

Protocole

Taille moyenne de cristallites par diffraction des rayons X (XRD)

1. Méthode

La diffraction des rayons X est une technique non destructive permettant d'obtenir des informations détaillées sur la composition et la structure cristallographique de produits naturels ou synthétisés. L'analyse du profil de raies est une technique de diffraction utilisée pour obtenir des informations microstructurales sur tout le volume analysé.

Le diffractogramme de poudre d'un matériau polycristallin ne présentant pas de contraintes de maille, et formé de particules de tailles supérieures à 500 nm, est constitué de pics très fins. Les défauts de structure entraînent l'élargissement du profil de diffraction. Ainsi, plus la taille des cristallites diminue, et plus les pics de diffraction s'élargissent. Des variations dans la maille causées par des contraintes entraînent également l'élargissement des pics de diffraction.

Plusieurs méthodes d'analyse existent pour le calcul de la taille des cristallites et des contraintes à partir du diffractogramme de rayons X:

- Approximate method
- Single Line method
- Warren Averbach method

Nous nous intéresserons uniquement à la méthode dite "Single Line".

2. Recommandations générales

Il est nécessaire de toujours utiliser le même instrument pour l'acquisition des diffractogrammes, ainsi que le même porte-échantillon, afin d'assurer la comparaison des résultats entre eux.

3. Equipement

- Appareil de mesure: Philips X Pert, θ - θ configuration
Longueur d'onde $\text{Cu}_{K\alpha 1, \alpha 2}$ (no monochromator) (plus d'informations sur <http://www-eu.analytical.philips.com>)
- Porte-échantillons circulaires, pouvant être disposés sur un chargeur automatique

4. Protocole

Préparation des échantillons

La précision et la comparaison des résultats nécessitent une préparation soignée des échantillons.

La quantité idéale de poudre est de 400 [mg]. Placer la poudre sur le porte-échantillon, presser légèrement avec une lame de verre, et enlever le surplus de poudre.

Si on ne dispose pas de suffisamment de poudre, un support de silice amorphe peut être utilisé.

Un échantillon standard est toujours préparé en parallèle d'une série d'échantillons. Ce standard est préparé en traitant la même poudre à haute température (900°C). Une poudre de LaB_6 peut également être utilisée. L'élargissement des pics de diffraction observé est alors seulement dû à l'appareillage (sans effet de la taille des grains ni des contraintes).

Opérations

- Vérifier que l'appareil est prêt (générateur de rayons X: 40 [kV], 50 [mA], débit d'eau : 300)
- Si le générateur de rayons X indique 45 [kV], 20 [mA]
Ouvrir X-Pert Data Collector, dans la fenêtre de contrôle, double cliquer sur Instruments settings/X-Ray/Generator. Entrer Tension: 40 [kV], Current: 50 [mA].
- Placer les échantillons dans le chargeur automatique, et fermer la porte de l'appareil

Définir un programme de mesure

(a) Programme principal

- Ouvrir X-Pert Data Collector
- Sélectionner "File", "Open program", choisir "Absolute scan", et ouvrir le dossier associé à ses données personnelles: "First name"
- Choisir "Spinner and changer" pour la configuration, Scan axis Gonio, et "Continuous" scan mode
- Choisir l'angle de départ (start angle) [°], l'angle d'arrivée (end angle) [°], et la durée de la mesure par palier (time per step). Choisir step size à 0.0167113 [°]
- Fermer la fenêtre et sauver les modifications

(b) Série d'échantillons

- Ouvrir X-Pert Data Collector
- Sélectionner "File", "Open program", choisir "Sample (changer) batch", et ouvrir le dossier associé à ses données personnelles: "First name GB"
- Supprimer toutes les lignes, correspondant à l'analyse précédente
- Cliquer sur "Insert", et charger le programme de mesure défini précédemment (Absolute scan, puis "First name")
- Sélectionner la position du premier échantillon: A1, et le nommer sur la ligne ID, puis cliquer sur OK
- Sélectionner la seconde ligne, et cliquer sur "Insert"
Changer la position: A2, et nommer le second échantillon sur la ligne ID
- Faire la même chose pour toute la série d'échantillons
- Quand tous les échantillons ont été ajoutés, cliquer sur "File name settings". Cliquer sur "Use same folder", et créer un dossier dans lequel seront enregistrés toutes les données de la série. Cliquer sur OK deux fois. Fermer la fenêtre et enregistrer les modifications

(c) Démarrer la mesure

- Avant d'analyser une série d'échantillons, la position du pic d'un échantillon de silice ($2\theta = 28.43^\circ$) est vérifiée, afin de s'assurer de la correction de l'appareil
- Ouvrir X-Pert Data Collector
- Sélectionner "Measure", puis "Program":
 - o Si il n'y a qu'un seul échantillon, sélectionner "Absolute scan", puis "First name"
 - o Si il y a une série d'échantillons, sélectionner "Sample changer batch", puis "First name GB"

La mesure démarre après avoir cliqué sur OK.

5. Traitement du diffractogramme avec le logiciel X'Pert HighScore Plus

- Ouvrir X'Pert High Score Plus
- Dans le menu "File", sélectionner "Open" et sélectionner un fichier (format XRDML).
- Sélectionner une plage de 2 Theta contenant au moins 10 pics d'intensité suffisante (au minimum 10% de l'intensité maximum) grâce au curseur dans la fenêtre "Additional Graphics".
- Choisir le menu "Treatment", sélectionner "Determine background".
- Dans ce type d'analyse, la définition du bruit de fond est très importante.
- Une ligne verte apparaît sur le diffractogramme, celle-ci doit recouvrir la ligne rouge en bas du diffractogramme.
- Cliquer sur "Accept" si cela convient. Sinon, changer les valeurs dans "Granularity" and "Bending factor", jusqu'à obtenir un bon recouvrement.
- La littérature recommande 20 pour "Granularity", mais la valeur d 10 est souvent utilisée. Le plus important est que cette valeur soit la même pour tous les échantillons analysés afin de pouvoir effectuer des comparaisons ; en effet, cette valeur peut influencer le calcul de la taille de cristallites.
- Pour vérifier l'effet des modifications sur le graphique, il est possible de zoomer en utilisant le clic gauche de la souris, et en parcourant le graphe dans la fenêtre "Additional Graphics".
- Choisir le menu « Treatment », sélectionner "Search peaks". Dans la fenêtre qui apparaît, cliquer sur « Search peaks ».
- Vérifier que chaque pic identifié par le logiciel (en haut du graphique) correspond bien à un pic du diffractogramme. Si un pic manque, modifier "Minimum tip width" et "Peak base width" jusqu'à ce que tous les pics soient identifiés. Cliquer alors sur "Accept".
- Une ligne bleue apparaît alors sur le diffractogramme, qui représente le diffractogramme calculé.
- Choisir le menu "Treatment", sélectionner "Fit profile". Répéter cette opération plusieurs fois, jusqu'à ce que la ligne bleue superpose parfaitement la ligne rouge du diffractogramme expérimental.
- Si l'affinement ne convient pas, aller dans le menu « Edit », et sélectionner « Undo fit profile »
 - o Aller dans le menu "Customize", sélectionner « Document setting », puis "Profile fitting". Cocher "Shape parameter", cliquer sur Apply, puis OK.
 - o Choisir le menu "Treatment", sélectionner "Fit profile". Répéter cette opération plusieurs fois, jusqu'à ce que la ligne bleue superpose parfaitement la ligne rouge du diffractogramme expérimental.
 - o Si cela ne convient toujours pas, aller dans le menu "Customize", sélectionner "Document setting", puis "Profile fitting". Cocher « KA1/KA2 », cliquer sur Apply, puis OK.
 - o Choisir le menu "Treatment", sélectionner "Fit profile", et répéter cette opération plusieurs fois, jusqu'à ce que la ligne bleue superpose parfaitement la ligne rouge du diffractogramme expérimental
- Remarque : lorsque l'on effectue un zoom sur un pic, l'affinement ne s'opère que sur cet unique pic.
 - o Commencer en affinant l'ensemble du diffractogramme, et zoomer ensuite. Un bon affinement doit être obtenu de chaque côté du pic, sur la ligne de base (1/3, 1/3, 1/3)
 - o Si un pic montre une faible intensité : ne pas faire l'affinement sur ce pic

- Aller dans le menu File, et sauver comme [Powder-Lotn°-XRD-Experimentn°-Operator.hpf](#)

6. Présentation des résultats, stockage des données, traitement des données - Calcul de la taille moyenne des cristallites: méthodes de Scherrer et de Williamson-Hall

Exporter les résultats

- Dans X'Pert High Score Plus, aller dans le menu "Reports" et sélectionner "Create Word report/Default". Sauver comme [Powder-Lotn°-XRD-Experimentn°-Operator.doc](#). Les éléments de ce rapport peuvent être modifiés dans "Reports/Edit report definition"
- Aller à File/Save as et choisir "General ASCII scan". Sauver comme [Powder-Lotn°-XRD-Experimentn°-Operator.txt](#)

Stocker les données

- Copier le rapport DOC, et les fichiers TXT et HPF.
- Aller à \\Ltpc40\powderfiles. Copier le dossier *Powderfiles*. Le coller dans le dossier correspondant à votre projet, et le renommer comme [Powder-Lotn°](#).
- Coller les fichiers TXT, HPF et DOC dans les dossiers [Project/Powder-Lotn°/XRD/Data and PDF](#) respectivement.

Traitement des données

- Aller à \\Ltpc40\powderfiles. Dans le dossier [Project/Powder-Lotn°](#), ouvrir la feuille Excel "Powdersheet.xls"
- Cliquer sur le bouton *XRD*, et suivre les instructions données dans la feuille Excel pour tracer le diffractogramme
- Cliquer sur le bouton *XRD_C*, pour accéder au **calcul des tailles de cristallites**
- En parallèle, ouvrir [Powder-Lotn°-XRD-Experimentn°-Operator.hpf](#)
- Sélectionner "peak list" dans la fenêtre "List Pane". Se placer sur le tableau, et avec un clic droit choisir "Delete all K Alpha2 peaks"
- Avec un nouveau clic droit, choisir "Copy list".
- Coller dans la première page de la feuille Excel nommée "rawdata"
- Choisir les pics d'intérêt pour le calcul dans la feuille nommée "selected data" en tapant leur numéro dans les cellules vertes (éviter les pics qui se superposent, comme ceux de faible intensité)
- Faire le même affinement sur un échantillon standard (avec la même gamme de positions [2Th]). Sélectionner "peak list" dans la fenêtre "List Pane". Se placer sur le tableau, et avec un clic droit choisir "Delete all K Alpha2 peaks". Avec un nouveau clic droit, choisir "Copy list".
- Coller dans la seconde page de la feuille Excel nommée "Standard".
- Le calcul des tailles est fait automatiquement dans la feuille nommée "Calculation".
- Dans cette feuille, entrer le nom de l'échantillon dans la case Sample ([Powder-Lotn°-XRD-Experimentn°-Operator](#)), ainsi que la date. Entrer également la longueur d'onde utilisée pour la mesure (en général le cuivre K_{α} 1.54 Å)

- Choisir le mode de calcul: 1 – avec un standard du même matériau que l'échantillon, 2 – avec un standard différent de l'échantillon (alors une valeur moyenne est calculée), ou 3 – avec une valeur moyenne calculée par ailleurs
- La courbe de Williamson-Hall est tracée automatiquement, de même que le calcul des tailles de cristallites. Les formules utilisées sont données dans la feuille "Calculations formules". Si le R2 de la courbe de tendance est très bas, il faut supprimer certains pics qui seraient trop éloignés
- La taille des cristallites est également calculée par la méthode de Scherrer dans les cellules correspondantes. Ces valeurs peuvent être comparées à celle obtenue par Williamson-Hall.