

L'analyse quantitative dans FullProf

T.R. / Rennes - Juin 2003

d'après:

- "Techniques of Analysis of Powder Diffraction Patterns (X-ray & neutrons)", J. Pannetier, Nantes 1993
- "FullProf user's guide", J. Rodriguez-Carvajal

Quelques rappels sur l'analyse quantitative par diffraction

L'analyse quantitative de phases est sans aucun doute l'une des applications les plus routinières de la diffraction des rayons X par les poudres. Elle ne requière que des valeurs en d et des intensités relatives et implique la confrontation entre le diagramme de diffraction expérimental d'un matériau inconnu et les diagrammes de diffraction de composés de référence monophasés.

L'intensité diffractée par une phase cristalline est proportionnelle à la quantité de matériau irradié (laissons de côté les corrections possibles dus aux effets d'absorption). Puisque la mesure est non destructive, la diffraction par les poudres s'avère être un outil d'analyse idéal et est de ce fait largement utilisée. L'approche conventionnelle est basée sur l'utilisation d'une réflexion unique qui rend la méthode enclin à de nombreuses erreurs systématiques (ex : l'orientation préférentielle). Les techniques d'affinement de profil qui utilisent la totalité du diagramme de diffraction offrent en principe une approche plus sûre de l'analyse quantitative.

Pour l'affinement de profil de diagrammes de diffraction sur poudres mutiphasées, l'intensité calculée en chaque point du diagramme peut s'écrire de la manière suivante :

$$y_{ci} = y_{bi} + \sum_{j=1}^N S_j \cdot \sum_{k=k_1}^{k_2} j_{jk} \cdot Lp_{jk} \cdot O_{jk} \cdot |F_{jk}|^2 \cdot \Omega_{ijk}$$

Dans le cas de la géométrie de type Debye-Scherrer, le facteur d'échelle pour chaque phase est donnée par le produit :

$$S_j = C \cdot \left(\frac{r' V}{r V_c^2} \right)_j$$

La relation correspondante pour la géométrie de type Bragg-Brentano est :

$$S_j = \frac{C'}{m} \cdot \left(\frac{V}{V_c^2} \right)_j = \frac{C' r'}{m'} \cdot \left(\frac{V}{r V_c^2} \right)_j$$

où r et m sont les densités et les coefficients d'absorption linéaire de la substance solide et r' et m' les densités et coefficients d'absorption linéaire de l'échantillon sous forme de poudre.

Les termes C et C' contiennent des constantes expérimentales qui s'appliquent à toutes les phases qui contribuent au diagramme de diffraction. La masse de la phase j présente dans l'échantillon est $m_j = (r'V)_j$ tandis que $(rV_c)_j$ est la masse du même composé par maille élémentaire. En introduisant la masse M_j par formule élémentaire de la phase j et Z_j le nombre de formule élémentaire dans la maille unitaire, on obtient la relation suivante :

$$S_j \propto m_j / (Z M V_c)_j$$

Ceci montre que, pour des échantillons présentant une absorption négligeable, les masses m_j des différentes phases du mélange sont proportionnelles au produit $S_j \cdot (Z M V_c)_j$ où S_j est le facteur d'échelle obtenu pour la phase j dans l'affinement de profil Rietveld. En contraignant la somme des fractions pondérales présentes dans l'échantillon à l'unité, on obtient :

$$W_j = \frac{S_j \cdot Z_j \cdot M_j \cdot V_{cj}}{\sum_i^N S_i \cdot (Z_i \cdot M_i \cdot V_{ci})}$$

où :

- S_j est le facteur d'échelle de la phase j
- Z_j est le nombre de formule élémentaire par maille élémentaire de la phase j
- M_j est la masse de la formule élémentaire
- V_{cj} est le volume de la maille élémentaire de la phase j

Cette relation permet de déterminer la masse relative de chacune des composantes et une fraction pondérale absolue si un échantillon standard interne de proportion connue a été introduit dans le mélange.

L'analyse quantitative dans FullProf

Pour l'analyse quantitative, il est essentiel que deux conditions soient remplies :

- l'échantillon doit être préparé avec beaucoup d'attention pour être en parfaite adéquation avec la définition d'une poudre : homogénéité, nombre suffisant de cristallites avec une orientation aléatoire ;
- les facteurs de structure doivent être correctement calculés

En accord avec Brindley, il est pratique de classer les mélanges de poudres en fonction de la valeur du produit mD , où m est le coefficient d'absorption linéaire et D une mesure de la taille linéaire d'une particule. Quatre cas peuvent ainsi être considérés :

- les poudres fines : $mD < 0.01$
Les particules individuelles de la poudre présentent une absorption négligeable et aucune correction des données ne doit être appliquée ;
- les poudres moyennes : $mD < 0.1$
- poudres grossières : $0.1 < mD < 1$
- poudres très grossières : $mD > 10$

Dans le cas d'un mélange de N phases cristallisées, la fraction pondérale W_j de la phase j est donnée dans FullProf par la relation suivante :

$$W_j = \frac{S_j \cdot Z_j \cdot f_j^2 \cdot M_j \cdot V_j / t_j}{\sum_i^N (S_i \cdot Z_i \cdot f_i^2 \cdot M_i \cdot V_i / t_i)} = \frac{S_j \cdot ATZ_j \cdot V_j}{\sum_i^N (S_i \cdot ATZ_i \cdot V_i)}$$

avec :

$$ATZ_j = Z_j \cdot f_j^2 \cdot M_j / t_j$$

où : S_j est le facteur d'échelle de la phase j

Z_j est le nombre de formule unitaire par maille de la phase j

f_j est utilisé pour transformer les multiplicités des sites définies dans le fichier.PCR en leurs valeurs vraies. Pour une phase stoechiométrique, on a $f=1$ si les multiplicités ont été calculées en divisant la multiplicité de Wickoff m du site par la multiplicité générale M . Dans le cas contraire, on a : $f=occ.M/m$, où le terme occ représente le nombre d'occupation défini dans le fichier.PCR. En règle générale, l'utilisateur pourra mettre le terme ATZ à la valeur 0.0 dans le fichier.PCR, la valeur correcte étant recalculée automatiquement par FullProf (**attention** : le calcul de ATZ n'est correct que si le site du premier dans la liste des atomes est occupé à 100%).

M_j est la masse molaire de la formule unitaire

V_j est le volume de la maille unitaire

t_j est le facteur de Brindley de contraste d'absorption des particules d'échelle de la phase j , défini de la manière suivante :

$$t_j = \frac{1}{V_j} \cdot \int \exp\{-(m_j - \bar{m})x\} \cdot dV_j$$

où : V_j est le volume d'une particule ;

m_j le coefficient d'absorption linéaire des particules

\bar{m} le coefficient d'absorption linéaire moyen du matériau solide de la poudre

x le trajet de la radiation dans la particule de la phase j réfléchi par un élément de volume dV_j .

Le paramètre t_j prend en compte des effets de microabsorption qui deviennent importants quand les composés de la poudre présentent des coefficients d'absorption linéaire très différents. Ce calcul nécessite seulement la connaissance du rayon des particules R et du coefficient d'absorption linéaire m . Les valeurs de t en fonction du produit $(m_j - \bar{m}) \cdot R$ ont été tabulées par Brindley et sont reproduites ci-dessous.

$(m_j - \bar{m}) \cdot R$	$t(2\theta=0)$	$t(2\theta=90)$	$t(2\theta=180)$	$(m_j - \bar{m}) \cdot R$	$t(2\theta=0)$	$t(2\theta=90)$	$t(2\theta=180)$
-0.50	2.068	2.036	2.029	-0.40	1.813	1.807	1.827
-0.30	1.508	1.573	1.585	-0.20	1.352	1.353	1.362
-0.10	1.159	1.162	1.163	-0.09	1.142	1.143	1.144
-0.08	1.124	1.125	1.125	-0.07	1.107	1.108	1.108
-0.06	1.090	1.091	1.091	-0.05	1.074	1.073	1.074
-0.04	1.059	1.058	1.059	-0.03	1.043	1.042	1.042
-0.02	1.028	1.027	1.027	-0.01	1.014	1.014	1.014
0.00	1.000	1.000	1.000	0.01	0.986	0.986	0.986
0.02	0.972	0.973	0.973	0.03	0.959	0.960	0.960
0.04	0.945	0.946	0.947	0.05	0.932	0.933	0.934
0.06	0.918	0.919	0.921	0.07	0.905	0.906	0.908
0.08	0.892	0.893	0.895	0.09	0.878	0.879	0.882
0.10	0.865	0.866	0.870	0.20	0.742	0.753	0.760
0.30	0.640	0.653	0.671	0.40	0.545	0.569	0.587
0.50	0.468	0.496	0.529				

Quelques références :

R.J. Hill & C.J. Howard, J. Appl. Cryst. 20, 467-476 (1987)

Quantitative phase analysis from neutron powder diffraction data using the Rietveld method

G.W. Brindley, Phil. Mag. 36, 347-369 (1945)

The effect of grain or particle size on X-ray reflections from mixed powders and alloys considered in relation to the quantitative determination of crystalline substances by X-ray methods

D.L. Bish & S.A. Howard, J. Appl. Cryst. 21, 86-91 (1988)

Quantitative phase analysis using the Rietveld method

J.C. Taylor, Powder Diffraction 6, 2-9 (1991)

Computer programs for standardless quantitative analysis of minerals using the full powder diffraction profile

R.J. Hill, Powder Diffraction 6, 74-77 (1991)

Expanded use of Rietveld method in studies of phase abundance in multiphase mixtures