



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO**  
POSGRADO EN CIENCIAS FÍSICAS  
INSTITUTO DE FÍSICA

**ANISOTROPÍA Y DISTRIBUCIÓN DE TAMAÑO DE CRISTAL DENTRO DEL  
MODELO DE REFINAMIENTO DE ESTRUCTURAS CRISTALINAS**

TESIS  
QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:  
MAESTRO EN CIENCIAS (FÍSICA)

PRESENTA:  
**OSCAR OVALLE ENCINIA**

TUTOR PRINCIPAL  
DR. JOSÉ GUADALUPE PÉREZ RAMÍREZ  
INSTITUTO DE FÍSICA UNAM  
MIEMBROS DEL COMITÉ TUTOR  
DR. IGNACIO LUIS GARZÓN SOSA  
INSTITUTO DE FÍSICA UNAM  
DR. JOSE MANUEL SANIGER BLESA  
CENTRO DE CIENCIAS APLICADAS Y  
DESARROLLO TECNOLÓGICO UNAM

MÉXICO, D. F. MAYO 2013



Universidad Nacional  
Autónoma de México



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

*DEDICATORIA*

A mi familia  
Oscar Ovalle Arriaga  
Sara Encinia Pérez  
Sofia Carolina Ovalle Encinia  
Emerenciano Rivera Rivera

A  
Brenda Casandra Vargas Rocha

## AGRADECIMIENTOS

Al Dr. José Guadalupe Pérez Ramírez, mi director de tesis de maestría, investigador titular del Instituto de Física de la UNAM. Por su confianza, enseñanza, tiempo y apoyo. Su disciplina, conocimiento y experiencia fue fundamental para el desarrollo del presente proyecto.

Al Sr. Antonio Morales Espino, técnico académico del Instituto de Física de la UNAM, por su apoyo en la síntesis de las partículas de plata empleadas en el presente trabajo.

Al M. C. Manuel Aguilar Franco, técnico académico del Instituto de Física de la UNAM, por su apoyo en el área de difracción de rayos X de polvos.

A Roberto Hernández Reyes, técnico del Laboratorio Central de Microscopia del Instituto de Física de la UNAM, por el análisis de las muestras, del presente trabajo, en el Microscopio Electrónico de Transmisión.

A Roberto Carlos López, Jesús Rangel, Juan Castro, Josué Arzate, Alejandro Mota, Alejandro Herrera y Laura Paloma Correa por su amistad y apoyo.

A Emerenciano Rivera Rivera y Sofía Carolina Ovalle Encinia por su apoyo y cariño incondicional.

A mi madre Sarahi Encinia Pérez y a mi padre Oscar Ovalle Arriaga, por su motivación, cariño, apoyo y amor incondicional a lo largo de mi vida. Gracias a ellos he tenido la fortaleza para continuar con mis proyectos.

A Brenda Casandra Vargas Rocha por su amor incondicional, su apoyo y motivación que fue fundamental para concluir el presente trabajo.

## ÍNDICE DEL CONTENIDO

Contenido	Página
<b>Resumen.....</b>	1
<b>Objetivo.....</b>	2
<b>Introducción.....</b>	3
<b>1.- Antecedentes: Análisis de patrones de difracción de rayos X de polvos.....</b>	5
1.1.- Principios fundamentales de la difracción de rayos X de polvos.....	6
1.2.- Funciones Analíticas empleadas para modelar los patrones de difracción.....	10
1.3.- Método de Rietveld para el análisis de patrones de difracción de rayos X de polvos.....	13
1.3.1.- Modelo de la geometría del difractómetro.....	17
1.3.2.- Microestructura.....	19
1.3.2.1.- Modelos isotrópicos para la microestructura.....	19
1.3.2.2.- Modelos anisotrópicos para la microestructura.....	20
1.3.3.- Modelo que considera la Distribución de Tamaño de Cristal.....	21
1.4.- Fases cristalinas empleadas para el análisis de sus patrones de difracción de rayos X.....	27
<b>2.- Procedimiento Experimental.....</b>	28
2.1.- Fuente de rayos X.....	28
2.1.1.- Efecto de las “tube tails” y de las energías $k_{\beta}$ de cobre en el patrón de difracción experimental.....	28
2.2.- Parámetros fundamentales para modelar la geometría del equipo.....	31
2.3.- Síntesis de las muestras analizadas.....	34

2.3.1.- Síntesis de óxido de cerio.....	35
2.3.2.- Síntesis de nanopartículas de plata.....	37
<b>3.- Modelo del Refinamiento.....</b>	<b>39</b>
3.1.- Archivo de control de TOPAS Academic.....	39
3.1.1.- Refinamiento del fondo.....	41
3.1.2.- Consideración de las aberraciones experimentales en el refinamiento.....	42
3.1.2.1.- Modelo de parámetros fundamentales.....	42
3.1.2.2.- Refinamiento de los parámetros del modelo de “tube tails” y de la energía $k_{\beta}$ de cobre.....	43
3.1.3.- Modelo de la cristalografía.....	45
3.1.4.- Modelo de la microestructura.....	46
3.1.5.- Modelo de la distribución de tamaño de cristal.....	48
<b>4.- Resultados y Discusión.....</b>	<b>51</b>
4.1.- Resultados del refinamiento de la estructura cristalina de óxido de cerio, térmicamente tratado a 600°C, por el método de Rietveld.....	51
4.2.- Resultados del refinamiento de la estructura cristalina de óxido de cerio, térmicamente tratado a 800°, por el método de Rietveld.....	57
4.3.- Resultados del refinamiento de la estructura cristalina de óxido de cerio, térmicamente tratado a 1000°C, por el método de Rietveld.....	63
4.4.- Resultados del refinamiento de la estructura cristalina de partículas de plata por el método de Rietveld.....	69
<b>Conclusiones.....</b>	<b>75</b>
<b>Anexo A.....</b>	<b>78</b>
<b>Referencias.....</b>	<b>79</b>

## Resumen

El presente trabajo se enfocó en el análisis cuantitativo de patrones de difracción de rayos X de polvos para comprender las propiedades macroscópicas de los materiales. Se implementaron, dentro de la técnica de refinamiento de estructuras cristalinas por el método de Rietveld, funciones analíticas que modelaron la distribución de tamaño de cristal incluyendo un modelo anisotrópico de tamaño de cristal empleando armónicos esféricos normalizados en el espacio recíproco para modelar el ancho de los picos de difracción. Se mostraron los efectos de la implementación de la distribución de tamaño de cristal en los parámetros cristalográficos y la microestructura de las fases cristalinas analizadas. Lo anterior se realizó empleando el lenguaje algebraico del software de refinamiento de estructuras cristalinas TOPAS Academic. Los parámetros de la distribución de tamaño de cristal se compararon con el histograma de tamaños de cristal obtenido por la técnica de Microscopía Electrónica de Transmisión.

Para modelar los picos de difracción fue considerado el modelo de parámetros fundamentales, para eliminar las aberraciones producidas por la geometría del difractómetro. Las funciones que modelaron dichas aberraciones se convolucionaron con una Lorentziana que modeló el tamaño de cristal, una Gaussiana que modeló las microdeformaciones y una Lorentziana cuadrada que modeló la distribución de tamaño de cristal.

El modelo de la distribución de tamaño de cristal permitió detectar la posible presencia de una deformación que afecta los parámetros refinados, o bien, la tendencia de los tamaños de cristal en una muestra, lo cual es muy valioso para aplicaciones como la actividad catalítica.

## **Objetivos**

Implementar en el refinamiento de estructuras cristalinas por el método de Rietveld una función analítica que modele el efecto de la distribución de tamaño de cristal, sobre el patrón de difracción de rayos X de polvos, y extraer del refinamiento los parámetros que definen dicha función de distribución, es decir, el ancho medio y el valor medio de la función, considerando la expansión de armónicos esféricos normalizados para la modelación de la anisotropía de la forma de los cristales.

Mostrar los efectos del modelado de la distribución de tamaño de cristal, dentro de la técnica de refinamiento de estructuras cristalinas por el método de Rietveld, en los parámetros cristalográficos y en la microestructura de las fases cristalinas analizadas.

Comparar los parámetros de la distribución de tamaño de cristal extraídos del refinamiento de estructuras cristalinas con los histogramas del tamaño de cristal obtenidos por medio de la técnica de Microscopía Electrónica de Transmisión.



## 1.- Introducción

Las principales aplicaciones de la técnica de difracción de rayos X son la determinación de estructuras cristalinas a través del análisis de monocristales y el análisis cuantitativo de patrones de difracción de rayos X de polvos con la finalidad de entender las propiedades de los materiales cristalinos. El presente trabajo está enfocado en la última aplicación, específicamente en la implementación de funciones analíticas que modelan la distribución de tamaño de cristal, dentro de la técnica de refinamiento de estructuras cristalinas por el método de Rietveld, también se tomará en cuenta un modelo anisotrópico de tamaño de cristal para el ancho de los picos de difracción. Lo anterior se implementará empleando el lenguaje algebraico del software de refinamiento de estructuras cristalinas llamado TOPAS Academic. A lo largo del presente trabajo se mostrarán con detalle las secuencias de parámetros implementados en TOPAS Academic para resolver la problemática aquí planteada.

Los patrones de difracción de rayos X de polvos son analizados empleando el método de refinamiento de estructuras cristalinas de Rietveld. Los anchos de los picos de difracción se modelan con funciones analíticas, como Lorentzianas, Gaussianas o convoluciones entre ellas, las cuales parametrizan magnitudes físicas como el tamaño promedio de cristal, las microdeformaciones, las fallas de apilamiento y la orientación preferencial de los cristales. Generalmente para modelar la microestructura se considera un tamaño promedio de cristal, lo cual ha generado buenos resultados en los análisis cuantitativos, pero es importante considerar que en la realidad existe una distribución de tamaño de cristal sin importar el método de síntesis.

El modelo más simple para calcular el tamaño promedio de cristal consiste en considerar un crecimiento isotrópico de los cristales, es decir, una forma esférica. Pero, el mejor resultado se obtiene empleando un modelo anisotrópico para el tamaño de cristal en las diferentes direcciones de las caras del cristal. Dicho modelo consiste en implementar armónicos esféricos normalizados en el espacio recíproco para modelar el ancho de los picos de difracción, lo que conlleva a obtener la forma del cristal. La cual, en el espacio real, es posible obtenerla mediante Microscopía Electrónica. Sin embargo, los tamaños de cristal obtenidos presentan deformaciones producidas por el hecho de que en la muestra cristalina existe una distribución de tamaño de cristal. Por lo cual, se ha considerado expandir el modelo de armónicos esféricos para el tamaño de cristal considerando la distribución de este tamaño.

Tanto en Microscopía Electrónica como en otras técnicas se puede obtener la distribución de tamaño de cristal, en ellas se reporta que dicha distribución está dada por una función de distribución log-normal. Este modelo para la distribución del tamaño de cristal ha sido implementado, en el presente trabajo, para el refinamiento de estructuras

cristalinas. Para dicho análisis se considerará que los cristales tiene la misma forma. Con esto se pretende mostrar el efecto de la distribución de tamaño de cristal sobre los parámetros obtenidos mediante el refinamiento.

## Capítulo 1.- Antecedentes: Análisis de patrones de difracción de rayos X de polvos.

El estudio de la distribución atómica de los cristales siguió al descubrimiento de los rayos X por Wilhelm Conrad Roentgen [1], el día 8 de noviembre de 1895 en el instituto de física de Würzburg Alemania; con el primer experimento de difracción de rayos X por cristales hecho por Friedrich, Knipping y Max von Laue en 1912 [2], así como también con los trabajos experimentales y teóricos de los Bragg [3].

El método de difracción de rayos X en polvos consiste en hacer incidir un haz de rayos X monocromático sobre una muestra en polvo que contiene una enorme cantidad de cristales muy pequeños que tienen una orientación completamente aleatoria. Para algunos cristales existirán familias de planos hkl con una distancia interplanar  $d_{hkl}$  que forman el ángulo correcto con el haz primario para permitir una reflexión de Bragg [4]. El haz difractado forma un ángulo  $2\theta_{hkl}$  con el haz primario. Dado que los cristales pueden tener cualquier orientación alrededor del haz primario, éstos formarán los elementos de un cono de ángulo  $2\theta_{hkl}$ . Para una muestra en polvos hay un cono de radiación difractada por cada distancia  $d_{hkl}$ .

Lo anterior ha sido muy útil para revelar la periodicidad de la estructura regular de la materia cristalina. Gradualmente se ha encontrado que la materia cristalina tiene muchas desviaciones comparada con un orden ideal [5]. La primera monografía dedicada completamente al análisis de difracción de rayos X de una estructura real fue escrita por Kitaigorodskii en 1952 [6], después se redactaron otros trabajos fundamentales como el de Guiner en 1956 [7] y Hosemann y Bagchi en 1962 [8].

El análisis de la estructura real es un tópico muy importante para entender como está construida la materia en estado sólido, por lo cual se ha estudiado desde metales [9] hasta polímeros [10]. Desafortunadamente no es simple analizar los efectos de las características de la estructura real sobre el patrón de difracción. Se han hecho grandes esfuerzos para comprender este tópico, comenzando con la publicación del libro de Peiser en 1960 [11]; y de allí en adelante surgieron otros libros especializados de gran importancia como el de Bish y Post, 1989; Young, 1993; Zevin y Kimmel, 1995; Jenkins y Snyder, 1996.

La distribución atómica de un material está compuesta de un arreglo heterogéneo de un gran número de secciones cuyas características internas y organización en general son complejas [12]. Con esto me refiero al tamaño y forma del cristal, arreglo espacial, alineación y orientación, estructura cristalina idealizada, deformaciones, fallas de apilamiento y otras distorsiones. Una descripción detallada de ésta estructura compleja requiere muchos parámetros.

Se han trabajado un gran número de métodos de difracción de rayos X para el análisis de la estructura real. Hay técnicas que hacen uso del método de la varianza o cuadrado medio del ancho del pico de difracción [13, 14] en el cual se ha mostrado que si el ancho de los picos de difracción se debe al tamaño y deformación de los cristales, entonces la varianza de los picos de difracción estará dada por

$W(2\theta) = \frac{K\lambda\Delta(2\theta)}{2\pi^2\rho\cos(\theta)} + 4T\text{an}^2(\theta)\langle\epsilon^2\rangle$ . También se han empleado los coeficientes de Fourier [15, 16, 17], la integral de los anchos de los picos de difracción [18, 19], en donde el ancho real consiste en la simple suma del ancho de la microdeformación, dado por una distribución de Cauchy [20]; y el ancho del tamaño de cristal. Se han hecho análisis tanto en el espacio real como en el recíproco.

### 1.1. Principios fundamentales de la difracción de rayos X de polvos.

Partiendo de las bases de la teoría cinemática [21], analicemos una onda esférica que penetra una muestra de estructura  $\rho(\vec{x})$  (distribución de la densidad electrónica). Cada punto  $\vec{x}$  de la muestra emite ondas esféricas secundarias. La suma de todas las ondas sobre toda la muestra resulta en la amplitud de estructura  $F(\vec{h})$  de acuerdo a la notación de von Laue [5] y de Ewald [22].

La amplitud de la onda esférica primaria está dada de la siguiente manera:

$$\varphi_0(\vec{x}) = \frac{e^{ik|\vec{r}_{10}|}}{|\vec{r}_{10}|} \quad (1.1)$$

donde  $k=2\pi/\lambda$  ( $\lambda$  es la longitud de onda). En el punto  $\vec{x}$  el haz genera una onda esférica secundaria, dada por:

$$\varphi(\vec{x}) = \varphi_0(\vec{x}) \frac{e^{ik|\vec{r}_{11}|}}{|\vec{r}_{11}|} = \frac{e^{ik|\vec{r}_{10}|}}{|\vec{r}_{10}|} \frac{e^{ik|\vec{r}_{11}|}}{|\vec{r}_{11}|} \quad (1.2)$$

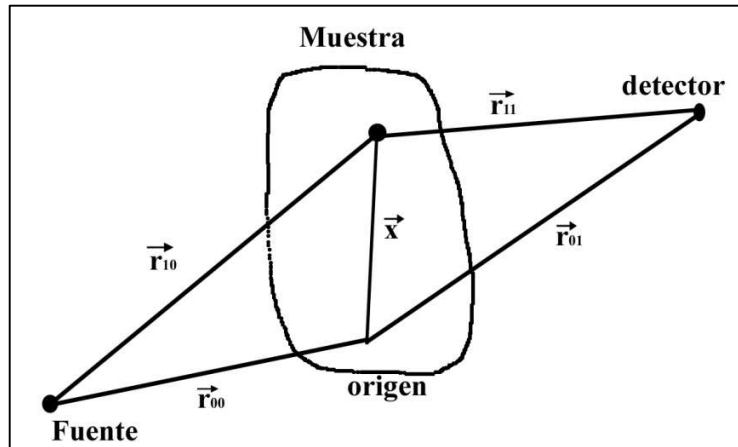


Figura 1.1. Principio de la teoría cinemática. La fuente es el punto donde se generan los rayos X monocromáticos, el origen es la referencia para ubicar al punto dispersor  $\vec{x}$  en la muestra,  $\vec{r}_{10}$  es la distancia de la fuente al punto dispersor,  $\vec{r}_{11}$  es la distancia del punto dispersor al detector y  $\vec{r}_{01}$  es la distancia del origen al detector.

Definiendo  $\vec{s}_0$  como un vector unitario en la dirección  $\vec{r}_{00}$  obtenemos que:

$$\vec{r}_{10} = \vec{r}_{00} + \vec{x} \quad (1.3a)$$

$$|\vec{r}_{10}| = |\vec{r}_{00} + \vec{x}| = \sqrt{\vec{r}_{00}^2 + 2\vec{r}_{00} \cdot \vec{x} + \vec{x}^2} = |\vec{r}_{00}| \sqrt{1 + \frac{2\vec{x}}{|\vec{r}_{00}|} \cdot \vec{s}_0 + \frac{\vec{x}^2}{|\vec{r}_{00}|^2}} \quad (1.3b)$$

Debido a que  $|\vec{x}|$  es pequeño con respecto a  $|\vec{r}_{00}|$  la Ecuación 1.3b puede ser reducida a la siguiente:

$$|\vec{r}_{10}| = |\vec{r}_{00}| \sqrt{1 + \frac{2\vec{x}}{|\vec{r}_{00}|} \cdot \vec{s}_0} = |\vec{r}_{00}| \left(1 + \frac{1}{2} \frac{2\vec{x}}{|\vec{r}_{00}|} \cdot \vec{s}_0 + \dots\right) \quad (1.3c)$$

Aproximando la Ecuación 1.3c obtenemos el siguiente resultado:

$$|\vec{r}_{10}| = |\vec{r}_{00}| + \vec{x} \cdot \vec{s}_0 \quad (1.3d)$$

De manera similar partiendo de  $\vec{r}_{11} = \vec{r}_{01} - \vec{x}$  y que  $|\vec{s}|$  es un vector unitario en la dirección  $\vec{r}_{11}$  obtenemos lo siguiente:

$$|\vec{r}_{11}| = |\vec{r}_{01}| - \vec{x} \cdot \vec{s} \quad (1.4)$$

Sustituyendo la Ecuación 1.3d y 1.4 en la Ecuación 1.2 obtenemos el siguiente resultado:

$$\varphi(\vec{x}) = \frac{e^{ik(|\vec{r}_{00}| + |\vec{r}_{01}|)}}{|\vec{r}_{10}| \cdot |\vec{r}_{11}|} e^{-ik\vec{x} \cdot (\vec{s} - \vec{s}_0)} \quad (1.5)$$

Dado que  $|\vec{r}_{00}|$ ,  $|\vec{r}_{01}|$ ,  $|\vec{r}_{10}|$  y  $|\vec{r}_{11}|$  son constantes comparadas con la variación de  $\vec{x}$  podemos prescindir de ellas en este contexto. Empleando la definición  $k=2\pi/\lambda$  y una simplificación en la notación,  $\vec{h} = (\vec{s} - \vec{s}_0)/\lambda$ , tal como se observa en la Figura 1.2, obtenemos la siguiente fórmula final:

$$\varphi(\vec{x}) = e^{-2\pi i \vec{h} \cdot \vec{x}} \quad (1.6)$$

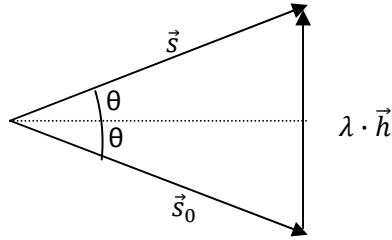


Figura 1.2.  $\vec{s}_0$  es el vector que representa la trayectoria del haz de rayos X que incide sobre la muestra,  $\vec{s}$  es el vector que representa la trayectoria del haz difractado y  $\theta$  es el ángulo de difracción.

Para obtener la superposición de todas las ondas provenientes de diferentes puntos  $\vec{x}$  empleamos la integral de volumen sobre toda la muestra:

$$F(\vec{h}) = \int \rho(\vec{x}) \cdot e^{-2\pi i \vec{h} \cdot \vec{x}} dV_x \quad (1.7)$$

donde  $\rho(\vec{x})$  representa la cantidad de electrones (por elemento de volumen) que están relacionados con la generación de ondas esféricas secundarias alrededor del punto  $\vec{x}$ . En la notación de von Laue/Ewald  $|F(\vec{h})|^2$  es el factor de estructura y es proporcional a la intensidad dispersada.

Consideremos una estructura periódica en la dirección  $x_1$  de la muestra. La periodicidad o la constante de red será  $d$ . Por lo cual, la siguiente relación describe el carácter periódico de la muestra:

$$\rho(x_1) = \rho(x_1 - d) \quad (1.8)$$

La transformada de Fourier de ambos lados de la Ecuación 1.8 nos conduce a lo siguiente:

$$\int \rho(x_1) \cdot e^{-2\pi i h_1 x_1} dV_{x_1} = \int \rho(x_1 - d) \cdot e^{-2\pi i h_1 (x_1 - d)} dV_{x_1} \quad (1.9a)$$

$$\int \rho(x_1) \cdot e^{-2\pi i h_1 x_1} dV_{x_1} = e^{2\pi i h_1 d} \int \rho(x_1) \cdot e^{-2\pi i h_1 x_1} dV_{x_1} \quad (1.9b)$$

$$F(h_1) = e^{2\pi i h_1 d} F(h_1) \quad (1.9c)$$

De la Ecuación 1.9c se obtiene la siguiente condición,  $F$  es diferente de cero si tenemos que:

$$h_1 \cdot d = n \quad (1.10)$$

donde  $n$  es un entero, lo cual significa que:

$$e^{2\pi i n} = 1 \quad (1.11)$$

Observando la Figura 1.2 llegamos a la siguiente relación:

$$\frac{h_1 \cdot \lambda}{2} = \text{sen}(\theta) \quad (1.12)$$

Sustituyendo la Ecuación 1.10 en la Ecuación 1.12 obtenemos la ley de Bragg:

$$\frac{n}{2d} = \frac{\text{sen}(\theta)}{\lambda} \quad (1.13)$$

Ahora consideremos una partícula cuya forma está dada por  $s(\vec{x})$  y una densidad electrónica homogénea  $\rho_0$ , tendremos:

$$\rho(\vec{x}) = \rho_0 \cdot s(\vec{x}) \quad (1.14)$$

La transformada de Fourier de la Ecuación 1.14 es la siguiente:

$$F(\vec{h}) = \rho_0 \cdot FT[s(\vec{x})] = \rho_0 \cdot S(\vec{h}) \quad (1.15)$$

donde  $S(\vec{h})$  es la amplitud de forma y  $|S(\vec{h})|^2$  es el factor de forma siguiendo la notación de Von Laue/Ewald. Si  $s(\vec{x})$ , en la Ecuación 1.14, es reemplazada por una esfera Gaussiana empleando la aproximación de Guinier, tendremos:

$$\rho(\vec{x}) = \rho_0 \cdot e^{-\frac{|x|^2}{\alpha^2}} \quad (1.16)$$

donde  $\alpha$  está relacionada con el tamaño de partícula. Si ahora aplicamos la transformada de Fourier a la Ecuación 1.16, obtenemos lo siguiente,

$$F(\vec{h}) = \rho_0 \cdot FT \left[ e^{-\frac{|x|^2}{\alpha^2}} \right] = \rho_0 \cdot \alpha \cdot \sqrt{\pi} \cdot e^{-\alpha^2 \pi^2 |h|^2} \quad (1.17)$$

A partir de la Ecuación 1.17 calculamos el factor de estructura:

$$|F(\vec{h})|^2 = \rho_0^2 \cdot \alpha^2 \cdot \pi \cdot e^{-2\alpha^2 \pi^2 |h|^2} \quad (1.18)$$

Se observa que sólo hay efectos de dispersión alrededor de la dirección  $|\vec{h} = 0|$ . Este efecto es llamado dispersión a bajo ángulo y permite evaluar el tamaño y parcialmente la forma de una partícula por medio de la medición del ensanchamiento del haz primario. Si hay diferentes tamaños de partículas, regidos por alguna distribución estadística  $M(\alpha)$ , el factor de estructura puede ser calculado de la siguiente manera,

$$|F(\vec{h})|^2 = \rho_0^2 \cdot \pi \int M(\alpha) \cdot \alpha^2 e^{-2\alpha^2 \pi^2 |h|^2} d\alpha \quad (1.19)$$

## 1.2.- Funciones Analíticas empleadas para modelar los patrones de difracción.

Es común adjudicar los efectos del ensanchamiento de los picos de difracción de un patrón de difracción de rayos X a diversas características microestructurales [23] como son el tamaño de cristal, las micro-deformaciones [24, 25], las fallas de apilamiento [26], etc. Los parámetros obtenidos después del mejor ajuste, entre un patrón de difracción experimental y uno modelado (tal como se explica en el método de Rietveld en la sección 1.3) a través de funciones analíticas, pueden ser usados para determinar valores físicos de interés.

Para una sustancia cristalina la posición de los picos difractados está determinada por los parámetros de red, mientras que la intensidad relativa de los picos depende de la localización espacial de los átomos dentro de la celda unidad, tal como se observó en la sección anterior. Si la periodicidad de un cristal infinito se pierde debido a defectos en el espécimen irradiado, los picos de difracción en consecuencia serán modificados [27]. Los defectos debidos a la reducción del tamaño de cristal causan un ensanchamiento en los picos de difracción, si la reducción ocurre sin importar la dirección cristalográfica (condición de isotropía) el ensanchamiento en el espacio recíproco es el mismo para todos los picos de difracción hkl. Otro tipo de defecto resulta de las desviaciones de las distancias interplanares con respecto a su valor medio (“microdeformaciones”).

Uno de los primeros métodos para determinar el tipo de defectos responsable del ensanchamiento de los picos de un patrón de difracción de rayos X fue sugerido por Hall and Williamson [24]. En dicho procedimiento se grafica la integral del ancho del pico de difracción  $\beta$  en función de la variable del espacio recíproco,  $Q_{hkl}$ , vector de dispersión definido en la Ecuación 1.20. La integral del ancho del pico de difracción  $\beta$  se deconvoluciona de los efectos debidos a la geometría del equipo y si se mantiene constante se asume que el ancho se debe a efectos del tamaño del cristal. Por otro lado si  $\beta$  varía con respecto a  $Q_{hkl}$  se concluye que los efectos del tamaño de cristal y de la microdeformación están presentes simultáneamente en la muestra. Para separar ambas contribuciones se asume que la microdeformación es proporcional a la tendencia de la pendiente en la gráfica de  $\beta$  vs  $Q_{hkl}$ . Este método es muy simple y puede ser empleado para cualquier sustancia siempre y cuando no tenga orientación preferencial.

$$Q = 4\pi\text{sen}(\theta)/\lambda \quad (1.20)$$

Otra propuesta fue hecha por Warren y Averbach [25], donde se sugiere evaluar las reflexiones provenientes de la misma familia de planos e incluir en el análisis la forma de las reflexiones.

El método de Rietveld [28, 29] introduce el uso de funciones analíticas para modelar la forma de los picos de difracción de los patrones de difracción de rayos X, de tal manera que de los parámetros de la forma de los picos es posible extraer importante información microestructural.



La función más simple para modelar la forma de los picos de difracción es la Gaussiana, escrita como (Figura 1.3):

$$I(Q) = I_0 e^{-\{0.5 \cdot [\frac{Q-Q_0}{H}]^2\}} \quad (1.21)$$

Donde  $I_0$  es la intensidad del pico de difracción,  $Q_0$  es la ubicación de dicho pico y  $H$  es la mitad del ancho a la mitad de la altura máxima del pico de difracción.

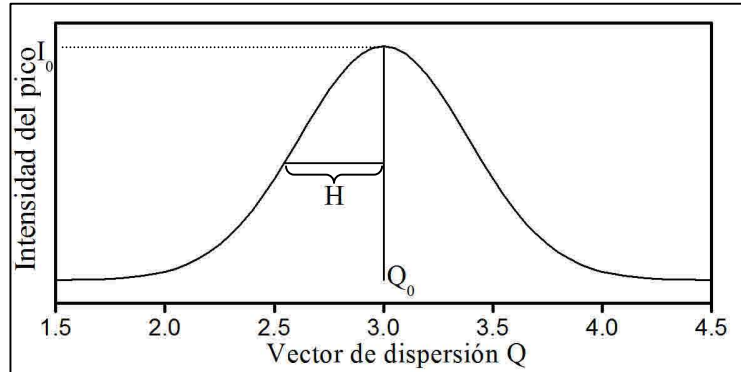


Figura 1.3. Gráfica de una función Gaussiana,  $I_0$  es la intensidad máxima,  $H$  es la mitad del ancho a la mitad de la altura máxima,  $Q_0$  es el punto donde se presenta la intensidad máxima.

Por razones estadísticas en difracción de polvos es aconsejable considerar la integral del ancho  $\beta$ , que es el área total bajo la curva (o el pico de difracción) dividida por la intensidad máxima del pico. Después de la integración analítica de la función Gaussiana obtenemos que  $\beta = H(\frac{\pi}{0.5})^{1/2}$ .

Otra alternativa para la función que describe el pico de difracción es la función de Lorentz o de Cauchy, definida de la siguiente manera (Figura 1.4):

$$I(Q) = \frac{I_0/H}{1 + [\frac{Q-Q_0}{H}]^2} \quad (1.22)$$

Cuya integral de ancho es  $\beta = H\pi$ .

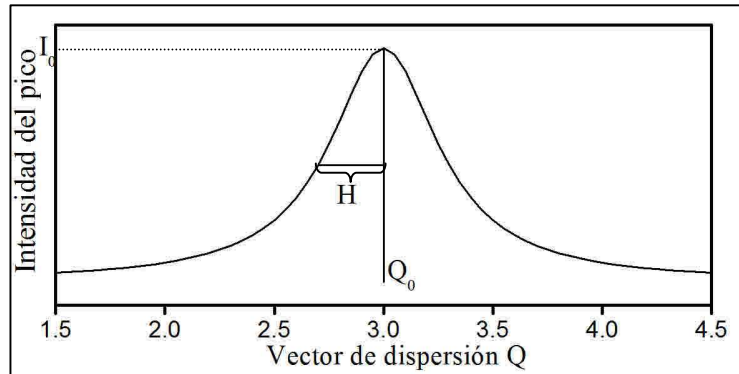


Figura 1.4. Gráfica de una función Lorentziana,  $I_0$  es la intensidad máxima,  $H$  es la mitad del ancho a la mitad de la altura máxima,  $Q_0$  es el punto donde se presenta la intensidad máxima.

Observamos como la función de Lorentz difiere con respecto a la forma de la función de Gauss. Las colas de la función de Gauss tienden a cero mientras que las de la función de Lorentz tienden a un valor constante diferente de cero [30]. Una alternativa para modelar picos de difracción más angostos es la Lorentziana cuadrada, Ecuación 1.23, pues sus colas tienden a un valor constante más rápido que una Lorentziana o una Gaussiana, tal como se ve en la Figura 1.5.

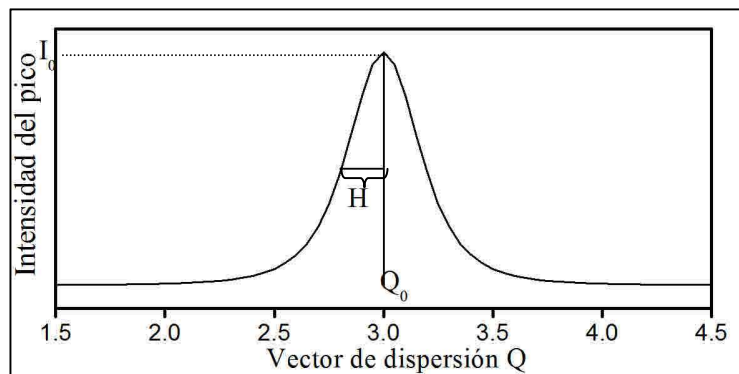


Figura 1.5. Gráfica de una función Lorentziana cuadrada,  $I_0$  es la intensidad máxima,  $H$  es la mitad del ancho a la mitad de la altura máxima,  $Q_0$  es el punto donde se presenta la intensidad máxima.

$$I(Q) = \frac{I_0/H}{\left(1 + \left[\frac{Q-Q_0}{H}\right]^2\right)^2} \quad (1.23)$$

De acuerdo a la naturaleza de los procesos de dispersión que contribuyen al ensanchamiento de los picos de difracción, las tendencias experimentales de la forma de los picos de difracción rara vez asumen un comportamiento puramente Gaussiano o Lorentziano. En muchos casos se observa un carácter de función super-Lorentziana [31,

32], lo cual condujo a la generalización hasta llegar a la función Pearson VII [33], escrita como:

$$I(Q) = I_0 - \left\{ 1 + m(2^{\frac{1}{m}} - 1) \left[ \frac{Q-Q_0}{H} \right]^2 \right\}^{-m} \quad (1.24)$$

El parámetro  $m$  puede variar desde una función puramente Lorentziana cuando vale 1, pasar por formas de valores intermedios, hasta llegar al límite de una función Gaussiana cuando  $m \rightarrow \infty$ , cuando  $m < 1$  se obtiene una función super-Lorentziana.

Una alternativa para la función Pearson VII es una función Voigt que es la convolución entre una función Gaussiana y Lorentziana [34, 35]. Una opción adicional de la convolución de la función de Voigt es la función de pseudo-Voigt, que consiste en la suma de una función Gaussiana y Lorentziana con el mismo valor de  $H$ .

El ajuste de los picos de difracción de rayos X por medio de ecuaciones paramétricas, como las antes mencionadas, debe conducirnos a la misma interpretación de resultados. La selección de las representaciones paramétricas se basa en la conveniencia con el trato del problema numérico. Por ejemplo, las funciones de pseudo-Voigt y Pearson VII son fáciles de programar en el dominio de los datos de difracción experimental. Por otro lado, las relaciones en términos de parámetros físicos, como el tamaño de cristal y la microdeformación, están conectados a las transformadas de Fourier de las funciones de Voigt [23].

### 1.3.- Método de Rietveld para el análisis de patrones de difracción de rayos X de polvos.

El método de Rietveld, desarrollado entre 1967 y 1969 por Hugo Rietveld [28, 29], consiste en el refinamiento de la estructura cristalina a través de un patrón de difracción de rayos X de polvos, empleando la técnica estadística de mínimos cuadrados, que se basa en las diferencias entre dos patrones de difracción de rayos X, uno experimental y otro teórico, mediante la relación siguiente:

$$R(p) = \sum_{i=1}^N w_i [y_i - y_{ci}(p)]^2 \rightarrow \text{mínimo} \quad (1.25)$$

donde  $y_i$  es la intensidad de los datos experimentales en el  $i$ -ésimo punto en  $2\theta$  del patrón de difracción de rayos X,  $y_{ci}(p)$  es la respectiva intensidad calculada del modelo con respecto a los parámetros estructurales  $p$ ,  $w_i = \frac{1}{y_i}$ .

Se puede pensar que un patrón de difracción de polvos es una colección de reflexiones individuales, cada una de las cuales tiene una altura de pico, posición de pico y una integral de ancho  $\beta$  que será proporcional a la intensidad de Bragg  $I_K$ ,  $K$  corresponde a los índices de reflexión  $h, k, l$ .  $I_K$  es proporcional al cuadrado de la norma del factor de estructura, es decir  $|F_p(\vec{h})|^2$

Las intensidades calculadas  $y_{ci}$  están determinadas a partir de los valores  $|F_p(\vec{h})|^2$  calculados a partir del modelo de la estructura cristalina, a través de la suma de las contribuciones de las reflexiones de Bragg vecinas (dentro de un rango específico), más el fondo,

$$y_{ci} = s \sum_K L_K |F_K|^2 \varphi(2\theta_i - 2\theta_K) P_K A + y_{bi} \quad (1.26)$$

$s$  es el factor de escala de la intensidad de las reflexiones,  
 $K$  representa los índices Miller asociados a la reflexión  $hkl$ ,  
 $L_K$  es el factor de Lorentz, la polarización y los factores de multiplicidad,  
 $\varphi$  es la función del perfil del pico de difracción,  
 $P_K$  es la función de la orientación preferencial,  
 $A$  es el factor de absorción,  
 $|F_K|^2$  es el factor de estructura,  
 $y_{bi}$  es la intensidad del fondo en el  $i$ -ésimo valor del ángulo  $2\theta$ .

La intensidad del fondo en el  $i$ -ésimo valor del ángulo  $2\theta$ ,  $y_{bi}$ , puede ser obtenida de tres maneras: i) una tabla que suministre las intensidades del fondo, o ii) una interpolación lineal entre ciertos puntos seleccionados en el patrón de difracción, o iii) una función analítica específica de fondo. Para refinar los parámetros del fondo es necesario contar con la tercera opción, dicha función es fenomenológica o bien puede ser obtenida a partir de una realidad física, por ejemplo de alguna componente amorfa en la muestra. Una de las funciones fenomenológicas más empleadas, para modelar el fondo, es un polinomio de Legendre de orden 5.

La función del perfil del pico de difracción,  $\varphi$ , contiene contribuciones varias: el efecto de las características instrumentales (como asimetrías), características de la muestra como aberraciones debido a la absorción (transparencia), desplazamiento de la muestra y ensanchamiento debido a la muestra (como tamaño de cristal o efecto de micro-deformación). Las funciones analíticas más comunes, empleadas para modelar la forma de los picos de difracción, fueron mencionadas en la sección 1.2.

Las diferentes contribuciones a los anchos de los picos de difracción no se suman, la manera como se combinan es a través del proceso matemático conocido como convolución [36, 37] tal como se define en la Ecuación 1.27, una convolución es un operador matemático que transforma dos funciones  $g$  y  $f$  en una tercera función que en cierto sentido representa la magnitud en la que se superponen  $g$  y una versión trasladada e invertida de  $f$ . En 1938 Jones introdujo el mecanismo de análisis del ancho de los picos de difracción a través de la convolución, esto se debió a que se pretendía determinar el tamaño de cristal eliminando las aberraciones de las condiciones experimentales.

$$g \otimes f = \int g(x') f(x - x') dx' \quad (1.27)$$

La convolución ocurre naturalmente, debido a que teóricamente se considera a la muestra como una mezcla de los cristales bajo investigación y de cristales estándares de tamaño infinito. Lo anterior implica que los picos de difracción sean de dos tipos: un

conjunto es producido por los cristales estándares, dicho conjunto consiste en picos de difracción que llamaremos “es”, su ancho es netamente dependiente de las condiciones experimentales; el otro conjunto es producido por los cristales bajo investigación, a estos picos de difracción se les nombrará “in”, su ancho depende de la naturaleza de la muestra y de las condiciones experimentales. Los anchos de ambos conjuntos están influenciados por el ángulo de difracción, por lo cual los anchos de los picos “es” correspondientes a la posición de los picos “in” tienen que ser determinados por interpolación.

El problema consiste en determinar el ancho “B” de los picos “in”, dado un ancho de difracción “β” puro (pico de difracción que se denominará como “p”), es decir, influenciado sólo por la naturaleza de la muestra, y un ancho “b” de los picos de difracción “es” en el mismo rango de ángulo.

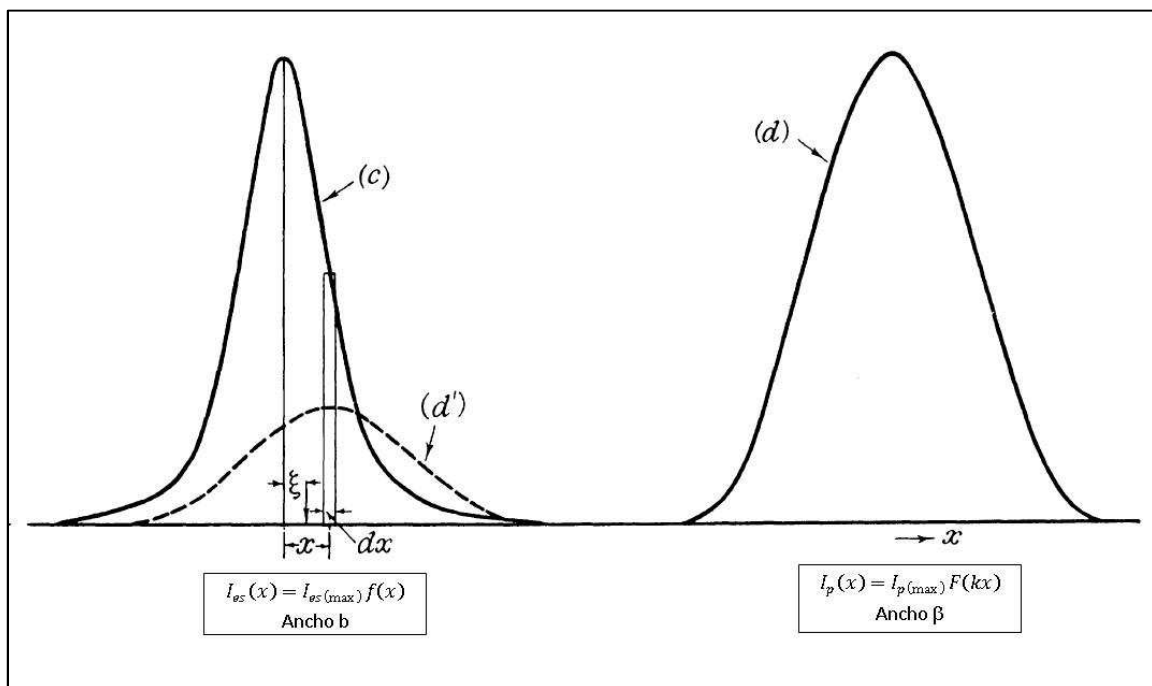


Figura 1.6. Picos de difracción estándar “es” y puro “p”.

Según Laue [38] el pico de difracción tiene una intensidad máxima en su centro, su ancho consiste en una línea ideal que tiene una intensidad uniforme igual a la mitad de la intensidad máxima del pico de difracción y está dado de la siguiente manera:

$$\beta = \frac{\int I(\chi) d\chi}{I_{max}} \quad (1.28)$$

donde I es la intensidad del pico de difracción,  $\chi$  es el ángulo  $2\theta$  e  $I_{max}$  es la intensidad máxima del pico de difracción. Es más conveniente utilizar ésta definición cuando los anchos de los picos de difracción dependen de la geometría del equipo.

Ahora asumamos que los picos de difracción “es” tienen la siguiente función de distribución de intensidades  $I_{es}(x) = I_{es(max)}f(x)$  (Figura 1.6 (c)) y un ancho b, entonces:

$$b = \frac{\int I_{es(max)} f(x) dx}{I_{es(max)}} = \int f(x) dx \quad (1.29)$$

La función de distribución de intensidades del patrón de difracción puro “p” está dada como  $I_p(x) = I_{p(max)} F(kx)$  (Figura 1.6 (d)) y un ancho  $\beta$ , el parámetro  $k$  está en función de los parámetros microestructurales por ejemplo tamaño de cristal o microdeformación, de manera que:

$$\beta = \frac{\int I_{p(max)} F(kx) dx}{I_{p(max)}} = \int F(kx) dx \quad (1.30)$$

donde  $f(x)$  y  $F(kx)$  en el punto máximo tienen el valor de uno.

Cada elemento  $dx$  de los picos “es” será ensanchado, por efectos de la difracción, hasta tener un ancho  $\beta$  igual al de los picos “p” tal como se muestra en la Figura 1.6 (d’), y su área será igual a la de dicho elemento, es decir,  $I_{es(max)} f(x) dx$ . Su máximo se presentará en el punto  $x$  y su magnitud  $I$  estará dada como:

$$I = \frac{I_{es(max)} f(x) dx}{\beta} = \frac{I_{es(max)} f(x) dx}{\frac{\int I_{p(max)} F(kx) dx}{I_{p(max)}}} = \frac{I_{p(max)} I_{es(max)} f(x) dx}{\int I_{p(max)} F(kx) dx} = \frac{I_{p(max)} I_{es(max)} f(x) dx}{A} \quad (1.31)$$

donde  $A = \int I_{p(max)} F(kx) dx$ .

La intensidad en cualquier punto  $\xi$  en el patrón de difracción resultante, es decir los picos “in”, contribuida por el elemento diferencial en  $x$ , estará dada como:

$$I * F(kx - k\xi) = \frac{I_{p(max)} I_{es(max)}}{A} f(x) dx F(kx - k\xi) \quad (1.32)$$

lo que significa que alrededor del punto  $x$  la intensidad será una fracción de  $I$ , dicha fracción corresponde a la fracción de la intensidad máxima de los picos de difracción “p”. La intensidad total en el punto  $\xi$  será la siguiente:

$$I_m(\xi) = \frac{I_{p(max)} I_{es(max)}}{A} \int f(x) F(kx - k\xi) dx \quad (1.33)$$

La relación anterior la podemos simplificar, según Stokes [37], como una convolución dada de la siguiente manera:

$$h(x) = f \otimes F = \int f(x') F(x - x') dx' \quad (1.34)$$

donde  $x$  es  $2\theta$ ,  $x'$  es la variable de integración en el mismo dominio de las  $x$ ,  $f(x')$  es la función instrumental,  $F(x)$  es la función debido al ensanchamiento por la muestra y  $h(x)$  es la función que describe el patrón de difracción observado. De ésta manera se muestra la gran utilidad de la de la convolución para analizar los picos de difracción de rayos X

mediante funciones analíticas. Este mismo análisis se emplea para estudiar los efectos de la microestructura sobre el patrón de difracción de rayos X, pues se considera que cada parámetro de microestructura está asociado a una función analítica, todas estas funciones modelarán el patrón de difracción experimental mediante la convolución entre ellas.

Continuando con la descripción de la Ecuación 1.26, la orientación preferencial,  $P_K$ , surge cuando hay una fuerte tendencia de los cristales en la muestra a orientarse en una dirección más que en otras [39, 40].

El factor de estructura está dado por,

$$F_K = \sum_j N_j f_j e^{2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)} e^{-M_j} \quad (1.35)$$

$h, k, l$  son los índices de reflexión,

$x_j, y_j, z_j$  son los parámetros de posición del  $j$ -ésimo átomo en la celda unidad,

$e^{-M_j}$  es el factor Debye-Waller y está relacionado al movimiento de los átomos,

$$M_j = \frac{8\pi^2 \langle u_{js}^2 \rangle \sin^2(\theta)}{\lambda^2},$$

$\langle u_{js}^2 \rangle$  es el promedio del cuadrado del desplazamiento térmico del  $j$ -ésimo átomo,

$N_j$  es la multiplicidad del sitio ocupado por el  $j$ -ésimo átomo,

$f_j$  es el factor de dispersión de rayos X sobre el  $j$ -ésimo átomo.

El proceso de refinamiento de Rietveld ajusta los parámetros refinables hasta que el residuo, Ecuación 1.25, sea minimizado. Es decir, hasta que el mejor ajuste entre el patrón calculado y el observado sea obtenido. Pero este mejor ajuste depende de la adecuación del modelo y de si el mínimo global es alcanzado a pesar de los mínimos locales (mínimos falsos). Uno de los criterios de ajuste más importante es el residuo  $R_{wp}$ , Ecuación 1.36, debido a que su numerador es el residuo de la Ecuación 1.25 minimizada, por lo cual es el que mejor refleja el progreso del refinamiento.

$$R_{wp} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N w_i [y_i - y_{ci}(p)]^2}{\sum_{i=1}^N w_i y_i^2}} \quad (1.36)$$

### 1.3.1.- Modelo de la geometría del difractómetro.

El ensanchamiento de los picos de difracción debido a los equipos típicos de difracción de rayos X en polvos, han sido descritos por la relación de Caglioti [41]. Dicha relación representa la dependencia del ancho a la mitad de la altura máxima del pico de difracción (FWHM por sus siglas en inglés: Full Width at Half Maximum) con respecto al ángulo de difracción, está expresada de la siguiente manera:

$$H^2 = U \tan^2(\theta) + V \tan(\theta) + W \quad (1.37)$$

donde  $H$  es el ancho a la mitad de la altura máxima del pico de difracción y  $U, V, W$  son los parámetros a refinar. Los parámetros  $U, V$  y  $W$  son obtenidos midiendo una muestra

muy cristalina de tal manera que la contribución al ancho de los picos de difracción se deba esencialmente a efectos instrumentales y que los efectos de la muestra sean despreciables.

Este modelo del instrumento es exitoso para el refinamiento de estructuras cristalinas por el método de Rietveld cuando los patrones de difracción de polvos se obtienen con neutrones, ya que los picos son relativamente anchos y pueden ser modelados con precisión, en todo el rango  $2\theta$ , por funciones gaussianas.

Pero el método de Rietveld aplicado a datos recolectados por difracción de rayos X, tiene dos principales problemas: primero los picos de difracción son más delgados que los de neutrones y por lo tanto las pequeñas diferencias entre el patrón de difracción calculado y el experimental tienden a ser magnificadas [42, 43]. Segundo, los patrones de difracción de rayos X no pueden ser ajustados con una simple función y además las formas de los picos de difracción cambian significativamente sobre todo el rango  $2\theta$ . A bajos ángulos los efectos instrumentales, como el ancho y longitud de la apertura del haz primario, controla el ancho a la altura media del máximo del pico de difracción observándose una apreciable asimetría y a altos ángulos la dispersión predomina, por lo cual la forma de los picos es controlada por el espectro de emisión [44, 45, 46]. De todos los modelos de funciones individuales para los perfiles de difracción, ninguno logra describir con exactitud los picos de difracción en todo el rango  $2\theta$  [47]. Por lo cual, la función que modela el perfil de los picos de difracción debe ser expresada en términos de la geometría del difractómetro y las características de la muestra más que en términos matemáticos.

Bajo este esquema las variables deben incluir parámetros como el ancho y longitud de las aberturas del haz primario y del haz secundario, los coeficientes de atenuación y otras dimensiones instrumentales. Este modelo es conocido como el Modelo de Parámetros Fundamentales [48, 49, 50, 51] y ha sido implementado en el software empleado para el presente trabajo, TOPAS Academic 4.0 de Alan Coelho. El beneficio inmediato de ésta aproximación está en que la validación de cualquier refinamiento será auto-consistente debido a que los parámetros instrumentales serán conocidos de antemano, es decir, si son empleados valores físicos irreales para describir los picos de difracción claramente existirá una mayor deficiencia en el modelo empleado para describir el difractómetro. Esto permitirá identificar si un difractómetro está operando en su óptima resolución o no lo está, y permitirá observar si los picos de un patrón de difracción poseen ensanchamiento debido a la muestra.

El punto inicial para el análisis de los patrones de difracción es la ecuación de convolución [52], Ecuación 1.34. Para una muestra ideal, la forma de la función  $F(x)$  es una delta de Dirac. En el caso de una muestra real con un tamaño de cristal finito y con deformaciones o fallas de apilamiento presentes, ésta función es representada con una Gaussiana o Lorentziana o una función de Voigt.

Dos principales factores controlan la función instrumental  $f(x')$ : el primero es el espectro de energía  $L(\lambda)$ , en nuestro caso una fuente de rayos X de Cobre [53, 54], y el segundo es la función de aberración del difractómetro  $D(x')$  la cual es determinada por la óptica del instrumento. Por ejemplo, el radio del difractómetro, el ancho y la longitud de las aberturas de divergencia (haz primario) y las aberturas de anti-dispersión (haz secundario),



el ancho de la línea de foco del tubo de rayos X, el grado de transparencia de la muestra [49]. Cada contribución instrumental puede ser descrita por una función de aberración  $D_i(x')$  y la función instrumental total está dada por la convolución de las funciones de aberración instrumental y el espectro de emisión [48, 49, 50]

$$f(x') = L(\lambda) \otimes D_1(x') \otimes D_2(x') \otimes D_3(x') \cdots D_n(x') \quad (1.38)$$

donde  $n$  es el número de términos instrumentales incluidos en la convolución y  $x'$  es  $2\theta$ .

### 1.3.2.- Microestructura.

El ensanchamiento de los picos de difracción de rayos X ha sido atribuido al rompimiento de cristales en “cristalitos” cuya dimensión lineal es menor a los  $10^{-5}$ m [55, 56, 57, 58, 59], a la presencia de granos de cristal con parámetros de red diferentes al promedio [60] y a la distorsión de enormes granos de cristal [61, 62].

La integral de ancho angular experimental de los picos de difracción, conocida como  $\beta$ , definida en la Ecuación 1.28, ha sido empleada para determinar el ancho de los picos de difracción debido al arreglo experimental y las propiedades microestructurales.

#### 1.3.2.1.- Modelos isotrópicos para la microestructura.

Desde que Scherrer descubrió el fenómeno del ensanchamiento de los picos de difracción debido al tamaño de cristal [63], en 1920, se han hecho un gran número de trabajos para determinar el tamaño de cristal. Scherrer [63], Bragg [64] y Seljakov [65] coincidieron en emplear la Ecuación 1.39 para calcular el tamaño de cristal asociado al ancho del pico de difracción, tal como se observa a continuación:

$$\beta_{size} = \frac{K\lambda}{\langle D \rangle_V \cos\theta} \quad (1.39)$$

donde  $\lambda$  es la longitud de onda de los rayos X,  $\langle D \rangle_V$  es el tamaño del cristal y  $K$  es un factor numérico que depende de la forma del cristal [66]. La determinación de  $K$  requiere de un análisis matemático muy cuidadoso [67]. En algunos trabajos se encontró conveniente incorporar ésta relación para introducir una cantidad denominada “tamaño aparente de partícula” que depende del espesor del cristal medido perpendicularmente a los planos de reflexión [36, 58, 59].  $\theta$  es el ángulo de difracción. Si consideramos que  $K=1$ , tenemos el modelo isotrópico del tamaño de cristal, es decir, se considera un cristal con una forma esférica lo que significa que en todas las direcciones tenemos la misma dimensión lineal.

De manera similar se introdujo el concepto de “deformación aparente” asociado a la integral de ancho angular experimental, dada como [68]:

$$\beta_{strain} = \eta \tan\theta \quad (1.40)$$

donde  $\eta$  representa la deformación promedio de los cristales. La microdeformación es la respuesta del cristal sobre el esfuerzo introducido al sintetizar los polvos y compactar la

muestra. Este modelo isotrópico de la microdeformación significa que en todas las direcciones del cristal tenemos la misma deformación para cada distancia interplanar.

### 1.3.2.2.- Modelos anisotrópicos para la microestructura.

En la mayoría de los casos, las dimensiones de los cristales que difractan coherentemente y las distribuciones de microdeformaciones no son isotrópicas. Se ha mencionado que las funciones que describen el perfil de los picos de difracción, alrededor de las reflexiones de Bragg, dependen de la forma de las partículas, lo cual está correlacionado con las direcciones cristalográficas. La microdeformación es consistente con las conformaciones elásticas del cristal, las cuales están relacionadas con la simetría del cristal.

Todos los efectos cuya distribución espacial siguen la simetría del cristal pueden ser parametrizados en términos de los armónicos esféricos simetrizados:

$$sh = \sum_{lm\pm} A_{lm\pm} y_{lm\pm}(\Theta, \varphi) \quad (1.41)$$

donde los ángulos  $\Theta, \varphi$  corresponden a la dirección cristalográfica de la reflexión y  $A_{lm\pm}$  son los coeficientes de los armónicos esféricos reales normalizados  $y_{lm\pm}$ . Los armónicos necesarios dependen del sistema coordenado cristalográfico y se ha demostrado que los armónicos esféricos están agrupados en las 11 clases de Laue [69, 70] y además existen reglas simples para seleccionar funciones básicas de armónicos esféricos reales [71]. Una de las primeras aplicaciones fue dada por Honkimäki [72].

La función característica de la distribución de microestructura es multiplicada por la función que describe la anisotropía empleando armónicos esféricos [73], tal como se observa en la Ecuación 1.42.

$$f(k, \theta, \varphi) = \sum_{lm\pm} A_{lm\pm} y_{lm\pm}(\Theta, \varphi) f(k) \quad (1.42)$$

La función  $f(k, \Theta, \varphi)$  es la variación del ancho a la mitad de la altura máxima de la función que modela el perfil del pico de difracción, para determinar la microestructura. Observe que ésta función está en términos de los índices de reflexiones hkl, pues  $\Theta$  y  $\varphi$  indican la dirección dada por los picos de difracción, y  $k$  es el vector de onda.

Para modelar la anisotropía de la microdeformación multiplicamos la función de armónicos esféricos por la función  $f(k)$  que corresponde a la Ecuación 1.40, de tal manera que obtenemos la relación siguiente:

$$b_2 = fwhm_G = \sum_{jn\pm} A_{jn\pm} y_{jn\pm}(\Theta, \varphi) \tan(\theta) \eta \quad (1.43)$$

donde  $fwhm_G$  es el ancho a la mitad de la altura máxima de una función Gaussiana.

De la misma manera, para la anisotropía del tamaño de cristal, multiplicamos la función de armónicos esféricos por la función  $f(k)$  que corresponde a la Ecuación 1.39, de tal manera que obtenemos la relación siguiente:

$$b_1 = fwhm_L = \left[ \frac{1}{\langle D \rangle_V} \sum_{lm\pm} A_{lm\pm} y_{lm\pm}(\Theta, \varphi) \right] \frac{\lambda}{\cos(\theta)} \quad (1.44)$$

donde  $fwhm_L$  es el ancho a la mitad de la altura máxima de una función Lorentziana. La Ecuación 1.44 permite modelar una morfología arbitraria de los cristales pues consideramos que  $K = \sum_{lm\pm} A_{lm\pm} y_{lm\pm}(\Theta, \varphi)$  modela la morfología del cristal, tal como se describe en la Ecuación 1.39, la ecuación de Scherrer.

En la Ecuación 1.44 observamos como varía el tamaño del cristal dependiendo de la dirección cristalográfica  $hkl$ , lo cual muestra la anisotropía del tamaño de cristal, también es claro que la expansión de armónicos esféricos se da en el espacio recíproco.

### 1.3.3.- Modelo que considera la Distribución de Tamaño de Cristal.

En un patrón de difracción de rayos X el ancho de los picos de difracción se atribuye al tamaño de los cristales y a las microdeformaciones. Una función Lorentziana modela el ancho de los picos de difracción debido al tamaño de cristal, dicha función es determinada para cada pico de difracción de la siguiente manera:

$$L_1 = \frac{2}{\pi} \frac{b_1}{b_1^2 + (x - x_0)^2} \quad (1.45)$$

donde  $b_1$  es el ancho medio de los picos de difracción a la mitad de su máximo, asociado al tamaño de cristal tal como se expresa en la Ecuación 1.44 y  $x_0$  es la posición en 2-theta del pico de difracción.

Una función Gaussiana modela el ancho de los picos de difracción debido a la microdeformación, dicha función es determinada para cada pico de difracción de la siguiente manera:

$$G_2 = \frac{2}{b_2} \sqrt{\frac{\ln(2)}{\pi}} e^{-\frac{4\ln(2) \cdot (x - x_0)^2}{b_2^2}} \quad (1.46)$$

donde  $b_2$  es el ancho medio de los picos de difracción a la mitad de su máximo, asociado a la microestructura tal como se expresa en la Ecuación 1.43 y  $x_0$  es la posición en 2-theta del pico de difracción.

Además, los picos de difracción son ensanchados debido a la distribución de tamaño de cristal, dicho efecto será modelado con una función Lorentziana cuadrada tal como se observa en la Ecuación 1.47 [74]. Se empleó una función Lorentziana cuadrada debido a que el ancho de ésta es más angosto que el de una Lorentziana, tal como se observa en la sección 1.2, y que la contribución de la distribución de tamaño de cristal en los picos del

patrón de difracción es una fracción del ancho de la función Lorentziana que modela el tamaño de cristal, tal como se mostrará más adelante.

$$L_3 = \frac{2}{\pi} \frac{b_3^3}{[b_3^2 + (x-x_0)^2]^2} \quad (1.47)$$

donde  $b_3$  es el ancho de la reflexión de Bragg, asociado a la distribución del tamaño de cristal,

$$b_3^2 = k_1 b_1^2 \quad (1.48)$$

y  $k_1$  depende del ancho de la distribución del tamaño de cristal [75].

Para determinar la distribución de tamaño de cristal se considera la convolución de  $L_1$  y  $L_3$ , Ecuación 1.49, pues solo estas funciones están asociadas a las variables del tamaño de cristal,

$$L_{12} = L_1 \otimes L_3 \quad (1.49)$$

El tamaño promedio de cristal puede ser calculado a través de la distribución de la longitud de columna  $p_v(D)$ , ésta función está asociada a la intensidad de los picos de difracción, desarrollado por Bertaut [76] tal como se presenta a continuación:

$$I(s) = \int_0^\infty \frac{\text{sen}^2(\pi Ds) p_v(D)}{(\pi s)^2 D} dD \quad (1.50)$$

donde  $D$  es la longitud de la columna ortogonal al plano de la red reflectante,  $p_v(D)$  es la distribución de la longitud de columna, y  $I(s)$  y  $p_v(D)$  están normalizadas a la unidad.

La longitud de columna fue definida por Bertaut pensando que cada dominio cristalino que presenta dispersión coherente está hecho de columnas de celdas unidades (las celdas unidades están proyectadas a lo largo de la dirección específica  $hkl$ ), entonces los dominios cristalinos pueden ser descritos por una distribución de longitud de columna  $p_v(D)$ , la cual nos proporciona la fracción de columnas de longitud  $D$ , vea la Figura 1.7.

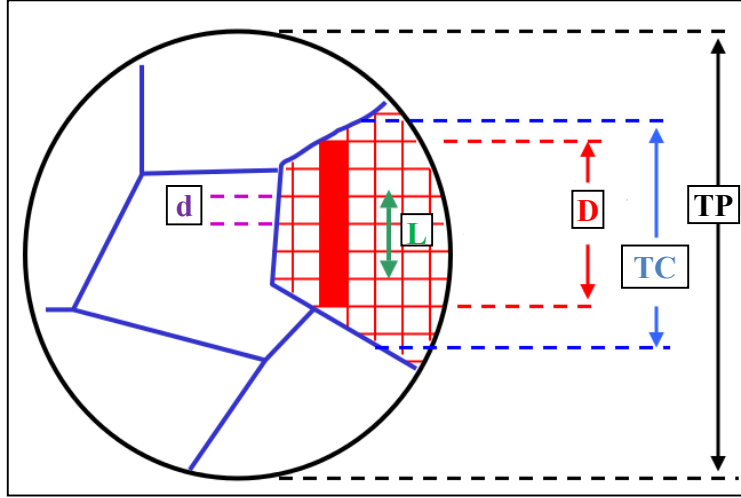


Figura 1.7. [84]  $d$  es la distancia interplanar,  $D$  es la longitud de Columna,  $L$  es una longitud definida por número de celdas unitarias,  $TC$  es el tamaño de cristal y  $TP$  es el tamaño de partícula.

Empleando la aproximación  $\frac{d^2\chi(D)}{dD^2} = \frac{p_v(D)}{D}$  y la identidad trigonométrica  $\text{sen}^2(\pi Ds) = \frac{1 - \cos(2\pi Ds)}{2}$ , obtenemos la siguiente simplificación de  $I(s)$ .

$$I(s) = \frac{1}{2 \cdot (\pi s)^2} \int_0^\infty \frac{d^2\chi(D)}{dD^2} \cdot (1 - \cos(2\pi Ds)) dD \quad (1.51)$$

Empleando el método de integración por partes, se obtiene lo siguiente:

$$\begin{aligned} \int_0^\infty \frac{d^2\chi(D)}{dD^2} \cdot (1 - \cos(2\pi Ds)) dD &= \left[ (1 - \cos(2\pi Ds)) \cdot \frac{d\chi(D)}{dD} \right]_0^\infty - 2\pi s \cdot \int_0^\infty \frac{d\chi(D)}{dD} \cdot \text{sen}(2\pi Ds) dD \\ &= \left[ (1 - \cos(2\pi Ds)) \cdot \frac{d\chi(D)}{dD} - 2\pi s \cdot \text{sen}(2\pi Ds) \cdot \chi(D) \right]_0^\infty + (2\pi s)^2 \int_0^\infty \cos(2\pi Ds) \cdot \chi(D) dD \end{aligned} \quad (1.52)$$

Dado que  $\chi(D)$  está normalizada el  $\lim_{D \rightarrow \infty} \chi(D) = 0$ , sustituyendo ésta relación en la Ecuación 1.51, se obtiene la siguiente simplificación para la Ecuación 1.50:

$$I(s) = 2 \int_0^\infty \cos(2\pi Ds) \chi(D) dD \quad (1.53)$$

En la Ecuación 1.53,  $I(s)$  es la transformada de Fourier de  $\chi(D)$ , matemáticamente  $I(s) = \mathcal{F}\{\chi(D)\}$ . Dado que  $I(s)$  es la convolución entre la Lorentziana cuadrada y la Lorentziana podemos igualar ésta operación con la Ecuación 1.53, tal como se observa a continuación:

$$I(s) = L_1 \otimes L_3 = 2 \int_0^\infty \cos(2\pi Ds) \chi(D) dD \quad (1.54)$$

de ésta manera se puede observar que es posible obtener la función  $\chi(D)$  aplicando la transformada inversa de Fourier a  $I(s)$ , o bien, a la convolución entre  $L_1$  y  $L_3$ , tal como se muestra en el siguiente procedimiento:

$$\chi(D) = \mathcal{F}^{-1}\{L_1 \otimes L_3\} \quad (1.55a)$$

empleando las propiedades de la transformada de Fourier de una convolución, tenemos que:

$$\chi(D) = \mathcal{F}^{-1}\{L_1\} * \mathcal{F}^{-1}\{L_3\} \quad (1.55b)$$

donde las transformadas inversas de Fourier de  $L_1$  y  $L_2$  son:

$$\mathcal{F}^{-1}\{L_1\} = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{1}{\pi} \frac{b_1}{b_1^2 + (x')^2} e^{2\pi i D x'} dx' = e^{-2\pi b_1 D} \quad (1.55c)$$

$$\mathcal{F}^{-1}\{L_3\} = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{2}{\pi} \frac{b_3^3}{(b_3^2 + (x')^2)^2} e^{2\pi i D x'} dx' = e^{-2\pi b_3 D} (1 + 2\pi b_3 D) \quad (1.55d)$$

sustituyendo las dos ecuaciones anteriores en la Ecuación 1.55b, obtenemos la función  $\chi(D)$  como se ve a continuación:

$$\chi(D) = e^{-2\pi b_1 D} * e^{-2\pi b_3 D} (1 + 2\pi b_3 D) = (1 + 2\pi b_3 D) e^{-2\pi(b_1 + b_3)D} \quad (1.55e)$$

Sustituyendo la Ecuación 1.55e en la aproximación  $\frac{d^2 \chi(D)}{dD^2} = \frac{p_v(D)}{D}$  obtenemos la distribución de longitud de columna de la siguiente manera:

$$\frac{p_v(D)}{D} = \frac{d^2}{dD^2} \{(1 + 2\pi b_3 D) e^{-2\pi(b_1 + b_3)D}\} \quad (1.56a)$$

$$\frac{p_v(D)}{D} = \frac{d}{dD} \{(-2\pi b_1 - 4\pi^2(b_1 b_3 + b_3^2)D) e^{-2\pi(b_1 + b_3)D}\} \quad (1.56b)$$

$$\frac{p_v(D)}{D} = \{-4\pi^2(b_1 b_3 + b_3^2) + (2\pi b_1 + 4\pi^2(b_1 b_3 + b_3^2)D)(2\pi(b_1 + b_3))\} e^{-2\pi(b_1 + b_3)D} \quad (1.56c)$$

$$\frac{p_v(D)}{D} = \{4\pi^2(b_1^2 - b_3^2) + 8\pi^3 b_3(b_1 + b_3)^2 D\} e^{-2\pi(b_1 + b_3)D} \quad (1.56d)$$

$$p_v(D) = [4\pi^2(b_1^2 - b_3^2)D + 8\pi^3 b_3(b_1 + b_3)^2 D^2] e^{-2\pi(b_1 + b_3)D} \quad (1.56e)$$

Por otro lado, para obtener los parámetros de la distribución de tamaño de cristal, se asume que el cristal tiene una forma determinada. En el caso de cristales esféricos con un diámetro promedio  $D_m$  la distribución de longitud de columna es:

$$p_v(D) = \frac{dV}{dD} = \frac{4\pi \frac{1}{2} \left(\frac{D}{2}\right)^2}{\frac{4}{3}\pi \left(\frac{D_m}{2}\right)^3} = \frac{3D^2}{D_m^3} \quad \text{para } D \leq D_m \quad (1.57)$$

$$p_v(D) = 0 \quad \text{para } D \geq D_m$$

Observe que  $p_v(D)$  está normalizada, esto es que:

$$\int_0^{D_m} p_v(D) dD = 1 \quad (1.58)$$

Asumiendo una función de distribución arbitraria  $\omega(D_m)$  del diámetro promedio de los cristales, la distribución de la longitud de columna es:

$$p_v(D) = \int_D^\infty \omega(D_m) \frac{3D^2}{D_m^3} dD_m \quad (1.59)$$

El límite menor  $D$  implica que las esferas de diámetro menor a  $D_m$  no influyen sobre  $p_v(D)$ . Dividimos entre  $D^2$  en ambos lados de la Ecuación 1.59 y diferenciamos con respecto al límite inferior, para después despejar  $\omega(D)$ :

$$\frac{d}{dD} \left( \frac{p_v(D)}{D^2} \right) = \frac{d}{dD} \left( 3 \int_D^\infty \frac{\omega(D_m)}{D_m^3} dD_m \right) \quad (1.60a)$$

$$\frac{1}{D^2} \frac{d(p_v(D))}{dD} - \frac{2p_v(D)}{D^3} = - \frac{3 \cdot \omega(D)}{D^3} \quad (1.60b)$$

$$\omega(D) = \frac{2}{3} p_v(D) - \frac{D}{3} \frac{\partial p_v(D)}{\partial D} \quad (1.60c)$$

Sustituimos la Ecuación 1.56e en la Ecuación 1.60c para obtener la función de distribución de tamaño de cristal:

$$\omega(D) = \frac{2}{3} \left[ (4\pi^2(b_1^2 - b_3^2)D + 8\pi^3 b_3(b_1 + b_3)^2 D^2) e^{-2\pi(b_1+b_3)D} \right] - \frac{D}{3} \frac{\partial}{\partial D} \left[ (4\pi^2(b_1^2 - b_3^2)D + 8\pi^3 b_3(b_1 + b_3)^2 D^2) e^{-2\pi(b_1+b_3)D} \right] \quad (1.61a)$$

$$\omega(D) = \frac{2}{3} \left[ 4\pi^2(b_1^2 - b_3^2)D + 8\pi^3 b_3(b_1 + b_3)^2 D^2 \right] \cdot e^{-2\pi(b_1+b_3)D} - \frac{D}{3} \left[ 4\pi^2(b_1^2 - b_3^2)(1 - 2\pi(b_1 - b_3)D) - 8\pi^3 b_3(b_1 + b_3)^2 D(2\pi(b_1 + b_3)D - 2) \right] \cdot e^{-2\pi(b_1+b_3)D} \quad (1.61b)$$

$$\omega(D) = \left[ \frac{2}{3} \cdot 4\pi^2(b_1^2 - b_3^2)D + \frac{2}{3} \cdot 8\pi^3 b_3(b_1 + b_3)^2 D^2 - \frac{1}{3} \cdot 4\pi^2(b_1^2 - b_3^2)D + \frac{1}{3} \cdot 8\pi^3(b_1 + b_3)(b_1^2 - b_3^2) D^2 - \frac{2}{3} \cdot 8\pi^3 b_3(b_1 + b_3)^2 D^2 + \frac{1}{3} \cdot 16\pi^4 b_3(b_1 + b_3)^3 D^3 \right] \cdot e^{-2\pi(b_1+b_3)D} \quad (1.61c)$$

$$\omega(D) = \left\{ \frac{4\pi^2}{3} (b_1^2 - b_3^2)D + \frac{8\pi^3}{3} (b_1 + b_3)(b_1^2 - b_3^2) D^2 + \frac{16\pi^4}{3} b_3(b_1 + b_3)^3 D^3 \right\} e^{-2\pi(b_1+b_3)D} \quad (1.61d)$$

Calculamos el tamaño promedio de cristal empleando la definición de valor esperado de una variable continua:

$$\bar{D} = \int D \omega(D) dD \quad (1.62)$$

De la Ecuación 1.48 obtenemos la siguiente expresión  $b_3 = \sqrt{k_1} b_1$  y la sustituimos en la Ecuación 1.61d para obtener lo siguiente:

$$\omega(D) = \frac{4\pi^2}{3} b_1^2 \cdot \left[ (1-k_1)D + 2\pi b_1(1+\sqrt{k_1})(1-k_1)D^2 + 4\pi^2 b_1^2 \sqrt{k_1}(1+\sqrt{k_1})^3 D^3 \right] \cdot e^{-2\pi b_1(1+\sqrt{k_1})D} \quad (1.63)$$

Después sustituimos la Ecuación 1.63 en la 1.62 para calcular el tamaño promedio de cristal:

$$\bar{D} = \frac{4\pi^2}{3} b_1^2 \cdot \int_0^\infty \left[ (1-k_1)D^2 + 2\pi b_1(1+\sqrt{k_1})(1-k_1)D^3 + 4\pi^2 b_1^2 \sqrt{k_1}(1+\sqrt{k_1})^3 D^4 \right] \cdot e^{-2\pi b_1(1+\sqrt{k_1})D} dD \quad (1.64)$$

Resolviendo la integral de la Ecuación 1.64, obtenemos que:

$$\bar{D} = \frac{4(1+2\sqrt{k_1})}{3\pi b_1(1+\sqrt{k_1})^2} \quad (1.65)$$

El ancho de la distribución de tamaño de cristal es determinado dividiendo la desviación estándar entre el valor promedio; la desviación estándar de una variable aleatoria continua es la raíz cuadrada de la siguiente integral:

$$\Sigma^2 = \int [D - \bar{D}]^2 \omega(D) dD \quad (1.66)$$

$$\Delta D = \sqrt{\Sigma^2} = \sqrt{\int [D - \bar{D}]^2 \omega(D) dD} \quad (1.67)$$

El ancho de la distribución de tamaño de cristal es:

$$\sigma = \frac{\Delta D}{\bar{D}} = \frac{\sqrt{\frac{4\pi^2}{3} b_1^2 \cdot \int_0^\infty \left[ (1-k_1)D + 2\pi b_1(1+\sqrt{k_1})(1-k_1)D^2 + 4\pi^2 b_1^2 \sqrt{k_1}(1+\sqrt{k_1})^3 D^3 \right] \cdot \left[ D - \frac{4(1+2\sqrt{k_1})}{3\pi b_1(1+\sqrt{k_1})^2} \right]^2 e^{-2\pi b_1(1+\sqrt{k_1})D} dD}}{\frac{4(1+2\sqrt{k_1})}{3\pi b_1(1+\sqrt{k_1})^2}} \quad (1.68)$$

Resolviendo la integral de la Ecuación 1.68, obtenemos el siguiente resultado final:

$$\sigma = \frac{\Delta D}{\bar{D}} = \frac{\sqrt{(13+52\sqrt{k_1}+7k_1)}}{4\sqrt{2}(1+2\sqrt{k_1})} \quad (1.69)$$

Para comparar con los resultados de microscopía electrónica, se calcula el tamaño promedio de cristal  $\bar{D}_s$ , empleando la distribución de longitud de columna de la Ecuación 1.57, considerando como límite superior de la integral el tamaño promedio de cristal, tal como se observa en la Ecuación 1.70,

$$\bar{D}_s = \int_0^{D_m} D \frac{3D^2}{D_m^3} dD = \left[ \frac{3D^4}{4D_m^3} \right]_0^{D_m} = \frac{3}{4} D_m = \frac{3}{4} \bar{D} \quad (1.70)$$

Para obtener el histograma de los tamaños de cristal a través de las imágenes de microscopía electrónica de transmisión se emplearon las ecuaciones estadísticas para



variables discretas. Para calcular el tamaño promedio de cristal,  $\bar{D}_{histo}$ , se utilizó la Ecuación 1.71 y para calcular el ancho medio del histograma,  $\sigma_{histo}$ , se utilizó la Ecuación 1.72.

$$\bar{D}_{histo} = \frac{\sum_{i=1}^N D_i}{N} \quad (1.71)$$

Donde  $D_i$  es el tamaño medido del i-esimo cristal de las imágenes de Microscopio Electrónico de Transmisión, y N es el número total de cristales medidos.

$$\sigma_{histo} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (D_i - \bar{D}_{histo})^2}{N}} \quad (1.72)$$

#### **1.4.- Fases cristalinas empleadas para el análisis de sus patrones de difracción de rayos X.**

Para realizar el análisis de patrones de difracción de rayos X de polvos, modelando los efectos de la distribución de tamaño de cristal y la anisotropía de la forma del cristal sobre los picos de difracción, se emplearon muestras de óxido de cerio tratadas a diferentes temperaturas y muestras de plata. Es verdad que la técnica de difracción de rayos X es muy poderosa para analizar cualquier material cristalino, por lo cual el presente trabajo no pierde la generalidad. Sin embargo, implementar una nueva estrategia en la técnica de refinamiento de estructuras cristalinas por el método de Rietveld, para extraer información real de la muestra, como el ancho medio y el valor medio de la función de distribución de tamaño de cristal o la morfología promedio de los cristales, requiere de un análisis cuidadoso en el cual se pueda modelar la cristalografía de una fase pura, los efectos de la microestructura y los efectos de la geometría del difractómetro.

En una primera fase, las aberraciones debido a la muestra son un factor crítico en el entendimiento del modelo del efecto de la distribución de tamaño de cristal sobre el patrón de difracción, porque dichas aberraciones podrían alterar los resultados del modelo. Por tal motivo se emplearon dos muestras con un sistema cristalino cúbico, para disminuir los efectos de la anisotropía de tamaño de cristal; debido a que la geometría de reflexión empleada para el análisis de difracción de rayos X fue Bragg-Brentano se emplearon dos muestras que permitieron una buena dispersión de rayos X debido al número atómico de los átomos que las componen, 47 para la plata y 58 para el cerio; tener un amplio control sobre el método de síntesis de las muestras estudiadas permitió tener un mayor control sobre los parámetros analizados en el método de Rietveld, por ejemplo el tamaño promedio, las microdeformaciones y la forma de los cristales, los métodos de síntesis de óxido de cerio y de plata han sido trabajados ampliamente en el pasado, como parte esencial de catalizadores de oro para la conversión de monóxido de carbono a bióxido de carbono, de tal manera que proporcionan la confianza suficiente para eliminar las aberraciones de la muestra sobre el patrón de difracción.

## **Capítulo 2.- Procedimiento Experimental.**

### **2.1.- Fuente de rayos X.**

Se empleó la técnica de difracción de Rayos X de polvos para obtener el patrón de difracción de rayos X experimental de muestras de óxido de cerio tratadas a diferentes temperaturas y de muestras de plata. Fue utilizado un Difractómetro Bruker D8 Advance geometría Bragg-Brentano theta-theta, ánodo de cobre con filtro de níquel para eliminar las emisiones K-beta y un detector lineal basado en la tecnología de tiras de Silicio de Bruker AXS (LynxEye).

La intensidad de la difracción como una función de 2-theta fue medida entre 20° y 110°, con un paso de 0.02° y 1.6 segundos por paso.

El tubo de rayos X consiste en un ánodo de cobre, excitado por electrones que provienen de un filamento de Tungsteno, de 0.04mm de ancho y 12mm de longitud bombardeado con una corriente de electrones de 35mA acelerados en un voltaje de 40KV.

#### **2.1.1.- Efecto de las “tube tails” y de las energías $k\beta$ de cobre en el patrón de difracción experimental.**

Una pequeña parte de los rayos X emitidos por el tubo se origina hasta 1mm fuera del foco, esto significa que hay un ensanchamiento en el eje ecuatorial de 1mm en ambos lados del foco óptico; este fenómeno es conocido como “tube tails” y si no es corregido se perturbará la forma de los picos calculados por parámetros fundamentales, debido a que el modelo de parámetros fundamentales emplea un perfil con la forma de un pulso ideal para la contribución del foco. Este fenómeno es muy evidente cuando se obtiene el patrón de difracción de una muestra muy cristalina, tal como se observa en las Figuras 2.1 y 2.2.

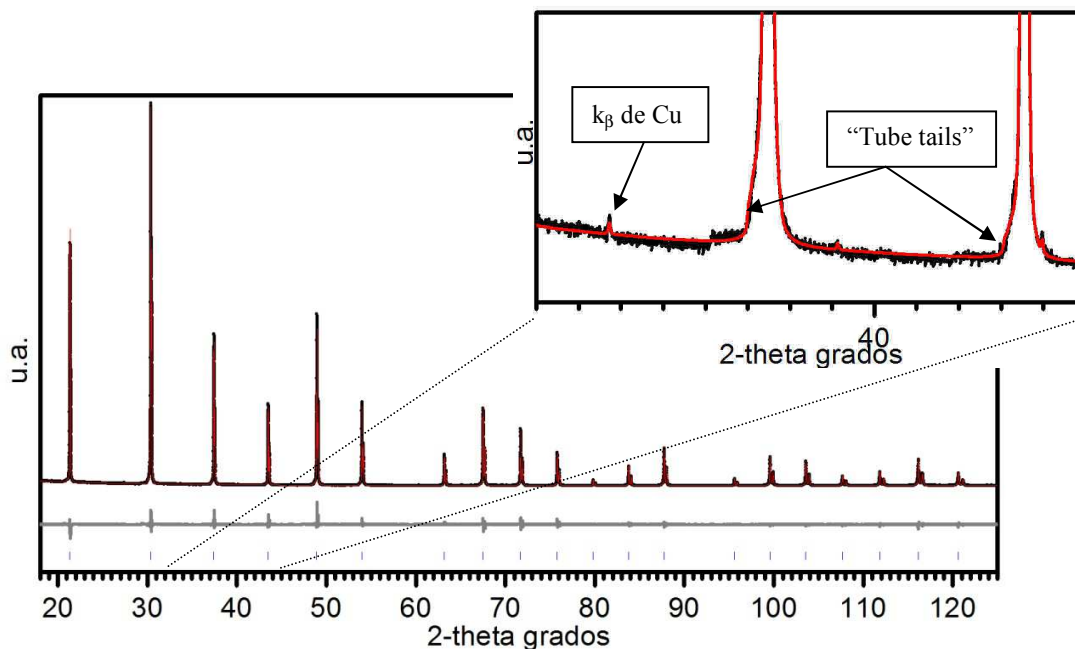


Figura 2.1. Curvas típicas del refinamiento por el método de Rietveld de  $\text{LaB}_6$  aplicando el modelo de “Tube Tails” y considerando la energía de emisión  $k_\beta$  de Cu. Patrón de difracción experimental (Curva negra), patrón de difracción modelado (curva roja), diferencia entre el patrón de difracción experimental y el modelado (Curva gris) e índices de Bragg para el  $\text{LaB}_6$  (líneas verticales azules).

Para modelar el efecto conocido como “tube tails” se obtuvo el patrón de difracción del Hexaboruro de Lantano y se refinó la estructura cristalina considerando el modelo llamado precisamente “Tube Tails”, vea la Figura 2.1, dado que ésta es una aberración originada por la configuración experimental fue posible extraer los parámetros de dicho modelo y considerarlos en el refinamiento de las muestras de óxido de cerio y plata metálica para disminuir las aberraciones experimentales en los resultados. En el siguiente capítulo se presenta la estrategia para el refinamiento de los parámetros del modelo de “Tube Tails”.

Debido a que el filtro de  $k_\beta$  de cobre, fabricado de níquel, tiene una eficiencia del 99.4%, se consideró la energía de  $k_\beta$  de cobre y se refinó el área de la curva de dicha energía en el espectro de emisión del cobre, vea la Figura 2.1. Otra aberración que produce los hombros en los bordes de los picos de difracción, es el filtro de níquel para las energías  $k_\beta$ , al cortar súbitamente el haz secundario. En el siguiente capítulo se presenta la estrategia para el refinamiento de los parámetros del área bajo la curva de la energía correspondiente a la  $k_\beta$  de cobre.

En la Figura 2.2 observamos el patrón de difracción de rayos X modelado por el método de Rietveld cuando no están consideradas las aberraciones antes mencionadas.

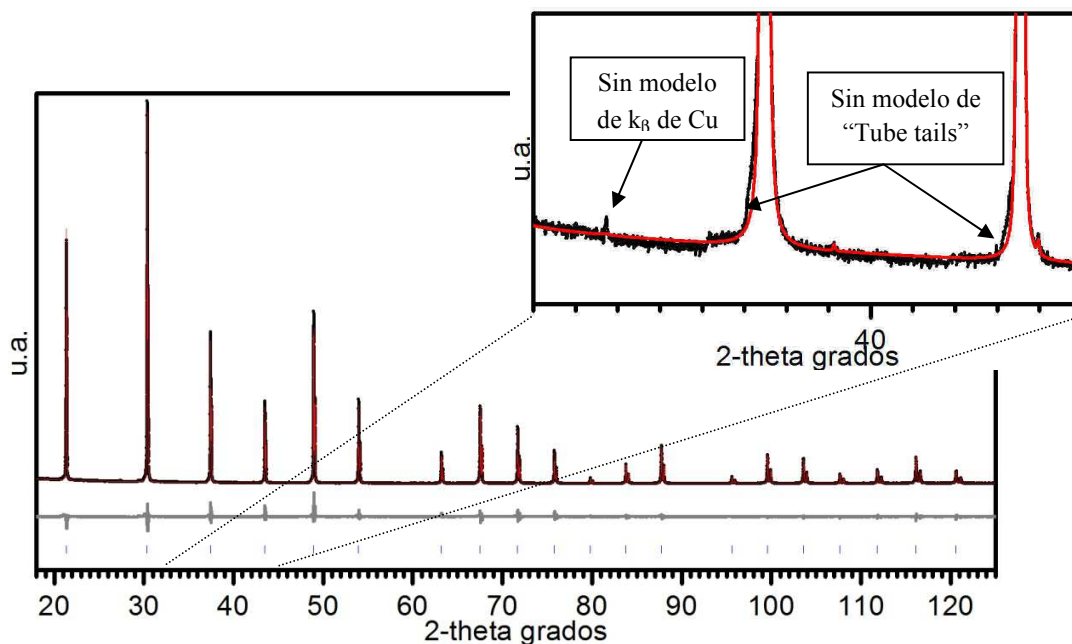


Figura 2.2. Curvas típicas del refinamiento por el método de Rietveld de  $\text{LaB}_6$  sin aplicar el modelo de “Tube Tails” y considerando la energía de emisión  $k_\beta$  de Cu. Patrón de difracción experimental (Curva negra), patrón de difracción modelado (curva roja), diferencia entre el patrón de difracción experimental y el modelado (Curva gris) e índices de Bragg para el  $\text{LaB}_6$  (líneas verticales azules)

En la siguiente tabla observamos los cambios de los parámetros que modelan la celda unitaria y la microestructura debido al refinamiento por el método de Rietveld de  $\text{LaB}_6$  empleando el modelo de “Tube Tails” y sin aplicarlo.

Tabla 2.1. Parámetros refinados de  $\text{LaB}_6$ , empleando el método de Rietveld.

Modelo de “Tube Tails”	Parámetros de red [ $\text{\AA}$ ]	Tamaño de cristal promedio[nm]
Si	4.15980(1)	504(3)
No	4.15982(1)	398(2)

Es evidente en la Tabla 2.1 que los parámetros más afectados por la implementación del modelo de “Tube Tails” son los correspondientes al modelo de microestructura, ya que las aberraciones debido a la configuración del equipo afectan el ancho de los picos de difracción, se observa en la Figura 2.2 que los picos de difracción de la curva del difractograma modelado tienen un ancho menor a los del patrón experimental y además no se consideran los hombros en los bordes de los picos de difracción a diferencia de la Figura 2.1.

Para modelar el fenómeno de “tube tails” se propone una función tipo sombrero para después convolucionarla con el resto de las funciones que modelan la geometría del

difractómetro. Este modelo consiste en refinar el ancho efectivo de las “tube tails” en el plano ecuatorial, perpendicular al haz de rayos X, en la dirección z negativa (en mm), esto permitirá obtener el parámetro del ancho izquierdo de la función tipo sombrero (Figura 2.3 B); refinar el ancho efectivo de las “tube tails” en el plano ecuatorial, perpendicular al haz de rayos X, en la dirección z positiva (en mm), esto permitirá obtener el parámetro del ancho derecho de la función tipo sombrero (Figura 2.3 C); y refinar la altura de las “tube tails” como una fracción del haz primario (Figura 2.3 A).

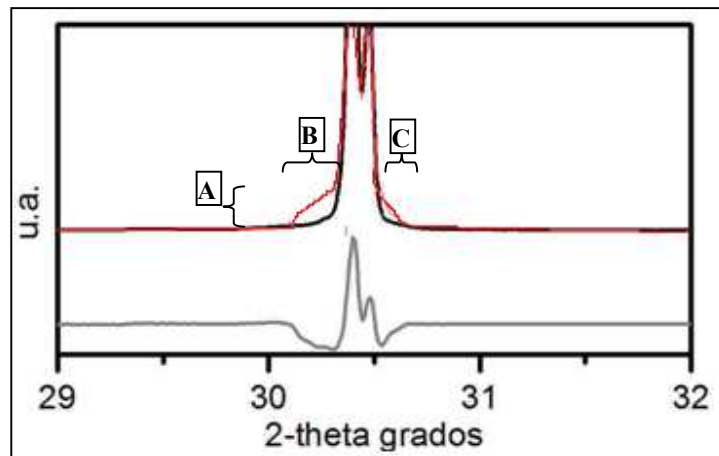


Figura 2.3. Modelo exagerado de “tube tails”. Patrón de difracción modelado por el método de Rietveld (curva roja), patrón de difracción experimental (curva negra), diferencia entre el patrón de difracción experimental y modelado (curva gris) y marcas de difracción de Bragg de  $\text{LaB}_6$  (línea azul)

## 2.2.- Parámetros fundamentales para modelar la geometría del equipo.

Para modelar el ancho de los picos del patrón de difracción, debido a la configuración experimental de la geometría del difractómetro, se empleó el modelo de parámetros fundamentales en el método de Rietveld [77], para lo cual se consideraron los siguientes parámetros (Figura 2.4):

- a) Radio del goniómetro
- b) Ancho y longitud, en milímetros, del filamento del tubo de rayos X.
- c) Ancho, en grados, de la abertura de divergencia.
- d) Ancho, en grados, asociado al soller en el haz primario.
- e) Ángulo del monocromador.
- f) Diámetro del área que cubre la muestra en el porta-muestra.
- g) Filtro de níquel para absorber las energías  $k_{\beta}$  de cobre.
- h) Ancho, en grados, asociado al soller en el haz secundario.
- i) Ancho y longitud, en milímetros, de la abertura del detector. Ésta abertura se encuentra dentro del detector lineal LynxEye. Estas dimensiones son las asociadas a una de las tiras de silicio que componen el detector.

El eje axial es perpendicular al plano del centro del goniómetro (Figura 2.4A), el eje ecuatorial es perpendicular al eje axial (Figura 2.4B).

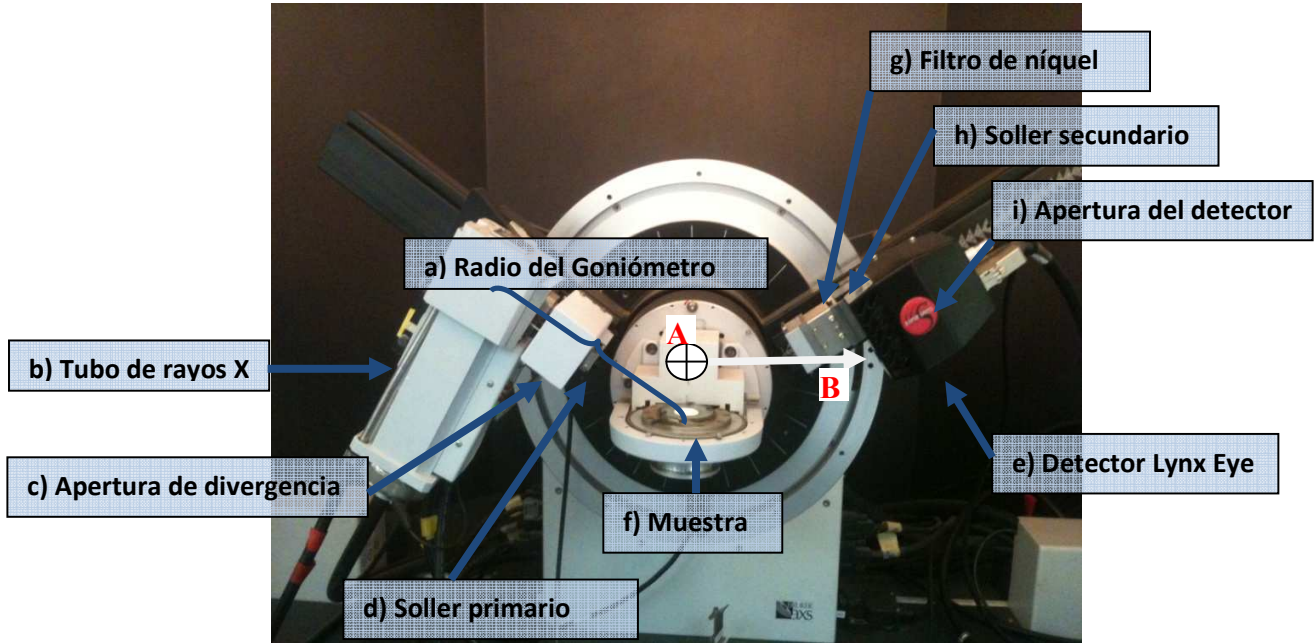


Figura 2.4. Difractor D8 Advance de Bruker

La contribución instrumental al patrón de difracción de rayos X de polvos está dada por la convolución de las diversas funciones de aberraciones instrumentales asociadas al difractor, tal como se observa en la Ecuación 2.1. Ésta técnica ha sido empleada por Alexander desde 1954 [48].

$$g(\varepsilon) = L(\lambda) \otimes D_1(\varepsilon) \otimes D_2(\varepsilon) \otimes D_3(\varepsilon) \cdots D_n(\varepsilon) \quad (2.1)$$

Actualmente se ha empleado ésta técnica mediante el “ajuste de perfiles por parámetros fundamentales” (FPPF por su nombre en inglés “fundamental parameters profile fitting”). En el presente trabajo se han empleado siete funciones de aberraciones instrumentales [51]: (a) función del ancho de la rendija de divergencia  $D_1(\varepsilon)$ , (b) la función de la longitud de la rendija de divergencia  $D_2(\varepsilon)$ , (c) la función de aberración producida por la sección de la muestra que no está en el círculo de foco  $D_3(\varepsilon)$ , (d) la función de la línea focal del objetivo de los rayos X  $D_4(\varepsilon)$ , (e) la función de la inclinación de la muestra  $D_5(\varepsilon)$ , (f) la función de desenfoque  $D_6(\varepsilon)$ , y (g) la función del perfil de emisión  $L(\lambda)$ .

Para una abertura de divergencia correctamente alineada, con un ancho  $w_r$  en un difractor de radio  $R$ ,  $D_1(\varepsilon)$  es representada por una función de un pulso tal como se expresa en la Ecuación 2.2 y se ve gráficamente en la Figura 2.5.

$$D_1(\varepsilon) = \frac{1}{\varepsilon_r} = \frac{1}{(180/\pi) (w_r/R)^\circ} \quad (2.2)$$

En ésta expresión  $\varepsilon = 2\varphi - 2\theta$ , el ángulo  $2\varphi$  es el ángulo al cual se desplazan los brazos del goniómetro del difractómetro y  $2\theta$  es el ángulo de difracción de Bragg,  $\varepsilon_r = (180/\pi) (w_r/R)^0$  es el ancho angular de la abertura de divergencia,  $\varepsilon$  está dentro del rango de  $-\varepsilon_r/2$  hasta  $+\varepsilon_r/2$ .

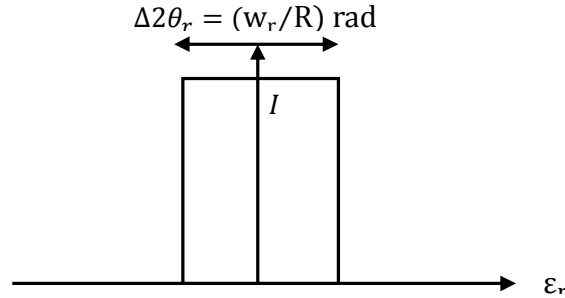


Figura 2.5. Función tipo pulso que modela la aberración debido a la abertura de divergencia.

Asumiendo que el difractómetro tiene soler estrecho en el haz incidente y en el haz difractado, ambos producirán la misma función de aberración [81]. El término estrecho significa que la divergencia axial del haz no es significativa en la sección de los rayos X que atraviesan por las aberturas. En una primera aproximación el haz de rayos X incidente puede ser considerado paralelo cuando se observa perpendicularmente al eje del difractómetro. En este caso y en la ausencia de la aberración debido a que una sección de la muestra no está dentro del círculo focal (debido a la naturaleza plana de los portamuestras), la muestra será bañada por el haz incidente a lo largo de una línea de longitud igual al ancho del haz de rayos X. En la condición de difracción, cada punto a lo largo de ésta línea irradiará un cono de rayos X con un semi-ángulo  $2\theta$  y la función  $D_2(\varepsilon)$  será la envolvente de estos conos interceptados por la abertura de divergencia. En el presente cálculo se asume que la abertura de divergencia tiene la misma longitud  $L$  que el ancho del haz de rayos X. La forma de la función  $D_2(\varepsilon)$  se observa en la Ecuación 2.3.

$$D_2(\varepsilon) = \left(\frac{1}{\varepsilon_2}\right) \left[1 - \left(\frac{\varepsilon_2}{2\theta}\right)^{1/2}\right] \quad (2.3)$$

$\varepsilon$  está en el rango de 0 hasta  $\varepsilon_2$ , y  $\varepsilon_2 = -\frac{90}{\pi} \left(\frac{L}{R}\right)^2 \cot(2\theta)$ .

Para un haz incidente centrado en el eje axial del difractómetro, la función de aberración  $D_3(\varepsilon)$  es producida por la sección de la muestra que no está en el círculo de foco, dicha función está expresada en la Ecuación 2.4.

$$D_3(\varepsilon) = (4(\varepsilon_3)(2\theta))^{1/2} \quad (2.4)$$

$\varepsilon$  está en el rango de 0 hasta  $\varepsilon_3$ , donde  $\varepsilon_3 = -\frac{\pi}{360} \alpha^2 \cot(\theta)$  y  $\alpha$  es el ángulo de la divergencia ecuatorial del haz incidente, en grados.

Con un difractor correctamente alineado y un foco fino del tubo de rayos X, las funciones de aberración de la línea focal del objetivo de los rayos X  $D_4(\varepsilon)$ , la inclinación de la muestra  $D_5(\varepsilon)$  y de desenfoque  $D_6(\varepsilon)$  tiene poca contribución al patrón de difracción de rayos X y pueden ser representadas por una función tipo pulso dada como en la Ecuación 2.5, en la Figura 2.5 puede verse una representación gráfica de dicha función.

$$D_i(\varepsilon) = \frac{1}{2\varphi(180/\pi)(w_i/R)^0} \quad (2.5)$$

$\varepsilon$  está dentro del rango de  $-(180/\pi)(w_i/R)^0/2$  hasta  $+(180/\pi)(w_i/R)^0/2$ . Donde  $w_i$  está en milímetros y es la línea focal del tubo de rayos X, en equipos convencionales este parámetro tiene un valor de 0.04mm; R es el radio del difractor.

Cuando la superficie de la muestra está inclinada con respecto al eje axial del difractor, el ancho angular de la función tipo pulso estará definido por la Ecuación 2.6.

$$D_i(\varepsilon) = \frac{1}{2\varphi(360/\pi)(t\cos(\theta)/R)^0} \quad (2.6)$$

t es el desplazamiento de la muestra con respecto al eje axial (Figura 2.6).

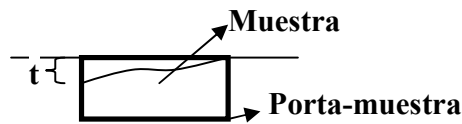


Figura 2.6. Desplazamiento t de la muestra con respecto al eje axial

Ésta puede ser una aberración enorme si el detector está incorrectamente alineado o el porta-muestra está incorrectamente colocado.

La aberración de desenfoque se genera cuando la abertura de divergencia no está en el círculo de foco. Bajo ésta condición  $\delta R = R_1 - R_2 \neq 0$ , donde  $R_1$  es la distancia desde la fuente hasta la muestra y  $R_2$  es la distancia desde la abertura de divergencia hasta la muestra, el ancho de la función de desenfoque está dado como la Ecuación 2.7.

$$\varepsilon = \alpha \left( \frac{\delta R}{R} \right) (2\varphi) \quad (2.7)$$

En ésta expresión  $\alpha$  es la divergencia ecuatorial del haz incidente en grados.

### 2.3.- Síntesis de las muestras analizadas.

Los procedimientos de síntesis son importantes para poder controlar el tamaño promedio de cristal y disminuir las aberraciones de la muestra que afectan el patrón de difracción de rayos X, al final del trabajo se observará si estos procedimientos permiten controlar el ancho medio de la distribución de tamaño de cristal de cada muestra estudiada.



### 2.3.1.- Síntesis de óxido de cerio.

Las muestras de óxido de cerio fueron sintetizadas por el método de microemulsión [78], el cual consiste en la dispersión de dos líquidos mutuamente insolubles, como el aceite en agua, facilitada por el uso de tensoactivos los cuales sirven para disminuir la tensión superficial que existe entre la interface aceite-agua y lograr la coexistencia de los líquidos. Uno de los líquidos está en forma de pequeñas gotas, aisladas entre sí por el otro líquido. El segundo líquido forma una fase continua conectada en todo el espacio.

Los tensoactivos son moléculas que consisten de una cabeza polar y una cola no polar. La porción polar es atraída hacia el agua y la no polar hacia el aceite. El balance hidrófilo-hidrófobo produce un arreglo ordenado de las moléculas del tensoactivo, en la forma de una capa mono-molecular alrededor de pequeñas gotas esféricas. Las partículas esféricas pueden ser usadas como pequeños reactores en donde el tamaño del reactor limitara el tamaño del producto.

La microemulsión consiste en una reacción dentro de micro-reactores. Durante la síntesis de las nanopartículas de óxido de cerio, el tensoactivo forma micro-reactores en el solvente. El cerio del precursor de cerio, que ha sido enlazado directamente al oxígeno, forma las nanopartículas de óxido de cerio dentro de los micro-reactores, tal como se esquematiza en la Figura 2.7.

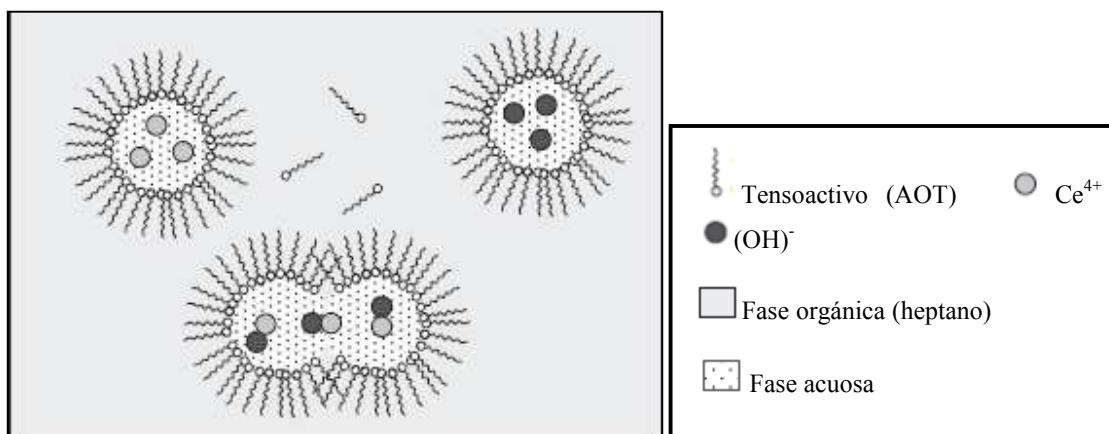


Figura 2.7. Representación esquemática de la síntesis de nanopartículas de  $\text{CeO}_2$  empleando el método de microemulsión.

Además del oxígeno, existen otros elementos en la reacción, por ejemplo el carbono y el sulfuro que provienen del AOT. El carbono forma las colas hidrófobas del tensoactivo que son solubles en el solvente orgánico y mantenidas hacia afuera del micro-reactor. Por otro lado, el sulfuro forma las cabezas hidrófilas (el grupo  $\text{SO}_3$ ) que se ubican hacia adentro del micro-reactor. Tanto el sulfuro como el carbono del tensoactivo no se enlazan fácilmente al cerio. También está presente el nitrógeno, proveniente del precursor de nitrato de cerio, que tampoco se enlaza al cerio [83].

Las nanopartículas de óxido de cerio fueron preparadas empleando como precursor nitrato de cerio  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ , hidróxido de amonio  $\text{NH}_4\text{OH}$  como agente precipitante, heptano como la fase orgánica y AOT como tensoactivo.

Para sintetizar 1.5gr de óxido de cerio primero se preparó una solución de 26.135gr de AOT con 1743mL heptano y se agitó por 30 minutos, después se vertió lentamente, con un gotero, una solución 0.1M de nitrato de cerio y se agitó por 30 minutos, luego se vertió lentamente una solución de 1.5M de hidróxido de amonio y se agitó por una hora, al final se dejó reposar la solución para después separar la fase sólida del solvente orgánico empleando una técnica de separación de fases líquida-sólida. El producto se lavó con 2L de agua y después de retirar la mayor cantidad de agua se secó a  $60^\circ\text{C}$  empleando un rotavapor. El producto fue identificado como óxido de cerio por medio de difracción de rayos X, Figura 2.8, se observó que los picos de difracción son muy anchos lo cual indica cualitativamente un tamaño de cristal pequeño, para analizar muestras de tamaño de cristal más grande el producto se sometió a un tratamiento térmico constante. Para obtener una diferencia relativamente considerable entre el tamaño de cristal promedio de un producto y otro se hizo un tratamiento térmico de  $600^\circ\text{C}$ ,  $800^\circ\text{C}$  y  $1000^\circ\text{C}$  a diferentes lotes de óxido de cerio.

Cada lote de óxido de cerio se calentó en una mufla cerámica de forma cilíndrica y abierta de los extremos. La rampa de calentamiento fue de  $5^\circ\text{C}$  por minuto, hasta alcanzar la temperatura deseada ésta se mantuvo constante durante 14 horas. Al final se analizaron las muestras empleando la difracción de rayos X y se observó que las muestras no habían modificado su estructura cristalina pues se identificó la misma fase cristalina de óxido de cerio, sólo cambiaron sus propiedades microestructurales, tal como se ve en la Figura 2.8. Los difractogramas presentes en la Figura 2.8 corresponden al óxido de cerio cuyo sistema cristalino es cúbico, con un parámetro de red de  $5.4110\text{\AA}$ , un número de grupo espacial de 225 o bien FM-3M, el  $\text{Ce}^{4+}$  ocupa un sitio Wyckoff 4a con  $x=y=z=0$ ; y el  $\text{O}^{2-}$  ocupa el sitio Wyckoff 8c con  $x=y=1/4$ .

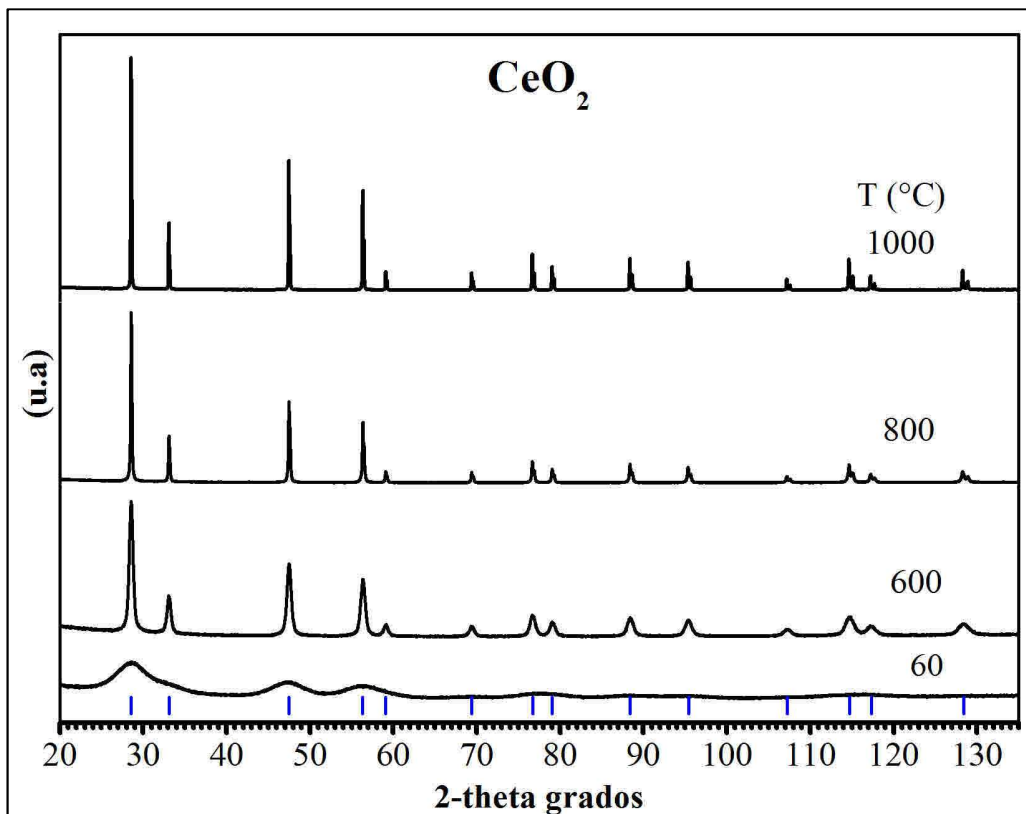


Figura 2.8. Patrones de difracción de rayos X de las muestras de óxido de cerio tratadas a diferentes temperaturas. Las líneas verticales de color azul corresponden a las marcas de reflexión de Bragg del óxido de cerio PDF # 034-0394

### 2.3.1.- Síntesis de nanopartículas de plata.

El proceso de síntesis de las muestras de plata fue por medio del método de reflujo, el cual consiste en preparar una solución acuosa de nitrato de plata, esto provoca que el precursor de plata se disocie en iones de plata e iones nitrato, después se agrega un reductor (en general es un ácido o su correspondiente sal alcalina) para que esté interaccione con los iones de plata haciendo que la plata pase a un estado metálico, después la solución es calentada a 90°C provocando que el agua se evapore y se condense para después regresar al reactor donde se encuentra la solución, este proceso se realiza cíclicamente para al final dejar las partículas de plata libres de iones nitrato. La cantidad de reductor permite el control en el tamaño de cristal de la plata. El patrón de difracción de la muestra sintetizada se presenta en la Figura 2.9, éste fue identificado como plata metálica cuyo sistema cristalino es cúbico, con un grupo espacial FM-3M o número de grupo espacial 225, el parámetro de red es 4.08620 y el sitio se ubica en  $x=y=z=0$ .

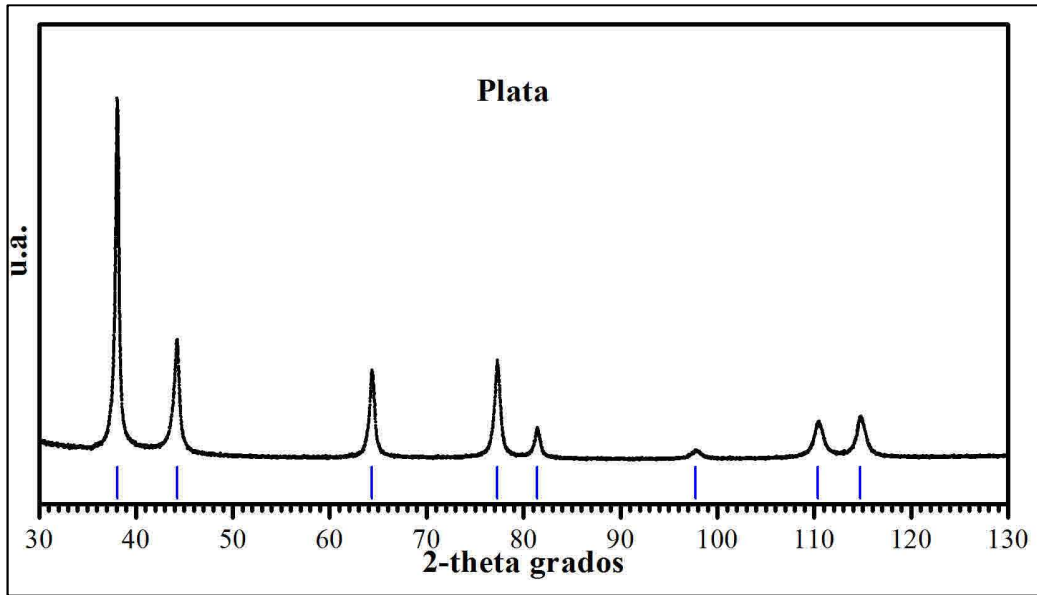


Figura 2.9. Patrón de difracción de rayos X de plata. Las líneas verticales de color azul corresponden a las marcas de reflexión de Bragg de la plata PDF # 04-0783

## Capítulo 3.- Modelo del refinamiento.

### 3.1.- Archivo de control de TOPAS Academic.

Las estructuras cristalinas fueron refinadas empleando el código de TOPAS ACADEMIC 4.0 de Alan Coelho, licencia adquirida en el Instituto de Física de la UNAM. El refinamiento se llevó a cabo definiendo los parámetros del perfil de emisión, la geometría del equipo y la cristalografía y microestructura de la muestra en un archivo de control con extensión “.inp”, en la carpeta donde se ubica dicho archivo también debe estar el archivo experimental “.raw” (para datos provenientes del difractor de Bruker) o en código ascii un archivo con extensión “.xy”.

Para ejecutar el archivo de control desde el ambiente TOPAS, desde la barra de herramientas que está en la parte superior seleccionar la instrucción “Launch/launch kernel”, después presionar “Launch/set inp” y a continuación deberá buscarse el archivo de control “.inp”, y por último tiene que ejecutarse el refinamiento presionando el icono “Run”.

El archivo de control de TOPAS consiste en una secuencia de comandos y parámetros que pueden ser exclusivos del software (keywords), definidos por el usuario o macros que son una agrupación de comandos y parámetros. En la siguiente tabla se muestra el contenido de un archivo de control de TOPAS empleado para el refinamiento de una de las estructuras cristalinas utilizadas en el presente trabajo.

Tabla 3.1. Contenido de un archivo de control de TOPAS

1.	<b>r_wp</b> 0
2.	<b>do_errors</b>
3.	<b>xdd</b> “Nombre del archivo con extensión .raw o .xy”
4.	<b>bkg</b> @ 0 0 0 0 0 0
5.	One_on_X(@,0)
6.	Specimen_Displacement(@, 0)
7.	Diffractionmeter
8.	<b>str</b>
9.	<b>space_group</b> "Fm3m"
10.	<b>phase_name</b> "CeO2"
11.	<b>scale</b> @ 0.0017693828
12.	<b>a</b> @ 5.41
13.	<b>b</b> = Get(a);
14.	<b>c</b> = Get(a);
15.	<b>al</b> 90
16.	<b>ga</b> 90
17.	<b>be</b> 90
18.	<b>site</b> Ce x 0 y 0 z 0 occ Ce 1 beq 0

```

19.      site O  x 0.25 y 0.25 z 0.25 occ O 1 beq 0
20.  spherical_harmonics_hkl csh
21.      sh_order 8 sh_Cij_prm {
22.          k00 !csh_c00 1
23.          k41 csh_c41 0.01040
24.          k61 csh_c61 0.00131
25.          k81 csh_c81 0.00149
26.      }
27.  prm aver_size_mu 33.56
28.  prm b_1 = 180 / Pi 0.1 csh Lam / (Cos(Th)* aver_size_mu);
29.  user_defined_convolution = (2 / Pi) (b_1) / ( (b_1)^2 + 4*X^2); min -3 max 3

30.  spherical_harmonics_hkl ssh
31.      sh_order 8 sh_Cij_prm {
32.          k00 !ssh_c00 1
33.          k41 !ssh_c41 0
34.          k61 !ssh_c61 0
35.          k81 !ssh_c81 0
36.      }
37.  prm aver_strain 0.00618
38.  prm b_2 = 180/Pi aver_strain ssh Tan(Th) + 0.00001;
39.  user_defined_convolution = 2 * Sqrt(Ln(2)/Pi) / b_2 Exp(-4*Ln(2) *X^2 / b_2^2); min -3 max 3

40.  prm k1 0.00156
41.  prm b_3 = 180/Pi Sqrt(k1)* b_1;: 0
42.  user_defined_convolution = 2/Pi b_3^3 / (b_3^2 + 4*X^2)^2; min -3 max 3
43.  prm sigma = Sqrt(13 + 52 * Sqrt(k1) + 7 * k1) / (4 * Sqrt(2) * (1+2*Sqrt(k1)));:0

44.  macro Diffractometer
45.  {
46.  x_calculation_step 0.01
47.  Rp 217.5
48.  Rs 217.5
49.  LP_Factor(!angle_two_theta, 0)
50.  Full_Axial_Model(12, 15, 16, 2.55, 3.10)
51.  Divergence(, 0.5)
52.  Slit_Width(, 0.075)
53.  Tube_Tails(!source_width, 0.04 , !width-left,-0.87980, !width-right, 1.58642, !height, 0.00089)
54.  lam
55.      ymin_on_ymax 0.001
56.      la 0.579 lo 1.5405902 lh 0.4374157
57.      la 0.080 lo 1.5410632 lh 0.6432140
58.      la 0.236 lo 1.5443983 lh 0.5128764
59.      la 0.105 lo 1.5446848 lh 0.6872322
60.      la 0.0015 lo 1.3922 lh 0.55
61.  }

```

A continuación se describe el procedimiento de refinamiento mediante la descripción del archivo de control presentado en la Tabla 3.1.

### 3.1.1.- Refinamiento del fondo.

En la Tabla 3.1, la línea 1 corresponde al cálculo de residuo definido en el método de mínimos cuadrados, este comando debe inicializarse con el valor numérico de cero, la línea 2 permite anexar la desviación estándar a cada parámetro que sea refinado y la línea 3 es para cargar el archivo experimental.

Se modeló el fondo del difractograma empleando un polinomio de Chebyshev de orden 5 y una función hiperbólica para  $2\theta$ , tal como se ve en la Ecuación 3.1.

$$a_0 + a_1(2\theta) + a_2(2\theta)^2 + a_3(2\theta)^3 + a_4(2\theta)^4 + a_5(2\theta)^5 + a_6(1/2\theta) \quad (3.1)$$

Los coeficientes  $a_n$  corresponden a los parámetros refinados del fondo, en la Figura 3.1 se puede observar la curva que corresponde al modelo de fondo en el refinamiento por el método de Rietveld.

En la línea 4 el comando **bkg** carga la función de Chebyshev, el símbolo “@” significa que los parámetros serán refinados y los ceros corresponden a la inicialización de los coeficientes  $a_0$  hasta el  $a_5$  de la Ecuación 3.1. El coeficiente  $a_6$  se refina empleando la macro de la línea 5, `One_on_X(@,0)`.

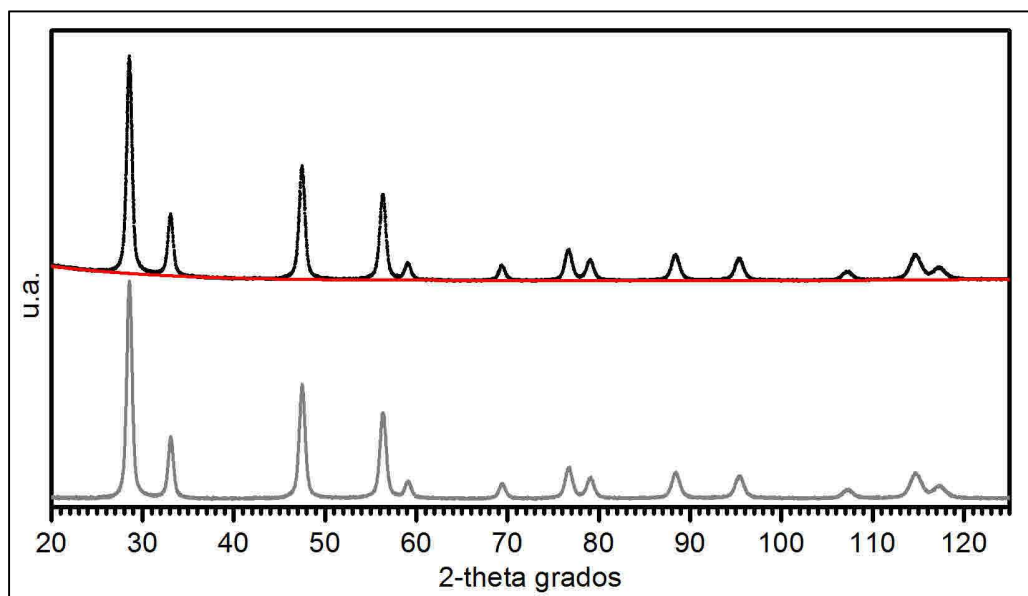


Figura 3.1. Curvas del refinamiento por el método de Rietveld considerando sólo el modelo de fondo. Patrón de difracción experimental (curva negra), curva del fondo (curva roja), diferencia entre el patrón de difracción experimental y curva modelo (curva gris).

### 3.1.2.- Consideración de las aberraciones experimentales en el refinamiento.

Continuando con la descripción de la Tabla 3.1, en la línea 6 la instrucción Specimen\_Displacement(@, 0) se emplea para modelar el corrimiento del patrón de difracción, debido al desplazamiento de la muestra (cuando es colocada en el portamuestras) con respecto al plano de difracción, el cual pasa por el eje axial.

En la línea 7 se ejecuta la macro “Diffractometer”, la cual está definida en el mismo archivo de control, desde la línea 44 hasta la 61. Ésta macro sigue el esquema que presenta el modelo de parámetros fundamentales descrito detalladamente en el Capítulo 2.

En la línea 44, **macro** indica la definición de una subrutina, seguida de ésta instrucción se escribe el nombre de la macro, para este caso se nombro como “Diffractometer”. La subrutina está acotada por llaves “{}”.

En la línea 46, **x\_calculation\_step** es la instrucción para indicar el paso, en dos theta, empleado para calcular el patrón de difracción modelo.

En las líneas 47 y 48, **Rp** y **Rs** son los comandos para indicar el radio primario y secundario del goniómetro respectivamente.

En la línea 49, LP\_Factor(!angle\_two\_theta, 0) es la macro que modela la polarización de Lorentz, “angle\_two\_theta” es el nombre de la variable que corresponde al ángulo de ubicación del monocromador, para este caso es cero. El símbolo de exclamación “!” significa que la variable no se refinará. Para definir explícitamente este modelo, se sustituye la macro por las dos líneas indicadas en la Tabla 3.2.

Tabla 3.2. Macro LP\_Factor

```
prm !angle_two_theta 0  
scale_pks = (1 + Cos((angle_two_theta) 0.01745329251994)^2 Cos(2 Th)^2) / (Sin(Th)^2 Cos(Th));
```

*Donde **prm** es un comando que indica la definición de un parámetro y **scale\_pks** es un comando que modela la distribución de intensidades (para este caso está en función de la polarización de Lorentz)*

#### 3.1.2.1.- Modelo de parámetros fundamentales.

Siguiendo la descripción de la Tabla 3.1, en la línea 50 se emplea la macro Full\_Axial\_Model(12, 15, 16, 2.55, 3.10) para modelar la asimetría debido a la geometría del equipo. El número 12 es el valor de la longitud del filamento del tubo de rayos X (**filament\_length**), el número 15 es el diámetro del área de la muestra que está siendo barrida por el haz de rayos X (**sample\_length**), el número 16 es la longitud en milímetros de la abertura del detector (**receiving\_slit\_length**), los números 2.55 y 3.10 son los anchos en grados de las aberturas de los soller primario y secundario respectivamente (**primary\_soller\_angle**, **secondary\_soller\_angle**). Para definir explícitamente este modelo se sustituye la macro por las líneas indicadas en la Tabla 3.3.



Tabla 3.3. Macro Full Axial Model

<b>axial_conv</b>	
<b>filament_length</b>	12
<b>sample_length</b>	15
<b>receiving_slit_length</b>	16
<b>primary_soller_angle</b>	2.55
<b>secondary_soller_angle</b>	3.10

*Donde **axial\_conv** define el modelo de la divergencia axial total empleando el método de Cheary & Coelho [82].*

En la línea 51 la macro Divergence(, 0.5) modela el ancho en grados de la abertura de divergencia.

En la línea 52 la macro Slit\_Width(, 0.075) modela el ancho en milímetros de la abertura del detector.

### 3.1.2.2.- Refinamiento de los parámetros del modelo de “tube tails” y de la energía $k_{\beta}$ de cobre.

Continuando con la descripción de la Tabla 3.1, en la línea 53 se modela el efecto de las “tube tails” empleando la macro Tube\_Tails(!source\_width, 0.04 , !width-left, -0.87980, !width-right, 1.58642, !height, 0.00089). Donde **source\_width** es el ancho del filamento del tubo de rayos X, **width-left** es el ancho efectivo en milímetros en la dirección z-negativa sobre el eje ecuatorial de las “tube tails”, **width-right** es el ancho efectivo en milímetros en la dirección z-positiva sobre el eje ecuatorial de las “tube tails” y **height** es la altura fraccional de las “tube tails” relativa al haz primario, para más detalles ver el Capítulo 2. Para definir explícitamente este modelo se sustituye la macro por las líneas indicadas en la Tabla 3.4.

Tabla 3.4. Macro Tube\_Tails

<b>prm !source_width</b>	0.04
<b>prm !width-left</b>	-0.87980
<b>prm !width-right</b>	1.58642
<b>prm !height</b>	0.00089
<b>stacked_hats_conv</b>	
<b>whole_hat</b>	= source_width 57.2957795130823 / <b>Rs</b> ;
<b>half_hat</b>	= width-left 57.2957795130823 / <b>Rs</b> ;
<b>hat_height</b>	= height;
<b>half_hat</b>	= width-right 57.2957795130823 / <b>Rs</b> ;
<b>hat_height</b>	= height;

*Donde **stacked\_hats\_conv** genera una función de aberración que comprende la suma de funciones tipo sombrero, **whole\_hat** define una función tipo sombrero cuyo ancho*

*está a lo largo del eje x desde  $-x$  hasta  $+x$ , **half\_hat** define una función tipo sombrero cuyo ancho parte del origen hacia un valor positivo del eje x o hacia un valor negativo del eje x y **hat\_height** define la altura de la función tipo sombrero.*

De las líneas 54 a 60 se define el espectro de emisión de rayos X de Cobre. **lam** es la instrucción para definir el espectro de emisión, **ymin\_on\_ymax** determina la extensión sobre el eje x para la cual una línea del perfil de emisión es calculada, **la** es el área bajo la curva de la energía característica de la línea de emisión, **lo** es la longitud de onda de la energía característica de la línea de emisión y **lh** es el ancho medio a la altura media de la función Lorentziana correspondiente a cada línea característica del espectro de emisión del cobre. [79]

Para obtener los parámetros del modelo de “tube tails” y el área de la línea de emisión  $k_{\beta}$  de Cobre, se midió una muestra cristalina de Hexaboruro de Lantano y además en el archivo de control mostrado en la Tabla 3.1 se colocó la información cristalográfica del Hexaboruro de Lantano y se comentaron las líneas 7, 45, 46 y 62 empleando un apóstrofe (') tal como se muestra en la Tabla 3.5. El parámetro del área de la línea de emisión de  $k_{\beta}$  de Cobre se refinó anteponiendo el símbolo “@” al valor del comando **la** y los parámetros del modelo de “tube tails” se refinaron quitándoles el símbolo de exclamación “!”, véase la Tabla 3.5. Los parámetros que fueron extraídos directamente de la geometría del equipo, como los presentes en las líneas 48 a 53 y 55 a 61 no son refinados.

Tabla 3.5. Extracto del archivo de control presentado en la Tabla 3.1. Se muestra el refinamiento de los parámetros de “tube tails” y de la línea de emisión  $k_{\beta}$  de Cobre.

1.	<b>r_wp</b> 0
2.	<b>do_errors</b>
3.	<b>xdd</b> “Nombre del archivo con extensión .raw o .xy”
4.	<b>bkg</b> @ 0 0 0 0 0
5.	One_on_X(@,0)
6.	Specimen_Displacement(@, 0)
7.	'Diffractometer
8.	...
...	...
45.	'macro Diffractometer
46.	{
47.	<b>x_calculation_step</b> 0.01
48.	<b>Rp</b> 217.5
49.	<b>Rs</b> 217.5
50.	LP_Factor(!angle_two_theta, 0)
51.	Full_Axial_Model(12, 15, 16, 2.55, 3.10)
52.	Divergence(, 0.5)
53.	Slit_Width(, 0.075)
54.	Tube_Tails(!source_width, 0.04 , width-left,-0.87980, width-right, 1.58642, height, 0.00089)
55.	<b>lam</b>
56.	<b>ymin_on_ymax</b> 0.001

57.	<b>la</b> 0.579 <b>lo</b> 1.5405902 <b>lh</b> 0.4374157
58.	<b>la</b> 0.080 <b>lo</b> 1.5410632 <b>lh</b> 0.6432140
59.	<b>la</b> 0.236 <b>lo</b> 1.5443983 <b>lh</b> 0.5128764
60.	<b>la</b> 0.105 <b>lo</b> 1.5446848 <b>lh</b> 0.6872322
61.	<b>la</b> @ 0.0015 <b>lo</b> 1.3922 <b>lh</b> 0.55
62.	}

Ya que se realizó el refinamiento de Hexaboruro de Lantano, se fijan los parámetros de la macro “Tube\_Tails” (colocando el símbolo de exclamación a cada parámetro) y de la  $k_{\beta}$  de Cobre (quitando el símbolo “@”) para ser empleados en el refinamiento de las muestras de interés que hayan sido medidas en el mismo difractor que el Hexaboruro de Lantano.

### 3.1.3.- Modelo de la cristalografía.

Continuando con la descripción del archivo de control presentado en la Tabla 3.1, en la línea 8 se observa el comando **str** empleado para definir el inicio del bloque de la información cristalografía y microestructural de la fase presente en la muestra.

En la línea 9 el comando **space\_group** indica el grupo espacial de la fase a refinar, este dato puede expresarse con el símbolo de Laue o con el número correspondiente a dicho grupo espacial. En la línea 10 el comando **phase\_name** indica el nombre de la fase presente en la muestra.

En la línea 11 **scale** corresponde al parámetro que modela la intensidad de los picos de difracción debido a la distribución atómica de las fases presentes en la muestra.

De las líneas 12 a 17 se indican los parámetros de red cristalográficos de la fase identificada. Donde **a**, **b** y **c** corresponden a los parámetros de red longitudinales a, b y c respectivamente. Y **al**, **be** y **ga** corresponden a los parámetros angulares alfa, beta y gama respectivamente. Get(“parámetro”) es una macro que asigna el valor del parámetro dentro del argumento a otro parámetro, como este es un sistema cúbico los tres parámetros de red longitudinales son iguales y el uso de la macro Get permite refinar los tres parámetros con el mismo valor. La igualdad implica que el final de la ecuación se cierre con un punto y coma (;).

En las líneas 18 y 19 están definidos los sitios de la red, el comando **site** indica la definición de un sitio seguido del nombre del sitio que puede ser el sitio Wyckoff o el símbolo del átomo que lo ocupa. Los comandos **x**, **y** y **z**, se emplean para indicar la posición del sitio en la celda unitaria, están en unidades fraccionarias de los parámetros de red longitudinales. El comando **occ** indica la ocupación fraccionaria del sitio en la red cristalina, tiene que ir seguido del símbolo del átomo que ocupa dicho sitio y después le sigue la fracción de ocupación en la red de dicho átomo, en general siempre es uno. El parámetro **beq** indica la modelación de los factores de temperatura isotrópicos dicho comando está seguido de un cero que sirve para inicializar dicho parámetro. Para refinar

cualquiera de los parámetros antes mencionados se antepone el símbolo “@” al valor del parámetro. Por ejemplo para refinar el factor de temperatura se escribe: `beq @ 0`

En la Figura 3.2 se observa el patrón de difracción modelado a partir del método de Rietveld considerando el fondo, la geometría del equipo y la cristalografía.

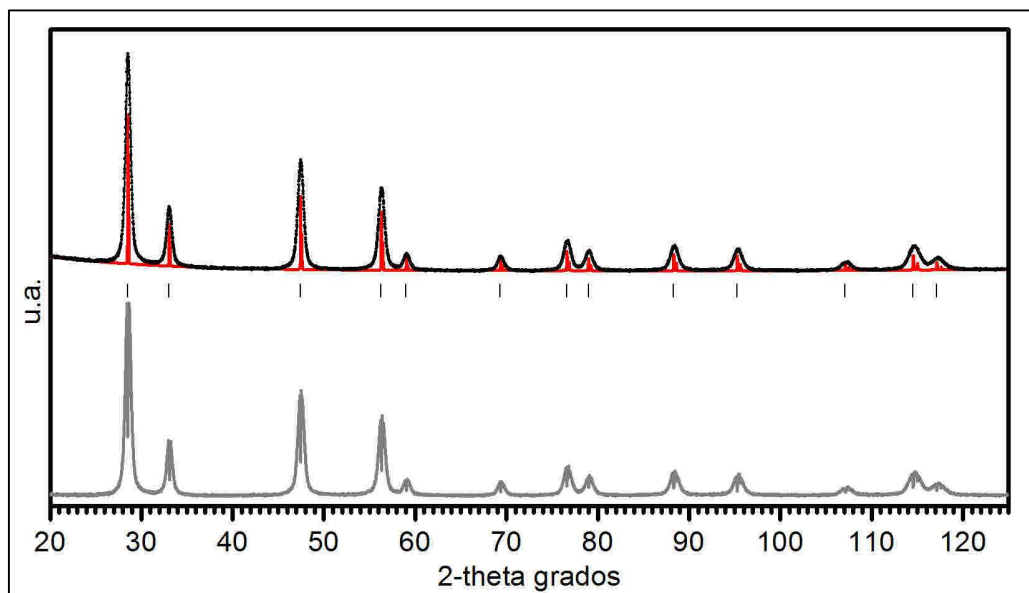


Figura 3.2. Curvas de refinamiento por el método de Rietveld considerando el modelo de fondo, el modelo cristalográfico y el modelo de la geometría del equipo. Patrón de difracción experimental (curva negra), patrón de difracción modelo (curva roja), posiciones de los picos de difracción Bragg del Oxido de Cerio (marcas verticales) y diferencia entre el patrón de difracción experimental y el modelado (curva gris).

### 3.1.4.- Modelo de la microestructura.

Siguiendo la descripción de la Tabla 3.1, de las líneas 20 a 29 está definido el modelo anisotrópico del tamaño de cristal para lo cual se utilizaron los armónicos esféricos simetrizados y normalizados [69, 70]. El comando `spherical_harmonics_hkl` carga los armónicos esféricos, la palabra “csh” representa la Ecuación 1.41, es decir, la combinación lineal de armónicos esféricos multiplicados por su respectivo coeficiente, `sh_order` indica el orden de los armónicos esféricos empleados para el grupo espacial que corresponde a la fase identificada, el número 8 es el orden de los armónicos esféricos empleado para este ejemplo, `sh_Cij_prm` es el comando que crea automáticamente un conjunto de parámetros que corresponden a los coeficientes  $A_{lm}$  de los armónicos esféricos definidos en la Ecuación 1.41, dichos parámetros son acotados entre llaves “{}”, en la primera columna se definen los armónicos esféricos correspondientes al grupo espacial de la fase identificada, la segunda columna contiene los coeficientes  $A_{lm}$  identificados con el nombre definido por el usuario, “csh”, seguido de un guión bajo, después la letra “c” (de coeficiente) y por último el orden del respectivo armónico esférico, el número que le sigue corresponde al valor del parámetro. El primer coeficiente con valor de uno no se refina porque esto permite

que las dimensiones anisotrópicas del cristal sean escaladas al tamaño de cristal, por ésta razón se coloca el símbolo de exclamación “!” antes del nombre de dicho parámetro. Para los parámetros que fueron refinados se les quitó el símbolo de exclamación.

Debido a que el modelo de armónicos esféricos está asociado al grupo espacial de la fase identificada, es necesario inicializar el modelo, para lo cual se eliminan las líneas 22 a 26 incluyendo el comando **sh\_Cij\_prm** del archivo de control desplegado en la Tabla 3.1, tal como se observa en la Tabla 3.6, después se ejecuta el archivo de control y al detener el refinamiento se habrán desplegado automáticamente los parámetros de los armónicos esféricos.

Tabla 3.6. Fragmento del archivo de control de la Tabla 3.1 que muestra la inicialización del modelo de armónicos esféricos.

```

...
20. spherical_harmonics_hkl csh
21.   sh_order 8
22.
23.
24.
25.
26.
27. prm aver_size_mu 33.56
28. prm b_1 = 180 / Pi 0.1 csh Lam / (Cos(Th)* aver_size_mu);
29. user_defined_convolution = (2 / Pi) (b_1) / ( (b_1)^2 + 4*X^2); min -3 max 3
...

```

El parámetro “aver\_size\_mu”, es el tamaño promedio de cristal en nanómetros que corresponde al parámetro  $\langle D \rangle_V$  asociado al ancho a la mitad de la altura máxima “b\_1” definido en la Ecuación 1.44. “b\_1” es el ancho de una función Lorentziana que modela los picos de difracción debido al tamaño de cristal, tal como se describe en la Ecuación 1.45. El comando **prm** se emplea para definir un parámetro y va seguido de un valor inicial diferente de cero, para refinarlo no se antepone el símbolo de exclamación “!” al nombre del parámetro.

El comando **user\_defined\_convolution** se emplea para definir una función analítica y convolucionarla con otras funciones que modelan otros efectos en los picos de difracción, está seguido del símbolo igual y después por la expresión matemática de la función, en este caso una Lorentziana, la ecuación se cierra con un punto y coma, por último se definen los límites mínimo y máximo entre los cuales actúa la función analítica alrededor del ángulo 2-theta en el cual se presenta la difracción de Bragg. La variable **Lam** es el valor promedio de la longitud de onda empleada en el experimento, **Th** es la variable 2-theta en donde se presenta la difracción de Bragg y **X** es la variable theta.

De las líneas 30 a 39 está definido el modelo anisotrópico de la microdeformación para lo cual se utilizaron los armónicos esféricos simetrizados y normalizados [61]. El proceso para generar los armónicos esféricos es el mismo que se describe en el modelo

anisotrópico del tamaño de cristal, la diferencia se encuentra en la definición del nombre de la función que representa la combinación lineal de armónicos esféricos multiplicados por su respectivo coeficiente, es decir la Ecuación 1.41, en el modelo de microdeformación ésta fue definida por el usuario como “ssh”.

En la línea 37 el parámetro “aver\_strain” está definido por el usuario y representa la microdeformación promedio del cristal, enseguida se inicializa con el valor de cero. El parámetro “b\_2” es el ancho a la mitad de la altura máxima de los picos de difracción tal como se define en la Ecuación 1.43, y además permite determinar el ancho de la función Gaussiana que modela los picos de difracción debido a la microdeformación del cristal, tal como se describe en la Ecuación 1.46. El comando **user\_defined\_convolution** se emplea para definir la función analítica Gaussiana.

### **3.1.5.- Modelo de la distribución de tamaño de cristal.**

Continuando con la descripción de la Tabla 3.1, de las líneas 40 a 43 está definido el modelo de distribución de tamaño de cristal. El parámetro “k1” depende del ancho de la distribución de tamaño de cristal, mismo que está expresado en la Ecuación 1.48, es definido por el usuario e inicializado con un valor de cero. El parámetro “b\_3” está definido en la Ecuación 1.48 y representa el ancho de la función Lorentziana Cuadrada que modela el ancho de los picos de difracción debido a la distribución de tamaño de cristal, tal como lo vemos en la Ecuación 1.47, **user\_defined\_convolution** se emplea para definir al función analítica Lorentziana Cuadrada. En la línea 43 observamos el parámetro “sigma” definido en la Ecuación 1.69, representa el ancho de la función de distribución de tamaño de cristal, el final de la línea 43 se cierra con un punto y coma seguido de dos puntos y un valor inicial, en este caso cero, esto es con el fin de que el software muestre en el archivo de control el valor de dicho parámetro al final del refinamiento.

En la Figura 3.3 podemos observar el modelo final obtenido mediante el refinamiento de estructuras cristalinas por el método de Rietveld.

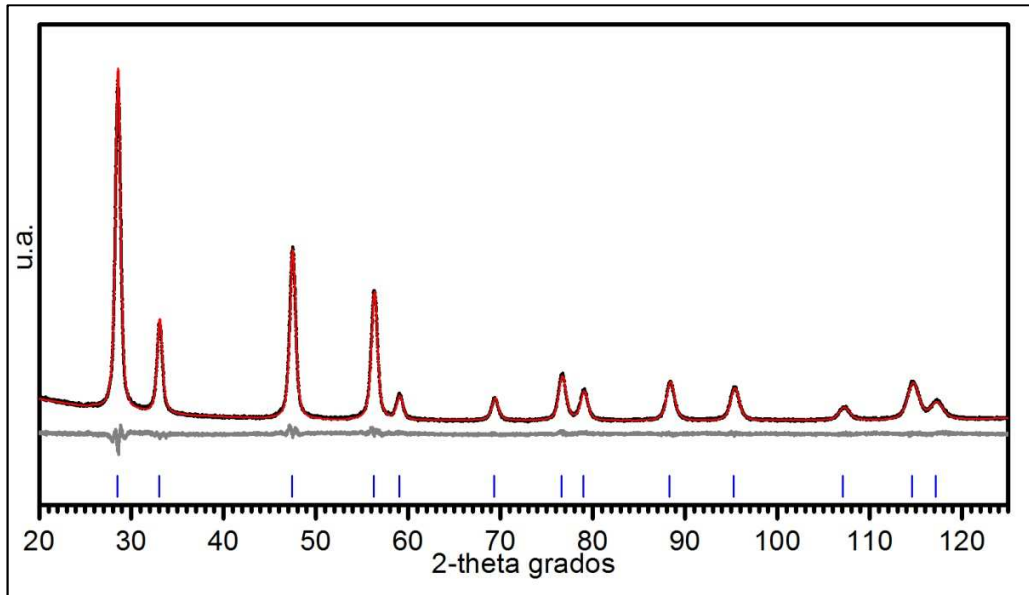


Figura 3.3. Curvas típicas del refinamiento final de una estructura cristalina por el método de Rietveld. Patrón de difracción experimental (curva negra), patrón de difracción modelo (curva roja), posiciones de los picos de difracción Bragg del Oxido de Cerio (marcas verticales) y diferencia entre el patrón de difracción experimental y el modelado (curva gris).

La función de la distribución de tamaño de cristal  $w(D)$ , presentada como la Ecuación 1.63, obtenida a partir de la convolución de las funciones que modelan el ancho de los picos de difracción, puede ser aproximada a una función de distribución Lognormal [79, 80], tal como se muestra en la Figura 3.4.

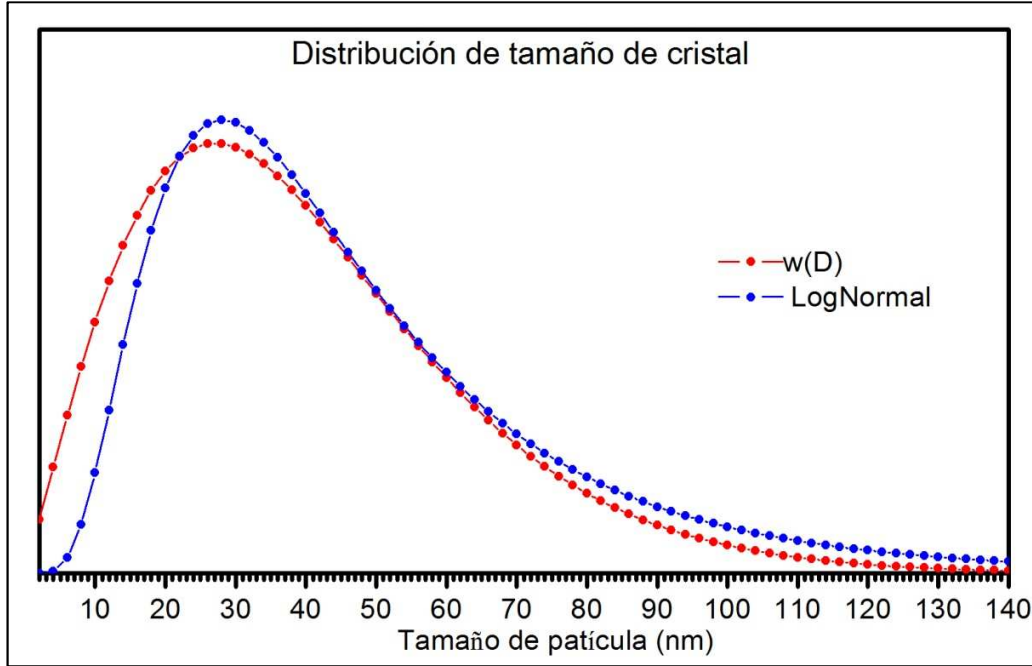


Figura 3.4. Curvas de las funciones de distribución de tamaño de cristal.

La función de distribución Lognormal se expresa de la siguiente manera:

$$f(D) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}D} e^{-\frac{[\ln(D)-\ln(\mu)]^2}{2\sigma^2}} \quad (3.2)$$

Donde  $\mu$  y  $\sigma$  son los parámetros “aver\_size\_mu” y “sigma” respectivamente definidos en el archivo de control de la Tabla 3.1 (líneas 27 y 43).  $D$  es la variable del tamaño de partícula.

Dado que  $\sigma$  es la desviación estándar del logaritmo natural de la variable  $D$  según la Ecuación 3.2, se calcula la desviación estándar  $S$  de la variable  $D$  a partir de la Ecuación 3.3.

$$S = \sqrt{\text{Var}(D)} = \sqrt{\int (D - \mu)^2 \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}D} e^{-\frac{[\ln(D)-\ln(\mu)]^2}{2\sigma^2}} dD} = \sqrt{(e^{\sigma^2} - 1)e^{2\ln(\mu) + \sigma^2}} \quad (3.3)$$



## Capítulo 4.- Resultados y Discusión

### 4.1.- Resultados del refinamiento de la estructura cristalina de óxido de cerio, térmicamente tratado a 600°C, por el método de Rietveld.

La Tabla 4.1 muestra los resultados del refinamiento por el método de Rietveld para el óxido de cerio (600°C). Observamos los cambios de la microestructura y cristalografía presentados al emplear el modelo isotrópico de tamaño de cristal, descrito en la sección 1.3.2.1, y el modelo anisotrópico de tamaño de cristal descrito en la Sección 1.3.2.2.

Tabla 4.1.- Resultado del refinamiento por Rietveld de CeO <sub>2</sub> (600°C).		
	Modelo Isotrópico	Modelo Anisotrópico
Tamaño promedio de cristal [nm]	19.19 (7)	19.8 (1)
Parámetros de red [Å] a=b=c	5.4169 (1)	5.41699 (9)
Porcentaje de microdeformación	0.549 (7)	0.597 (8)
Rwp	5.107	4.774

La siguiente figura corresponde a las curvas típicas del refinamiento de estructuras cristalinas por el método de Rietveld de óxido de cerio (600°C), para obtener el patrón de difracción de rayos X modelado se empleó el modelo isotrópico de tamaño de cristal.

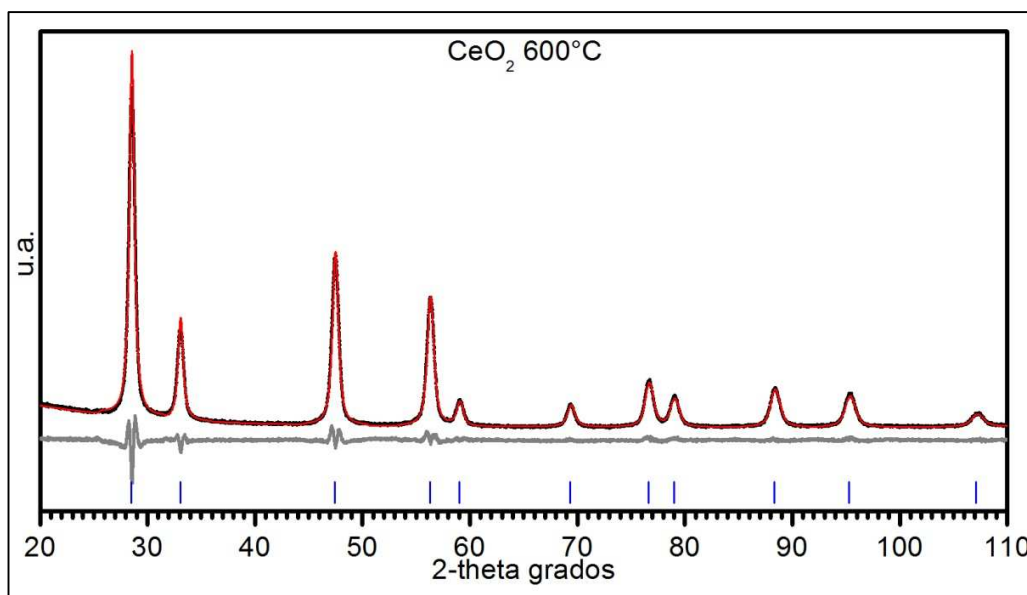


Figura 4.1. Gráficas del refinamiento por el método de Rietveld considerando un tamaño de cristal promedio isotrópico. Difractograma experimental curva de color negro, difractograma modelado curva de color rojo, diferencia entre ellas curva de color gris. Las marcas azules corresponden a las reflexiones de Bragg del CeO<sub>2</sub>.

La Figura 4.2 corresponde a las curvas típicas del refinamiento de estructuras cristalinas por el método de Rietveld de óxido de cerio (600°C) considerando el modelo anisotrópico de tamaño de cristal.

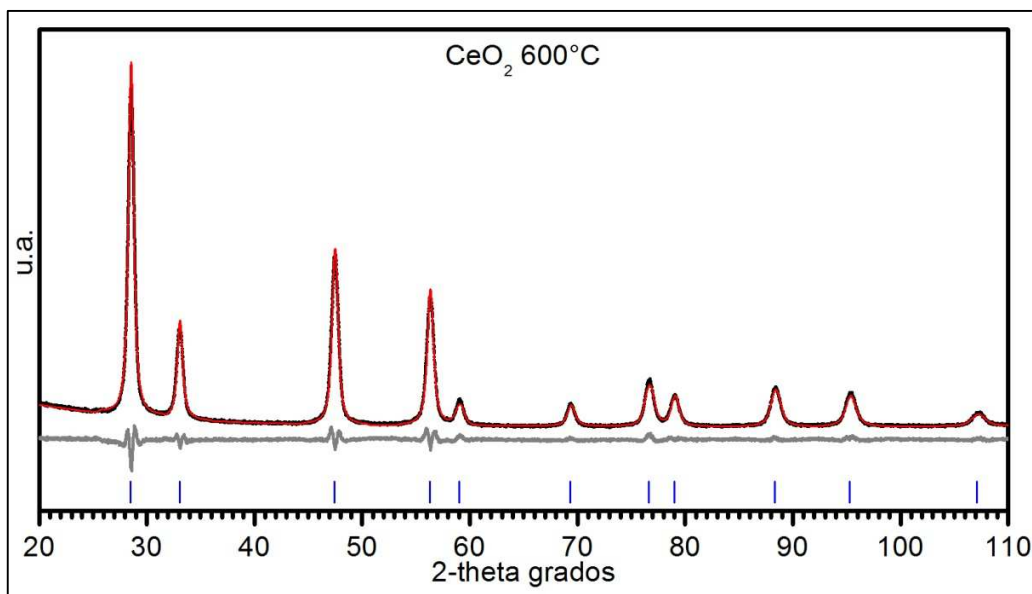


Figura 4.2. Gráficas del refinamiento por el método de Rietveld considerando la anisotropía de tamaño de cristal. Difractograma experimental curva de color negro, difractograma modelado curva de color rojo, diferencia entre ellas curva de color gris. Las marcas azules corresponden a las reflexiones de Bragg del CeO<sub>2</sub>.

En la Figura 4.1 se observa la primera aproximación del refinamiento por el método de Rietveld. La siguiente aproximación incluye la anisotropía de tamaño de cristal, en la Figura 4.2 se observan las gráficas obtenidas a través de dicho refinamiento, se observa que la diferencia entre el difractograma experimental y modelado disminuyó considerablemente; esto se debe a que se considera para cada dirección hkl una función del pico de difracción con diferente ancho. En la Tabla 4.1 se muestra que el residuo del refinamiento obtenido empleando el modelo de anisotropía de tamaño de cristal es relativamente menor al residuo del refinamiento obtenido empleando un tamaño de cristal promedio isotrópico, esto significa que los modelos adicionales para mejorar el refinamiento son de carácter fino.

En la Figura 4.3 observamos las curvas típicas del refinamiento de estructuras cristalinas considerando la tercera aproximación que consiste en la implementación de la anisotropía de tamaño de cristal y el modelo de distribución de tamaño de cristal propuesto en la sección 1.3.3.

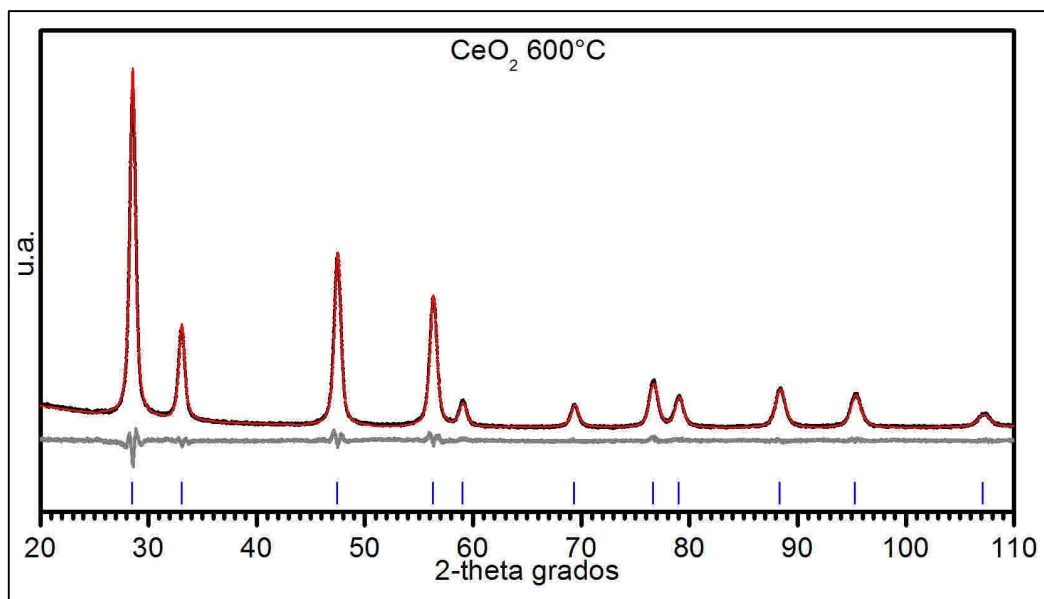


Figura 4.3. Gráficas del refinamiento por el método de Rietveld considerando distribución de tamaño de cristal. Difractograma experimental curva de color negro, difractograma modelado curva de color rojo, diferencia entre ellas curva de color gris. Las marcas azules corresponden a las reflexiones de Bragg del CeO<sub>2</sub>.

Tabla 4.2.- Resultado del refinamiento por Rietveld de CeO <sub>2</sub> (600°C) considerando la distribución de tamaño de cristal.	
Tamaño promedio de cristal [nm]	24.2 (2)
Parámetros de red [Å] a=b=c	5.41695 (7)
Porcentaje de microdeformación	0.0079 (2)
$\sigma = \frac{\Delta D^*}{D}$	0.517 (3)
Rwp	3.96

\*Obtenido a Partir de la Ecuación 1.69.

En la Tabla 4.2 se observa como el tamaño promedio de cristal aumenta y la contribución de la microdeformación disminuye considerablemente al comparar con la Tabla 4.1, esto se debe a la contribución de la distribución de tamaño de cristal debido a que ésta modela el ancho de los picos de difracción debido a la distribución de tamaños en la muestra.

Para comparar con los resultados de microscopia electrónica de transmisión se calculó el  $\bar{D}_s$  definido en la Ecuación 1.70, para lo cual se sustituyó el valor de tamaño de cristal promedio  $\bar{D}$  obtenido durante el refinamiento por el método de Rietveld, *aver\_size\_mu*, tal como se presenta en las línea 27 de la Tabla 3.1, y se calculó el ancho medio de la distribución lognormal del tamaño de cristal sustituyendo en la Ecuación 3.3 los valores de  $\mu$  y  $\sigma$ , es decir “*aver\_size\_mu*” y “*sigma*”, respectivamente, extraídos del

archivo de control de refinamiento; los parámetros de la función de distribución lognormal se presentan en la Tabla 4.3.

<b>Tabla 4.3.- Parámetros de la función de distribución lognormal obtenidos por el método de Rietveld, de CeO<sub>2</sub> (600°C).</b>	
$\bar{D}_s$ [nm]	<b>18.15 (2)</b>
S ancho medio*	<b>15.31</b>

\*Obtenido a partir de la Ecuación 3.3.

La función de distribución de tamaño de cristal, lognormal, fue graficada sustituyendo los valores de  $\mu = \bar{D}_s$  y  $\sigma$  en la Ecuación 3.2 y se comparó con el histograma de los tamaños de cristal obtenidos a través de imágenes de Microscopía Electrónica de Transmisión (MET), tal como se muestra en la Figura 4.4.

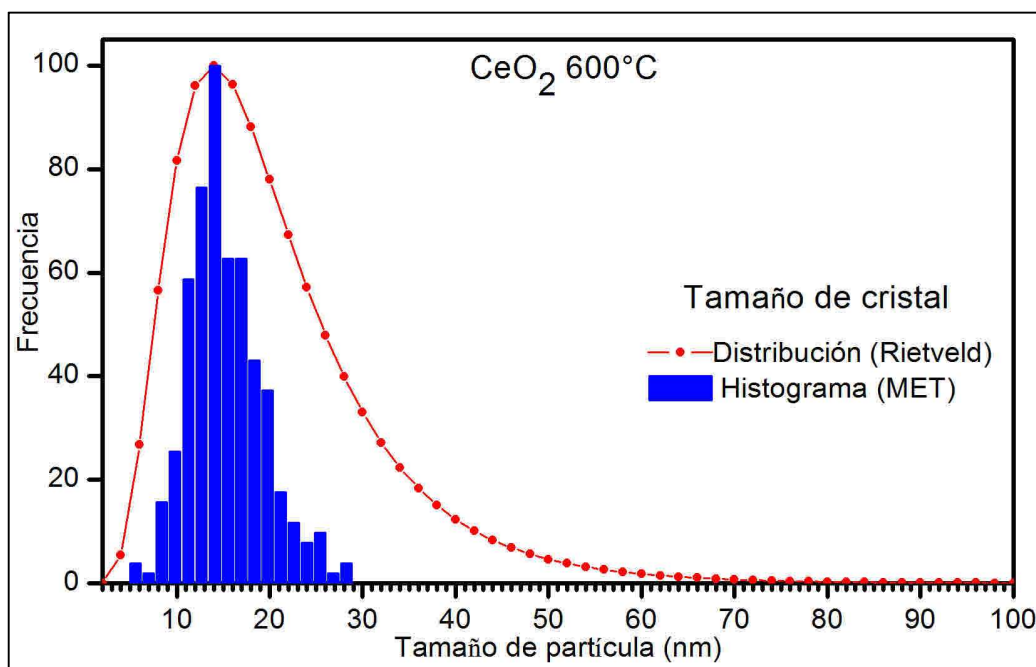


Figura 4.4. Curva roja, distribución de tamaño de cristal obtenida con el refinamiento de estructuras cristalinas por el método de Rietveld. Barras azules, histograma de los tamaños de cristal medidos en las imágenes de MET.

Las imágenes de MET de CeO<sub>2</sub> (600°C), mostradas en la Figura 4.5, presentan una de las problemáticas para obtener el histograma de los tamaños de cristal, ésta consistió en la dificultad de distribuir claramente los cristales de CeO<sub>2</sub> sobre el portamuestra para MET tal como se observa en la Figura 4.5A, para resolver ésta situación y mejorar la estadística del histograma los datos se obtuvieron a partir de imágenes tomadas en diferentes regiones de la muestra, esto provocó que se emplearan diversas micrografías las cuales presentaban una distribución de partículas clara aunque en una cantidad pequeña como lo vemos en las Figuras 4.5B y 4.5C.

Otro aspecto importante fue la anisotropía de los tamaños de cristal que se observa en las imágenes de la Figura 4.5, para obtener los datos del histograma se midió el tamaño longitudinal más largo en cada cristal, la justificación radica en que la combinación lineal de armónicos esféricos para cada dirección hkl, Ecuación 1.41, representa una fracción del tamaño promedio de cristal el cual es en principio la dimensión longitudinal más grande del cristal, es decir, que se puede considerar como la dimensión del diámetro de una esfera la cual encapsula al cristal anisotrópico.

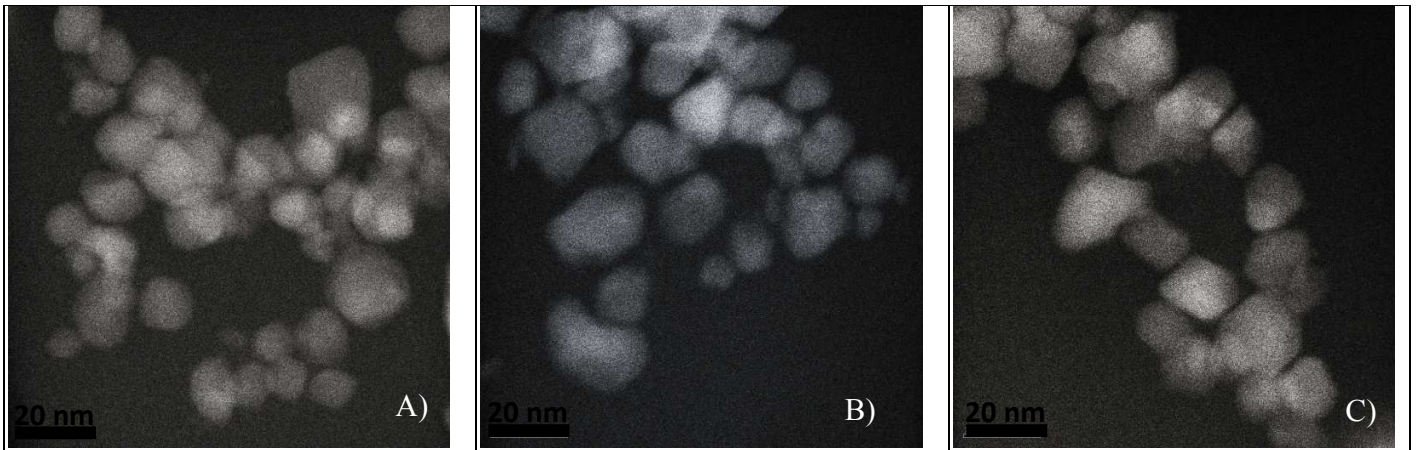
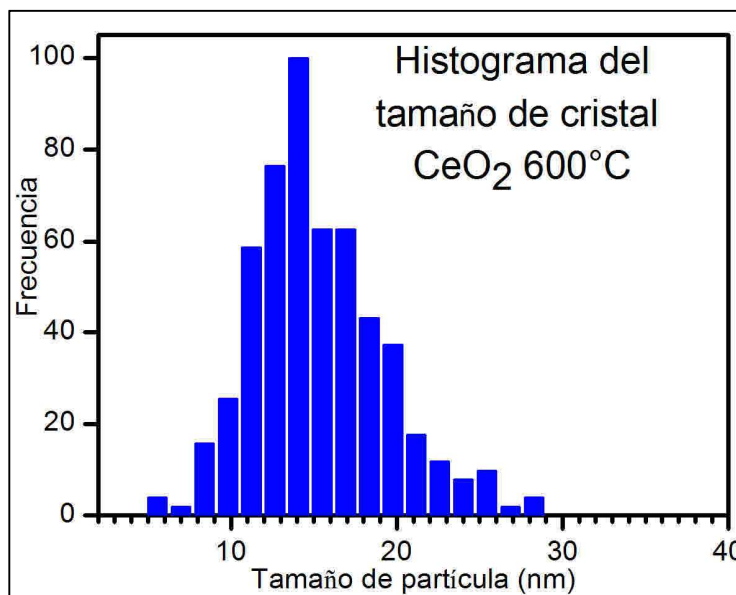


Figura 4.5. Imágenes de Microscopía Electrónica de Transmisión de CeO<sub>2</sub> (600°C).



<b>Tabla 4.4.- Datos del Histograma</b>	
Promedio del tamaño de cristal [nm] $\bar{D}_{histo}$ *	15.0962284
Ancho medio $\sigma_{histo}$ **	4.0349395

\*Ecuación 1.71.

\*\*Ecuación 1.72.

Figura 4.6. Histograma de los tamaños de cristal de CeO<sub>2</sub> (600°C) obtenidos por MET.

En la Figura 4.6 se observa el histograma de tamaños de cristal de CeO<sub>2</sub> (600°C) obtenidos a través de micrografías de MET, la Tabla 4.4 muestra los parámetros estadísticos de dicho histograma.

La Figura 4.7 muestra un promedio de la morfología de los cristales de CeO<sub>2</sub> (600°C), generada a partir del modelo de armónicos esféricos implementado en el

refinamiento por el método de Rietveld para la anisotropía de tamaño de cristal. En las Figuras 4.7A y 4.7B se observan las caras (100) y (111), respectivamente, de un cristal de  $\text{CeO}_2$  obtenido con un refinamiento en el cual no se considera la contribución de la distribución de tamaño de cristal. En las Figuras 4.7C y 4.7D se observan las caras (100) y (111), respectivamente, en este caso sí se consideró la distribución de tamaño de cristal para el refinamiento.

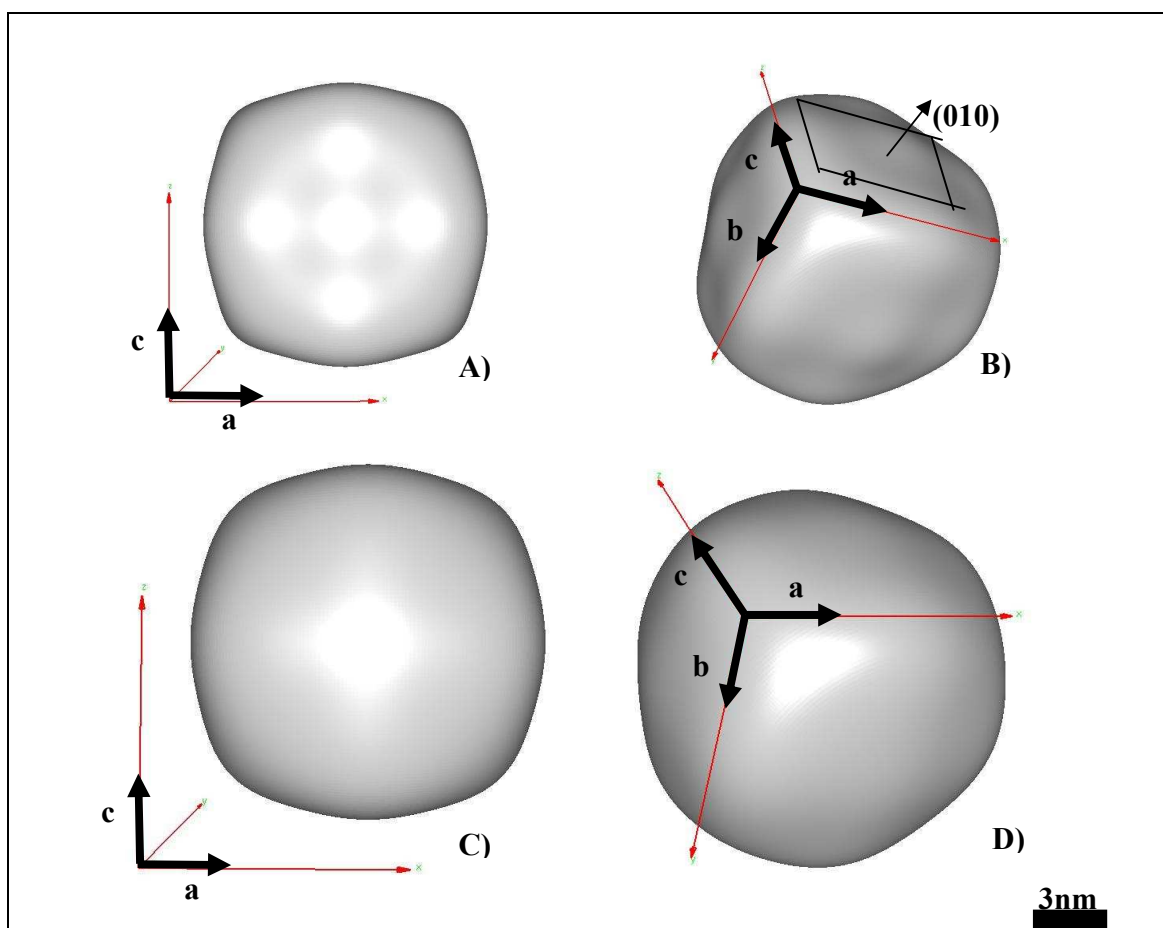


Figura 4.7. Morfología promedio de los cristales de  $\text{CeO}_2$  600°C, obtenida a partir del refinamiento, sin considerar la distribución de tamaño de cristal A y B, considerando la distribución de tamaño de cristal C y D.

En la Figura 4.7 se observa que al aplicar el modelo de armónicos esféricos con distribución de tamaño de cristal disminuyen las protuberancias presentes en las caras (100) obtenidas con el modelo que no considera la distribución de tamaño de cristal y además se observan cambios significativos en las dimensiones longitudinales del cristal para cada dirección hkl.

**4.2.- Resultados del refinamiento de la estructura cristalina de óxido de cerio, térmicamente tratado a 800°, por el método de Rietveld.**

La Tabla 4.5 muestra los resultados del refinamiento por el método de Rietveld para el óxido de cerio (800°C). Observamos los cambios de la microestructura y cristalografía presentados al emplear el modelo isotrópico de tamaño de cristal, descrito en la sección 1.3.2.1, y el modelo anisotrópico de tamaño de cristal descrito en la Sección 1.3.2.2.

<b>Tabla 4.5.- Resultado del refinamiento por Rietveld de CeO<sub>2</sub> (800°C).</b>		
	<b>Modelo Isotrópico</b>	<b>Modelo Anisotrópico</b>
<b>Tamaño promedio de cristal [nm]</b>	<b>92.7 (5)</b>	<b>94.0 (6)</b>
<b>Parámetros de red [Å] a=b=c</b>	<b>5.41466 (2)</b>	<b>5.41465 (2)</b>
<b>Porcentaje de microdeformación</b>	<b>0.00107 (3)</b>	<b>0.00116 (4)</b>
<b>Rwp</b>	<b>4.508</b>	<b>4.485</b>

La siguiente figura corresponde a las curvas típicas del refinamiento de estructuras cristalinas por el método de Rietveld de óxido de cerio (800°C); para obtener el patrón de difracción de rayos X modelado se empleó el modelo isotrópico de tamaño de cristal.

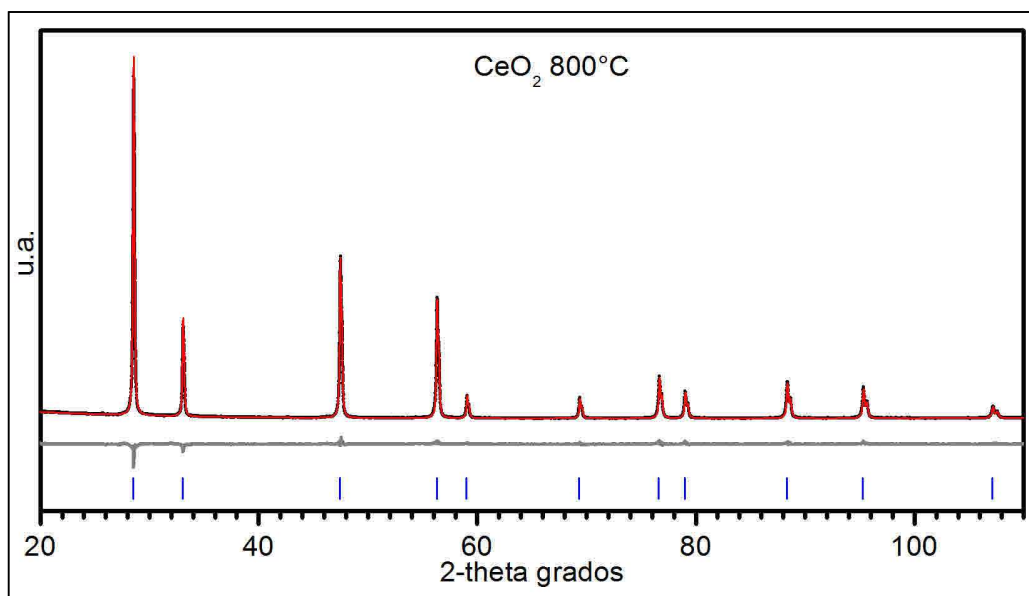


Figura 4.8. Gráficas del refinamiento por el método de Rietveld considerando un tamaño de cristal promedio isotrópico. Difractograma experimental curva de color negro, difractograma modelado curva de color rojo, diferencia entre ellas curva de color gris. Las marcas azules corresponden a las reflexiones de Bragg del CeO<sub>2</sub>.



La Figura 4.9 corresponde a las curvas típicas del refinamiento de estructuras cristalinas por el método de Rietveld de óxido de cerio (800°C) considerando el modelo anisotrópico de tamaño de cristal.

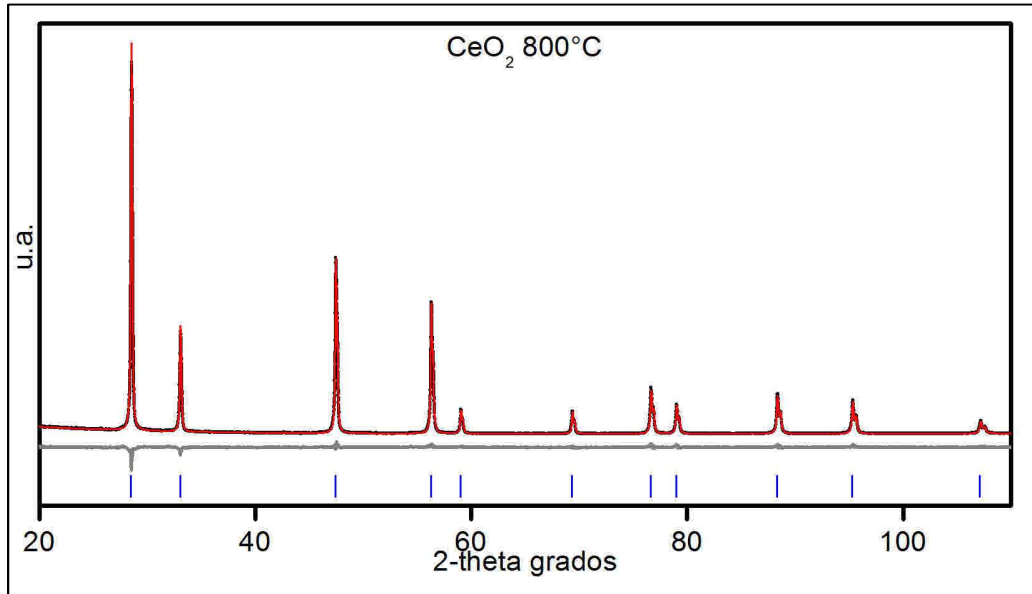


Figura 4.9. Gráficas del refinamiento por el método de Rietveld considerando la anisotropía de tamaño de cristal. Difractograma experimental curva de color negro, difractograma modelado curva de color rojo, diferencia entre ellas curva de color gris. Las marcas azules corresponden a las reflexiones de Bragg del CeO<sub>2</sub>.

En la Figura 4.8 se observa la primera aproximación del refinamiento por el método de Rietveld. La siguiente aproximación incluye la anisotropía de tamaño de cristal, en la Figura 4.9 se observan las gráficas obtenidas a través de dicho refinamiento, es evidente que la diferencia entre el difractograma experimental y modelado disminuyó considerablemente; esto se debe a que se considera para cada dirección hkl una función del pico de difracción con diferente ancho. En la Tabla 4.5 se muestra que el residuo del refinamiento obtenido empleando el modelo de anisotropía de tamaño de cristal es relativamente menor al residuo del refinamiento obtenido empleando un tamaño de cristal promedio isotrópico, esto significa que los modelos adicionales para mejorar el refinamiento son de carácter fino.

En la Figura 4.10 observamos las curvas típicas del refinamiento de estructuras cristalinas considerando la tercera aproximación que consiste en la implementación de la anisotropía de tamaño de cristal y el modelo de distribución de tamaño de cristal propuesto en la sección 1.3.3.



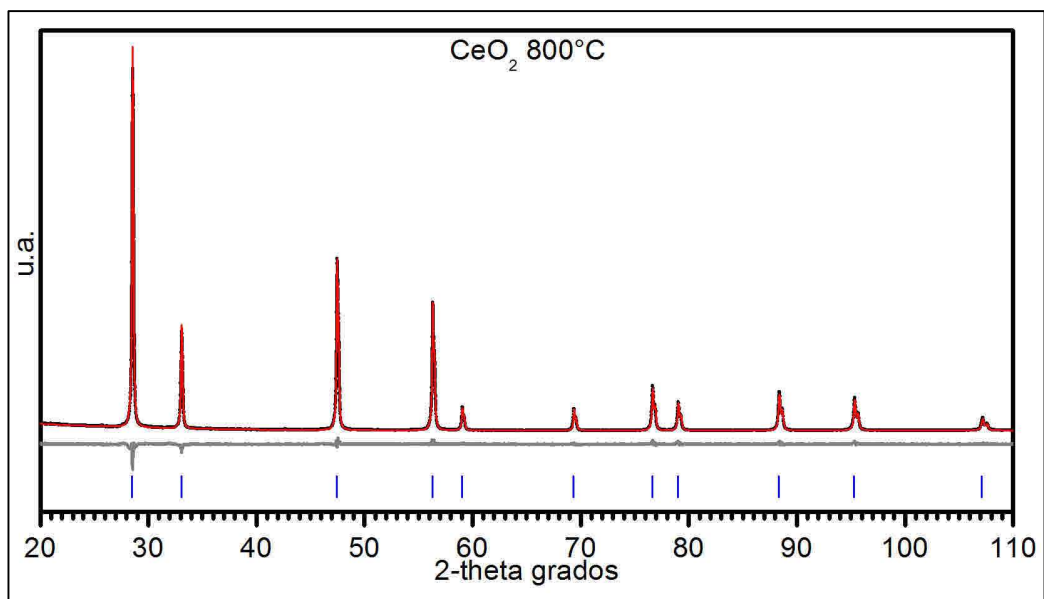


Figura 4.10. Gráficas del refinamiento por el método de Rietveld considerando distribución de tamaño de cristal. Difractograma experimental curva de color negro, difractograma modelado curva de color rojo, diferencia entre ellas curva de color gris. Las marcas azules corresponden a las reflexiones de Bragg del CeO<sub>2</sub>.

Tabla 4.6.- Resultado del refinamiento por Rietveld de CeO <sub>2</sub> (800°C) considerando la distribución de tamaño de cristal.	
Tamaño promedio de cristal [nm]	98.2 (9)
Parámetros de red [Å] a=b=c	5.41464 (2)
Porcentaje de microdeformación	0.00090 (6)
$\sigma = \frac{\Delta D^*}{D}$	0.584 (6)
Rwp	4.443

\*Ecuación 1.69.

En la Tabla 4.6 se observa como el tamaño promedio de cristal aumenta y la contribución de la microdeformación disminuye considerablemente al comparar con la Tabla 4.5, esto se debe a la contribución de la distribución de tamaño de cristal debido a que ésta modela el ancho de los picos de difracción dado por la distribución de tamaños en la muestra.

Para comparar con los resultados de microscopía electrónica de transmisión se calculo el  $\bar{D}_s$  de la Ecuación 1.70, para lo cual se sustituyó el valor de tamaño de cristal promedio  $\bar{D}$  obtenido durante el refinamiento por el método de Rietveld, aver\_size\_mu, tal como se presenta en la línea 27 de la Tabla 3.1, y se calculó el ancho medio de la distribución lognormal del tamaño de cristal sustituyendo en la Ecuación 3.3 los valores de  $\mu$  y  $\sigma$ , es decir “aver\_size\_mu” y “sigma”, respectivamente, extraídos del archivo de

control de refinamiento; los parámetros de la función de distribución lognormal se presentan en la Tabla 4.7.

<b>Tabla 4.7.- Parámetros de la función de distribución lognormal obtenidos por el método de Rietveld, de CeO<sub>2</sub> (800°C).</b>	
$\bar{D}_s$ [nm]	73.65
S ancho medio*	55.68

\*Obtenido a partir de la Ecuación 3.3.

La función de distribución lognormal de tamaño de cristal fue graficada sustituyendo los valores de  $\mu = \bar{D}_s$  y  $\sigma$  en la Ecuación 3.2 y se comparó con el histograma de los tamaños de cristal obtenidos a través de imágenes de Microscopía Electrónica de Transmisión (MET), tal como se muestra en la Figura 4.11.

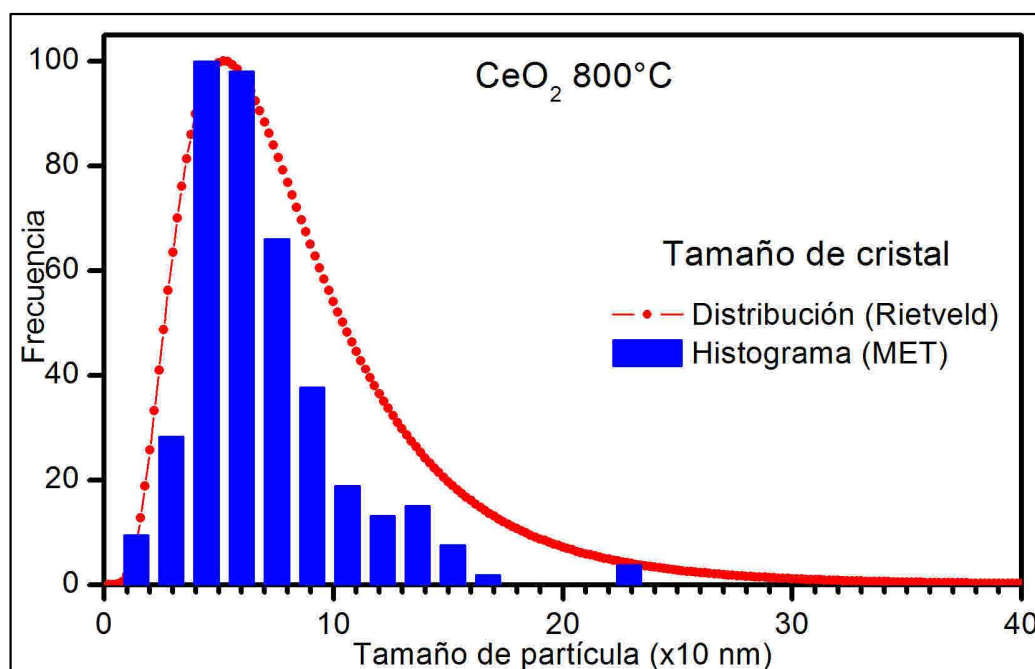


Figura 4.11. Curva roja, distribución de tamaño de cristal obtenida con el refinamiento de estructuras cristalinas por el método de Rietveld. Barras azules, histograma de los tamaños de cristal medidos en las imágenes de MET.

Las imágenes de MET de CeO<sub>2</sub> (800°C), mostradas en la Figura 4.12, presentan una de las problemáticas para obtener el histograma de los tamaños de cristal, ésta consistió en la dificultad de distribuir claramente los cristales de CeO<sub>2</sub> sobre el portamuestra para MET tal como se observa en la Figura 4.12A, para resolver ésta situación y mejorar la estadística del histograma los datos se obtuvieron a partir de imágenes tomadas en diferentes regiones de la muestra, esto provocó que se emplearan diversas micrografías las cuales presentaban una distribución de partículas clara aunque en una cantidad pequeña como lo vemos en las Figuras 4.12B y 4.12C.

Otro aspecto importante fue la anisotropía de los tamaños de cristal que se observa en las imágenes de la Figura 4.12, para obtener los datos del histograma se midió el tamaño longitudinal más largo en cada cristal, la justificación radica en que la combinación lineal de armónicos esféricos para cada dirección hkl, Ecuación 1.41, representa una fracción del tamaño promedio de cristal el cual es en principio la dimensión longitudinal más grande del cristal, es decir, que se puede considerar como la dimensión del diámetro de una esfera la cual encapsula al cristal anisotrópico.

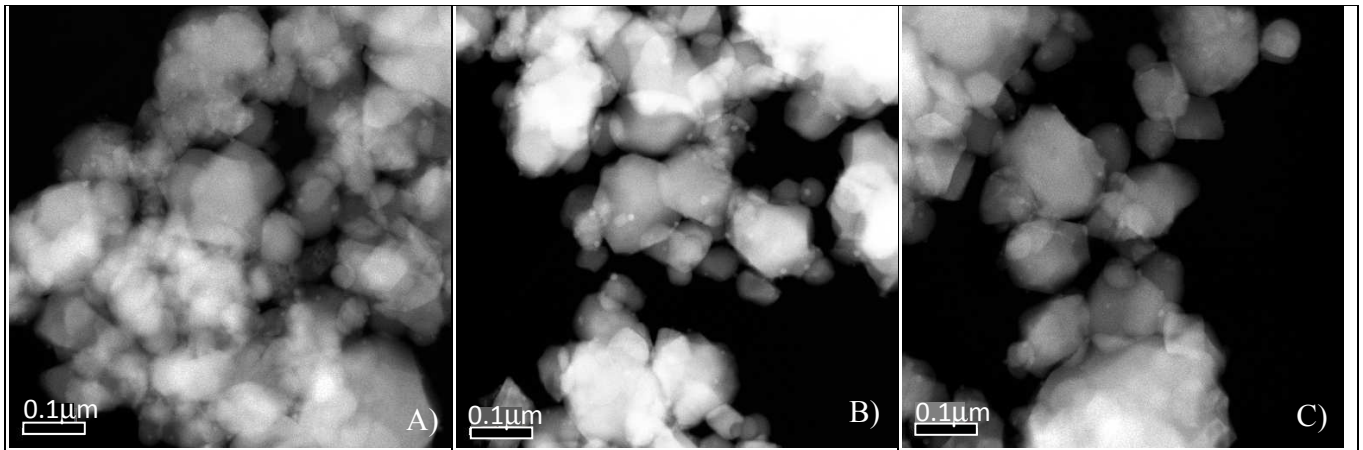


Figura 4.12. Imágenes de Microscopía Electrónica de Transmisión de CeO<sub>2</sub> (800°C).

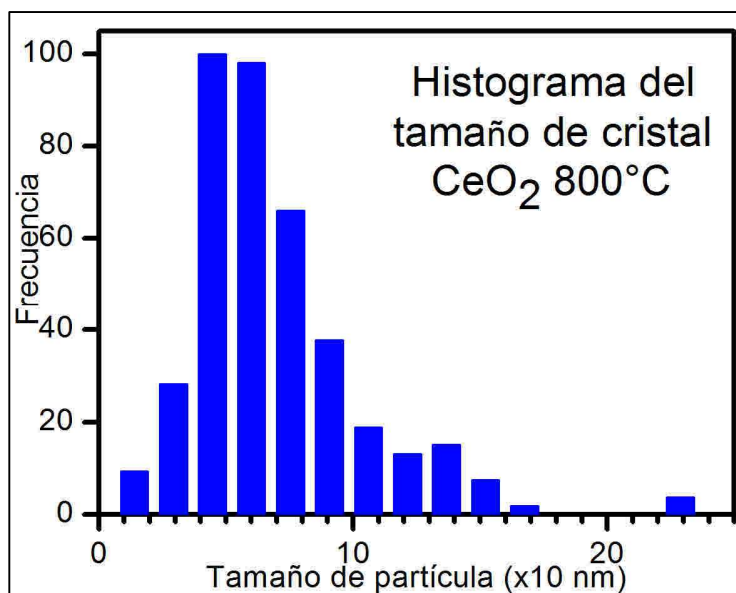


Tabla 4.8.- Datos del Histograma	
Promedio del tamaño de cristal [nm] $\bar{D}_{histo}$ *	69.5328436
Ancho medio $\sigma_{histo}$ **	34.4001376

\*Ecuación 1.71.

\*\*Ecuación 1.72.

Figura 4.13. Histograma de los tamaños de cristal de CeO<sub>2</sub> (800°C) obtenidos por MET.

En la Figura 4.13 se observa el histograma de tamaños de cristal de CeO<sub>2</sub> (800°C) obtenidos a través de micrografías de MET, la Tabla 4.8 muestra los parámetros estadísticos de dicho histograma.

La Figura 4.14 muestra un promedio de la morfología de los cristales de CeO<sub>2</sub> (800°C), generada a partir del modelo de armónicos esféricos implementado en el

refinamiento por el método de Rietveld para la anisotropía de tamaño de cristal. En las Figuras 4.14A y 4.14B se observan las caras (100) y (111) respectivamente de un cristal de  $\text{CeO}_2$  obtenido con un refinamiento en el cual no se considera la contribución de la distribución de tamaño de cristal. En las Figuras 4.14C y 4.14D se observan las caras (100) y (111) respectivamente, en este caso sí se consideró la distribución de tamaño de cristal para el refinamiento.

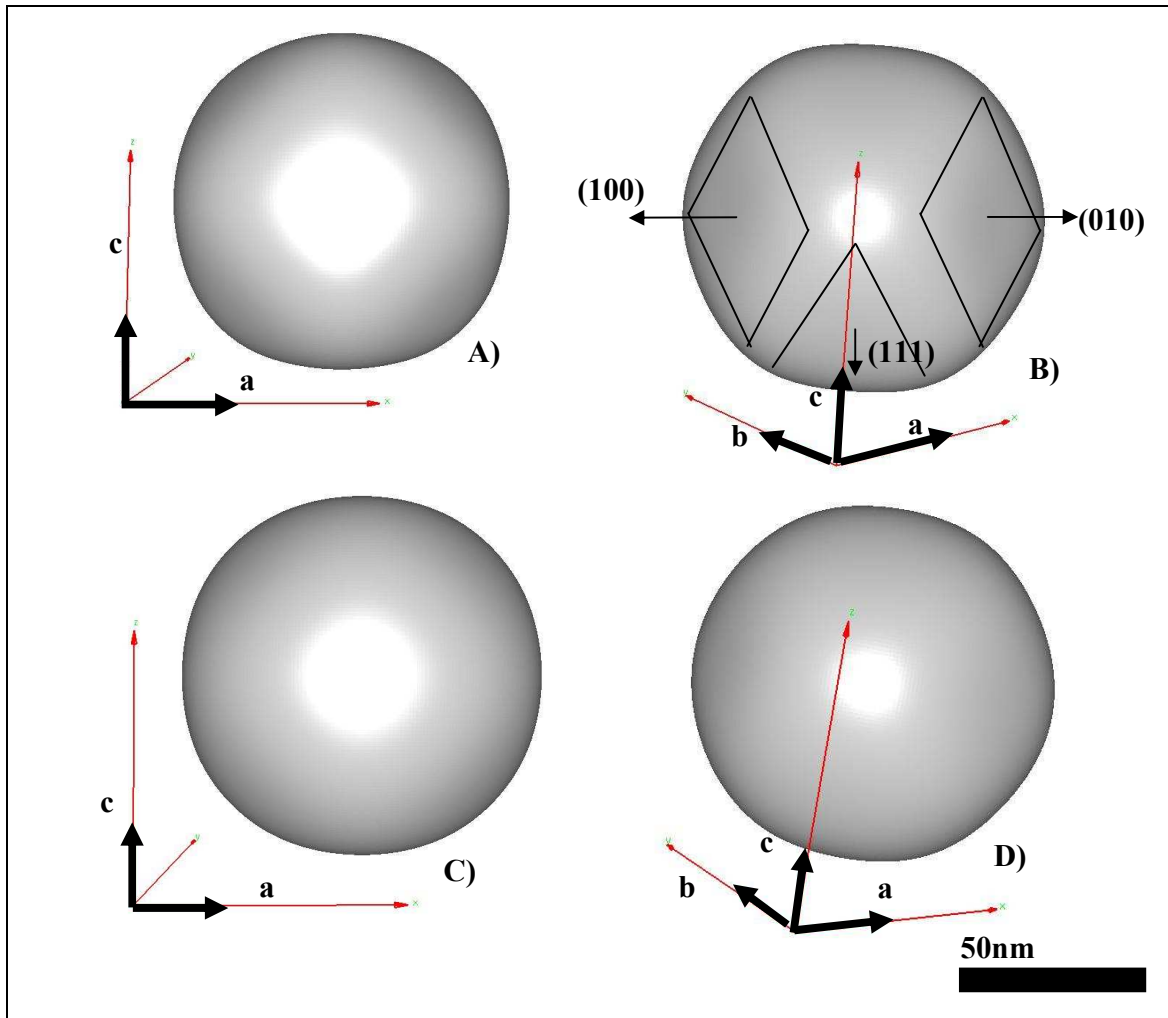


Figura 4.14. Morfología promedio de los cristales de  $\text{CeO}_2$  800°C, obtenida a partir del refinamiento, sin considerar la distribución de tamaño de cristal A y B, considerando la distribución de tamaño de cristal C y D.

En la Figura 4.14 se observa que al aplicar el modelo de armónicos esféricos con distribución de tamaño de cristal disminuye la curvatura de las equinas que forman la familia de planos (100) a diferencia del caso de la forma obtenida sin aplicar la distribución de tamaño de cristal en el método de Rietveld. Es decir, las caras (111) tienen una formación más completa en las imágenes 4.14C y 4.14D que en 4.14B y 4.14B. También se observa claramente que no hay cambios muy notorios en el tamaño de cristal entre las imágenes obtenidas sin aplicar el modelo de distribución y aplicando dicho modelo.

**4.3.- Resultados del refinamiento de la estructura cristalina de óxido de cerio, térmicamente tratado a 1000°C, por el método de Rietveld.**

La Tabla 4.9 muestra los resultados del refinamiento por el método de Rietveld para el óxido de cerio (1000°C). Observamos los cambios de la microestructura y cristalografía presentados al emplear el modelo isotrópico de tamaño de cristal, descrito en la sección 1.3.2.1, y el modelo anisotrópico de tamaño de cristal descrito en la Sección 1.3.2.2.

<b>Tabla 4.9.- Resultado del refinamiento por Rietveld de CeO<sub>2</sub> (1000°C)</b>		
	<b>Modelo Isotrópico</b>	<b>Modelo Anisotrópico</b>
<b>Tamaño promedio de cristal [nm]</b>	<b>392 (2)</b>	<b>395 (2)</b>
<b>Parámetros de red [Å] a=b=c</b>	<b>5.41472 (1)</b>	<b>5.41472 (1)</b>
<b>Porcentaje de microdeformación</b>	<b>0.0</b>	<b>0.0</b>
<b>Rwp</b>	<b>6.671</b>	<b>6.591</b>

La siguiente figura corresponde a las curvas típicas del refinamiento de estructuras cristalinas por el método de Rietveld de óxido de cerio (1000°C), para obtener el patrón de difracción de rayos X modelado se empleó el modelo isotrópico de tamaño de cristal.

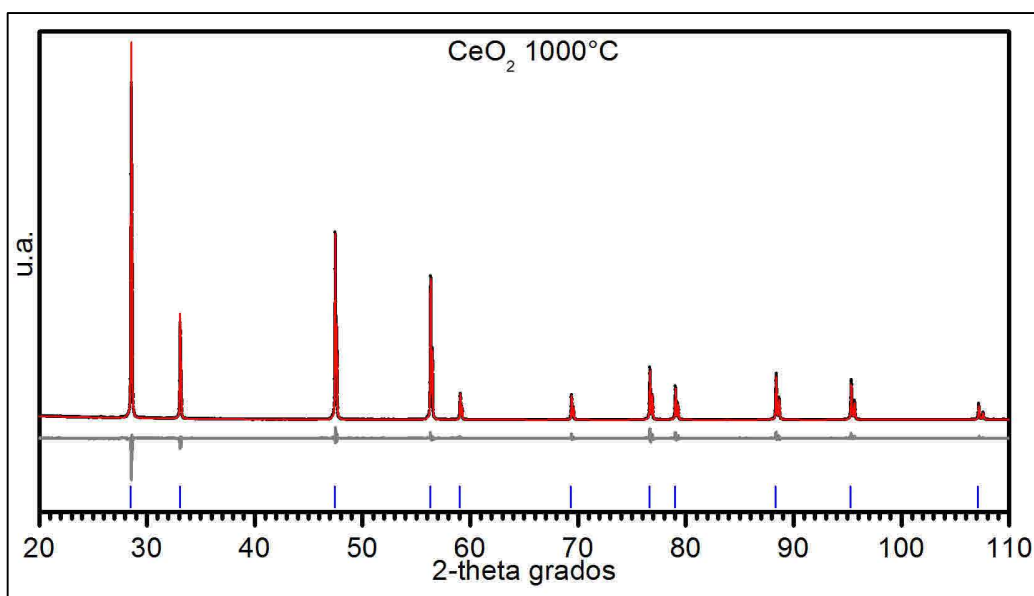


Figura 4.15. Gráficas del refinamiento por el método de Rietveld considerando un tamaño de cristal promedio isotrópico. Difractograma experimental curva de color negro, difractograma modelado curva de color rojo, diferencia entre ellas curva de color gris. Las marcas azules corresponden a las reflexiones de Bragg del CeO<sub>2</sub>.

La Figura 4.16 corresponde a las curvas típicas del refinamiento de estructuras cristalinas por el método de Rietveld de óxido de cerio (1000°C) considerando el modelo anisotrópico de tamaño de cristal.

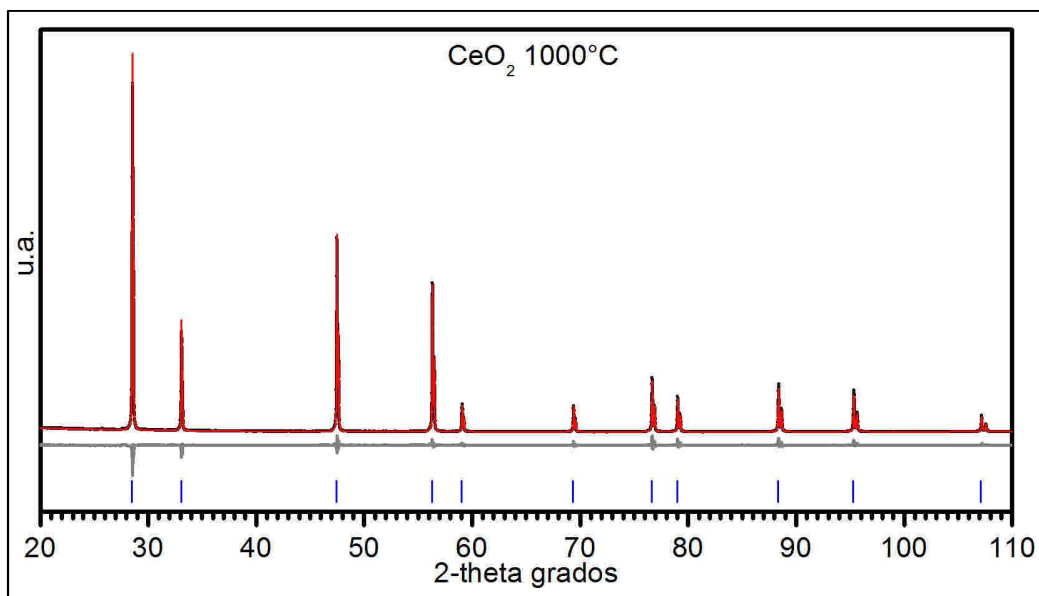


Figura 4.16. Gráficas del refinamiento por el método de Rietveld considerando la anisotropía de tamaño de cristal. Difractograma experimental curva de color negro, difractograma modelado curva de color rojo, diferencia entre ellas curva de color gris. Las marcas azules corresponden a las reflexiones de Bragg del  $\text{CeO}_2$ .

En la Figura 4.15 se observa la primera aproximación del refinamiento por el método de Rietveld. La siguiente aproximación incluye la anisotropía de tamaño de cristal, en la Figura 4.16 se observan las gráficas obtenidas a través de dicho refinamiento, es evidente que la diferencia entre el difractograma experimental y modelado disminuyó considerablemente; esto se debe a que se considera para cada dirección hkl una función del pico de difracción con diferente ancho, aunque no fue suficiente debido a que el tamaño de cristal es grande evidenciando la presencia de aberraciones de la geometría del difractómetro. En la Tabla 4.9 se muestra que el residuo del refinamiento obtenido empleando el modelo de anisotropía de tamaño de cristal es relativamente menor al residuo del refinamiento obtenido empleando un tamaño de cristal promedio isotrópico, esto significa que los modelos adicionales para mejorar el refinamiento son de carácter fino.

En la Figura 4.17 observamos las curvas típicas del refinamiento de estructuras cristalinas considerando la tercera aproximación que consiste en la implementación de la anisotropía de tamaño de cristal y el modelo de distribución de tamaño de cristal propuesto en la sección 1.3.3.

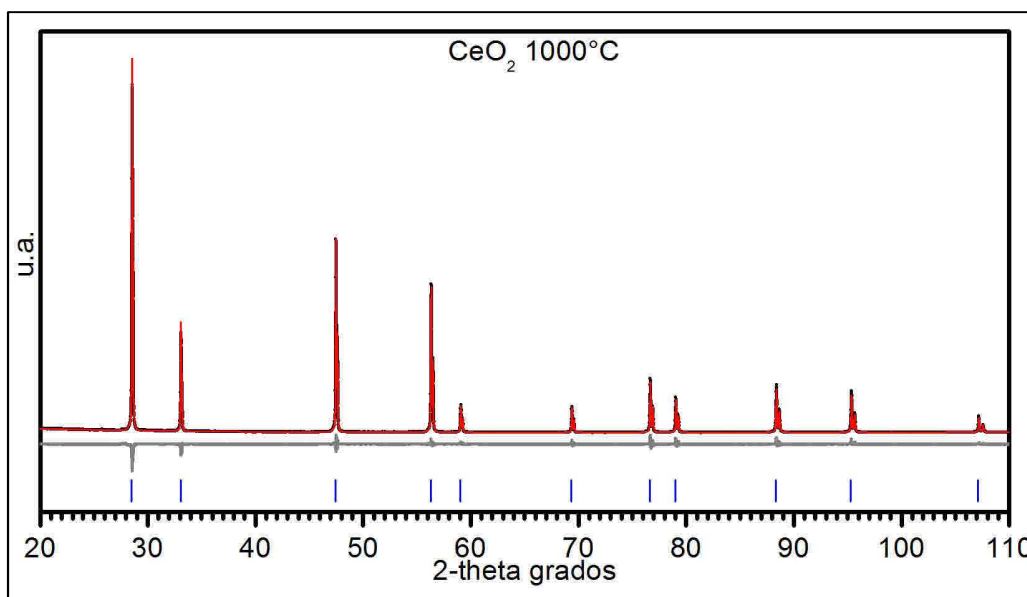


Figura 4.17. Gráficas del refinamiento por el método de Rietveld considerando la distribución de tamaño de cristal. Difractograma experimental curva de color negro, difractograma modelado curva de color rojo, diferencia entre ellas curva de color gris. Las marcas azules corresponden a las reflexiones de Bragg del CeO<sub>2</sub>.

<b>Tabla 4.10.- Resultado del refinamiento por Rietveld de CeO<sub>2</sub> (1000°C) considerando la distribución de tamaño de cristal.</b>	
<b>Tamaño promedio de cristal [nm]</b>	<b>419 (5)</b>
<b>Parámetros de red [Å] a=b=c</b>	<b>5.41472 (1)</b>
<b>Porcentaje de microdeformación</b>	<b>0.0</b>
$\sigma = \frac{\Delta D^*}{D}$	<b>0.64 (1)</b>
<b>Rwp</b>	<b>6.54</b>

\*Ecuación 1.69.

En la Tabla 4.10 se observa como el tamaño promedio de cristal aumenta comparado con la Tabla 4.9, esto se debe a la contribución de la distribución de tamaño de cristal debido a que ésta modela el ancho de los picos de difracción dado por la distribución de tamaños en la muestra.

Para comparar con los resultados de microscopía electrónica de transmisión se calculó el  $\bar{D}_s$  definido en la Ecuación 1.70, para lo cual se sustituyó el valor de tamaño de cristal promedio  $\bar{D}$  obtenido durante el refinamiento por el método de Rietveld, *aver\_size\_mu*, tal como se presenta en la línea 27 de la Tabla 3.1, y se calculó el ancho medio de la distribución lognormal del tamaño de cristal sustituyendo en la Ecuación 3.3 los valores de  $\mu$  y  $\sigma$ , es decir “*aver\_size\_mu*” y “*sigma*”, respectivamente, extraídos del



archivo de control de refinamiento; los parámetros de la función de distribución lognormal se presentan en la Tabla 4.11.

Tabla 4.11.- Parámetros de la función de distribución lognormal obtenidos por el método de Rietveld, de CeO <sub>2</sub> (1000°C)	
$\bar{D}_s$ [nm]	314.25
S ancho medio*	274.4

\*Obtenido a partir de la Ecuación 3.3.

La función de distribución lognormal de tamaño de cristal fue graficada sustituyendo los valores de  $\mu = \bar{D}_s$  y  $\sigma$  en la Ecuación 3.2 y se comparó con el histograma de los tamaños de cristal obtenidos a través de imágenes de Microscopía Electrónica de Transmisión (MET), tal como se muestra en la Figura 4.18.

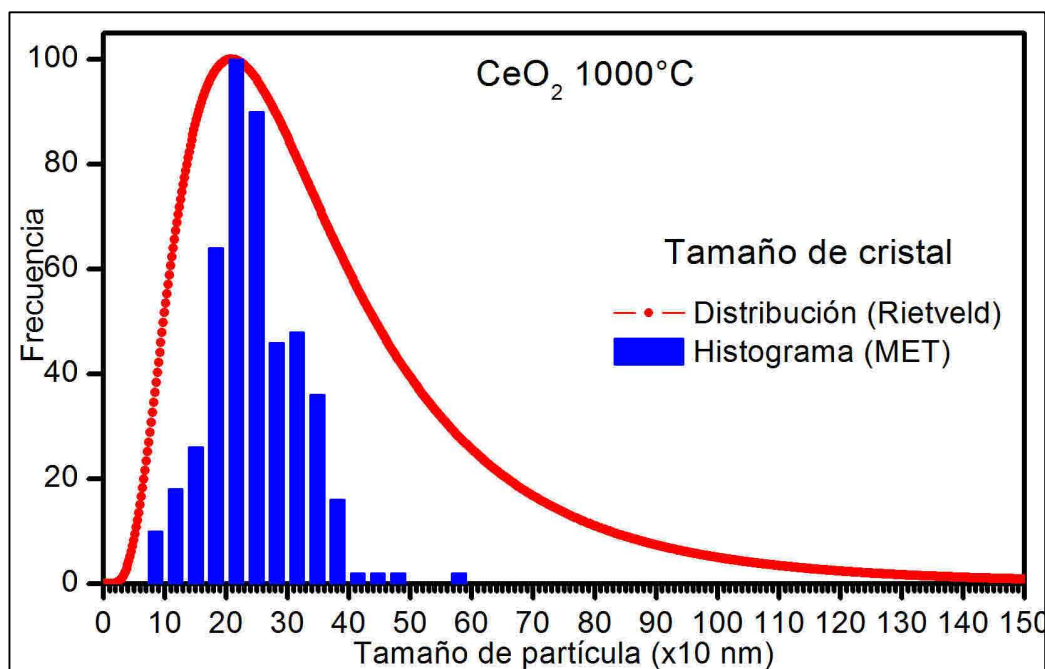


Figura 4.18. La Curva roja es la distribución de tamaño de cristal obtenida con el refinamiento de estructuras cristalinas por el método de Rietveld. Las Barras azules son el histograma de los tamaños de cristal medidos en las imágenes de MET.

Las imágenes de MET de CeO<sub>2</sub> (1000°C), mostradas en la Figura 4.19, presentan una de las problemáticas para obtener el histograma de los tamaños de cristal, ésta consistió en la dificultad de distribuir claramente los cristales de CeO<sub>2</sub> sobre el portamuestra para MET tal como se observa en la Figura 4.19A, para resolver ésta situación y mejorar la estadística del histograma los datos se obtuvieron a partir de imágenes tomadas en diferentes regiones de la muestra, esto provocó que se emplearan diversas micrografías las cuales presentaban una distribución de partículas clara aunque en una cantidad pequeña como lo vemos en las Figuras 4.19B y 4.19C.



Otra aspecto importante fue la anisotropía de los tamaños de cristal que se observa en las imágenes de la Figura 4.19, para obtener los datos del histograma se midió el tamaño longitudinal más largo en cada cristal, la justificación radica en que la combinación lineal de armónicos esféricos para cada dirección hkl, Ecuación 1.41, representa una fracción del tamaño promedio de cristal el cual es en principio la dimensión longitudinal más grande del cristal, es decir, que se puede considerar como la dimensión del diámetro de una esfera la cual encapsula al cristal anisotrópico.

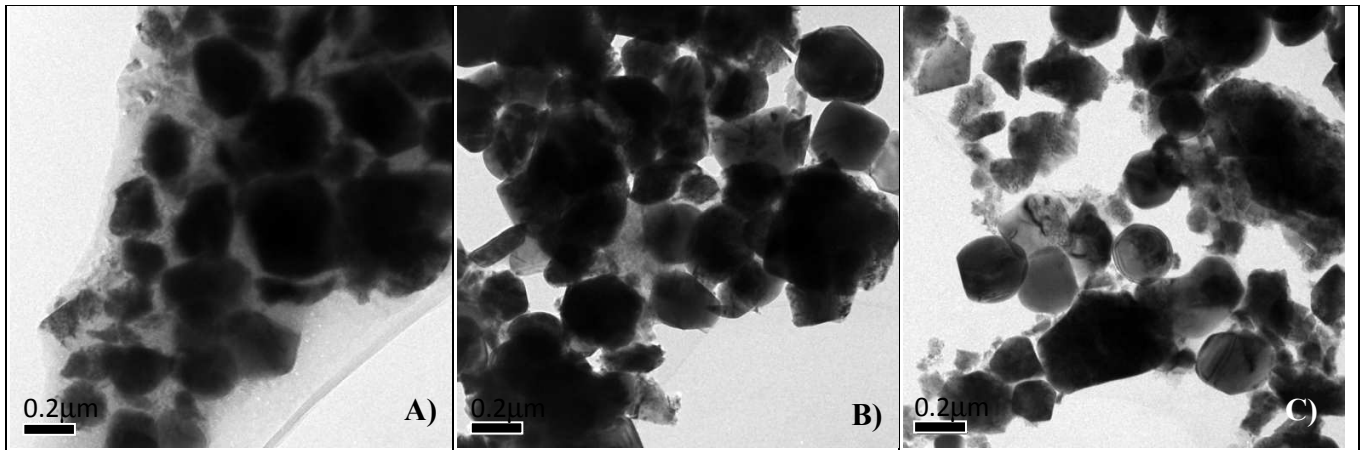


Figura 4.19. Imágenes de Microscopía Electrónica de Transmisión de CeO<sub>2</sub> (1000°C).

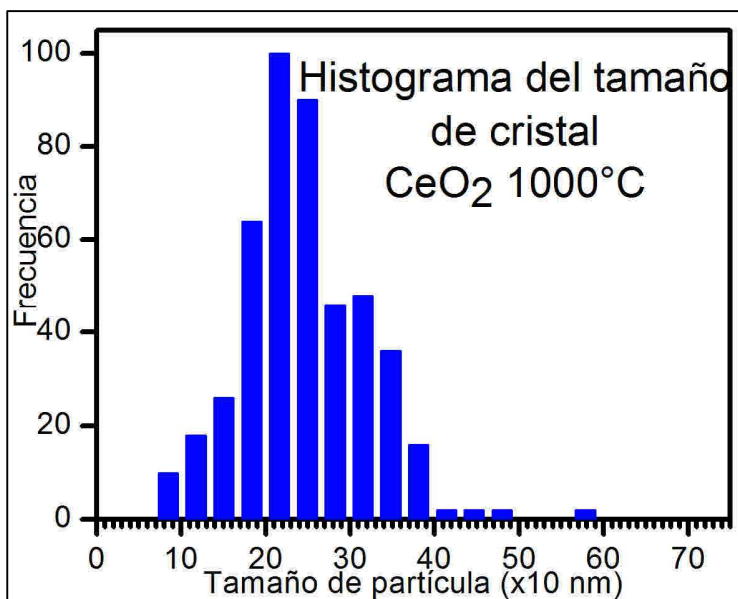


Tabla 12.- Datos del Histograma	
Promedio del tamaño de cristal [nm] $\bar{D}_{histo}^*$	244.23
Ancho medio $\sigma_{histo}^{**}$	74.38

\*Ecuación 1.71.

\*\*Ecuación 1.72.

Figura 4.20. Histograma de los tamaños de cristal de CeO<sub>2</sub> (1000°C) obtenidos por MET.

En la Figura 4.20 se observa el histograma de tamaños de cristal de CeO<sub>2</sub> (1000°C) obtenidos a través de microfografías de MET, la Tabla 4.12 muestra los parámetros estadísticos de dicho histograma.

La Figura 4.21 muestra un promedio de la morfología de los cristales de CeO<sub>2</sub> (1000°C), generada a partir del modelo de armónicos esféricos implementado en el

refinamiento por el método de Rietveld para la anisotropía de tamaño de cristal. Las Figuras 4.21A y 4.21B muestran las caras (100) y (111) respectivamente de un cristal de  $\text{CeO}_2$  obtenido con un refinamiento en el cual no se considera la contribución de la distribución de tamaño de cristal. Las Figuras 4.21C y 4.21D muestran las caras (100) y (111) respectivamente, en este caso si se consideró la distribución de tamaño de cristal para el refinamiento.

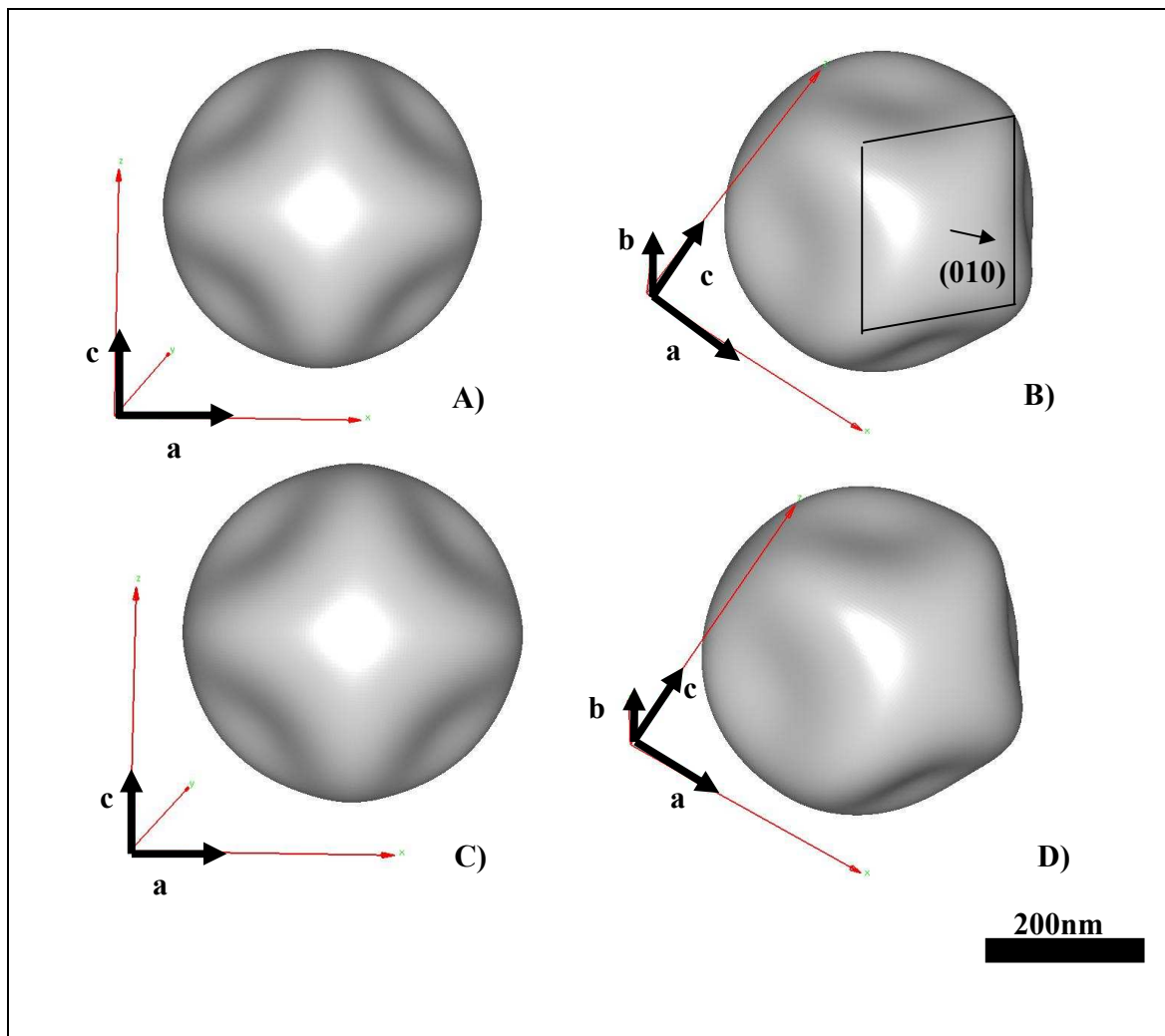


Figura 4.21. Morfología promedio de los cristales de  $\text{CeO}_2$  1000°C, obtenida a partir del refinamiento, sin considerar la distribución de tamaño de cristal A y B, considerando la distribución de tamaño de cristal C y D.

En la Figura 4.21 observamos que no hay una diferencia muy clara entre la morfología del cristal de óxido de cerio obtenida con la implementación del modelo de la distribución de tamaño de cristal y sin la consideración de dicho modelo en el método de Rietveld, lo que si se observa claramente es que las caras (111) no se desarrollaron completamente entre uno y otro modelo, esto se puede deber a las aberraciones del equipo que afectan sobre todo la cara (111) tal como se ve en los resultado del refinamiento del

óxido de cerio tratado a 1000°C en las Figuras 4.16 y 4.17 en donde se observa que en el plano (111) es mayor la diferencia entre el difractómetro experimental y el modelado.

#### 4.4.- Resultados del refinamiento de la estructura cristalina de partículas de plata por el método de Rietveld.

La Tabla 4.13 muestra los resultados del refinamiento por el método de Rietveld para la muestra de partículas de plata. Observamos los cambios de la microestructura y cristalografía presentados al emplear el modelo isotrópico de tamaño de cristal, descrito en la sección 1.3.2.1, y el modelo anisotrópico de tamaño de cristal descrito en la Sección 1.3.2.2.

Tabla 4.13.- Resultado del refinamiento por Rietveld de Ag		
	Modelo Isotrópico	Modelo Anisotrópico
Tamaño promedio de cristal [nm]	19.9 (1)	20.4 (1)
Parámetros de red [Å] a=b=c	4.0908 (1)	4.0908 (1)
Porcentaje de microdeformación	0	0.0024 (6)
Rwp	10.607	8.347

La siguiente figura corresponde a las curvas típicas del refinamiento de estructuras cristalinas por el método de Rietveld de la muestra de partículas de plata, para obtener el patrón de difracción de rayos X modelado se empleó el modelo isotrópico de tamaño de cristal.

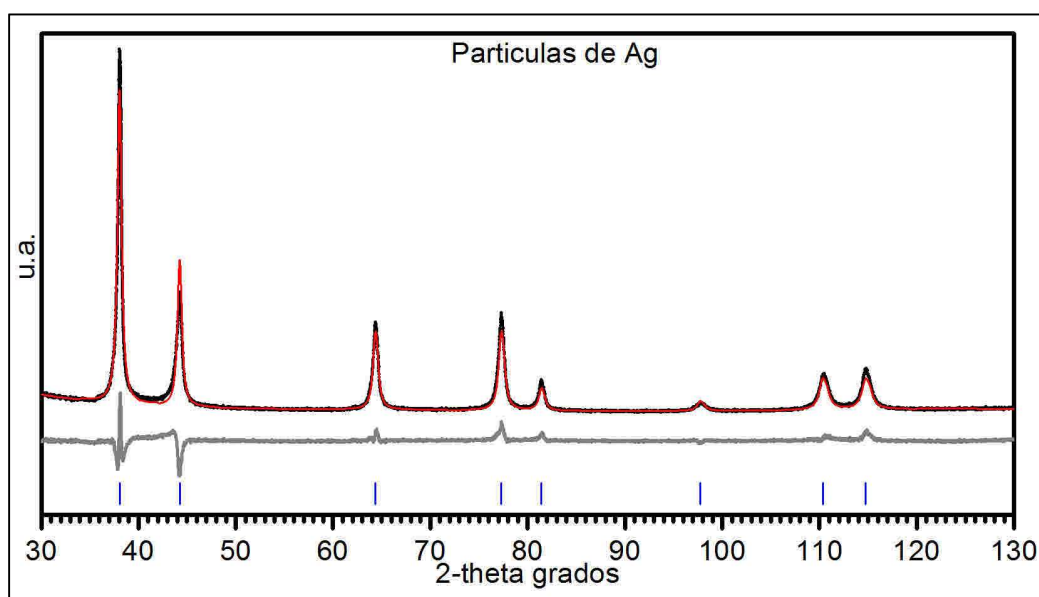


Figura 4.22. Gráficas del refinamiento por el método de Rietveld considerando un tamaño de cristal promedio isotrópico. Difractograma experimental curva de color

negro, difractograma modelado curva de color rojo, diferencia entre ellas curva de color gris. Las marcas azules corresponden a las reflexiones de Bragg de Ag.

La Figura 4.23 corresponde a las curvas típicas del refinamiento de estructuras cristalinas por el método de Rietveld de las partículas de plata considerando el modelo anisotrópico de tamaño de cristal.

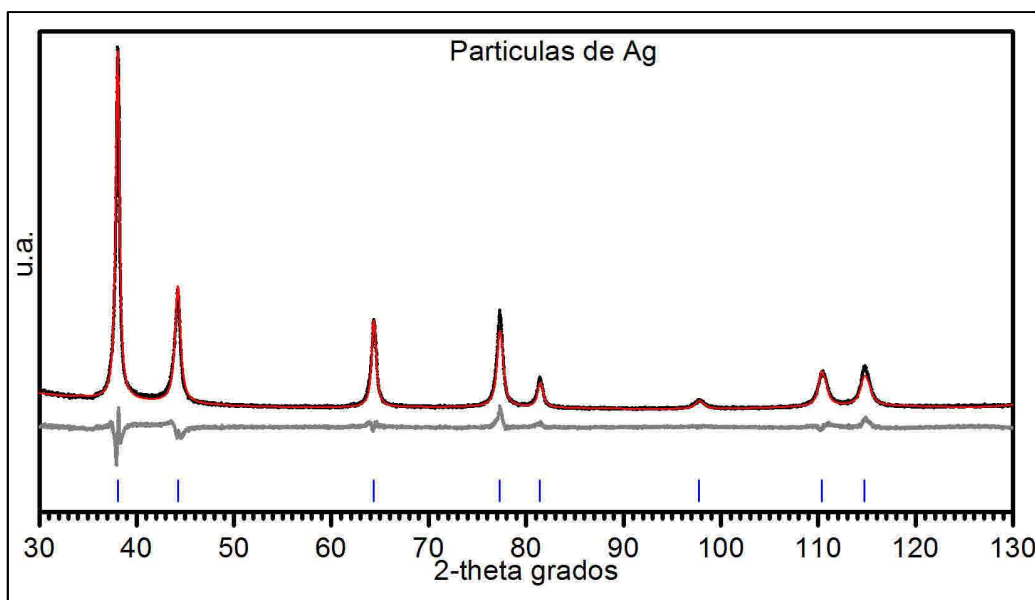


Figura 4.23. Gráficas del refinamiento por el método de Rietveld considerando la anisotropía de tamaño de cristal. Difractograma experimental curva de color negro, difractograma modelado curva de color rojo, diferencia entre ellas curva de color gris. Las marcas azules corresponden a las reflexiones de Bragg de Ag.

En la Figura 4.22 se observa la primera aproximación del refinamiento por el método de Rietveld. La siguiente aproximación incluye la anisotropía de tamaño de cristal, en la Figura 4.23 se observan las gráficas obtenidas a través de dicho refinamiento, es evidente que la diferencia entre el difractograma experimental y modelado disminuyó considerablemente; esto se debe a que se considera para cada dirección hkl una función del pico de difracción con diferente ancho. En la Tabla 4.13 se muestra que el residuo del refinamiento obtenido empleando el modelo de anisotropía de tamaño de cristal es relativamente menor al residuo del refinamiento obtenido empleando un tamaño de cristal promedio isotrópico, además el residuo es relativamente grande comparado con los resultados de las muestras de óxido de cerio, lo que puede significar que hay aberraciones de la muestra que faltan por incluir en el modelo de refinamiento.

En la Figura 4.24 observamos las curvas típicas del refinamiento de estructuras cristalinas considerando la tercera aproximación que consiste en la implementación de la anisotropía de tamaño de cristal y el modelo de distribución de tamaño de cristal propuesto en la sección 1.3.3.

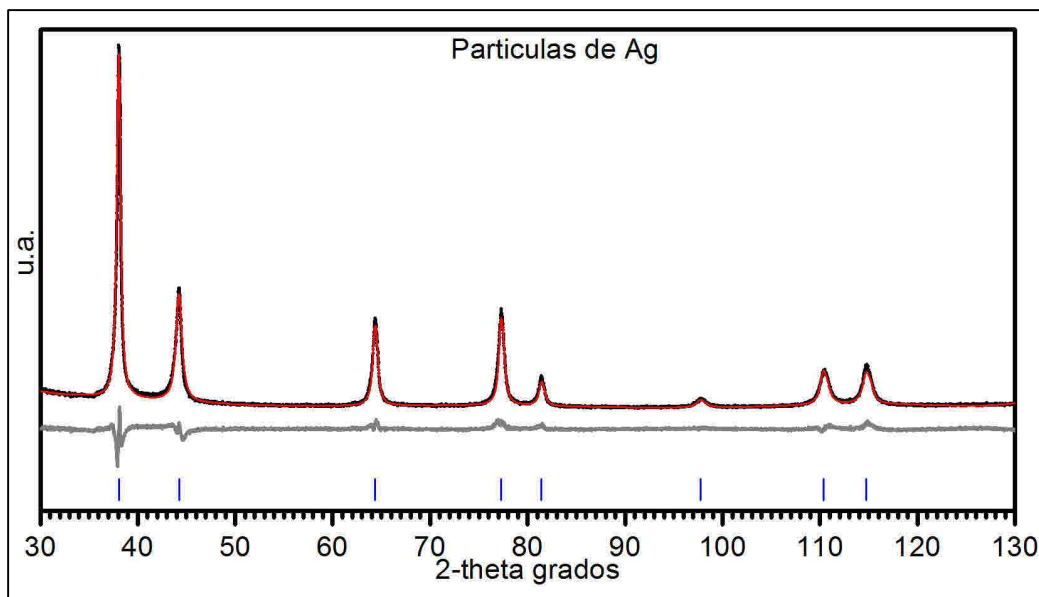


Figura 4.24. Gráficas del refinamiento por el método de Rietveld considerando la distribución de tamaño de cristal. Difractograma experimental curva de color negro, difractograma modelado curva de color rojo, diferencia entre ellas curva de color gris. Las marcas azules corresponden a las reflexiones de Bragg de Ag.

<b>Tabla 4.14.- Resultado del refinamiento por Rietveld de la muestra de Ag considerando la distribución de tamaño de cristal.</b>	
<b>Tamaño promedio de cristal [nm]</b>	<b>21.6 (2)</b>
<b>Parámetros de red [Å] a=b=c</b>	<b>4.09085 (9)</b>
<b>Porcentaje de microdeformación</b>	<b>0.0023 (7)</b>
$\sigma = \frac{\Delta D^*}{\bar{D}}$	<b>0.64 (8)</b>
<b>Rwp</b>	<b>7.927</b>

\*Ecuación 1.69.

En la Tabla 4.14 se observa como el tamaño promedio de cristal aumentó y el residuo disminuyó comparados con la Tabla 4.13, esto se debe a la contribución de la distribución de tamaño de cristal debido a que ésta modela el ancho de los picos de difracción dado por la distribución de tamaños en la muestra. A pesar de que el residuo disminuyó se siguen observando aberraciones no modeladas, se puede ver en la diferencia entre el patrón de difracción experimental y modelado de la Figura 4.24.

Para comparar con los resultados de microscopía electrónica de transmisión se calculó el  $\bar{D}_s$  de la Ecuación 1.70, para lo cual se sustituyó el valor de tamaño de cristal promedio  $\bar{D}$  obtenido durante el refinamiento por el método de Rietveld,  $aver\_size\_mu$ , tal como se presenta en la línea 27 de la 3.1, y se calculó el ancho medio de la distribución lognormal del tamaño de cristal sustituyendo en la Ecuación 3.3 los valores de  $\mu$  y  $\sigma$ , es

decir “aver\_size\_mu” y “sigma” respectivamente extraídos del archivo de control de refinamiento, los parámetros de la función de distribución lognormal se presentan en la Tabla 4.15.

<b>Tabla 4.15.- Parámetros de la función de distribución lognormal obtenidos por el método de Rietveld, de Ag</b>	
$\bar{D}_s$ [nm]	<b>16.2</b>
S desviación estándar de D*	<b>14.14</b>

\*Obtenido a partir de la Ecuación 3.3.

La función de distribución lognormal de tamaño de cristal fue graficada sustituyendo los valores de  $\mu = \bar{D}_s$  y  $\sigma$  en la Ecuación 3.2 y se comparó con el histograma de los tamaños de cristal obtenidos a través de imágenes de Microscopía Electrónica de Transmisión (MET), tal como se muestra en la Figura 4.25.

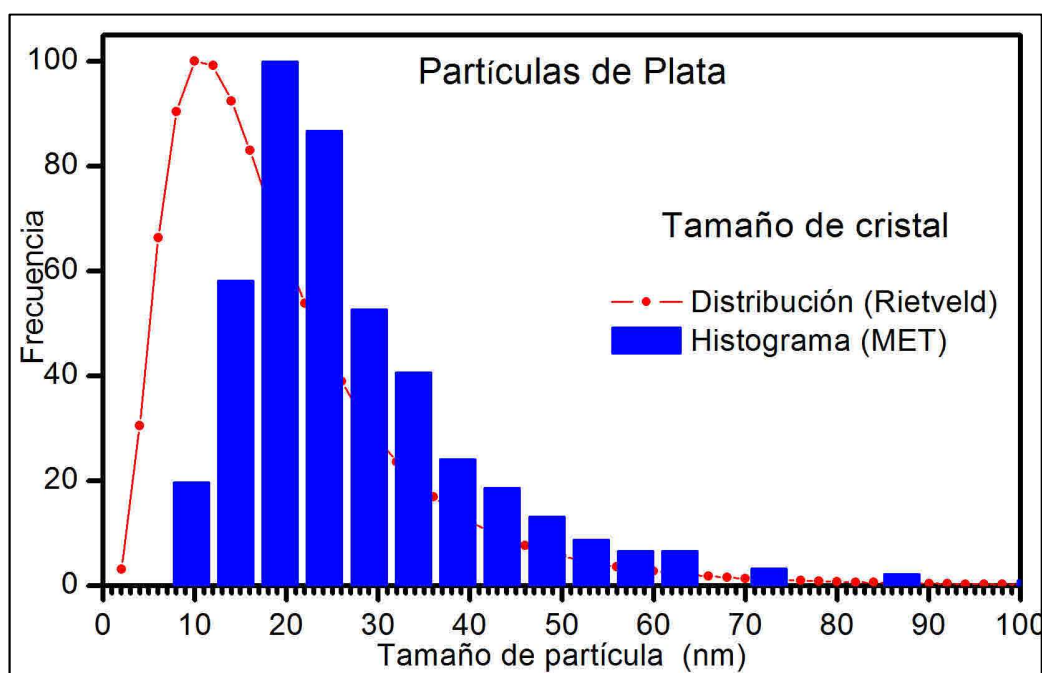


Figura 4.25. Curva roja, distribución de tamaño de cristal obtenida con el refinamiento de estructuras cristalinas por el método de Rietveld. Barras azules, histograma de los tamaños de cristal medidos en las imágenes de MET.

Las imágenes de MET de plata, mostradas en la Figura 4.26, presentan una de las problemáticas para obtener el histograma de los tamaños de cristal, ésta consistió en la dificultad de distribuir claramente los cristales de plata sobre el portamuestra para MET tal como se observa en la Figura 4.26A, para resolver ésta situación y mejorar la estadística del histograma los datos se obtuvieron a partir de imágenes tomadas en diferentes regiones de la muestra, esto provocó que se emplearan diversas micrografías las cuales presentaban una distribución de partículas clara aunque en una cantidad pequeña como lo vemos en las Figuras 4.26B y 4.26C.



Otra aspecto importante fue la anisotropía de los tamaños de cristal que se observa en las imágenes de la Figura 4.26, para obtener los datos del histograma se midió el tamaño longitudinal más largo en cada cristal, la justificación radica en que la combinación lineal de armónicos esféricos para cada dirección hkl, Ecuación 1.41, representa una fracción del tamaño promedio de cristal el cual es en principio la dimensión longitudinal más grande del cristal, es decir, que se puede considerar como la dimensión del diámetro de una esfera la cual encapsula al cristal anisotrópico.

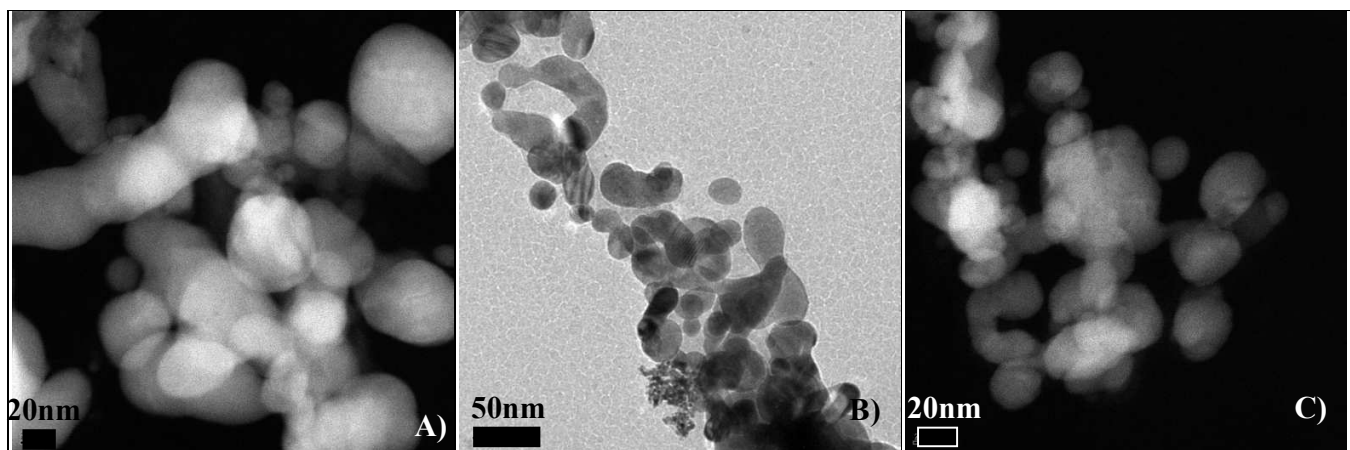


Figura 4.26. Imágenes de Microscopía Electrónica de Transmisión de plata.

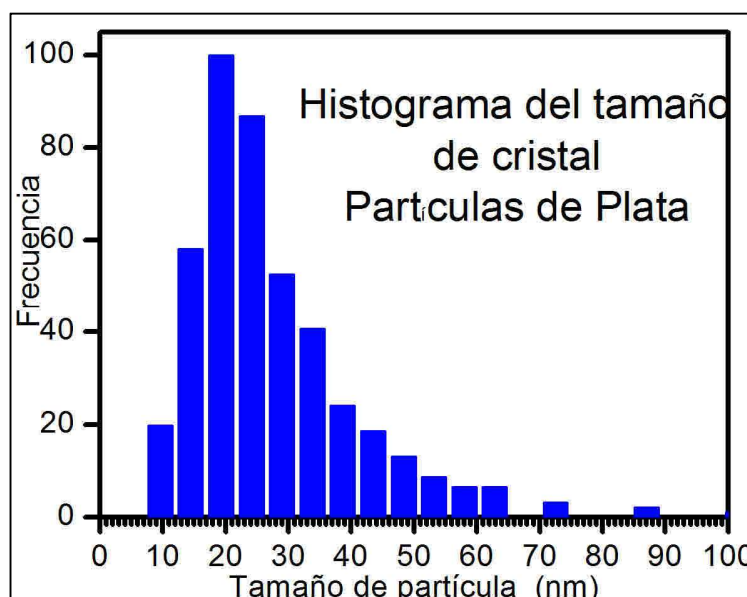


Tabla 16.- Datos del Histograma	
Promedio del tamaño de cristal [nm] $\bar{D}_{histo}$ *	27.5994045
Ancho medio $\sigma_{histo}$ **	13.4338951

\*Ecuación 1.71.

\*\*Ecuación 1.72.

Figura 4.27. Histograma de los tamaños de cristal de la muestra de de Ag obtenidos por MET

En la Figura 4.27 se observa el histograma de tamaños de cristal de la muestra de plata obtenidos a través de microfografías de MET, la Tabla 4.16 muestra los parámetros estadísticos de dicho histograma.

La Figura 4.28 muestra un promedio de la morfología de los cristales de plata, generada a partir del modelo de armónicos esféricos implementado en el refinamiento por

el método de Rietveld para la anisotropía de tamaño de cristal. Las Figura 4.28A y 4.28B muestran las caras (100) y (111) respectivamente de un cristal de plata obtenido con un refinamiento en el cual no se considera la contribución de la distribución de tamaño de cristal. Las Figura 4.28C y 4.28D muestran las caras (100) y (111) respectivamente, en este caso sí se consideró la distribución de tamaño de cristal para el refinamiento.

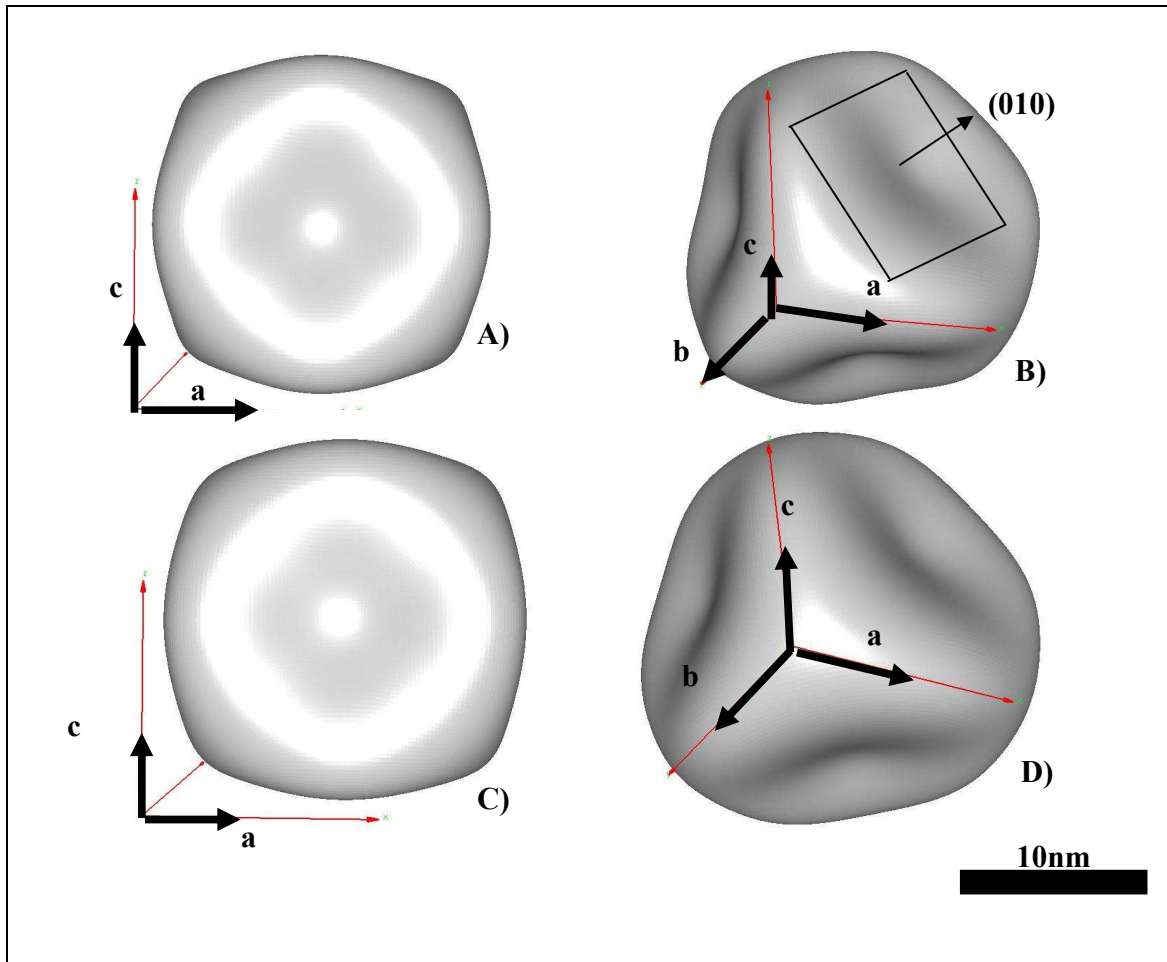


Figura 4.28. Morfología promedio de los cristales de plata, obtenida a partir del refinamiento, sin considerar la distribución de tamaño de cristal A y B, considerando la distribución de tamaño de cristal C y D.

En la Figura 4.28 se observa que la morfología de la plata no varía notablemente al implementar el modelo de distribución de tamaño de cristal y al no implementarlo en el método de Rietveld. Se puede ver que tanto en las caras (100) una depresión que se puede deber a una aberración de la muestra, también en las caras (111) se observa una protuberancia, lo que podría indicar al existencia de una aberración correlacionada con estas dos caras, o bien, una aberración externa que afecta hasta el ángulo 2-theta de 50 tal como se ve en la Figura 1.24.



## Conclusiones

De las tres muestras de óxido de cerio, tratadas a 600°C, 800°C y 1000°C, observamos que el mejor refinamiento por el método de Rietveld corresponde al óxido de cerio tratado a 600°C, esto se debe a que las aberraciones por la geometría del equipo sobre el patrón de difracción de rayos X experimental son opacadas por el ancho de los picos de difracción debido a la microestructura y además no fueron detectadas aberraciones de la muestra, como defectos de la red cristalina, que podrían afectar considerablemente el patrón de difracción experimental. A diferencia de las muestras de óxido de cerio tratadas a 800°C y 1000°C cuyos patrones de difracción de rayos X experimentales muestran la presencia de aberraciones debido a la geometría del difractómetro que aún faltan por modelar. En las tres muestras observamos como mejoraron los refinamientos al aplicar el modelo de anisotropía de tamaño de cristal y además se presentó un aumento en el tamaño promedio del cristal, lo que significa que la contribución a los anchos de los picos de difracción no sólo se debe a un tamaño promedio de cristal sino a una variación de este dependiendo de la dirección hkl, atribuyendo una porción del ancho a la microdeformación y efectos de la geometría del difractómetro.

El modelo de distribución de tamaño de cristal, implementado en el refinamiento de estructuras cristalinas por el método de Rietveld de las tres muestra de óxido de cerio, aunado al modelo de anisotropía de tamaño de cristal favorecieron los refinamientos, pues los residuos disminuyeron considerablemente, sin que hubieran cambios significativos en la cristalografía del material, los cambios se presentaron en los parámetros de microestructura, como vimos en las Tablas 4.1 y 4.2 de óxido de cerio a 600C, las Tablas 4.5 y 4.6 de óxido de cerio a 800°C, y las Tablas 4.9 y 4.10 de óxido de cerio a 1000°C. Lo que significa que una fracción de los anchos de los picos de difracción se debe en gran medida a los diferentes tamaños de cristal en la muestra disminuyendo la contribución de las microdeformaciones y sugiriendo la implementación de otros modelos de defectos sobre las muestras como defecto lineales, fallas de apilamiento, vibraciones anisotrópicas de los átomos debido a la energía térmica inherente a la muestra.

En los tres casos de óxido de cerio el centro de la función de distribución de tamaño de cristal obtenida a través del método de Rietveld coincide con el centro del histograma de los tamaños de cristal obtenido por imágenes de MET, lo cual indica que la frecuencia de tamaños de cristal en difracción de rayos X y MET tienden al mismo valor aunque el promedio difiere considerablemente debido a la diferencia de la cantidad de muestra en una y otra técnica, un orden de  $10^{23}$  cristales en difracción de rayos X y  $10^2$  en microscopía electrónica de transmisión, lo cual también produjo la diferencia del ancho de la distribución y del histograma, tal como se observa en las Tablas 4.3 y 4.4 para el óxido de cerio tratado a 600°C, en las Tablas 4.7 y 4.8 para el óxido de cerio tratado a 800°C, y en las Tablas 4.11 y 4.12 para el óxido de cerio tratado a 1000°C. La comparación entre la distribución de tamaño de cristal obtenida a través de Rietveld y el histograma obtenido por MET se observa en las Figuras 4.4, 4.11 y 4.18 para el óxido de cerio de 600°C, 800°C y 1000°C respectivamente, la diferencia en el ancho medio entre la distribución y el histograma puede implicar que la implementación de la Lorentziana cuadrada para modelar la distribución de tamaño de cristal en el método de Rietveld no sea la adecuada, lo cual pude sugerir emplear una función analítica cuyo ancho medio a la mitad de la altura

máxima sea menor al de una Lorentziana cuadrada debido a que este ancho está asociado al ancho medio de la función de distribución de tamaño de cristal, podría ser una función Pearson VII con un valor  $m < 1$ , Ecuación 1.24. Esto se puede sugerir debido a que la diferencia entre los centros de la distribución y el histograma es mínima lo cual implica que el modelo de microestructura en el método de Rietveld se aproxima a los valores reales y no se perciben aberraciones que afecten considerablemente los anchos de los picos de difracción.

La muestra de plata a diferencia de las muestras de óxido de cerio, presentó residuos relativamente grandes al aplicar el modelo isotrópico y luego el anisotrópico de la microestructura tal como se ve en la Tabla 4.13, aunque el residuo disminuyó considerablemente al aplicar el modelo anisotrópico de microestructura, el tamaño promedio de cristal y la microdeformación promedio no presentaron grandes cambios. Igual que en el caso de óxido de cerio de 600°C, no se percibieron aberraciones de la geometría del equipo debido al ancho relativamente grande de los picos de difracción, debido a que el ancho asociado a la microestructura opaca la contribución del arreglo experimental al patrón de difracción. A pesar de haber refinado los parámetros de microestructura en el modelo isotrópico y en modelo anisotrópico se percibe en el refinamiento aberraciones que afectan notablemente los picos de difracción de los planos (111) y (100), tal como se ve en la Figura 4.23

Cuando se aplicó el modelo de distribución de tamaño de cristal tampoco hubo gran cambio en los parámetros de microestructura de la plata, tal como se muestra en la Tabla 4.14, y no se corrigieron los efectos de aberración en los picos de difracción de los planos (111) y (100), que son los primeros dos picos de difracción, tal como se ve en la Figura 4.24. Lo anterior aunado a que el centro de la distribución de tamaño de cristal, obtenida por el método de Rietveld, no coincide con el centro del histograma de tamaños de cristal obtenido por MET, como se ve en la Figura 4.25, implica que existe una aberración no modelada en el método de Rietveld, dicha aberración podría ser la existencia de defectos lineales en los cristales de plata, también podrían ser fallas de apilamiento, o vibraciones anisotrópicas de los átomos debido a la energía térmica inherente a la muestra. Como las aberraciones son muy notorias debajo de 50° en 2-theta y además se presenta una ligera “panza” debajo de los dos primeros picos de difracción, se podría suponer la existencia de una fase amorfa que no permite la modelación correcta de los anchos de los primeros dos picos de difracción, es posible que al momento de hacer el análisis de difracción de rayos X se haya detectado dispersión de rayos X del portamuestra de vidrio, pues la muestra de plata no llenó completamente el portamuestra además de que los polvos de plata no eran muy finos provocando huecos entre las pequeñas partículas permitiendo el acceso de rayos X hacia el fondo del portamuestra, o bien, posiblemente se está presentando una fase nanocrystalina de plata de cristales de menos de 5nm, que en difracción de rayos X puede estar interfiriendo pero en microscopía no fue posible detectarla debido a su carácter puntual.

Los anchos medios de la distribución de tamaño de cristal obtenida por Rietveld y del histograma obtenido por MET, respectivamente mostrados en las Tablas 4.15 y 4.16, tienden a ser similares, lo que puede implicar que el modelo de la distribución de tamaño de cristal empleando una función Lorentziana cuadrada es adecuado para la forma esférica de

los cristales de plata, como se ve en la Figura 4.26, pero este argumento tendría que corroborarse después de corregir las aberraciones mencionadas en el párrafo anterior, pues quizá dichas correcciones también alteren el ancho medio de la distribución lognormal.

Las aproximaciones de las distribuciones de tamaño de cristal obtenidas en el presente trabajo, nos dan mucha información respecto a la muestra, pues nos indican la posible presencia de una aberración que afecta los parámetros refinados, como lo vimos en el caso de la muestra de plata, también nos indican la tendencia de los tamaños de cristal en nuestra muestra, lo cual es muy valioso para aplicaciones que requieren de una distribución de tamaño de cristal con un ancho medio estrecho o amplio, tal como ocurrió en los casos de las muestras de óxido de cerio que han sido empleadas como soporte de catalizadores de oro en donde se ha mostrado que a mayor temperatura de tratamiento disminuye la microdeformación promedio, aumenta el tamaño promedio de cristal y ahora podemos decir que también aumenta el ancho medio de la distribución de tamaño de cristal provocando la disminución en la conversión de monóxido de carbono a bióxido de carbono, tal como se presenta en el Anexo A. Por último, el presente trabajo nos ayudará a mejorar los modelos del refinamiento de estructuras cristalinas debido a que nos proporciona una guía elemental para implementar funciones analíticas para modelar casos particulares, esta fase del refinamiento es crucial para poder continuar con una segunda fase en donde sea posible refinar efectos de la muestra que no son fácilmente perceptibles en un patrón de difracción de rayos X.

## Anexo A

### *Actividad Catalítica de catalizadores de oro/óxido de cerio.*

El soporte de óxido de cerio fue tratado a diferentes temperaturas y se depositó oro empleando el método de Deposición-Precipitación Hidróxido de Sodio. [78]

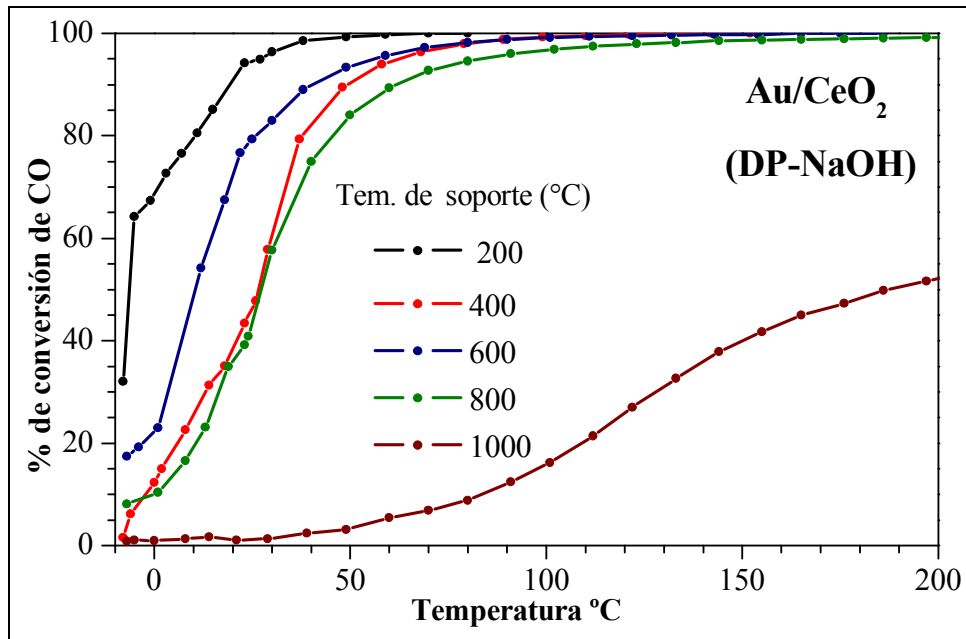


Figura A. Actividad Catalítica en la oxidación de CO, para catalizador con soporte de diferente tamaño.

## Referencias

1. Röntgen, W.C. (1895). Eine Neue Art von Strahlen, Sitzungsberichte der Physikalisch-Medizinischen Gesellschaft zu Würzburg. 300(1), p. 1.
2. Friedrich, W., Knipping, P. & Laue, M. (1912). Annalen der Physik, 346 (10), p. 917.
3. W. H. Bragg & W. L. Bragg, X-rays and cristal structure (London: Bell & Sons, 1915).
4. W. L. Bragg, (1912) *Nature*, 90 (2250), p. 410.
5. Von Laue, M. (1960). Röntgenstrahlinterferenzen, 3rd edition. Frankfurt am Main: Akademische Verlagsgesellschaft.
6. Kitaigorodskii A.I., (1952). X-ray structure analysis of fine-grained and amorphous materials. Moscow-Leningrad: GITT.
7. Guiner, A. (1956). Théorie et Technique de la Radiocristallographie. Paris: Dunod.
8. Hosemann, R. y Bagchi, S.N. (1962). Direct Analysis of Diffraction by Matter. Amsterdam: North-Holland Publishing Company.
9. Vishniakov, J.D. (1975). Advanced methods for Analysis of Deformed Metals. Moscow: Metallurgia.
10. Vainshtein, B.K. (1966). Diffraction of X-rays by Chain Molecules. Amsterdam: Elsevier.
11. Peiser, H.P., Rooksby, H.P. y Wilson, A.J.C., (1960). Diffraction by Polycrystalline Materials. London: Chapman and Hall.
12. Jaroslav, F. y Robert, L.S., (2005) "Defect and microstructure analysis by diffraction" Capitulo 1: Introduction to defect and microstructure analysis or the analysis of real structure.
13. Wilson, A.J.C. (1962a, b, c; 1963a, b).
14. Mitra, G.B. y Halder, N.C. (1964). Acta Cryst. 17, 817.
15. Warren, B.E. y Averbach, B.L. (1950). J. Appl. Phys. 33, 3080-3086.
16. McKeenan, M. y Warren B.E. (1953). J. Appl. Phys. 24, 52-56.
17. Wagner, C.N.J. y Aqua, E.N.(1964). Adv X-ray Anal. 7, 46-65.
18. Williamson, G.K. y Hall W.H. (1953). Acta Metallurgica 1, 22-31.
19. Langford, J.I. (1965). Nature 207, 966-967.
20. Warren, B.E. (1959). J. Appl. Phys. 30(7), pp. 1111-1112.
21. Warren, B.E. (1969) X-Ray Diffraction, Addison-Wesley, Reading, MA.
22. Ewald, P.P. (1933) Handbuch der Physik, Vol. 23, pp. 207-476. Berlin: Springer.
23. Stefano, E. y Liliana, S. (2005) "Defect and microstructure analysis by diffraction" Capitulo 3: Profile fitting and analytical functions.
24. Hall, W.H. & Williamson, G.K. (1951). Proc. Phys. Soc., Lond. B, 64, 946.
25. Warren, B.E. y Averbach, B.L. (1950). J. Appl. Phys. 21, 595-599.
26. Wagner, C.N.J. (1966) Local Atomic Arrangements Studied by X-ray Diffraction, edited by J.B. Cohen y J.B. Hilliard. Gordon and Breach, New York.

27. Guiner, A. (1963) X-ray Diffraction. W.H. Freeman, San Francisco.
28. Young, R.A. (ed)(1993). The Rietveld method. Oxford: Oxford University Press.
29. Rietveld, H.M. (1969). J. Appl. Cryst. 2, 65-71.
30. Enzo, S. y Parrish, W. (1984). Adv. X-ray Anal. 27, 37-44.
31. Plevert, J. y Louër, D. (1990). J. Chim. Phys. 87, 1427-1440.
32. Dal Maschio, R., Diré, S., Carturan, G., Enzo, S. y Battezzati, L. (1992). J. Mater. Res. 7, 435.
33. Hall, M.M., Veeraghavana, V.G., Rubin, H. y Wintchell, P.G. (1977). J. Appl. Cryst. 10, 66.
34. Stefano, E. y Liliana, S. (2005) "Defect and microstructure analysis by diffraction"  
Capítulo 3: Profile fitting and analytical functions.
35. Langford, J.I. (1978). J. Appl. Cryst. 11, 10.
36. Jones, F.W. (1938). Proc. Roy. Soc. A166, 16.
37. Stokes, A. R. (1948). Proc. Roy. Soc. A, 61, 382.
38. Laue, V. (1926). *Ann. Phys., Lpz.*, 81, 877.
39. Dollase, W.A. (1986). J. Appl. Cryst. 19, 267-272.
40. Ahtee, M., Unonius, L., M. and Suortti, P. (1984). J. Appl. Cryst. 17, 352-357.
41. Caglioti, G., Paoletti, A. y Ricci F.P. (1958). Nuclear Instruments, 3 (4), pp. 223-228
42. Hewat, A.W. (1986). Materials Science Forum, 9, 69
43. Fawcett, T. G., Crowder, C. E., Brownwell, S. J., Zhang, Y., Hubbard, C., Schreiner, W., Hamill, G. P., Huang, T. C., Sabino, E., Langford, J. I., Hamilton, R. & Louër, D. (1989). In methods and practices in X-ray powder diffraction, edited by R. Jenkins, section 13.3. International centre for diffraction data, Swathmore, USA.
44. Madsen, I.C. y Hill, R.J. (1988) J. Appl. Cryst. 21, 398-405.
45. Louër, D. y Langford, J.I. (1988) J. Appl. Cryst. 21, 430-437.
46. Enzo, S., Fagherazzi, G., Benedetti, A. y Polizzi, S. (1988) J. Appl. Cryst. 21, 536-542
47. Howard, S.A. y Preston, K.D. (1989) Rev. Mineral. 20, 217-275
48. Alexander, L.E. (1954). J. Appl. Phys. 25, 155-161
49. Wilson, A.J.C. (1963). Mathematical Theory of X-ray Powder Diffractometry. New York: Gordon & Breach.
50. Howard, C.J. (1982) J. Appl. Cryst. 15, 615-620.
51. Cheary, R.W. y Coelho, A.A. (1992) J. Appl. Cryst. 25, 109-121.
52. Klug, H.P. y Alexander, L.E. (1974) X-ray Diffraction Procedures, 2nd ed., pp. 270-279. New York: Wiley-Interscience.
53. Berger, H. (1986) Study of the  $K\alpha$ -Emission Spectrum of Copper. X-Ray Spectrometry, 15,241-243
54. G Hölzer, M. Fritsch, M. Deutsch, J. Härtwig, y E. Förster.(1997)  $K\alpha_{1,2}$  and  $K\beta_{1,3}$  X-ray emission lines of the 3d transition metals. Phys. Rev. A, 56(6),4554-4568.

55. Wood, W.A. (1941) *J. Sci. Instrum.* 18, 153.
56. Wood, W.A. (1943) *Nature, Lond.* 151, 585.
57. Patterson, A.L. (1939) *Phys. Rev.* 56, 972-978.
58. Waller, I. (1939) *Nova Acta R. Soc. Sci. Upsal.* 11, 7, I.
59. Stokes, A.R. y Wilson, A.J.C. (1942) *Proc. Camb. Phil. Soc.* 38, 313.
60. Brindley, G.W. (1940) *proc. Phys. Soc.* 52, 117.
61. Dehlinger, U. (1927) *Z. Kristallogr.* 65, 615.
62. Boas, W. (1937) *Z. Kristallogr.* 97, 354.
63. Scherrer (1920) "Zsigmondy Kolloidchemie", 3rd ed. p. 387.
64. Bragg (1933) "Crystalline State", 1, 189.
65. Seljakow (1925) *Z. Phys.* 31, 439.
66. Scherrer, D. (1918) *Nachr. Ges. Wiss. Göttinger*, 26 September, 98-100.
67. Patterson, A. L. (1939) *Phys. Rev.* 56, 972.
68. Stokes, A.R. y Wilson, A.J.C. (1943) *Phys. Soc. Lvi.* 3, 174.
69. Järvinen, M. (1993) *J. Appl. Cryst.* 26, 525-531.
70. Järvinen, M. (1985) Unpublished lectura notes 2/85. Lapeenranta university of Technology, Finland.
71. Kara, M. y Kurki-Suonio, K. (1981) *Acta Cryst.* A37, 201-210.
72. Honkimäki, V. (1996b) *J. Appl. Cryst.* 29. 625-631.
73. Balzar D. y Popa, N.C. Crystal Size and Residual Strain/Stress Modeling in Rietveld Refinement, Chapter 5, pp 125-145 en *Diffraction Analysis of the Microstructure of materiales*, edited by Mittemeijer E.J. y Scardi P., Springer 2004
74. Bergmann, J. Beiträge zur Auswertung und Versuchsplanung in der Röntgenpulverdiffraktometrie. PhD thesis, TU Dresden, 1984.
75. Melcher, D. Beiträge zur Korn-/Sunkorngrößenanalyse mittels Röntgenpulverdiffraktometrie. Master's thesis, TU Dresden, 1988
76. Bertaut, E.F. (1950) *Acta Cryst.* 3, 14.
77. Bergmann, J., Kleeberg, R., Haase, A. & Breidenstein, B. (2000). *Mat. Sci. Forum*, 347-349, 303-308. "Advanced Fundamental Parameters Model for Improved Profile Analysis".
78. Ovalle., O. "Síntesis y caracterización de nanopartículas de Oxido de Cerio". Tesis de Licenciatura en Física, UANL-UNAM, 2009.
79. Hoelzer, *Phys. Rev. A* 6, 4554 (1997)
80. Popa, N.C. y Balzar D. (2002) *J. Appl. Cryst.* 35,338-346.
81. Eastabrook, J.N. (1952) *Br. J. Appl. Phys.* 3, 349-352
82. Cheary, R.W. y Coelho, A.A. (1998) *J. Appl. Cryst.* 31, 851-861.
83. Zhonghua Wu; Robert E. Benfield; Lin Guo; Huanjun Li; Qinglin Yang; Didier Grandjean; Qianshu Li y Hesun Zhu. *J. Phys.: Condens. Matter* 2001, 13, 5269.
84. P. Lamparter, Crystallite sizes and microstrains from x-ray diffraction line profile analysis.