



Laboratoire CRISMAT

Largeurs anisotropes dues aux
microcontraintes résiduelles.

-

Formalisme de Stephens / JANA2006

Nicolas BARRIER

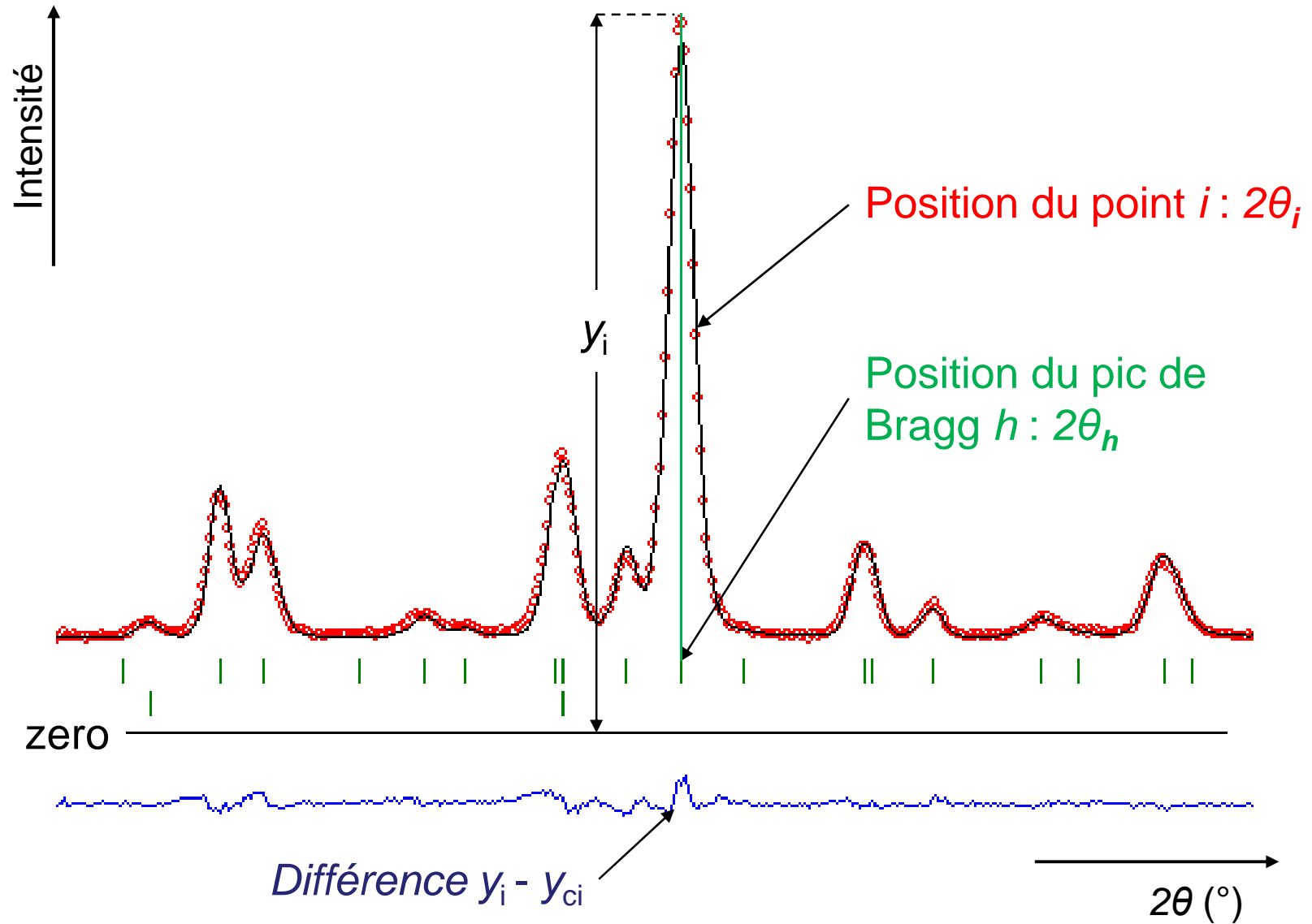
Laboratoire CRISMAT

CAEN, France

nicolas.barrier@ensicaen.fr



Profile d'un diagramme de diffraction sur poudre





Profile d'un diagramme de diffraction sur poudre

On peut calculer le profil de la façon suivante:

$$y_{ci} = b_i + \sum_h I_h \Omega(2\theta_i - 2\theta_h)$$

y_{ci}	intensité calculée au point i
b_i	fond continu
I_h	intensité intégrée du pic de Bragg h
$\Omega(2\theta_i - 2\theta_h)$	fonction de profile normalisée, calculée au point i pour la réflexion h



Profile d'un diagramme de diffraction sur poudre

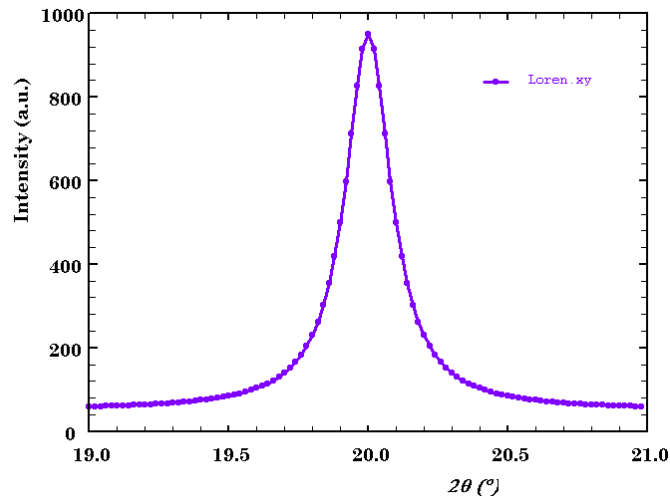
Pour un diffractogramme le profile peut être calculé à l'aide d'une fonction normalisée Ω de type pseudo-Voigt :

$$\Omega(x) = pV(x) = \eta L(x) + (1 - \eta)G(x)$$

avec $x = 2\theta_i - 2\theta_h$ et η le coefficient de mélange

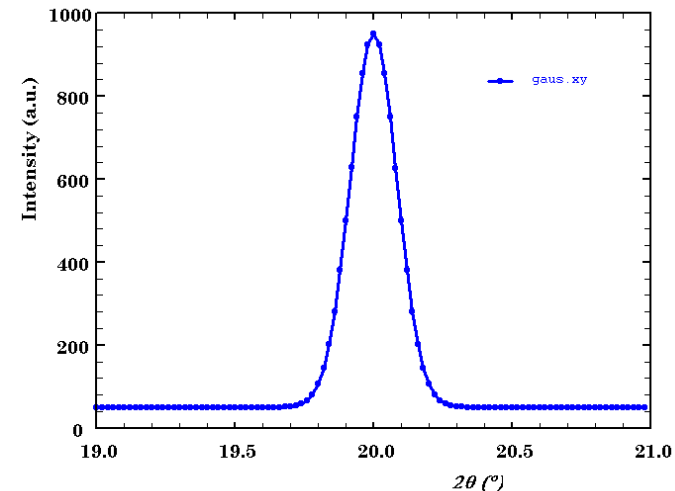
Fonction lorentzienne

$$L(x) = y(x) = I_h \frac{2}{H_{L,h}} \left(\frac{1}{1 + 4 \left(\frac{x}{H_{L,h}} \right)^2} \right)$$



Fonction gaussienne

$$G(x) = y(x) = I_h \frac{2}{H_{G,h}} \left(\sqrt{\frac{\ln 2}{\pi}} \right) e^{-4 \ln 2 \left(\frac{x}{H_{G,h}} \right)^2}$$





Profile d'un diagramme de diffraction sur poudre

Pour analyser la microstructure on utilise une fonction *Thompson, Cox & Hasting** modifiée (TCH.Z) qui est une *pseudo-Voigt* plus élaborée :

$$TCH.Z(x) = \eta L(x) + (1 - \eta)G(x)$$

$$\eta = 1,36603q - 0,47719q^2 + 0,11116q^3 \text{ où } q = \frac{H_L}{H}$$

$$H^5 = H_G^5 + 2,69269H_G^5H_L + 2,42843H_G^3H_L^2 + 4,47163H_G^2H_L^3 + 0,07842H_G^1H_L^4 + H_L^5$$

Dans **FullProf** ...

la notation est la suivante :

Largeur gaussienne

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

Largeur lorentzienne

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

Dans **JANA2006** ...

la notation est la suivante :

Largeur gaussienne

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

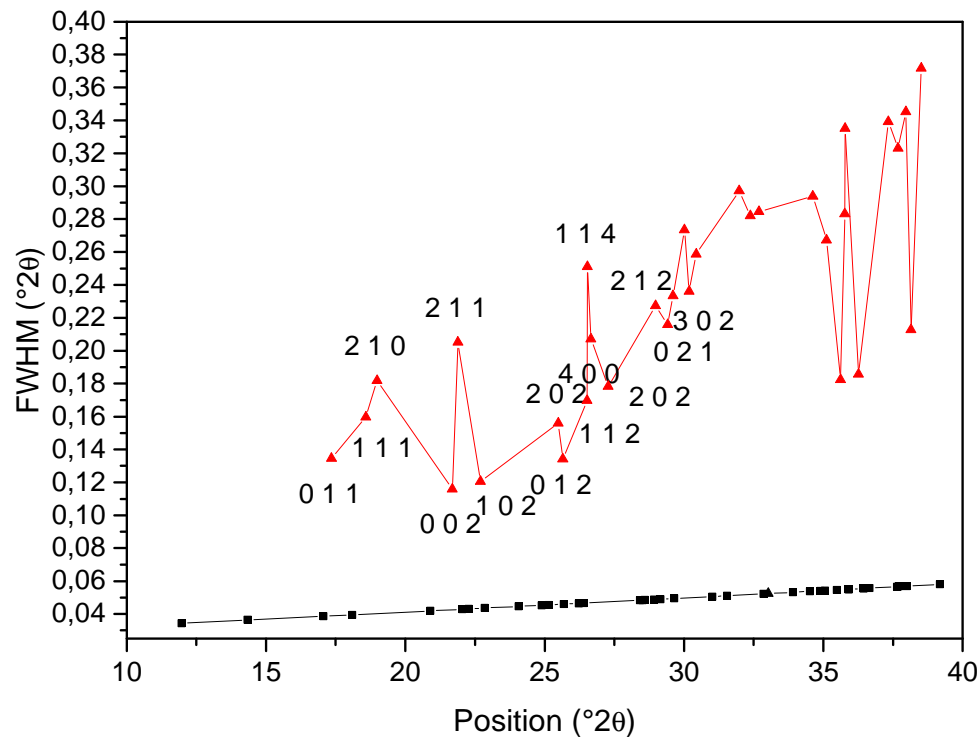
Largeur lorentzienne

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

* THOMPSON P., COX D.E. and HASTINGS J.B., J. Appl. Cryst. 20, 79-83 (1987)

Sur un diffractogramme:

- Pour un échantillon « normal » les largeurs des pics de diffraction peuvent être calculées comme étant une fonction continue de l'angle de 2θ
- Pour certains échantillons les largeurs des pics ne varient plus de façon continue en fonction de l'angle 2θ

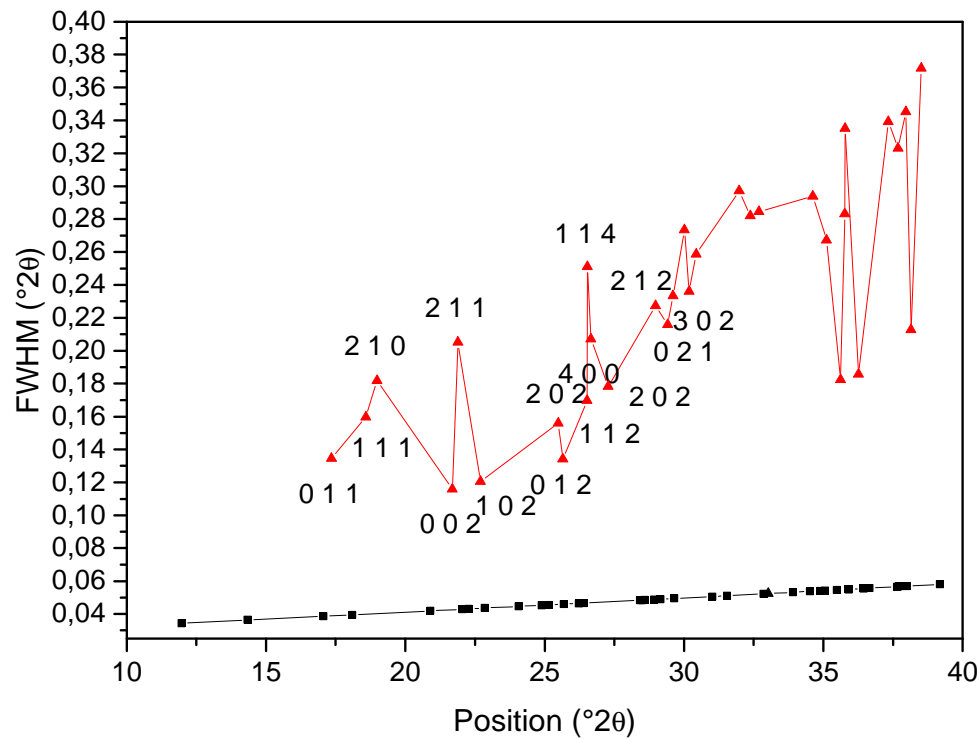


Elargissement anisotrope des pics de diffraction

Elargissement isotrope

D'où provient l'élargissement anisotrope des pics de diffraction:

- tailles des cristallites anisotropes
- défauts d'empilement
- **Présence de contraintes résiduelles anisotrope**



Elargissement anisotrope des pics de diffraction

Elargissement isotrope

Contrainte / profil des pics de diffraction

- Chaque cristallite est soumis à une contrainte légèrement différente.
- Les distances d_{hkl} sont donc légèrement différentes d'un cristallite à l'autre.
- L'élargissement d'un pic est donc dû au fait que plusieurs pics se juxtaposent

Répartition des contraintes
=
Loi Gaussienne

$$H_g = U \tan \theta = \frac{360}{\pi} \frac{\Delta d_{hkl}}{d_{hkl}} \tan \theta$$

$\frac{\Delta d_{hkl}}{d_{hkl}}$: la déformation

d_{hkl} distance interréticulaire normale pour une famille de plans (hkl)



La largeur des pics de diffraction augmente en fonction de l'angle θ

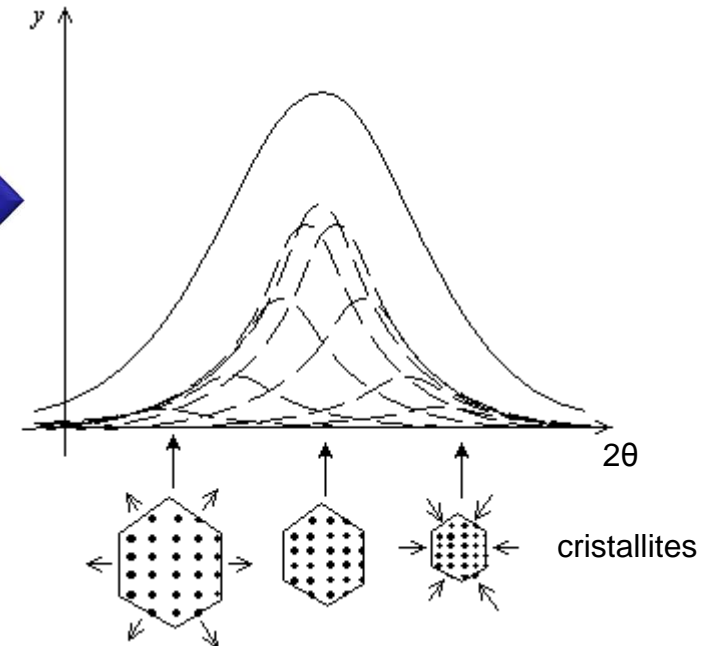


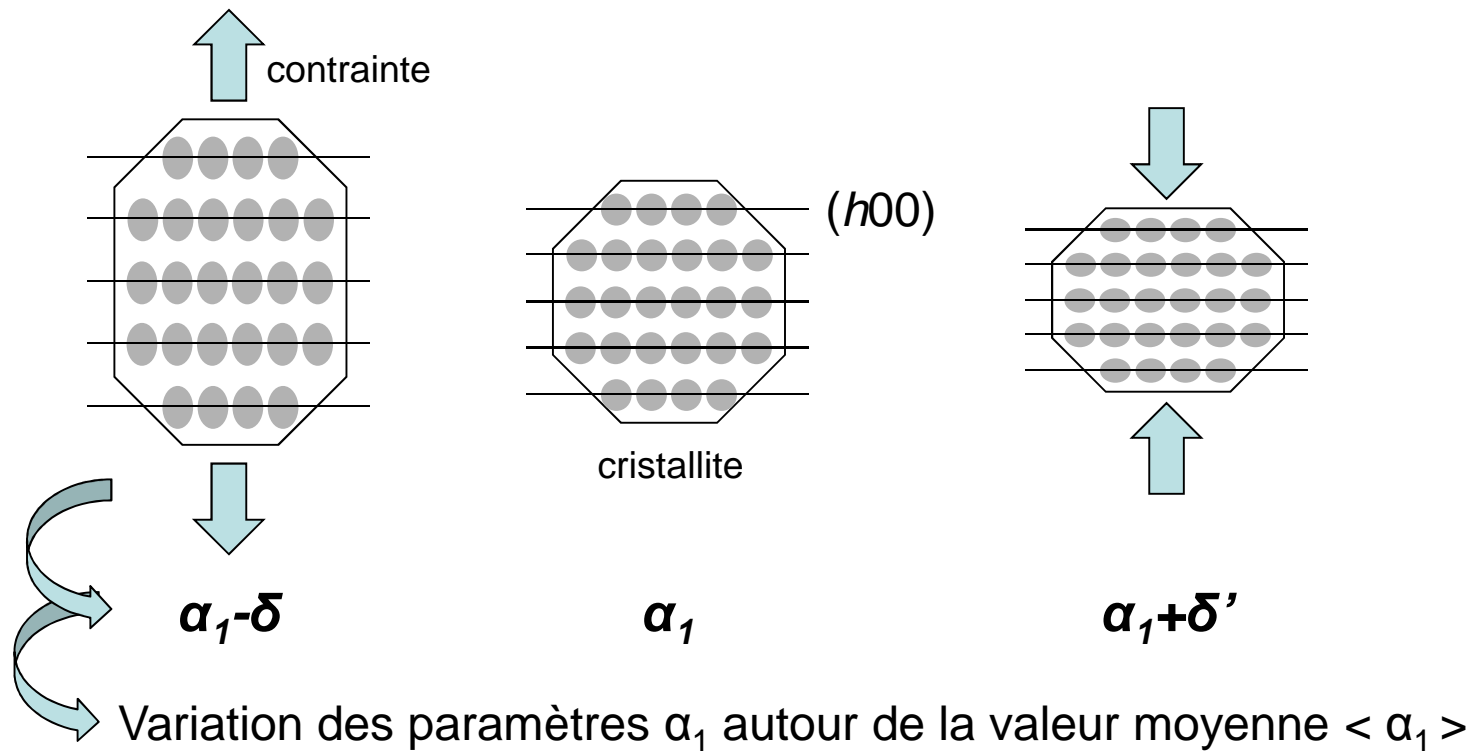
Fig. Largeur du pic : effet des microcontraintes, juxtaposition de plusieurs pics.

Distance interréticulaire en fonction des indices de Miller

$$1/d_{hkl}^2 = M_{hkl} = \alpha_1 \cdot h^2 + \alpha_2 \cdot k^2 + \alpha_3 \cdot l^2 + \alpha_4 \cdot kl + \alpha_5 \cdot hl + \alpha_6 \cdot hk$$

$\{\alpha_i\}$ paramètres métriques réciproques

Variation d'un paramètre α_i en fonction d'une contrainte anisotrope



Distance interréticulaire en fonction des indices de Miller

$$1/d_{hkl}^2 = M_{hkl} = \alpha_1 \cdot h^2 + \alpha_2 \cdot k^2 + \alpha_3 \cdot l^2 + \alpha_4 \cdot kl + \alpha_5 \cdot hl + \alpha_6 \cdot hk$$

$\{\alpha_j\}$ paramètre métrique réciproque

- Contraintes \rightarrow variations des paramètres $\{\alpha_1, \dots, \alpha_6\}$ autour de $\{\langle \alpha_1 \rangle \dots \langle \alpha_6 \rangle\}$
- Distribution statistique gaussienne de $\{\alpha_j\}$ caractérisé par la variance σ^2 :

$$\sigma^2 (M_{hkl}) = \sum_{HKL} S_{HKL} \cdot h^H \cdot k^K \cdot l^L$$

- ✓ Chaque terme S_{HKL} est défini pour $H + K + L = 4n$ et dépend de la symétrie
- ✓ σ^2 est relié à la largeur des pics tel que :

$$H_{str-aniso(hkl)} = [\sigma^2 (M_{hkl})]^{1/2} \frac{\tan \theta}{M_{hkl}}$$

Table 1. *Restrictions on anisotropic strain parameters for the seven crystal systems*

Those S_{HKL} not listed in the last column must be zero.

Crystal system	Restrictions on metric parameters	Anisotropic strain parameters
Cubic	$A = B = C, D = E = F = 0$	$S_{400} = S_{040} = S_{004}, S_{220} = S_{202} = S_{022}$
Tetragonal	$A = B, D = E = F = 0$	$S_{400} = S_{040}, S_{202} = S_{022}, S_{004}, S_{220}$
Orthorhombic	$D = E = F = 0$	$S_{400}, S_{040}, S_{004}, S_{220}, S_{202}, S_{022}$
Monoclinic	$D = F = 0$	$S_{400}, S_{301}, S_{220}, S_{202}, S_{121}, S_{103}, S_{040}, S_{022}, S_{004}$
Trigonal (<i>R3 etc.</i>)	$A = B = C, D = E = F$	Rhombohedral indices: $S_{400} = S_{040} = S_{004}, S_{220} = S_{202} = S_{022},$ $S_{211} = S_{121} = S_{112},$ $S_{310} = S_{130} = S_{301} = S_{103} = S_{031} = S_{013}$
Hexagonal, trigonal (<i>P3 etc.</i>)	$A = B = F, D = E = 0$	Hexagonal indices: $S_{400} = S_{040} = S_{310}/2 = S_{130}/2 = S_{220}/3,$ $S_{202} = S_{022} = S_{112}, S_{004},$ $S_{301}/2 = -S_{031}/2 = S_{211}/3 = -S_{121}/3$
Triclinic		All 15 S_{HKL} allowed

Remarques :

- Par rapport à la précédente diapo :
 $\{\alpha_1, \dots, \alpha_6\} \equiv \{A, \dots, F\}$
- Dans JANA2006, les S_{HKL} sont notés StHKL



Modèle de Stephens

La contribution de largeur anisotrope s'ajoute aux autres largeurs de la fonction TCH.Z tel que :

Largeur gaussienne

$$H_G = \left[GU \tan^2 \theta + GV \tan \theta + GW + \frac{GP}{\cos^2 \theta} + (1 - \zeta)^2 [\sigma^2 (M_{hkl})]^{1/2} \frac{\tan \theta}{M_{hkl}} \right]^{1/2}$$

ou

$$H_G = \left[GU \tan^2 \theta + GV \tan \theta + GW + \frac{GP}{\cos^2 \theta} + (1 - \zeta)^2 H_{str-aniso(hkl)} \right]^{1/2}$$

Largeur Lorentzienne

$$H_L = LY \tan \theta + \frac{LX}{\cos \theta} + \zeta [\sigma^2 (M_{hkl})]^{1/2} \frac{\tan \theta}{M_{hkl}}$$

ou

$$H_G = LY \tan \theta + \frac{LX}{\cos \theta} + \zeta H_{str-aniso(hkl)}$$

ζ = Zeta : coefficient de mélange entre les fonctions gaussienne et lorentzienne

- $(1 - \zeta) H_{str-aniso(hkl)}$: largeur anisotrope gaussienne et
- $\zeta H_{str-aniso(hkl)}$: largeur anisotrope lorentzienne



Modèle de Stephens / JANA2006

Jana2006

Powder options for phase : TaOF3

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

Peak-shape function

Gaussian Cutoff *FWHM

Lorentzian GU LX

Pseudo-Voigt GV LXe

Modified Lorentzian GW LY

GP LYe

Zeta

Anisotropic particle broadening Broadening direction

Anisotropic strain broadening

None

Axial method

Tensor method

Modèle de Stephens

Paramètres Gaussien

Paramètres Lorentzien

TaOF3 ▲

Esc Ok

Structure: F:\reciproc\TaOF3\PSV\TaOF3-str-S004



Modèle de Stephens / JANA2006

Paramètres du modèle de Stephens

Reflection	Value	Checked
St400	0	<input type="checkbox"/>
St220	0	<input type="checkbox"/>
St130	0	<input type="checkbox"/>
St103	0	<input type="checkbox"/>
St022	0	<input type="checkbox"/>
St310	0	<input type="checkbox"/>
St211	0	<input type="checkbox"/>
St121	0	<input type="checkbox"/>
St040	0	<input type="checkbox"/>
St013	0	<input type="checkbox"/>
St301	0	<input type="checkbox"/>
St202	0	<input type="checkbox"/>
St112	0	<input type="checkbox"/>
St031	0	<input type="checkbox"/>
St004	0.326064	<input checked="" type="checkbox"/>

Note

Dans JANA2006 l'utilisation de la fonction TCH.Z ne permet pas de prendre en compte la contribution instrumentale à la largeur des pics. Il n'est donc pas possible de quantifier la distribution des contraintes dans la structure étudiée. Néanmoins, l'utilisation du modèle de Stephens permet de mieux calculer les intensités diffractées et donc d'avoir de meilleurs affinements de la structure.



Remerciements / A lire

Je tiens a remercier **Thierry Roisnel**, qui m'a permis d'utiliser un certain nombre de diapo de sa présentation intitulée "*Profile analysis in powder diffraction : from line broadening to microstructural properties – FullProf approach*".

A lire sur ce sujet :

- P. Stephens, *J. Appl Cryst.* (1999) 32, 281-289
- R. E. Dinnebier & al, *J. Appl. Cryst.* (1999). 32, 761-769