



Centro de Investigación en Energía
Universidad Nacional Autónoma de México



Determinación del tamaño de cristal utilizando el software Jade 6.5

Ma. Luisa Ramón García

Septiembre de 2007

Contenido

Prólogo

Introducción

	Páginas
Capítulo 1. Determinación de la función instrumental del DMAX 2200.	6
1.1 Medición del hexaboruro de lantano	6
1.2 Refinamiento del hexaboruro de lantano	7
1.3 Determinación de la función instrumental del equipo DMAX 2200	12
Capítulo 2. Calculo del tamaño de cristal empleando el software Jade 6.5	14
2.1 Definiciones	14
2.2 Ecuación de Scherrer	14
2.3 Procedimientos para calcular el ancho a la altura media (FWHM)	15
2.3.1 Estimación del valor de FWHM mediante la búsqueda automática de picos	16
2.3.2 Estimación del valor de FWHM empleando el procedimiento pintar picos.	18
2.3.3 Estimación del valor de FWHM utilizando el procedimiento Ajuste y descomposición de picos	20
Capítulo 3. Ejemplos	23
3.1 El ZnO en polvo.	23
3.2 Película de TiO ₂	25
Conclusiones	27
Bibliografía	28
Apendice A1. Búsqueda automática de picos	29
Apéndice A2. Pintar picos	37
Apéndice A3. Ajuste y descomposición de picos	43
Apendice A4. Gráfica de Willianson – Hall	51

Prólogo

En el análisis de estructura cristalina de materiales conductores, semiconductores y aislantes, aparte de la identificación de la fase cristalina, parámetros de red, orientación preferencial, etc., surge siempre la necesidad de determinar el tamaño promedio del cristal o los cristales bajo estudio. Ciertamente, la determinación del tamaño de cristal esta basada en la ecuación de Scherrer, sin embargo, existen cálculos más refinados que arrojan valores más precisos acerca de este. De esta manera, el usuario debería conocer los diferentes métodos existentes para la determinación del tamaño de cristal en su muestra. Sin embargo, un usuario principiante normalmente desconoce la capacidad tanto del difractómetro que utiliza como del software asociado a este. En el caso del equipo Rigaku DMAX 2200 con que cuenta el CIE-UNAM, el propósito de escribir este manual radica en introducir al lector a las herramientas básicas con que cuenta dicho equipo, herramientas como son el diseño experimental para determinación del error instrumental del equipo y el manejo del software Jade 6.5, sobre todo en la parte relacionada con la determinación del tamaño de cristal contenida en el subprograma *Profile fitting*,

El lector descubrirá que existen diferentes métodos implementados en el software Jade 6.5 para la determinación del ancho a la altura media del pico de difracción (FWHM) con el cual se calcula el tamaño de cristal. Asimismo descubrirá que existen diferentes factores que contribuyen al ensanchamiento de los picos de difracción y que provienen ya sea de la misma muestra (tales como el tamaño de cristal) o del difractómetro (anchura de las rejillas de difracción, penetración del haz de rayos-X, anchura espectral de las líneas α_1 y α_2 , etc.).

Anterior a este ejercicio, en el CIE-UNAM se realizaba la determinación del tamaño de cristal de manera errónea e incompleta, ya que no se tenía un estudio serio de los diferentes cálculos matemáticos desarrollados para tal fin ni tampoco se aplicaban correctamente. Asimismo, tampoco se media ni se involucraba la función de error instrumental en el calculo de tamaño de cristal.

Se considera que con la elaboración de este manual queda subsanada en gran parte la escasez de conocimiento acerca de la capacidad del equipo DMAX 2200 con que cuenta el CIE-UNAM, para la determinación del tamaño de cristal. Finalmente quiero comentar que la elaboración de este manual ha sido completamente realizada por el autor y que yo he tenido el privilegio de revisarlo y corregirlo.

Antonio Esteban Jiménez González
Septiembre del 2007

Introducción

La Difracción de Rayos-X es una técnica de caracterización estructural, esto es, se utiliza para analizar la estructura cristalina de los materiales, sus parámetros de red, tamaño de cristal, etc. En el análisis de tamaño de cristal es necesario tener en cuenta que las muestras macroscópicas de materiales cristalinos tales como metales, semiconductores y aislantes, no siempre están compuestos por un solo cristal, sino que generalmente están formados por un conjunto o conglomerado de pequeños cristales con diferente orientación, separados entre sí por fronteras o límites de grano. El tamaño, la cantidad y orientación de los cristales forman un grano. Si los granos son grandes o pequeños, con o sin microdeformaciones, orientados o no, esto afecta las propiedades del material. Por ejemplo, la fuerza y dureza de un metal o aleación van acompañados por un decrecimiento del tamaño de cristal.

Los materiales cristalinos pueden estar formados por un cristal o un conjunto de cristales. El tamaño, la cantidad y la orientación de los cristales forman un grano. Un grano cristalino puede estar formado por uno o un conjunto de cristales con cierta orientación, los cuales están separados por fronteras de granos. Si el material contiene más de una fase cristalográfica, sus propiedades dependerán de cada una de ellas, ya que el tamaño y orientación del cristal es diferente para cada fase cristalográfica.

El tamaño de un cristal esta definido como el tamaño del dominio coherente donde se lleva a cabo la difracción de rayos-X, es decir, el volumen de material en donde es posible aplicar rigurosamente la operación de simetría de traslación en el sólido cristalino. Cada dominio tiene diferente orientación. El tamaño de cristal generalmente se determina empleando la ecuación de Debye-Scherrer, en el cual se debe de tener en cuenta que el ensanchamiento del pico de difracción es originado por el tamaño del cristal de la muestra y por la óptica del instrumento de rayos-X.

Este trabajo tiene como objetivo primordial calcular la función instrumental del equipo de rayos-X y analizar los diferentes métodos que tiene incluidos el software Jade 6.5 para el cálculo del ancho a la altura media del pico de difracción.

En el primer capítulo del manual se explican los pasos que se siguieron para obtener la función instrumental del difractómetro DMAX 2200 en diferentes valores de dos theta empleando el software Jade 6.5. En el segundo capítulo se describen de manera breve los diferentes métodos que tiene integrados Jade 6.5 para calcular el ancho a la altura media del pico de difracción, con este valor y con la ecuación de Scherrer se calcula el tamaño promedio de cristal presente en la muestra. Por último en el capítulo tres se analiza las ventajas y desventajas de cada uno de los métodos utilizados en el cálculo del ancho a la altura media del pico de difracción.

Cabe mencionar que en los apéndices se describe de manera más completa los diferentes procedimientos que están implementados en el software Jade 6.5 para el cálculo del ancho a la altura media del pico de difracción.

Capítulo 1. Determinación de la función instrumental del equipo de rayos-X DMAX 2200.

El ancho a la altura media de un pico de difracción es una combinación del ensanchamiento originado por el tamaño de cristal en una muestra (FWHM(S)) y el ensanchamiento causado por el instrumento (FWHM(I)). El ensanchamiento originado por el instrumento se debe a: i) tamaño de la muestra irradiada, ii) anchura de las rejillas (slits) utilizadas en la medición, iii) penetración del haz de rayos-X en la muestra, iv) monocromaticidad del haz, etc. La función instrumental caracteriza el ensanchamiento originado por el difractómetro en un intervalo angular de dos theta. Para su determinación existen dos procedimientos.

1. Método analítico: Este procedimiento se basa en el empleo del método de los parámetros fundamentales, el cual consiste en conocer las funciones matemáticas de los componentes de la óptica del difractómetro.
2. Método experimental: Este método consiste en realizar la medición de una muestra estándar para caracterizar al difractómetro. La muestra debe de tener tamaño de cristal mayor de 2000 Å y no debe de presentar microdeformaciones.

Para determinar el error instrumental del equipo XRD se siguieron los siguientes pasos:

1.1 Medición del Estándar

Para determinar el error instrumental del equipo Rigaku DMAX 2200 se utilizó el Material Estándar de Referencia (hexaboruro de lantano SRM 660a). Este material fue caracterizado por el método de los parámetros fundamentales empleando el software TOPAS, con el cual se determinó un tamaño de cristal de 2000 Å y que no presenta microdeformaciones. Los resultados obtenidos fueron corroborados por microscopía electrónica de barrido. El hexaboruro de lantano presenta estructura cristalina cúbica con parámetros de red $a, b, c = 4.1569162 \pm 0.0000097$ Å, su grupo espacial es Pm3m (221), y presenta una molécula de LaB_6 en la celda unitaria. En la figura 1 se muestra el difractograma obtenido al medir el LaB_6 en el equipo Rigaku DMAX 2200 en el intervalo angular de 2θ de 20 a 125 grados, con un tamaño de paso de 0.02° . En el difractograma se observan picos de difracción definidos y característicos de muestras con alta cristalinidad; el patrón de difracción corresponde al hexaboruro de lantano tal como lo indica la tarjeta JCPDS 34-0427.

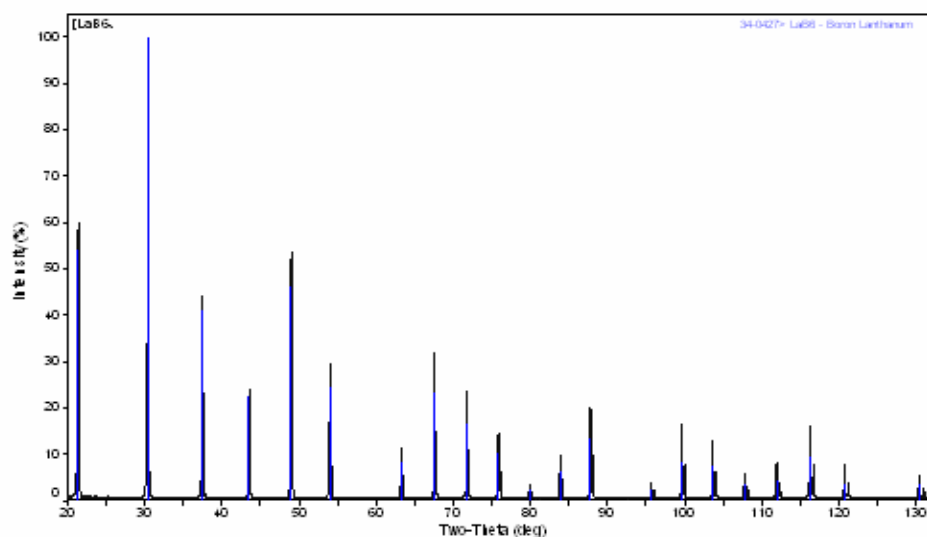


Figura1. Difractograma del LaB_6 con el patrón de difracción en forma de barras y tarjeta de identificación JCPDS 34-0427.

1.2 Refinamiento del estándar

Una vez que se obtuvo la medición del material estándar, se procedió a determinar los valores del ancho a la altura media (FWHM) de los picos de difracción mediante *Profile fitting* contenido en el software Jade 6.5[1]. Para ello se realizaron los siguientes pasos:

- 1) Abrir el archivo *. Raw del patrón de difracción: En el menú *File* escoger la opción *Read*, seleccionar documentos compartidos y buscar la carpeta en donde se encuentra el archivo que se va a refinar.
- 2) Abrir la ventana de *Profile fitting*: Esta ventana se obtiene del menú *Analyze* escoger la opción *Fit peaks profile* e inmediatamente aparecerá la ventana *Profile fitting* como se muestra en la figura 2.
- 3) Seleccionar los picos de difracción que serán refinados: Hay dos maneras de señalar cuales son los picos de difracción que se van a refinar:
 - i) Modo automático: Se selecciona *Inicial Location Peak Search* o bien *PDF Overlays* y después se presiona sobre el botón *Initialize*, inmediatamente se observa en la ventana de *Zoom* los picos de difracción que se van a refinar con las condiciones de la ventana de *Profile fitting* como se muestra en la figura 3.

- ii) Modo manual: Para indicar manualmente cuales son los picos de difracción que se van a refinar, activar el editor de perfiles  que se encuentra en la barra de herramientas de edición, una vez activado se oprime sobre el botón izquierdo del mouse en donde se desea insertar un perfil y si se presiona el botón derecho se borra el perfil.

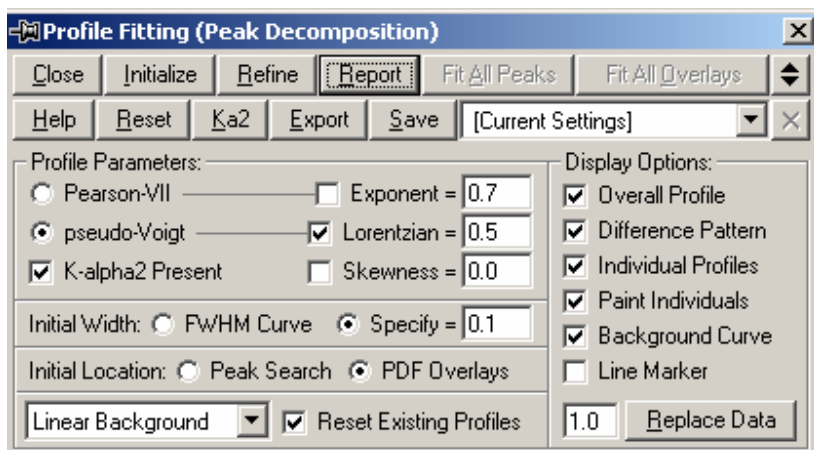


Figura 2. Ventana de *Profile fitting*.

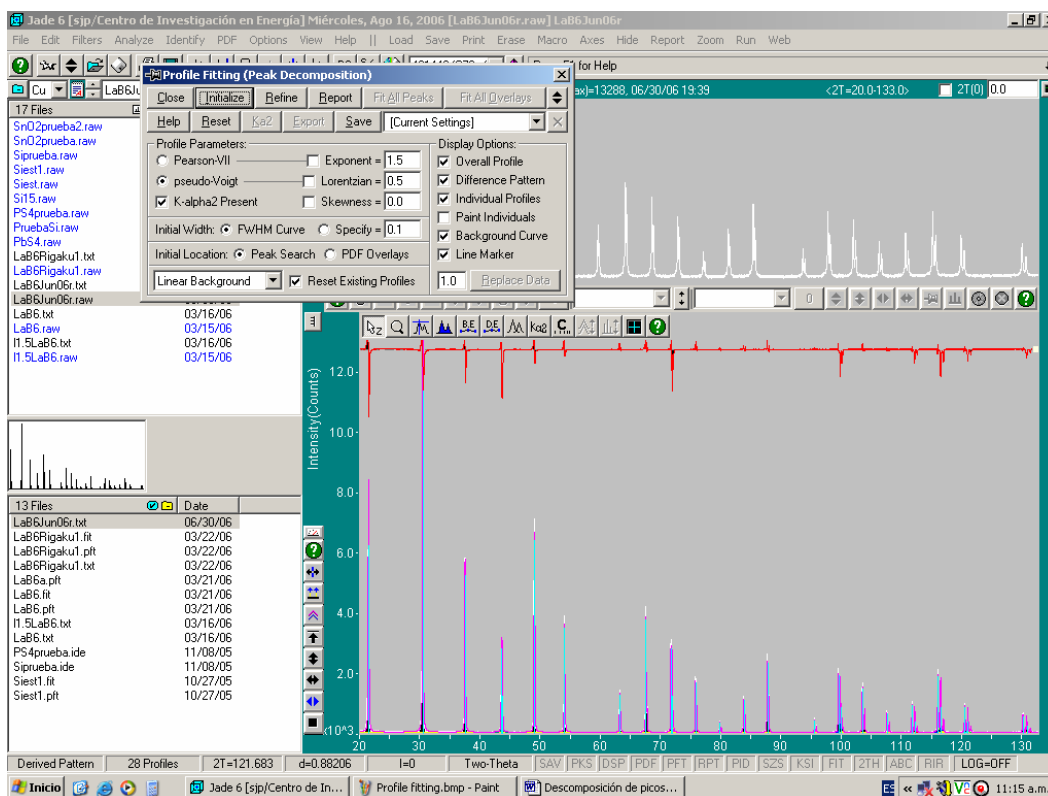


Figura 3. Selección de los perfiles que serán refinados del LaB₆.

- 4) Seleccionar la ecuación de fondo que se va a utilizar en el refinamiento: Jade 6.5 posee varias ecuaciones para refinar el fondo tales como lineal, fixed, etc..

- 5) Indicar el tipo de ecuación que se va a utilizar en el refinamiento: Jade 6.5 cuenta con dos funciones para realizar el refinamiento Pearson VII y *pseudo-Voigt*, tal como se muestra en la figura 2, ambas funciones son combinaciones de funciones *Lorentzianas* y *Gaussianas*.
- 6) Especificar el parámetro de mezcla: El valor del parámetro de mezcla depende de la ecuación que se va a utilizar; en la pseudo-Voigt, si $r = 0$ la forma del pico de difracción es *Gaussiana* y si $r = 1$ es *Lorentziana*. Si el valor de r se encuentra entre 0 y 1 se tiene una combinación de ambas. En la ecuación Pearson VII, si $m = 10$ el perfil es *Gaussiano* y con $m = 0$ el perfil es *Lorentziano*[5].
- 7) Especificar la anchura: La anchura inicial del perfil es asignado por Jade si se selecciona el recuadro *Inicial Width FWHM Curve* o bien se puede especificar cuando se señala *Specify*.
- 8) Refinamiento del patrón de difracción: Jade 6.5 tiene implementado dos procedimientos para realizar el refinamiento del patrón de difracción:
 - i) Refinamiento del patrón de difracción: Jade 6.5 realiza el refinamiento del patrón de difracción completo cuando se presiona el botón *Refine* en la ventana de *Profile fitting*, inmediatamente se puede observar como va cambiando la curva diferencia que representa la diferencia entre el patrón experimental y el calculado por el software, de color rojo. Conforme avanza el refinamiento, en el icono de mensaje e indicador de progreso aparece *Fitting profiles (ESC to stop) R = ?* y cuando termina el refinamiento aparece *Fitting halted at iteration*. Este procedimiento se muestra en la figura 4.
 - ii) Refinamiento por perfil: Jade 6.5 realiza el refinamiento del patrón de difracción por perfil cuando se presiona el botón *Fit All Peaks* en la ventana de *Profile fitting*, tal como se muestra en la figura 5. Este procedimiento se emplea en muestras con picos de difracción bien definidos. El software realiza un mejor trabajo de refinamiento cuando se tiene sobrepuesta la tarjeta PDF de identificación de los picos de difracción. Este procedimiento se utilizó en el refinamiento del LaB_6 . El refinamiento del material estándar se puede observar en la figura 6.
- 9) Reporte del refinamiento: Jade 6.5 muestra el reporte del refinamiento cuando se presiona el botón *Report* que se encuentra en la ventana de *Profile fitting*, o bien en el menú *Report* escoger *Profile report*. El reporte obtenido del hexaboruro de lantano se muestra en la figura 7.

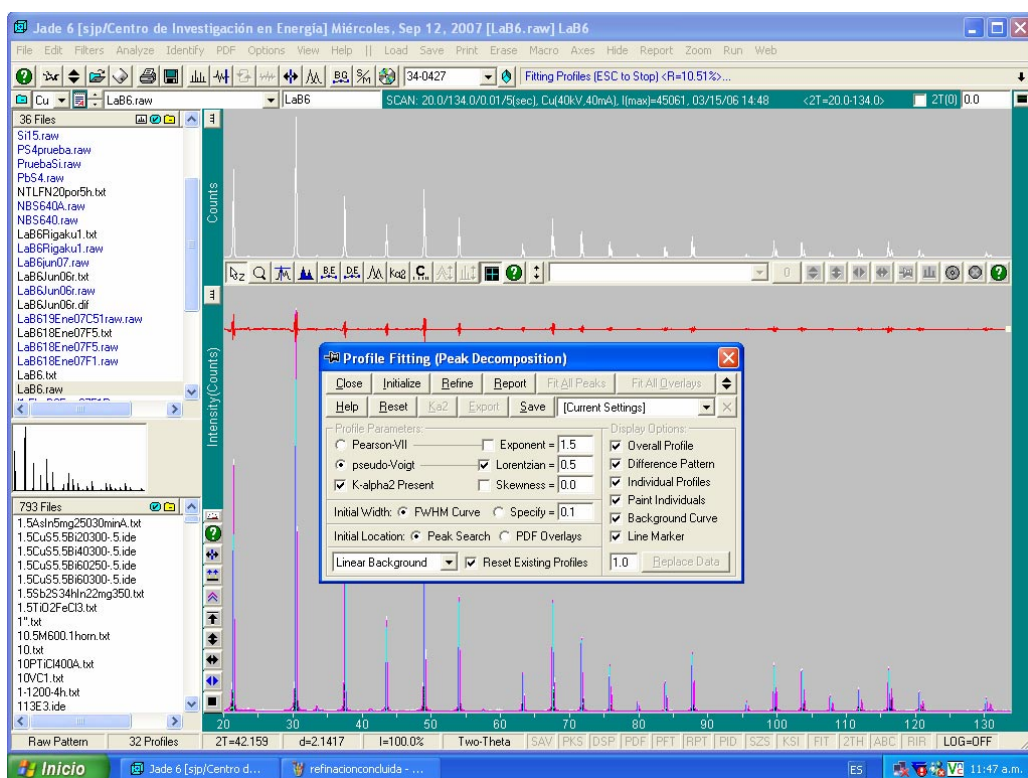


Figura 4. Refinamiento del LaB₆ empleando el procedimiento de refinamiento del patrón de difracción completo.

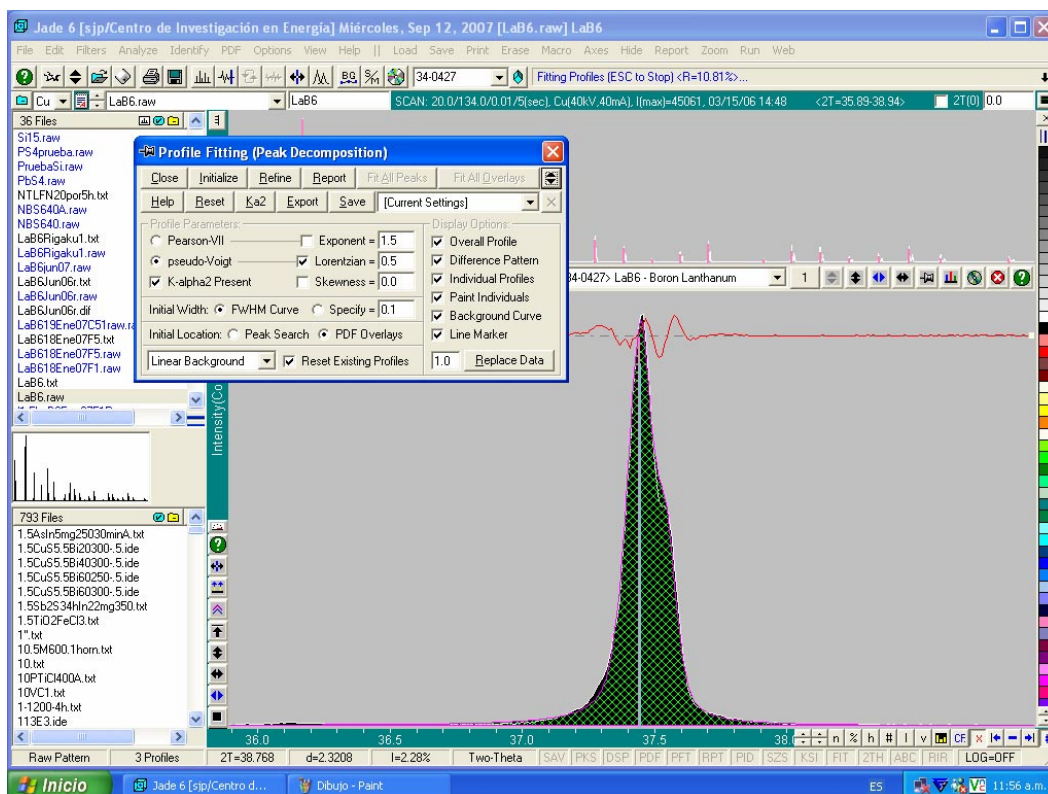


Figura 5. Representación del refinamiento por perfil del LaB₆

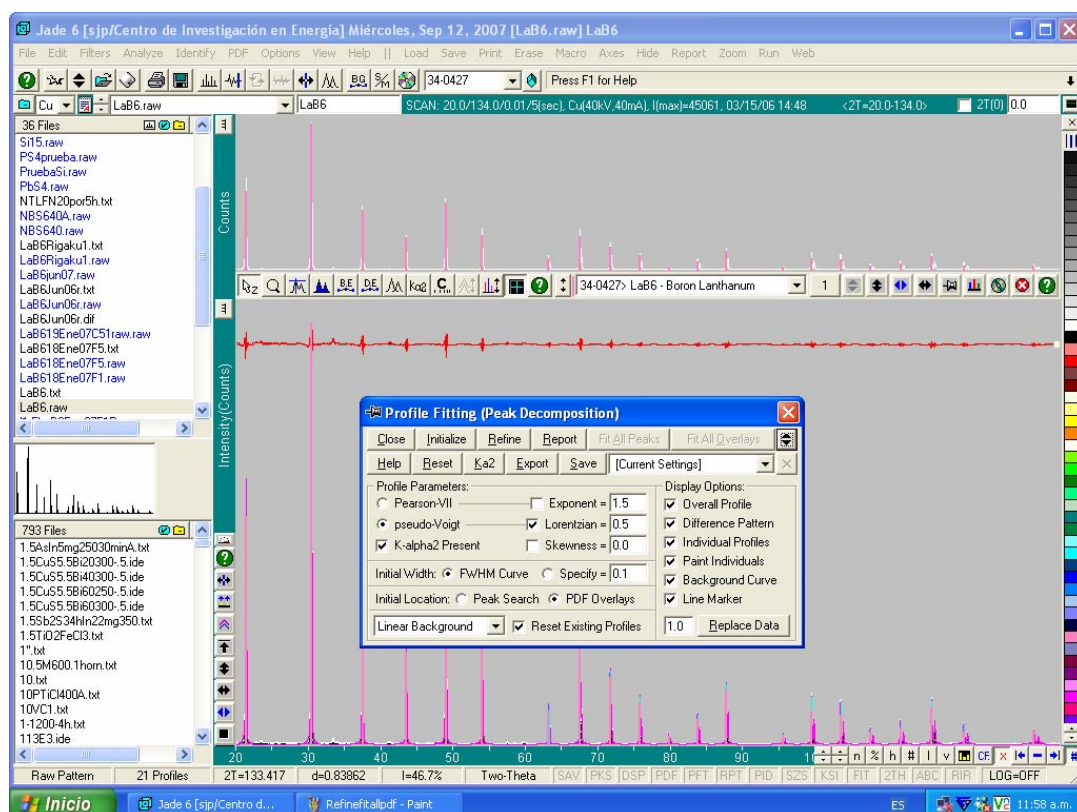


Figura 6. Refinamiento del LaB6 empleando el proceso de refinamiento por perfil.

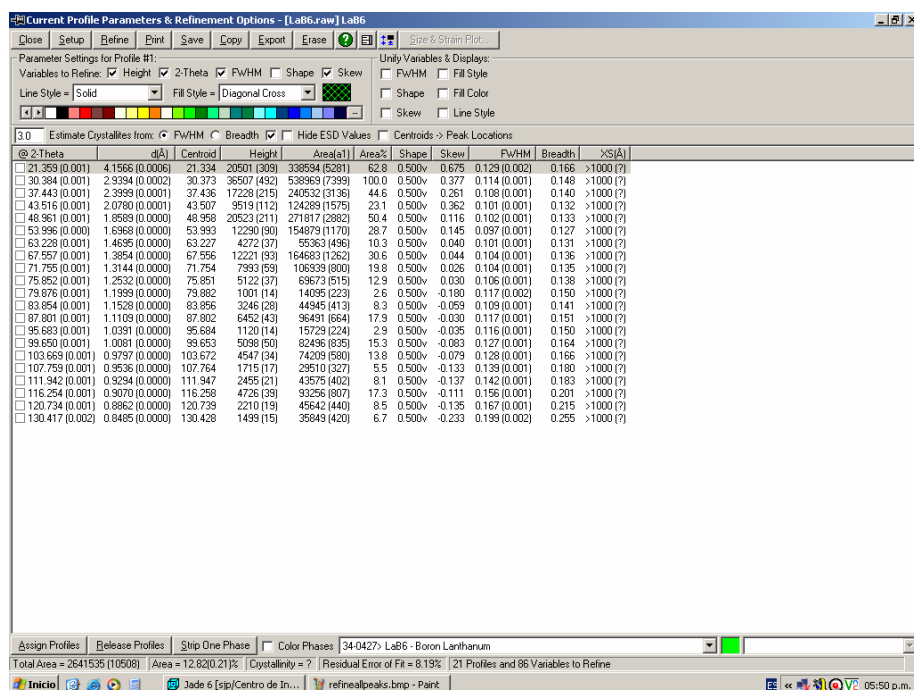


Figura 7. Reporte del refinamiento del LaB6.

Nota: Para mayor información sobre el procedimiento a realizar en el refinamiento de picos de difracción mediante *Profile fitting* revisar el Apéndice A3.

1.3 Determinación de la función instrumental del equipo DMAX 2200.

La gráfica instrumental del equipo se genera cuando en el menú *Analyze* se activa la opción *Add Profiles to Peaks*, entonces Jade 6.5 selecciona solamente los picos de difracción intensos y no sobrepuestos en el refinamiento y, marca los picos de difracción rechazados con círculos rojos en la ventana de *Zoom*. Si no aparece la gráfica de FWHM, en el menú *Analyze* seleccionar *FWHM curve plot* e inmediatamente aparecerá en color verde la gráfica de FWHM en la ventana de *Zoom* como se presenta en la figura 8.

Para salvar la gráfica FWHM, en el menú *File* se selecciona la opción *Save* y después *FWHM Curve of Peaks*. Nota si se salva nuevamente la gráfica aparece en *Instrument Page of the user preferences*, y puede ser seleccionada como la curva instrumental del equipo de rayos-X.

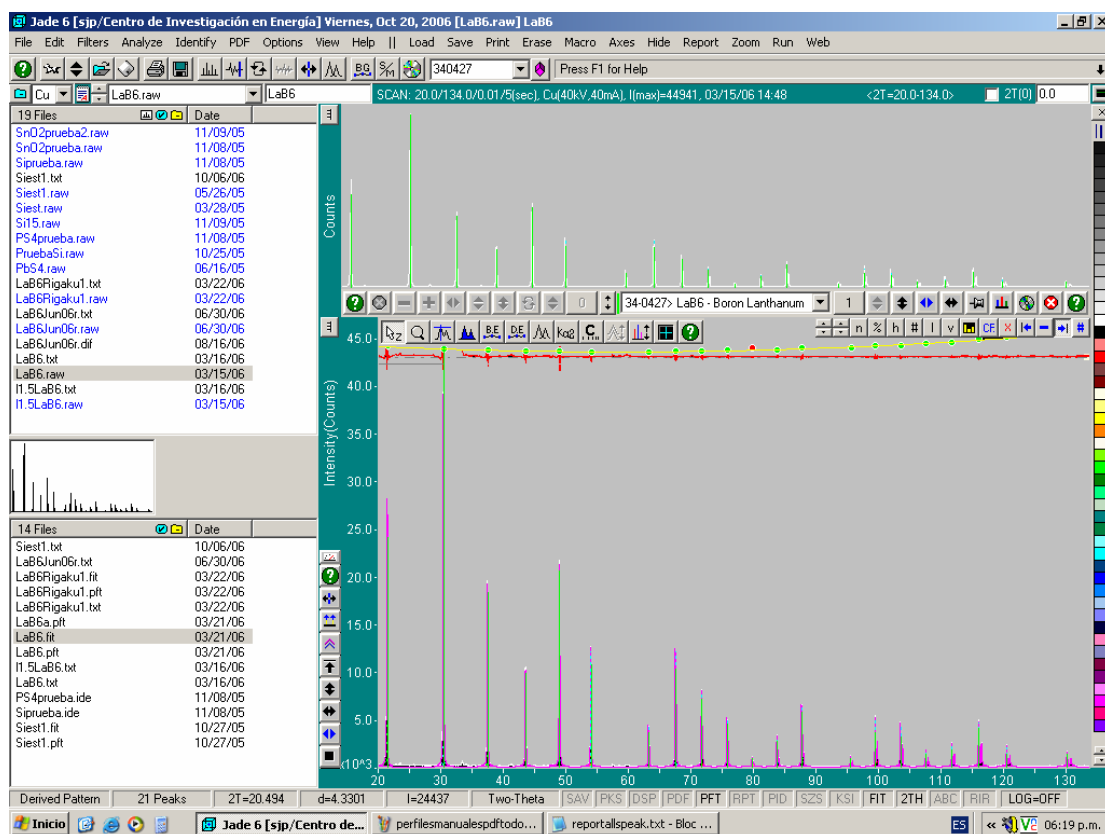


Figura. 8 Generación de la función instrumental del equipo de rayos-X.

La función instrumental del equipo de rayos-X se localiza en la sección de *Instrument*, la cual se encuentra en la ventana de *User Preferences Instrument* contenida en *Preferences* del menú *Edit*. Para visualizar la gráfica presionar el botón *View FWHM Curve*, enseguida se observará una curva parabólica como se muestra en la figura 9. La función instrumental determina el ensanchamiento del pico de difracción originado por la óptica del difractómetro en un intervalo de 2θ y

puede ser usada para subsecuentes análisis de tamaño de cristal y microdeformación su fórmula es:

$$FWHM(I) = 0.1564317 - 1.900312 \times 10^{-3} \times 2\theta + 1.612541 \times 10^{-5} \times 2\theta^2 \quad (1)$$

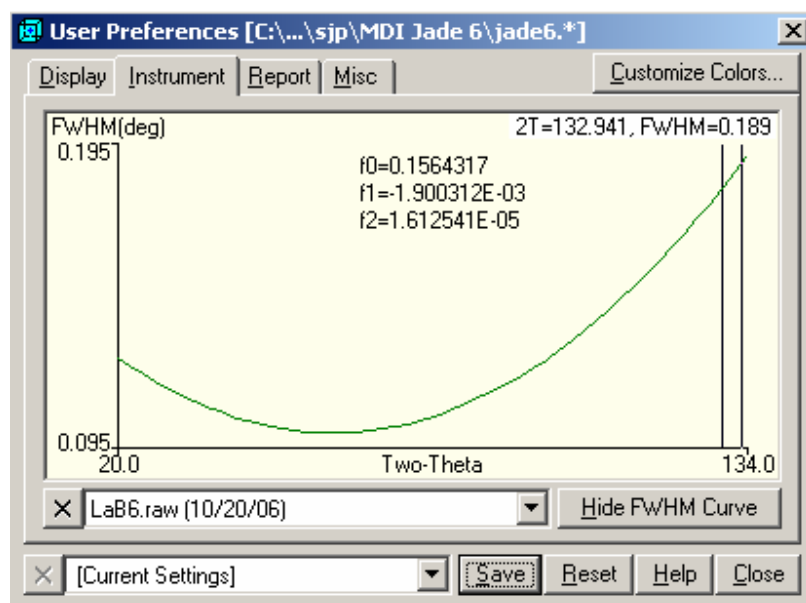


Figura 9. Grafica instrumental del equipo de rayos-X marca Rigaku modelo DMAX 2200.

Capítulo 2. Calculo del tamaño de cristal empleando el software Jade 6.5

2.1 Definiciones.

Antes de analizar las diferentes formas en que Jade 6.5 calcula el ancho a la altura media del pico de difracción vamos a definir algunos conceptos importantes:

- Cristal: Un cristal es un arreglo periódico tridimensional de átomos que presentan un ordenamiento a largo alcance; los átomos se encuentran agrupados en una unidad estructural denominada celda unitaria la cual al repetirse genera el cristal [2].
- Monocristal: Sólido cristalino formado por un solo cristal.
- Policristal: Esta formado por un gran número de cristales que tienen diferente orientación en el espacio.
- Polvo: Es un policristal compuesto por un gran número de cristales orientados al azar.
- Tamaño de cristal: Este concepto se refiere al tamaño del dominio coherente donde se lleva a cabo la difracción de rayos-X, es decir el volumen de material en donde es posible aplicar rigurosamente la operación de simetría de traslación. Cada dominio tiene diferente orientación [3]. La reducción del tamaño del cristal origina que los picos de difracción se ensanchen. En los difractómetros de rayos-X se puede determinar un tamaño de cristal entre 30 a 1000 Å dependiendo de la óptica del equipo.

Cuando el tamaño de un cristal individual es menor que 0.1 μm (1000 Å), el término tamaño de partícula es usualmente usado, pero la palabra tamaño de cristal es más precisa [4].

2.2 Ecuación de Scherrer

Si la red cristalina está libre de deformación y los cristales predominan de manera general en la muestra entonces se puede estimar el tamaño promedio de cristal empleando la fórmula de Scherrer:

$$\beta = \frac{k \times \lambda}{FWHM(S) \times \cos \theta} \quad (2)$$

Donde:

β es el tamaño promedio de cristal

K es el factor de forma del cristal y su valor es de 1.0

λ es la Longitud de onda de la radiación utilizada (λ_{Cu})

θ es la posición del pico de difracción.

$FWHM(S)$ es el ancho a la altura media del pico de difracción de la muestra

Para calcular el ancho a la altura media del pico de difracción Jade 6.5 usa la fórmula

$$FWHM(S)_{muestra}^D = FWHM(M)_{medido}^D - FWHM(I)_{instrumental}^D \quad (3)$$

Donde:

$FWHM(S)$ es el ancho a la altura media del pico de difracción de la muestra.

D es el parámetro de deconvolución, cambia de acuerdo al tipo de perfil del pico de difracción, para un perfil Gaussiano $D = 2$ y para un perfil Lorentziano $D = 1$

$FWHM(M)$ es el ancho a la altura media del pico de difracción medido en el difractómetro.

$FWHM(I)$ es la contribución del ancho a la altura media originado por el instrumento y se calcula mediante la función instrumental del equipo de rayos-X.

Para calcular el tamaño de cristal se debe escoger un pico de difracción resuelto y hay que asegurarse de que el valor de $FWHM(S)$ esté convertido a radianes para que el tamaño de cristal tome las unidades de la longitud de onda del ánodo utilizado.

Nota: Si se escoge el área integral para estimar el tamaño de cristal se debe de colocar el valor de D cercano a 1.0.

2.3 Procedimientos para calcular el ancho a la altura media (FWHM).

Para calcular el tamaño de cristal empleando la ecuación de Scherrer, necesitamos el valor del ancho a la altura media ($FWHM(S)$) del pico de difracción, para ello Jade tiene implementado tres maneras de obtener este valor:

1. Búsqueda automática de picos de difracción (Automatic Peak Search)
2. Pintar un pico de difracción (Peak painting)
3. Ajuste y descomposición de perfiles (Profile fitting (Peak decomposition))

La precisión de los valores estimados del tamaño de cristal para un mismo pico de difracción aumenta de 1 a 3. Calcular el tamaño de cristal aplicando la búsqueda automática de picos de difracción o pintar un pico de difracción es una manera cualitativa de estimarlo debido a la forma en que se obtienen los valores del ancho a la altura media del pico de difracción.

2.3.1 Estimación del valor de FWHM(S) mediante la búsqueda automática de picos

Para obtener el valor del ancho a la altura media del pico de difracción primero se deben de buscar los picos de difracción presentes en el difractograma mediante la opción *Automatic peak search* localizado en el menú *Analyze*. Para ello se realizan los siguientes pasos:

- 1) Buscar el pico de difracción: En el menú *Analyze* escoger la opción *Finds peaks*, se desplegará la ventana de *Peak search, Labeling & Scaling* como se presenta en la figura 10. Si se está de acuerdo con los parámetros de esta ventana presionar el botón *Apply*, inmediatamente en la ventana de *Zoom* aparecerán líneas punteadas tal como se muestra en la figura 11. El ancho a la altura media de un pico de difracción se calcula con la fórmula:

$$FWHM = \frac{SF \times Area}{Altura} \quad (4)$$

Donde:

SF es una constante relacionada con la forma del perfil y tiene un valor de 0.85. El área es la suma de la intensidad neta de los todos los puntos que forman el pico de difracción.

- 1) Reporte de los picos de difracción: Para ver el reporte de los picos de difracción encontrados presionar el botón *Report* que se encuentra en la ventana de dialogo de *Peak Search* o bien en el menú *Report*, escoger la opción *Peak Search Report* y aparecerá la ventana de dialogo que se presenta en la figura 12. Del reporte se puede borrar una línea con el botón *Erase* o bien se pueden agregar de manera manual perfiles de difracción que no fueron identificados. Para insertar un pico de difracción hay que activar el icono  y después oprimir el botón izquierdo del mouse en donde se desea insertar la línea de identificación, al presionar el botón derecho del mouse se borra. El tamaño de cristal estimado es válido solamente para picos de difracción bien resueltos.

Para mayor información sobre la ventana *Peak Search, labeling & Scaling* ver el Apéndice A1.

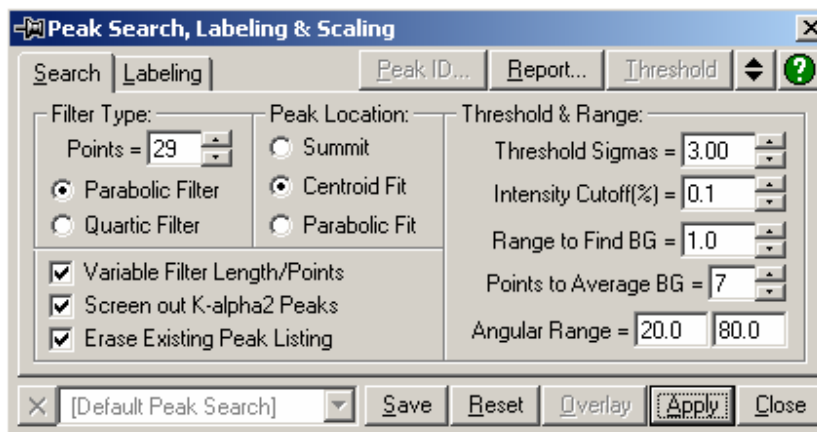


Figura 10. Ventana de *Peak Search, Labeling & Scaling*.

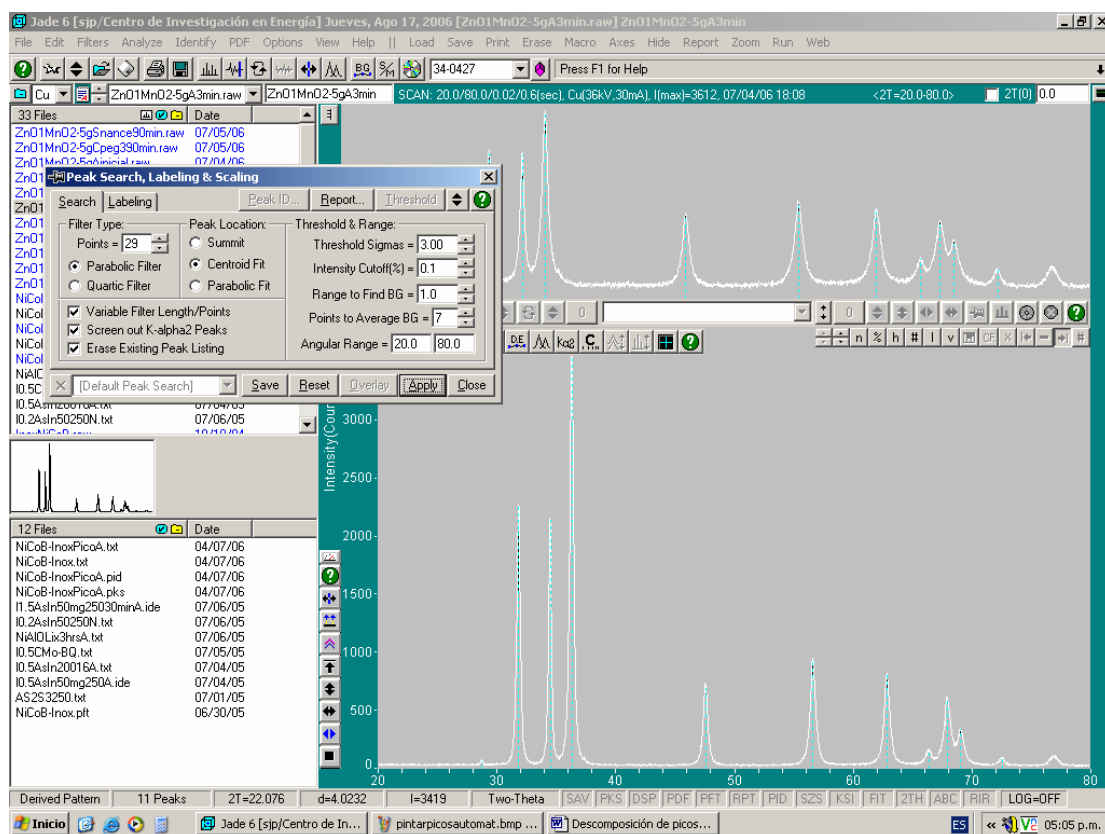


Figura 11. Búsqueda de picos de difracción en forma automática

Peak Search Report (11 Peaks, Max P/N = 29.4) - [ZnO1MnO2-5gA3min.raw] ZnO1MnO2-5gA3min										
#	2-Theta	d(Å)	BG	Height	I%	Area	I%	Fw/HM	XS(Å)	
1	28.671	3.1110	15	59	1.6	665	0.8	0.257	369	
2	31.789	2.8126	35	2265	62.7	46256	58.9	0.353	250	
3	34.442	2.6018	36	2153	59.6	35124	44.7	0.282	327	
4	36.284	2.4738	75	3612	100.0	78560	100.0	0.378	233	
5	47.569	1.9099	29	722	20.0	17989	22.9	0.441	203	
6	56.621	1.6242	52	938	26.0	25939	33.0	0.498	185	
7	62.900	1.4763	49	809	22.4	23365	29.7	0.523	181	
8	66.441	1.4060	28	157	4.3	3711	4.7	0.489	198	
9	67.976	1.3779	74	604	16.7	17840	22.7	0.572	170	

Figura 12. Reporte de los picos de difracción encontrados con *Peak Search*.

2.3.2 Estimación del valor de FWHM(S) empleando el procedimiento pintar picos.

Para calcular el ancho a la altura media del pico de difracción empleando el procedimiento de pintar picos de difracción se debe de seguir los siguientes pasos:

- 1) Pintar el pico de difracción: Jade 6.5 tiene incluidas dos formas para pintar un pico de difracción:
 - i) Manualmente: Se activa el icono de *Peak paint* editor , se coloca el mouse donde inicia el pico de difracción y se arrastra hacia donde termina, para borrarlo se procede al revés, es decir, se posiciona el mouse en donde termina el pico de difracción y se arrastra hacia donde inició. Para obtener la información del pico de difracción en un cuadro se selecciona la opción *Paint info-box*. Este comando se encuentra en *Zoom window* el cual esta en el menú principal *View*. En la figura 13 se muestran ejemplos de picos de difracción pintados manualmente.
 - ii) Automática: Se selecciona la región en donde se encuentra el pico de difracción de interés, posteriormente en el menú principal *View*, se escoge *Zoom window* y se selecciona *Paint peaks Auto o full*. Independientemente del modo usado en la ventana de *Zoom* se observa el pico de difracción pintado, como se muestra en la figura 14. Este procedimiento se utiliza para obtener mayor reproducibilidad en los resultados.

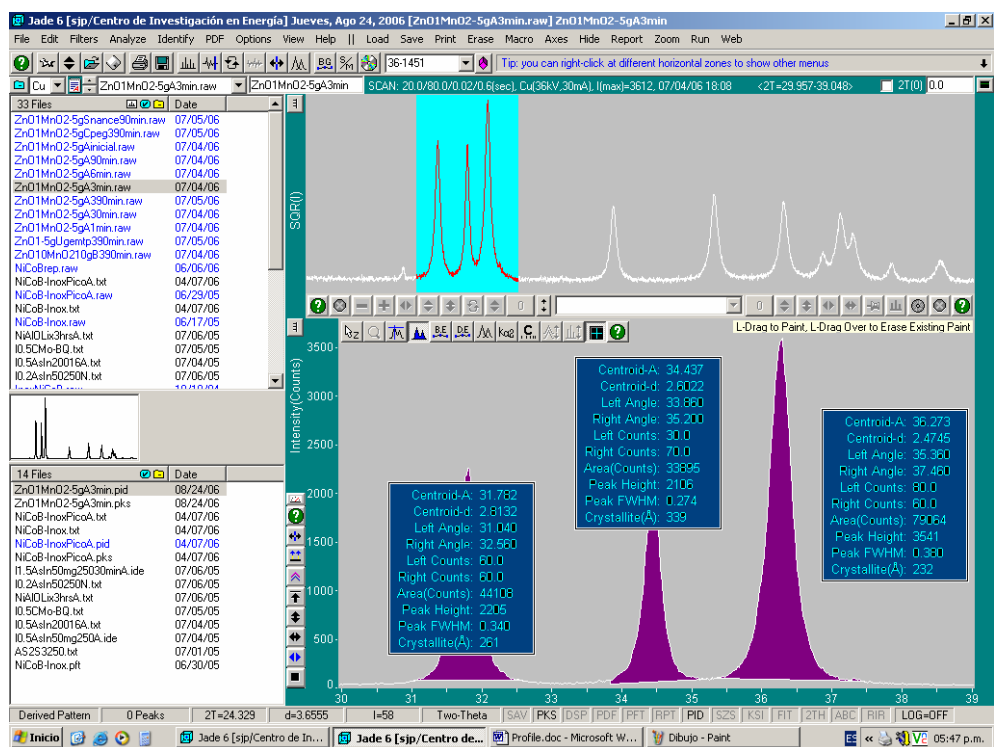


Figura 13. Picos pintados manualmente con su respectiva caja de información.

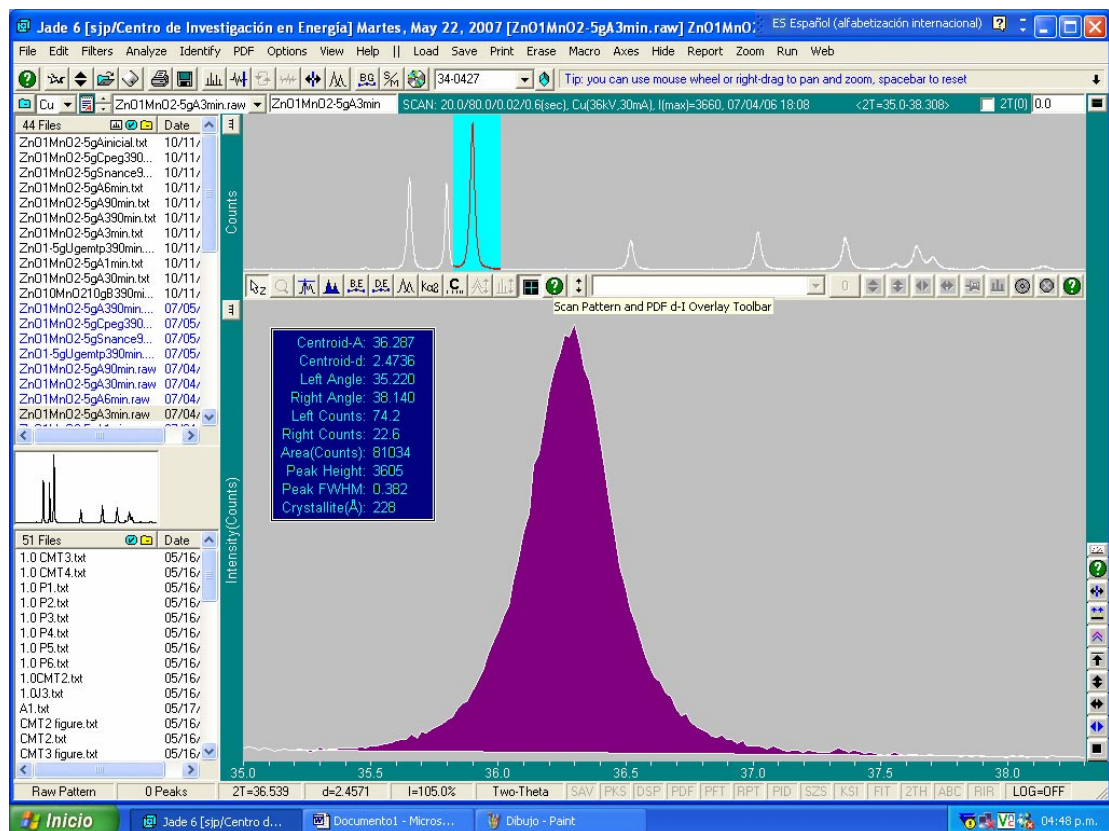
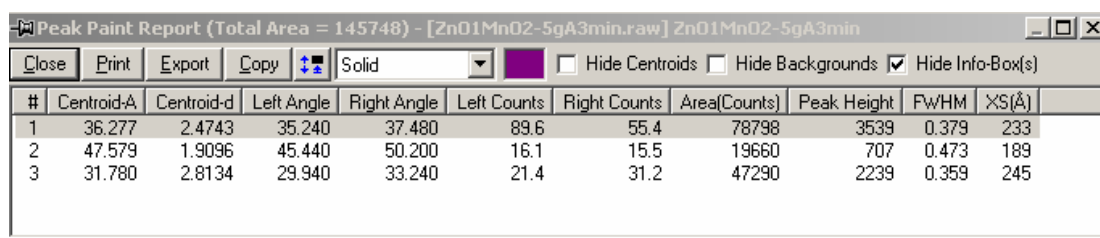


Figura 14. Pico de difracción pintado automáticamente.

Para la estimación de los valores de FWHM de un pico de difracción pintado Jade 6.5 usa la ecuación (4), donde el área corresponde al área del pico de difracción pintado

El tamaño de cristal estimado es solamente válido para un pico de difracción bien resuelto. Como se observa la fórmula para estimar el valor de FWHM(S) es la misma que se emplea con el buscador automático de picos sólo que con este método se elimina el fondo.

- 1) Reporte de los picos de difracción: Este se utiliza para ver la lista de los picos de difracción pintados ya sea manualmente o automáticamente. En el menú principal *Report* se selecciona *Peak paint report* e inmediatamente aparecerá la ventana de *Peak paint report* como se presenta en la figura 15. El orden de aparición de los picos de difracción en el reporte corresponde al orden en que se pintaron.



Peak Paint Report (Total Area = 145748) - [ZnO1MnO2-5gA3min.raw] ZnO1MnO2-5gA3min

Close Print Export Copy Solid Hide Centroids Hide Backgrounds Hide Info-Box(s)

#	Centroid-A	Centroid-d	Left Angle	Right Angle	Left Counts	Right Counts	Area(Counts)	Peak Height	FWHM	XS(Å)
1	36.277	2.4743	35.240	37.480	89.6	55.4	78798	3539	0.379	233
2	47.579	1.9096	45.440	50.200	16.1	15.5	19660	707	0.473	189
3	31.780	2.8134	29.940	33.240	21.4	31.2	47290	2239	0.359	245

Figura 15. Reporte de los picos de difracción pintados manualmente

Nota: Para mayor información sobre *Peak painting* revisar el Apéndice A2.

2.3.3 Estimación del valor de FWHM(S) utilizando el procedimiento ajuste y descomposición de picos.

Para estimar los valores del ancho a la altura media se procede igual que en el refinamiento del estándar como se describió anteriormente en la sección 1.2. A continuación se dará una breve descripción.

- 1) Refinamiento de la muestra: En el menú *Analyze* se escoge el comando *Fit peak profile* e inmediatamente aparecerá la ventana de *Profile fitting* la cual se muestra en la figura 16. Antes de iniciar el refinamiento se tienen que especificar los parámetros que se van a emplear, algunos de ellos son: picos de difracción que se van a refinar, para ello se selecciona el tipo de ecuación que se va a utilizar en el refinamiento ya sea *Pearson VII* o *pseudo-Voigt*. También se elige el parámetro de mezcla el cual depende de la ecuación utilizada, la ecuación del fondo, y se indica el ancho de los perfiles de difracción, etc.

Una vez que se han indicado las condiciones del refinamiento. Se presiona el botón *Refine*, Jade 6.5 realiza el refinamiento del patrón de difracción, mientras

tanto en la ventana de *Zoom* se puede observar como va cambiando la línea diferencia que se encuentra en color rojo como se muestra en la figura 17.

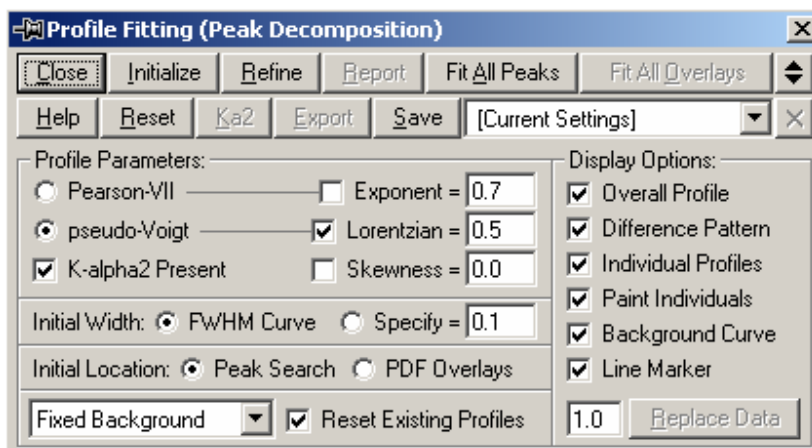


Figura 16. Ventana de *Profile fitting*.

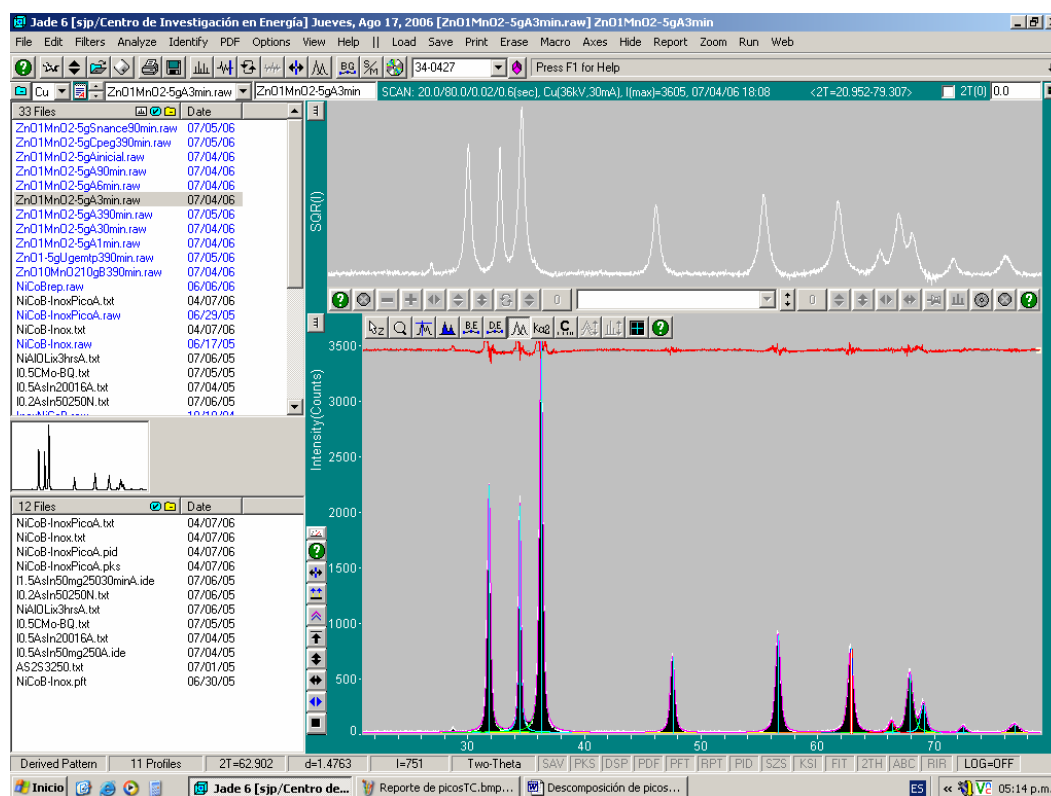


Figura 17. Proceso de refinamiento de un difractograma de ZnO.

- 1) Reporte de los picos refinados: La lista de los picos de difracción refinados se puede observar al presionar el botón *Report* que se encuentra en la ventana de *Profile fitting* o bien en el menú *Report* escoger *Peak profile report* y aparecerá la ventana que se muestra en la figura 18. El mejor refinamiento es el que se obtiene con menor error residual al cambiar el tipo de ecuación y el factor de

mezcla o simplemente cambiando el factor de mezcla y manteniendo la ecuación de refinamiento.

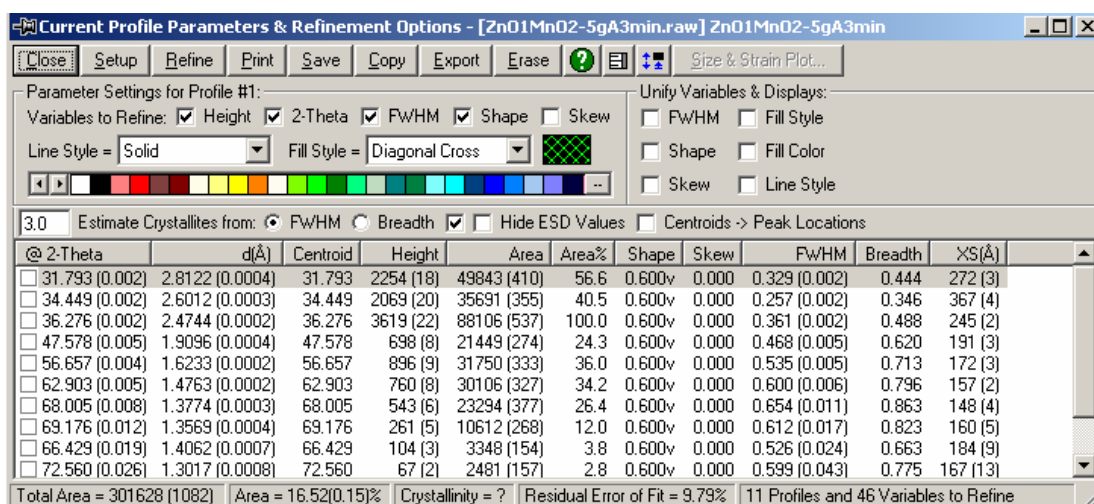


Figura 18. Reporte del refinamiento de una muestra de ZnO.

Nota: Para mayor información sobre la ventana de *Profile fitting* ver el Apéndice A3.

Capítulo 3. Ejemplos

En este capítulo se ejemplificarán los procedimientos contenidos en el software Jade 6.5 para obtener el ancho a la altura media de un pico de difracción (FWHM), en una muestra en polvo y en una película.

3.1 El ZnO en polvo

En la figura 19 se presenta el difractograma de una muestra de ZnO en polvo, cuyos picos característicos de difracción concuerdan con la fase cristalográfica de la zincita, cuya tarjeta de identificación es JCPDS 36-1451. Este material presenta una estructura cristalina hexagonal, con grupo espacial $P63mc$ (186), contiene dos moléculas de ZnO en la celda unitaria. En esa figura, se observan picos de difracción anchos, debido al tamaño pequeño de los cristalitas, consecuencia de las condiciones de preparación de la muestra, tales como método de síntesis y procesos posteriores de tratamiento, los cuales pueden incluir temperatura y tiempo de horneado que sin duda favorecen el crecimiento del tamaño de cristal.

En las columnas 2, 5 y 8 de la tabla 1 se muestran los valores obtenidos en el cálculo del ancho a la altura media (FWHM) de los diferentes picos de difracción de la zincita utilizando los diferentes procedimientos implementados en Jade 6.5. De la tabla 1 se observa que en un difractograma donde el fondo es casi lineal, la diferencia de los valores obtenidos de FWHM en los picos de difracción resueltos es mínima ya sea cuando se busca, pinta o se realiza el ajuste del pico de difracción. Mientras que en los picos de difracción más ensanchados la diferencia en FWHM es mayor. Los errores estadísticos cuando se utiliza el método de refinamiento son relativamente pequeños. También se aprecia que en los picos de difracción que son muy anchos no se puede utilizar el procedimiento pintar picos, en estos casos se recomienda utilizar el procedimiento de ajuste de perfiles.

El tamaño de cristal, XS (Å), determinado por los diferentes métodos se encuentra indicado en las columnas 3, 6 y 9 de la tabla 1, en la cual se observa el comportamiento ampliamente conocido, esto es, cuando el valor de FWHM es grande el tamaño de cristal es pequeño y viceversa. Esto implica que el ensanchamiento del pico de difracción es causado por el tamaño de cristal. Cuando se emplea el método de refinamiento, se obtiene el error estadístico, el cual se encuentra entre paréntesis. Por ejemplo un tamaño de cristal de 272 (3) indica que este valor puede variar entre 269 y 275 Å.

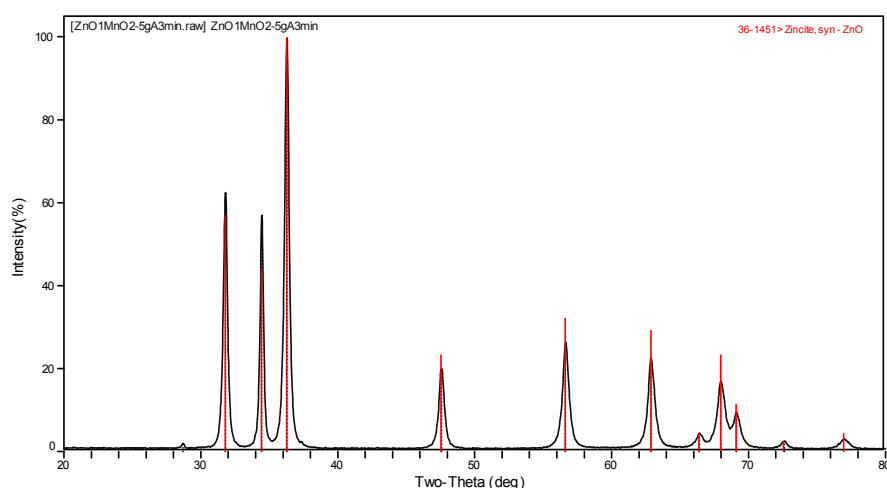


Figura 19. Difractograma de la zincita (ZnO) con patrón de difracción en forma de barras y tarjeta de identificación JCPDS 36-1451.

Tabla 1. Tabla comparativa de los valores obtenidos de FWHM para la zincita empleando los diferentes métodos que tiene implementados Jade 6.5.

Peak Search			Peak paint			Profile fitting		
2 θ	FWHM	XS(Å)	2 θ	FWHM	XS(Å)	2 θ	FWHM	XS(Å)
31.8	0.359	239	31.78	0.353	244	31.76 (0.003)	0.320 (0.002)	272 (3)
34.44	0.298	296	34.44	0.267	335	34.425 (0.002)	0.242 (0.002)	377 (5)
36.28	0.383	225	36.281	0.378	229	36.249 (0.002)	0.35 (0.002)	249 (2)
47.58	0.456	194	47.606	0.442	201	47.547 (0.006)	0.440 (0.005)	202 (3)
56.64	0.508	181	56.633	0.528	174	56.611 (0.006)	0.530 (0.005)	173 (3)
62.88	0.53	178	62.89	0.545	173	62.86 (0.007)	0.562 (0.006)	168 (3)
66.42	0.552	174				66.403 (0.025)	0.568 (0.026)	169 (9)
67.98	0.591	164				67.971 (0.011)	0.646 (0.013)	150 (4)
69.12	0.591	164	68.201	0.987	98	69.09 (0.019)	0.665 (0.025)	146(7)
72.62	0.508	198	72.585	0.43	235	72.59 (0.029)	0.499 (0.036)	201 (15)

3.2 Película de TiO₂

En la figura 20 se muestra el difractograma obtenido al medir la película de TiO₂, la cual esta depositada sobre un sustrato de vidrio. En la figura se puede observar la presencia de la fase cristalográfica anatasa junto con su patrón de barras con tarjeta de identificación JCPDS 21-1272. El TiO₂ presenta estructura cristalina tetragonal, con grupo espacial I41/amd (141) y 4 moléculas de dióxido de titanio en la celda unitaria. En el intervalo $2\theta = 20 - 35^\circ$ se observa el fondo característico del sustrato de vidrio, el cual es un material amorfo.

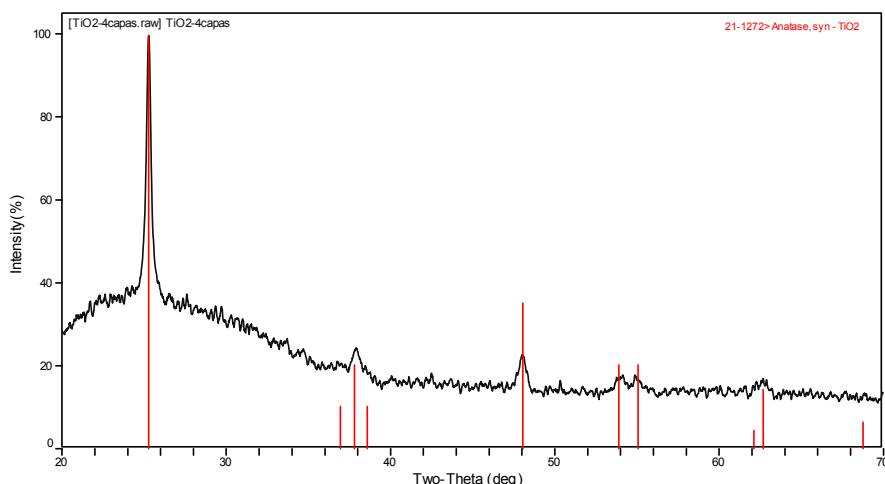


Figura 20. Difractograma de la película de TiO₂ sobre un sustrato de vidrio.

En la tabla 2 se presentan los valores del ancho a la altura media (FWHM) de la película de TiO₂, donde se observa que en el pico de difracción principal la diferencia de tamaño de cristal calculado con la búsqueda de picos y pintar picos es mínima, esto se debe a que en ambos procedimientos se utiliza la misma fórmula y la diferencia radica en que en el método de pintar picos se eliminan los datos del fondo. Por otra parte, utilizando el procedimiento de refinamiento se obtiene un mejor resultado con un error estadístico menor debido a que se minimiza la interferencia del sustrato.

En este ejemplo se aprecia claramente que no es conveniente pintar un pico de difracción muy ancho, debido a que se toma la contribución de todos los picos de difracción como si fuera uno.

Cuando se emplea el método de refinamiento en picos de difracción anchos que tienen baja intensidad el error estadístico aumenta considerablemente, esto indica que no es recomendable calcular el tamaño de cristal en patrones de difracción de muestras con baja cristalinidad.

En la tabla 2 nuevamente se observa que a mayor valor de FWHM el tamaño de cristal X_S (Å) es menor, y recíprocamente, cuando FWHM disminuye el tamaño

de cristal se incrementa. Esto representa un comportamiento general ya que una causa del ensanchamiento del pico de difracción es el tamaño de cristal. Cuando se utiliza el método de *Profile fitting*, se obtiene el error estadístico en el cálculo, el cual se encuentra entre paréntesis, es decir, un valor de $XS = 250 (4)$ indica que el tamaño de cristal se encuentra entre 246 y 254 Å.

Cabe mencionar que con el método de refinamiento también es posible separar los picos de difracción que no fueron resueltos durante la medición, por lo que este procedimiento nos permite realizar una mejor identificación de la fase cristalográfica presente.

Tabla 2. Análisis comparativo de los valores obtenidos de FWHM para la película de TiO_2 empleando los diferentes métodos que tiene implementados Jade 6.5.

Peak Search			Peak paint			Profile fitting		
2 θ	FWHM	XS(Å)	2 θ	FWHM	XS(Å)	2 θ	FWHM	XS(Å)
25.28	0.365	233	25.29	0.363	235	25.26 (0.004)	0.342 (0.004)	250 (4)
						36.775 (0.129)	0.608 (0.297)	139 (69)
37.88	0.543	157	38.00	0.53	161	37.769 (0.038)	0.672 (0.089)	126 (18)
48.04	0.481	184	47.99	0.512	175	48.042 (0.018)	0.544 (0.022)	162 (7)
53.98	0.497	182				53.90 (0.057)	0.796 (0.084)	113 (13)
54.88	0.342	271	54.41	0.823	109	54.88 (0.055)	0.638 (0.149)	142 (34)
						62.068 (0.031)	0.254 (0.080)	391 (124)
62.715	0.824	114	62.54	0.478	198	62.61 (0.052)	0.367 (0.179)	261 (128)

Después de analizar estos dos ejemplos es evidente que la búsqueda de picos de difracción es un procedimiento rápido que determina de manera cualitativa el tamaño de cristal, mientras que en los procedimientos de pintado y refinamiento de picos son procesos más cuantitativos. La diferencia entre estos métodos es mínima cuando los picos de difracción están bien resueltos y el fondo es lineal. Si los picos de difracción están sin resolver y sobre un fondo complejo se recomienda utilizar el método de refinamiento de los picos de difracción.

Conclusiones

En el presente trabajo se determinó la función instrumental del equipo Rigaku DMAX 2200 utilizando el material estándar hexaboruro de lantano. Esta función permite determinar la anchura del pico de difracción originada por la óptica del difractómetro en un amplio intervalo angular de dos theta. La fórmula que se obtuvo fue:

$$FWHM = 0.1564317 - 1.900312 \times 10^{-3} \times 2\theta + 1.612541 \times 10^{-5} \times 2\theta^2$$

El software Jade 6.5 tiene implementado tres procedimientos para determinar el ancho a la altura media (FWHM):

- a) Búsqueda automática de picos
- b) Pintar picos
- c) Ajuste y descomposición de perfiles.

La exactitud del valor de FWHM del pico de difracción varía de a) a c). La principal diferencia entre los procesos de búsqueda y de pintar picos es que en este último se elimina el fondo. Ambos procedimientos se emplean con éxito en picos de difracción bien resueltos.

El ajuste de picos de difracción es un procedimiento más laborioso y exacto para la determinación del tamaño de cristal, debido a que es un proceso iterativo de un modelo propuesto para refinar el fondo y el pico de difracción, el cual se detiene hasta que el patrón de difracción simulado es parecido al pico de difracción medido. Además el método de refinamiento calcula el error estadístico en el cálculo. Este método también es útil para realizar la separación de los picos de difracción que están sin resolver.

En el cálculo del tamaño de cristal Jade 6.5 utiliza la ecuación de Scherrer y la función instrumental del equipo, por lo que se recomienda tener cuidado en verificar cual función está señalada en la ventana de *User preferences instrument* del software del equipo de rayos-X DMAX 2200.

Al emplear la ecuación de Scherrer, en la determinación de tamaño de cristal se considera que el ensanchamiento del pico de difracción se debe solamente a la contribución del tamaño de cristal y al error instrumental. Es decir, el material no presenta microdeformaciones.

Cabe mencionar que los datos que se obtienen mediante el refinamiento de los picos de difracción, también se pueden utilizar en el cálculo de parámetros de red, refinamiento de la celda unitaria e índice del patrón de difracción y análisis de microdeformación.

Bibliografía

1. Materials Data JADE XRD Pattern Processing. MDI Materials Data. 1999.
2. Cruz Gandarilla F., Cabañas Moreno G., Ortega Aviles M. "Aplicaciones de la difracción de rayos-X a materiales policristalinos, Sociedad Mexicana de cristalografía, A. C. 2005.
3. Klug H., Alexander L, X-Ray Diffraction Procedures for Policrystalline and Amorphous Materials, 2nd Edition, A Wiley-Interscience publication 1976.
4. B.D. Cullity. Elements of X-ray Diffraction. 2nd Edition. Addison-Wesley Publishing Company, Inc. London, Amsterdam, Ontario, Sidney. 1978.
5. R. A. Young, The Rietveld Method, International Union of Crystallography, Oxford Science Publications, 2002.

Apéndice A1

Búsqueda automática de picos

La ventana de búsqueda de picos, *Peak search* se utiliza para buscar picos de difracción, esta se despliega del menú *Analyze*, elegir la opción *find Peaks* o presionar sobre el botón derecho del mouse en el icono  que se encuentra en la barra principal de herramientas. En la figura 1 se muestra la ventana de *Peak Search, labeling & scaling*, cuyo método está basado en el algoritmo de Savitzky-Golay de la segunda derivada combinado con el conteo estadístico de los datos de intensidad. La ventana esta integrada por los siguientes comandos: *Search*, *Labeling*, *Peak ID* y *Report*. A continuación se describe el papel de cada uno de ellos:

1. Búsqueda (*Search*): Se utiliza para especificar las características de los picos de difracción y consta de los siguientes parámetros:

a) Tipo de filtro. La longitud del filtro es el número de datos utilizados en el cálculo de la segunda derivada del ajuste de mínimos cuadrados de segundo orden (*Parábólico*) o de cuarto orden (*Quartic filter*). El *Quartic filter* debido a su flexibilidad es mejor para detectar picos de difracción escasamente resueltos. Con un mayor número de puntos en el filtro, los picos de difracción más anchos pueden ser detectados.

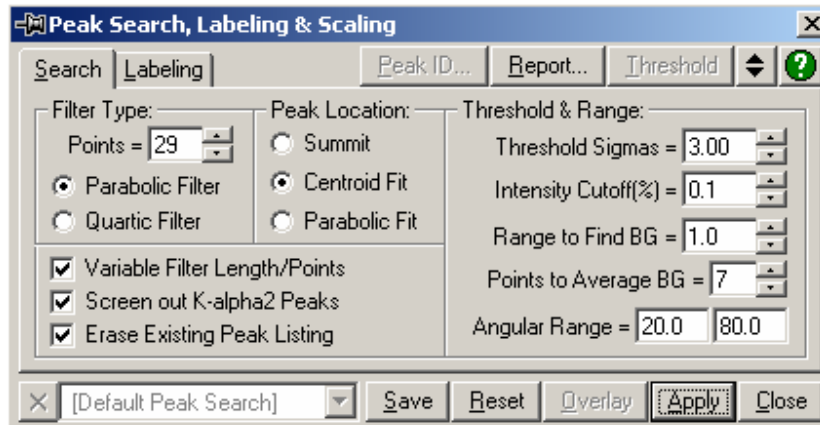


Figura 1. Ventana del búsqueda de picos de difracción (*Peak search*)

b) Localización de picos *Peak location*: Para localizar un pico de difracción se utilizan algunos de los siguientes comandos: i) *Summit*, donde el pico de difracción se determina usando cinco puntos del centroide, ii) *Centroide fit* donde el pico de difracción se determina usando un filtro buscador de N puntos y iii) *Parabólic fit* en el cual se realiza un ajuste parabólico de N puntos con un buscador de filtros de N puntos.

c) Crucial y Rango *Threshold and Range*: Cada pico de difracción encontrado en el espacio de la segunda derivada pasa la prueba de conteo estadístico en términos del pico *Threshold*, el cual se calcula con la siguiente fórmula:

$$PT = BG + TS \times \sqrt{Altura} \quad (A1-1)$$

Donde:

BG es el fondo del pico de difracción

TS es el crucial *Threshold* en sigmas el cual se coloca.

Altura es la altura del pico de difracción.

d) Intensidad de corte *Intensity Cutoff*. Este parámetro se coloca antes del buscador *Threshold* en intensidad relativa (%), se utiliza para rechazar picos de difracción débiles. Si se analiza películas delgadas con un pico de difracción muy dominante se necesita bajar la intensidad de *Cutoff* para encontrar picos de difracción débiles.

e) Rango para encontrar fondo *Range to find BG*: Especifica el intervalo en el cual se deben de examinar los puntos del fondo del pico de difracción tanto del lado izquierdo como del derecho.

f) Puntos para promediar el fondo *Points to Average BG*: Calcula el fondo del pico de difracción de un ajuste lineal de dos valores del fondo *BG* los cuales son promediados por medio de un número de datos adyacentes especificados en este comando.

g) Rango angular *Angular range*: Especifica el rango angular en dos theta en que se midió el difractograma.

Si el recuadro de la Variable *Filter Length/ Points*, que se encuentra en el comando *Search*, está señalado Jade 6.5 automáticamente ajusta el filtro a una longitud óptima de acuerdo al promedio de la anchura de los picos de difracción. Se puede combinar el resultado de diferentes filtros si no esta seleccionado *Erase Existing Peak Listing*.

h) Indicar los picos de difracción: Si se esta de acuerdo con los parámetros de la ventana de *Peak search*, presionar el botón *Apply* e inmediatamente aparecerán líneas punteadas en los picos de difracción del difractograma que se encuentra en la ventana de *Zoom* como se presentan en la figura 2.

2. Etiquetamiento *Labeling*: Se puede etiquetar el pico de difracción localizado en la ventana de *Zoom* con una variedad de detalles numéricos como se muestra en la figura 3 de *Labeling*.

- a) Si no esta señalado *Line Marker*, Jade 6.5 marca los picos de difracción localizados con líneas cortas de igual altura en 2 theta. Estos marcadores se pueden disminuir o incrementar cuando se presiona sobre el icono , que se encuentra en la barra de herramientas de la ventana de *Zoom*, (por default es 2% de la altura de la ventana). Los marcadores desaparecen

- completamente si se coloca el tercer parámetro de *Marker scaling* en cero. El primer y segundo parámetro de este recuadro son usados para imprimir las etiquetas de los picos de difracción de los difractogramas superpuestos.
- b) Distancias interplanares *d-Spacing*: Si se elige este recuadro aparecen las distancias interplanares de los picos de difracción en la ventana de *Zoom*.
 - c) *2-Theta*: Si está marcado este recuadro aparecen los valores de dos theta del pico de difracción en la ventana de *Zoom*.
 - d) Porcentaje de intensidad *Intensity %*: Si se selecciona este recuadro aparece el porcentaje de intensidad de los picos de difracción en la ventana de *Zoom*.
 - e) Cuentas *Raw counts*: Si se marca este recuadro aparece el número de cuentas en cada pico de difracción.
 - f) *Pico / Ruido P/N*: Si se elige este recuadro se indica la relación señal ruido de cada pico de difracción.
 - g) *Asterisco Asterisk*: Si se elige el recuadro del asterisco, Jade 6.5 coloca el asterisco en la parte superior de la línea marcada.
 - h) El ancho a la altura media (*FWHM*): Si se señala este recuadro se coloca el valor de FWHM de cada pico de difracción.
 - i) Número de picos *Peak-#*: Si se elige este recuadro se indica el número de cada pico de difracción.
 - j) Índices de Miller *hkl indices*: Si se selecciona este recuadro los índices de Miller *hkl* pueden ser asignados a los picos de difracción localizados en la ventana de *Zoom* siempre y cuando esté superpuesta una tarjeta PDF de identificación. También se pueden colocar estos índices cuando se activa el icono , que se encuentra en la barra de herramientas de la ventana de *Zoom*. Se pueden utilizar múltiples archivos PDF de identificación para insertar los índices *hkl*.

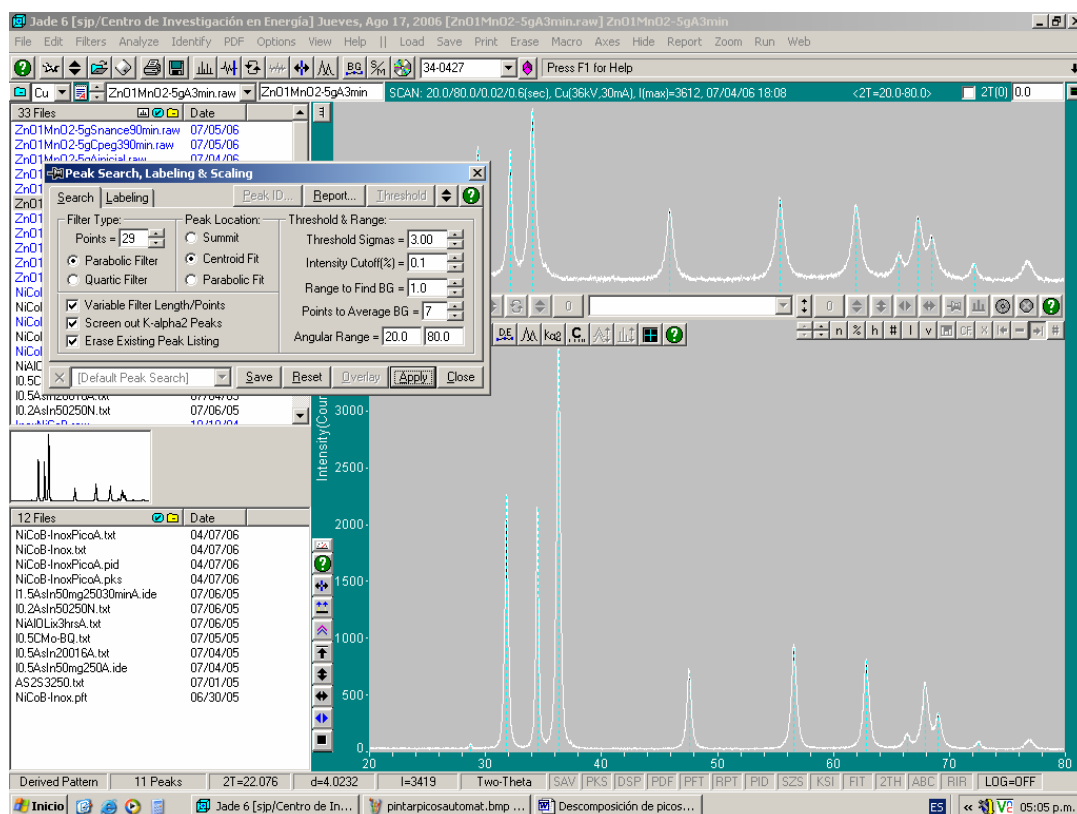


Figura 2. Búsqueda de picos de difracción empleando el método de *Peak search, Labeling & Scaling*.

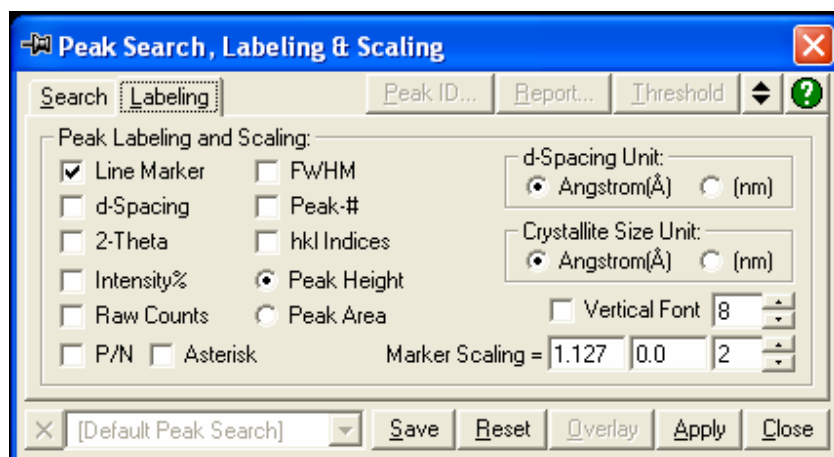
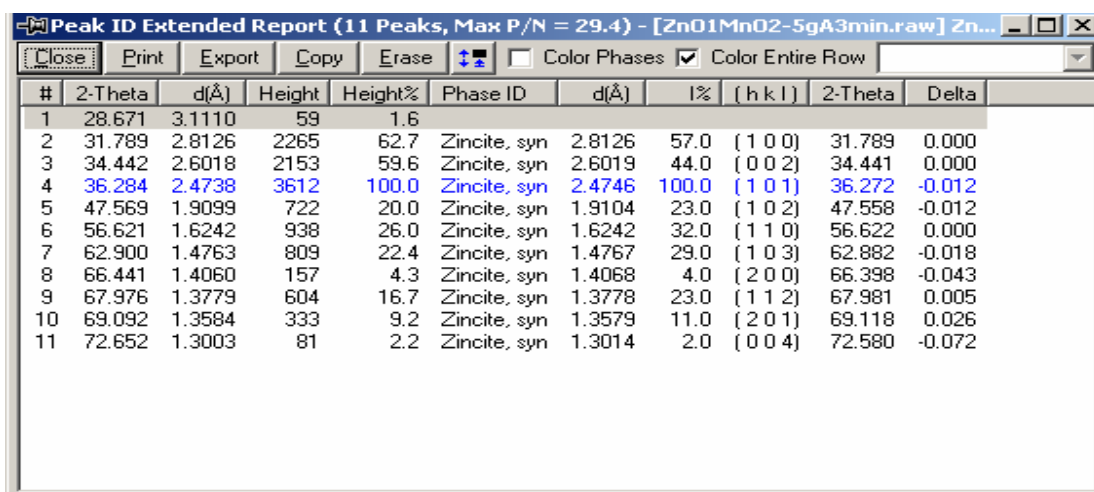


Figura 3. Ventana de etiquetamiento Labeling

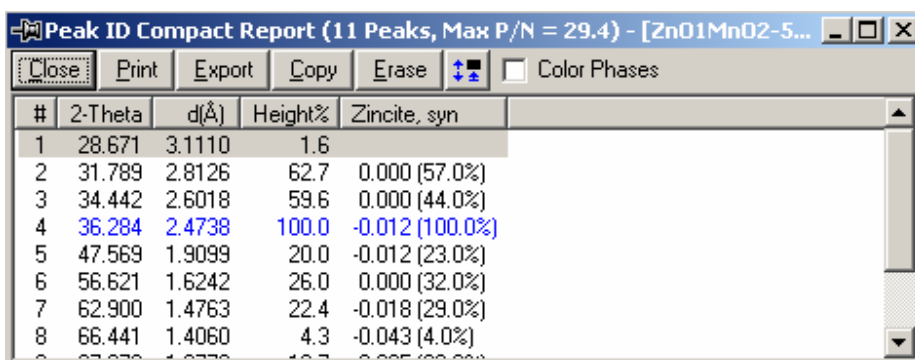
3. Identificación de picos *Peak ID*: Si existen varias tarjetas pdfs superpuestas en la ventana de *Zoom* y se presiona con el botón izquierdo del mouse en el botón *Peak ID*, aparece el reporte de los picos de difracción *Peak-ID (extend)* tal como se muestra en la figura 4. Si se presiona con el botón derecho del mouse sobre este botón aparece el reporte *Peak ID-Compact*, el cual se muestra en la figura 5. En ambos reportes ID se observa del lado izquierdo los datos de la muestra analizada y del lado derecho los datos de la tarjeta pdf, delta theta es la diferencia

en 2-theta entre la muestra analizada y la tarjeta de identificación sobrepuesta. La diferencia de estos dos reportes es que en el reporte *Peak-ID (extend)* aparecen los datos de la tarjeta de identificación. También estos reportes se pueden visualizar si en el menú *Report* se escoge *Report Peak-ID (extend)* o *Peak ID Compact*. Ambos reportes se pueden salvar si se oprime sobre el botón de *Export* de la ventana *Peak ID report* con la extensión *.ide. Para guardar una copia de este reporte en Excel o Block de notas se presiona sobre el botón *Copy*.



#	2-Theta	d(Å)	Height	Height%	Phase ID	d(Å)	I%	(h k l)	2-Theta	Delta
1	28.671	3.1110	59	1.6						
2	31.789	2.8126	2265	62.7	Zincite, syn	2.8126	57.0	(1 0 0)	31.789	0.000
3	34.442	2.6018	2153	59.6	Zincite, syn	2.6019	44.0	(0 0 2)	34.441	0.000
4	36.284	2.4738	3612	100.0	Zincite, syn	2.4746	100.0	(1 0 1)	36.272	-0.012
5	47.569	1.9099	722	20.0	Zincite, syn	1.9104	23.0	(1 0 2)	47.558	-0.012
6	56.621	1.6242	938	26.0	Zincite, syn	1.6242	32.0	(1 1 0)	56.622	0.000
7	62.900	1.4763	809	22.4	Zincite, syn	1.4767	29.0	(1 0 3)	62.882	-0.018
8	66.441	1.4060	157	4.3	Zincite, syn	1.4068	4.0	(2 0 0)	66.398	-0.043
9	67.976	1.3779	604	16.7	Zincite, syn	1.3778	23.0	(1 1 2)	67.981	0.005
10	69.092	1.3584	333	9.2	Zincite, syn	1.3579	11.0	(2 0 1)	69.118	0.026
11	72.652	1.3003	81	2.2	Zincite, syn	1.3014	2.0	(0 0 4)	72.580	-0.072

Figura 4. Reporte de los picos de difracción identificados utilizando el comando *Peak ID extend*.



#	2-Theta	d(Å)	Height%	Zincite, syn
1	28.671	3.1110	1.6	
2	31.789	2.8126	62.7	0.000 (57.0%)
3	34.442	2.6018	59.6	0.000 (44.0%)
4	36.284	2.4738	100.0	-0.012 (100.0%)
5	47.569	1.9099	20.0	-0.012 (23.0%)
6	56.621	1.6242	26.0	0.000 (32.0%)
7	62.900	1.4763	22.4	-0.018 (29.0%)
8	66.441	1.4060	4.3	-0.043 (4.0%)

Figura 5. Reporte de los picos de difracción identificados empleando el comando *Peak ID compact*

4) Reporte de los picos de difracción localizados *Report*: La relación de los picos de difracción localizados en el difractograma se puede obtener de tres formas: i) cuando se presiona el botón *Report* de la ventana de *Peak search, labeling & scaling*, ii) en el menú *View* seleccionar *Report and files* y escoger *Peak Search Report*, iii) En el menú *Report* seleccionar *Peak search report*. Este reporte se presenta en la figura 6. En el cual, se puede observar el número de picos de difracción encontrados en el difractograma, el valor de 2 theta para cada uno de ellos, la distancia interplanar, el fondo, la altura, el porcentaje de intensidad normalizada, el área, el porcentaje de área, el ancho a la altura media (FWHM) y el tamaño de cristal.

Peak Search Report (11 Peaks, Max P/N = 29.4) - [ZnO1MnO2-5gA3min.raw] ZnO1MnO2-5gA3min

#	2-Theta	d(Å)	BG	Height	I%	Area	I%	FWHM	XS(Å)
1	28.671	3.1110	15	59	1.6	665	0.8	0.257	369
2	31.789	2.8126	35	2265	62.7	46256	58.9	0.353	250
3	34.442	2.6018	36	2153	59.6	35124	44.7	0.282	327
4	36.284	2.4738	75	3612	100.0	78560	100.0	0.378	233
5	47.569	1.9099	29	722	20.0	17989	22.9	0.441	203
6	56.621	1.6242	52	938	26.0	25939	33.0	0.498	185
7	62.900	1.4763	49	809	22.4	23365	29.7	0.523	181
8	66.441	1.4060	28	157	4.3	3711	4.7	0.489	198
9	67.976	1.3779	74	604	16.7	17840	22.7	0.572	170

Figura 6. Reporte de los picos de difracción localizados.

El ancho a la altura media de un pico de difracción (FWHM) se calcula con la siguiente fórmula:

$$FWHM = SF \times \frac{Area}{Altura} \quad (A1-2)$$

Donde:

FWHM es el ancho a la altura media de un pico de difracción

SF es una constante relacionada con la forma del perfil del pico de difracción y tiene un valor de 0.85.

Area Es el área que se obtiene al sumar las intensidades de los puntos que integran el pico de difracción incluyendo los datos del fondo.

Altura es la intensidad máxima del pico de difracción.

Al presionar el botón *Customize* se ocultan o muestran los detalles de las columnas del reporte como se presenta en la figura 7. La relación señal / ruido (P/N) se calcula usando la fórmula:

$$\frac{P}{N} = \frac{PK - BG}{2 \times \sqrt{PK}} \quad (A1-3)$$

Donde:

P/N es la relación señal ruido

PK es la altura del pico de difracción incluyendo el fondo (BG)

BG es el fondo.

La máxima relación P/N se muestra en el título de la ventana de *Peak search report*, sirve como una medida de la calidad del patrón de difracción si se calcula de los datos *.raw antes de sustraer el fondo.

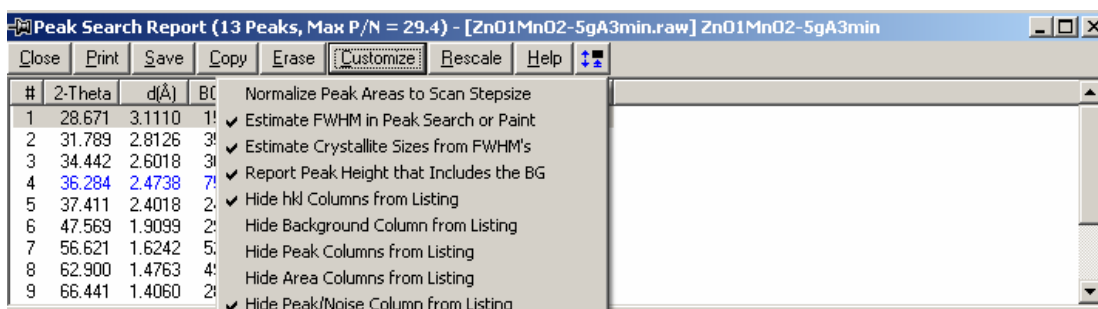


Figura 7. Opciones que se encuentran en el botón *Customize* de la ventana de *Peak search report*.

Si es necesario, se puede interactuar con la ventana de *Zoom* para revisar los picos de difracción localizados y en caso de que no estén señalados, editarlos manualmente, sin cerrar la ventana de *Peak Search*. Para editar manualmente un pico de difracción se activa el icono , una vez activado, presionar el botón izquierdo del mouse en el lugar en donde se desea insertar el pico de difracción, oprimiendo el botón derecho del mouse se elimina el pico de difracción. Las características de los picos de difracción insertados manualmente son determinados con las mismas condiciones de la ventana de *Peak search, labeling & scaling*. Se puede usar el botón *Erase* para borrar un pico de difracción existente en el reporte, mientras que Jade 6.5 automáticamente actualiza la lista de *Peak search report*.

Al oprimir sobre el botón *Print* se imprime el reporte de *Peak search report* mientras que con el botón *Copy* se obtiene una copia del reporte para guardarla en un archivo de Block de notas o en Excel. Al oprimir el botón *Save* se salva el reporte de picos de difracción con la extensión *.pid como se muestra en la figura 8. También se puede utilizar el menú principal *File*, después *Save* y se selecciona *Peaks paints as *.pks*. Al presionar sobre el botón *Close* se cierra la ventana de dialogo *Peak search report*.

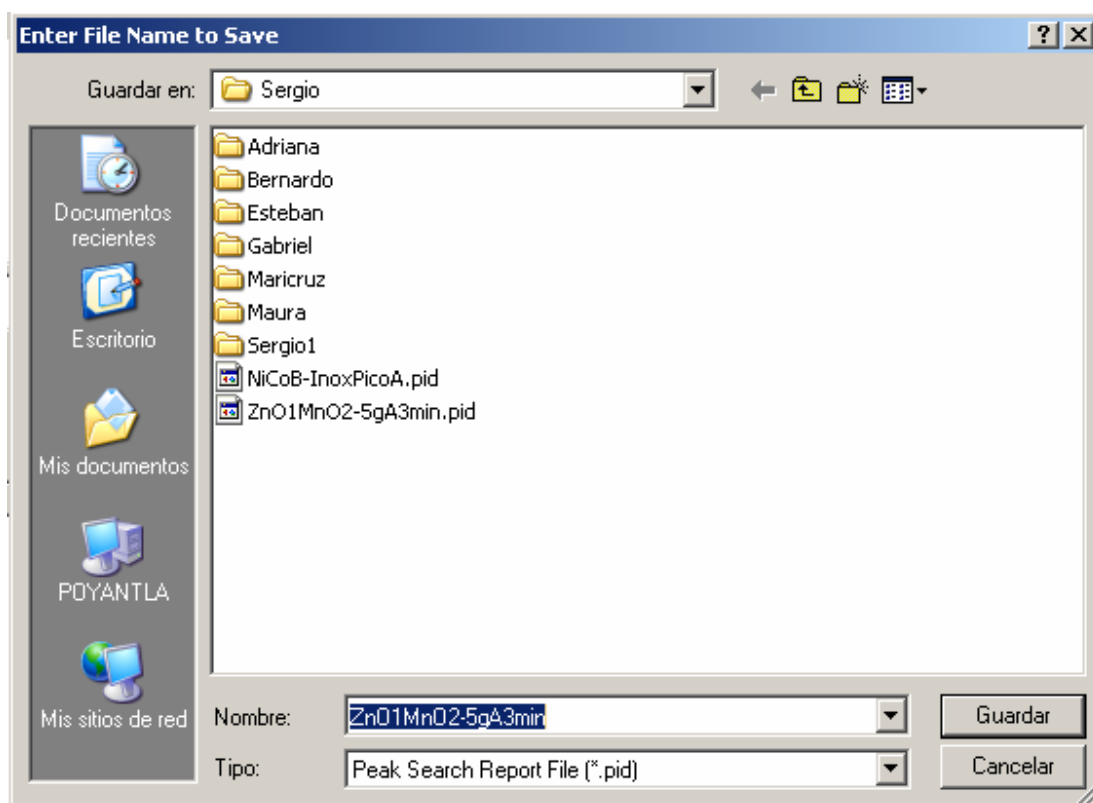


Figura 8. Ventana para salvar el reporte de picos de difracción.

Nota: Los datos obtenidos de FWHM y área de *Automatic peak search*, son estimaciones más cualitativas que cuantitativas para tener características más precisas y exactas se debe de emplear *Profile fitting*.

Apéndice A2

Pintar picos

Para obtener el valor de FWHM Jade 6.5 tiene implementadas dos formas para pintar picos de difracción: manualmente y automáticamente las cuales se describen a continuación:

- 1) Para pintar picos de difracción manualmente se deben de realizar los siguientes pasos:
 - a) Seleccionar el pico de difracción de interés en la ventana de *Zoom*.
 - b) Pintar manualmente el pico de difracción: Activar el icono , este se encuentra en la barra de herramientas de edición, para pintar un pico de difracción se posiciona el cursor donde inicia el pico de difracción, se oprime el botón izquierdo del mouse y se arrastra hasta donde termina.
 - c) Información del pico de difracción: Se pueden obtener los resultados en un cuadro si se escoge *Paint info-box* que se encuentra en *Zoom window* del menú *View*, como se muestra en la figura 1. El cuadro de información se mueve al arrastrarlo directamente con el botón izquierdo del Mouse. El contenido que se encuentra en las cajas de información del pico de difracción pintado se repite en la ventana de *Peak Paint Report*.
 - d) Borrar el pico de difracción: Para eliminar el pico de difracción pintado se señala con el mouse en donde Inicia y se arrastra hacia donde termina o bien presionando el botón derecho del mouse sobre el cuadro de información del pico de difracción pintado.

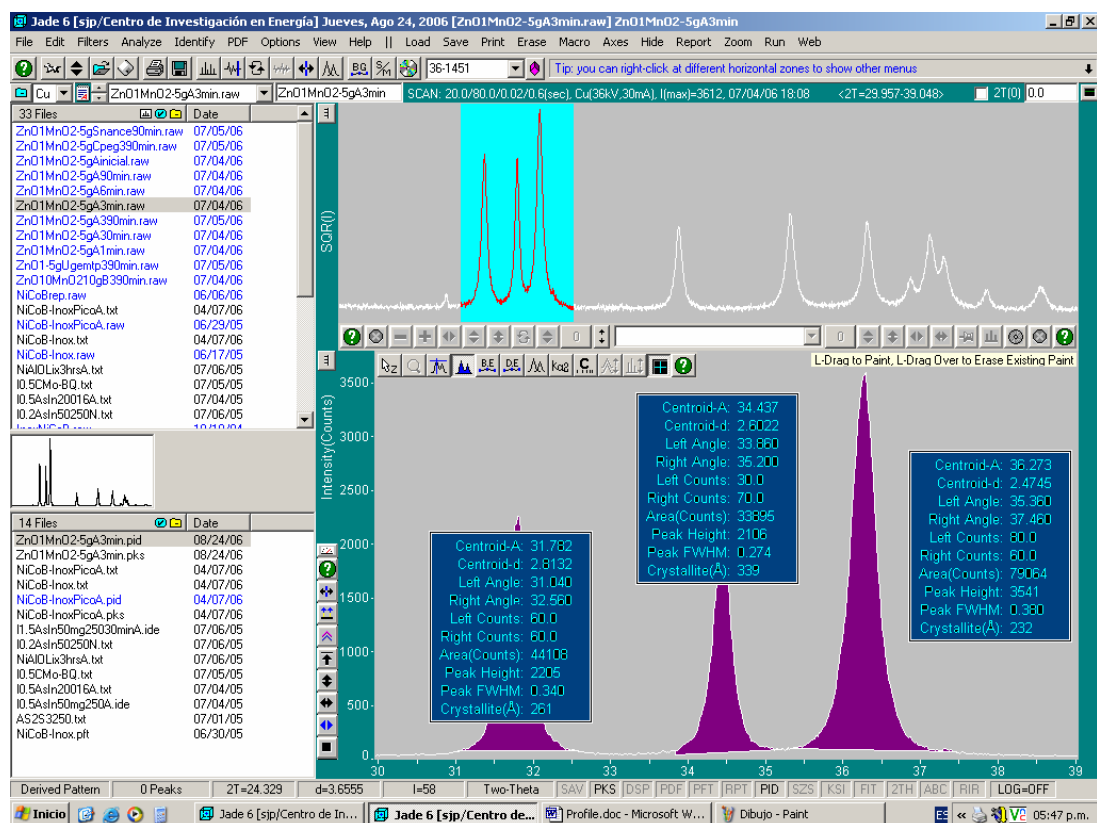


Figura 1. Picos de difracción pintados manualmente con su respectiva caja de información.

2) Pintado automático de picos: Jade 6.5 tiene implementadas tres maneras diferentes de pintar un pico de difracción de manera automática: i) *Full Range painting*, ii) *Auto Range painting* y iii) *Display Range and Statistic*. Independientemente del procedimiento utilizado, primero se debe de seleccionar la región en donde se encuentra el pico de difracción de interés en la ventana de *Zoom*. A continuación se describen:

1. *Full Range y Auto Range paintin*: Si no se tiene la seguridad de donde esta la línea base de los picos de difracción no se puede tener consistencia y reproducibilidad de los resultados. Aquí es en donde el concepto del *Full Range y Auto Range painting* entran en consideración. Para tener acceso a estos comandos en el menú de *View* escoger la opción *Zoom window* y se elige *Paint peaks (Auto)* o *(Full)*.

a) En *Full range paintin*: Se escoge el exacto rango para integrar con la ventana de *Zoom* y Jade 6.5 decide en donde dibujar la línea base.

b) En *Auto range painting*: Se estima el rango con la ventana de *Zoom* y Jade 6.5 decide en donde iniciar y terminar de pintar el pico de difracción además de colocar la línea base.

En la tabla 1 se muestran los resultados obtenidos al pintar los picos de difracción de ZnO, empleando los procedimientos anteriormente mencionados, sin variar el área de selección. Como se puede observar la diferencia en los datos obtenidos

del centroide y FWHM es de centésimas mientras que en el tamaño de cristal (XS) es de una a dos unidades. En ambos casos Jade 6.5 para determinar la línea base realiza un ajuste por mínimos cuadrados de los datos en la región derecha e izquierda del pico de difracción (por conteo estadístico del *Threshold*). En la figura 2 se muestra un pico de difracción pintado empleando el procedimiento *Paint peaks auto*.

Tabla 1 Comparación de los datos obtenidos utilizando *Paint peaks Auto* y *Full* en una muestra de ZnO.

<i>Paint peaks Auto</i>			<i>Paint peaks Full</i>		
Centroide	FWHM	XS (Å)	Centroide	FWHM	XS (Å)
31.785	0.356	247	31.784	0.353	248
47.572	0.469	190	47.564	0.472	189
56.635	0.554	166	56.616	0.547	168

- II. Estadística y exposición del rango *Display Range and Statistic*. Este comando se encuentra en la opción *Zoom window* del menú *View* y tiene la forma que se muestra en la figura 3. Para su uso primero se establece el intervalo en donde se encuentra el pico de difracción de interés, después se presiona el botón *Paint peaks*, y en la ventana de *Zoom* aparece el perfil de difracción pintado como se presenta en la figura 4, posteriormente se cierra la ventana. Si se desea pintar otro pico de difracción con este comando, se tiene que repetir este procedimiento.

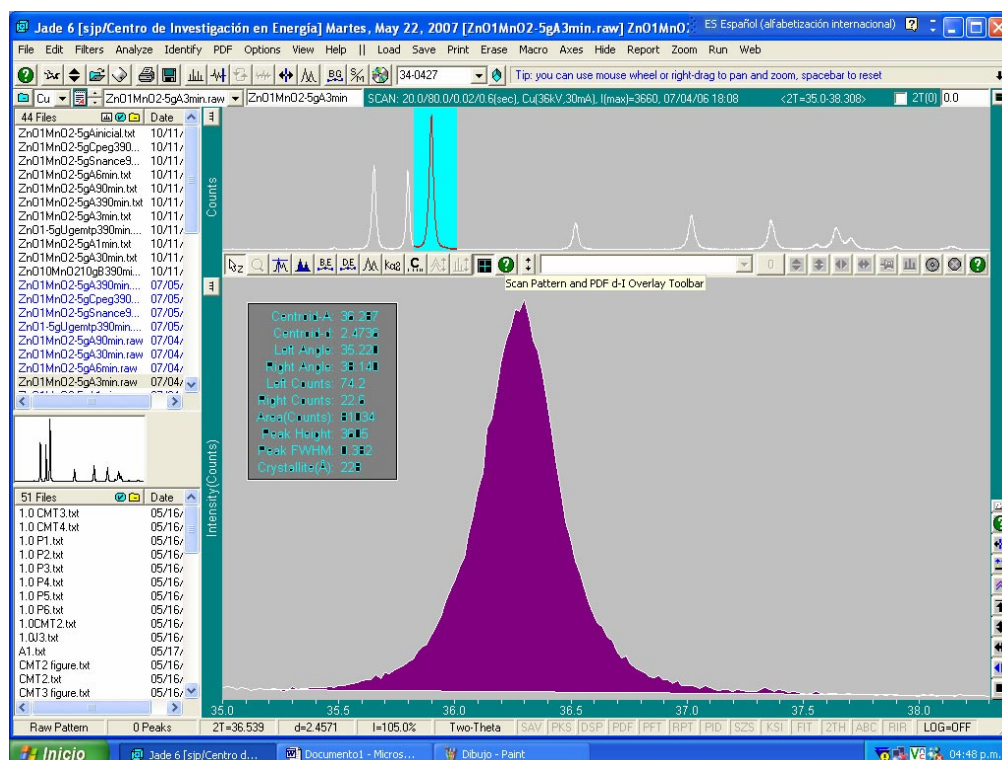


Figura 2. Pico de difracción de rayos-X pintado utilizando el comando *Paint peaks Auto*.

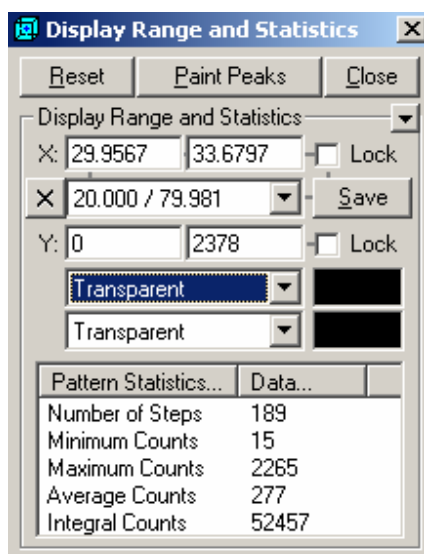


Figura 3. Ventana de dialogo de *Display Range and Statistics*.

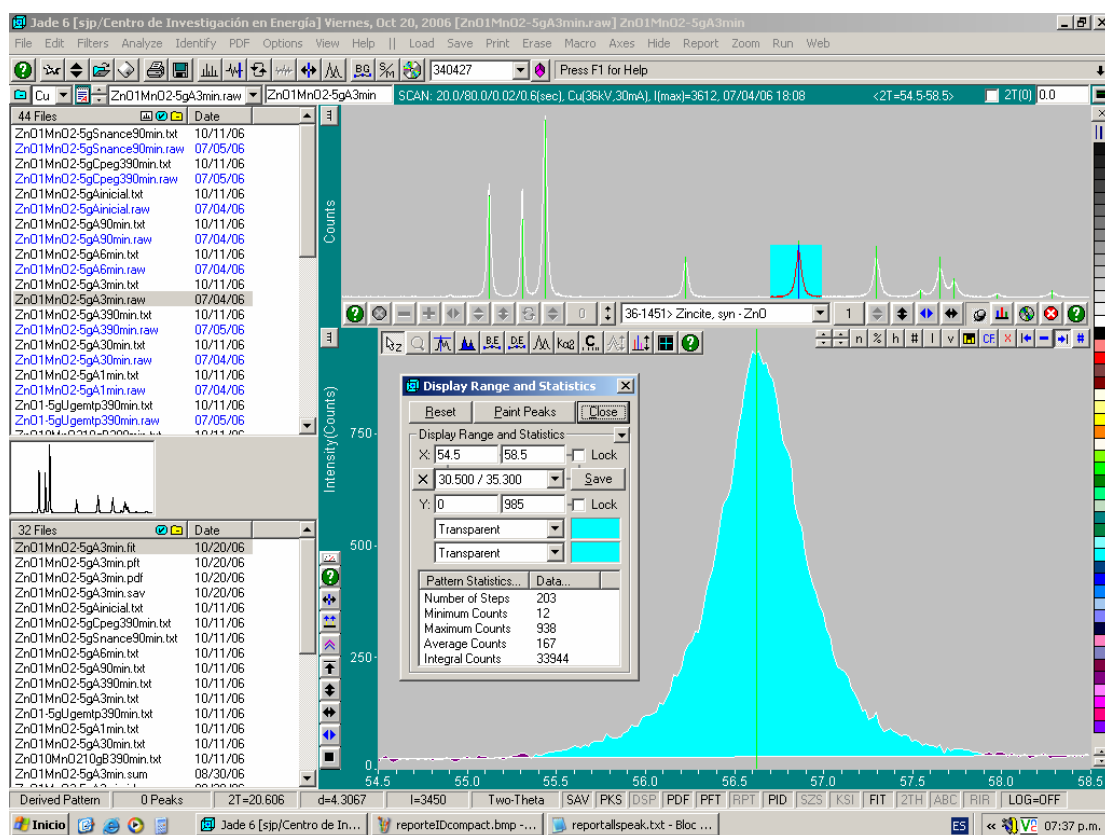


Figura 4. Pico de difracción pintado empleando *Display Range and Statistics*.

- Reporte de los picos de difracción pintados: Independientemente del método utilizado para pintar el pico de difracción, la lista de los picos de difracción seleccionados se observa en el menú *Report* se escoge *Peak paint report* o bien en el menú *View* se selecciona *Report and files* y se elige *Peak paint report* como se muestra en la figura 5. Los datos que se obtienen en el reporte

son, el número de picos de difracción pintados, el centroide en 2-theta, el centroide en la distancia interplanar, ángulo izquierdo, ángulo derecho, el número de cuentas en cada lado, el área, la altura, el ancho a la altura media (FWHM) y el tamaño de cristal. Los datos de los picos de difracción aparecen en el orden en que fueron pintados.

El centroide de los picos de difracción esta basada en todos los datos del área pintada, el valor FWHM se calcula con la fórmula:

$$FWHM = SF \times \frac{Area}{Altura} \quad (A2-1)$$

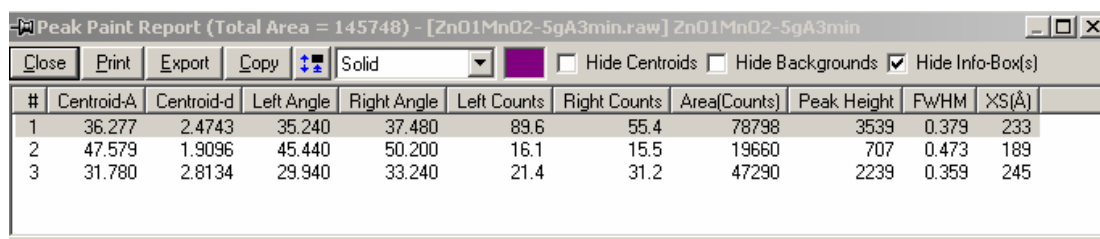
Donde:

FWHM es el ancho a la altura media del pico de difracción.

SF es una constante relacionada con el perfil de la forma del pico de difracción y tiene un valor de 0.85.

Area es el área del pico de difracción pintado.

Nota: El tamaño de cristal estimado es solamente válido para un pico de difracción bien resuelto



#	Centroid-A	Centroid-d	Left Angle	Right Angle	Left Counts	Right Counts	Area(Counts)	Peak Height	FWHM	XS(Å)
1	36.277	2.4743	35.240	37.480	89.6	55.4	78798	3539	0.379	233
2	47.579	1.9096	45.440	50.200	16.1	15.5	19660	707	0.473	189
3	31.780	2.8134	29.940	33.240	21.4	31.2	47290	2239	0.359	245

Figura 5. Reporte de picos de difracción pintados.

- 4 Para guardar una copia del reporte en un archivo en Excel o en Block de notas presionar el botón *Copy* que se encuentra en la ventana de *Peak paint report*.
- 5 Para salvar el reporte se oprime el botón *Export* que se encuentra en la ventana de *Peak paint report* o bien utilizar *File* del menú principal y se selecciona *Save* para posteriormente elegir *Peaks paints as *.PKS* y aparecerá la ventana de *File name to save* como se muestra en la figura 6. Después se especifica el lugar en donde se desea guardar el archivo.

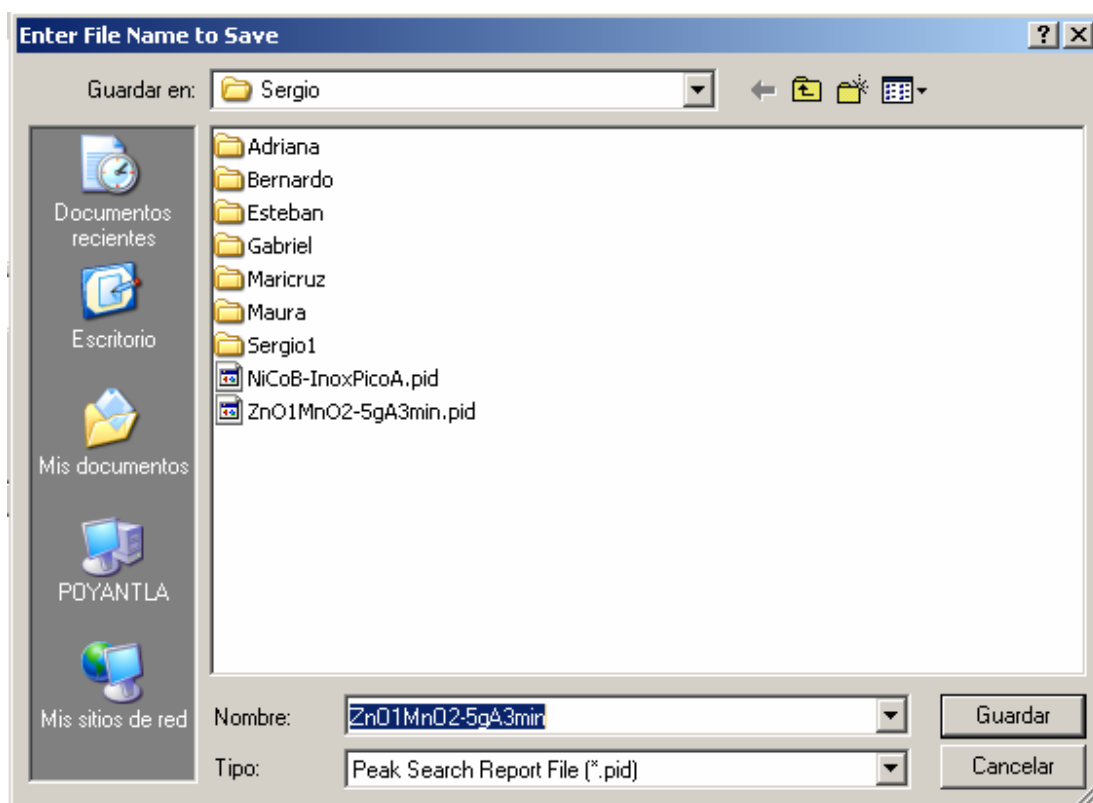


Figura 6. Ventana para salvar el reporte de picos de difracción pintados.

Apéndice A3

Ajuste y descomposición de picos de difracción

El ajuste de picos o perfiles de difracción *Profile fitting* es un procedimiento más elaborado, en el cual se obtienen posiciones de picos de difracción más exactas, al igual que anchuras, alturas y áreas con estimaciones estadísticas. No se necesita caracterizar todos los picos de difracción al mismo tiempo, el método usual de *Profile fitting* es seleccionar una región del patrón que contenga los picos de difracción de interés mostrados en la ventana de *Zoom* donde se realiza el refinamiento. Este procedimiento se repite por secciones hasta abarcar todo el difractograma. Dicho proceso se lleva a cabo con los parámetros de refinamiento establecidos en la ventana de *Profile fitting*.

Debe ser señalado que el ajuste de perfiles es un procedimiento de optimización no lineal que requiere interacciones, y los resultados (también llamado convergencia de refinamiento) dependen de los valores iniciales del perfil. Para realizar el refinamiento de los picos de difracción se realizan los siguientes pasos:

1. Abrir el archivo .raw del patrón de difracción que se va a refinar: En el menú *File* escoger la opción *Read*, seleccionar documentos compartidos y buscar la carpeta en donde se encuentra el archivo que se va a refinar.
2. Abrir la ventana de ajuste de picos *Profile fitting*. Esta ventana se obtiene del menú *Analyze* se escoge la opción *Fit peak profile* o bien se presiona el icono , que se encuentra en la barra de herramientas principal, e inmediatamente aparecerá la ventana de *Profile fitting*, como se muestra en la figura 1.

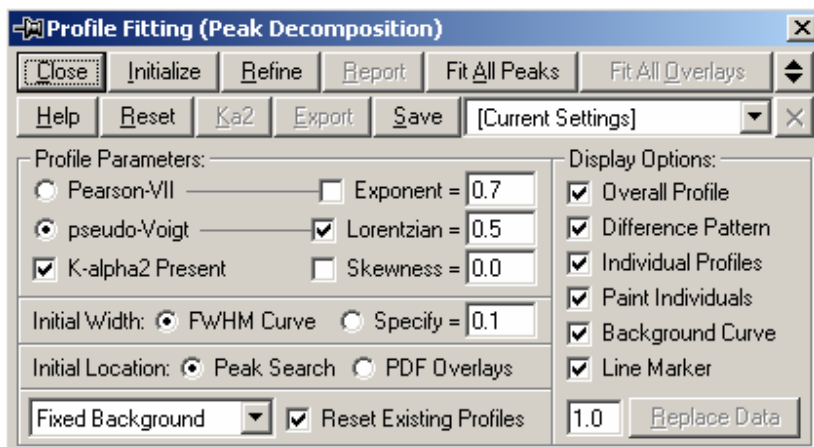


Figura1. Ventana de profile fitting

3) Indicar los picos de difracción que se van a refinar: Jade 6.5 tiene dos maneras de seleccionar los picos de difracción que se van a refinar:

i) Modo automático: Se marca el recuadro de *Inicial location peak search* si se desea que la búsqueda de picos se realice utilizando el buscador automático de picos. Se señala el recuadro *PDF overlays*, si para la búsqueda de picos se utiliza una tarjeta PDF de identificación. Después se presiona el botón de *Initialize* que se encuentra en la ventana *Profile fitting* e inmediatamente se observa en la ventana de *Zoom* los picos de difracción que serán ajustados con las condiciones de la ventana de *Profile fitting* como se presenta en la figura 2.

ii) Modo manual: Con el editor de perfiles se indica manualmente cuales son los picos de difracción que se van a refinar, para activarlo se presiona el icono , una vez activado se oprime el botón izquierdo del mouse en el lugar en donde se desea insertar el perfil. Si hay alguna tarjeta de identificación PDF en la ventana de *Zoom* todos los picos de difracción se seleccionan automáticamente. Cuando se presiona el botón derecho del mouse abajo del perfil seleccionado este se borra, también se pueden eliminar los perfiles con la tecla *Supr* en el orden contrario al que se colocaron, es decir, el último es el primero que se borra y así sucesivamente. En la figura 2 se muestra la selección de los picos de difracción que serán refinados.

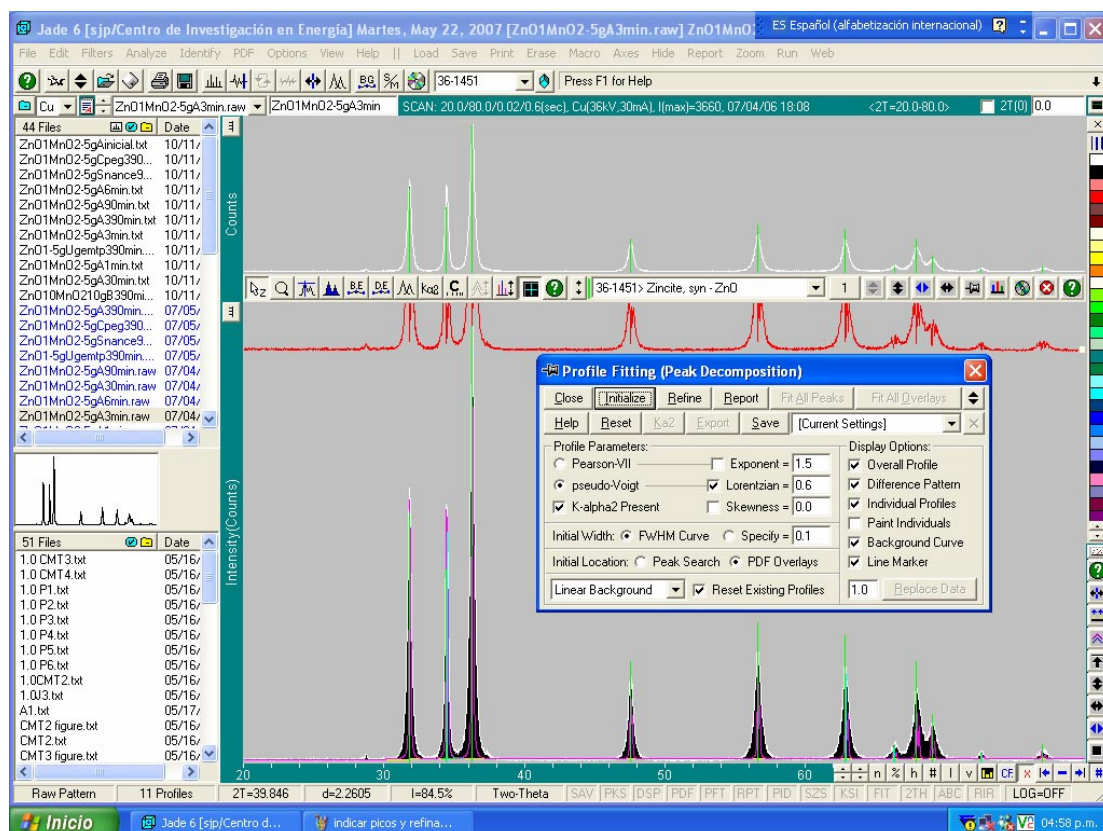


Figura 2. Selección de los perfiles que serán ajustados.

4) Seleccionar la ecuación de fondo: Jade 6.5 posee varias ecuaciones para refinar el fondo. Si el nivel de fondo no es muy complicado se puede usar el *Linear background* o *Fixed background* con este último es posible ajustar más picos a la vez sin la necesidad de segmentar el patrón de difracción. Si el difractograma tiene un fondo complejo se tiene que ajustar antes de que se proceda a refinar los perfiles. Para ello se emplea preferentemente una ecuación polinomial o bien se edita el fondo manualmente con el icono .

5) Indicar el tipo de ecuación que se va a utilizar en el refinamiento: Las funciones que utiliza Jade 6.5 para realizar el refinamiento son *Pearson VII* y *pseudo – Voigt* las cuales son una combinación de ecuaciones lorentzianas y gaussianas, la intensidad calculada del pico de difracción empleando estas ecuaciones se obtiene de la siguiente manera:

$$I(i) = \frac{L(p)}{(1 + k \times \Delta 2\theta(i)^2)^m} \quad \text{Pearson VII} \quad (\text{A3-1})$$

$$I(i) = I(p) \times \left[\frac{r}{(1 + k \Delta 2\theta(i)^2)} + (1 - r) \times \exp(-0.6931 \times k \times \Delta 2\theta(i)^2) \right] \quad p - \text{Voigt} \quad (\text{A3-2})$$

Donde:

$I(i)$ es la intensidad del difractograma calculada en el punto (i) .

$I(p)$ es la altura del pico de difracción

$\Delta 2\theta(i) = 2\theta(i) - 2\theta(p)$

$2\theta(p)$ es la posición del pico de difracción

m es el exponente de la ecuación Pearson VII su valor es de 0 a 10.0

r es el factor de mezcla Lorentziano de la ecuación Pseudo-voigt su valor varía entre 0 y 1.0.

$$K = \frac{4 \times (1 \pm S) \times 2^{\frac{1}{m}} - 1}{FWHM^2} \quad \text{Pearson VII} \quad (\text{A3-3})$$

$$K = \frac{4 \times (1 \pm S)}{FWHM^2} \quad \text{pseudo-Voigt} \quad (\text{A3-4})$$

Donde:

S es el parámetro de asimetría (perfil asimétrico) con un signo + cuando $\Delta 2\theta > 0$ y un signo menos cuando $\Delta 2\theta < 0$, S toma valores en el rango de ± 0.9 .

En general se debe escoger el tipo de ecuación de perfil con el que se obtenga el menor valor residual ($\%R$). El porcentaje de valor residual se calcula utilizando la siguiente ecuación.

$$\%R = 100 \sqrt{\frac{\sum (I_{obs} - I_{calc})^2 / I_{obs}}{\sum I_{obs}}} \quad (\text{A3-5})$$

Donde:

$\%R$ es el porcentaje de error residual.

I_{obs} es la intensidad observada.

I_{calc} es la intensidad calculada.

La sumatoria es sobre todos los puntos de la región refinada.

6) Especificar el parámetro de mezcla: El parámetro de mezcla depende de la ecuación utilizada r en la pseudo-Voigt, si $r = 0$ el perfil es Gaussiano y si $r = 1$ el perfil es Lorentziano, m en la ecuación Pearson VII, si $m = 10$ el perfil es Gaussiano y con $m = 0$ el perfil es Lorentziano.

7. Especificar la anchura: La anchura inicial del perfil podría ser asignado por Jade 6.5 si se selecciona *Inicial Width FWHM Curve* o bien se puede colocar un valor inicial si se señala *Specify* en la ventana de *Profile fitting*.

8. Refinamiento del patrón de difracción: Una vez establecidos los parámetros de refinamiento en la ventana de *Profile fitting* se inicia el refinamiento al presionar el botón *Refine* que se encuentra en esta ventana o bien oprimir el icono  que se encuentra en la barra de herramientas principal. Se interrumpe el ciclo de refinamiento de los perfiles con la tecla *Esc*. Por default Jade 6.5 solo refina los perfiles que se encuentran en la ventana de Zoom junto con el fondo. El grado de refinamiento se observa en la curva diferencia de color rojo que se encuentra en la ventana de *Zoom*, conforme avanza el refinamiento en el icono de mensaje e indicador de progreso aparece *Fitting profiles (ESC to stop) R = ?* y cuando termina el refinamiento aparece *fitting halted at iteration*, como se muestra en la figura 3.

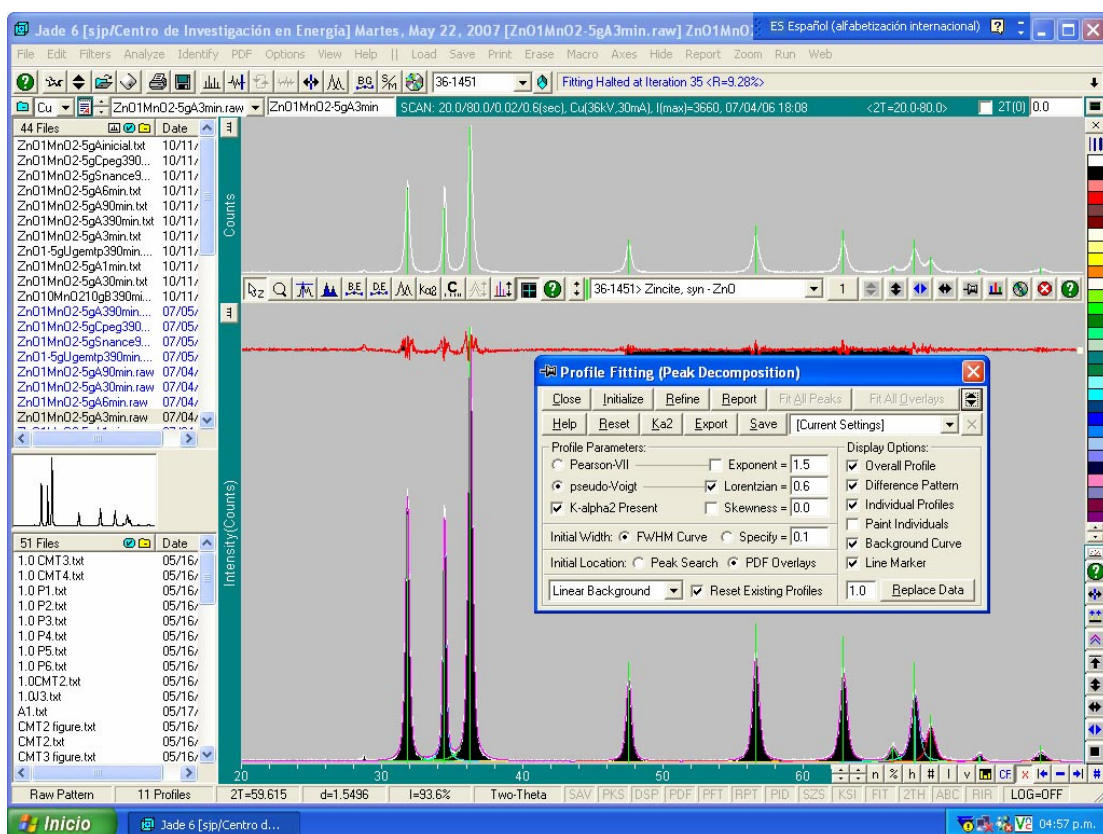


Figura 3. Refinamiento de los picos de difracción de ZnO

Si el patrón de difracción no contiene demasiados picos superpuestos y el fondo no es muy complejo se puede automatizar el proceso de refinamiento al oprimir el botón *Fit All Peaks*. Jade podría dividir el patrón en segmentos y realizar el *Profile fitting* de acuerdo a la proximidad de los picos y refinarlos todos de una región a otra con las condiciones colocadas en esta ventana. Este procedimiento automático realiza un mejor trabajo cuando se sobreponen tarjetas PDF en los picos de difracción que van hacer refinados.

9. Reporte de los perfiles refinados. El reporte de los picos de difracción refinados se obtiene al presionar el botón *Report* en la ventana de *Profile - fitting* o cuando se selecciona en el menú principal *View*, después la opción *Reports and files* posteriormente *Peak profile report*, o bien en el menú *Report* se escoge *Peak profile report*. Los valores refinados que se obtienen en el reporte son: 2-theta, la distancia interplanar, centroide, la altura, el área, por ciento de área, el ancho a la altura media, el área integral y el tamaño de cristal como se muestra en la figura 4.

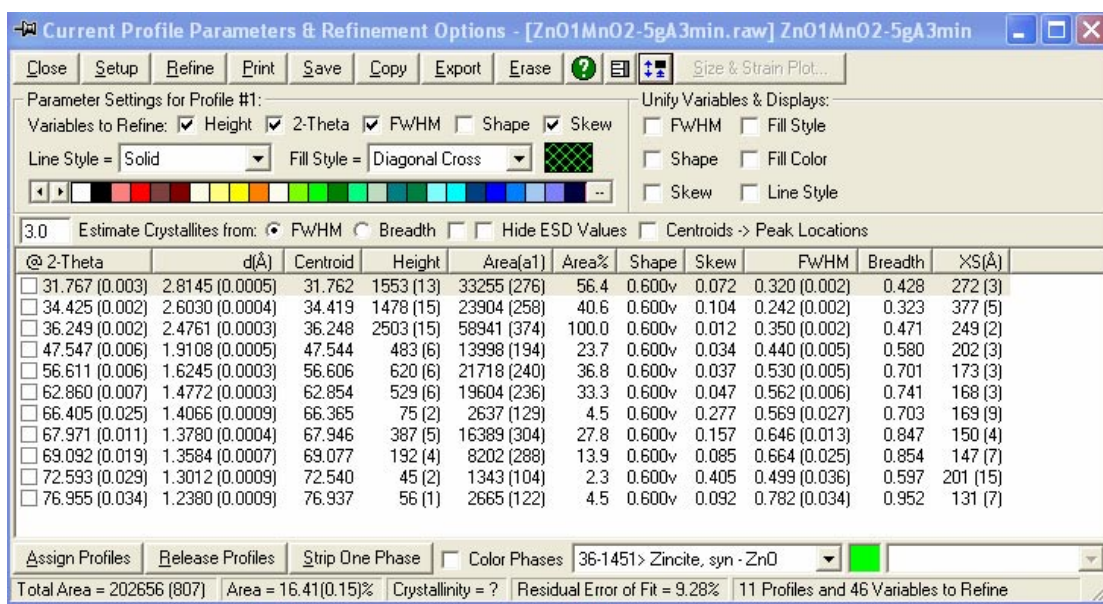


Figura 4. Reporte de los picos de difracción refinados.

El centro de gravedad del centroide se calcula con la fórmula:

$$Centroide = 2\theta - H(L) + H(R) \quad (A3-6)$$

Donde:

2θ es la posición del pico refinado

$H(L)$ y $H(R)$ son la mitad izquierda y derecha del perfil.

Los valores de porcentaje de intensidad (%) son áreas relativas normalizadas a un máximo de área. El porcentaje de área reportada en la barra de estado de la ventana de dialogo del reporte es el porcentaje normalizado de la suma de las áreas de todos los picos de difracción mostrados en el reporte. Si el área pertenece a un hombro amorfo del patrón de difracción se calcula el porcentaje de cristalinidad de la muestra, asumiendo que la cristalinidad es proporcional al total de área de los picos difractados. Se indica con una flecha la designación de picos de difracción amorfos.

La desviación estándar estimada en los cálculos se encuentra entre paréntesis, cuando se selecciona el recuadro *Hide ESD values* se ocultan estos valores. La desviación estándar se calcula usando las cuentas estadísticas del patrón de difracción examinado y es sensible a la convergencia del refinamiento. Jade 6.5 muestra el signo (?) cuando el perfil no ha sido refinado o si el valor ESD (desviación estándar) es mayor que el valor mínimo colocado internamente en el software.

El sufijo *p* o *v* en la columna de *Shape* indica el tipo de ecuación utilizado en el ajuste del perfil; *Pearson - VII* o *pseudo - Voigt*. El mejor refinamiento es el que presenta menor error residual, y para ello se puede cambiar el tipo de perfil o el factor de mezcla.

Si hay tarjetas de identificación PDF sobrepuestas en la ventana de *Zoom* durante el refinamiento, si se presiona el botón *Assign Profiles*; Jade asocia los perfiles actuales con las líneas de las tarjetas PDF, de acuerdo con la proximidad de las líneas d-I y pinta los perfiles que pertenecen a la misma fase cristalográfica con el color designado en la ventana de *Zoom*. Tal como se presenta en la figura 5. Se puede anular la asociación de las fases cristalográficas de los picos de difracción cuando se oprime el botón *Release Profile* o bien borrando los PDF sobrepuestos. También se pueden eliminar los picos de difracción de una fase cristalográfica si se presiona el botón *Strip One Phase* como se muestra en la figura 6.

La ventana de *Profile fitting* y la de reporte son modelaciones que pueden estar abiertas mientras se interactúa con la ventana principal. Si se agrega, remueve o modifica picos de difracción en la ventana de *Zoom* utilizando el editor de perfiles, Jade 6.5 actualiza el reporte automáticamente.

Si se desea borrar un renglón del reporte se oprime el botón *Erase* que se encuentra en la ventana de *Report*.

Cuando se consideran variables refinables unificadas tales como FWHM, Altura, Shape, asimetría, 2-theta los perfiles mostrados en la ventana de *Zoom* o insertados subsecuentemente tienen el mismo valor con respecto a la variable unificada, ya que son refinadas como una sola variable.

Si el botón de *Reset Existing Profiles* esta seleccionado en la ventana de *Profile fitting* algún cambio podría ocurrir en las características de los perfiles refinados sobre todo en *Shape* y podría afectar los perfiles existentes así como a las inserciones subsecuentes de perfiles.

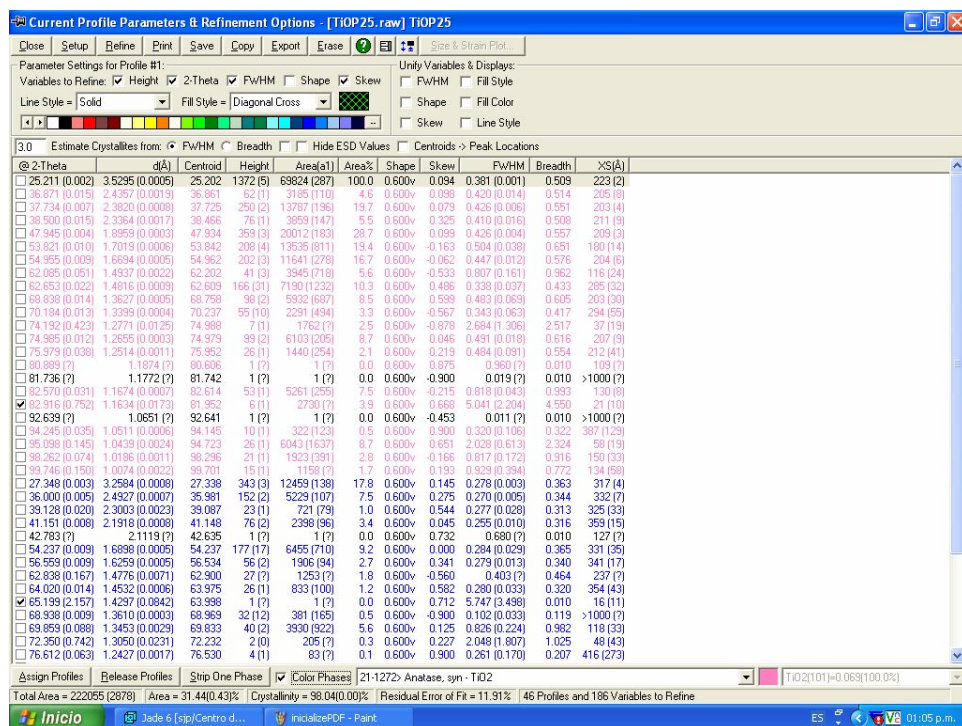


Figura 5. Picos de difracción refinados y separados por fase cristalográfica.

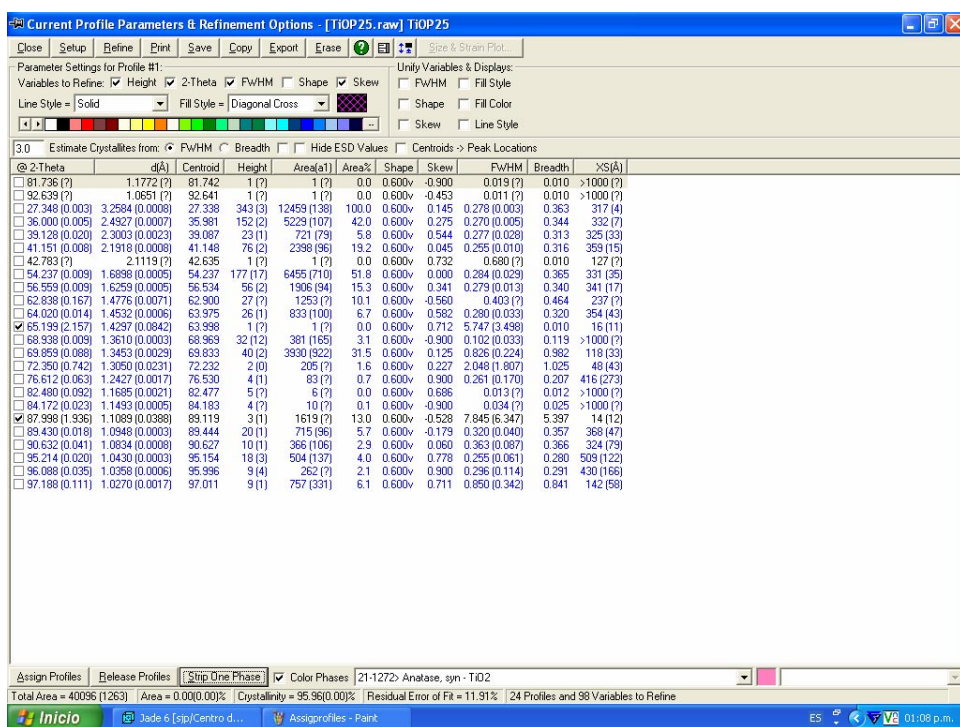


Figura 6. Reporte en donde se ha eliminado los picos de difracción que pertenecen a la anatasa.

10) Salvar el archivo: Para salvar el archivo se oprime el botón *Export* que se encuentra en la ventana de *Profile fitting* o bien en el menú *File* se elige *Save* después *Refined profiles* as **.DIF*. Jade 6.5 podría exportar el patrón de difracción individual y los perfiles sobrepuestos solamente si está seleccionado en la ventana de *Profile Fitting*. Jade 6.5 no puede exportar la gráfica diferencia de refinamiento aunque esté seleccionada y sea exhibida.

11) Remplazar el patrón original con los datos refinados: Se puede reemplazar el patrón de difracción observado con el patrón de difracción refinado si se oprime el botón *Replace Data*.

12) Uso de los datos ajustados en otros análisis

Una vez que los picos de difracción han sido ajustados correctamente, se puede hacer un buen uso de ellos en análisis tales como: determinación de los parámetros de red, cálculos cuantitativos en los cuales la exactitud de los parámetros de red de los picos de difracción son requeridos tales como refinamiento de celda e índice del patrón de difracción. También se pueden usar los perfiles refinados para construir la curva de FWHM para calcular el tamaño de cristal y análisis de microdeformación.

Nota: La descomposición de picos de difracción no debería de ser confundida con la frase *Peak deconvolution*, un diferente procedimiento matemático del análisis en *Profile fitting* se emplea y todavía no está completamente implementado en Jade 6.5

Apéndice A4

El gráfico de Willianson- Hall

Aunque Jade 6.5 no tiene implementada esta opción se puede estimar el tamaño de cristal y microdeformación usando los valores de FWHM refinados. La ecuación que se emplea para determinar el tamaño de cristal y microdeformación es:

$$FWHM(S) \times \cos \theta = \frac{k \times \lambda}{D} + 4 \times \text{microdeformación} \times \sin \theta \quad (\text{A4-1})$$

Donde:

θ es la posición del pico de difracción

$K = 1.0$ es el factor de forma del tamaño de cristal

D es el tamaño promedio de cristal

λ es la longitud de onda del ánodo (λ_{Cu})

$FWHM(S)$ es el ancho a la altura media del pico de difracción de la muestra (en Radianes).

En el cálculo de microdeformación se supone que el ensanchamiento del pico de difracción es causado por el tamaño de cristal, la microdeformación y el instrumento, para ello se usa la fórmula:

$$FWHM(S)_{\text{medido}} = FWHM_{\text{cristal}} + FWHM_{\text{microdeformaciones}} + FWHM(I)_{\text{instrumental}} \quad (\text{A4-2})$$

Donde:

$FWHM_{\text{instrumental}}$ se calcula de la gráfica instrumental obtenida en el refinamiento del material estándar.

Observe que la fórmula (A4-1) se transforma en la ecuación de Scherrer cuando el término de microdeformación es cero.

La gráfica de Willianson-Hall se emplea cuando el ensanchamiento de los picos de difracción es originado por el instrumento, tamaño de cristal de la muestra y microdeformaciones presentes en la red cristalina. Las condiciones para usar esta ecuación son: tener un difractograma con picos de difracción resueltos, el perfil de los picos de difracción debe ser Lorentziano y la muestra contiene únicamente una fase cristalina.

Si en la gráfica se observa una línea horizontal, el ancho a la altura media de los picos de difracción se debe al tamaño de cristal. Se recomienda realizar esta gráfica para determinar el tamaño de cristal promedio.

A continuación se presenta un ejemplo en donde se aplica la ecuación de Willianson – Hall para determinar el tamaño de cristal y microdeformación de una película de sulfuro de plomo (PbS).

Si la ecuación (A4-1) se divide entre λ tenemos la ecuación de una recta, en donde la inversa de la ordenada al origen nos indica el tamaño promedio de cristal y la pendiente la microdeformación.

$$FWHM(S) \times \cos \theta / \lambda = \frac{k}{D} + 4 \times \text{microdeformación} \times \frac{\sin \theta}{\lambda} \quad (\text{A4-3})$$

Con los datos obtenidos en el refinamiento de la película de PbS se graficó la ecuación (A4-3) y la ecuación de la recta que se obtuvo fue:

$$Y = 0.00206 + 0.00855X$$

$$R=0.779$$

Como se puede observar en la figura 1 los puntos no se ajustan bien a la ecuación de la recta y la tendencia indica que el material presenta microdeformación.

El tamaño de cristal promedio el cual es de 485.4 Å

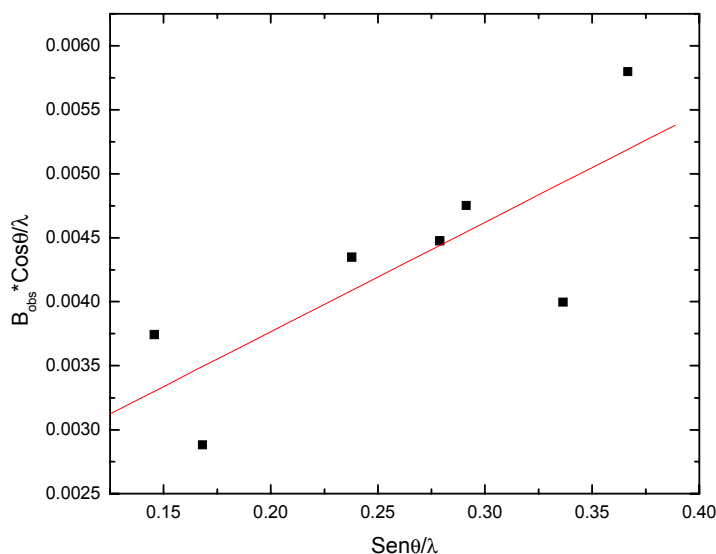


Figura 1. Gráfica obtenida al aplicar la ecuación de Williamson- Hall en los datos obtenidos en el refinamiento de una película de PbS.

Si los valores obtenidos en el cálculo de tamaño de cristal y microdeformación son negativos podría significar que:

1. La fórmula (A4-3) no es válida para la muestra analizada.
2. Los valores de FWHM (S) de los picos de difracción no son obtenidos correctamente. Esto puede ser debido a un mal ajuste o al uso de una inválida curva de FWHM(I).