

**CÁLCULO E IMPLEMENTACIÓN DE LA FUNCIÓN DE RESOLUCIÓN  
INSTRUMENTAL EN EL REFINAMIENTO ESTRUCTURAL PARA EL CÁLCULO  
DE LA MICROESTRUCTURA, CUANTIFICACIÓN DE FASES Y  
CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL POR DIFRACCIÓN DE RAYOS-X  
DE MUESTRAS POLICRISTALINAS**



**MARIO ALBERTO MACÍAS LÓPEZ**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER  
FACULTAD DE CIENCIAS  
ESCUELA DE QUÍMICA  
BUCARAMANGA  
2009**

**CÁLCULO E IMPLEMENTACIÓN DE LA FUNCIÓN DE RESOLUCIÓN  
INSTRUMENTAL EN EL REFINAMIENTO ESTRUCTURAL PARA EL CÁLCULO  
DE LA MICROESTRUCTURA, CUANTIFICACIÓN DE FASES Y  
CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL POR DIFRACCIÓN DE RAYOS-X  
DE MUESTRAS POLICRISTALINAS**

**MARIO ALBERTO MACÍAS LÓPEZ**

Trabajo de Grado presentado como  
Requisito para optar al Título de  
Magister en Química

**Director:**

**JOSÉ ANTONIO HENAO MARTÍNEZ. Químico, *Ph.D.***

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER  
FACULTAD DE CIENCIAS  
ESCUELA DE QUÍMICA  
BUCARAMANGA**

**2009**

## DEDICATORIA

*A Dios, por guiar mi camino e inspirar  
Cada momento en esta travesía*

*A mis padres, por creer en mí y  
Apoyar cada decisión*

*A mi Tutor y amigo,  
Por su constante apoyo*

*Muy especialmente a Johanna, por acompañarme  
En este difícil camino que a su lado se hace  
Más sencillo y donde las dificultades parecen juego de niños*

## **AGRADECIMIENTOS**

A la Universidad Industrial de Santander por el apoyo económico recibido con la beca de sostenimiento.

Al Laboratorio de Difracción de rayos-X de la Universidad Industrial de Santander por facilitar el uso del equipo Rigaku en el estudio realizado en el presente trabajo.

Al Instituto Zuliano de Investigaciones Tecnológicas, ubicado en la ciudad de Maracaibo, Venezuela, por facilitar el uso del equipo D8Bruker en el estudio realizado en el presente trabajo.

Al grupo de investigaciones en materiales semiconductores de la Universidad de los Andes, ubicada en Mérida, Venezuela, por proporcionar los compuestos semiconductores estudiados.

A la Dra. Martha Niño y la Dra. Ángela Montaña por su colaboración en la revisión del presente trabajo.

A mis compañeros del Grupo de Investigación en Química Estructural, de la Universidad Industrial de Santander, por el apoyo y la alegría aportada.

## CONTENIDO

|  | Pág. |
|--|------|
| 1. INTRODUCCIÓN  | 1    |
| 2. MARCO DE REFERENCIA   | 3    |
| 2.1 MARCO DE ANTECEDENTES  | 3    |
| 2.2 MARCO TEORICO  | 8    |
| 2.2.1 Muestra policristalina, cristalito y grano   | 8    |
| 2.2.2 Efecto de Cristales imperfectos y aberraciones instrumentales en un perfil de difracción | 9    |
| 2.2.3 Parámetros que describen un pico de difracción   | 13   |
| 2.2.4 Refinamiento de estructura por ajuste del perfil de difracción                           | 14   |
| 2.2.5 Modelado de los picos de difracción  | 17   |
| 2.2.6 Difractómetro Bragg-Brentano   | 31   |
| 2.2.7 Aberraciones Sistemáticas  | 34   |

|       |  |    |
|-------|--|----|
| 2.2.8 | Procedimiento de ajuste del patrón usando el programa especializado MAUD   | 41 |
| 3     | PARTE EXPERIMENTAL   | 46 |
| 3.1   | CÁLCULO DEL ENSANCHAMIENTO INSTRUMENTAL  | 46 |
| 3.1.1 | Estudio por Difracción de rayos-X de muestras policristalinas  | 48 |
| 3.2   | IMPLEMENTACIÓN DE LA FUNCIÓN DE RESOLUCIÓN INSTRUMENTAL EN EL REFINAMIENTO DE ESTRUCTURAS PARA EL CÁLCULO DE LA MICROESTRUCTURA, CUANTIFICACIÓN DE FASES Y CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL | 52 |
| 3.2.1 | Análisis microestructural: cálculo de tamaño de los cristalitos y tensiones residuales   | 53 |
| 3.2.2 | Cuantificación de fases  | 56 |
| 3.2.3 | Caracterización Estructural  | 59 |
| 4     | RESULTADOS Y DISCUSIÓN   | 64 |
| 4.1   | CALCULO DEL ENSANCHAMIENTO INSTRUMENTAL  | 64 |

|       |   |     |
|-------|---|-----|
| 4.2   | IMPLEMENTACIÓN DE LA FUNCIÓN DE RESOLUCIÓN INSTRUMENTAL                                     | 76  |
| 4.2.1 | Análisis microestructural: cálculo de tamaño de los cristalitas y microtensiones residuales | 77  |
| 4.2.2 | Cuantificación de Fases   | 94  |
| 4.2.3 | Caracterización Estructural   | 98  |
| 5     | CONCLUSIONES  | 108 |
| 6     | RECOMENDACIONES   | 110 |
|       | REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS  | 111 |

## LISTA DE FIGURAS

|           | Pág.   |    |
|-----------|--|----|
| Figura 1  | Curvas de resolución instrumental para un difractómetro de neutrones (D1B-ILL) y un difractómetro de rayos-x (CRISMAT) | 11 |
| Figura 2  | Condición de Bragg observada en planos que difractan la radiación  | 24 |
| Figura 3  | Ancho de línea en función de la dimensión del cristalito   | 26 |
| Figura 4  | Difracción de AgBr tensionado (seco) y no tensionado (húmedo) en una película fotográfica                              | 27 |
| Figura 5  | Contracción y expansión de los valores de $d_{hkl}$ ocasionados por tensiones en la estructura                         | 29 |
| Figura 6  | Material recocido en el cual disminuyen los efectos de ensanchamiento debido a la muestra                              | 30 |
| Figura 7  | Geometría Bragg-Brentano   | 33 |
| Figura 8  | Círculos de focalización y del goniómetro  | 33 |
| Figura 9  | Divergencia axial sobre la muestra en una geometría Bragg-Brentano   | 35 |
| Figura 10 | Divergencia axial permitida por la geometría   | 36 |
| Figura 11 | Intersección de un anillo de Debye con un <i>slit</i>  | 36 |
| Figura 12 | Forma del pico debido a la divergencia axial   | 37 |
| Figura 13 | Asimetría típica en un perfil de difracción  | 38 |
| Figura 14 | Error debido a la planaridad de la muestra   | 39 |
| Figura 15 | Transparencia de la muestra  | 40 |
| Figura 16 | Portamuestra de aluminio para llenado lateral  | 48 |

|           |  |    |
|-----------|--|----|
| Figura 17 | Modelo simplificado del protocolo usado en el refinamiento por el método de Rietveld para el cálculo de la IRF   | 50 |
| Figura 18 | Modelo simplificado del protocolo usado en el refinamiento por el método de Rietveld para el cálculo de la microestructura                                       | 53 |
| Figura 19 | Modelo simplificado del protocolo usado en el refinamiento por el método de Rietveld para la cuantificación de fases cristalinas                                 | 59 |
| Figura 20 | Modelo simplificado del protocolo usado en el refinamiento de estructuras por el método de Rietveld para la caracterización de nuevos materiales semiconductores | 63 |
| Figura 21 | Perfil de difracción obtenido para el material estándar de referencia $\text{CeO}_2$   | 64 |
| Figura 22 | Dependencia de FWHM sin corregir por la IRF respecto a $2\theta$ del $\text{CeO}_2$  | 66 |
| Figura 23 | Gráfica cartesiana de la ecuación de Cagliotti   | 71 |
| Figura 24 | Comportamiento de la asimetría aportada por la geometría del equipo en función de $2\theta$  | 72 |
| Figura 25 | Carácter Gaussiano en función de $2\theta$   | 73 |
| Figura 26 | Diferencia entre el perfil observado y calculado al final del refinamiento del $\text{CeO}_2$ por el método de Rietveld usando el programa MAUD                  | 74 |
| Figura 27 | Cálculo de la IRF con y sin valores microestructurales   | 76 |
| Figura 28 | Dependencia de FWHM respecto a $2\theta$ del compuesto $\text{Cr}_2\text{O}_3$   | 78 |
| Figura 29 | Observación de la reflexión (012): a) con IRF, y b): sin IRF para el $\text{Cr}_2\text{O}_3$   | 80 |
| Figura 30 | Diferencia entre el perfil observado y calculado en el refinamiento de la microestructura del $\text{Cr}_2\text{O}_3$ usando la IRF                              | 81 |

|           |  |     |
|-----------|--|-----|
| Figura 31 | Dependencia de FWHM respecto a $2\theta$ del compuesto ZnO   | 82  |
| Figura 32 | Diferencia entre el perfil observado y el calculado para el compuesto ZnO  | 82  |
| Figura 33 | Observación de la reflexión (012): a) con IRF, y b): sin IRF para el ZnO   | 84  |
| Figura 34 | Ecuación de Cagliotti para el equipo D8Bruker  | 86  |
| Figura 35 | Comparación de la IRF para los equipos D8Bruker y Rigaku   | 87  |
| Figura 36 | Diferencia entre el perfil observado y calculado del $\text{CeO}_2$ usado en el cálculo de la IRF en el equipo D8Bruker.       | 88  |
| Figura 37 | Comparación de la reflexión (111) del $\text{CeO}_2$ en los equipos a) D8Bruker y b) Rigaku                                    | 89  |
| Figura 38 | Diferencia entre el perfil observado y calculado del ZnO medido en D8Bruker  | 92  |
| Figura 39 | Diferencia entre el perfil observado y calculado del análisis microestructural en una mezcla de fases                          | 93  |
| Figura 40 | Variación de los parámetros de celda en función de z a) variación del parámetro a(Å) y b) variación del parámetro c(Å)         | 103 |
| Figura 41 | Representación del compuesto $\text{Cu}_2\text{Cd}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{SnSe}_4$ usando el programa especializado Mercury | 104 |
| Figura 42 | Representación del compuesto $\text{Cu}_2\text{Cd}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{SnSe}_4$ usando el programa especializado Mercury | 105 |
| Figura 43 | Representación del compuesto $\text{Cu}_2\text{Cd}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{SnSe}_4$ usando el programa especializado Mercury | 106 |
| Figura 44 | Observación del <i>macrostress</i> y <i>microstrain</i> en el perfil de difracción   | 107 |

## LISTA DE TABLAS

|          | Pág.  |    |
|----------|---|----|
| Tabla 1  | Especificaciones de SRM674b   | 47 |
| Tabla 2  | Parámetros de medida de DRX en polvo  | 49 |
| Tabla 3  | Modelo usado en el refinamiento de $\text{CeO}_2$   | 51 |
| Tabla 4  | Modelo usado en el refinamiento de $\text{ZnO}$   | 54 |
| Tabla 5  | Modelo usado en el refinamiento de $\text{Cr}_2\text{O}_3$  | 55 |
| Tabla 7  | Mezclas de minerales cristalinos de composición porcentual conocida usadas en la cuantificación de fases  | 56 |
| Tabla 8  | Parámetros de medida de DRX en polvo para análisis cuantitativo   | 57 |
| Tabla 10 | Compuestos pertenecientes a la serie $\text{Cu}_2\text{Cd}_{(1-z)}\text{Fe}_z\text{SnSe}_4$ caracterizados estructuralmente   | 60 |
| Tabla 11 | Modelos de $\text{Cu}_2\text{CdSnSe}_4$ y $\text{Cu}_2\text{FeSnSe}_4$ obtenidos de la base de datos ICSD   | 60 |
| Tabla 12 | Parámetros de medida de DRX en polvo para caracterización estructural usando el método de Rietveld  | 62 |
| Tabla 13 | Asignación de los índices de Miller para cada una de las reflexiones observadas para el $\text{CeO}_2$ y diferencias entre los valores observados y calculados de $2\theta$ . | 67 |
| Tabla 14 | Parámetros de celda del $\text{CeO}_2$ refinados usando el programa NBS*AIDS83  | 68 |
| Tabla 15 | Comparación entre parámetros de celda reportados por la NIST y calculados experimentalmente   | 69 |
| Tabla 16 | Valores refinados de los parámetros que describen la geometría del difractor Rigaku modelo D/MAX IIIB   | 70 |

|          |  |     |
|----------|--|-----|
| Tabla 17 | Valores correspondientes a la microestructura del $\text{Cr}_2\text{O}_3$ con y sin usar la IRF  | 79  |
| Tabla 18 | Valores correspondientes a la microestructura del ZnO  | 83  |
| Tabla 19 | Valores refinados de los parámetros que describen la geometría del difractómetro D8Bruker  | 85  |
| Tabla 20 | Comparación entre los valores de microestructura calculados para el $\text{CeO}_2$ usando los equipos D8Bruker y Rigaku                              | 90  |
| Tabla 21 | Comparación entre valores de microestructura para el compuesto ZnO calculados con D8Bruker y Rigaku  | 91  |
| Tabla 22 | Comparación de los valores conocidos y calculados en el análisis microestructural a una mezcla de fases medida en el equipo Rigaku                   | 93  |
| Tabla 23 | Comparación de los resultados en el análisis cuantitativo de la mezcla 1   | 94  |
| Tabla 24 | Comparación de los resultados en el análisis cuantitativo de la mezcla 2   | 96  |
| Tabla 25 | Comparación de los resultados en el análisis cuantitativo de la mezcla 3   | 97  |
| Tabla 26 | Comparación de los resultados en el análisis cuantitativo de la mezcla 4   | 97  |
| Tabla 27 | Datos obtenidos del refinamiento de estructuras por el método de Rietveld para el compuesto $\text{Cu}_2\text{Cd}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{SnSe}_4$ | 99  |
| Tabla 28 | Datos obtenidos del refinamiento de estructuras por el método de Rietveld para el compuesto $\text{Cu}_2\text{Cd}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{SnSe}_4$ | 100 |
| Tabla 29 | Datos obtenidos del refinamiento de estructuras por el método de Rietveld para el compuesto $\text{Cu}_2\text{Cd}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{SnSe}_4$ | 101 |
| Tabal 30 | Valores de longitudes de enlace para cada composición  | 102 |

TITULO: CÁLCULO E IMPLEMENTACIÓN DE LA FUNCIÓN DE RESOLUCIÓN INSTRUMENTAL EN EL REFINAMIENTO ESTRUCTURAL PARA EL CÁLCULO DE LA MICROESTRUCTURA, CUANTIFICACIÓN DE FASES Y CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL POR DIFRACCIÓN DE RAYOS-X DE MUESTRAS POLICRISTALINAS.

AUTOR: MACÍAS LÓPEZ, Mario Alberto\*\*

PALABRAS CLAVES: Difracción de rayos x, Función de Resolución Instrumental, Análisis del perfil de línea.

#### DESCRIPCIÓN

Un perfil de difracción está compuesto por una serie de fenómenos que contribuyen en formas particulares a su construcción. Entre estos, es posible diferenciar aquellos que afectan las posiciones de los picos (parámetros de red, grupo espacial), la intensidad (coordenadas fraccionales de los átomos, ocupación, textura, parámetros térmicos), y la forma y ancho (ensanchamiento por microestructura e instrumento). Este último efecto representa lo que se conoce como análisis del perfil de línea, el cual involucra la deconvolución de ambos fenómenos en busca de obtener información acerca de los tamaños y microtensiones cristalinas.

Realizar una caracterización estructural y microestructural por el método de refinamiento de estructuras de Rietveld, involucra conocer todas las contribuciones al perfil, entre ellas, la Función de resolución Instrumental que describe el ensanchamiento ocasionado por la geometría óptica del equipo usado. Las principales aberraciones encontradas en cálculos de la función instrumental están asociadas con el amplio rango de parámetros instrumentales que pueden ser variados en la configuración de un difractómetro: radio del goniómetro, tamaño de la fuente de rayos-x, *slit* de recepción, uso de *sollers slits* de haz incidente y/o difractado y uso de Monocromador, entre otros. Por estas razones, efectuar un análisis de un material usando difracción de rayos-x de muestras policristalinas, es un procedimiento complejo que involucra conocimientos profundos, tanto a nivel teórico como experimental, de todos los factores contenidos en un perfil de polvo, de manera que sea posible extraer la gran cantidad de información importante para el amplio rango de campos, a nivel tecnológico y de investigación, que utilizan esta técnica como parte fundamental en sus procesos.

---

\* Trabajo de Investigación

\*\* Facultad de Ciencias, Escuela de Química, Programa de Maestría en Química  
Dir. José Antonio Henao Martínez, Ph.D.

TITLE: DETERMINATION AND IMPLEMENTATION OF INSTRUMENTAL RESOLUTION FUNCTION IN STRUCTURE REFINEMENT FOR MICROSTRUCTURE CALCULATION, PHASES QUANTIFICATION AND STRUCTURE CHARACTERIZATION BY X-RAY POWDER DIFFRACTION.\*

AUTHOR: MACÍAS LOPEZ, Mario Alberto \*\*

KEYWORDS: X-Ray Diffraction, Instrumental Resolution Function, Line-Profile Analysis.

#### ABSTRACT

A diffraction profile consists on a series of phenomena that contribute in particular ways to its construction. Among these, is possible to differentiate those that affect the position of the peaks (lattice parameters, space group), intensity (atomic fractional coordinates, occupation, texture, thermal parameters), and the shape and width (microstructure and instrumental broadening). This last effect is known as line-profile analysis, which involves the deconvolution of both phenomena to obtain crystal size and microstrain information.

To perform structural and microstructural characterization by the Rietveld method, involves to know all contributions to the profile, including the instrumental resolution function that describes the broadening caused by the optical geometry of the diffractometer. The main difficulties encountered in numerical calculations of the instrumental function are associated with the wide range of instrumental parameters: goniometer, size of X-ray source, sample, receiving slit, using (or not using) Soller slits in incident and/or diffracted beam, using (or not using) monochromator, etc. For these reasons, the analysis of a material using x-ray diffraction of polycrystalline samples is a complex procedure that involves profound knowledge, both theoretical and experimental, of all profile factors, thus is possible to extract important information to the broad range of fields, at technologic and investigative level that use this technique as a fundamental part in their process.

---

\* Investigation work

\*\* Faculty of Sciences, School of Chemistry, Program of Master in Chemistry  
Dir. José Antonio Henao Martínez, Ph.D.

## INTRODUCCIÓN

La difracción de rayos-X de muestra policristalinas es una técnica ampliamente aplicada en la caracterización de materiales cristalinos. El método ha sido tradicionalmente usado para análisis cualitativo y cuantitativo de fases, e incluso para la determinación de la estructura cristalina cuando se cuenta con un buen modelo de partida. En años recientes sus aplicaciones han sido extendidas a la determinación de imperfecciones en la estructura y tamaños cristalinos. Es de gran importancia conocer todos los detalles de la técnica, teórica y experimentalmente, que puedan afectar un patrón de difracción, de manera que pueda extraerse la mayor cantidad de información posible. Un procedimiento de análisis de un material determinado involucra una alta precisión, desde el montaje de la muestra hasta el mismo proceso de refinamiento, ya que un estudio de este tipo no se basa en solo introducir datos a un programa y esperar los resultados, sino que implica un alto conocimiento de los detalles del instrumento a usar, las condiciones adecuadas de medida además de la geometría adecuada, los parámetros que deben refinarse y los que no, todo en función de la información que se pretenda adquirir. No conocer con exactitud los detalles de los fenómenos que están siendo manifestados en un difractograma, significa arriesgarse a dar valores equivocados de los datos reportados.

El método de Rietveld se ha convertido en una herramienta fundamental para el análisis de perfiles de difracción. Este método consiste en ajustar teóricamente todos los parámetros que describen un perfil (estructurales, microestructurales e instrumentales) a los datos obtenidos, suponiendo que conforman un perfil compuesto de un número de reflexiones de Bragg centradas en sus posiciones angulares respectivas, de manera que los parámetros escogidos van siendo ajustados en un proceso reiterado hasta que se alcanza una condición de

convergencia con los valores de las intensidades experimentales y el modelo teórico.

Los parámetros microestructurales afectan directamente el ancho máximo a la altura media del pico de difracción (FWHM, *Full Width at Half Maximum*). A partir de este valor, es posible obtener el cálculo del tamaño y las microtensiones residuales de los cristalitos. Sin embargo, existe un aporte al FWHM que no proviene de las condiciones físicas de la muestra sino del instrumento, es decir, de la geometría intrínseca del difractómetro utilizado. Al definir, mediante el refinamiento de un patrón estándar de referencia como lo es el SRM674b ( $\text{CeO}_2$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  y  $\text{ZnO}$ ) del Instituto Nacional de Estándares y Tecnología (NIST, *National Institute of Standards and Technology*), la función de resolución instrumental (IRF, *Instrument Resolution Function*) que describe la variación del FWHM conforme cambia  $2\theta$ , es posible extraer el ensanchamiento instrumental de un perfil obtenido dando como resultado la posibilidad de calcular los parámetros microestructurales.

En el presente trabajo se describe el cálculo de la IRF y se implementa su uso en estudios de la microestructura, cuantificación de fases y caracterización estructural de materiales, usando los datos adquiridos en el difractómetro RIGAKU modelo D/MAX III B ubicado en el Laboratorio de Difracción de Rayos-X de la Universidad Industrial de Santander. Sin embargo, es importante resaltar el hecho de que los planteamientos teóricos que se exponen en este trabajo son aplicables al cálculo de la IRF para ser implementado en otros equipos y programas especializados.

## 2. MARCO DE REFERENCIA

### 2.1 MARCO DE ANTECEDENTES

En los estudios de ensanchamiento de línea durante experimentos de difracción de rayos-x, es necesario corregir el ensanchamiento debido al aporte instrumental en la curva de distribución de intensidades. En 1938, este problema fue evaluado por Jones quien involucró la solución de la siguiente integral:

$$g(y) = \frac{B}{b\beta} \int F(x) f(y - x) dx \quad (1)$$

Posteriormente, Stokes en 1948, publicó un método de solución usando análisis de Fourier, el cual permitió suposiciones especiales respecto a la forma de solución que ya había sido realizada por previos investigadores. En 1949, Paterson del laboratorio *Cavendish* (en *Cambridge*), reportó el artículo denominado "*Calculation of the Correction for Instrumental Broadening in X-ray Diffraction Lines*" en el cual realiza una descripción del método conservando la notación ya descrita por Jones. En este artículo, propuso que las curvas de distribución de la intensidad en una línea de difracción pueden ser descritas por tres funciones que representan respectivamente el ensanchamiento instrumental, ensanchamiento por la muestra y el ensanchamiento por ambos efectos combinados ( $f(x)$ ,  $F(x)$  y  $g(x)$ ) representados en la ecuación 2). El ancho integral de las líneas ha sido definido por:

$$b = \int f(x) dx, \quad \beta = \int F(x) dx, \quad B = \int g(x) dx \quad (2)$$

En este caso, el problema radicó en resolver  $F(x)$  de la ecuación (1), función que representa el ensanchamiento ocasionado por la muestra<sup>1</sup>. Sin embargo, Dehlinger y Kochendorfer en 1939, y posteriormente el mismo Kochendorfer en 1944, propusieron la hipótesis de que el ensanchamiento de los picos ocasionado en la medida de difracción de metales se debía al tamaño de partícula y efectos de tensión presentados simultáneamente. Por su parte, el ya conocido trabajo de Bragg ofreció soporte matemático a estas consideraciones<sup>1</sup>.

Por su parte, W. H. Hall de la universidad de *Birmingham*, publicó el 30 de agosto de 1949 un artículo titulado “*X-Ray Line Broadening in Metals*”, en el cual planteó el caso donde el ensanchamiento de línea se debía solo al tamaño de partícula:

$$\beta_p = \frac{\lambda K}{\varepsilon \cos \theta} \quad (3)$$

Donde  $\varepsilon$  representa el tamaño efectivo de la partícula,  $\lambda$  la longitud de onda usada en el experimento y  $\theta$  el ángulo de Bragg<sup>2</sup>. Por su parte, para el caso de ensanchamiento de línea debido solo a tensión se determinó la siguiente ecuación:

$$\beta_s = 4\eta \tan \theta \quad (4)$$

Donde  $\eta$  representa la tensión efectiva (ya descrita por Stokes y Wilson en 1944) y  $\theta$  el ángulo de Bragg. Si ambos tipos de ensanchamiento están presentes en forma simultánea,  $\beta$  debía ser obtenido como la suma de estas dos contribuciones, tal como ya lo había discutido Jones (1938), Shull (1946) y Stokes (1948), pero sería Wood y Rachinger quienes lo mostrarían en 1949<sup>2</sup>:

$$\beta = \beta_p + \beta_s \quad (5)$$

De donde,

$$\frac{\beta \cos \theta}{\lambda} = \frac{K}{\varepsilon} + 4\eta \frac{\sin \theta}{\lambda} \quad (6)$$

En su artículo, W. H. Hall, describió que el tamaño de partícula efectivo en una red distorsionada debería ser interpretado como una medida del volumen de la región en la red donde ocurre difracción coherente. En el caso de tener tensiones en metales anisotrópicos, la distribución no es igual en los diferentes planos cristalográficos, y la siguiente relación:

$$\frac{\beta \cos \theta}{\lambda} = \frac{1}{\varepsilon} + \frac{2\sigma}{E_{hkl}} \frac{\sin \theta}{\lambda} \quad (7)$$

es una mejor representación del ensanchamiento experimental. En esta ecuación,  $E_{hkl}$  es el valor del módulo de Young para la dirección perpendicular al plano  $\{hkl\}$  y  $\sigma$  es el ensanchamiento de Laue para la función de distribución de la tensión, la cual ha sido asumida como independiente de la dirección<sup>2</sup>.

La teoría del ensanchamiento de línea a causa de la plasticidad presentada por metales deformados fue desarrollada hace más de 50 años con los estudios de Warren y Averbach en 1950, y posteriormente Warren en 1959. En estos estudios fueron identificados dos tipos de contribuciones principales al ancho de línea: el tamaño y la tensión. Esto depende de los límites de radiación coherente (más no del tamaño de grano) y de las imperfecciones presentadas en la red cristalina. La

teoría fue implementada satisfactoriamente en otros materiales, incluyendo óxidos y polímeros. Sin embargo, los parámetros obtenidos necesitaron una cuidadosa valoración de su validez y correlación a un comportamiento estructural en particular del material bajo estudio. Con los estudios de Sherrer en 1918 se desarrolló el entendimiento de que pequeños cristales causaban el ensanchamiento de las líneas de difracción. No obstante, sería hasta 1944 en que Stokes y Wilson plantearan una teoría más compleja y exacta. Ellos incluyeron las tensiones en la red como otra fuente de ensanchamiento. Poco tiempo pasaría para que el mismo Stokes en 1948 adaptara el método de deconvolución de Fourier para obtener los aportes puros de la muestra al perfil observado. En lugar de solo estimar tamaños de radiación coherente o algunas medidas de tensiones, a través de los desarrollos de Bertaut (1949) y Warren y Averbach (1950; 1952), un análisis mucho más detallado del perfil de línea fue posible<sup>3</sup>.

Después del desarrollo del refinamiento de Rietveld (en 1967-1969) y otras poderosas técnicas de ajuste de patrones de polvo (Pawley 1981; Toraya 1986), los métodos de ajuste al ancho integral se volvieron nuevamente atractivos. Después de que Langford (1978) introdujo una función Voigt en el campo de la difracción de rayos-x de polvo, esta fue rápidamente adoptada en el análisis de Rietveld por Ahtee *et al.* en 1984, además de otras consideraciones por Young y Wiles en 1982. Esta técnica demostró ser satisfactoria y ajustable a la mayoría de los análisis cuando la dependencia angular de los parámetros es modelada apropiadamente<sup>3</sup>.

Poco después de introducir el método de Rietveld, se planteó la forma de calcular el ensanchamiento instrumental a través de un cuidadoso análisis de un estándar de referencia, el cual debería mostrar mínimo aporte al ensanchamiento, para así definir la contribución del equipo. Es así, que Berkum *et al* en 1995, propuso una serie de métodos para preparar estos especímenes los cuales son desarrollados

en la actualidad por la NIST para estos propósitos<sup>4</sup>. Este tipo de materiales fueron sintetizados usando un adecuado método de anhelación, sin embargo, en forma muy usual, estos materiales nunca lograban generar líneas satisfactoriamente agudas. El desarrollo de esta tecnología permitió la disponibilidad de materiales estándar de referencia que permitieron comparaciones en los resultados encontrados por diferentes laboratorios<sup>5</sup>. En 2004, el profesor del departamento de física y astronomía de la universidad de Denver, Davor Balzar, y colaboradores, compararon los perfiles de difracción obtenidos de dos materiales estándar conocidos como hexaboruro de lantano ( $\text{LaB}_6$ ) y óxido de cerio ( $\text{CeO}_2$ ) en diversos laboratorios de rayos-X, para estudiar los efectos de los parámetros instrumentales que afectan el ancho de los picos y de tal manera establecer la dependencia con la geometría intrínseca de cada equipo de difracción. Su experimento se basó en el refinamiento de datos por el método de Rietveld en el establecimiento, cálculo y remoción del ancho de pico causado por cada instrumento, observándose que tal aporte es propio de cada equipo. Al eliminar el ensanchamiento instrumental, es posible realizar cálculos de tamaños cristalinos y tensiones residuales con menor margen de error, introduciendo así la factibilidad de establecer la función de resolución instrumental para el equipo en cuestión<sup>5</sup>.

En 1958, Cagliotti *et al*, describe la siguiente relación:

$$FWHM^2 = U \tan^2 \theta + V \tan \theta + W \quad (8)$$

Donde  $U$ ,  $V$  y  $W$  son parámetros refinables. Esta ecuación fue derivada inicialmente para datos obtenidos de difracción de neutrones de baja resolución. Aunque no fue teóricamente justificada, fue confirmada como un modelo satisfactorio para describir la variación angular de la parte simétrica del ancho de línea en un perfil de difracción. Posteriormente, se agregaron parámetros para

describir la forma de líneas cada vez más complejas obtenidas de equipos con mayor resolución. Contrario al requerimiento del ensanchamiento físico, se hizo más importante encontrar la función instrumental del equipo para describir correctamente la variación angular de estos parámetros<sup>3</sup>.

Desde los inicios del refinamiento por el método de Rietveld en 1969, se realizó el análisis de estructuras policristalinas introduciendo no solo correcciones a las posiciones e intensidades de los picos en un perfil, sino también a la forma debido a la textura y demás defectos cristalinos que pudieran afectarlo. Sin embargo, no fue sino hasta 1990 que fueron realizados esfuerzos por determinar propiedades microestructurales a través de un refinamiento de Rietveld<sup>6</sup>. En 1992, Popa desarrolló un procedimiento para la determinación de la textura en un material usando Esféricos Armónicos, lo cual fue implementado en programas como GSAS<sup>7</sup> y MAUD<sup>8</sup>. Además de ello, un modelo de ensanchamiento de línea anisotrópico fue propuesto independientemente por Popa (1998) y Stephens (1999) el cual fue implementado en la mayoría de los programas basados en el método de Rietveld<sup>9</sup>. De esta manera, los cambios en la forma de los picos fueron usados para la determinación de tensiones residuales por Ferrari y Lutterotti (1994), Daymond *et al.* (1997) y Balzar *et al.* (1998). Adicionalmente, se introdujeron distribuciones en los tamaños cristalinos (lognormal, gamma, etc.) en la metodología de refinamiento (por Krill y Biringer, 1998; Langford *et al.*, 2000; Popa y Balzar, 2002). Estos desarrollos han proporcionado nuevas herramientas para evaluar la microestructura y así la completa caracterización de los materiales policristalinos<sup>5</sup>.

## **2.2 MARCO TEORICO**

**2.2.1 Muestra policristalina, cristalito y grano.** Una muestra policristalina, de acuerdo con difracción, es una sustancia sólida dividida en muchas partículas

homogéneamente pequeñas, elementalmente: cristales únicos llamados “cristalitos”. Estos cristalitos son dominios tridimensionales que propagan una onda de rayos-x incidente en una forma coherente conservando una fase determinada, los cuales son llamados en algunos textos y artículos de cristalografía como “dominios coherentes”. Por su parte, un grano puede estar constituido bien por muchos cristalitos o solo un cristal. De esta forma, una muestra de polvo está constituida por un conjunto de cristalitos o granos (piezas metálicas, cerámicos, polímeros o simplemente una muestra de polvo compactada o no) de número variado, forma, tamaño, y estado cristalino<sup>10</sup>.

**2.2.2 Efecto de Cristales imperfectos y aberraciones instrumentales en un perfil de difracción.** La representación geométrica para una correcta descripción de un fenómeno de difracción es ideal, debido a que esta descripción requiere tres suposiciones:

- i. Las dimensiones cristalinas son consideradas infinitas comparadas con las distancias típicas entre dispersiones cercanas,
- ii. Un orden tridimensional perfecto,
- iii. La fuente de radiación es monocromática y en las condiciones del experimento no se muestra ningún tipo de aberración.

Cuando estas tres condiciones se cumplen, la intensidad difractada por los planos ( $hkl$ ) puede ser representada por la distribución de Dirac localizada en  $2\theta_{hkl}$  relativa al haz incidente. En realidad, las condiciones (i) y (ii) pueden ser insatisfechas por estados cristalinos imperfectos, lo cual puede ocasionar, junto a la condición (iii) insatisfecha, un ensanchamiento en la línea de difracción<sup>10</sup>.

La condición (i) no es completamente satisfecha debido a que las dimensiones en una muestra real son bastante pequeñas (típicamente inferiores a 300 nm para unas condiciones de resolución experimental de un laboratorio común). Por otro

lado, los límites de radiación coherente son siempre defectuosos (superficie, fallas en el apilado, dislocaciones, politipismo, etc.). En tales casos, el anterior trabajo de Sherrer (1918) muestra una aproximación en la cual, el tamaño de los cristalitas es inversamente proporcional al ancho de la reflexión<sup>2</sup>. La condición (iii) nunca se logra satisfacer, porque cualquier instrumento tiene sus propias aberraciones las cuales influyen el difractograma, afectando la forma, el ancho y la posición de una línea. De esta forma, el ensanchamiento resultante puede ser representado por la función  $g(x)$  o “función de resolución instrumental” donde  $x$  es la variable para el tipo de medida usada<sup>10</sup>. Las contribuciones instrumentales y de la muestra convolucionan en el perfil observado  $h(x)$ , en un sentido matemático:

$$h(x) = f(x) * g(x) = \int_{-\alpha}^{+\alpha} f(y)g(x - y)dy \quad (8)$$

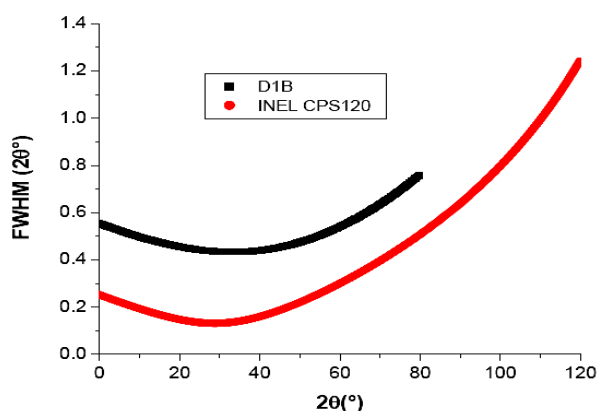
Donde las variables  $x$  y  $y$  definen la posición angular de cada punto medido del perfil y tiene la misma dimensión que  $2\theta$  o de la variable recíproca usada<sup>11</sup>.

**Orígenes de  $g(x)$ .** Las aberraciones instrumentales son técnico dependientes (geometría Bragg-Brentano). La función de resolución instrumental  $g(x)$  es el resultado de la convolución de diferentes aberraciones que contribuyen al perfil, puramente geométrica (divergencia del haz, desviaciones ópticas, ancho de los *slits*, etc.) o física como el ancho espectral emitido y la distribución de la radiación incidente (Alexander 1948, Alexander 1950, Alexander 1955)<sup>12</sup>. Es interesante notar que  $g(x)$  es dependiente de la variable usada en el experimento (ángulo de Bragg en una longitud de onda constante). La variación angular del ancho máximo a la altura media (FWHM *full width at half maximum*) de las líneas de difracción es representado según Cagliotti *et al* con la siguiente relación<sup>13</sup>:

$$HWHM^2 = H^2 = U \tan^2 \theta + V \tan \theta + W \quad (9)$$

Esta forma incluye lo propuesto por Khattak et Cox en 1977, como una simplificación en el caso de los diagramas de difracción de rayos-x. Hay que notar que no se debe confundir FWHM (llamado algunas veces “*Half width*” ancho medio, particularmente por los pioneros de este trabajo) y HWHM (*half width at half maximum*) llamado también “el medio de la forma”<sup>10</sup>. La función  $g(x)$  es asequible a través de la medición de un material estándar de referencia. Un ejemplo de función de resolución instrumental es mostrado en la Figura 1, para el D1B instrumento de neutrones de ILL-Grenoble y para el instrumento de rayos-x de CRISMAT-Cae<sup>10</sup>.

Figura 1. Curvas de resolución instrumental para un difractómetro de neutrones (D1B) y un difractómetro de rayos-x (INEL CPS120)



Fuente: CHATEIGNER, D. Combined Analysis. CRISMAT-ENSICAEN, URM CNRS 6508. Pág 12. 2007. [www.ecole.ensicaen.fr/chateing/texture/combined.pdf](http://www.ecole.ensicaen.fr/chateing/texture/combined.pdf)

**Origenes de  $f(x)$ .** Usando difractómetros con alta resolución es posible observar la desviación de  $h(x)$  debido a la microestructura de la muestra. El incremento del ensanchamiento de línea se presenta esencialmente por los siguientes efectos:

- i. Ensanchamiento debido al tamaño finito de los cristalitos: pequeños cristalitos ocasionan un incremento en el ancho de las líneas de difracción. Un análisis sencillo de tal ensanchamiento fue dado por Sherrer en 1928:

$$\Delta(2\theta) = \frac{K\lambda}{T \cos\theta} \quad (10)$$

En la cual  $T$  es el espesor medio de los cristalitos para la dirección  $h$  seleccionada por  $\theta$ , y  $K$  es la constante de Sherrer, cercana a la unidad, la cual depende de la forma de los cristalitos<sup>10</sup>.

- ii. Ensanchamiento debido a micro-distorsiones: este ensanchamiento es definido por las variaciones no uniformes de  $d_{hkl}$ , lo cual puede producirse por tensiones externas, defectos cristalinos (dislocaciones, por ejemplo) o variaciones composicionales locales (en soluciones sólidas, por ejemplo). Es posible señalar:

$$\Delta(2\theta) = 4\varepsilon \tan\theta \quad (11)$$

Donde  $\varepsilon$  es la deformación relativa de la distancia interreticular:

$$\varepsilon = \Delta d_{hkl} / d_{hkl} \quad ^{10}.$$

Los efectos por microtensiones y los tamaños cristalinos pueden ser presentados simultáneamente en la misma muestra. Su medida, por ejemplo para determinar la

forma anisotrópica de los cristalitas, no es siempre sencilla y varía de acuerdo a la complejidad del método propuesto para su cálculo (Warren 1969, Klug y Alexander 1974)<sup>14</sup>.

**2.2.3 Parámetros que describen un pico de difracción.** Los parámetros usados para definir un pico de difracción son:

- I. Posición de las contribuciones individuales: en este caso, se considera la siguiente ecuación en la determinación del baricentro,

$$\langle 2\theta \rangle = \frac{\int 2\theta I(2\theta) d(2\theta)}{\int I(2\theta) d(2\theta)} \quad (12)$$

- II. Su dispersión angular o energética (FWHM)
- III. El área bajo la curva (intensidad)
- IV. Su forma

Estos parámetros juegan un papel importante en la identificación de sustancias sólidas, caracterización estructural, entre otras. De esta forma, es de gran importancia operar una cuidadosa calibración del instrumento para evitar tanto como sea posibles errores sistemáticos. También, algunos defectos estructurales o estados microestructurales (tal como tensiones residuales) pueden cambiar los picos de difracción, lo cual debe tenerse en cuenta antes de suministrar cualquier resultado de un análisis<sup>15</sup>.

**2.2.4 Refinamiento de estructura por ajuste del perfil de difracción.** Una aproximación al perfil de difracción inicia con la estimación de las intensidades integradas  $I_k^0$ , en orden a calcular nuevas intensidades en el ciclo  $n+1$ ,  $I_k^{n+1}$ , usando la expresión <sup>32</sup>:

$$I_k^{n+1} = \sum_l I_k^n \Omega_{lk} \frac{y_{lo} - y_{lb}(n)}{y_{lc}(n) - y_{lb}(n)} \quad (13)$$

Donde  $y_{lb}$  es el *background* asociado a la  $l^{\text{th}}$  intensidad observada  $y_{lo}$ .

Este método fue propuesto inicialmente por Rietveld y es la técnica más usada actualmente en estos procedimientos debido su eficiencia en difracción de polvo cuando la estructura cristalina de la muestra es conocida. Originalmente fue desarrollado para experimentos con radiación monocromática y posteriormente modificado para permitir análisis de datos obtenidos con tiempo de vuelos de neutrones y dispersión de energía de rayos-x <sup>6</sup>.

Los algoritmos de Rietveld usan toda la información del rango espectral experimental, incluyendo información fuera de los picos de difracción. Las variables usadas son:

- I. Las características instrumentales (curva de resolución del difractómetro, parámetros de desplazamiento concernientes a la desalineación del goniómetro, geometría experimental, características del detector, entre otros)
- II. Los parámetros estructurales (parámetros de la celda unidad, posiciones atómicas, ocupaciones atómicas, vibraciones térmicas, etc.)
- III. Los parámetros microestructurales (tamaño cristalino promedio y microtensiones, defectos cristalinos, etc.)

IV. Los parámetros de la muestra (orientaciones preferenciales, tensión residual, excentricidad, espesor, transparencia, absorción, fracciones de fase, etc.)<sup>17</sup>.

El proceso de minimización se realiza de acuerdo a la siguiente función <sup>32</sup>:

$$M = \sum_i w_{io} (y_{io} - y_{ic})^2 \quad (14)$$

Donde  $w_{io} = \frac{1}{\sigma_{io}^2}$ , es el peso estadístico asociado a la intensidad observada  $y_{io}$  en el  $i^{th}$  punto medido ( $\sigma_{io}$  es la varianza asociada a la intensidad observada), y  $y_i = y_{io} - y_{ib}$ . Durante el refinamiento, el peso usado es  $w_{io} = \frac{1}{y_{io}}$ , mientras para un refinamiento usando la máxima probabilidad (Bernoulli 1861, Fisher 1922) se usa  $w_{io} = \frac{1}{y_{io}}$ . La ecuación 14 implica que las medidas son independientes y que las variaciones de las observaciones obedecen a una distribución de frecuencia normal. El segundo esquema pesado es entonces preferido para diagramas con bajos niveles de cuentas, donde las distribuciones normales no son satisfechas<sup>10</sup>.

Las intensidades calculadas son determinadas adicionando las contribuciones de todos los picos para todas las fases  $N_\phi$  de la muestra, la cual es sobrepuesta con las contribuciones del *background* en cada punto  $i$ :

$$y_{ic} = y_{ib} + \sum_{\phi=1}^{N_\phi} S_\phi \sum_{k=K_1}^k j_{\phi k} L p_{\phi k} P_{\phi k} |F_{\phi k}|^2 \Phi_{i\phi k} \quad (15)$$

Donde:

- I.  $S_\phi$  es el factor de escala, proporcional a la fracción de volumen de cada fase refinada
- II.  $j_{\phi k}$  es el factor de multiplicidad del pico para fase  $\phi$

- III.  $L\rho_{\phi_k}$  es el factor de Lorentz-polarización
- IV.  $P_{\phi_k}$  es el factor de corrección que describe la orientación preferencial de la fase  $\Phi$
- V.  $|F_{\phi_k}|$  es el modulo del factor de estructura (incluyendo factores de agitación térmica) de la fase  $\Phi$
- VI.  $\Omega_{i\phi_k}$  describe la función de perfil de los picos de la fase  $\Phi$ , la cual representa el ensanchamiento potencial de la muestras y del instrumento<sup>18</sup>.

La primera sumatoria se realiza para todas las fases en la muestra y la segunda para todas las reflexiones  $k$ , la cual contribuye al  $i^{\text{th}}$  punto medido. Debido a que las colas de la función  $\Omega_{i\phi_k}$  decrecen rápidamente, el cálculo de la contribución de una reflexión determinada  $k$  en el ángulo  $2\theta_i$  es necesario solo en un rango límite a cada lado del baricentro del pico. Para una forma Gaussiana, este rango es típicamente 1,5 veces el FWHM del pico. Sin embargo, este valor puede ser incrementado para perfiles que comprenden contribuciones Lorentzianas<sup>10</sup>.

El programa original de 1969, fue escrito para análisis de difracción de polvo monocromática de neutrones y ha sido extensamente distribuido por el autor. No obstante, estos programas y algoritmos han sido mejorados por muchos autores. El desarrollo de Von Dreele *et al* (1982) fue llevado a cabo en orden a analizar datos de tiempo de vuelo de neutrones<sup>7</sup>. Los usos han sido extendidos a los datos de difracción de rayos-x alrededor de los 70 (por Malmros *et Thomas* 1977, y Katak *et Cox* 1977)<sup>19</sup>. La mayoría de estos desarrollos permite refinamientos con cada vez más complejidad (por Pawley *et al.* 1977, Wiles *et Young* 1981, Bearlocher 1993, Lutterotti *et al.* 1999, WinMprof Jouanneaux 1999, Von Dreele 2002, y Rodriguez 2003)<sup>10</sup>. De esta forma, el refinamiento simultáneo de muchas fases es ahora aceptado por la mayoría de los programas, algunos de ellos permiten refinamientos de estructura magnética, tal como Fullprof (por Rodriguez

2003)<sup>20</sup>, y estructuras moduladas, tal como Jana (por Dusek 2001)<sup>10</sup>. El programa MAUD por Lutterotti et al en 1998<sup>8</sup>, permite además la combinación de la mayoría de diferentes aproximaciones (textura, tensión, estructura, etc.) y configuraciones experimentales. La mayoría de estos programas en sus versiones actuales permiten visualizar interfaces y dirigir en forma didáctica la mayoría de las funcionalidades.

**2.2.5 Modelado de los picos de difracción.** Un problema central de la difracción de polvo es la superposición de los picos (propuesto por Smith 1977, Smith 1989, y Wagner 1996)<sup>6</sup>. El incremento en la densidad de los picos de difracción con  $2\theta$  resulta en una fuerte superposición de los picos, particularmente para cristales de simetrías bajas e instrumentos de baja resolución. Esto genera un incremento en la dificultad de obtener información a altos valores de  $2\theta$ . El valor límite en  $2\theta$  bajo el cual los diagramas se vuelven poco confiables nunca es estrictamente definido y a menudo dificulta la determinación de la información necesitada. Este fenómeno impone la optimización de la resolución del instrumento y el tratamiento matemático en orden de obtener los mejores componentes posibles que describan una reflexión de Bragg<sup>10</sup>.

Cuando varios fenómenos físicos son observados en un diagrama de difracción, sus relativas contribuciones no pueden ser extraídas sin un modelado adecuado de los efectos de convolución. Algunas deconvoluciones deben ser llevadas a cabo con el conocimiento previo de la manera en que afecta al perfil<sup>16</sup>.

**Background.** La medida del *background* en el  $i^{\text{th}}$  punto puede ser modelada usando diferentes aproximaciones, dependiendo de la posibilidad de dar una explicación física a la señal observada. Una función usada en ausencia de un

mejor modelo es una función polinómica de orden  $m$  en la cual el origen  $Bkpos$  es especificado. Es posible también adicionar funciones Gaussianas al *background* en orden de obtener una mejor representación, por ejemplo para el modelo de influencia directa del haz a bajos ángulos o las bandas provenientes de fases amorfas en una primera aproximación. La función usada es la siguiente:

$$y_{ib} = \sum_{g=1}^G G_{lg} + \sum_{m=0}^M B_m [(2\theta_i/Bkpos) - 1]^m \quad (16)$$

Donde:

$y_{ib}$  es el *background* calculado en el punto ( $i$ ),

$G$  es el número total Gaussiano,

$M$  el orden del polinomio,

$2\theta_i$  y  $Bkpos$  están dados en grados<sup>18</sup>.

**Factor de estructura.** El factor de estructura esta dado por (Eberhard 1976)<sup>21</sup>:

$$F_k = \sum_j N_j f_j \exp(2\pi i [hk_j + ky_j + lz_j]) \exp(-M_j) \quad (17)$$

Donde:

- $h, k, l$  son los índices de Miller
- $x_j, y_j, z_j$  son las posiciones atómicas del átomo  $j$  en la celda unidad
- $N_j$  es la ocupación en el sitio  $j$
- $\exp(-M_j)$  es el parámetro de vibración térmica
- $f_j$  es el factor de dispersión atómico para el átomo  $j$ .

El factor de dispersión atómica es definido como:

$$f_j \left( \frac{\text{sen}\theta}{\lambda} \right) = f_0 + f' + if'' \quad (18)$$

Donde,  $f_0$  es el factor de dispersión atómico normal,  $f'$  y  $if''$  son los términos de dispersión real e imaginario respectivamente para la dispersión anómala. El valor de  $f_0$  puede ser calculado alternativamente usando la fórmula<sup>22</sup>:

$$f_j \left( \frac{\text{sen}\theta}{\lambda} \right) = \sum_{i=1}^4 [a_i \exp(-b_i(\text{sen}\theta/\lambda)^2)] + c \quad (19)$$

Los nueve coeficientes  $a_i$ ,  $b_i$  (con  $i$  desde 1 hasta 4), y  $c$  pueden ser recuperados por los programas proporcionando el nombre del átomo (átomos neutrales e iones, ejemplo:  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{O}^{2-}$  etc.).

Los parámetros atómicos que pueden ser especificados son:

- El factor de dispersión atómica ( $f_j$ ), el cual puede incluir tanto dispersión magnética como nuclear para difracción de neutrones, o dispersión real y anómala para difracción de rayos-x.
- El factor de ocupación ( $N_j$ ), el cual puede reflejar defectos en la ocupación de un sitio en particular, o más frecuentemente empleado para producir contribuciones correctas al factor de estructura de átomos situados en elementos de simetría.
- Los parámetros de vibración térmica ( $\exp(-M_j)$ ), los cuales pueden ser descritos como vibración isotrópica o anisotrópica. La corrección isotrópica de temperatura para calcular el factor de estructura se define como:

$$\exp[-B(\text{sen}\theta/\lambda)^2] \quad (20)$$

Donde  $B$  es el factor de temperatura expresado en  $\text{Å}^2$ . Este término es entonces el desplazamiento medio cuadrático del átomo. La corrección anisotrópica para la reflexión  $(hkl)$  es:

$$\exp - [h^2\beta_{11} + h^2\beta_{22} + l^2\beta_{33} + 2hk\beta_{12} + 2hl\beta_{13} + 2kl\beta_{23}] \quad (21)$$

Donde  $\beta_{11}$  a  $\beta_{23}$  son los únicos elementos del tensor simétrico que describen la vibración térmica elipsoidal.

- Los componentes del vector magnético a lo largo de cada eje de la celda unidad. Si estos parámetros son suministrados, se requiere información adicional de simetría en orden a determinar la dirección del vector magnético para cada átomo magnético en la celda unidad<sup>10</sup>.

**Orientación preferencial de los cristalitos.** La corrección por orientación preferencial debe tomarse en cuenta en la medida como los cristalitos están probablemente orientados en una o varias direcciones de la muestra. No obstante, la textura en un material se presenta particularmente en materiales elaborados mediante técnicas anisotrópicas. Por ejemplo, los cristalitos de NaCl limitados por los planos (001), los cuales tienden a orientarse paralelamente a la superficie de la muestra cuando es compactada para propósitos de medida, estas intensidades se ven favorecidas en la geometría Bragg-Brentano. No se debe confundir los efectos de textura y la falta de cuentas estadísticas en términos del número de cristalitos que son irradiados, los cuales reforzaran algunos picos. En el caso de efectos de textura, todos los planos  $hkl$ ,  $2h2k2l$ ,  $3h3k$ ,..., son reforzados (si  $hkl$  es la dirección de textura)<sup>23</sup>.

Existen dos tipos de tratamientos de textura en análisis de Rietveld. Si la textura es simple (gran simetría y dispersión regular), puede ser modelada por la forma analítica clásica (Gaussiana,...). Si es más compleja, (varias componentes de textura, distribuciones no regulares...) el tratamiento requiere un análisis de cuantificación de textura. De esta forma, la textura puede ser aproximadamente modelada usando tres parámetros<sup>10</sup>:

- Un eje de textura enlazado a la simetría de la muestra (normal a la superficie de la muestra para una muestra plana en geometrías Bragg-Brentano, eje cilíndrico en las geometrías Debye-Scherrer)
- La dirección cristalográfica  $h$  la cual tiende a alinearse con los ejes previos
- Una fuerte textura (dispersión angular, factor de textura...).

Una aproximación a la corrección por orientación preferencial es la propuesta inicialmente por Dollase en 1986 y posteriormente por Bowman *et Mendendorp* en 1994, conocida como aproximación de March-Dollase. En este análisis se considera la siguiente función:

$$P_h = \left( G_1^2 \cos^2 \alpha_h + \left( \frac{1}{G_1} \right) \text{sen}^2 \alpha_h \right)^{-3/2} \quad (22)$$

Donde  $\alpha$  es el ángulo agudo entre el vector de dispersión y el eje de orientación preferencial. Originalmente, la corrección asumió una distribución Gaussiana del eje de orientación de los cristalitos individuales sobre la normal al plano de la muestra. En este caso,  $G_1$  es el parámetro refinable ( $G_1 = 1$ : sin orientación preferencial, es decir, para orientaciones aleatorias) que ahora controla la forma de distribución y es el índice de la orientación<sup>23</sup>.

Este modelo provee:

- Un factor de corrección de orientación preferencial con mínimo o máximo en  $\alpha = 0^\circ$
- Un único parámetro a ajustar
- La posibilidad de normalización de la orientación:

$$\int_0^{\pi/2} P_h d\alpha = 1 \quad (23)$$

Esta propiedad es muy importante en orden de mantener constante la intensidad total difractada en un diagrama de difracción para cualquiera que sea la forma de distribución  $P_h$ .

Sin embargo, este tipo de formulación es solo válida para distribuciones axiales, componente única y texturas (con simetría cilíndrica alrededor del vector de dispersión, y para geometría Bragg-Brentano), para los cuales se ha demostrado que proporciona correcciones eficientes (por O'Connor *et al.* 1991, Capkova 1993, Cerny 1995)<sup>24</sup>. Este modelo es implementado en todos los programas de refinamiento, y algunos de ellos permiten dos componentes de textura de este tipo. Para todas las otras texturas, las mediciones y formalidades para resolverla son más complejas.

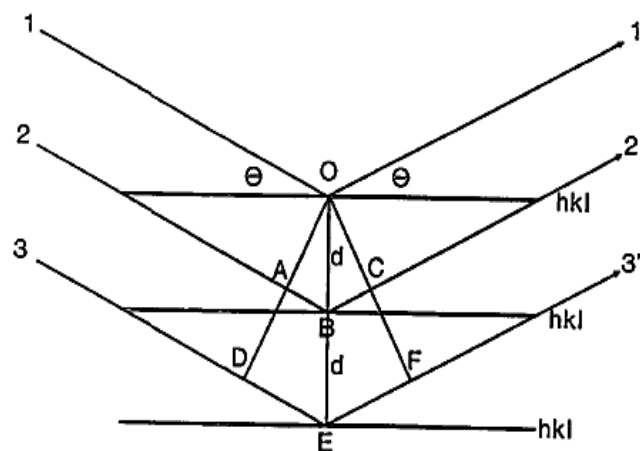
La orientación preferencial de los cristalitos en un material policristalino es un asunto de gran interés en materiales de uso industrial. Un gran número de materiales se basan en propiedades del tensor físico de los cristalitos. Por ejemplo, los materiales cerámicos de hexaferrita de bario, usado comúnmente como sello en puertas de refrigeradores, son materiales policristalinos en los cuales solo la dirección (00 $l$ ) tiene un momento magnético. Así, los procedimientos

de fabricación y control de calidad deben involucrar manipulación y medida del grado de orientación preferencial en el cerámico. La manera más común de evaluar el tipo y extensión de la orientación es mediante la medición de la figura de polo (*figure of pole*) para una dirección cristalográfica particular. La figura de polo es simplemente la intensidad de una línea de difracción de Bragg particular graficada en función de la orientación tridimensional del espécimen. Esto es determinado sobre un difractómetro de figura de polo, el cual es esencialmente igual al difractómetro de monocristal, siendo capaz de rotar el espécimen a través de todas las orientaciones mientras monitorea la intensidad de difracción de una reflexión. El resultado es visualizado como una figura de polo, la cual es una proyección estereográfica en dos dimensiones <sup>25</sup>.

**Tamaño cristalino.** En la Figura 2 es mostrado que cuando la difracción ocurre, la distancia entre planos adyacentes, ABC, debe ser exactamente igual a  $1\lambda$ . La geometría requiere que cuando esta condición es encontrada, la distancia DEF entre los tres planos debe ser  $2\lambda$  y todos los triángulos similares de planos sucesivos debe también ser un múltiplo entero de  $\lambda$ . Si el ángulo de incidencia  $\theta$  es fijado de manera que la distancia ABC se hace  $0,5\lambda$ , entonces DEF será  $1,0\lambda$ , etc. Así, cada par de planos cancelará exactamente cada plano de difracción sucesivo. Esto no solo significa que la difracción no es observada, de hecho toda la intensidad incidente será extinguida por lo que recibe el nombre de *extinción de Bragg*. Ahora, considerando que el haz de rayos-x incidente esta un 10% alejado del ángulo de Bragg tal que  $ABC = 1,1 \lambda$ , la geometría genera entonces el triangulo DEF con  $2,2 \lambda$ , y el corrimiento de fase de las ondas dispersadas del sexto plano hacia bajo de la superficie en la Figura 2 será  $5,5 \lambda$ , el cual está fuera de fase por  $0,5 \lambda$  con respecto a la dispersión de las ondas del primer plano. Cuando son considerados todos los planos de todas las celdas unidad, es observado que no ocurrirá una dispersión neta; esto es, habrá una celda que cancelará exactamente otra celda en el camino recorrido por las ondas, excepto

cuando se encuentren exactamente en el ángulo de Bragg, donde todas las ondas difractadas se encontrarán en fase <sup>23</sup>.

Figura 2. Condición de Bragg observada en planos que difractan la radiación



Fuente: JENKINS, R and SNYDER, R. L. X-ray powder diffractometry, *John Wiley & Sons, Inc.* New York. Pág 48. 1996

Si  $\theta$  es cercano al ángulo de Bragg, de manera que la distancia ABC es igual a  $1,001 \lambda$ , entonces la dispersión del primer plano será cancelada por la dispersión del plano 501 en el cristal, con un cambio de fase de  $500,5 \lambda$ . Similarmente, cuando ABC es  $1,00001$  la dispersión será cancelada por el plano 50001 en el cristal. De esta forma queda claro que las reflexiones de Bragg solo ocurrirán exactamente en el ángulo de difracción de Bragg, produciendo una forma de pico. Sin embargo, si el cristal tiene solo un tamaño de  $1000 \text{ \AA}$ , entonces los planos necesitados para cancelar, por ejemplo el plano (100), con una distancia ABC de  $1,0001 \lambda$  (es decir el plano 5001) no se presenta. Así, los picos de difracción

empiezan a mostrar intensidad en un  $\theta$  más bajo y finaliza en un  $\theta$  más alto que el ángulo de Bragg. Esta es la fuente de “ensanchamiento por tamaño cristalino” de las líneas de difracción <sup>23, 26</sup>.

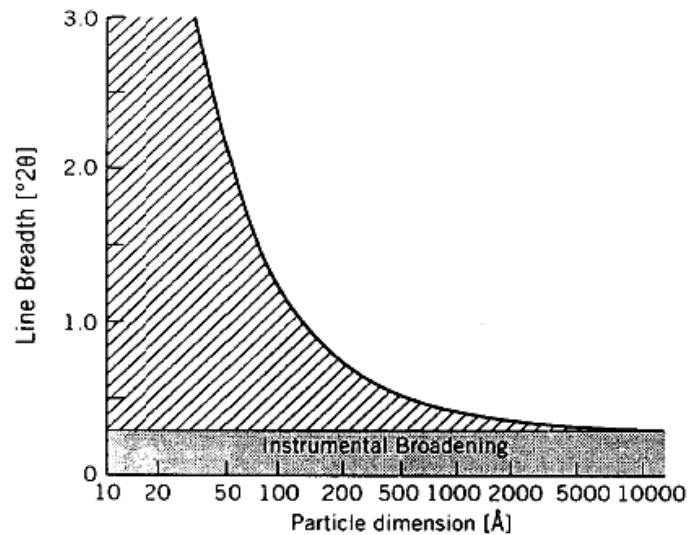
El ensanchamiento observado puede ser usado para determinar el tamaño de los cristalitos de menos de 1  $\mu\text{m}$  en materiales de interés. Cristalitos más grandes de 1  $\mu\text{m}$  típicamente tienen suficiente número de planos para permitir la visualización del ancho inherente de Darwin (el ancho dictaminado por el principio de incertidumbre), ensanchamiento adicional por efectos instrumentales, sin contribución del ancho por tamaño cristalino <sup>23, 27</sup>.

El ensanchamiento de un pico por tamaño cristalino  $\beta_{\zeta}$ , puede ser relacionado usualmente a las dimensiones medias del cristalito ( $\zeta$ ) de acuerdo a la ecuación de Sherrer:

$$\zeta = \frac{K\lambda}{\beta_{\zeta} \cos\theta} \quad (24)$$

Donde  $\beta_{\zeta}$  es el ensanchamiento de línea debido a efectos de tamaños cristalinos pequeños. Aquí,  $\beta_{\zeta}$  es dado por  $(B - b)$ , siendo  $B$  el ancho de la línea de difracción observada en la altura media del máximo de intensidad, y  $b$  el ancho instrumental o el ancho de un pico de un espécimen que no exhibe ensanchamiento más allá del inherente al aportado por el equipo. Debe notarse que  $\beta_{\zeta}$  debe ser dado en radianes;  $K$  es el factor de forma, el cual toma un valor aproximado de 0,9. En la Figura 3 se observa el comportamiento del ancho de línea en función de las dimensiones del cristalito. Aquí puede ser observado que a valores mayores de 10000 Å (1  $\mu\text{m}$ ) el ancho de línea se debe fundamentalmente al instrumento <sup>23</sup>.

Figura 3. Ancho de línea en función de la dimensión del cristalito



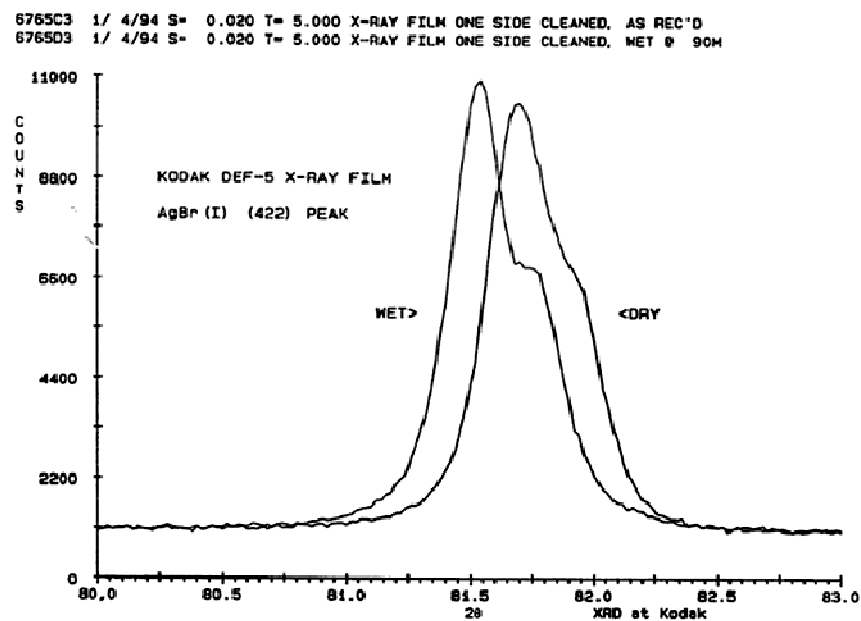
Fuente: JENKINS, R and SNYDER, R. L. X-ray powder diffractometry, *John Wiley & Sons*, Inc. New York. Pág 90. 1996

De esta forma, el ensanchamiento de línea puede ser usado en el cálculo de tamaños cristalinos en el caso de conocer el aporte por el instrumento. Sin embargo, una segunda causa de ensanchamiento, llamada “los efectos de la tensión”, puede hacer más complejo el estudio de la forma de los picos de difracción<sup>23</sup>.

**Stress y Strain Residual.** La tensión en un material puede producir dos tipos de efectos en los patrones de difracción. Si la tensión es de compresión o tensión uniforme, es llamado *macrostress* y las distancias dentro de la celda unidad o se vuelven más pequeños o más grandes respectivamente. Esto será observado

como un cambio en la localización de los picos de difracción. Este *macrostress* es medido por un análisis de los parámetros de celda. En la Figura 4 se muestra un pico de difracción de AgBr en una película fotográfica. La expansión diferencial entre el substrato de la película y el AgBr causa *macrostress* que cambia los parámetros de celda y cambia la posición de los picos en el espécimen seco (tensionado) de aquel espécimen húmedo (no tensionado) <sup>23</sup>.

Figura 4. Difracción de AgBr tensionado (seco) y no tensionado (húmedo) en una película fotográfica



Fuente: JENKINS, R and SNYDER, R. L. X-ray powder diffractometry, *John Wiley & Sons, Inc.* New York. Pág 92. 1996

El *microstrain* es producido por una distribución de ambos tipos de fuerzas, tensión y compresión, dando como resultado picos de difracción anchos alrededor de su posición original. Ambos efectos, tamaño cristalino y tensiones residuales generalmente producen ensanchamiento simétrico. La asimetría observada en los perfiles de difracción es usualmente debida a efectos instrumentales o en algunos casos, al tipo de defecto presentado. El *microstrain* en cristalitos puede venir de un gran número de fuentes: dislocaciones (la fuente más importante), vacancias, expansiones y contracciones térmicas, etc. Cualquiera que sea la causa de las tensiones residuales en un cristalito, el efecto causará una distribución de los valores de  $d_{hkl}$  alrededor del normal no tensionado, o macrotensionado <sup>28</sup>.

La Figura 5 muestra una visión simplificada del efecto de la aplicación de tensiones no uniformes a una serie de filas de celdas unidad (por simplicidad, simplemente una fila de celdas es mostrada en la Figura 5). El efecto de la tensión sobre el conjunto es una curvatura sobre la fila de celdas hacia un arco. En razón a que las celdas deben permanecer en contacto, estas son distorsionadas. Mientras el valor promedio de  $d_{hkl}$  en la parte interna de la curva formada por las distorsiones es menor que el promedio, el valor promedio de  $d_{hkl}$  en la cima de la curva es más grande que el promedio. Así, hay ahora un rango de valores de  $d_{hkl}$  con un rango equivalente de  $2\theta$  y un ensanchamiento de la línea de difracción <sup>9, 23</sup>. Ver Figura 5c.

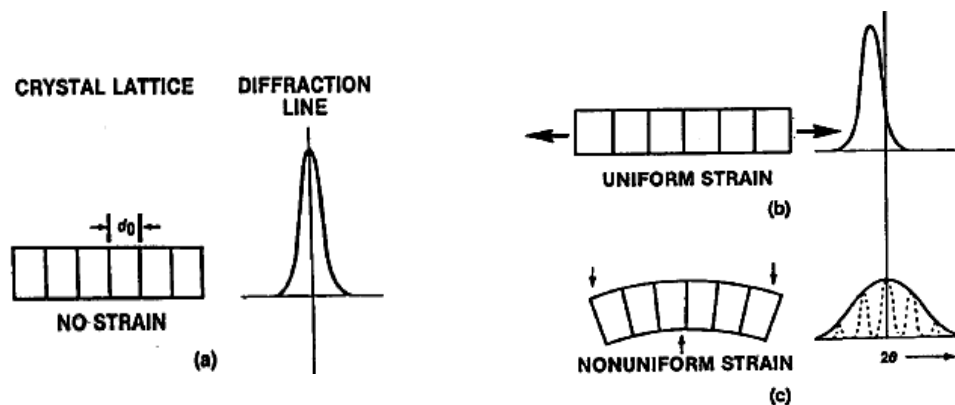
En la Figura 6 se muestra un ejemplo de la disminución de tensión en la estructura por un proceso de recocido (*annealing*) del material. Debido a un enfriamiento rápido, el material puede solidificarse rápidamente, causando un aumento de la tensión en el material. Si un material es recocido a temperaturas suficientemente grandes y enfriado lentamente, el *microstrain* es reducido, tal como se logra apreciar en la forma de las líneas de difracción (Figura 6)<sup>29</sup>.

El *microstrain* residual  $\epsilon$  produce un ensanchamiento en los picos de difracción, los cuales están relacionados por <sup>2, 10</sup>:

$$\beta_{\epsilon} = 4\epsilon \tan\theta \quad (25)$$

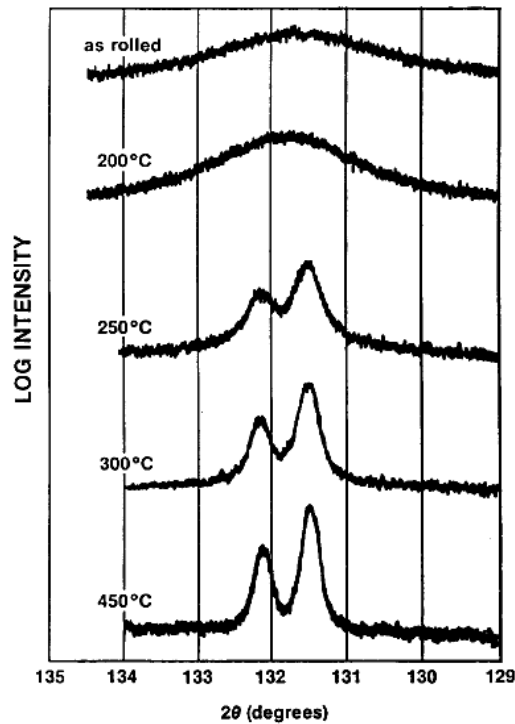
Donde  $\beta_{\epsilon}$  (dado en radianes) es el ensanchamiento adicional de un pico de difracción observado (más allá del ensanchamiento instrumental inherente) causado por la distribución no uniforme de tensiones. El *microstrain* inducido sigue una función tangencial, mientras el ensanchamiento por tamaño cristalino tiene una dependencia  $1/\cos\theta$ , de manera que la separación de estos efectos es posible <sup>3, 9</sup>.

Figura 5. Contracción y expansión de los valores de  $d_{hkl}$  ocasionados por tensiones en la estructura. a) estructura no tensionada, b) estructura con tensiones homogéneas y c) estructura con tensiones no homogéneas



Fuente: JENKINS, R and SNYDER, R. L. X-ray powder diffractometry, *John Wiley & Sons*, Inc. New York. Pág 93. 1996

Figura 6. Material recocido en el cual disminuyen los efectos de ensanchamiento debido a la muestra



Fuente: JENKINS, R and SNYDER, R. L. X-ray powder diffractometry, *John Wiley & Sons*, Inc. New York. Pág 94. 1996

El valor de las microtensiones residuales es expresado en términos de r.m.s. es decir, lo que se conoce en matemáticas como *root mean square*, también conocida como media cuadrática. El nombre viene de la raíz cuadrada de la media del cuadrado de los valores en cuestión.

**Asimetría del pico.** Es observado que los picos de difracción exhiben alguna asimetría, particularmente a bajos ángulos en configuraciones Bragg-Brentano.

Este efecto puede provenir de la convolución de la forma de los *slits* con la señal de la muestra. Geométricamente, la intersección del *slit* y un cono de Debye-Scherrer de media apertura  $\alpha$  introduce distorsiones de la forma de los picos, lo cual es más detectable a bajos ángulos. Este efecto puede ser corregido durante el refinamiento mediante la multiplicación de  $y_{i0}$  por un factor de asimetría<sup>18, 23</sup>.

Existen varios modelos para corregir la asimetría, dependiendo de la geometría usada y algunas condiciones de medida. Una de ellas es la conocida como corrección de Howard (1982)<sup>10, 23</sup>, la cual emplea reglas de integración de Simpson o Bode y es aplicada en forma de una suma de  $n$  picos, siendo  $n$  el número de la ordenada de integración. Por ejemplo, si la función usada es Pseudo-Voigt, la función de corrección de la forma de pico será definida como:

$$\Omega_{ik}(2\theta_i) = \sum_{l=1}^n g_l PV[2\theta_i - f_l(\alpha)P / \tan(2\theta_k)] \quad (26)$$

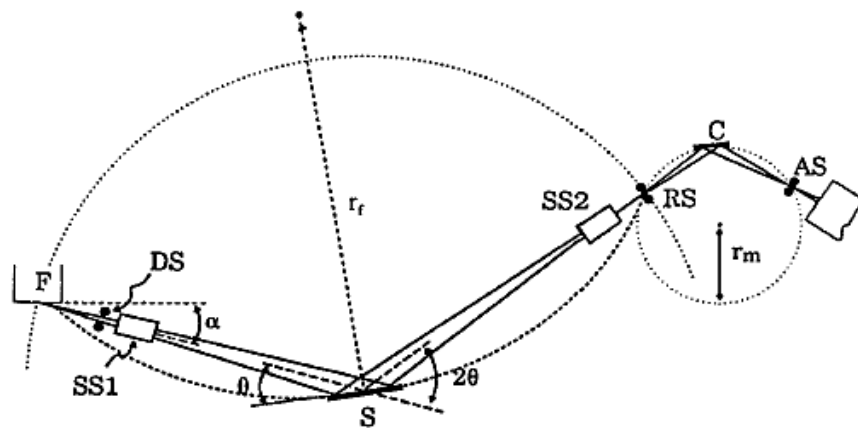
Donde  $P$  es el parámetro de asimetría ( $P = 0$  significa no corrección). Los valores de los coeficientes de la regla de Simpson y Bode,  $f_l$  y  $g_l$ , dependen del número de términos en la sumatoria.  $f_l(\alpha)$  está relacionado a las coordenadas de posición;  $\alpha$  es un parámetro refinable que habilita las posiciones no solamente equidistantes. Dependiendo del programa utilizado durante el refinamiento, la corrección puede ser aplicada a unas u otras funciones de forma del pico. En este caso, los parámetros refinables son  $P$  y  $\alpha$ <sup>23</sup>.

**2.2.6 Difractómetro Bragg-Brentano.** Existe gran variedad de geometrías para análisis de muestras policristalinas las cuales dependen del ensayo que se desee realizar, o de las propiedades que se deseen medir en un determinado material. Una de ellas es la Bragg-Brentano que emplea una geometría de parafocalización. Una observación bidimensional es observada en la Figura 7. Un haz divergente de

radiación viene del foco (F) del tubo de rayos-x y pasa inicialmente a través de un *slit* divergente (DS), y posteriormente a través de un colimador (*Soller slits*, SS1), antes de interactuar con el espécimen (S) en un ángulo  $\theta$ . El rayo difractado deja el espécimen en un ángulo  $2\theta$  respecto al haz incidente (y  $\theta$  a la superficie de la muestra). A continuación pasa por un segundo colimador (SS2), a través del *slit* de recepción (RS) hacia el detector. Posteriormente, pasa por un Monocromador de haz difractado, el cual consiste de un cristal (C), y un *slit* detector (AS). En orden de establecer la condición de parafofocalización, los ejes de la línea de foco del tubo (F-S) de rayos-x y del *slit* de recepción (S-RS) son equidistantes del eje del goniómetro<sup>23</sup>.

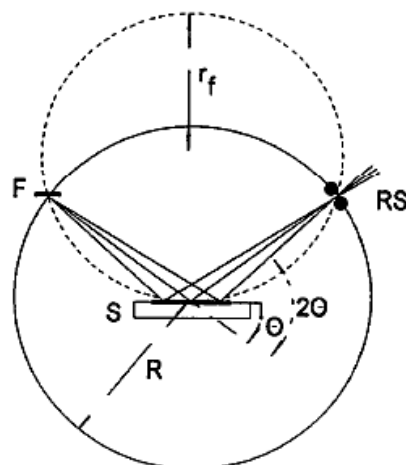
Como se puede apreciar en la Figura 8, el *slit* de recepción y el detector esta acoplados y se mueven alrededor del círculo del goniómetro de radio R centrado en el espécimen, en orden a escanear en un rango de  $2\theta$  (ángulo de Bragg). La distancia de la fuente al espécimen y del espécimen al *slit* de recepción son iguales a R. Para escaneos de tipo  $\theta/2\theta$ , el goniómetro rota el espécimen un ángulo  $\theta$  y el detector, un ángulo  $2\theta$  alrededor del mismo eje. La superficie del espécimen queda de esta forma tangencial al círculo de focalización de radio  $r_f$ . El propósito de los colimadores SS es limitar la divergencia axial controlando de esta manera la forma de los picos de difracción<sup>23</sup>. Dos círculos (realmente cilindros) son generados por una geometría Bragg-Brentano, el círculo del goniómetro y el círculo de focalización.

Figura 7. Geometría Bragg-Brentano



Fuente: JENKINS, R and SNYDER, R. L. X-ray powder diffractometry, *John Wiley & Sons*, Inc. New York. Pág 183. 1996

Figura 8. Círculos de focalización y del goniómetro



Fuente: JENKINS, R and SNYDER, R. L. X-ray powder diffractometry, *John Wiley & Sons*, Inc. New York. Pág 184. 1996

La fuente (F), la muestra (S), y el *slit* de recepción (RS) quedan sobre la circunferencia del círculo de focalización de radio  $r_f$ . Las distancias de la fuente a la muestra y de la muestra al *slit* son fijas, de manera que el radio  $r_f$  debe variar con el ángulo de difracción. La expresión que relaciona los círculos del goniómetro y de focalización es la siguiente:

$$r_f = \frac{R}{2\text{sen}\theta} \quad (27)$$

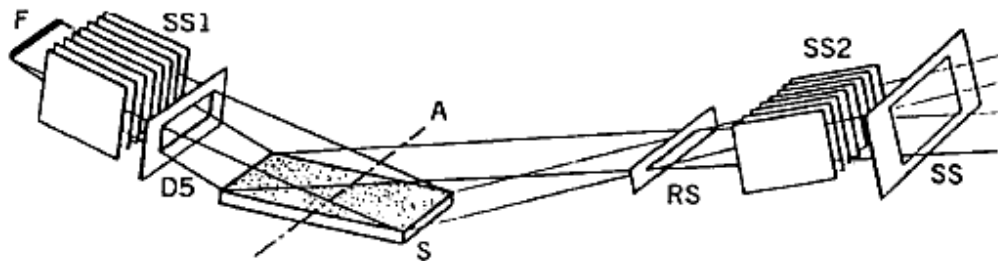
Algunos de los requerimientos de esta geometría son asignados durante su construcción, sin embargo, algunos de ellos son encontrados durante un procedimiento de alineación por parte del usuario. A pesar de un buen ajuste en las propiedades geométricas del instrumento, todas las medidas están sujetas a ciertos errores, incluyendo divergencia axial, planaridad de la muestra, transparencia de la muestra, y desplazamiento de la muestra<sup>23, 30</sup>.

**2.2.7 Aberraciones Sistemáticas.** Existen tres errores sistemáticos particularmente notables con la geometría de parafofocalización:

**Divergencia axial.** El error ocasionado por la divergencia axial se debe a la divergencia del haz de rayos-x a lo largo del eje del difractómetro en el plano de la muestra. Esta divergencia ocurre debido al ancho de los *slits* y a la distancia a lo largo de la línea de foco desde el tubo de rayos-x (típicamente 12 mm). En la Figura 9 se puede apreciar cómo la radiación de la línea fuente F diverge a través del *slit* DS hacia la muestra<sup>15</sup>.

Una fuente típica de rayos-x se encuentra en línea horizontal paralela a la superficie de la muestra. El *slit* de divergencia D5 (en la Figura 9) limita el ancho del haz en el plano de la muestra. El *slit* de recepción (RS) y el *slit* de dispersión (SS) realizan la misma función sobre el haz.

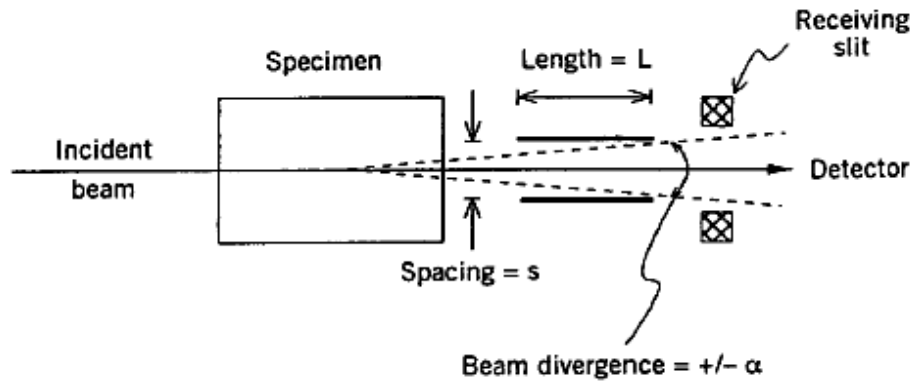
Figura 9. Divergencia axial sobre la muestra en una geometría Bragg-Brentano



Fuente: JENKINS, R and SNYDER, R. L. X-ray powder diffractometry, *John Wiley & Sons, Inc.* New York. Pág 187. 1996

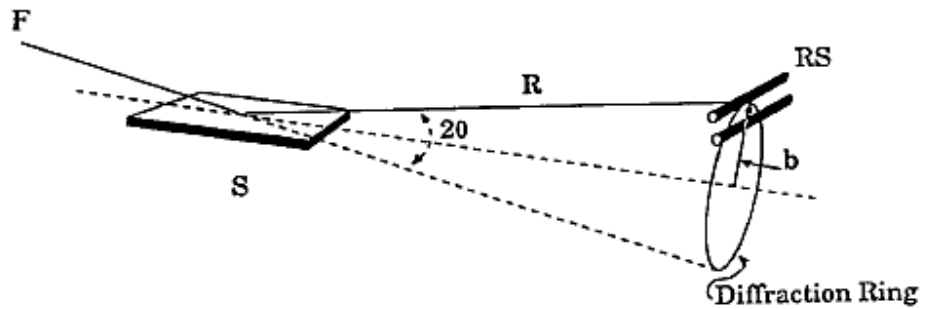
El error de divergencia axial permitida por un colimador *soller* dependerá del espacio  $s$  y la longitud  $L$  mostradas en la Figura 10. Cada lado del haz incidente emerge entre platos adyacentes de los *slits* y actúa como el haz en una cámara de Debye-Scherrer, produciendo conos de difracción. La Figura 11 muestra uno de los conos interceptado por los *slits*, mientras la Figura 12 muestra conos adyacentes produciendo el fenómeno de asimetría en los picos de difracción.

Figura 10. Divergencia axial permitida por un colimador *soller*



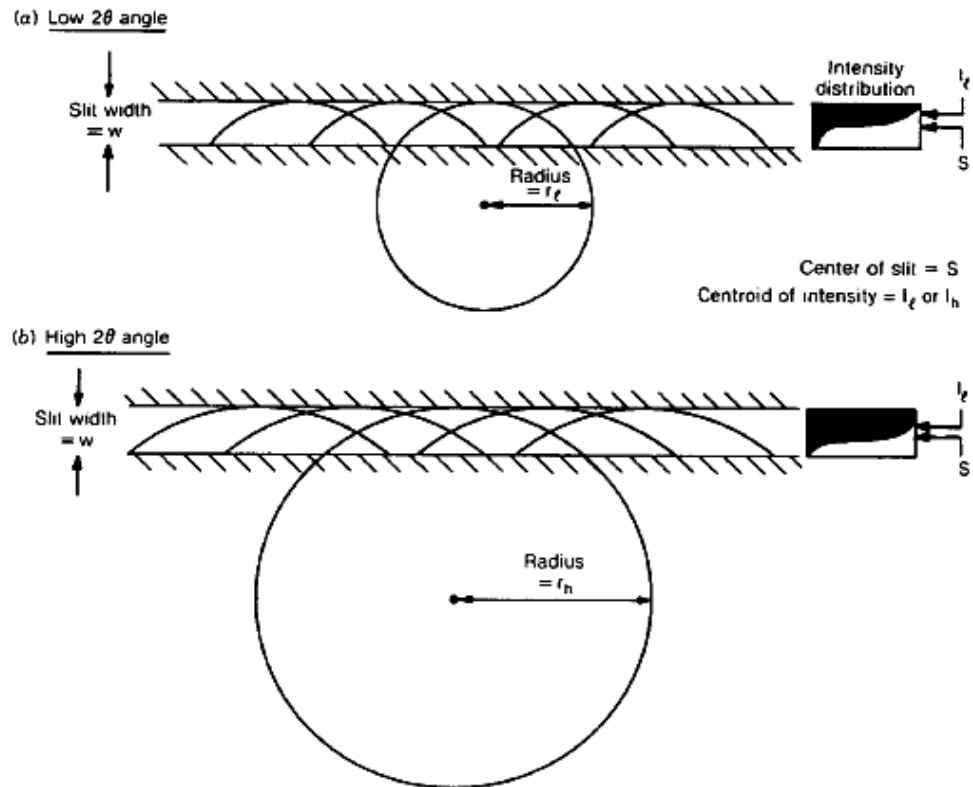
Fuente: JENKINS, R and SNYDER, R. L. X-ray powder diffractometry, *John Wiley & Sons*, Inc. New York. Pág 189. 1996

Figura 11. Intersección de un anillo de Debye con un *slit* RS



Fuente: JENKINS, R and SNYDER, R. L. X-ray powder diffractometry, *John Wiley & Sons*, Inc. New York. Pág 189. 1996

Figura 12. Forma del pico debido a la divergencia axial



Fuente: JENKINS, R and SNYDER, R. L. X-ray powder diffractometry, *John Wiley & Sons*, Inc. New York. Pág 190. 1996

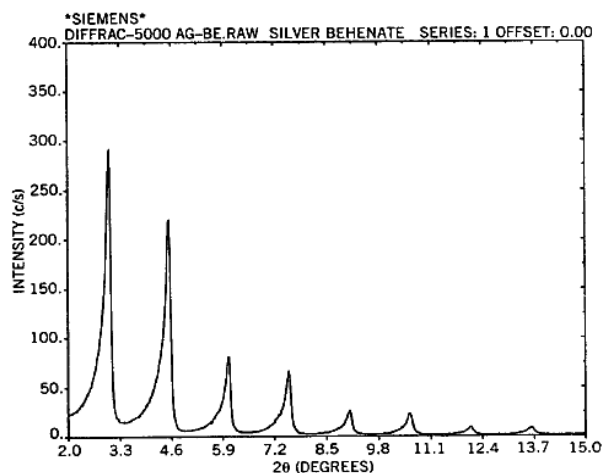
El incremento del radio ( $r_n$ ) de los anillos de Debye con el ángulo de difracción, causa una variación de la intensidad a través de los *slits*, dejando un error mostrado por las siguientes ecuaciones:

$$\Delta 2\theta = -h^2(K_1 \cot 2\theta + K_2 \operatorname{cosec} 2\theta)/3R^2 \quad (28)$$

$$\Delta 2\theta = -0,0125 \cot 2\theta + 0,00188 \operatorname{cosec} 2\theta \quad (29)$$

El efecto de la divergencia axial causa una asimetría en la forma de los picos de difracción, dando como resultado un perfil asimétrico que es más pronunciado a bajos ángulos. Esta es la principal causa de asimetría en los perfiles de difracción<sup>15</sup>. La forma de reducir este efecto de asimetría es reduciendo el tamaño de los *slits*, sin embargo, esto ocasionaría una disminución considerable en la intensidad de los picos. Es por esta razón, entre otras, que la intensidad de los picos de difracción disminuye a medida que aumenta el valor angular, debido a que a mayores ángulos el radio de los círculos ocasionados por los cono de Debye aumenta, ocasionando así menor asimetría y a su vez, menor intensidad. Este fenómeno puede apreciarse mejor en la Figura 13.

Figura 13. Asimetría típica en un perfil de difracción

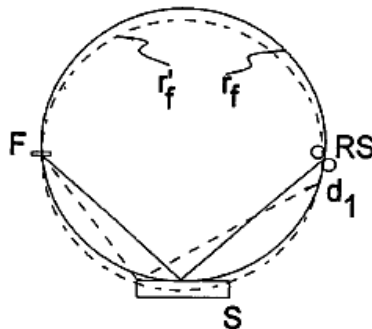


Fuente: JENKINS, R and SNYDER, R. L. X-ray powder diffractometry, *John Wiley & Sons*, Inc. New York. Pág 191. 1996

Desde luego, la disminución de la intensidad a altos ángulos también se debe a la disminución del número de cristalitos iluminados al tener menor área sombreada por el haz sobre la muestra, dando como resultado una disminución en las cuentas estadísticas<sup>31</sup>.

**Error debido a la planaridad de la muestra.** En la Figura 14 se aprecia el error observado por la planaridad de la superficie de muestra. En este caso, la planaridad permite que los puntos tangentes al círculo de focalización, y que cumplen perfectamente con las condiciones de focalización, varíen respecto al valor del ángulo de medida <sup>15</sup>. El efecto es que la intensidad de los picos, en los puntos no tangentes, ocurre en un punto  $d_1$  el cual es más bajo en ángulo que la posición del *slit* de recepción RS. Debido a la distorsión evidente del círculo de focalización, la planaridad de la superficie de la muestra causa un ensanchamiento asimétrico de las líneas de difracción hacia bajos valores de  $2\theta$ . De esta forma, la magnitud del error depende de la apertura de los *slits* y del ángulo de difracción <sup>31</sup>.

Figura 14. Error debido a la planaridad de la muestra



Fuente: JENKINS, R and SNYDER, R. L. X-ray powder diffractometry, *John Wiley & Sons, Inc.* New York. Pág 192. 1996

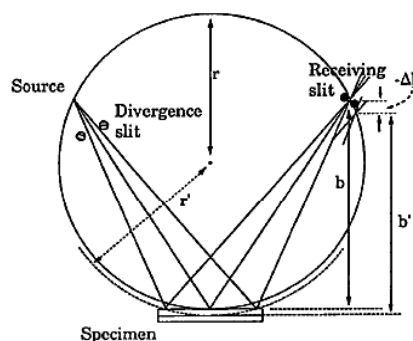
Este error se describe por la siguiente ecuación:

$$\Delta 2\theta = -\frac{\alpha^2 \cot \theta}{343,8} \quad (30)$$

Donde  $\alpha$  es la apertura angular de la divergencia por los *slits* en grados, y  $\theta$  es expresado en radianes. El factor 343,8 se deriva de un número constante para la geometría del difractómetro dada. Esta constante incluye el radio del círculo del goniómetro, configuración de los colimadores, etc. El radio de focalización decrece con el incremento del ángulo de Bragg, de manera que el error se incrementa con  $2\theta$ <sup>23, 15</sup>.

**Error debido a la transparencia del espécimen.** En la Figura 15 se ilustra el efecto cuando la superficie de la muestra queda bajo el círculo de focalización. En la práctica, hay dos efectos comunes que pueden causar tales circunstancias.

Figura 15. Transparencia de la muestra



Fuente: JENKINS, R and SNYDER, R. L. X-ray powder diffractometry, *John Wiley & Sons*, Inc. New York. Pág 193. 1996

La primera de las circunstancias es la transparencia de la muestra, la cual ocurre debido a que los fotones incidentes penetran la mayoría de las capas atómicas bajo la superficie de la muestra analizada. Este error se incrementa de acuerdo a la disminución de la absorción en el material, es decir, cuando decrece el coeficiente de atenuación lineal<sup>15, 31</sup>. El error de transparencia de la muestra toma la siguiente forma:

$$\Delta 2\theta = \frac{\text{sen } 2\theta}{2\mu R} \quad (31)$$

Donde  $\mu$  es el coeficiente de atenuación lineal, y  $2\theta$  esta expresado en radianes.

Observando la Figura 15, es posible considerar otra posibilidad que logre dejar la superficie de la muestra bajo el círculo de focalización, es decir, el desplazamiento de la muestra debido a dificultades prácticas de ubicar la muestra en el goniómetro, o quizás a un mal montaje de la muestra. La forma en la que puede ser vista este error es la siguiente:

$$\Delta 2\theta = -\frac{2s \cos \theta}{R} \quad (32)$$

Donde  $s$  es el desplazamiento de la muestra del círculo de focalización, y  $\theta$  esta expresado en radianes<sup>23</sup>.

**2.2.8 Procedimiento de ajuste del patrón usando el programa especializado MAUD<sup>8</sup>.** El método de Rietveld es usado para obtener información estructural de la muestra mediante el ajuste del patrón completo de difracción, superando de esta forma el problema de la superposición de los picos y permitiendo la

extracción de una gran cantidad de información, a nivel estructural, microestructural, e incluso del instrumento. En el método de Rietveld, durante el proceso de refinamiento se varían los parámetros estructurales, los coeficientes del *background* y los parámetros del perfil mediante un procedimiento de mínimos cuadrados hasta obtener convergencia entre el perfil observado y calculado, basándose en un modelo estructural que contenga los mejores valores de partida en el proceso <sup>32, 33</sup>.

Este método fue aplicado inicialmente a datos de difracción de neutrones pero posteriormente fue adaptado para usos con rayos-x. Una limitación del método de Rietveld es que debe iniciarse con un modelo que sea una aproximación razonable de la estructura actual. Un refinamiento de Rietveld puede calcular parámetros estructurales muy precisos, como análisis cuantitativo de mezclas de fases <sup>32</sup>.

Los requerimientos básicos para cualquier refinamiento son: datos de intensidad medidos en un intervalo de  $2\theta$  (a pasos), un modelo inicial que sea cercanamente razonable a la estructura cristalina actual del material de interés y un modelo que describa la forma exacta del pico, incluyendo cualquier error sistemático en las líneas de Bragg <sup>18</sup>.

El cálculo de todos los parámetros estructurales, por medio del método de Rietveld, puede ser llevado a cabo usando cualquiera de los programas disponibles en la actualidad, tales como MAUD (*Materials Analysis Using Diffraction*), GSAS, Fullprof, TOPAS, entre otros <sup>33</sup>. MAUD, es uno de los programas que puede hacer análisis de Rietveld para extraer información de tipo estructural, microestructural, de textura y errores sistemáticos entre otros. MAUD fue creado por L. Lutterotti en la Universidad de Trento. A continuación se

presenta en forma simplificada algunas de las ecuaciones en las que se basa el programa <sup>8, 33</sup>.

Durante el refinamiento de Rietveld, la cantidad que es minimizada por el procedimiento de mínimos cuadrados es el  $R_{wp}$  (*weighted R-pattern*), el cual es dado por:

$$R_{wp} = \left[ \frac{\sum_i w_i (Y_{io} - Y_{ic})^2}{\sum_i w_i Y_{io}^2} \right]^{1/2} \quad (33)$$

Donde  $Y_{io}$  es la intensidad observada y  $Y_{ic}$  es la intensidad calculada en el paso  $i$ , y  $w_i$  es el peso estadístico asignado a cada paso:

$$w_i = \sigma_i^2 = \sigma_{ig}^2 + \sigma_{ib}^2 \quad (34)$$

Donde  $\sigma_{ib}$  es la desviación estándar del *background* y  $\sigma_{ig}$  es la desviación estándar en cada paso  $i$ . El *goodness* del ajuste puede ser estimado de la comparación de  $R_{wp}$  con el siguiente parámetro:

$$R_{exp} = \left[ \frac{N-P}{\sum_i w_i Y_{io}^2} \right]^{1/2} \quad (35)$$

Donde  $N$  es el número de puntos en el difractograma y  $P$  el número de parámetros a ser ajustados. Usualmente, los resultados son normalizados y expresados en términos de  $GoF = R_{wp}/R_{exp}$ . Si  $GoF$  fuera igual a 1 sería indicación de un ajuste perfecto <sup>8, 33</sup>.

Un patrón de difracción es simulado por ajuste de una serie de parámetros estructurales (celda unidad, coordenadas atómicas, movimiento térmico, etc.) así como parámetros microestructurales (tamaños cristalinos y r.m.s. microtensiones) y de forma de pico, además de parámetros de *background*, etc. Los datos son comparados con los datos experimentales.

El perfil calculado,  $Y_c$ , puede ser expresado en la siguiente manera:

$$Y_c(2\theta) = [B * (I * A)](2\theta) + bkg \quad (36)$$

Donde \* es el símbolo de convolución y *bkg* es una función polinomial que describe el *background*. La función que describe el ensanchamiento  $B(2\theta)$  y la parte simétrica de la función instrumental  $I(2\theta)$  pueden ser representados por una función pV (Pseudo-Voigt) la cual contiene información de  $K_{\alpha 1}$  y  $K_{\alpha 2}$ <sup>33</sup>:

$$pV(2\theta) = \sum_{\alpha 1 \alpha 2} I_{nt} (1 - \eta)(1 + S^2)^{-1} + \eta \exp(-\ln 2 \times S^2) \quad (37)$$

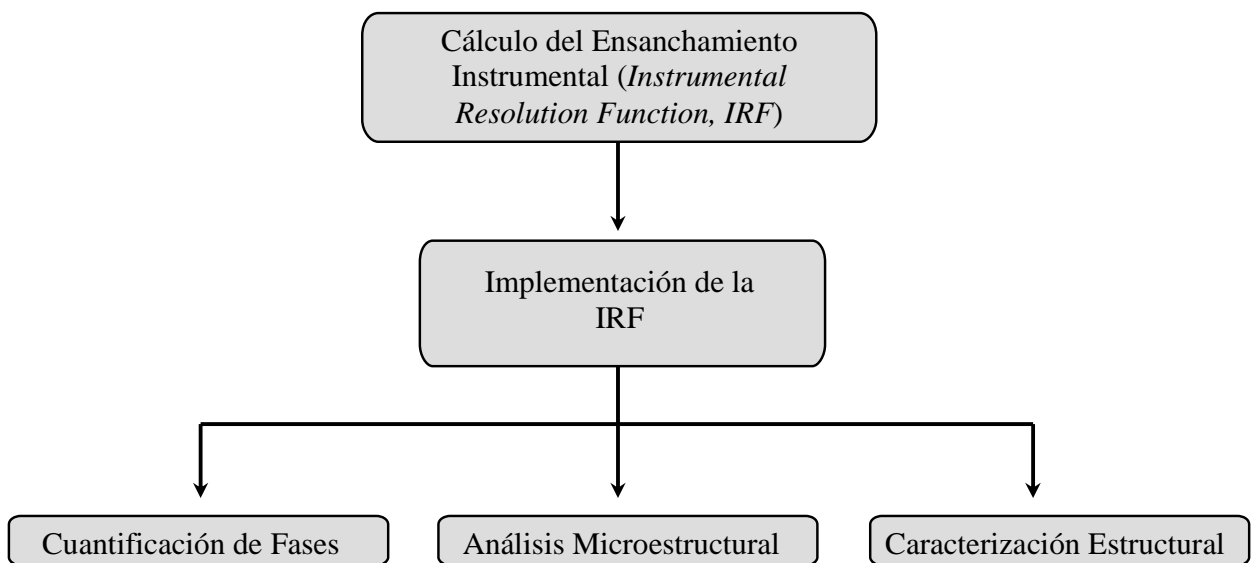
Donde  $S = (2\theta - 2\theta_o)/HWHM$ , en el cual HWHM (*half width at half máxima*) es el ancho medio en la mitad del máximo de intensidad de los picos, asumido igual para ambas contribuciones, Lorentziana (primera parte) y Gaussiana (segunda parte) en la ecuación 37. De igual forma,  $\eta$  es el carácter Gaussiano de los picos,  $\theta_o$  es el ángulo de Bragg de  $K_{\alpha 1}$ ,  $I_{nt}$  es el parámetro de escala de la función pV y  $A(2\theta) = \exp[-a|2\theta_m - 2\theta_o| \tan(2\theta_o)]$  es la parte asimétrica de la función instrumental (ecuación 36). La posición de  $K_{\alpha 1}$  se calcula a partir de los parámetros de celda considerando errores sistemáticos en la posición de los picos<sup>10, 33</sup>.

Los parámetros de forma *HWHM* y  $\eta$  para la función del perfil *B*, los cuales varían con el ángulo de dispersión, se generan del tamaño cristalino (*D*) y las

microtensiones ( $\{\varepsilon^2\}^{1/2}$ ) de la muestra siguiendo el procedimiento adoptado por Lutterotti *et al*<sup>34</sup>.

### 3. PARTE EXPERIMENTAL

La metodología de trabajo se resume en el siguiente diagrama:



#### 3.1 CÁLCULO DEL ENSANCHAMIENTO INSTRUMENTAL

Para este propósito se usó el material estándar de referencia SRM674b<sup>35</sup> del *National Institute of Standards and Technology (NIST)*, Instituto Nacional de Estándares y Tecnología, el cual consta cuatro óxidos en polvo, ZnO (estructura tipo *wurtzita*), Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (estructura tipo *corundum*), CeO<sub>2</sub> (estructura tipo *fluorita*) y TiO<sub>2</sub> (estructura tipo *rutilo*) usados normalmente como estándares internos en análisis cuantitativos. Para el presente trabajo se usaron tres de ellos (ZnO, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y CeO<sub>2</sub>) como medio de referencia para el cálculo de la función que describe la geometría óptica del equipo Difractómetro Rigaku modelo D/MAX IIIB, gracias al

conocimiento previo de los tamaños y microtensiones cristalinas para cada material (Tabla 1).

Tabla 1. Especificaciones de SRM674b

| <b>Componente</b>              | <b>a(nm)</b>             | <b>c(nm)</b>          | <b>Tamaño cristalino (nm)</b> | <b>r.m.s Microtensión</b> |
|--------------------------------|--------------------------|-----------------------|-------------------------------|---------------------------|
| ZnO                            | 0.3249897±<br>0.00000038 | 0.520653±<br>0.000035 | 201.4±2.5                     | -----                     |
| Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 0.4958979±<br>0.0000027  | 1.359592±<br>0.000010 | 380.2±14.4                    | 0.045±<br>0.001           |
| CeO <sub>2</sub>               | 0.5411651±<br>0.00000059 | -----                 | 380.6±4.5                     | -----                     |

Sin embargo, para el cálculo de la IRF se escogió el material estándar de referencia CeO<sub>2</sub> debido a que en razón a su estructura posee menor número de parámetros a refinar, estos son: sistema cristalino cúbico, sus átomos se encuentran en posiciones fijas y no presenta microtensiones residuales. Esto conlleva a evitar correlaciones competitivas entre expresiones con aportes similares al perfil <sup>5</sup>.

### 3.1.1 Estudio por Difracción de rayos-X de muestras policristalinas

**Preparación de muestras.** Con el propósito de eliminar los grumos, las muestras estándar se dispersaron en un mortero de ágata y se montaron en un portamuestra de aluminio mediante la técnica de llenado lateral<sup>36</sup> (Figura 16). Esta operación se realizó suavemente con todos los materiales estándar para evitar alterar su microestructura.

Figura 16. Portamuestra de aluminio para llenado lateral



**Toma de datos.** La toma de datos de difracción se realizó en un difractómetro marca Rigaku modelo D/MAX IIIB. El equipo se encuentra ubicado en el laboratorio de Difracción de Rayos-X de la Universidad Industrial de Santander. Las condiciones de trabajo usadas se describen en la Tabla 2.

Tabla 2. Parámetros de medida de DRX en polvo

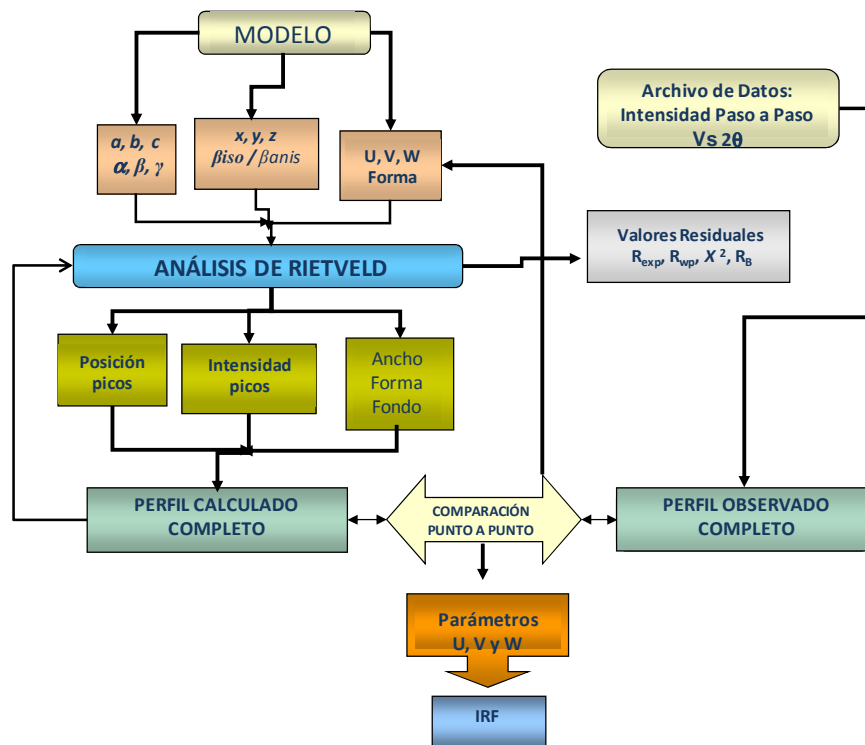
| PARÁMETRO                | DATOS   |
|--------------------------|---|
| Radiación                | CuK $\alpha$ ( $\lambda = 1.5406\text{\AA}$ ) |
| Voltaje                  | 45 KV   |
| Amperaje                 | 30 mA   |
| Rango de Medición        | 2-120° (2 $\theta$ )                          |
| Tiempo de muestreo/pasos | 6 s   |
| Intervalo de muestreo    | 0.02° (2 $\theta$ )                           |
| Monocromador             | Grafito                                       |
| Detector                 | Centelleo NaI(Tl)                             |
| Rendijas DS              | 1.0°  |
| Rendijas RS              | 0.3 mm  |
| Rendijas SS              | 1.0°  |

**Refinamiento por el método de Rietveld.** Antes de realizar el refinamiento del perfil completo por el método de Rietveld, se efectuó la determinación del sistema cristalino y el grupo espacial usando los programas DICVOL04 (dicotomía de volumen) <sup>40</sup> y NBS\*AIDS83 (refinamiento por mínimos cuadrados de los valores de 2 $\theta$  de acuerdo con los valores calculados por simetría) <sup>41</sup> con el fin de estimar el valor del corrimiento del punto cero en la medición (*zero-point shift*).

Una vez realizados estos análisis, se procedió a usar los datos punto a punto (intensidad vs 2 $\theta$ ) obtenidos para efectuar el refinamiento de los perfiles completos

usando el método de Rietveld <sup>6</sup>. Un modelo simplificado de la aplicación de este método para el cálculo de la IRF se muestra en la Figura 17.

Figura 17. Modelo simplificado del protocolo usado en el refinamiento por el método de Rietveld para el cálculo de la IRF



Como se aprecia en la Figura 17, los parámetros instrumentales refinados  $U$ ,  $V$  y  $W$  determinan la ecuación de Cagliotti, la cual a su vez hace parte de la Función de Resolución Instrumental <sup>9, 39</sup>. El modelo usado en el refinamiento del  $\text{CeO}_2$  es el mostrado en la Tabla 3, el cual ha sido obtenido a partir de la base de datos del COD (*Crystallography Open Database*, versión 2008)<sup>38</sup>.

Tabla 3. Modelo usado en el refinamiento de CeO<sub>2</sub>

|                              |                        |                           |                   |                   |
|------------------------------|------------------------|---------------------------|-------------------|-------------------|
| <b>Nombre Autor</b>          |                        | Wyckoff R. W. G.          |                   |                   |
| <b>Nombre <i>journal</i></b> |                        | <i>Crystal Structures</i> |                   |                   |
| <b>Código</b>                |                        | 9009008                   |                   |                   |
| <b>Base de Datos</b>         |                        | COD                       |                   |                   |
| <b>Volumen y año</b>         |                        | 1, 1963                   |                   |                   |
| <b>Fórmula química</b>       |                        | CeO <sub>2</sub>          |                   |                   |
| <b>Nombre de mineral</b>     |                        | <i>Cerianite-(Ce)</i>     |                   |                   |
| <b>Grupo espacial</b>        |                        | F m 3 m                   |                   |                   |
| <b>Átomo</b>                 | <b>Símbolo Wyckoff</b> | <b>Posición x</b>         | <b>Posición y</b> | <b>Posición z</b> |
| Ce <sup>4+</sup>             | 4a                     | 0.00000                   | 0.00000           | 0.00000           |
| O <sup>2-</sup>              | 8c                     | 0.25000                   | 0.25000           | 0.25000           |

Para el cálculo de la IRF, se efectuó el refinamiento de los datos obtenidos del compuesto CeO<sub>2</sub> manteniendo constantes los valores de los parámetros microestructurales (Tabla 1), de forma que solo se refinaron los parámetros correspondientes a la forma de pico aportado por la geometría del equipo. Cada paso consecutivo en el proceso de refinamiento se realizó manteniendo libres los parámetros ya refinados en pasos preliminares. El orden en el cual se realizó el análisis de Rietveld fue el siguiente:

1. Preparación del modelo a usar
2. Refinamiento del *background* y factor de escala

3. Refinamiento del *zero-point shift*
4. Refinamientos de los parámetros de forma U, V y W
5. Refinamiento de los parámetros de asimetría
6. Refinamiento de los factores isotrópicos de temperatura
7. Refinamiento del carácter Gaussiano
8. Refinamiento de los parámetros de orientación preferencial

Los criterios de ajuste  $R_{wp}$  y  $R_{exp}$ , y los parámetros obtenidos en cada paso, se revisaron en cada ciclo del refinamiento para controlar el buen proceder de la metodología empleada, asegurando de esta manera que la función de minimización haya alcanzado un mínimo global. Los criterios tomados en cuenta son los mostrados en las ecuaciones 33 y 35 del marco de referencia.

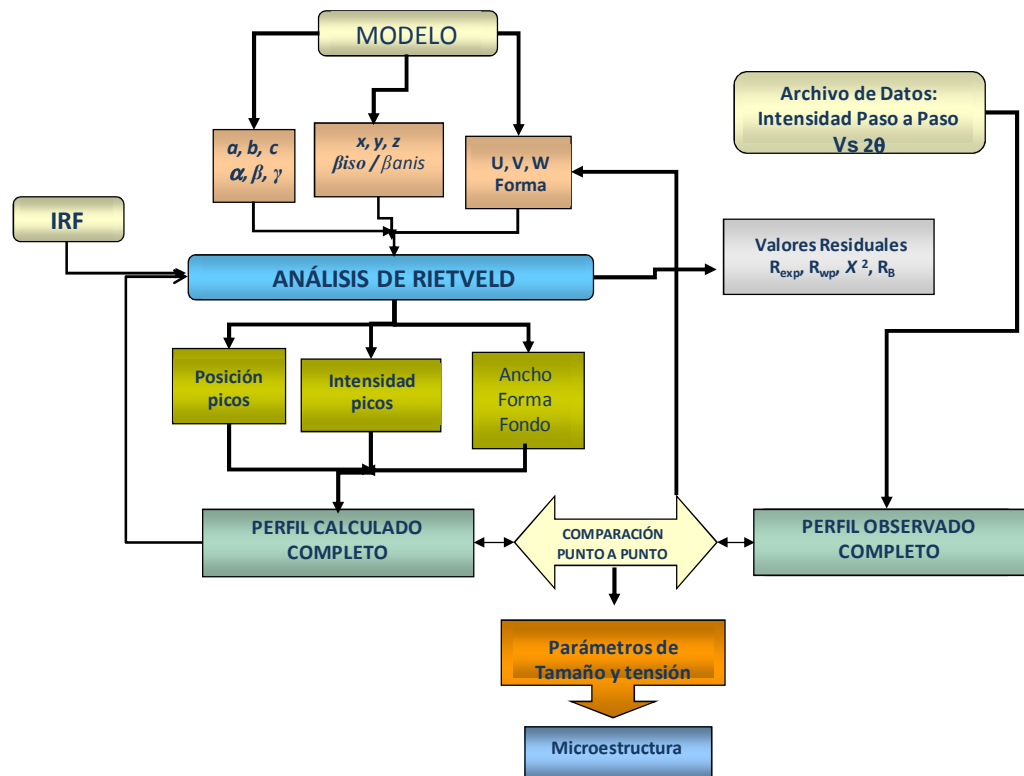
Los refinamientos se llevaron a cabo usando el programa especializado MAUD (*Materials Analysis Using Diffraction*, versión 2008)<sup>8</sup>, a través del cual se obtuvo la función que describe la geometría del equipo y que ha sido guardada como un archivo para posteriores análisis.

### **3.2 IMPLEMENTACIÓN DE LA FUNCIÓN DE RESOLUCIÓN INSTRUMENTAL**

Con el propósito de resaltar la importancia de la aplicación de la IRF en el refinamiento estructural para el cálculo de la microestructura, cuantificación de fases y la caracterización estructural de materiales utilizando la difracción de rayos-x de muestras policristalinas, se implementó su uso en los diferentes procedimientos que se realizan en el Grupo de Investigación en Química Estructural (GIQUE).

**3.2.1 Análisis microestructural: cálculo de tamaño de los cristalitas y tensiones residuales.** La aplicación al análisis microestructural se realizó con los materiales estándar de referencia SRM674b de la NIST identificados como ZnO (estructura tipo *wurtzita*), CeO<sub>2</sub> (estructura tipo *fluorita*) y Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (estructura tipo *corundum*). Como se mencionó anteriormente, los valores correspondientes a los parámetros de celda y microestructura son conocidos para estos materiales (Tabla 1), de manera que se usaron en la verificación del método. Un modelo simplificado del procedimiento seguido en el análisis de Rietveld se muestra en la Figura 18.

Figura 18. Modelo simplificado del protocolo usado en el refinamiento por el método de Rietveld para el cálculo de la microestructura.



Para el caso del refinamiento de cada uno de los materiales estándar SRM674b se usaron como parámetros de partida los valores de celda y microestructura reportados por la NIST, los cuales se muestran en la Tabla 1. Por su parte, el grupo espacial y las posiciones atómicas fueron obtenidos a partir de los modelos adquiridos de la base de datos del ICSD (*Inorganic Crystal Structure Database*, versión 2008)<sup>42</sup> y de la base de datos COD (*Crystallography Open Database*, versión 2008)<sup>38</sup>, los cuales se reportan en las Tablas 4 y 5 para el ZnO y el Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Tabla 4. Modelo usado en el refinamiento de ZnO

|                              |                        |                                  |                   |                   |
|------------------------------|------------------------|----------------------------------|-------------------|-------------------|
| <b>Nombre Autor</b>          |                        | Kihara K. y Donnay G.            |                   |                   |
| <b>Nombre <i>journal</i></b> |                        | <i>The Canadian Mineralogist</i> |                   |                   |
| <b>Código</b>                |                        | 9004178                          |                   |                   |
| <b>Base de Datos</b>         |                        | COD                              |                   |                   |
| <b>Volumen y año</b>         |                        | 23, 1985                         |                   |                   |
| <b>Fórmula química</b>       |                        | ZnO                              |                   |                   |
| <b>Nombre de mineral</b>     |                        | <i>Zincite</i>                   |                   |                   |
| <b>Grupo espacial</b>        |                        | P63mc                            |                   |                   |
| <b>Átomo</b>                 | <b>Símbolo Wyckoff</b> | <b>Posición x</b>                | <b>Posición y</b> | <b>Posición z</b> |
| Zn <sup>2+</sup>             | 2b                     | 0.33333                          | 0.66667           | 0.00000           |
| O <sup>2-</sup>              | 2b                     | 0.33333                          | 0.66667           | 0.38210           |

Tabla 5. Modelo usado en el refinamiento de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

| <b>Nombre Autor</b>          |                        | Newnham R. E. y de Haan Y. M.           |                   |                   |
|------------------------------|------------------------|---|-------------------|-------------------|
| <b>Nombre <i>journal</i></b> |                        | <i>Zeitschrift fur Kristallographie</i> |                   |                   |
| <b>Código</b>                |                        | 9008084                                 |                   |                   |
| <b>Base de Datos</b>         |                        | COD                                     |                   |                   |
| <b>Volumen y año</b>         |                        | 117, 1962                               |                   |                   |
| <b>Fórmula química</b>       |                        | Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>          |                   |                   |
| <b>Nombre de mineral</b>     |                        | <i>Eskolaite</i>                        |                   |                   |
| <b>Grupo espacial</b>        |                        | R -3 c                                  |                   |                   |
| <b>Átomo</b>                 | <b>Símbolo Wyckoff</b> | <b>Posición x</b>                       | <b>Posición y</b> | <b>Posición z</b> |
| Cr <sup>3+</sup>             | 12c                    | 0.00000                                 | 0.00000           | 0.34750           |
| O <sup>2-</sup>              | 18e                    | 0.30600                                 | 0.00000           | 0.25000           |

Para el cálculo de la microestructura se fijaron los parámetros que describen la geometría óptica del equipo y que son introducidos en el programa especializado MAUD en forma del archivo *IRF* descrito en la sección 3.1. El orden en el cual se realizó el análisis de Rietveld es el siguiente:

1. Preparación del modelo a usar (Tablas 3, 4 y 5)
2. Introducción de la IRF
3. Refinamiento del *Background* y factor de escala
4. Refinamiento del *zero-point shift*
5. Refinamiento de los parámetros de celda
6. Refinamiento de los parámetros microestructurales
7. Refinamiento de las posiciones atómicas

8. Refinamiento de los factores isotrópicos de temperatura
9. Refinamiento de parámetros de orientación preferencial

**3.2.2 Cuantificación de fases.** La aplicación de la IRF a la cuantificación de fases fue realizada usando el programa especializado MAUD, a 4 diferentes mezclas de minerales cristalinos preparadas con anterioridad en el trabajo de Maestría en Química denominado “Implementación de los Métodos RIR y Rietveld para Análisis Cuantitativo de Fases Cristalinas con y sin presencia de material amorfo por Difracción de Rayos-x de Muestras Policristalinas” <sup>37</sup> y una mezcla preparada a partir de los minerales SRM674b identificada como mezcla 5. Los datos de cada una de las mezclas se muestran en las Tabla 7.

Tabla 7. Mezclas de minerales cristalinos de composición porcentual conocida usadas en la cuantificación de fases.

| Mineral                              | Mezcla 1 | Mezcla 2 | Mezcla 3 | Mezcla 4 | Mezcla 5 |
|--------------------------------------|----------|----------|----------|----------|----------|
| CaCO <sub>3</sub>                    | 70%      | 30%      | 20%      | 15%      | ----     |
| CaF <sub>2</sub>                     | ----     | 45%      | 35%      | 19.5%    | ----     |
| SiO <sub>2</sub>                     | 10%      | 5%       | 1%       | 0.5%     | ----     |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>       | 20%      | 20%      | 20%      | 20%      | ----     |
| FeCO <sub>3</sub>                    | ----     | ----     | 24%      | 25%      | ----     |
| CaSO <sub>4</sub> *2H <sub>2</sub> O | ----     | ----     | ----     | 20%      | ----     |
| ZnO                                  | ----     | ----     | ----     | ----     | 30%      |
| CeO <sub>2</sub>                     | ----     | ----     | ----     | ----     | 50%      |
| Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>       | ----     | ----     | ----     | ----     | 20%      |

Los datos punto a punto (intensidad vs  $2\theta$ ) tomados para cada una de las anteriores mezclas (Tabla 7) fueron adquiridos bajo las mismas condiciones de medida establecidas en los análisis cuantitativos realizados en el GIQUE (Tabla 8).

Tabla 8. Parámetros de medición de DRX en polvo para análisis cuantitativo

| <b>PARÁMETRO</b>         | <b>DATOS</b>                                  |
|--------------------------|---|
| Radiación                | CuK $\alpha$ ( $\lambda = 1.5406\text{\AA}$ ) |
| Voltaje                  | 40 KV   |
| Amperaje                 | 25 mA   |
| Rango de Medición        | 2-70° ( $2\theta$ )                           |
| Tiempo de muestreo/pasos | 2 s   |
| Intervalo de muestreo    | 0.02° ( $2\theta$ )                           |
| Monocromador             | Grafito                                       |
| Detector                 | Centelleo NaI(Tl)                             |
| Rendijas DS              | 1.0°  |
| Rendijas RS              | 0.3 mm  |
| Rendijas SS              | 1.0°  |

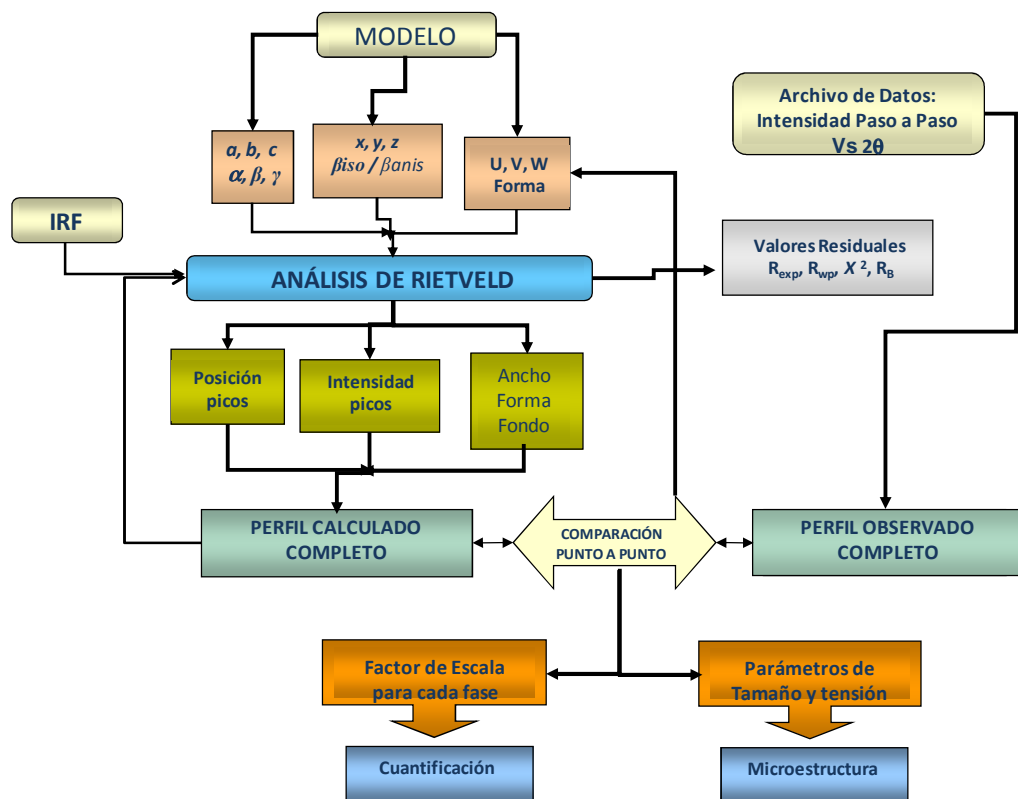
Las anteriores condiciones se escogieron con el propósito de correlacionar los datos encontrados en los cálculos cuantitativos usando la IRF (presente trabajo) con los obtenidos previo a su implementación utilizando el programa especializado RIQAS<sup>44</sup>.

Durante el procedimiento de análisis cuantitativo, la IRF se introdujo en el programa para garantizar un buen ajuste. El esquema del procedimiento usado en la cuantificación de fases cristalinas es mostrado en la Figura 19.

El orden en el cual se realizó el análisis de Rietveld para la cuantificación de las fases es el siguiente:

1. Preparación del modelo a usar
2. Introducción de la IRF
3. Refinamiento del *Background* y factor de escala
4. Refinamiento del *zero-point shift*
5. Refinamiento de los parámetros de celda
6. Refinamiento de los parámetros microestructurales
7. Refinamiento de las posiciones atómicas
8. Refinamiento de los factores isotrópicos de temperatura
9. Refinamiento de parámetros de orientación preferencial

Figura 19. Modelo simplificado del protocolo usado en el refinamiento por el método de Rietveld para la cuantificación de fases cristalinas



**3.2.3 Caracterización Estructural.** La función de resolución instrumental se implementó en la caracterización estructural de una serie de nuevos compuestos semiconductores identificados por la ecuación general  $\text{Cu}_2 \text{Cd}_{(1-z)} \text{Fe}_z \text{Sn Se}_4$  sintetizados en el Centro de Estudios de Semiconductores, Departamento de Física, Facultad de Ciencias, Universidad de Los Andes, Mérida 5101, Venezuela. Los compuestos caracterizados estructuralmente se relacionan en la Tabla 10.

Tabla 10. Compuestos pertenecientes a la serie  $\text{Cu}_2\text{Cd}_{(1-z)}\text{Fe}_z\text{SnSe}_4$  caracterizados estructuralmente

| Valor de Z | Compuestos caracterizados                                |
|------------|--|
| 0.2        | $\text{Cu}_2\text{Cd}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{SnSe}_4$ |
| 0.5        | $\text{Cu}_2\text{Cd}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{SnSe}_4$ |
| 0.8        | $\text{Cu}_2\text{Cd}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{SnSe}_4$ |

El refinamiento de la estructura de los materiales antes relacionados se realizó mediante el uso del programa especializado MAUD utilizando como modelos los compuestos  $\text{Cu}_2\text{CdSnSe}_4$  y  $\text{Cu}_2\text{FeSnSe}_4$  mostrados en la Tabla 11.

Los datos punto a punto (intensidad vs  $2\theta$ ) de los perfiles medidos y usados en el refinamiento por el método de Rietveld han sido adquiridos teniendo en cuenta las condiciones mostradas en la Tabla 12.

Tabla 11. Modelos de  $\text{Cu}_2\text{CdSnSe}_4$  y  $\text{Cu}_2\text{FeSnSe}_4$  obtenidos de la base de datos ICSD

|                        |   |
|------------------------|---|
| <b>Nombre Autor</b>    | Olekseyuk, I.D.;Gulay, L.D.;Dydchak, I.V.;Piskach, L.V.;Parasyuk, O.V.; Marchuk, O.V. |
| <b>Nombre journal</b>  | <i>Journal of Alloys Compd.</i>   |
| <b>Volumen y año</b>   | 340, 2002   |
| <b>Base de datos</b>   | ICSD  |
| <b>Código</b>          | 95118   |
| <b>Fórmula química</b> | $\text{Cu}_2 \text{ Cd Sn Se}_4$  |
| <b>Nombre Químico</b>  | <i>Dicopper(I) cadmium tin(IV) selenide</i>   |
| <b>Grupo espacial</b>  | I -4 2 m  |
| <b>Ángulo alpha</b>    | 90°   |

| <i>Continúa de la página anterior.</i> |                        |                   |  |                   |             |
|--|------------------------|-------------------|--|-------------------|-------------|
| <b>Ángulo beta</b>                     |                        |                   | 90°  |                   |             |
| <b>Ángulo gamma</b>                    |                        |                   | 90°  |                   |             |
| <b>a</b>                               |                        |                   | 5.8337 (Å)   |                   |             |
| <b>b</b>                               |                        |                   | 5.8337 (Å)   |                   |             |
| <b>c</b>                               |                        |                   | 11.4039 (Å)  |                   |             |
| <b>Volumen de celda</b>                |                        |                   | 388.101  |                   |             |
| <b>Z</b>                               |                        |                   | 2  |                   |             |
| <b>Átomo</b>                           | <b>Símbolo Wyckoff</b> | <b>Posición x</b> | <b>Posición y</b>                                  | <b>Posición z</b> | <b>Biso</b> |
| Cu+1                                   | 4d                     | 0.0               | 0.5  | 0.250             | 1.49(7)     |
| Cd+2                                   | 2a                     | 0.0               | 0.0  | 0.0               | 1.53(9)     |
| Sn+4                                   | 2b                     | 0.0               | 0.0  | 0.5               | 1.00(9)     |
| Se-2                                   | 8i                     | 0.2621(3)         | 0.2621(3)  | 0.13765(8)        | 1.46(5)     |
| <b>Nombre Autor</b>                    |                        |                   | Roque Infante, E.;Delgado, J.M.;Lopez Rivera, S.A. |                   |             |
| <b>Nombre journal</b>                  |                        |                   | <i>Materials Letters</i>                           |                   |             |
| <b>Volumen y año</b>                   |                        |                   | 33, 1997   |                   |             |
| <b>Base de datos</b>                   |                        |                   | ICSD   |                   |             |
| <b>Código</b>                          |                        |                   | 85126  |                   |             |
| <b>Fórmula química</b>                 |                        |                   | Cu <sub>2</sub> Fe Sn Se <sub>4</sub>              |                   |             |
| <b>Nombre Químico</b>                  |                        |                   | <i>Dicopper Iron Tin Tetraselenide</i>             |                   |             |
| <b>Grupo espacial</b>                  |                        |                   | I -4 2 m   |                   |             |
| <b>Ángulo alpha</b>                    |                        |                   | 90°  |                   |             |
| <b>Ángulo beta</b>                     |                        |                   | 90°  |                   |             |
| <b>Ángulo gamma</b>                    |                        |                   | 90°  |                   |             |
| <b>Longitud a</b>                      |                        |                   | 5.694(2) (Å)                                       |                   |             |
| <b>Longitud b</b>                      |                        |                   | 5.694(2) (Å)                                       |                   |             |
| <b>Longitud c</b>                      |                        |                   | 11.286(4) (Å)                                      |                   |             |
| <b>Volumen de celda</b>                |                        |                   | 365.91   |                   |             |
| <b>Z</b>                               |                        |                   | 2  |                   |             |
| <b>Átomo</b>                           | <b>Símbolo Wyckoff</b> | <b>Posición x</b> | <b>Posición y</b>                                  | <b>Posición z</b> | <b>Biso</b> |
| Cu+2                                   | 4d                     | 0.0               | 0.5  | 0.250             | 0.55270     |
| Fe+2                                   | 2a                     | 0.0               | 0.0  | 0.0               | 0.57902     |
| Sn+2                                   | 2b                     | 0.0               | 0.0  | 0.5               | 0.81589     |
| Se-2                                   | 8i                     | 0.2412(4)         | 0.2412(4)  | 0.1317(1)         | 0.84220     |

Tabla 12. Parámetros de medida de DRX en polvo para caracterización estructural usando el método de Rietveld

| PARÁMETRO                | DATOS   |
|--------------------------|---|
| Radiación                | CuK $\alpha$ ( $\lambda = 1.5406\text{\AA}$ ) |
| Voltaje                  | 40 KV   |
| Amperaje                 | 30 mA   |
| Rango de Medición        | 2-70° (2 $\theta$ )                           |
| Tiempo de muestreo/pasos | 6 s   |
| Intervalo de muestreo    | 0.02° (2 $\theta$ )                           |
| Monocromador             | Grafito                                       |
| Detector                 | Centelleo NaI(Tl)                             |
| Rendijas DS              | 1.0°  |
| Rendijas RS              | 0.3 mm  |
| Rendijas SS              | 1.0°  |

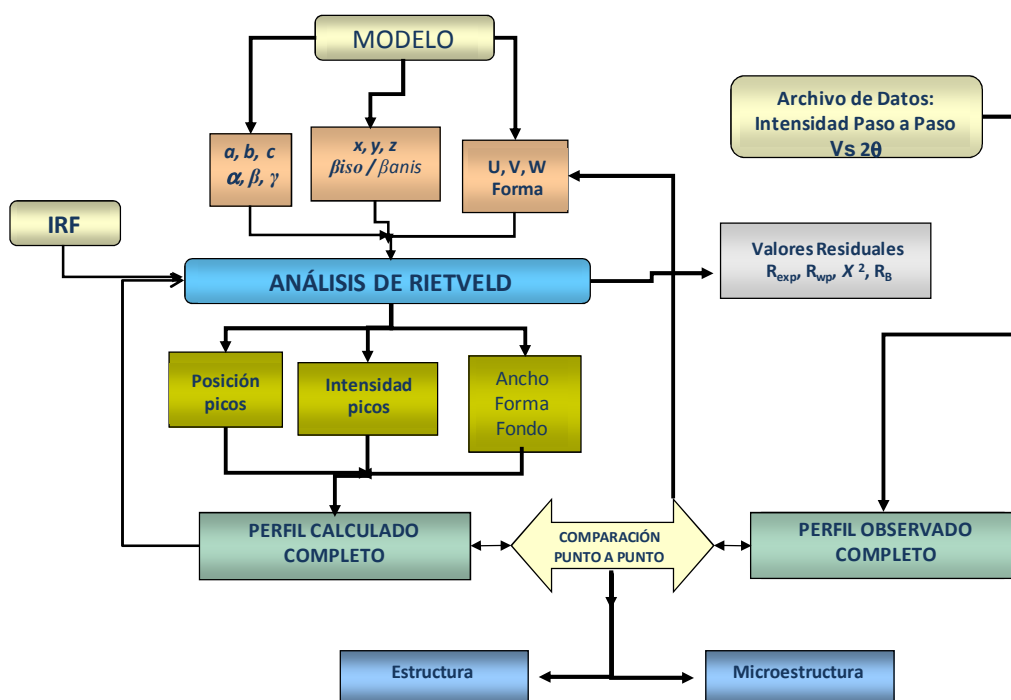
El procedimiento seguido en la caracterización estructural de estos materiales semiconductores se describe de forma simplificada en la Figura 20.

El orden en el cual se realizó el análisis de Rietveld para la caracterización estructural es el siguiente:

1. Preparación del modelo a usar
2. Introducción de la IRF
3. Refinamiento del *Background* y factor de escala
4. Refinamiento del *zero-point shift*

5. Refinamiento de los parámetros de celda
6. Refinamiento de los parámetros microestructurales
7. Refinamiento de las posiciones atómicas
8. Refinamiento de los factores isotrópicos de temperatura
9. Refinamiento de parámetros de orientación preferencial

Figura 20. Modelo simplificado del protocolo usado en el refinamiento de estructuras por el método de Rietveld para la caracterización de nuevos materiales semiconductores

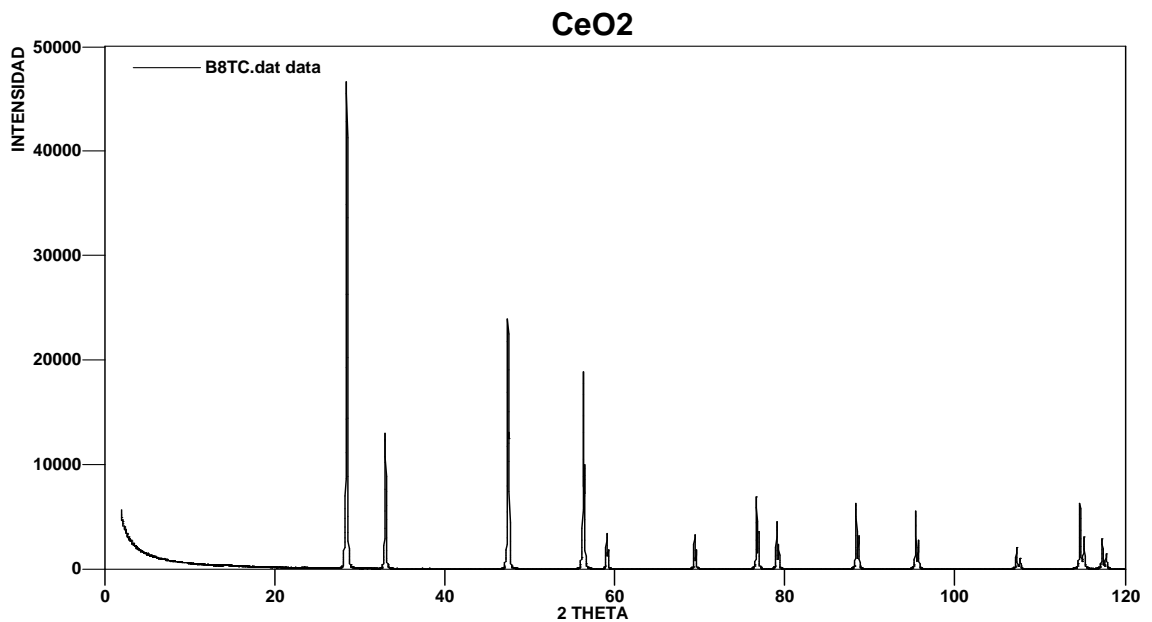


## 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### 4.1 CALCULO DEL ENSANCHAMIENTO INSTRUMENTAL

El perfil observado del estándar de referencia utilizado,  $\text{CeO}_2$  (estructura tipo *fluorita*), se presenta en la Figura 21

Figura 21. Perfil de difracción obtenido para el material estándar de referencia  $\text{CeO}_2$



Como se aprecia, los datos fueron tomados en el rango de  $2\text{-}120^\circ$  ( $2\theta$ ) de manera que la función de resolución instrumental calculada representa la geometría óptica del equipo en un amplio intervalo de medida.

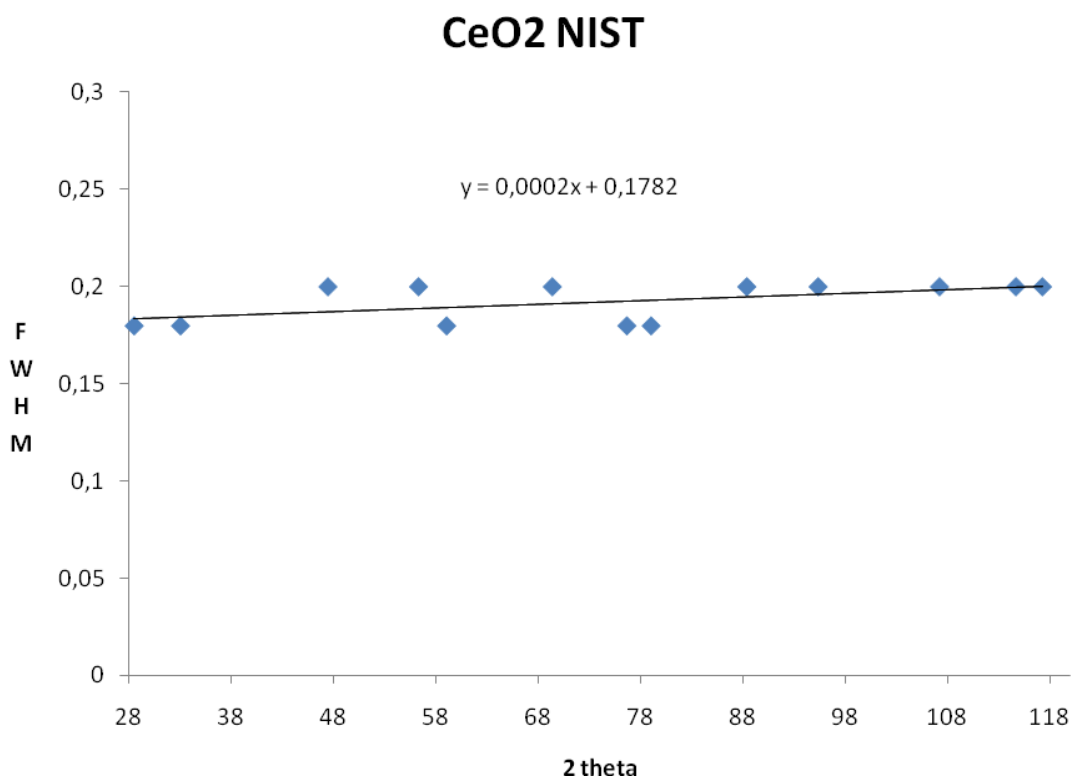
Sabiendo que el ensanchamiento de los picos de difracción depende de la microestructura del material y del aporte instrumental, se usó el programa especializado MAUD para este cálculo, debido a que en su programación se permite refinar ambas contribuciones de forma independiente, lográndose así mantener fijos los valores de microestructura reportados por la NIST y refinar solamente los parámetros correspondientes a la IRF<sup>8</sup>. Es así, que la deconvolución de estas dos funciones ha permitido separar estas contribuciones permitiendo el cálculo de tamaños y microtensiones cristalinas en posteriores análisis ya que la IRF ha sido almacenada como un archivo que es importado al programa cada vez que se desee realizar un nuevo análisis. Este cálculo debe realizarse cada vez que la configuración del instrumento sea cambiada.

Antes de realizar el refinamiento del CeO<sub>2</sub> para el cálculo de la IRF, se analizó inicialmente la implicación isotrópica-anisotrópica de los parámetros responsables del ensanchamiento de las reflexiones. Considerando esto, se ha representado en forma cartesiana la dependencia de FWHM sin corregir por la IRF respecto a  $2\theta$ , Figura 22, con el objetivo de establecer su variación respecto a cada  $(hkl)$  y así determinar la forma de fijar los valores microestructurales en el refinamiento.

Como se aprecia en la Figura 22, el ensanchamiento de las reflexiones tiene una tendencia lineal al variar  $2\theta$ , lo cual sugiere un comportamiento isotrópico en los datos encontrados. Este comportamiento indica que las contribuciones al máximo ensanchamiento a la altura media de los picos afectan aproximadamente en igual magnitud a todas las direcciones cristalográficas reportadas en el difractograma. Por tal razón, los parámetros microestructurales del CeO<sub>2</sub> se fijaron en un valor isotrópico (valor reportado por la NIST y mostrado en la Tabla 1). Asumiendo inicialmente que el aporte instrumental al ensanchamiento de los picos es poco, como sugieren los valores bajos de FWHM, es posible considerar que el comportamiento isotrópico se deba esencialmente al aporte de la muestra, es

decir, a la ausencia de microtensiones y a una posible forma esférica en la forma de los cristalitos.

Figura 22. Dependencia de FWHM sin corregir por la IRF respecto a  $2\theta$  del  $\text{CeO}_2$



El indexado de las reflexiones obtenidas, así como la determinación del sistema cristalino y el cálculo de los parámetros de celda del  $\text{CeO}_2$ , se determinaron usando el programa DICVOL04<sup>40</sup> y posteriormente se refinaron teniendo en cuenta las posiciones de  $2\theta$  calculadas con base en la simetría del grupo espacial a

través del programa NBS\*AIDS83<sup>41</sup>. Estos resultados se muestran en las Tablas 13 y 14.

Tabla 13. Asignación de los índices de Miller para cada una de las reflexiones observadas para el CeO<sub>2</sub> y diferencias entre los valores observados y calculados de 2 $\theta$ .

| N  | H | K | L | D calc  | D obs   | 2 $\theta$ calc | 2 $\theta$ obs | 2 $\theta$ DIF |
|----|---|---|---|---------|---------|-----------------|----------------|----------------|
| 1  | 1 | 1 | 1 | 3.12336 | 3.12323 | 28.55585        | 28.557         | -0.00115       |
| 2  | 2 | 0 | 0 | 2.70491 | 2.70485 | 33.09125        | 33.092         | -0.00075       |
| 3  | 2 | 2 | 0 | 1.91266 | 1.91258 | 47.49891        | 47.501         | -0.00209       |
| 4  | 3 | 1 | 1 | 1.63112 | 1.63105 | 56.36118        | 56.364         | -0.00282       |
| 5  | 2 | 2 | 2 | 1.56168 | 1.56156 | 59.10900        | 59.114         | -0.00499       |
| 6  | 4 | 0 | 0 | 1.35245 | 1.35235 | 69.43874        | 69.445         | -0.00626       |
| 7  | 3 | 3 | 1 | 1.2411  | 1.24105 | 76.72882        | 76.732         | -0.00318       |
| 8  | 4 | 2 | 0 | 1.20967 | 1.20962 | 79.10496        | 79.109         | -0.00404       |
| 9  | 4 | 2 | 2 | 1.10427 | 1.10424 | 88.46356        | 88.467         | -0.00344       |
| 10 | 5 | 1 | 1 | 1.04112 | 1.04113 | 95.44186        | 95.441         | 0.00086        |
| 11 | 4 | 4 | 0 | 0.95633 | 0.95633 | 107.31250       | 107.313        | -0.00052       |
| 12 | 5 | 3 | 1 | 0.91443 | 0.91447 | 114.78610       | 114.777        | 0.00907        |
| 13 | 6 | 0 | 0 | 0.90164 | 0.90165 | 117.37300       | 117.370        | 0.00297        |

Tabla 14. Parámetros de celda del CeO<sub>2</sub> refinados usando el programa NBS\*AIDS83.

| Fórmula          | Refinamiento                                    |
|------------------|---|
| CeO <sub>2</sub> | Cúbico  |
|                  | $a = 5.40981 (6)$                               |
|                  | $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$            |
|                  | $Vol = 158.324 (5)$                             |
|                  | M(13) = 1109.9<br>F(13) = 308.4<br>(0.0032, 13) |
|                  | <i>Fm3m</i>                                     |

Los parámetros relacionados en las Tablas 13 y 14 indican que los datos obtenidos se ajustan muy bien al sistema cristalino cúbico con valor del eje cristalográfico  $a=5.40981 (6)$  Å y grupo espacial *Fm3m* (No. 225). Estos valores se compararon con los datos correspondientes a los parámetros cristalográficos reportados por la NIST (Tabla 15).

Tabla 15. Comparación entre parámetros de celda reportados por la NIST y los calculados experimentalmente

| Parámetros reportados por la NIST    | Parámetros calculados experimentalmente |
|--------------------------------------|---|
| Cúbico                               | Cúbico                                  |
| $a = 5.4116510 (6) \text{ \AA}$      | $a = 5.40981 (6) \text{ \AA}$           |
| $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ | $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$    |
| $Vol = 158.485 \text{ \AA}^3$        | $Vol = 158.324 (5) \text{ \AA}^3$       |
| -----                                | F m 3 m                                 |

Los valores de la Tabla 15 muestran que la IRF sin corregir no afecta en este caso la posición de los picos, de manera que es posible realizar caracterizaciones cristalográficas de materiales de interés con alta confiabilidad en los resultados sin considerar esta corrección. No obstante, es posible calcular estos parámetros con menor porcentaje de error al realizar un refinamiento de estructuras por el método de Rietveld, donde no solo se consideran las posiciones de los picos sino que se toma el perfil punto a punto, incrementando los datos disponible para el análisis hasta en un 26000%.

Basados en la correlación de los datos calculados experimentalmente con los datos reportados por la NIST, se decidió usar el modelo considerado en la Tabla 3 del procedimiento experimental obtenido de la base de datos COD

(*Crystallography Open Database*, versión 2008) <sup>38</sup> en la realización del refinamiento de estructuras por el método de Rietveld.

Durante el refinamiento se fijaron los parámetros correspondientes a la microestructura (tamaño cristalino =  $380.6 \pm 4.5$  nm y microtensiones (r.m.s) = 0.0 de acuerdo a lo reportado por la NIST) de manera que en el ajuste de la forma de pico solo se refinaron los parámetros correspondientes a efectos instrumentales, es decir  $U$ ,  $V$ ,  $W$  de la ecuación de Cagliotti y  $2\theta$  zero, además de los parámetros correspondientes a la asimetría y al carácter Gaussiano aportados por la geometría del equipo (Tabla 16).

Tabla 16. Valores refinados de los parámetros que describen la geometría del difractómetro Rigaku modelo D/MAX IIIB

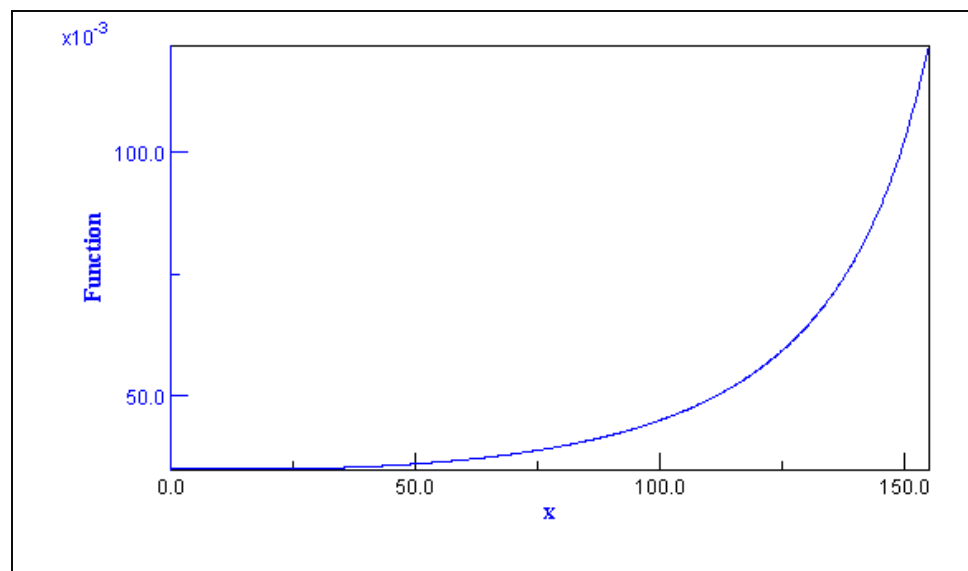
| <b>Parámetro refinado</b>      | <b>Valor</b> |
|--------------------------------|--------------|
| <i>riet_par_2-theta_offset</i> | -0.00509 (5) |
| <i>asymmetry coeff 0</i>       | 66.7 (3)     |
| <i>asymmetry coeff 1</i>       | -0.059 (1)   |
| <i>caglioti coeff 0 (U)</i>    | 0.0048 (1)   |
| <i>caglioti coeff 1 (V)</i>    | -0.00079 (1) |
| <i>caglioti coeff 2 (W)</i>    | 0.0029 (2)   |
| <i>gaussian coeff 0</i>        | 0.14 (2)     |
| <i>gaussian coeff 1</i>        | 0.0058 (3)   |

Los datos observados en la Tabla 16 describen el ensanchamiento de cada reflexión debido al aporte instrumental. De esta forma, se construyó la ecuación clásica de Cagliotti la cual contiene en su expresión los parámetros  $U$ ,  $V$  y  $W$ :

$$HWHM^2 = 0.0048 \tan^2 \theta - 0.00079 \tan \theta + 0.0029 \quad (37)$$

La ecuación 37 describe la variación angular de  $HWHM^2$  en función de  $\theta$  calculada a partir del programa especializado MAUD, lo cual puede verse en una mejor perspectiva al observar la Figura 23, en la cual se muestra la salida gráfica del programa MAUD para dicha ecuación.

Figura 23. Gráfica cartesiana de la ecuación de Cagliotti <sup>8</sup>



Donde  $x$  representa los valores angulares de  $2\theta$  y *Function* los valores de  $HWHM^2$ . De esta forma, se observa que la geometría óptica del equipo afecta el ensanchamiento de los picos en mayor magnitud a altos valores de  $2\theta$ .

De forma similar, en las Figuras 24 y 25 se puede apreciar cómo la asimetría generada por la fracción de muestra plana en el goniómetro que no cumple con las condiciones tangenciales al círculo de focalización y la divergencia axial ocasionada por la forma de los *slits*, además de la intersección de los anillos de Debye con los *slits* de recepción, disminuye en función de  $2\theta$  y por tanto el carácter Gaussiano de las reflexiones se hace más apreciable a valores altos de  $2\theta$ .

Figura 24. Comportamiento de la asimetría aportada por la geometría del equipo en función de  $2\theta$

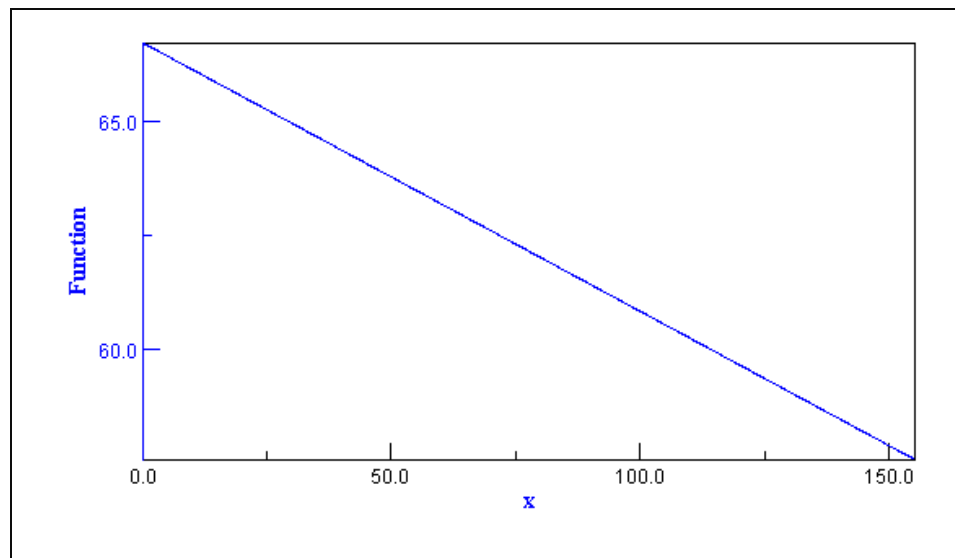
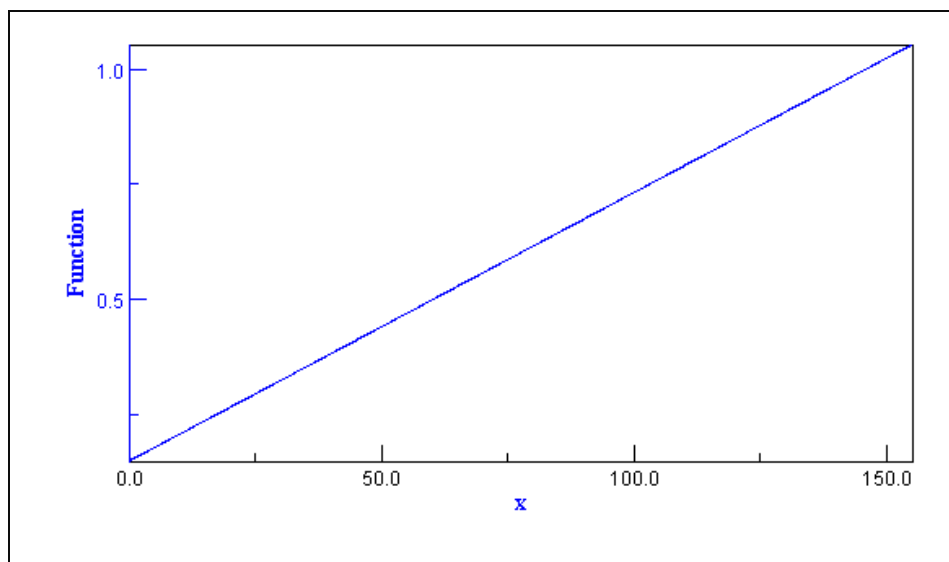
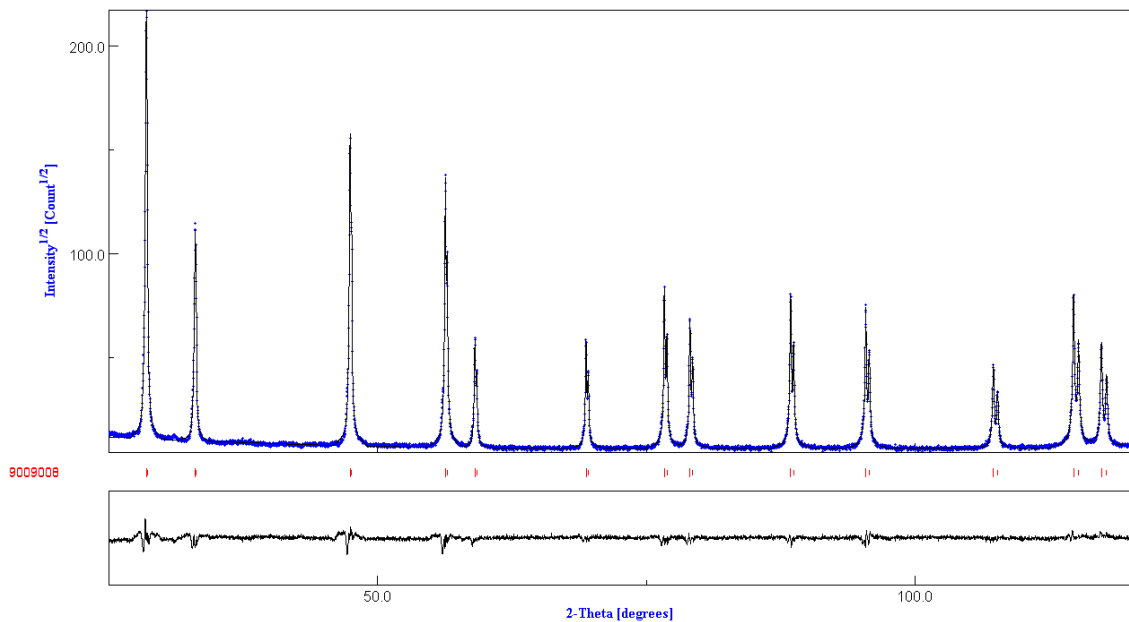


Figura 25. Carácter Gaussiano en función de  $2\theta$



Todos los parámetros instrumentales considerados:  $U$ ,  $V$  y  $W$ , además de la asimetría y el carácter Gaussiano, conforman la Función de Resolución Instrumental, la cual debe guardarse como un archivo el cual será cargado durante la configuración del programa especializado que se vaya a utilizar (en el presente trabajo MAUD) en posteriores refinamientos, especialmente aquellos que involucren análisis microestructural. Como se mencionó anteriormente, el cálculo de la IRF se realizó a través del método de refinamiento de estructuras cristalinas de Rietveld manteniendo fijos los valores microestructurales reportados por la NIST. De esta manera, se ajustó la forma de los picos usando solo los parámetros instrumentales, y así, se determinó la función que describe las aberraciones ocasionadas por la geometría del difractómetro. En la Figura 26 se aprecia gráficamente el ajuste obtenido al final del refinamiento del  $\text{CeO}_2$ .

Figura 26. Diferencia entre el perfil observado y calculado al final del refinamiento del CeO<sub>2</sub> por el método de Rietveld usando el programa MAUD



Donde el recuadro superior muestra el perfil observado (azul) y el perfil calculado (negro) solapados como resultado del ajuste, las líneas (color rojo) de los picos generados y en el recuadro inferior se muestra la diferencia entre el perfil observado y el perfil calculado. En forma similar, el resultado cuantitativo del refinamiento se aprecia en el valor de los criterios de ajuste  $R_{wp} = 10.22\%$ ,  $R_{exp} = 5.07\%$  y  $R_B = 6.64\%$

En el cálculo de la IRF que describe la geometría óptica de un difractómetro por el método de refinamiento de Rietveld, debe usarse un patrón que contenga las cualidades microestructurales adecuadas de manera que no aporte ensanchamiento al perfil observado por estos efectos. Sin embargo, usando el

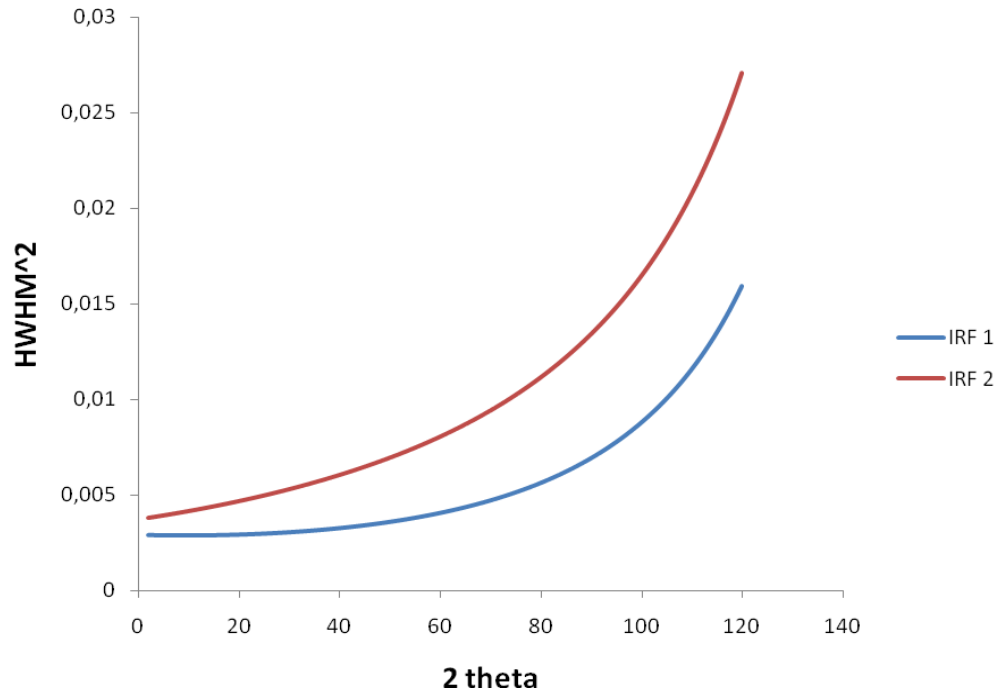
programa MAUD, es posible usar un patrón con contribución microestructural bien conocida y fijar estos valores, ya que de no hacerlo, la IRF que se calcule contendrá ambos aportes en su expresión. Con el fin de ilustrar esta apreciación, se realizó el cálculo de la IRF asumiendo que el  $\text{CeO}_2$  no presenta este tipo de aporte microestructural. La ecuación de Cagliotti obtenida en este caso es la siguiente:

$$HWHM^2 = 0.0052 \tan^2 \theta + 0.0045 \tan \theta + 0.0037 \quad (38)$$

En este caso se han encontrado valores de ajuste similares a los ya reportados previamente:  $R_{wp} = 10.20\%$ ,  $R_{exp} = 5.07\%$  y  $R_B = 6.79\%$ . No obstante, a pesar de observar un buen ajuste, la ecuación 38 no representa la IRF que describe la geometría del equipo, de manera que al usarse en posteriores cálculos microestructurales dará resultados poco confiables.

En la Figura 27 se observa una comparación entre estas dos funciones, donde IRF 1 representa la función de resolución instrumental que ha sido calculada ajustando previamente en el proceso de refinamiento los valores microestructurales a los ya conocidos, por su parte, IRF 2 representa la función de resolución instrumental que ha sido calculada asumiendo estos valores microestructurales irrelevantes, de forma que han sido fijados a cero. Como se aprecia claramente, la diferencia entre estas dos funciones representará la microestructura de la muestra medida.

Figura 27. Cálculo de la IRF con y sin valores microestructurales



Algunos de los programas usados actualmente para el refinamiento de estructuras no tienen diferenciado el aporte por la muestra y por el instrumento, de manera que hay que usar un patrón de referencia que no posea aportes microestructurales al ensanchamiento de los picos en el cálculo de la IRF (tal como el LaB<sub>6</sub> suministrados por la NIST)<sup>4</sup>.

#### 4.2 IMPLEMENTACIÓN DE LA FUNCIÓN DE RESOLUCIÓN INSTRUMENTAL

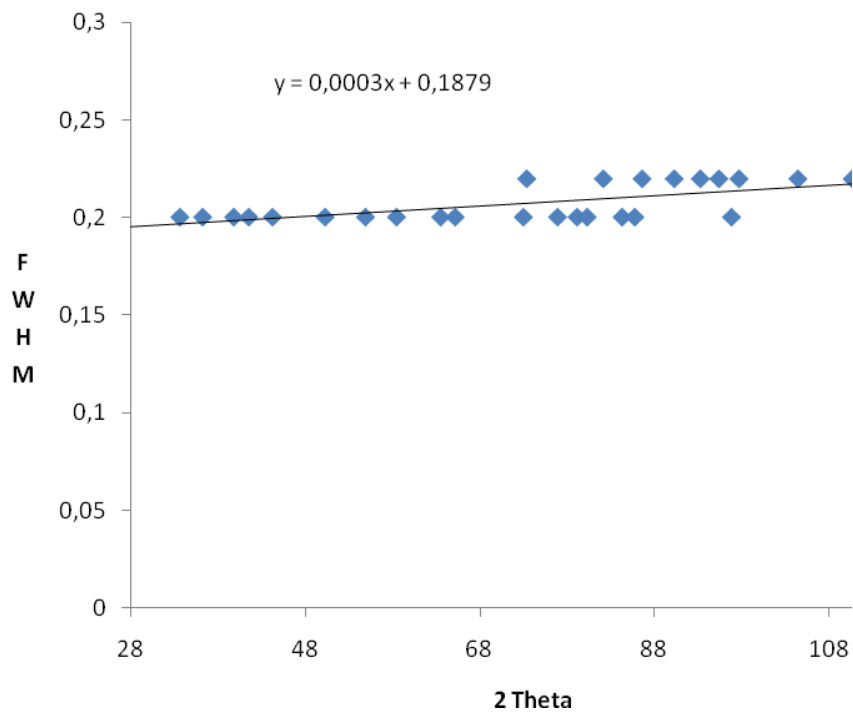
La función de resolución instrumental se implementó en el refinamiento de estructuras cristalinas por el método de Rietveld para el cálculo de la microestructura, cuantificación de fases y caracterización estructural de algunos

materiales de interés. De esta forma, se estimó la importancia de conocer el valor de las constantes que describen la geometría del equipo y su implicación en el ajuste de los parámetros refinados con y sin IRF.

**4.2.1 Análisis microestructural: cálculo de tamaño de los cristalitos y microtensiones residuales.** Para la implementación de la IRF al cálculo de tamaños y microtensiones cristalinas, se procedió inicialmente con el refinamiento de los estándares de referencia SRM674b de la NIST con datos microestructurales conocidos. De esta forma, durante los procedimientos se fijaron los parámetros de forma de pico correspondientes al ensanchamiento instrumental, y que conforman la IRF ya calculada, de manera que solo fueron refinados los parámetros correspondientes a los tamaños y microtensiones cristalinas en el ajuste de la forma de los picos.

Para el análisis microestructural del  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , se procedió en la misma forma que para el  $\text{CeO}_2$  estimado el comportamiento del FWHM con respecto a  $2\theta$ . Como se puede observar en la Figura 28, los datos poseen un comportamiento lineal con un valor de la pendiente que tiende a cero, lo cual nos indica que el ensanchamiento de los picos está afectado aproximadamente en la misma magnitud en todas las direcciones cristalográficas, asumiendo un comportamiento isotrópico de la microestructura <sup>43</sup>. Al realizar esta apreciación se han aproximado los límites de difracción coherente en los cristales a una forma esférica.

Figura 28. Dependencia de FWHM respecto a  $2\theta$  del compuesto  $\text{Cr}_2\text{O}_3$



En este caso, se usó el modelo considerado en la Tabla 5 (pág 55) el cual como se explicó, fue obtenido de la base de datos COD (*Crystallography Open Database*, versión 2008) <sup>38</sup>.

En la Tabla 17 se aprecia la importancia de usar la IRF en los análisis microestructurales al comparar los resultados de los refinamientos con los valores reportados por la NIST.

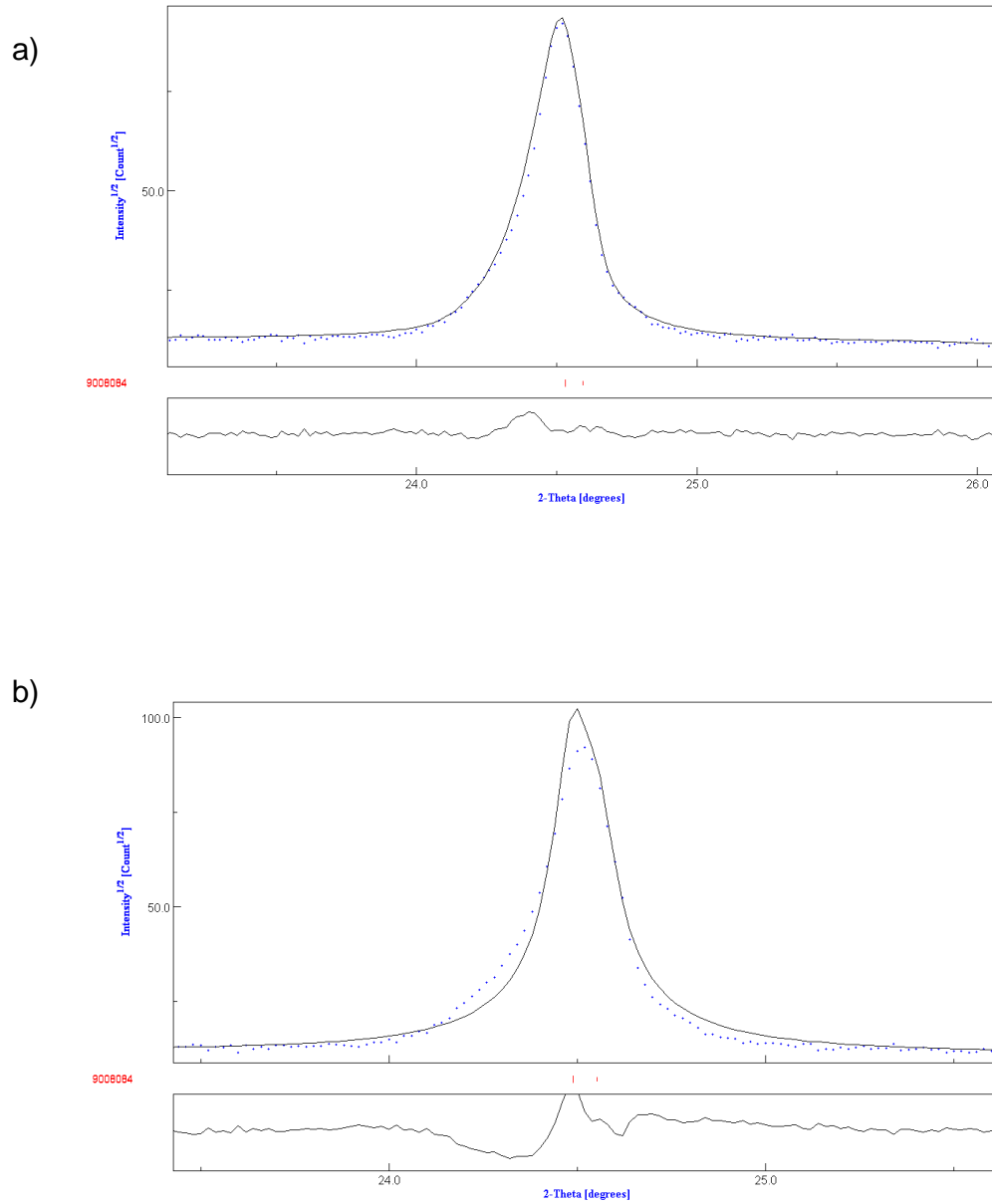
Tabla 17. Valores correspondientes a la microestructura del Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> con y sin usar la IRF

| Microestructura        | Datos reportados por la NIST | Datos calculados con IRF                                       | Datos calculados sin IRF  |
|------------------------|------------------------------|--|---|
| Tamaño cristalino (nm) | 380.2±14.4                   | 384.9±9.4  | 108.6±0.7   |
| Microtensiones (r.m.s) | 4.5±0.1E-4                   | 4.1±0.3E-4   | 3.9±0.2E-3  |
| Valor de ajuste        | -----                        | <i>Rw</i> = 11.23%<br><i>Rb</i> = 8.52%<br><i>Rexp</i> = 5.71% | <i>Rw</i> = 16.84%<br><i>Rb</i> = 13.21%<br><i>Rexp</i> = 6.65% |

Como se aprecia en la Tabla 17, los valores correspondientes a la microestructura usando la IRF son más aproximados a los reportados por la NIST. Por su parte, los datos obtenidos sin usar la IRF han desmejorado el ajuste en un 33.31% reportando valores de *Rw* más altos. En la Figura 29 se muestra la comparación en ambos casos en el ajuste de la reflexión (012).

Para el segundo caso (Figura 29b), la diferencia entre el perfil observado y el perfil calculado toma valores más altos debido a la falta de ajuste, el cual se debe en cierta medida a que no se ha tenido en cuenta el aporte asimétrico al perfil por parte del instrumento. En la Figura 30 se aprecia la diferencia entre el perfil completo observado y calculado para el caso en el cual se usa la IRF durante el refinamiento. En esta Figura se observa el buen ajuste que conduce a valores confiables de tamaños y microtensiones cristalinas.

Figura 29. Observación de la reflexión (012): a) con IRF, y b): sin IRF para el  $\text{Cr}_2\text{O}_3$



De forma similar, el compuesto ZnO (estructura tipo *wurtzita*) ha sido caracterizado microestructuralmente con el fin de establecer la importancia de la IRF en este tipo de análisis. Para ello, se graficó FWHM sin corregir por la IRF en función de  $2\theta$  (Figura 31), encontrando una dependencia isotrópica del ensanchamiento de pico respecto a cada dirección cristalográfica. Por este motivo, el refinamiento de los tamaños y tensiones cristalinas se ha realizado asumiendo una forma esférica en los cristalitas, además, se consideró que las microtensiones afectan en forma similar todas las direcciones cristalográficas (Figura 31).

Figura 30. Diferencia entre el perfil observado y calculado en el refinamiento de la microestructura del  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  usando la IRF

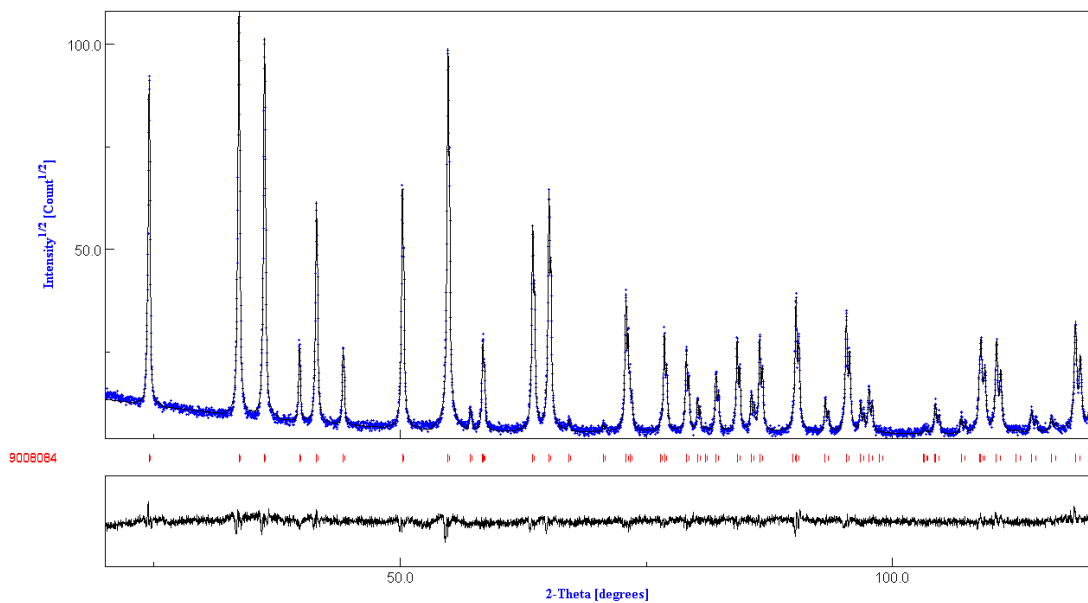


Figura 31. Dependencia de FWHM respecto a 2θ del compuesto ZnO

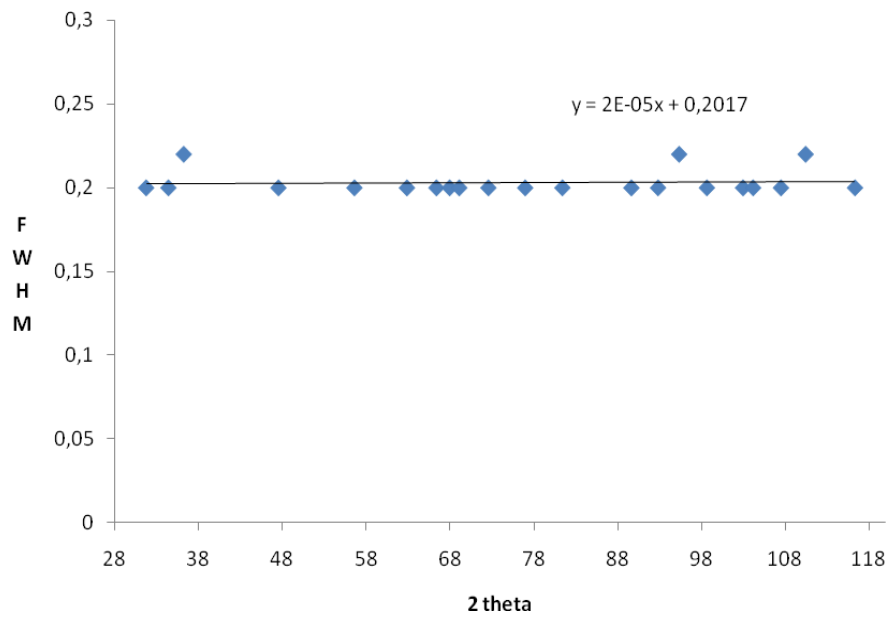
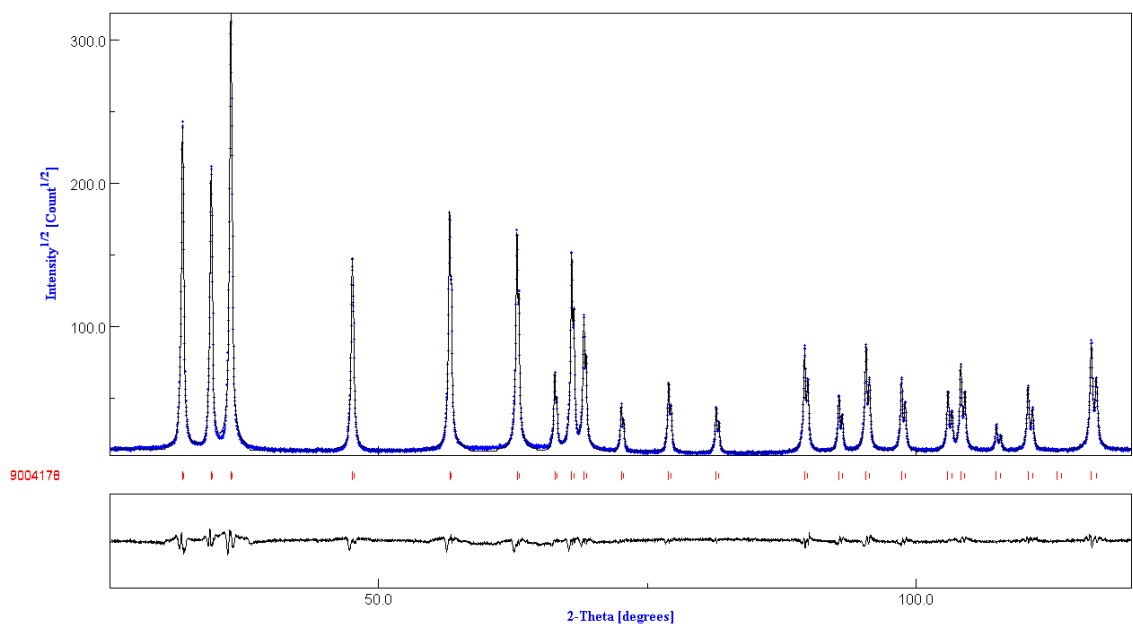


Figura 32. Diferencia entre el perfil observado y el calculado para el compuesto ZnO



En la Tabla 18 se muestran los valores encontrados para la microestructura del material estándar ZnO, demostrando de esta manera, la importancia de la IRF en este tipo de análisis.

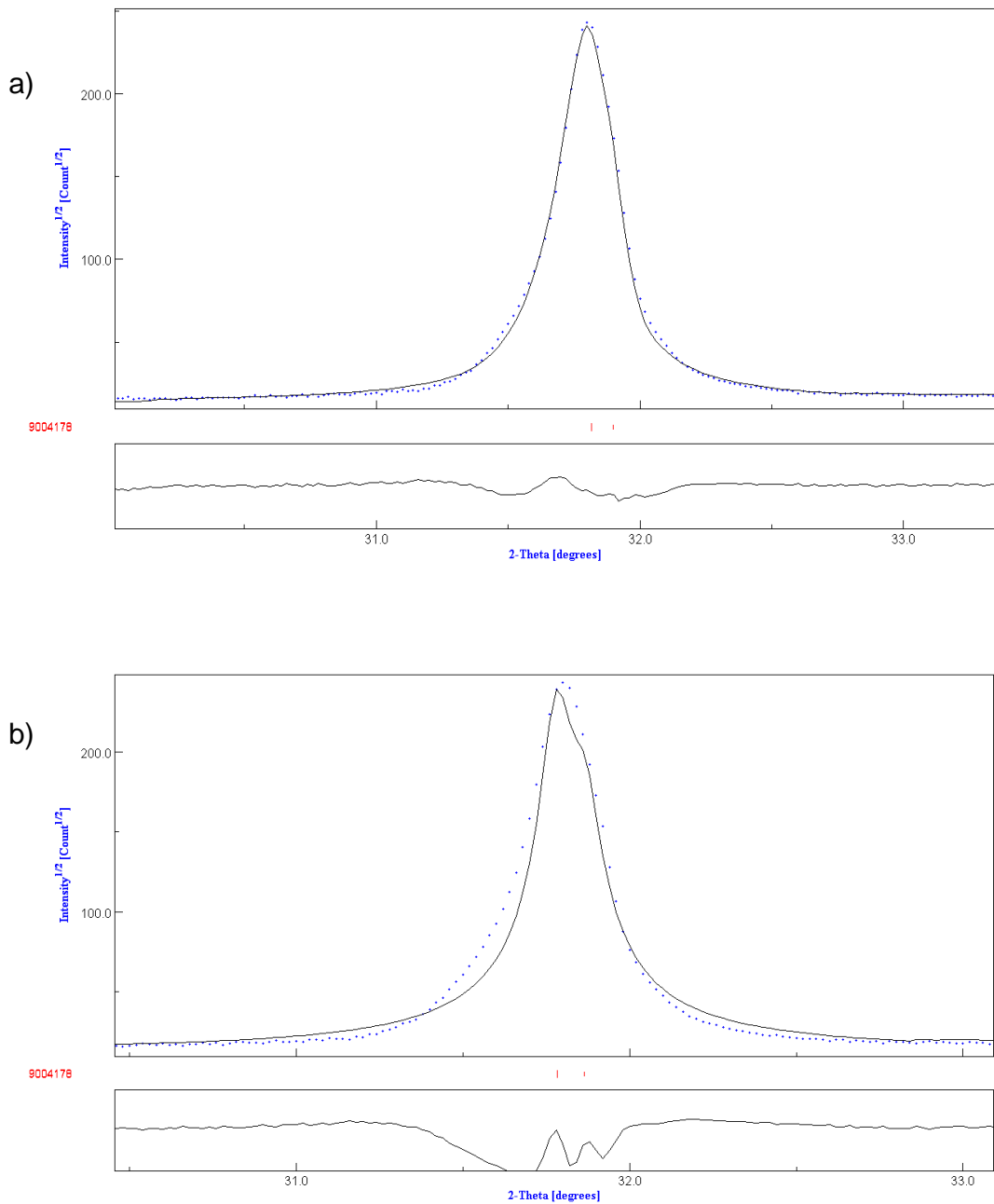
Tabla 18. Valores correspondientes a la microestructura del ZnO

| microestructura        | Datos reportados por la NIST | Datos calculados con IRF                                      | Datos calculados sin IRF  |
|------------------------|------------------------------|---|---|
| Tamaño cristalino (nm) | 201.4±2.5                    | 192.5±0.6   | 99.15±0.08  |
| Microtensiones (r.m.s) | -----                        | 9.8±0.2E-5  | -----   |
| Valor de ajuste        | -----                        | <i>Rw</i> = 9.76%<br><i>Rb</i> = 6.36%<br><i>Rexp</i> = 2.90% | <i>Rw</i> = 17.61%<br><i>Rb</i> = 13.38%<br><i>Rexp</i> = 2.96% |

Como se observa en la Tabla 18, al usar la IRF, los valores microestructurales refinados se aproximan más a los reportados por la NIST, incluso se aprecia una mejoría del 44.6% en los valores de *Rw* (Figura 33).

En la Figura 33 se observa el ajuste de la reflexión (012) a) usando la IRF y b) si usar la IRF, para el refinamiento del material estándar ZnO.

Figura 33. Observación de la reflexión (012): a) con IRF, y b): sin IRF para el ZnO



La IRF depende fundamentalmente de las condiciones geométricas del equipo utilizado en los ensayos de difracción, entre ellas el tipo de detector empleado. Con el objetivo de comparar el efecto de dos detectores diferentes sobre la IRF calculada para dos difractómetros de igual geometría (Bragg Brentano), se realizó el cálculo de esta función para el equipo marca D8Bruker ubicado en el laboratorio de caracterización y estructura de materiales del Instituto Zuliano de Investigaciones Tecnológicas (INZIT) ubicado en Maracaibo (Venezuela). El detector que posee este equipo es lineal *lynxeye*. Para este caso, se ha realizado el refinamiento de estructuras de los mismos materiales estándar SRM674b utilizados en el cálculo de esta función para el equipo Rigaku con detector de centelleo, ubicado en la Universidad Industrial de Santander, encontrándose los valores reportados en la Tabla 19.

Tabla 19. Valores refinados de los parámetros que describen la geometría del difractómetro D8Bruker

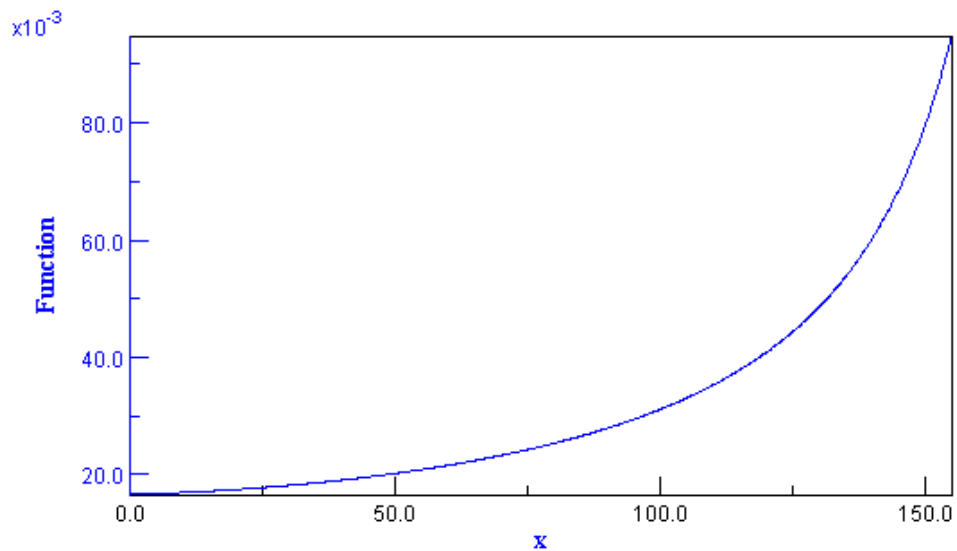
| <b>Parámetro refinado</b>      | <b>Valor</b> |
|--------------------------------|--------------|
| <i>riet_par_2-theta_offset</i> | 0.0391 (3)   |
| <i>asymmetry coeff 0</i>       | 171.1 (7)    |
| <i>asymmetry coeff 1</i>       | 5.51 (1)     |
| <i>caglioti coeff 0 (U)</i>    | 0.0011 (2)   |
| <i>caglioti coeff 1 (V)</i>    | -0.0003 (6)  |
| <i>caglioti coeff 2 (W)</i>    | 0.002 (1)    |
| <i>gaussian coeff 0</i>        | 0.27 (3)     |
| <i>gaussian coeff 1</i>        | 0.0035 (5)   |

De esta forma, se construyó la ecuación de Cagliotti (Figura 34) la cual contiene en su expresión los parámetros  $U$ ,  $V$  y  $W$ :

$$HWHM^2 = 0.0011 \tan^2 \theta - 0.0003 \tan \theta + 0.002 \quad (39)$$

Al observar los valores de los parámetros de asimetría *asymmetry coeff 0* para los equipos Rigaku y D8Bruker se han encontrado valores de 63.7(3) y 171.1(7) respectivamente, lo cual significa que la asimetría es mayor en el caso del equipo Rigaku. A mayor valor del parámetro menor efecto de asimetría sobre las reflexiones<sup>46</sup>.

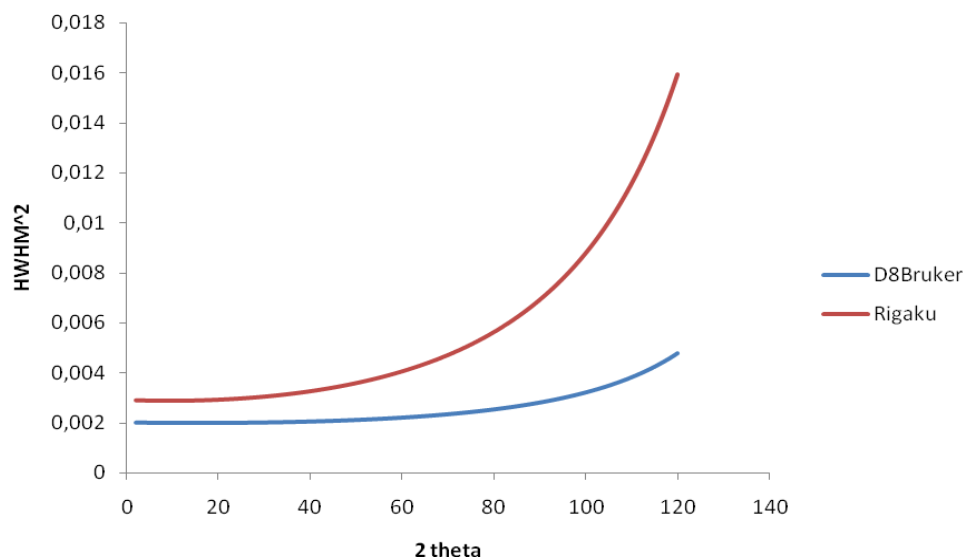
Figura 34. Ecuación de Cagliotti para el equipo D8Bruker



Con el fin de realizar una comparación entre la IRF del equipo Rigaku con detector de centelleo y la IRF del equipo D8Bruker con detector lineal, se realizó una

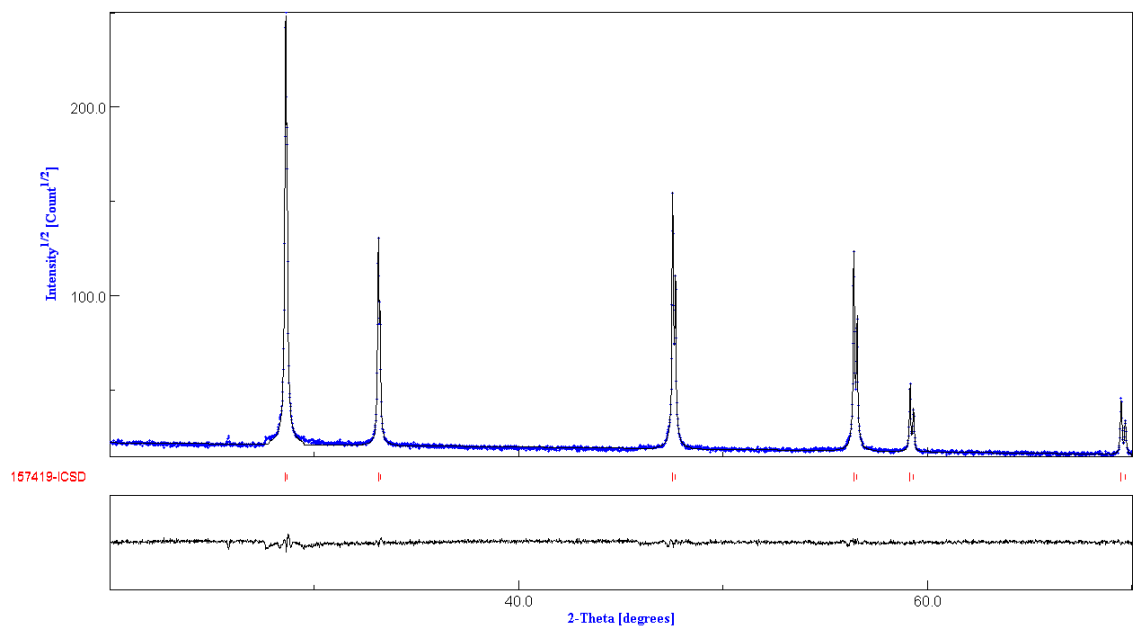
superposición entre las dos funciones que describen el ensanchamiento de pico en función de  $2\theta$ . Como se aprecia en la Figura 35, la influencia del ensanchamiento instrumental se aprecia en menor proporción en el equipo D8Bruker, al mismo tiempo que se observa mayor resolución de los datos obtenidos permitiendo un mayor ajuste en los procesos de refinamiento (valores residuales en el refinamiento del  $\text{CeO}_2$  como resultado del cálculo de la IRF:  $R_w = 6.22\%$ ,  $R_b = 4.49\%$  y  $R_{exp} = 3.90$ ). Estas condiciones garantizan buenos análisis en muestras con alta cristalinidad, ya que al disminuir el ensanchamiento de los picos por efecto de la muestra, el FWHM tenderá hacia la IRF, para lo cual conviene tener una influencia instrumental pequeña. En la Figura 36 se observa la diferencia entre el perfil observado y el perfil calculado para el refinamiento del  $\text{CeO}_2$  durante el cálculo de la IRF del equipo D8Bruker.

Figura 35. Comparación de la IRF para los equipos D8Bruker y Rigaku



En la Figura 36 se aprecia el resultado del refinamiento del  $\text{CeO}_2$  usando los datos tomados en el equipo D8Bruker. En el recuadro inferior de la Figura se observa la tendencia lineal en el *plot* que representa la función residuo, siendo una línea recta el resultado de un ajuste perfecto.

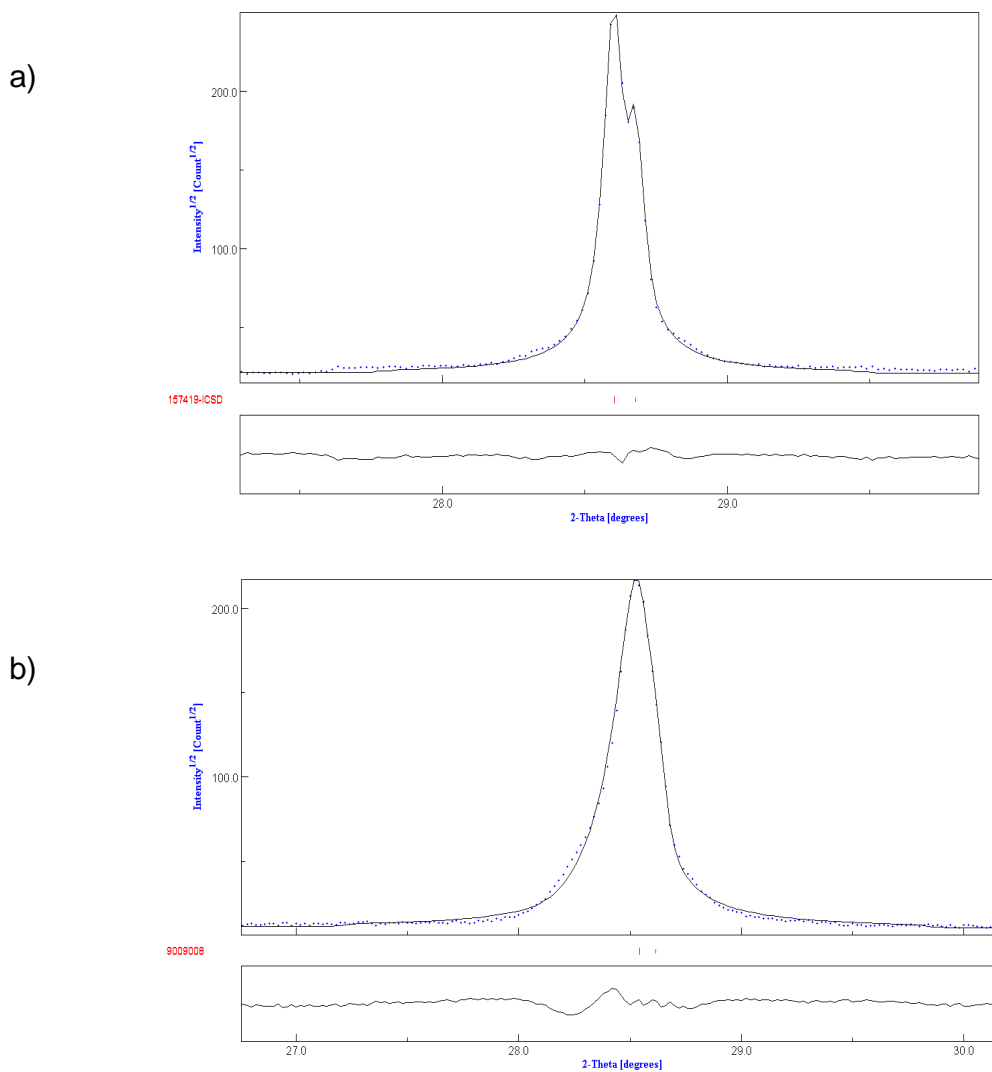
Figura 36. Diferencia entre el perfil observado y calculado del  $\text{CeO}_2$  usado en el cálculo de la IRF en el equipo D8Bruker.



Con el fin de comparar la resolución de los datos tomados por el equipo Rigaku y el equipo D8Bruker, en la Figura 37 se muestra la comparación de la reflexión (111) para ambos casos.

Usando un detector lineal es posible lograr mayor calidad en los datos observados, lo cual se aprecia claramente en la resolución de la radiación  $K\alpha_2$  desde bajos valores angulares, además de un mayor ajuste en el refinamiento.

Figura 37. Comparación de la reflexión (111) del  $\text{CeO}_2$  en los equipos a) D8Bruker y b) Rigaku



De forma similar al procedimiento usado en los análisis microestructurales a partir de medidas realizadas con el equipo Rigaku, se han realizado análisis microestructurales de patrones obtenidos con el equipo D8Bruker.

A continuación se presentan los resultados de los análisis microestructurales del CeO<sub>2</sub> usando MAUD, para el cual se muestra la correlación con los valores reportados por la NIST.

Tabla 20. Comparación entre los valores de microestructura calculados para el CeO<sub>2</sub> usando los equipos D8Bruker y Rigaku

| <b>Microestructura</b> | <b>Datos reportados por la NIST</b> | <b>Datos calculados con D8Bruker</b>                          | <b>Datos calculados con Rigaku</b>                              |
|------------------------|-------------------------------------|---|---|
| Tamaño cristalino (nm) | 380.6±4.5                           | 379.0±2.2   | 381.9±4.7   |
| Microtensiones (r.m.s) | -----                               | -----   | -----   |
| Valor de ajuste        | -----                               | <i>Rw</i> = 9.76%<br><i>Rb</i> = 6.36%<br><i>Rexp</i> = 2.90% | <i>Rw</i> = 13.93%<br><i>Rb</i> = 10.78%<br><i>Rexp</i> = 5.07% |

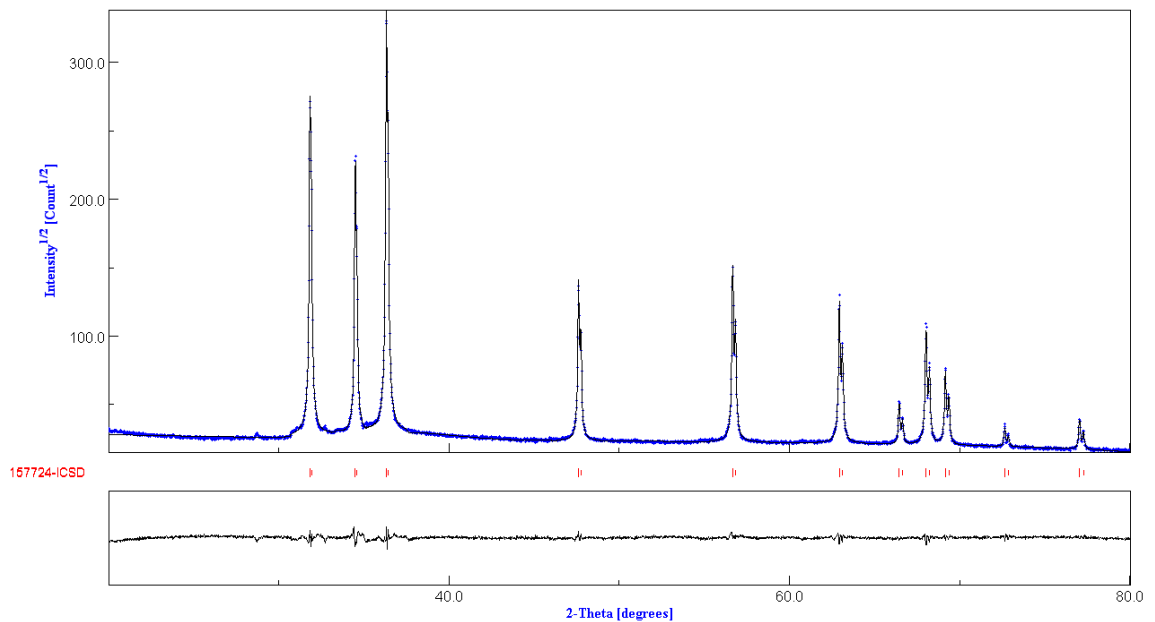
Al realizar el mismo análisis sobre la misma muestra estándar, se ha logrado observar una mejor calidad en los datos obtenidos usando un detector lineal, lo cual ha permitido un mejor ajuste en el refinamiento, tal como se aprecia en los valores de *Rw*, y un menor margen de error en los valores microestructurales hallados. No obstante, se han encontrado cálculos de microestructura similares gracias al conocimiento de la IRF de cada difractómetro.

En forma similar, el compuesto ZnO ha sido medido en ambos equipos y refinado (Tabla 21), para lo cual se ha obtenido resultados semejantes. La diferencia entre el perfil observado y calculado para el ZnO se muestra en la Figura 38, donde se pone en evidencia el buen ajuste del refinamiento.

Tabla 21. Comparación entre valores de microestructura para el compuesto ZnO calculados con D8Bruker y Rigaku

| <b>microestructura</b> | <b>Datos reportados por la NIST</b> | <b>Datos calculados con D8Bruker</b>                          | <b>Datos calculados con Rigaku</b>                            |
|------------------------|-------------------------------------|---|---|
| Tamaño cristalino (nm) | 201.4±2.5                           | 201.55±0.03   | 192.5±0.6   |
| Microtensiones (r.m.s) | -----                               | 1.4±0.1E-4  | 9.8±0.2E-5  |
| Valor de ajuste        | -----                               | <i>Rw</i> = 5.56%<br><i>Rb</i> = 4.37%<br><i>Rexp</i> = 2.61% | <i>Rw</i> = 9.76%<br><i>Rb</i> = 6.36%<br><i>Rexp</i> = 2.90% |

Figura 38. Diferencia entre el perfil observado y calculado del ZnO medido en D8Bruker



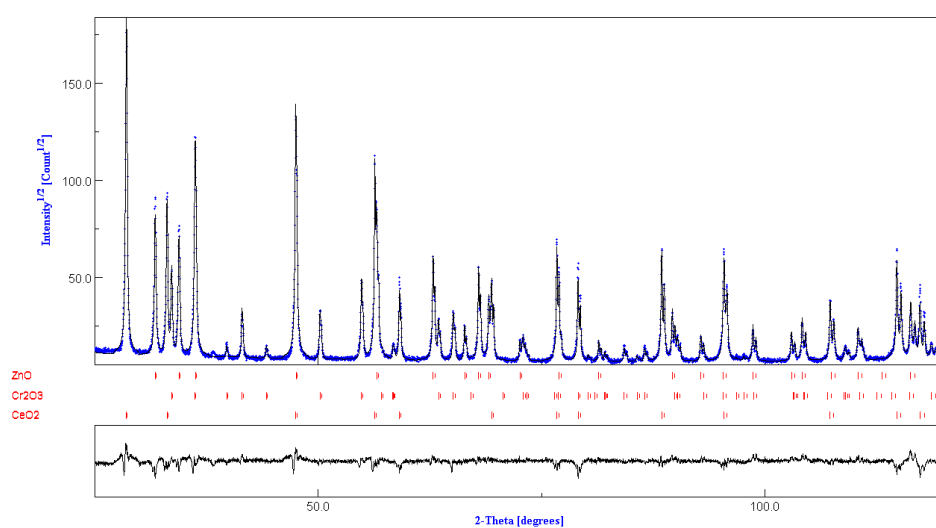
Con el fin de estudiar la microestructura en una mezcla de fases cristalinas medidas en el equipo Rigaku, se realizó el análisis a una muestra preparada a partir de los estándares SRM674b identificada como mezcla 5 en la parte experimental. Los resultados del análisis se muestran en la Tabla 22, en la cual se observan los valores conocidos y calculados mediante refinamiento de Rietveld, usando el programa especializado MAUD.

Como se aprecia en los resultados mostrados en la Tabla 22, es posible cuantificar propiedades microestructurales y fracciones de peso en una mezcla de fases, lo cual hace posible un análisis completo de la muestra. En la Figura 39 se muestra la diferencia entre el perfil observado y calculado en este análisis.

Tabla 22. Comparación de los valores conocidos y calculados en el análisis microestructural a una mezcla de fases medida en el equipo Rigaku

| Compuesto   | microestructura                               |  | Cantidad % |           |
|---|---|--|------------|-----------|
|   | conocido                                      | calculado  | conocido   | calculado |
| <b>Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>                            | Tamaño (nm): 380.2±14.4<br>r.m.s: 4.5±0.1 E-4 | Tamaño (nm): 384.9±9.4<br>r.m.s: 4.1±0.3E-4          | 20.0±0.1   | 23.3±0.1  |
| <b>CeO<sub>2</sub></b>  | Tamaño (nm): 380.6±4.5<br>r.m.s: -----        | Tamaño (nm): 371.6±6.1<br>r.m.s: -----(9.1±0.1 E-11) | 50.0±0.1   | 45.1±0.1  |
| <b>ZnO</b>  | Tamaño (nm): 201.4±2.5<br>r.m.s: -----        | Tamaño (nm): 231.5±4.1<br>r.m.s: -----(2.0±0.1 E-10) | 30.0±0.1   | 31.6±0.1  |
| <i>Rw</i> = 7.65%<br><i>Rb</i> = 5.63%<br><i>Rexp</i> = 2.62% |   |  |            |           |

Figura 39. Diferencia entre el perfil observado y calculado del análisis microestructural en una mezcla de fases



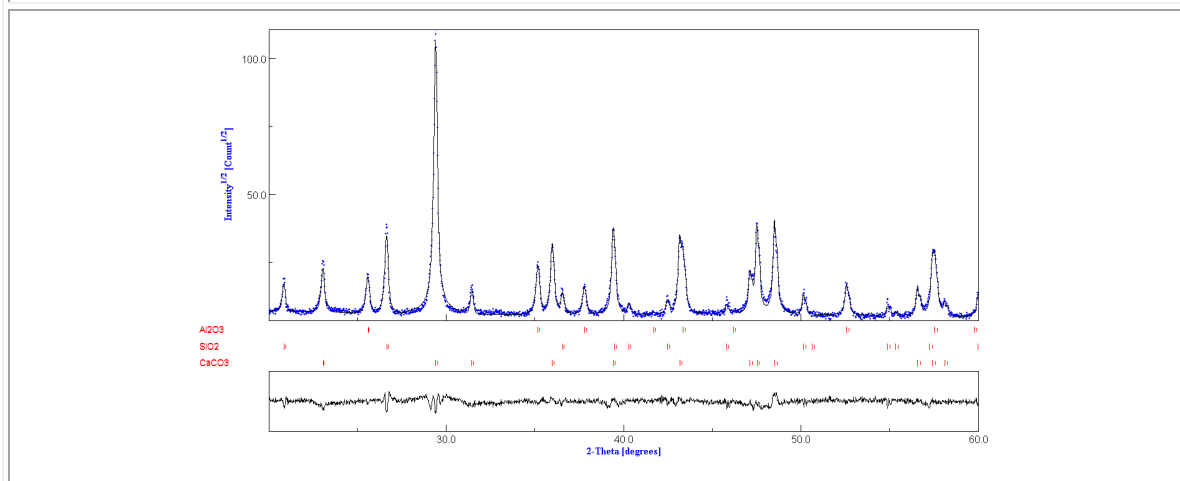
**4.2.2 Cuantificación de Fases.** La IRF ha sido implementada en el refinamiento de mezclas cristalinas para su cuantificación de fases. Para ello, se ha realizado el análisis de Rietveld a 4 diferentes mezclas de minerales cristalinos preparadas con anterioridad en el trabajo de Maestría denominado “Implementación de los Métodos RIR y Rietveld para Análisis Cuantitativo de Fases Cristalinas con y sin presencia de material amorfo por Difracción de Rayos-x de Muestras Policristalinas” <sup>37</sup>. De esta forma se ha definido la importancia de la IRF en este tipo de trabajos. En la Tabla 23 se aprecia la comparación en los resultados para la cuantificación de fases de la mezcla 1.

Es posible deducir que el uso de la IRF afecta principalmente aquellos parámetros que están involucrados con la forma de los picos, es decir, la microestructura. No obstante, se ha observado en los datos reportados en la Tabla 23 que la IRF no afecta en forma considerable los resultados dependientes del factor de escala, como lo es las fracciones de peso en una mezcla de fases. Sin embargo, el uso de la IRF es un factor determinante en el ajuste de un refinamiento, generando valores residuales más bajos y valores de microestructura confiables.

Tabla 23. Comparación de los resultados en el análisis cuantitativo de la mezcla 1.

| <b>Mezcla 1</b>                |                   |                                   |  |
|--------------------------------|-------------------|-----------------------------------|--|
| <b>compuesto</b>               | <b>% conocido</b> | <b>% calculado con IRF (MAUD)</b> | <b>% calculado sin IRF (RIQAS) <sup>44</sup></b> |
| CaCO <sub>3</sub>              | 70.0 ±0.1         | 67.6 ±0.1                         | 67.4 ± 0.8                                       |
| SiO <sub>2</sub>               | 10.0 ±0.1         | 10.2 ±0.1                         | 11.4 ± 0.2                                       |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 20.0 ±0.1         | 22.2 ±0.1                         | 21.2 ± 0.4                                       |

### Diferencia entre patrón observado y patrón calculado usando MAUD



A nivel estructural, es necesario usar la IRF durante el refinamiento, debido a que al usar un equipo del cual no se conozca su aporte al perfil, se obtendrán parámetros estructurales sin sentido físico. Esto se debe a que los factores térmicos, entre otros, son sobreestimados. Con esto se afirma, que conocer todos los posibles aportes a un perfil (estructurales, instrumentales y de la muestra) conlleva a parámetros correctos con sentido físico racional. Cabe agregar, que obtener valores residuales mínimos en una gráfica ajustada no significa que el refinamiento este bien hecho, y mucho menos, que la estructura refinada sea correcta.

En las Tablas 24, 25 y 26 se muestran el resultado del análisis cuantitativo para las mezclas 2, 3 y 4 usando el programa especializado MAUD. Como se aprecia, el refinamiento de Rietveld es una herramienta muy importante en la cuantificación de mezclas de fases, en las cuales no es posible separar sus componentes para un análisis de rutina. Sin embargo, realizar un refinamiento es una tarea compleja que requiere un conocimiento profundo de los modelos matemáticos que lo

componen, así como de su sentido físico. De esta forma, dominar el método de Rietveld requiere de un estudio exhaustivo de todos los fenómenos que se manifiestan en un perfil de difracción, el cual es un tema inconcluso y con alta posibilidad de aporte, no solo a nivel teórico de la técnica, sino también en los diversos campos en los cuales puede ser aplicada.

Tabla 24. Comparación de los resultados en el análisis cuantitativo de la mezcla 2

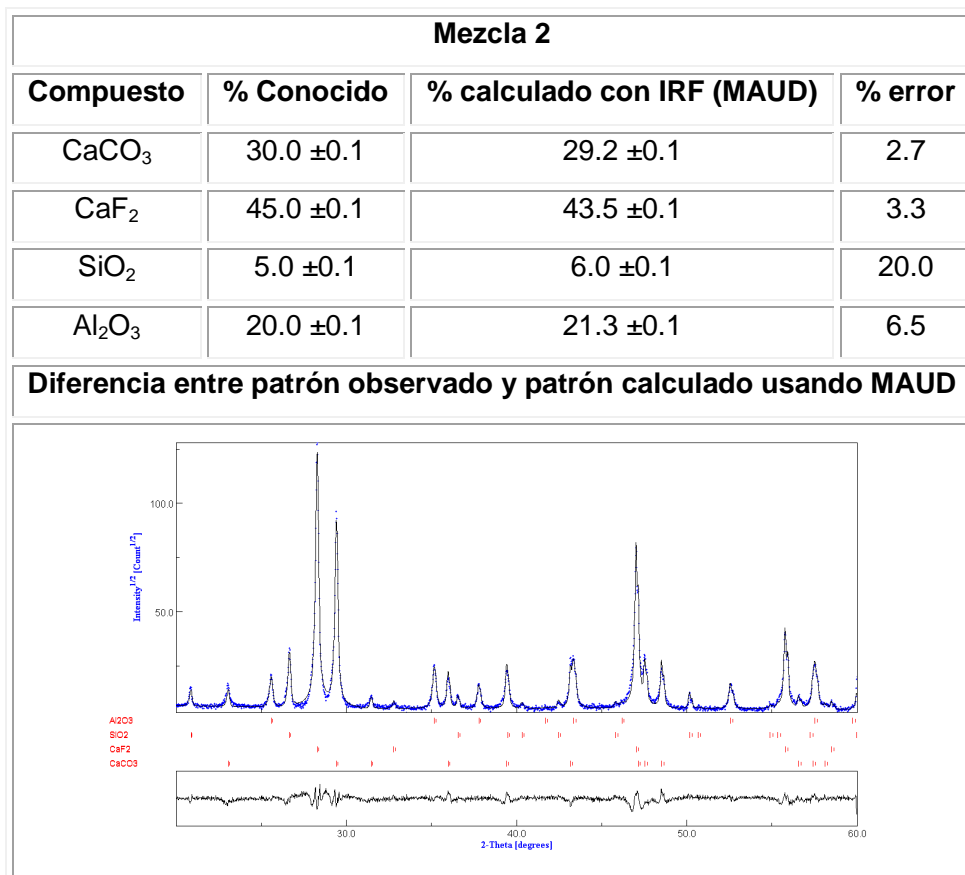


Tabla 25. Comparación de los resultados en el análisis cuantitativo de la mezcla 3

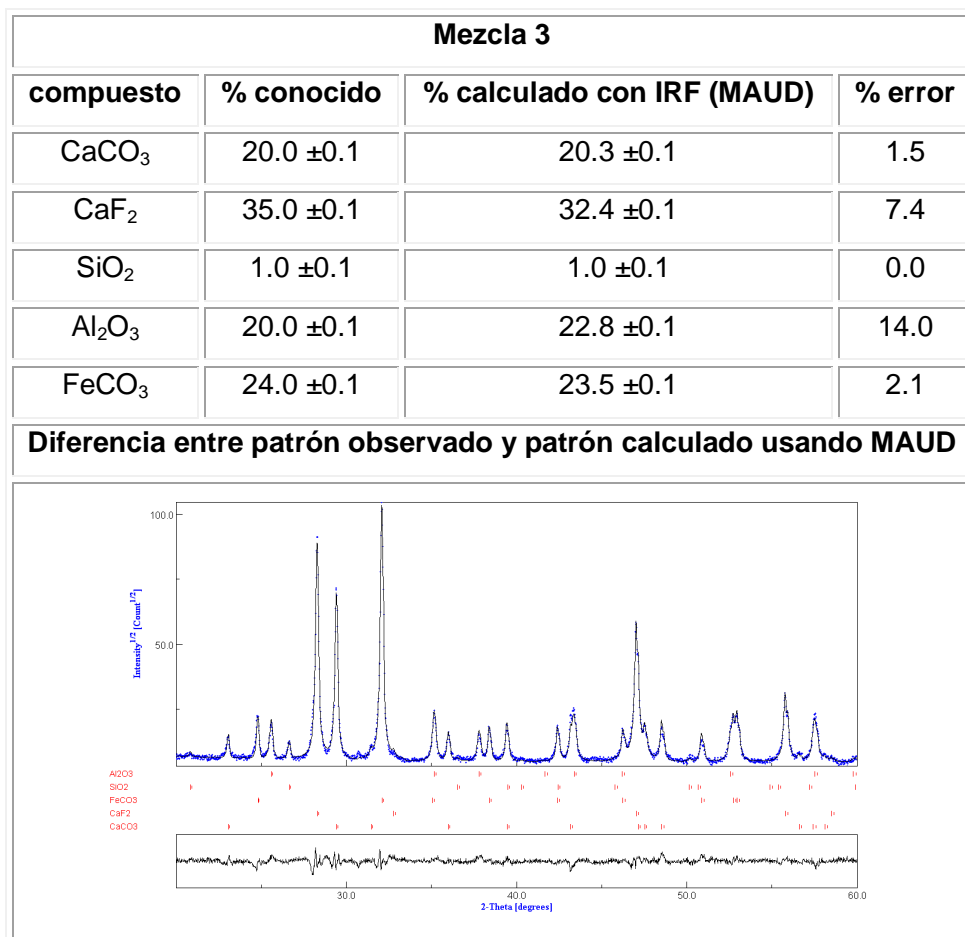


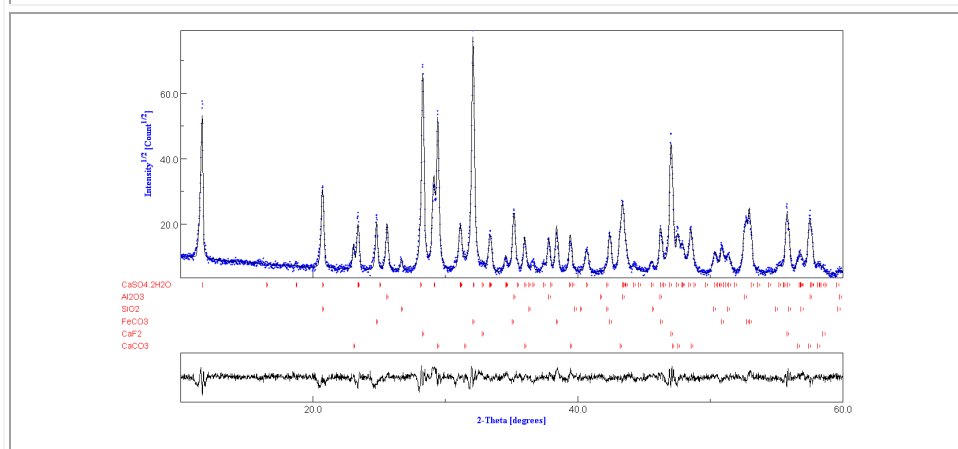
Tabla 26. Comparación de los resultados en el análisis cuantitativo de la mezcla 4

| <b>Mezcla 4</b>   |                   |                                   |                |
|-------------------|-------------------|-----------------------------------|----------------|
| <b>compuesto</b>  | <b>% conocido</b> | <b>% calculado con IRF (MAUD)</b> | <b>% error</b> |
| CaCO <sub>3</sub> | 15.0 ±0.1         | 14.8 ±0.1                         | 1.3            |
| CaF <sub>2</sub>  | 19.5 ±0.1         | 17.4 ±0.1                         | 10.8           |

*Continúa página anterior*

|                                      |           |           |      |
|--------------------------------------|-----------|-----------|------|
| SiO <sub>2</sub>                     | 0.5 ±0.1  | 0.4 ±0.1  | 20.0 |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>       | 20.0 ±0.1 | 21.3 ±0.1 | 6.5  |
| FeCO <sub>3</sub>                    | 25.0 ±0.1 | 23.5 ±0.1 | 6.0  |
| CaSO <sub>4</sub> *2H <sub>2</sub> O | 20.0 ±0.1 | 22.6 ±0.1 | 13.0 |

**Diferencia entre patrón observado y patrón calculado usando MAUD**



**4.2.3 Caracterización Estructural.** La función de resolución instrumental ha sido implementada en la caracterización estructural de nuevos compuestos semiconductores de fórmula general  $\text{Cu}_2\text{Cd}_{1-z}\text{Fe}_z\text{SnSe}_4$ . En estos casos, se ha reemplazado Cd por Fe en proporciones de 20%, 50% y 80% para un valor de  $z = 2, 5$  y  $8$  respectivamente. Los datos obtenidos del refinamiento de la estructura usando el programa especializado MAUD se muestran en las Tablas 27, 28 y 29 para cada uno de los casos respectivos. Como se puede apreciar, los valores en los parámetros de celda disminuyen en función de la cantidad de Cd que está siendo reemplazada por Fe (Figura 40), debido al menor tamaño que presenta este último. Sin embargo, a pesar de las microtensiones que se producen en la estructura, se conserva el sistema cristalino y las condiciones de simetría descritas por el grupo espacial.

Tabla 27. Datos obtenidos del refinamiento de estructuras por el método de Rietveld para el compuesto  $\text{Cu}_2\text{Cd}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{SnSe}_4$

| <b>Fórmula química</b>  |                 | $\text{Cu}_2\text{Cd}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{SnSe}_4$ |            |            |            |
|---|-----------------|--|------------|------------|------------|
| <b>Grupo espacial</b>   |                 | I -4 2 m   |            |            |            |
| <b>Ángulo alpha</b>   |                 | 90°  |            |            |            |
| <b>Ángulo beta</b>  |                 | 90°  |            |            |            |
| <b>Ángulo gamma</b>   |                 | 90°  |            |            |            |
| <b>a</b>  |                 | 5.8050 (2) Å   |            |            |            |
| <b>b</b>  |                 | 5.8050 (2) Å   |            |            |            |
| <b>c</b>  |                 | 11.3943 (4) Å  |            |            |            |
| Átomo   | Símbolo Wyckoff | Occ  | Posición x | Posición y | Posición z |
| Cu+1  | 4d              | 1.0  | 0.0        | 0.5        | 0.250      |
| Cd+2  | 2a              | 0.8  | 0.0        | 0.0        | 0.0        |
| Sn+4  | 2b              | 1.0  | 0.0        | 0.0        | 0.5        |
| Se-2  | 8i              | 1.0  | 0.2604(4)  | 0.2604(4)  | 0.1329(2)  |
| Fe+2  | 2a              | 0.2  | 0.0        | 0.0        | 0.0        |
| <b>Strain (r.m.s) = 7.9E-5 (0.0069%)</b>                                |                 |  |            |            |            |
| <b>Crystallite Zise = 117.1(1.1)nm</b>                                  |                 |  |            |            |            |
| <b>Rw = 6.37 %</b>  |                 |  |            |            |            |
| <b>Rb = 4.77 %</b>  |                 |  |            |            |            |
| <b>Rexp = 3.05 %</b>  |                 |  |            |            |            |
| <b>Diferencia entre patrón observado y patrón calculado usando MAUD</b> |                 |  |            |            |            |
|   |                 |  |            |            |            |

Tabla 28. Datos obtenidos del refinamiento de estructuras por el método de Rietveld para el compuesto  $\text{Cu}_2\text{Cd}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{SnSe}_4$

| <b>Fórmula química</b>  |                 | $\text{Cu}_2 \text{Cd}_{0.5} \text{Fe}_{0.5} \text{Sn} \text{Se}_4$ |            |            |            |
|---|-----------------|---|------------|------------|------------|
| <b>Grupo espacial</b>   |                 | I -4 2 m  |            |            |            |
| <b>Ángulo alpha</b>   |                 | 90°   |            |            |            |
| <b>Ángulo beta</b>  |                 | 90°   |            |            |            |
| <b>Ángulo gamma</b>   |                 | 90°   |            |            |            |
| <b>a</b>  |                 | 5.7726 (2) Å  |            |            |            |
| <b>b</b>  |                 | 5.7726 (2) Å  |            |            |            |
| <b>c</b>  |                 | 11.3585 (5) Å   |            |            |            |
| Átomo   | Símbolo Wyckoff | Occ   | Posición x | Posición y | Posición z |
| Cu+1  | 4d              | 1.0   | 0.0        | 0.5        | 0.250      |
| Cd+2  | 2a              | 0.5   | 0.0        | 0.0        | 0.0        |
| Sn+4  | 2b              | 1.0   | 0.0        | 0.0        | 0.5        |
| Se-2  | 8i              | 1.0   | 0.2475(5)  | 0.2475(5)  | 0.1319(3)  |
| Fe+2  | 2a              | 0.5   | 0.0        | 0.0        | 0.0        |
| <b>Strain (r.m.s) = 3.6E-4 (0.036%)</b>                                 |                 |   |            |            |            |
| <b>Crystallite Zise = 120.9(1.2)nm</b>                                  |                 |   |            |            |            |
| <b>Rw = 5.60 %</b>  |                 |   |            |            |            |
| <b>Rb = 4.32 %</b>  |                 |   |            |            |            |
| <b>Rexp = 3.19 %</b>  |                 |   |            |            |            |
| <b>Diferencia entre patrón observado y patrón calculado usando MAUD</b> |                 |   |            |            |            |
|   |                 |   |            |            |            |

Tabla 29. Datos obtenidos del refinamiento de estructuras por el método de Rietveld para el compuesto  $\text{Cu}_2\text{Cd}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{SnSe}_4$

| <b>Fórmula química</b>  |                 | $\text{Cu}_2 \text{Cd}_{0,2} \text{Fe}_{0,8} \text{Sn Se}_4$ |            |            |            |
|---|-----------------|--|------------|------------|------------|
| <b>Grupo espacial</b>   |                 | I -4 2 m   |            |            |            |
| <b>Ángulo alpha</b>   |                 | 90°  |            |            |            |
| <b>Ángulo beta</b>  |                 | 90°  |            |            |            |
| <b>Ángulo gamma</b>   |                 | 90°  |            |            |            |
| <b>a</b>  |                 | 5.7354 (1) Å   |            |            |            |
| <b>b</b>  |                 | 5.7354 (1) Å   |            |            |            |
| <b>c</b>  |                 | 11.3162 (3) Å  |            |            |            |
| Átomo   | Símbolo Wyckoff | Occ  | Posición x | Posición y | Posición z |
| Cu+2  | 4d              | 1.0  | 0.0        | 0.5        | 0.250      |
| Cd+2  | 2a              | 0.5  | 0.0        | 0.0        | 0.0        |
| Sn+2  | 2b              | 1.0  | 0.0        | 0.0        | 0.5        |
| Se-2  | 8i              | 1.0  | 0.2443(3)  | 0.2443(3)  | 0.1302(3)  |
| Fe+2  | 2a              | 0.5  | 0.0        | 0.0        | 0.0        |
| <b>Strain (r.m.s) = 2.3E-4 (0.023%)</b>                                 |                 |  |            |            |            |
| <b>Crystallite Zise = 245.2(1.7)nm</b>                                  |                 |  |            |            |            |
| <b>Rw = 7.24 %</b>  |                 |  |            |            |            |
| <b>Rb = 5.65 %</b>  |                 |  |            |            |            |
| <b>Rexp = 3.20 %</b>  |                 |  |            |            |            |
| <b>Diferencia entre patrón observado y patrón calculado usando MAUD</b> |                 |  |            |            |            |
|   |                 |  |            |            |            |

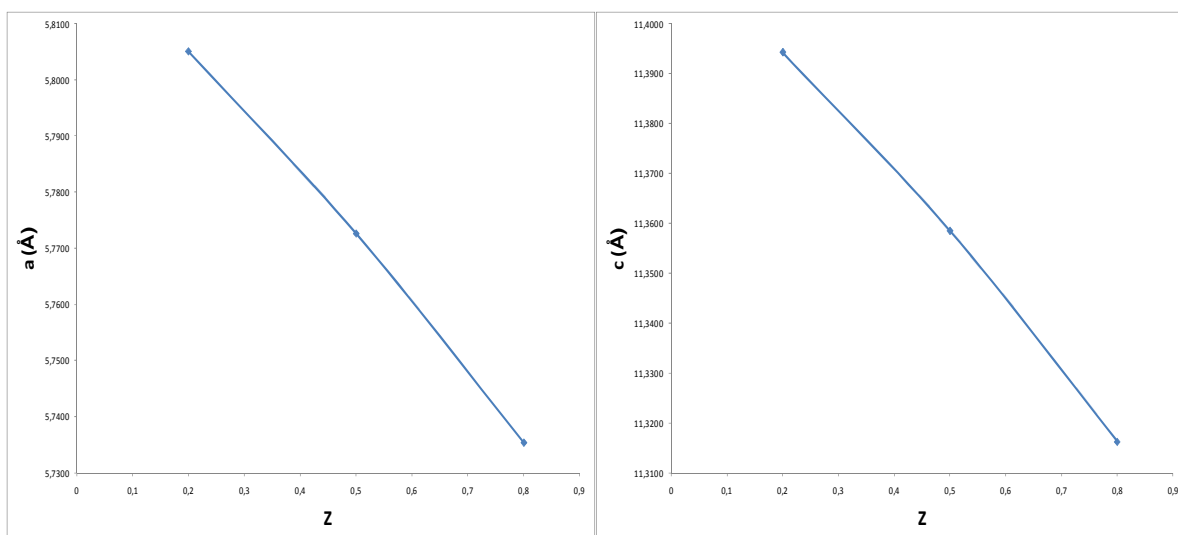
En la Tabla 30 se muestran las variaciones en las longitudes de enlace para cada composición.

Tabla 30. Valores de longitudes de enlace para cada composición

| <b>Cu<sub>2</sub>Cd<sub>0,8</sub>Fe<sub>0,2</sub>SnSe<sub>4</sub></b> |               |                               |
|---|---------------|-------------------------------|
| <b>Átomo1</b>   | <b>Átomo2</b> | <b>Longitud de enlace (Å)</b> |
| Cu1   | Se1           | 2.455                         |
| Cd(Fe)1   | Se1           | 2.624                         |
| Sn1   | Se1           | 2.481                         |
| <b>Cu<sub>2</sub>Cd<sub>0,5</sub>Fe<sub>0,5</sub>SnSe<sub>4</sub></b> |               |                               |
| <b>Átomo1</b>   | <b>Átomo2</b> | <b>Longitud de enlace (Å)</b> |
| Cu1   | Se1           | 2.442                         |
| Cd(Fe)1   | Se1           | 2.515                         |
| Sn1   | Se1           | 2.548                         |
| <b>Cu<sub>2</sub>Cd<sub>0,2</sub>Fe<sub>0,8</sub>SnSe<sub>4</sub></b> |               |                               |
| <b>Átomo1</b>   | <b>Átomo2</b> | <b>Longitud de enlace (Å)</b> |
| Cu1   | Se1           | 2.440                         |
| Cd(Fe)1   | Se1           | 2.469                         |
| Sn1   | Se1           | 2.544                         |

En la Figura 40 se aprecia la variación con tendencia lineal de los parámetros de celda en función de la composición de Cd-Fe en la estructura.

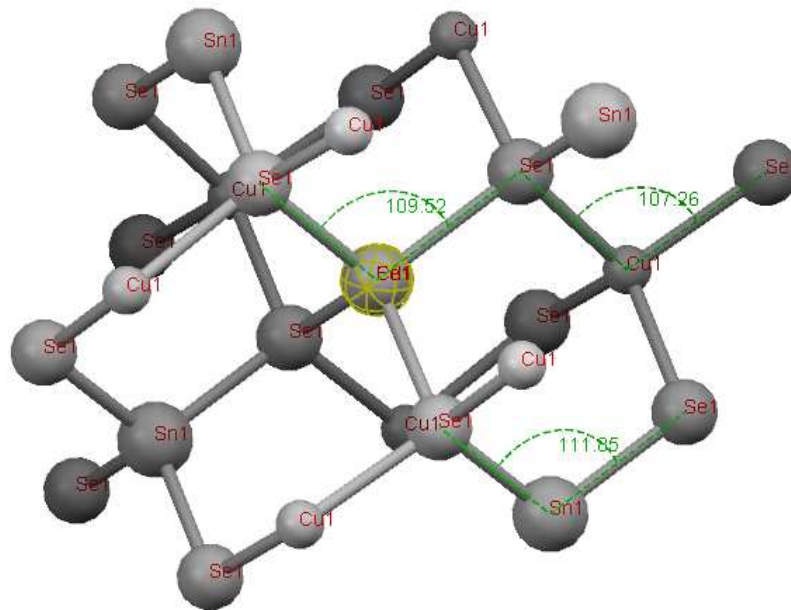
Figura 40. Variación de los parámetros de celda en función de z a) variación del parámetro a(Å) y b) variación del parámetro c(Å)



Al reemplazar Cd por Fe en la posición 2a, la simetría general de la molécula permanece constante (el grupo espacial no cambia). Esto se evidencia claramente en la relación  $c/a$  para cada composición, 1.96, 1.98 y 1.97 respectivamente, donde las estructuras se aproximan a una tetragonal perfecta. Sin embargo, se producen microtensiones considerables debidas al corrimiento de la posición 8i, correspondiente al Se, tal como se aprecia en las Tablas 27, 28 y 29.

En la Figura 41 se muestra una representación del compuesto  $\text{Cu}_2\text{Cd}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{SnSe}_4$ . La posición en la que ocurre el intercambio atómico es la (0, 0, 0), resaltada con color amarillo, ubicada en el origen de la celda. Por su parte, el ángulo de los enlaces Se-Cu-Se ( $107.26^\circ$ ) y Se-Sn-Se ( $111.85^\circ$ ) muestran distorsión respecto al valor  $109.5^\circ$  del tetraedro perfecto, lo cual se debe al corrimiento de la posición 8i por efecto del intercambio, mientras el ángulo de enlace Se-Cd(Fe)-Se ( $109.52^\circ$ ) permanece con menos variación.

Figura 41. Representación del compuesto  $\text{Cu}_2\text{Cd}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{SnSe}_4$  usando el programa especializado Mercury

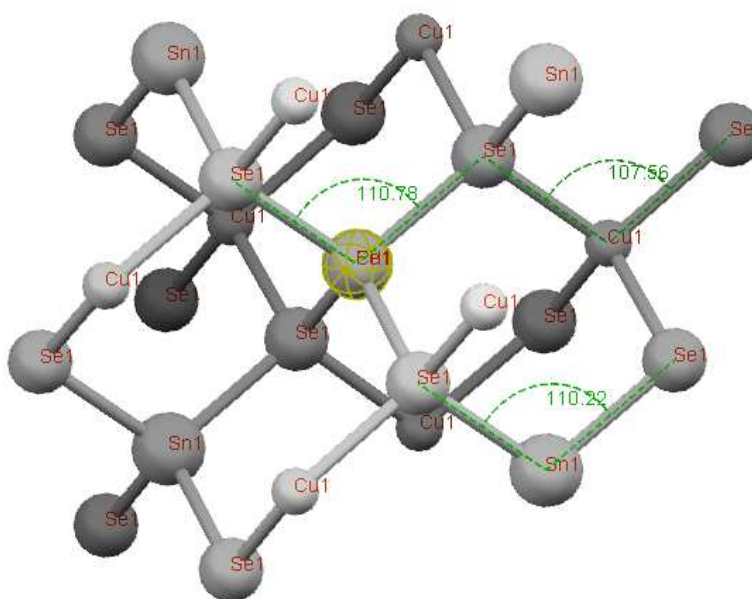


Fuente: Mercury (2.2) User Guide & Tutorials, The Cambridge Crystallographic Data Centre Registered Charity No 800579. Copyright © 2005

En las Figuras 42 y 43, se muestra el cambio en el valor de estos ángulos al incrementar el intercambio al 50% y 80% respectivamente. Como se puede apreciar, el valor del ángulo Se-Cd(Fe)-Se tiende a aumentar hacia  $110.78^\circ$  y  $110.86^\circ$ , mientras el valor del ángulo Se-Cu-Se aumenta hacia  $107.56^\circ$  y  $107.99^\circ$ . Sin embargo, el ángulo Se-Sn-Se tiende a disminuir su valor hacia  $110.22^\circ$  y  $109.60^\circ$ . Estos cambios en los valores introducen distorsiones en la estructura que inducen microtensiones residuales.

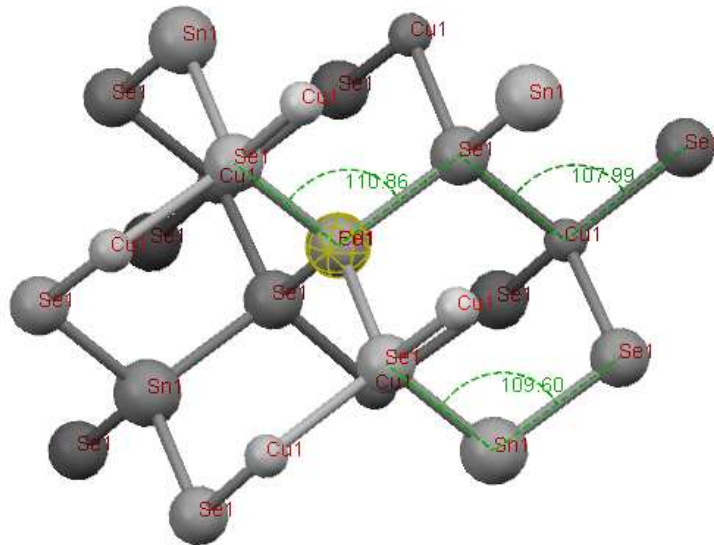
En el caso de las longitudes de enlace, se observa como a medida que el Fe reemplaza átomos de Cd, la longitud de enlace entre Cd,Fe (2a) y Se (8i) disminuye debido al menor tamaño del Fe y la mayor carga nuclear efectiva que presenta, condiciones que atraen con más fuerza las nubes electrónicas del Se. Esto hace que la longitud Se-Sn se haga más grande.

Figura 42. Representación del compuesto  $\text{Cu}_2\text{Cd}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{SnSe}_4$  usando el programa especializado Mercury



Fuente: Mercury (2.2) User Guide & Tutorials, The Cambridge Crystallographic Data Centre Registered Charity No 800579. Copyright © 2005

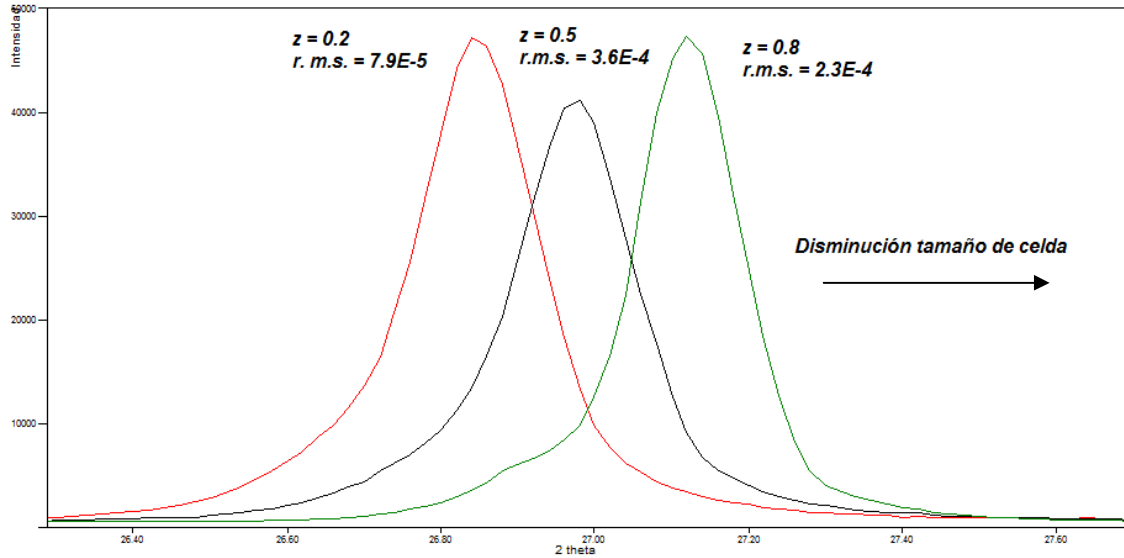
Figura 43. Representación del compuesto  $\text{Cu}_2\text{Cd}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{SnSe}_4$  usando el programa especializado Mercury



Fuente: Mercury (2.2) User Guide & Tutorials, The Cambridge Crystallographic Data Centre Registered Charity No 800579. Copyright © 2005

En la Figura 44, se muestra el corrimiento de los picos de difracción para cada uno de los compuestos, producto del *macrostress* generado. Por su parte, el ensanchamiento en cada una de las reflexiones evidencia el *microstrain*.

Figura 44. Observación del *macrostress* y *microstrain* en el perfil de difracción



Al conocer la función de resolución instrumental que describe el ensanchamiento de línea ocasionado por el instrumento, se ha logrado obtener refinamientos con buenos ajustes, lo cual ha permitido analizar todos los factores que construyen un diagrama de difracción, entre ellos, la caracterización estructural y microestructural. En la Figura 44 se aprecia como al tener el 50 % de las posiciones 2a ocupadas por átomos de menor tamaño respecto al otro 50% de las posiciones, se introducen tensiones no homogéneas en la estructura, generando con ello, ensanchamiento de las líneas. Al observar los dos extremos, es decir, cuando  $z = 0.2$  y  $z = 0.8$ , las tensiones se hacen un poco más homogéneas ocasionando corrimiento de las reflexiones. Los efectos del *macrostress* se aprecian en la Figura 40, donde los parámetros de celda disminuyen linealmente conforme se incrementa el valor de  $z$ .

## 5. CONCLUSIONES

- La intensidad y la posición de los picos en un perfil de difracción revelan información acerca de una estructura cristalina. Por su parte, la forma de los picos, refleja información acerca de los defectos en la estructura además de las aberraciones instrumentales. Por esta razón, es importante conocer la función que describe la geometría del difractómetro en la obtención de información acerca de la estructura cristalina del material bajo estudio, además de las posibles desviaciones.
- Las principales aberraciones encontradas en los cálculos de la función instrumental están asociadas con el amplio rango de parámetros instrumentales que pueden ser variados en la configuración de un difractómetro: radio del goniómetro, tamaño de la fuente de rayos-x, *slit* de recepción, uso de *sollers slits* de haz incidente y/o difractado y uso de Monocromador entre otros.
- En caracterizaciones microestructurales a partir de un perfil de polvo, es muy importante tener la posibilidad de calcular las desviaciones de la estructura cristalina. Junto a las aberraciones instrumentales, el ensanchamiento por tamaños y microtensiones cristalinas deben ser considerados primordialmente como efectos contribuyentes al perfil, de manera que se hace posible su cuantificación al tener bien caracterizado el equipo usado durante un experimento.

- Para las determinaciones cuantitativas y cuando no se requiera conocer la información microestructural, no es relevante el uso de la Función de Resolución Instrumental debido a que ésta no tiene influencia sobre el factor de escala.

## 6. RECOMENDACIONES

- Cada vez que se necesite manipular algún componente instrumental que afecte la geometría del equipo, debe volverse a calcular la función de resolución instrumental, ya que pequeñas desviaciones cambian en gran magnitud dicha contribución a un perfil de difracción.
- Es importante conocer la filosofía de trabajo del programa que se vaya a usar en los cálculos microestructurales, debido a que algunos de ellos, en su metodología de refinamiento no diferencian las contribuciones a los perfiles por parte del instrumento y de la muestra; lo cual obliga a usar un estándar de referencia que no aporte ensanchamiento microestructural. El estándar de referencia recomendado en este caso es el SRM660a ( $\text{LaB}_6$ ).

## REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. PATERSON, M. S. Calculation of the Correction for Instrumental Broadening in X-ray Diffraction Lines. *Proc. Phys. Soc.* LXIII, 5-A. 1949.
2. HALL, W. H., X-Ray Line Broadening in Metals, Department of Metallurgy, University of Birminham, 30<sup>th</sup>. 1949
3. BALZAR, D. Microstructure Analysis from Diffraction. International Union of Crystallography, 1999
4. Certificate of Analysis. Standard Reference Material® 660a. Lanthanum Hexaboride Powder, Line Position and Line Shape Standard for Powder Diffraction. *National Institute of Standards & Technology*. Gaithersburg, MD 20899. Certificate Issue Date: 2000
5. BALZAR, D., AUDERBRAND, M., DAYMOND, R., FITCH, A., LANGFORD, J. I., LE BAIL, A., LOÜER, D., MASSON, O., MC COWAN, C. N., POPA, N. C., STEPHENS, P. W., and TOBY, B. H., Size-strain line-broadening analysis of the ceria round-robin simple, *J. Appl. Cryst.* 37, 911–924. 2004
6. YOUNG, R.A. Introduction to the Rietveld method. International Union of Crystallography. Oxford University. 1993
7. LARSON, A. C. and VON DREELE, R. B. GENERAL STRUCTURE ANALYSIS SYSTEM. Manual. Copyright, 1985-2004.
8. LUTTEROTTI, L. MAUD - Materials Analysis Using Diffraction. Copyright (c) 1997-2008 All Rights Reserved. New version: 2.075. 2009

9. BALZAR, D. y POPA, N. *The Rigaku Journal*. 22, 16–25. 2005
10. CAHTEIGNER, D. Combined Analysis. CRISMAT-ENSICAEN, URM CNRS 6508. 2007. [www.ecole.ensicaen.fr/chateing/texture/combined.pdf](http://www.ecole.ensicaen.fr/chateing/texture/combined.pdf)
11. JONES, F. W. *Proceedings of the Royal Society*. 166A. 1938. En: CAHTEIGNER, D. Combined Analysis. CRISMAT-ENSICAEN, URM CNRS 6508. 2007
12. ALEXANDER, L. E. *Journal of Applied Physics*. 25, 1997. En: CAHTEIGNER, D. Combined Analysis. CRISMAT-ENSICAEN, URM CNRS 6508. 2007
13. CAGLIOTI, G. *et al. Nuclear Instrumentation*. 3, 1958. En: CAHTEIGNER, D. Combined Analysis. CRISMAT-ENSICAEN, URM CNRS 6508. 2007
14. KLUG, H. P. y ALEXANDER, L. E. X-ray Diffraction Procedures for Polycrystalline and Amorphous Materials. 1974. En: CAHTEIGNER, D. Combined Analysis. CRISMAT-ENSICAEN, URM CNRS 6508. 2007
15. CONNOLLY J. R. Sample Preparation and Systematic Diffractometer Errors. For EPS400-001, Introduction to X-Ray Powder Diffraction, Spring 2007
16. CABAÑAS, M. V. *Journal of Solid State Chemistry*. 114, 534-538. 1995
17. RODRIGUEZ CARVAJAL, J. Defects and Disorder en Crystalline and Amorphous Solids. 137-156, Nato ASI Series C, Vol 418. Ed. C.R.A. Catlow, Kluwer Academic Publishers. 1993. En: RODRIGUEZ CARVAJAL, J. Course: Structural Analysis from Powder Diffraction Data. The Rietveld Method. *Laboratoire Léon Brillouin*, France. 1997

18. GIACOVAZZO, C., *et al.* Fundamentals of Crystallography. IUCR Text on Crystallography, Oxford University. Oxford. 1992
19. KHATTAK, C. P. and COX, D. E. *journal of Applied Crystallography*. 10, 405-411. 1977. En: CAHTEIGNER, D. Combined Analysis. CRISMAT-ENSICAEN, URM CNRS 6508. 2007
20. RODRIGUEZ CARVAJAL, J. Manual: An Introduction to the Program FullProf. *Laboratoire Léon Brillouin* (CEA-CNRS). France. Version July 2001
21. EBERHART, J. P. Analyse Structurale et Chimique des Matériaux. *Dunod Ed.* 1989. En: CAHTEIGNER, D. Combined Analysis. CRISMAT-ENSICAEN, URM CNRS 6508. 2007
22. WALLWORK, S. C. Introduction to the Calculation of Structure Factors. *International Union of Crystallography*. Cardiff, Wales. 1980
23. JENKINS, R and SNYDER, R. L. X-ray powder diffractometry, *John Wiley & Sons, Inc.* New York. 138. 1996
24. CERNY, R. *et al.* *journal of Applied Crystallography*. 28, 247-253. 1995. En: CAHTEIGNER, D. Combined Analysis. CRISMAT-ENSICAEN, URM CNRS 6508. 2007
25. LUTTEROTTI, L. *et al.* Rietveld Texture Analysis from Diffraction Images. *Z. Kristallogr. Suppl.* 26, 125-130. 2007
26. SASAKI, A. Size Distribution Analysis of Nanoparticles Using Small Angle x-ray Scattering Technique. *The Rigaku Journal*. 22, 31-38. 2005

27. KAMMINGA, J. D. Diffraction Line Broadening Analysis if Broadening is Caused by Both Dislocations and Limited Crystallite Size. *Journal of Research of the national Institute of Standards and Technology*. 109, 65-74. 2004
28. KUZEL, R. Dislocations Line Broadening. *Z. Kristallogr. Suppl.* 23, 75-80. 2006
29. UNGAR, T. Microstructural parameters from X-Ray Diffraction Peak Broadening. *Scripta Materialia* 51, 777–781. 2004
30. TAKASHI, I. Model Peak Profile Functions for Powder Diffractometry as Convolutions with Instrumental Functions. *The Rigaku Journal*. 19. 2002
31. LANGFORD, J. and LOUËR, D. Powder Diffraction. *Rep. Prog. Phys.* 59, 131–234. 1996
32. DAVID, W. I. F. Powder Diffraction Least-Squares and Beyond. *J. Res. Natl. Inst. Stand. Technol.* 109, 107-123. 2004
33. LE BAIL, A. New Developments in Microstructure Analysis Via Rietveld Refinement. *Advances in X-ray Analysis*. 42. 2000
32. WINBURN, R. S. Rietveld Analysis of Complex Mixtures. *Advances in X-ray Analysis*. 46. 2003
33. KAJIWARA, S. and SAHU, P. Microstructural Characterization of Stress-Induced Martensites Evolved at Low Temperature in Deformed Powders of Fe–Mn–C Alloys by the Rietveld Method. *Journal of Alloys and Compounds*. 346, 158–169. 2002

34. LUTTEROTTI, L. *et al.* *Journal of Applied Crystallography*. 23, 246-252. 1994.  
En: CHATEIGNER, D. Combined Analysis. CRISMAT-ENSICAEN, URM CNRS  
6508. 2007
35. Certificate of Analysis. Standard Reference Material® 674b. X-Ray Powder  
Diffraction Intensity Set for Quantitative Analysis by X-Ray Powder Diffraction.  
*National Institute of Standards & Technology*. Gaithersburg, MD 20899. Certificate  
Issue Date: 29 January 2007
36. McMURDIE, H.F., MORRIS, M.C., EVANS, E.H., PARETZKIN, B., and WONG-  
NG, W. Methods of Producing Standard X-Ray Diffraction Patterns. *Powder Diffr.*  
40-43. 1982
37. PINILLA, J. A., Implementación de los métodos RIR y Rietveld para análisis  
cuantitativo de fases cristalinas con y sin presencia de material amorfo por  
difracción de rayos-X de muestras policristalinas, Tesis de grado de Maestría,  
Escuela de Química, UIS, 2005
38. Advisory Board: CHATEIGNER, D., LE BAIL, A., LUTTEROTTI, L., *et al.*  
*Crystallography Open Database (COD)*. <http://www.crystallography.net/et>
39. CHANDA, A. X-ray Characterization of the Microstructure of  $\alpha$ -CuTi Alloys by  
Rietveld's Method. *Journal of Alloys and Compounds*. 313, 104–114. 2000
40. LOÜER, D. and BOULTIF, A. Indexing of Powder Diffraction Patterns for Low  
Symmetry Lattices by Successive Dichotomy Method. *J. Appl crystallogr.* 24, 987-  
993. 1991

41. MIGHELL, A. D., HUBBARD, C. R. and STALICK, J. K. NBS\*AIDS83: A Fortran Program for Crystallographic Data Evaluation, *National Bureau of standards* (USA), Tech note 1141.1991
42. The National Institute of Standards and Technology (NIST) and Fachinformationszentrum Karlsruhe (FIZ). Findt: ICSD Database. Versión © 2008-2 copyright
43. SARKAR A., MUKHERJEE P., BARAT P. Rietveld Refinement of ZrSiO<sub>4</sub>: Application of a Phenomenological Model of Anisotropic Peak Width. *Variable Energy Cyclotron Centre*. 1/AF Bidhan Nagar, Kolkata 700064, India. 2000
44. MDI, Materials Data Inc. Versión 3.1. Rietveld Qualitative Analysis and Whole Pattern Fitting, Rigas. 1999
45. Mercury (2.2) User Guide & Tutorials, The Cambridge Crystallographic Data Centre Registered Charity No 800579. Copyright © 2005 <http://www.ccdc.cam.ac.uk/products/mercury/>
46. LUTTEROTTI, L. MAUD tutorial - Instrumental Broadening Determination. 2006.