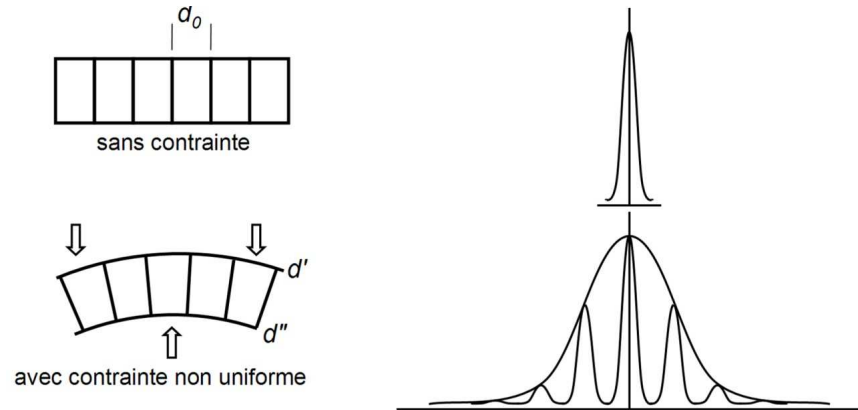


élargissement du pic de Bragg :  $\beta = K\lambda/T \cos \theta$

## 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 :  $\varepsilon = \Delta d / d$



élargissement du pic de Bragg :  $\beta = 4\varepsilon \tan \theta$

# Taille de cristallites et micro déformations

extraction à partir des profils

Identification des termes de la fonction  $TCH$

$$H_G = (U \tan^2 \theta + V \tan \theta + W + P / \cos^2 \theta)^{1/2}$$

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

Taille des cristallites :  $\beta = K\lambda/T \cos \theta$

Microdéformations :  $\beta = 4\varepsilon \tan \theta$

**Taille des cristallites :**

**Micro déformations:**

Isotrope :  $T_L = \frac{180 \cdot K \cdot \lambda}{\pi \cdot Y}$

Anisotrope :  $T_{L\perp} = \frac{180 \cdot K \cdot \lambda}{\pi \cdot Y}$       $T_{Ll} = \frac{180 \cdot K \cdot \lambda}{\pi \cdot (Y + Y_e)}$

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

Isotrope :

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

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

Anisotrope :

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

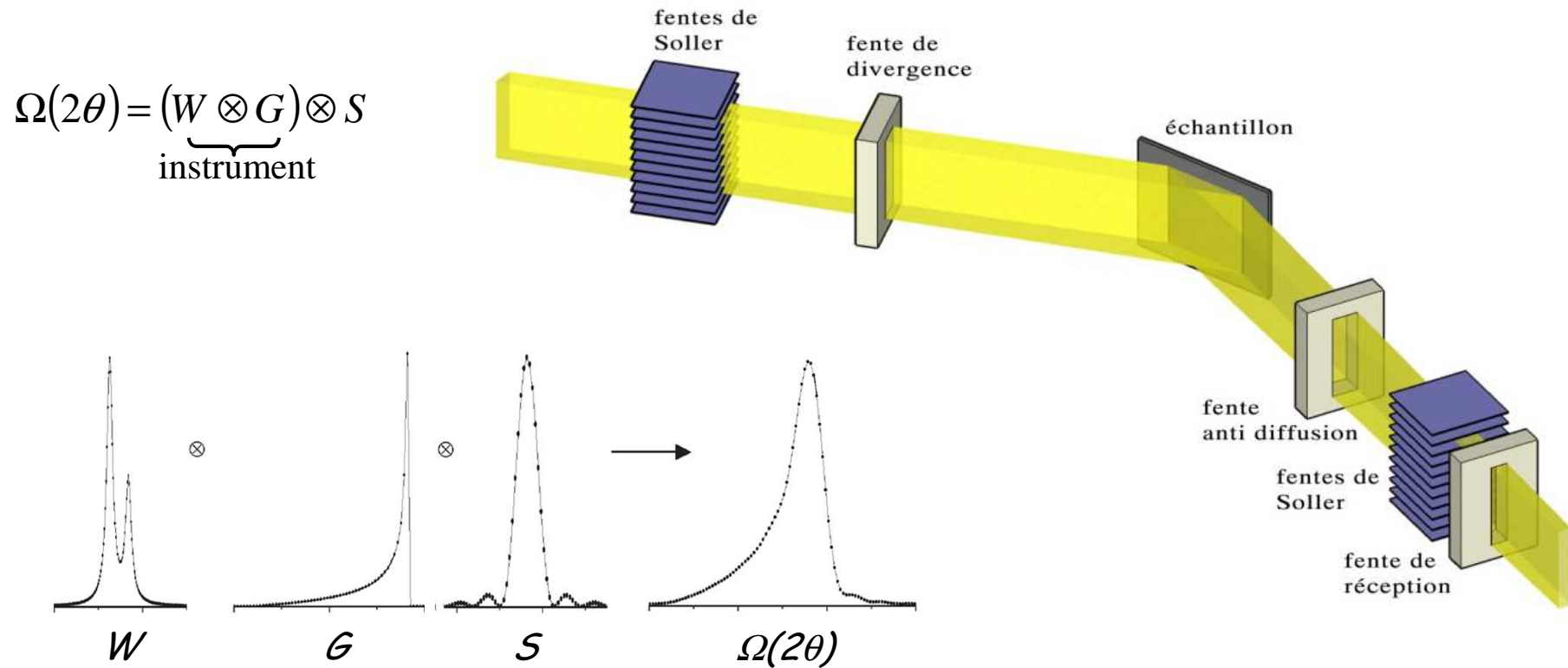
$U_i, X_i$  : contributions expérimentales

$X_e, Y_e$  : facteur d'anisotropie

# Fonction instrumentale prédéterminée

approche dite des paramètres fondamentaux

Fonction de profil : du constat à l'anticipation

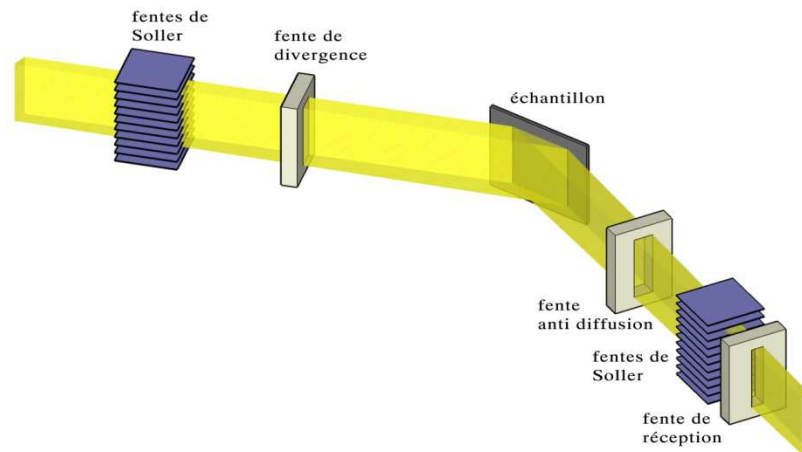


# Fonction instrumentale prédéterminée

approche dite des paramètres fondamentaux

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

$$\Omega(2\theta) = \underbrace{(W \otimes G)}_{\text{instrument}} \otimes S$$



$W$ : profil émission source  
5 Lorentziennes

$G$ : géométrie diffractomètre  
fentes divergence  
fentes réception

hauteur source  
hauteur échantillon  
hauteur fente réception  
fentes de Soller

} Divergence radiale

} Divergence axiale

Seules les **tailles de cristallites** et **microdéformations** sont des variables de l'affinement (terme  $S$  de la fonction de profil).

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

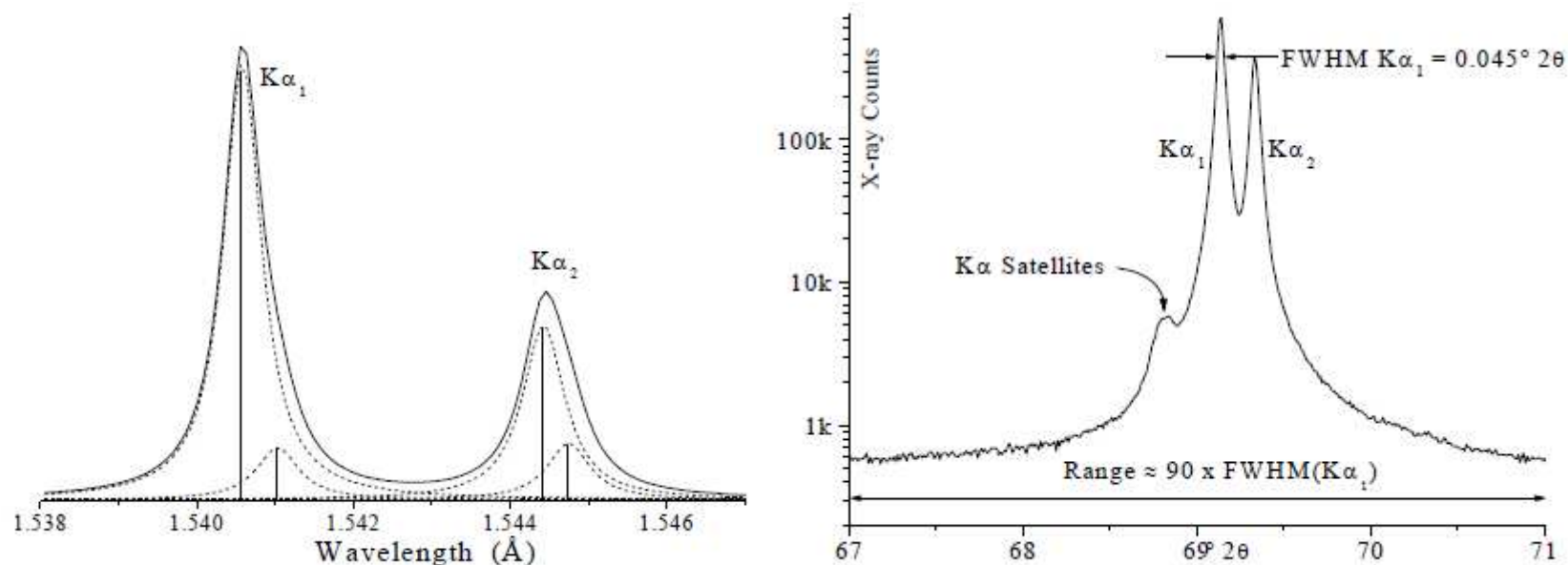
# Approche paramètres fondamentaux

## distribution spectrale de la source

### Exemple profil d'émission $K_{\alpha_{1,2}}$ d'un tube de laboratoire.

Aucune des deux composantes n'est purement lorentzienne. Toutes deux sont asymétriques et présentent une « queue » vers les hautes valeurs en longueur d'onde.

De plus les largeurs et asymétries des deux composantes diffèrent !



Double ionisation : transition principale  $1s \rightarrow 2p$  + participation  $3d$  notée  $1s3d \rightarrow 2p3d$  d'où modélisation par 4 lorentziennes.

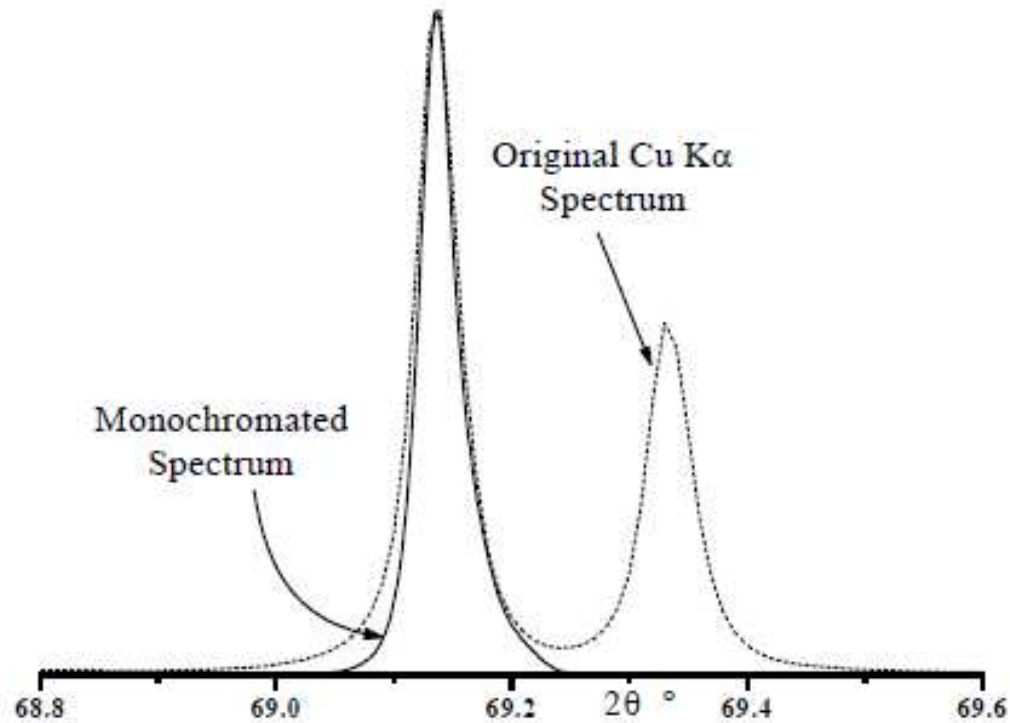
+ modélisation de la « trainée » vers les hautes énergies (satellites modélisés par une lorentzienne large)



# Approche paramètres fondamentaux

## distribution spectrale de la source

Exemple profil d'émission  $K_{\alpha 1}$  d'un tube de laboratoire avec monochromateur avant Ge111.



Disparition des satellites  $K_{\alpha}$  et de la presque totalité de  $K_{\alpha 2}$  (99.98%)

Modélisation avec une seule lorentzienne.

# Approche paramètres fondamentaux

distribution spectrale de la source

**Paramètres de profils utilisés :**

Profil d'émission	Composante	$\lambda(\text{\AA})$	Intensité relative	Largeur lorent. ( $\text{\AA} \times 10^{-3}$ )
CuKa5	satellites	1.534753	1.59	3.6854
	$K_{\alpha 1a}$	1.540596	57.91	0.437
	$K_{\alpha 1b}$	1.541058	7.62	0.6
	$K_{\alpha 2a}$	1.544410	24.17	0.52
	$K_{\alpha 2b}$	1.544721	8.71	0.62
CuKa1	$K_{\alpha 1}$	1.540596	100	0.5

# Approche paramètres fondamentaux

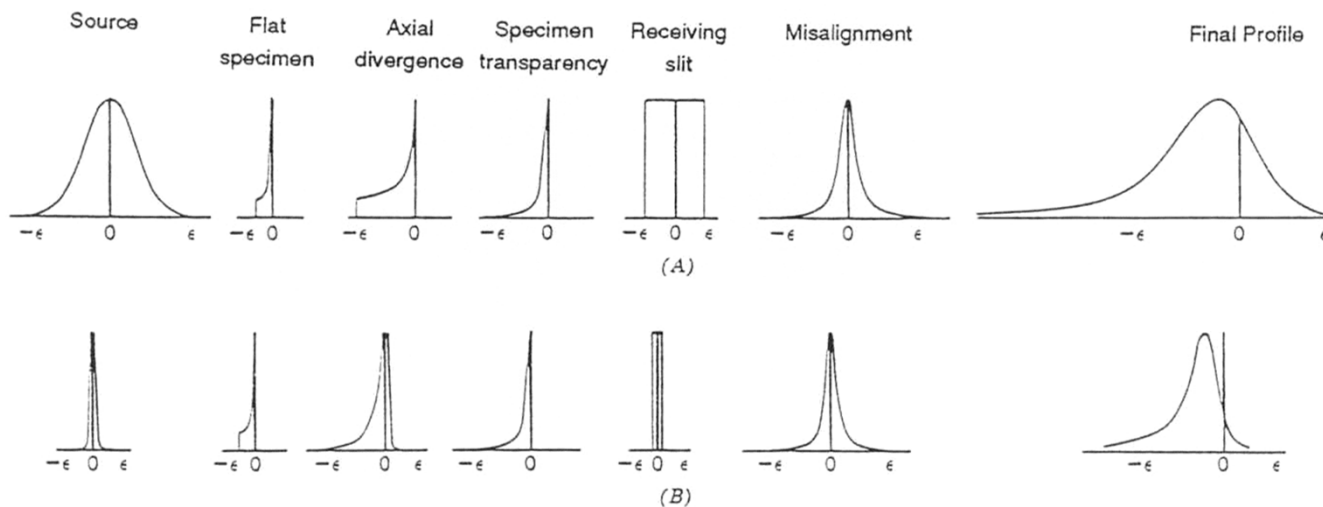
**Principe général :**  $\Omega(2\theta) = \underbrace{(W \otimes G)}_{\text{instrument}} \otimes \underbrace{(T \otimes S)}_{\text{échantillon}}$

Le terme T doit, en toute rigueur être ajouté pour tenir compte de la transparence de l'échantillon qui peut influencer le profil final (échantillon non infiniment épais).

Contribution instrumentale  $\Omega_I(2\theta)$ :

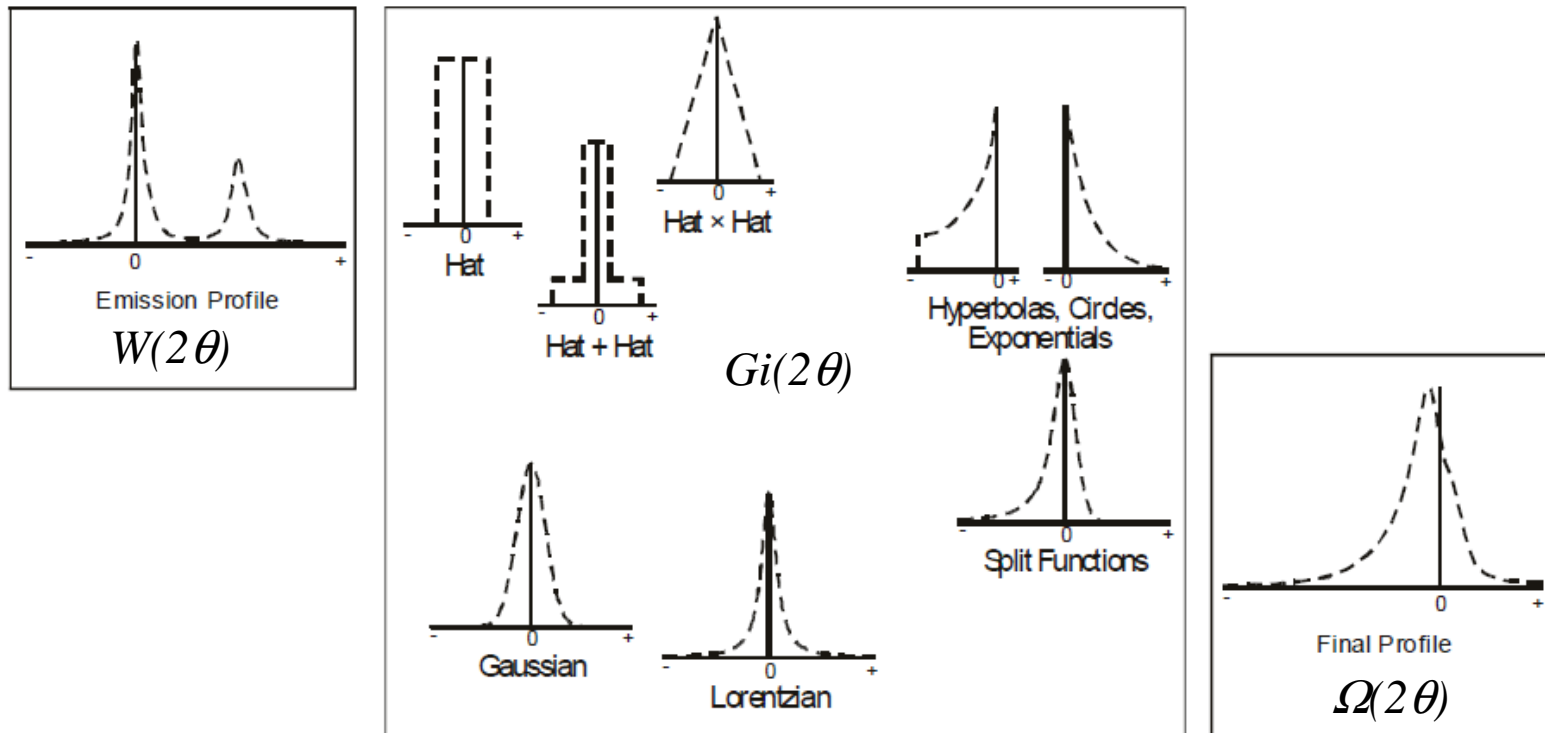
$$\Omega_I(2\theta) = W \otimes G_1(2\theta) \otimes G_2(2\theta) \otimes G_i(2\theta) \dots \otimes G_n(2\theta)$$

Les termes  $G_i(2\theta)$  correspondent aux différentes fonctions d'aberration liées à l'instrument.



Instrumental functions for (A) low-resolution, and (B) high-resolution diffractometers.

# Approche paramètres fondamentaux



Principe de l'approche paramètres fondamentaux : le profil final est obtenu par convolution de fonctions décrivant les aberrations instrumentales appliqués au profil d'émission (Fig. d'après mode d'emploi de TOPAS)

# Approche paramètres fondamentaux

## Instrument (+transparence échantillon)

$\varepsilon = 2\theta - 2\theta_k$   $R_P$  et  $R_S$ , rayons primaires et secondaires du diffractomètre

Aberration	nom	unité	fonction	
<b>Instrument :</b>				
Divergence équatoriale (fentes fixes)	<i>FDS</i>	°	$F_n(\varepsilon) = (4\varepsilon_m \varepsilon)^{-1/2}$ de $\varepsilon = 0$ à $\varepsilon_m = -(\pi/360)\cot(\theta_k)FDS^2$	°2 $\theta$
Divergence équatoriale (fentes variables)	<i>VDS</i>	mm	$F_n(\varepsilon) = (4\varepsilon_m \varepsilon)^{-1/2}$ de $\varepsilon = 0$ à $\varepsilon_m = -VDS^2 \sin(2\theta_k)(180/\pi)/4R_S^2$	°2 $\theta$
Taille de la source dans le plan équatorial	<i>TA</i>	mm	$F_n(\varepsilon) =$ fonction rect. pour $-\varepsilon_m/2 < \varepsilon < \varepsilon_m/2$ avec $\varepsilon_m = (180/\pi)TA/R_S$	°2 $\theta$
Tilt échantillon; épaisseur surface échantillon projetée sur plan équatorial	<i>ST</i>	mm	$F_n(\varepsilon) =$ fonction rect. pour $-\varepsilon_m/2 < \varepsilon < \varepsilon_m/2$ avec $\varepsilon_m = (180/\pi)\cos(\theta_k)ST/R_S$	°2 $\theta$

.../...

# Approche paramètres fondamentaux

## Instrument (+transparence échantillon)

Aberration	nom	unité	fonction	
<b>Instrument :</b>				
Longueur fente de réception dans plan axial	<i>RSL</i>	mm	$Fn(\varepsilon) = (1/\varepsilon_m) \left(1 - (\varepsilon_m / \varepsilon)^{1/2}\right)$ de $\varepsilon = 0$ à $\varepsilon_m = -(90/\pi)(SL/R_s)^2 \cot(2\theta_k)$	$^\circ 2\theta$
Largeur fente de réception dans plan équatorial	<i>RSW</i>	mm	$Fn(\varepsilon) = \text{fonction rect. pour } -\varepsilon_m/2 < \varepsilon < \varepsilon_m/2$ avec $\varepsilon_m = (180/\pi)RSW/R_s$	$^\circ 2\theta$
<b>Echantillon :</b>				
Coefficient d'absorption linéaire	<i>AB</i>	cm <sup>-1</sup>	$Fn(\varepsilon) = (1/\delta) \exp(-\varepsilon/\delta)$ Pour $\varepsilon \leq 0$ avec $\delta = 900 \sin(2\theta_k) / (\pi \cdot AB \cdot R_s)$	$^\circ 2\theta$

# Approche paramètres fondamentaux

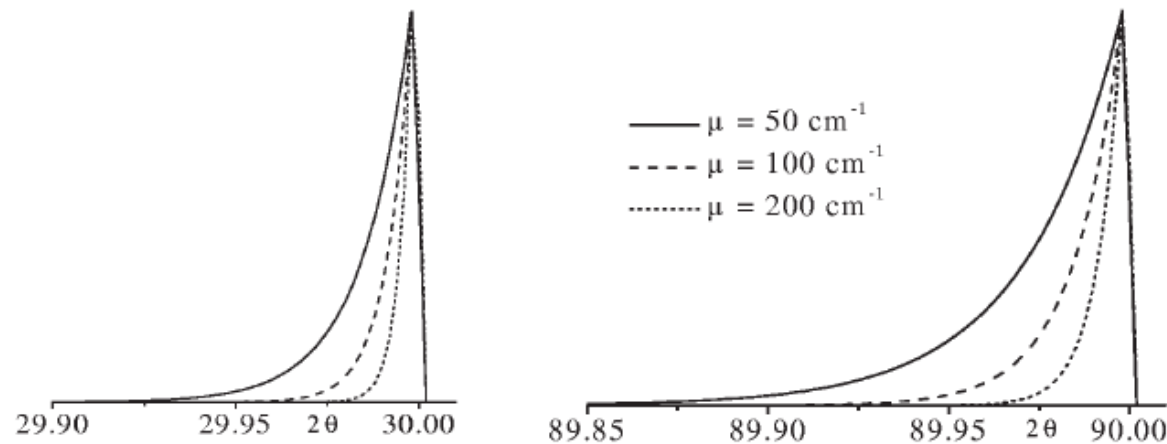
## Echantillon

Contribution échantillon  $\Omega_E(2\theta)$  :

$$\Omega_E(2\theta) = S_{T_{crist}}(2\theta) \otimes S_{\mu_{def}}(2\theta) \otimes \dots$$

Utilisation de différentes fonctions standard basée sur des composantes gaussiennes ou lorentziennes dont la largeur à mi-hauteur est contrainte pour rendre compte d'une dépendance particulière en  $2\theta$  ou en  $hkl$ .

Retour sur l'effet de transparence sur le profil :



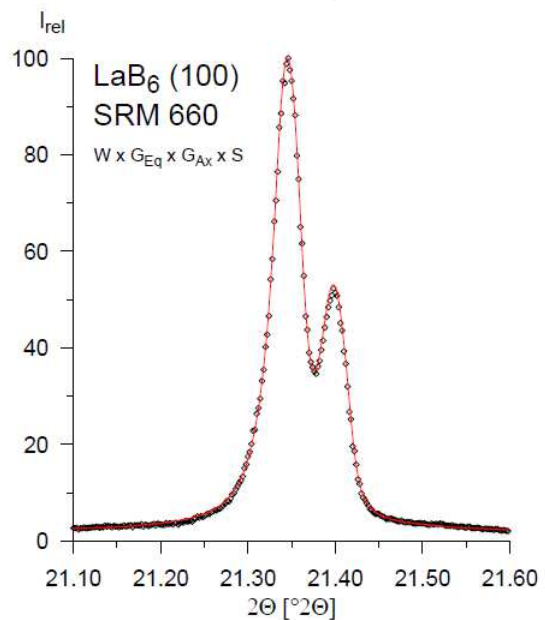
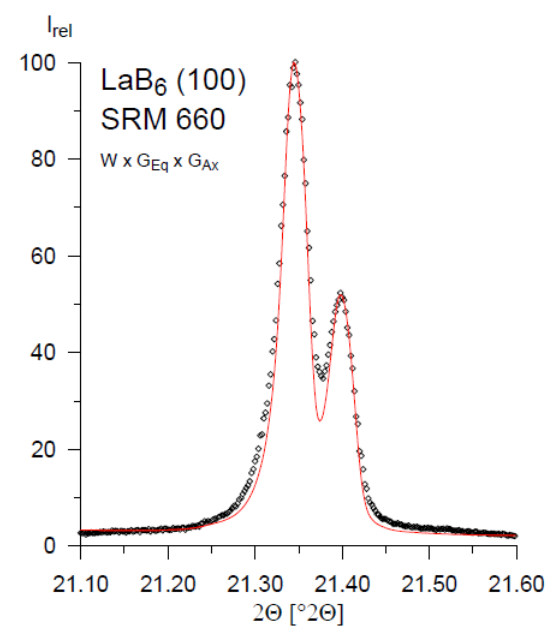
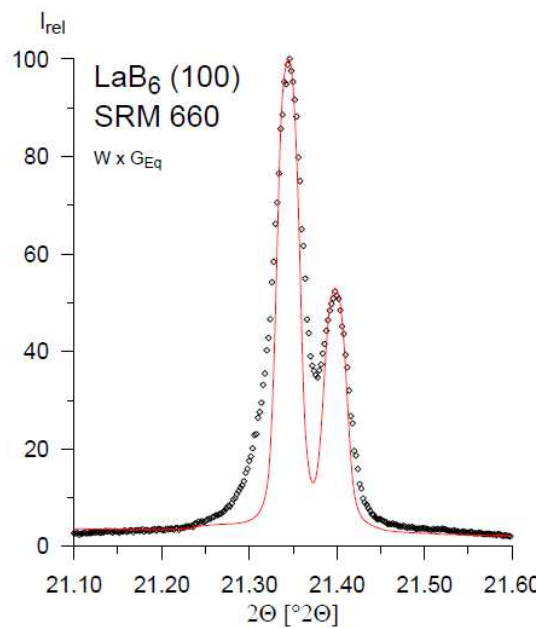
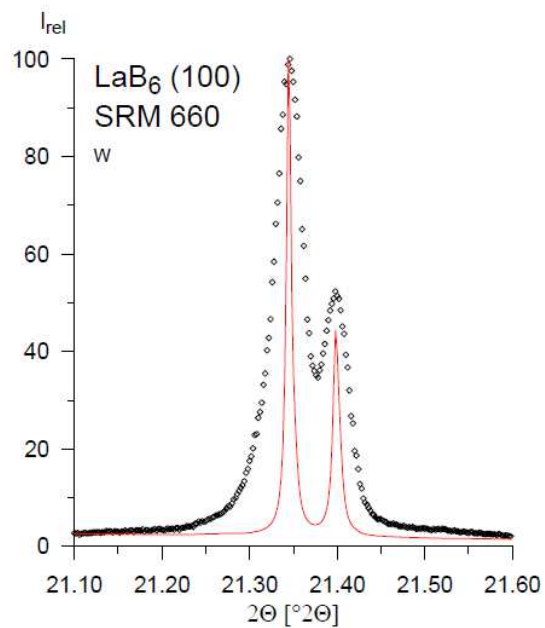
Effet important pour les matériaux organiques ou inorganiques à forte porosité (par ex. Si ou MgO).

À titre d'information :  
 $\mu_{TiO_2} = 530 \text{ cm}^{-1}$  pour  $K_{\alpha Cu}$

**Fig. 13.** Specimen transparency aberration profiles at  $2\theta = 30^\circ$  and  $90^\circ$  for linear attenuation coefficients of 50, 100, and  $200 \text{ cm}^{-1}$ .

# Approche paramètres fondamentaux

## Instrument + échantillon



Exemple de LaB<sub>6</sub> sur pic unique avec ajustement intensité au maximum. (Kern & Coelho, 1998)



# Jana 2006 et les paramètres fondamentaux

**Powder options**

Cell   Radiation   Profile   **Asymmetry/Diffractometer**   Sample   Corrections   Various

No correction

Simpson correction

Berar-Baldinozzi correction

correction by divergence

fundamental approach

Debye-Scherer integration

Primary radius [mm]

Secondary radius [mm]

---

RS width [mm]

FDS angle [deg]

---

Source length [mm]

Sample length [mm]

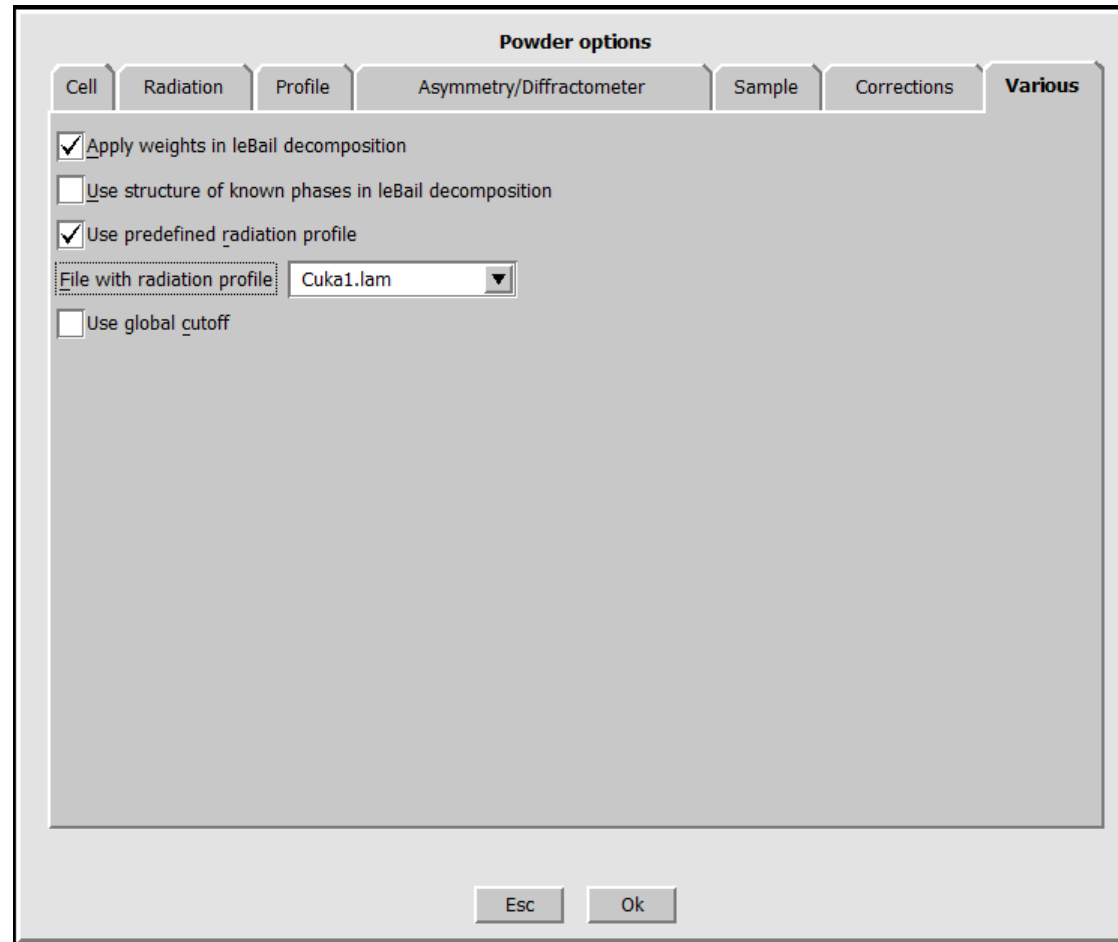
RS length [mm]

Primary soller [deg]

Secondary soller [deg]

Esc   Ok

# Jana 2006 et les paramètres fondamentaux



# Jana 2006 et les paramètres fondamentaux

**Powder options**

Cell   Radiation   **Profile**   Asymmetry/Diffractometer   Sample   Corrections   Various

**Peak-shape function**

Gaussian   Cutoff  \*FWHM

Lorentzian   CSizeG     CSizeL

Pseudo-Voigt   CSizeGA     CSizeLA

Modified Lorentzian   StrainG     StrainL

StrainGA     StrainLA

Anisotropic particle broadening:    Broadening direction:

**Anisotropic strain broadening**

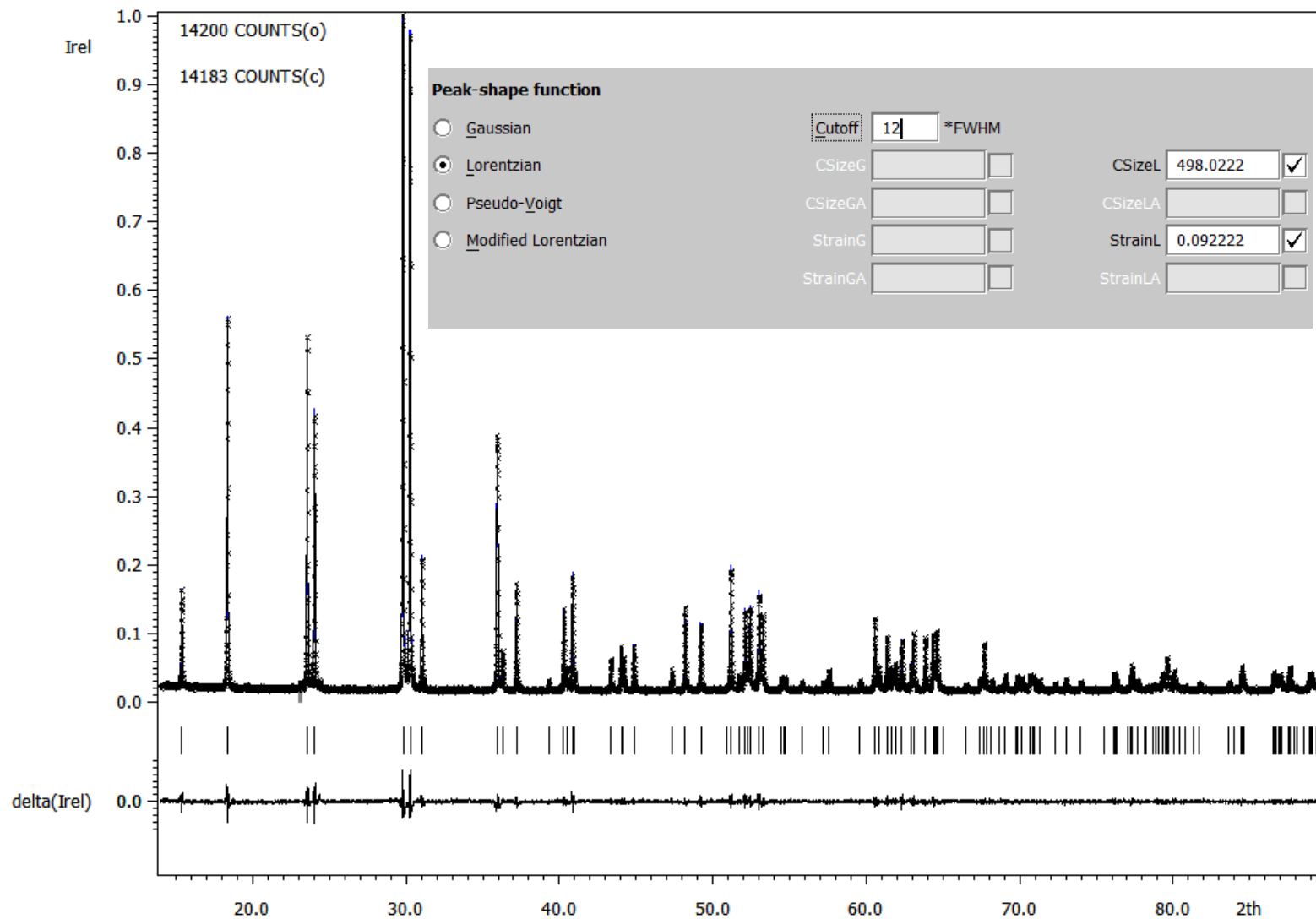
None

Axial method

Tensor method

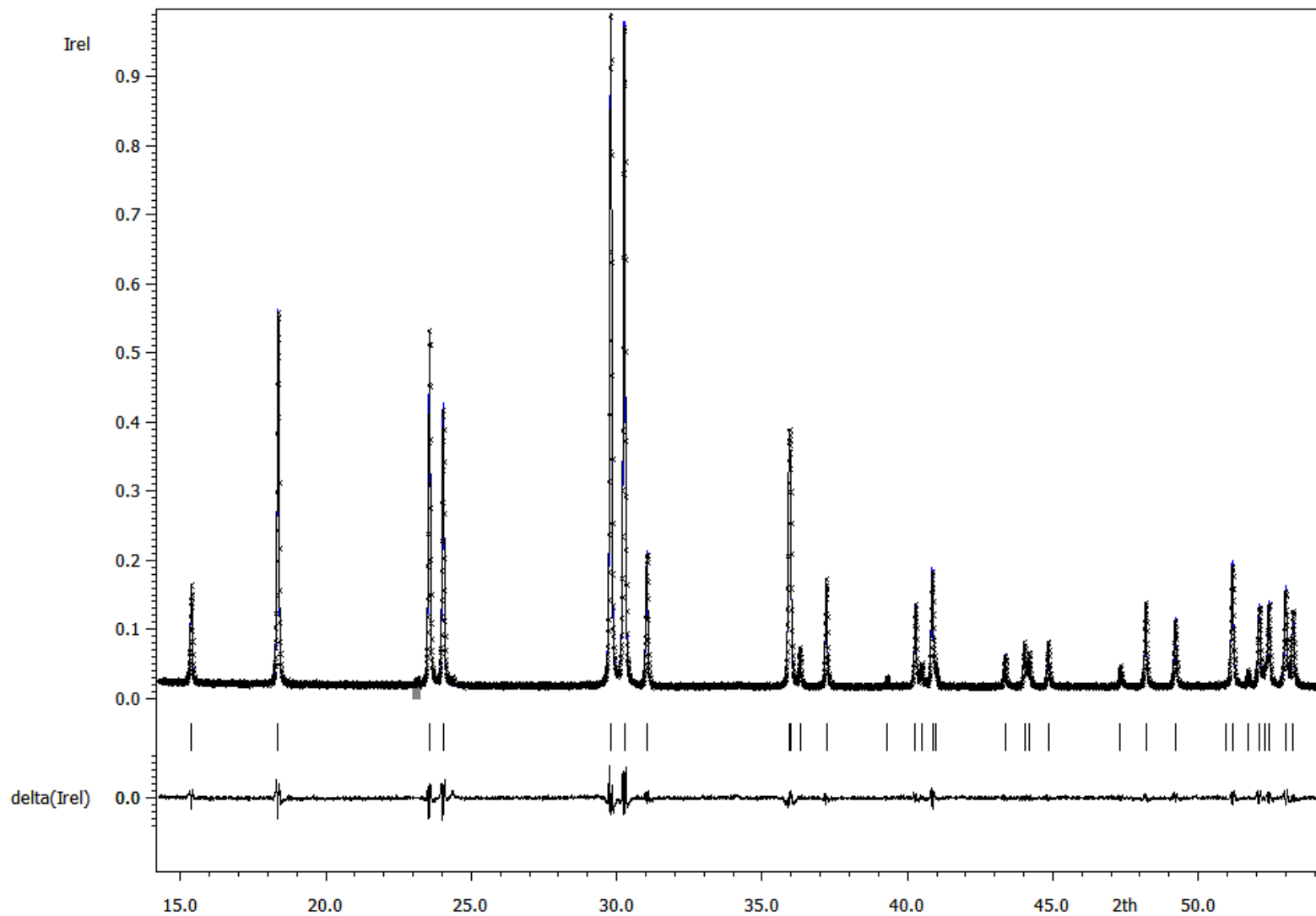
# Exemple paramètres fondamentaux JANA 2006

MnWO4



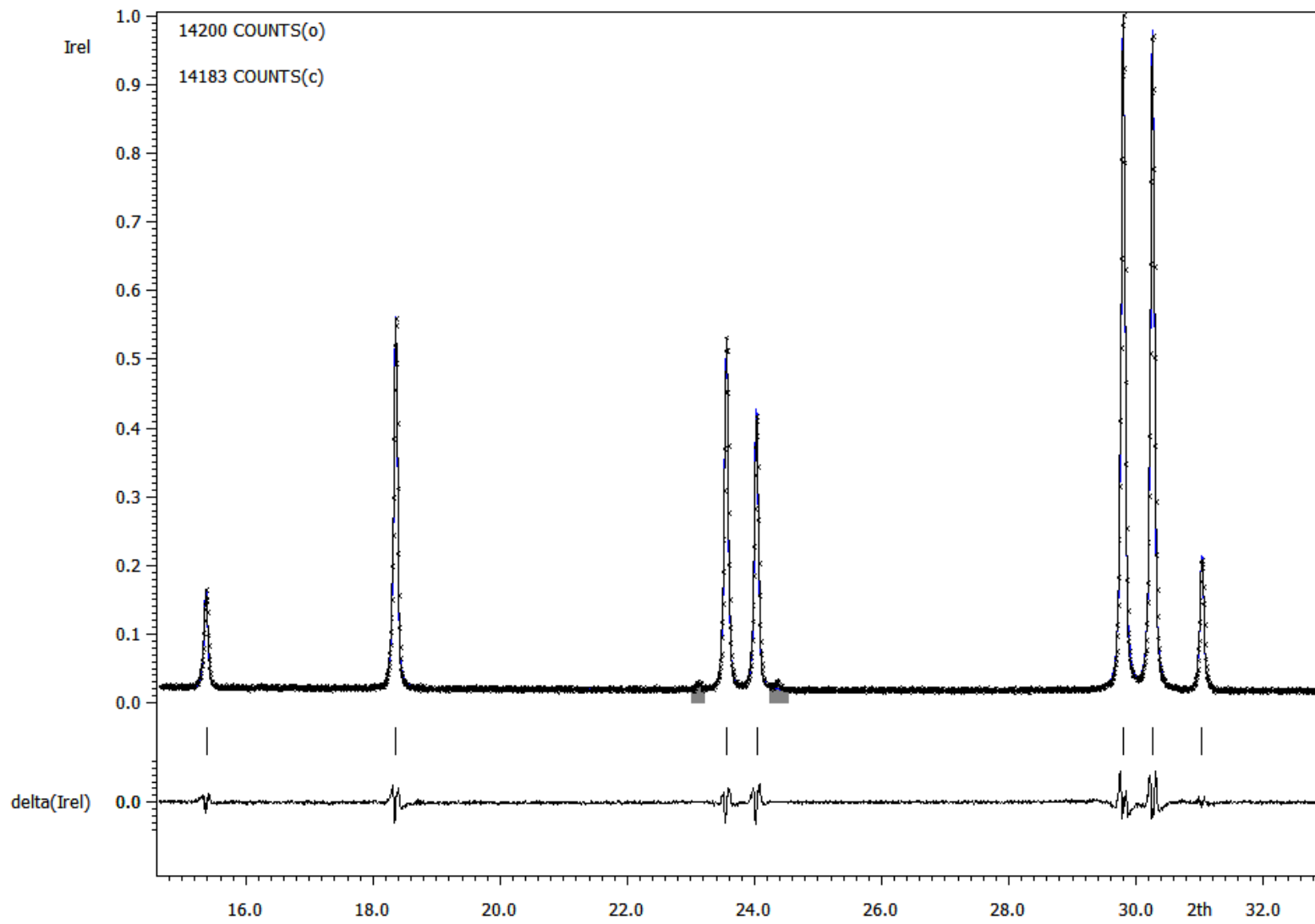
# Exemple paramètres fondamentaux JANA 2006

$\text{MnWO}_4$



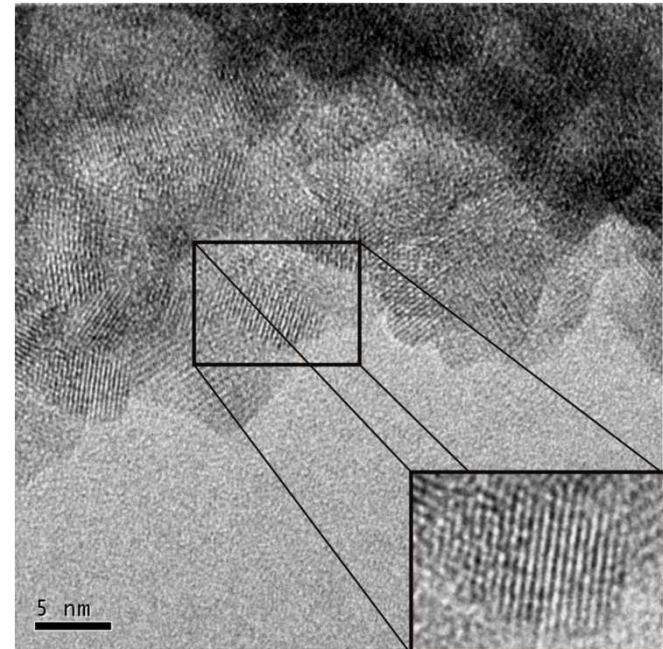
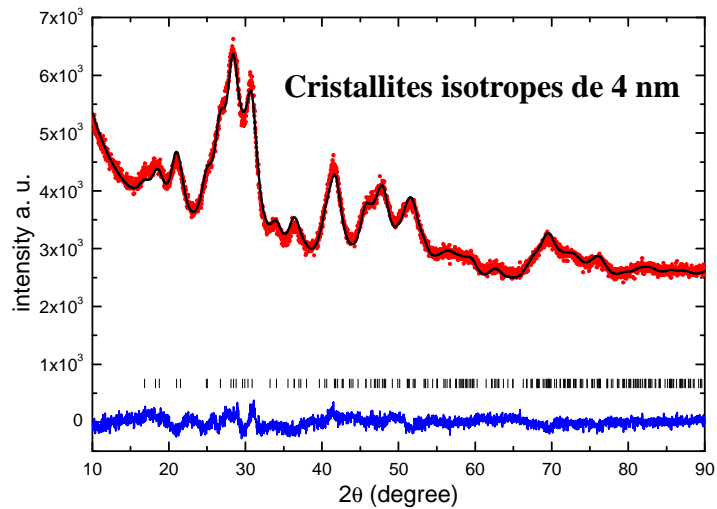
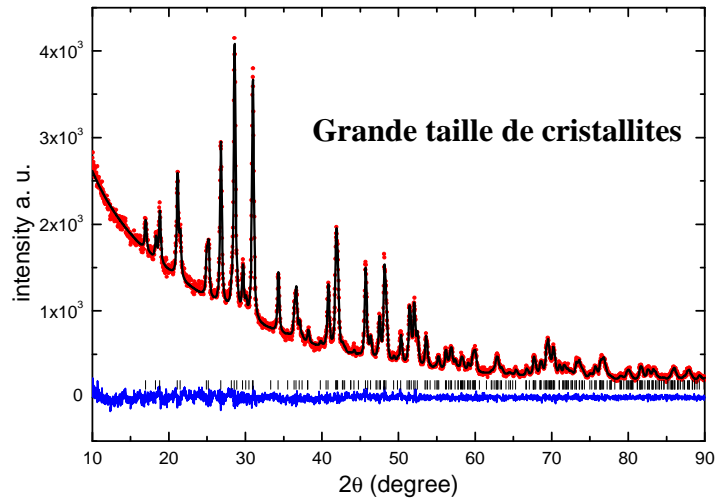
# Exemple paramètres fondamentaux JANA 2006

$\text{MnWO}_4$



# Exemple paramètres fondamentaux JANA 2006

## Monazite (LaPO<sub>4</sub>)



**Bon accord entre  
MET et DRX.**

## Paramètres fondamentaux : références

**Cheary, R. W. & Coelho, A. A.** fundamental parameters approach to X-ray line- profile fitting. Journal of Applied Crystallography 25, 109–121 (1992).

**Hölzer, G., Fritsch, M., Deutsch, M., Härtwig, J. & Förster, E.**  $K\alpha_{1,2}$  and  $K\beta_{1,2}$  X-ray emission lines of the 3d transition metals. - Physical Review A, 56, 4554-4568 (1997).

**Cheary, R. W. & Coelho, A. A.** Axial Divergence in a Conventional X-ray Powder Diffractometer. I. Theoretical Foundations. Journal of Applied Crystallography 31, 851–861 (1998).

**Cheary, R. W. & Coelho, A. A.** Axial Divergence in a Conventional X-ray Powder Diffractometer. II. Realization and Evaluation in a Fundamental-Parameter Profile Fitting Procedure. Journal of Applied Crystallography 31, 862–868 (1998).

**Kern, A. A. & Coelho, A. A.** A New Fundamental Parameters Approach in Profile Analysis of Powder Data. - Allied Publishers Ltd., ISBN 81-7023-881-1, 144-151 (1998).

**Cheary, R. W., Coelho, A. A. & Cline, J. P.** Fundamental Parameters Line Profile Fitting in Laboratory Diffractometers. J. Res. Natl. Inst. Stand. Technol. 109, 1–25 (2004).

**TOPAS/TOPAS R/TOPAS P Version 3.0 User 's Manual**