

$$K_2Pr_{2/3}Ta_2O_7 \sum_{i=1}^n \frac{(I_i^{exp} - I_i^{cal})^2}{I_i^{exp}} S_y$$

REFINAMIENTO ESTRUCTURAL POR EL  
MÉTODO DE RIETVELD A TRES FASES DEL  
SISTEMA  $K_2Pr_{2/3}Ta_2O_7$

Francisco Alejandro Vargas Fajardo

Químico Industrial

Álvaro E. Varón Sabogal

Químico Industrial

Hoover Albeiro Valencia Sánchez

Profesor de la UTP



Universidad  
Tecnológica  
de Pereira

## 1. TABLA DE CONTENIDO.

1. TABLA DE CONTENIDO.....	2
2. ÍNDICE DE FIGURAS. ....	3
3. INDICE DE TABLAS. ....	4
4. JUSTIFICACIÓN. ....	5
5. OBJETIVOS. ....	6
5.1. OBJETIVO GENERAL.....	6
5.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS. ....	6
6. MARCO DE REFERENCIA. ....	6
6.1. La serie Ruddlesden-Popper de perovskitas.....	6
6.2. Bronce de tungsteno .....	7
6.3. Método de Rietveld.....	8
6.4. Cálculo de la intensidad de los picos de difracción de rayos-X.....	9
6.5. Factor de escala. ....	9
6.6. Factor de polarización de Lorentz. ....	10
6.7. Factor de forma estructural.....	10
6.7.1. Gaussiana (G).....	10
6.7.2. Lorentziana (L) .....	11
6.7.3. Pseudo-Voigt (pV).....	11
6.7.4. Thompson-Cox-Hastings.....	12
6.8. Cálculo del factor de estructura. ....	12
6.9. Textura. ....	13
6.9.1. La función de Rietveld usual. ....	13
6.9.2. La función de March.....	14
6.10. La función March-Dollase en GSAS.....	14
6.11. Factor de absorción.....	14
6.12. Fondo. ....	15

6.13.	Polinomios de Chebyshev[19].	15
6.14.	Criterios de ajuste para el refinamiento.	16
6.14.1.	Residuo de patrón pesado.	16
6.14.2.	Valor esperado.	16
6.14.3.	Bondad del ajuste.	16
7.	METODOLOGÍA.	17
7.1.	Técnica de refinamiento para el sistema cristalino $K_2Pr_{2/3}Ta_2O_7$ por medio del software GSAS.	17
7.2.	Técnica de refinamiento para el sistema cristalino $K_2Pr_{2/3}Ta_2O_7$ por medio del software <i>Fullprof</i> .	17
8.	RESULTADOS Y DISCUSIÓN.	23
8.1.	Análisis de la refinación hecha por GSAS[22].	23
8.2.	Análisis del refinamiento hecho por <i>Fullprof</i> .	38
9.	CONCLUSIONES.	45
9.1.	Conclusiones a partir del refinamiento por <i>Fullprof</i> .	45
9.2.	Conclusiones a partir del refinamiento por GSAS.	48
10.	RECOMENDACIONES	51
11.	BIBLIOGRAFÍA.	52

## 2. ÍNDICE DE FIGURAS.

ILUSTRACIÓN 1:	SERIE DE RUDDLESDEN-POPPER PARA MANGANATOS	7
ILUSTRACIÓN 2:	ESTRUCTURA TIPO BRONCE DE TUNGSTENO.	8
ILUSTRACIÓN 3:	CONVX-XRD FILE CONVERSION.	18
ILUSTRACIÓN 4:	EDITOR OF PCR FILES.	19
ILUSTRACIÓN 5:	TÉCNICA DE REFINACIÓN PARA EL <i>FULLPROF</i> .	22
ILUSTRACIÓN 6:	ARCHIVO DE INICIO DE GSAS	23
ILUSTRACIÓN 7:	ARCHIVO INICIADO DE GSAS	24
ILUSTRACIÓN 8:	VENTANA DE FASES EN GSAS	24
ILUSTRACIÓN 9:	ADICIÓN DE FASES AL GSAS.	25
ILUSTRACIÓN 10:	ADICIÓN DE HISTOGRAMA AL GSAS	26
ILUSTRACIÓN 11:	EJECUCIÓN DE POWPREF	27
ILUSTRACIÓN 12:	EJECUCIÓN DE GENLES	27
ILUSTRACIÓN 13:	DIFRACTOGRAMA DE GSAS CON LIVEPLOT	28
ILUSTRACIÓN 14:	DIFRACTOGRAMA REFINADO CON CELDA UNIDAD Y CICLOS.	29
ILUSTRACIÓN 15:	LECTURA DE $\chi$ Y NUMERO DE CICLOS.	30

ILUSTRACIÓN 16: RESTRICCIONES DEL FACTOR TÉRMICO “U” .....	31
ILUSTRACIÓN 17: DIFRACTOGRAMA REFINADO CON “U” Y POSICIONES GAUSSIANAS .....	31
ILUSTRACIÓN 18: VENTANA DE “FONDO” EN GSAS .....	33
ILUSTRACIÓN 19: DIFRACTOGRAMA REFINADO CON FUNCION DE FONDO.....	33
ILUSTRACIÓN 20: VENTANA DE “ORIENTACION PREFERENCIAL” EN GSAS .....	34
ILUSTRACIÓN 21: DIFRACTOGRAMA REFINADO CON ORIENTACION PREFERENCIAL .....	35
ILUSTRACIÓN 22: DIFRACTOGRAMA REFINADO CON LA FASE BRONCE DE TUNGSTENO Y FASE ANHIDRA.....	36
ILUSTRACIÓN 23: DIFRACTOGRAMA REFINADO CON LAS TRES FASES (BRONCE DE TUNGSTENO, ANHIDRA E HIDRATADA).....	37
ILUSTRACIÓN 24: DIFRACTOGRAMA CON POSICIONES DE BRAGG DE LAS TRES FASES .	38
ILUSTRACIÓN 25: DIFRACTOGRAMA GENERADO POR LOS VALORES DADOS EN TABLA 1, TABLA 2 Y TABLA 3. ....	40
ILUSTRACIÓN 26: DIFRACTOGRAMA OBTENIDO POR EL ALGORITMO DE LA ILUSTRACIÓN 3. ....	41
ILUSTRACIÓN 27: PARÁMETROS DEL PATRÓN REFINADOS. (FONDO, ABSORCIÓN Y CERO.).....	41
ILUSTRACIÓN 28: PARÁMETROS DE PERFIL REFINADOS PARA LA FASE P4BM. ....	42
ILUSTRACIÓN 29: PARÁMETROS DE PERFIL REFINADOS PARA LA FASE I4/MMM. ....	42
ILUSTRACIÓN 30: PARÁMETROS DE PERFIL REFINADOS PARA LA FASE P4/MMM.....	43
ILUSTRACIÓN 31: MENSAJE DE MATRIZ SINGULAR.....	45
ILUSTRACIÓN 32: FALSOS MÍNIMOS [14].....	47
ILUSTRACIÓN 33: FASE P4BM POR EL SOFTWARE DIAMOND.....	49
ILUSTRACIÓN 34: FASE I4/MMM POR EL SOFTWARE DIAMOND.....	50
ILUSTRACIÓN 35: FASE P4/MMM POR EL SOFTWARE DIAMOND. ....	50
ILUSTRACIÓN 36: ERROR RECURRENTE EN EL GSAS. ....	51

### 3. INDICE DE TABLAS.

TABLA 2: DATOS CRISTALOGRAFICOS FASE P4BM (TIPO BRONCE DE TUNGSTENO).....	38
TABLA 3: DATOS CRISTALOGRAFICOS FASE I4/MMM (ANHIDRA) .....	39
TABLA 4: DATOS CRISTALOGRAFICOS FASE P4/MMM (HIDRATADA).....	39
TABLA 5: DATOS CRISTALOGRAFICOS FASE P4BM REFINADOS. ....	43
TABLA 6: DATOS CRISTALOGRAFICOS FASE I4/MMM REFINADOS. ....	44
TABLA 7: DATOS CRISTALOGRAFICOS FASE P4/MMM REFINADOS. ....	44
TABLA 8: CRITERIOS DE REFINAMIENTO OBTENIDOS. ....	44

## 4. JUSTIFICACIÓN.

A partir de la tesis de doctorado [1], [2] se continúa con el estudio de una de las tres fases que arroja el policristal obtenido ( $K_2Pr_{2/3}Ta_2O_7$ ) por el método de estado sólido convencional y que tiene propiedades como fotocatalizador en la región del espectro visible. De esta manera se pretende refinar el policristal, demostrando que existen solo tres fases (Hidratada, anhídrida y tipo bronce de tungsteno) en la muestra sintetizada y no hay duda en la ausencia de nuevas fases o impurezas.

Desde el punto de vista de generación de conocimiento el proyecto procura dar cuenta de que el refinamiento por el método de Rietveld usando difracción de rayos X no está lejos de un estudiante de pregrado de esta Escuela, y puede ser operado teóricamente de una manera entendible [3]–[5]. Incursionar en el manejo de los software (GSAS y Fullprof), para estudiantes de pregrado, poniendo en curso la aplicación de los conocimientos químicos y matemáticos adquiridos previamente en su carrera, servirá como perfeccionamiento de los estudiantes en el campo investigativo y propositivo para futuras investigaciones en materiales [6], [7].

Es necesaria la actualización de las técnicas de caracterización de materiales por parte de los estudiantes. Una de las técnicas más usadas es la difracción de rayos X (DRX). Su interpretación y aplicación debe estar al alcance de los estudiantes de química y con este trabajo se trata de actualizar en esta técnica. El refinamiento por el método de Rietveld es un parámetro importante en la caracterización de nuevos materiales sintetizados, por lo tanto, se hace necesario el entendimiento de esta técnica y establecer las diferencias existentes entre usar un programa al otro.

El estudio se iniciará con un difractograma de rayos X del policristal, el cual se someterá a modelos teóricos por la técnica de mínimos cuadrados, hasta obtener el mejor ajuste entre ambos [8]–[10]. El patrón de difracción calculado se basa en varios tipos de parámetros como:

- Estructurales (grupo espacial, átomos en la unidad asimétrica, factores térmicos)
- Microestructurales (concentración, tamaño de cristal, microdeformaciones)
- Instrumentales (anchura a la altura media del pico de difracción causada por el instrumento, anchura de las rejillas (slits) utilizadas en la medición, tamaño de la muestra irradiada, penetración del haz de rayos-X en la muestra).

## 5. OBJETIVOS.

### 5.1. OBJETIVO GENERAL.

Refinar el sistema policristalino  $K_2Pr_{2/3}Ta_2O_7$  a tres fases por el método de Rietveld usando GSAS y Fullprof.

### 5.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS.

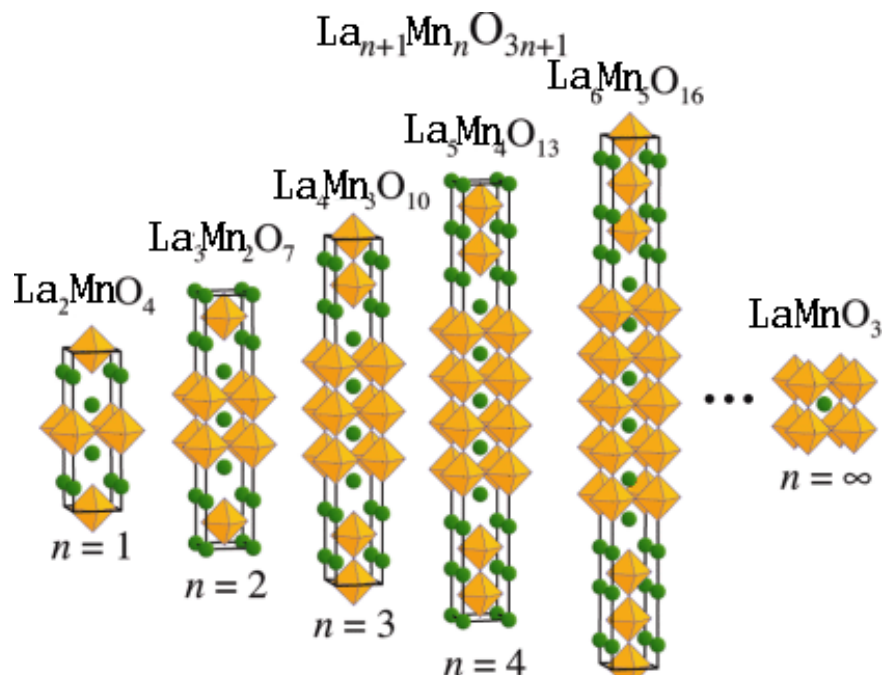
- Minimizar la función residual usando un algoritmo de mínimos cuadrados no lineal por medio de ambos programas (GSAS y FULLPROF).
- Establecer la mejor estrategia de refinación dependiendo del programa utilizado.
- Analizar los datos obtenidos con los dos programas para lograr establecer una comparación e identificar cuál fue la mejor estrategia, programa y refinamiento.

## 6. MARCO DE REFERENCIA.

### 6.1. La serie Ruddlesden-Popper de perovskitas

La estructura cristalina de perovskita es la piedra angular de muchas familias de óxidos de metales de transición que son y han sido de gran interés para las últimas décadas, por ejemplo cupratos, manganitas, niquelatos, rutenatos, titanatos [11].

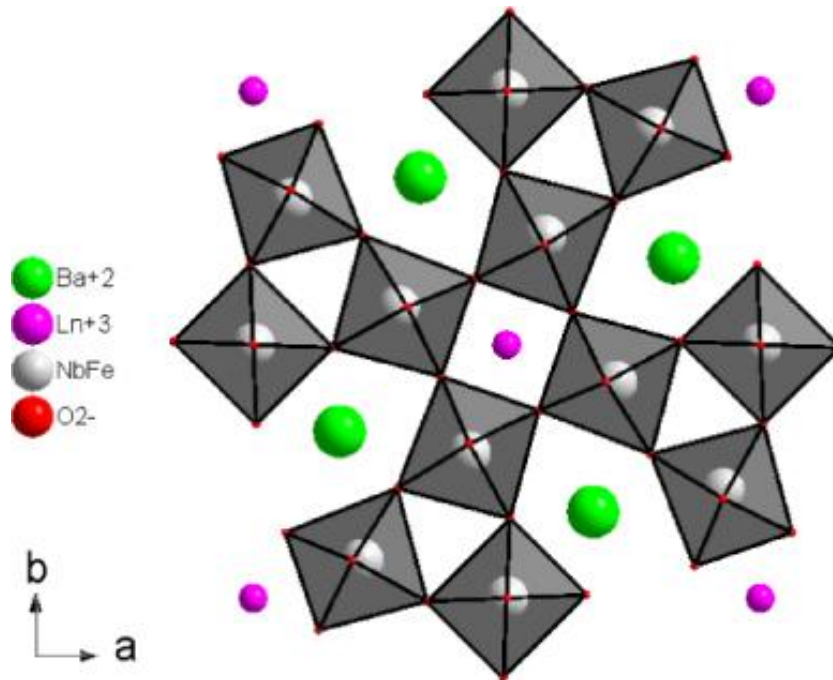
Una serie típica de muestras relacionadas que a menudo se pueden obtener es conocida como la serie (RP) Ruddlesden-Popper que se muestra en la figura. Si, por ejemplo, tomamos el La, la fórmula química RP [12] es:



**Ilustración 1: Serie de Ruddlesden-Popper para manganatos**

## 6.2. Bronce de tungsteno

En 1824, Wöhler, pasando hidrogeno seco sobrecalentado al ácido tungstenato de sodio, se observó la formación de cristales amarillo de apariencia metálica. Esto fue la primera aparición de la formación, un nombre originado de un lustre característico metálico de esos componentes. Bronce de tungsteno son también definido como compuestos no-estequiométricos de formula general  $M_xWO_3$ , donde M es un metal, más comúnmente un alkali y x es una variable menor a 1 [13].



**Ilustración 2: Estructura tipo bronce de tungsteno.**

### 6.3. Método de Rietveld.

Para la función de mínimos cuadrados (denominada residuo) se usa la siguiente fórmula [14]:

#### Ecuación 1

$$S_y = \sum_{i=1}^n \frac{(I_i^{exp} - I_i^{cal})^2}{I_i^{exp}}$$

En esta función,  $I_i^{exp}$  es la intensidad del pico experimental y  $I_i^{cal}$  es la intensidad del pico calculado. El valor de  $S_y$  es una función compleja que incluye todos los parámetros que dan lugar a un patrón de difracción (Parámetros de celda, posición de los átomos, factores Debye-Waller). Además la ecuación no es lineal, por ende se debe obtener un valor mínimo en la ecuación.



## 6.4. Cálculo de la intensidad de los picos de difracción de rayos-X.

Esta clase de cálculo mide punto por punto en el patrón de difracción de polvo, tanto picos de difracción como fondos que sobresalen en el difractograma, y esto se debe a factores físicos que son fácilmente cuantificables[15]. Algunos de estos factores son:

- Estructura cristalina (geometría de la celda unitaria, posiciones atómicas, vibraciones térmicas)
- Características de la muestra (tamaño de cristal, concentración, microtensiones)
- Condiciones instrumentales (foco, monocromaticidad del haz, absorción)

Para este parámetro se utiliza la siguiente ecuación:

### Ecuación 2

$$I_i^{cal} = S_F \sum_{j=i}^{N_{fases}} \frac{f_j}{V_j^2} \sum_{k=1}^{N_{picos}} L_k |F_{k,j}|^2 S_j (2\theta_i - 2\theta_{k,j}) P_{k,j} A_j + bkg_i$$

## 6.5. Factor de escala.

Para el factor de escala se tiene los siguientes parámetros:

### Ecuación 3

$$S_j = S_f \frac{f_j}{V_j^2}$$

Donde:

$S_j$ : Factor de escala de la fase j

$S_f$ : Intensidad del haz (depende de la muestra)

$F_j$ : Fracción volumen de la fase

$V_j$ : Volumen celda de la fase

## 6.6. Factor de polarización de Lorentz.

Este factor depende del instrumento de medición en parámetros como:

- Geometría
- Monocromador (ángulo  $\alpha$ )
- Detector
- Tamaño del haz
- Volumen de la muestra
- Posicionamiento de la muestra (angular)

Así que para cualquier medición en un difractograma de rayos X, el factor de polarización es [16]:

### Ecuación 4

$$L_p = \frac{1 + P_h \cos^2(2\theta)}{2(1 + P_h) \sin^2 \theta \cos \theta}; P_h = \cos^2(2\alpha)$$

## 6.7. Factor de forma estructural.

Las características de los picos de difracción se determinan por la muestra y el instrumento, y se evalúa como  $2\theta$ . De manera que para modelar estos picos de difracción podemos usar las siguientes funciones:

### 6.7.1. Gaussiana (G)

### Ecuación 5

$$G = \frac{\sqrt{4 \ln 2}}{H_k \sqrt{\pi}} e^{\left( -\frac{4 \ln 2 (2\theta_i - 2\theta_k)^2}{H_k^2} \right)}$$

$H_k$ : Ancho a la altura media del pico de difracción para la k-ésima reflexión  
( $2\theta_i - 2\theta_k$ ): Ángulo de Bragg para la k-ésima reflexión

### 6.7.2. Lorentziana (L)

#### Ecuación 6

$$L = \frac{\sqrt{4}}{\pi H_k} \frac{1}{\left[1 + 4 \frac{(2\theta_i - 2\theta_k)^2}{H_k^2}\right]}$$

$H_k$ : Ancho a la altura media del pico de difracción para la k-ésima reflexión  
( $2\theta_i - 2\theta_k$ ): Ángulo de Bragg para la k-ésima reflexión

### 6.7.3. Pseudo-Voigt (pV)

#### Ecuación 7

$$pV = \eta L + (1 - \eta)G$$

Esta ecuación trabaja con las ecuaciones de Lorentz y Gauss.  $\eta=0$  describe la forma del pico de difracción como Gaussiana y  $\eta=1$  si es Lorentziana. Si es entre 0 y 1 se utiliza la ecuación anterior donde:

#### Ecuación 8

$$\eta = N_A + N_B * 2\theta \quad [15]$$

$N_A$  y  $N_B$  son variables refinables

#### Ecuación 9

$$H^2 = U \tan^2 \theta + V \tan \theta + W + \frac{I_G}{\cos^2 \theta} \quad [16]$$

#### Ecuación 10

$$\frac{H_G}{H} = (1 - 0.74417\eta - 0.24781\eta^2 - 0.00810\eta^3)^{\frac{1}{2}}$$

#### Ecuación 11

$$\frac{H_l}{H} = 0.72928\eta + 0.19289\eta^2 + 0.07783\eta^3$$

H: Ensanchamiento total del pico de difracción

$\eta$ : Parámetro de mezcla de la forma del pico de difracción que se obtiene al refinar  $N_A$  y  $N_B$

$H_G$ : Ensanchamiento parcial del pico de difracción de la componente Gaussiana

$H_L$ : Ensanchamiento parcial del pico de difracción de la componente Lorentziana

$I_G$ : Parámetro de tamaño isotrópico de carácter gaussiano.

#### 6.7.4. Thompson-Cox-Hastings.

Es una variante de la pseudo-Voigt ambas utilizan la misma ecuación [14], la diferencia radica en la selección de parámetros a refinar y los que se calculan, mientras en pseudo-Voigt se refinan ( $\eta, H$ ) y se calculan ( $H_G, H_L$ ) en la TCH es al revés, para ellos los modelos son[17]:

##### Ecuación 12

$$H_G^2 = U \tan^2 \theta + V \tan \theta + W + \frac{I_G}{\cos^2 \theta}$$

##### Ecuación 13

$$H_L = X \tan \theta + \frac{Y}{\cos \theta}$$

##### Ecuación 14

$$H = (H_G^5 + 2.69269 H_G^4 H_L + 2.42843 H_G^3 H_L^2 + 4.47163 H_G^2 H_L^3 + 0.07842 H_G H_L^4 + H_L^5)^{1/5}$$

$X, Y$ : Parámetros de tensión isotrópica Lorentzianos.

Específicamente para el programa Fullprof el método TCH tiene unos arreglos[16]:

##### Ecuación 15

$$H_G^2 = (U + Dst^2) \tan^2 \theta + V \tan \theta + W + \frac{I_G}{\cos^2 \theta}$$

##### Ecuación 16

$$H_L = X \tan \theta + \frac{Y + F(sz)}{\cos \theta}$$

$Dst$ : Microtensión de contribución anisotrópica Gaussiana.

$F(sz)$ : Tamaño de partícula de contribución anisotrópica Lorentziana.

#### 6.8. Cálculo del factor de estructura.

Es la capacidad de difracción de la celda unitaria, calculado por la dispersión atómica de la fase  $j$  y la posición de los átomos en la celda unitaria. El factor de estructura se calcula[15]:

### Ecuación 17

$$|F_{k,j}|^2 = m_k \left| \sum_{n=1}^N f_n e^{-B_n \frac{\sin^2 \theta}{\lambda^2}} (e^{2\pi i (hx_n + ky_n + lz_n)}) \right|^2$$

Donde:

$m_k$ : multiplicidad de reflexión

$h, k, l$ : índices de Miller

$B_n$ : Factor de temperatura

$N$ : Numero de átomos

$X_n, Y_n, Z_n$ : Coordenadas  $n$  del átomo

$f_n$ : Factor de dispersión atómica

### 6.9. Textura.

Para la orientación preferencial (textura) se usa la fórmula de March-Dollase:

### Ecuación 18

$$P_{k,j} = \frac{1}{M_k} \sum_{n=1}^{M_k} \left( P_{MD}^2 \cos^2 \alpha_n + \frac{\sin^2 \alpha_n}{P_{MD}} \right)^{-3/2}$$

$P_{MD}$ : Parámetro de March-Dollase

La sumatoria se trabaja con las reflexiones  $h, k, l$  ( $M_k$ )

$\alpha_n$ : Es el ángulo entre el vector de orientación preferencial y el plano cristalográfico  $hkl$ .

Para el Fullprof se tiene unas modificaciones para la orientación preferencial, puesto que sólo tiene dos funciones a modelar las cuales son[16]:

#### 6.9.1. La función de Rietveld usual.

### Ecuación 19

$$P_h = G_2 + (1 - G_2)e^{G_1 \alpha_n^2}$$

### 6.9.2. La función de March.

#### Ecuación 20

$$P_h = G_2 + (1 - G_2) \left( (G_1 \cos \alpha_n)^2 + \frac{\sin^2 \alpha_n}{G_1} \right)^{-3/2}$$

$G_1$  y  $G_2$ : Son los parámetros refinables en el programa.

Para el GSAS se tiene otro modelo de ecuaciones:

### 6.10. La función March-Dollase en GSAS.

#### Ecuación 21

$$O_{ph} = \frac{1}{M_k} \sum_{j=1}^{M_k} \frac{1}{N} \sum_{k=1}^N \left( P_{MD}^2 B_{kj}^2 + \frac{1 - B_{kj}^2}{P_{MD}} \right)^{-3/2}$$

Donde:

#### Ecuación 22

$$B_{kj} = \cos \alpha_n \sin \theta + \sin \delta_k \sin \alpha_n \cos \theta; 0 \leq \delta_k \leq 2\pi$$

Esta variación en el modelo introduce un concepto de esféricos armónicos[18] que se generan en la estructura, descritos así por:

#### Ecuación 23

$$O_p(h, y) = 1 + \sum_{L=2}^{N_L} \frac{4\pi}{2L+1} \sum_{m=-L}^L \sum_{n=-L}^L C_L^{mn} k_L^m(h) k_L^n(y)$$

Donde:

$h$ :  $hkl$

$y$ : Orientación de la muestra.

$C_L^{mn}$ : Coeficientes armónicos.

$k_L^m(h) k_L^n(y)$ : Funciones armónicas.

### 6.11. Factor de absorción.

Para el caso Bragg-Brentano (muestra gruesa)

### Ecuación 24

$$A_j = \frac{1}{2\mu}$$

$\mu$ : Coeficiente de absorción lineal en la muestra

Para una muestra de películas delgadas la absorción depende de  $2\theta$ , como es el caso, así para el Fullprof se tiene una función por micro adsorción:

### Ecuación 25

$$A_j = P_0 C_P \left( \frac{\tau}{\sin\theta} \right) \left( \frac{1 - \tau}{\sin\theta} \right)$$

### 6.12. Fondo.

El fondo más usado en el refinamiento de Rietveld es una función polinómica en  $2\theta$ :

### Ecuación 26

$$bkg(2\theta_i) = \sum_{n=0}^{N_b} a_n (2\theta_i)^n$$

$N_b$ : Es el grado polinómico

$a_n$ : Coeficientes polinómicos

De esta manera se trabaja el fondo fácilmente, aunque existen fondos complejos en los cuales se trabajan con fórmulas mucho más abstractas.

En el programa GSAS la función de fondo es más compleja:

### 6.13. Polinomios de Chebyshev[19].

Se define como un conjunto de polinomios tales que

### Ecuación 27

$$T_n(x) = \cos(n\theta); \cos(\theta) = x$$

Y así se define una función de recurrencia para hallar el término n-ésimo.

### Ecuación 28

$$T_{n+1}(x) = 2xT_n(x) - T_{n-1}(x)$$

## 6.14. Criterios de ajuste para el refinamiento.

### 6.14.1. Residuo de patrón pesado.

Este criterio muestra el progreso del refinamiento, ya que el numerador contiene la función que va a ser minimizada, Ecuación 1, sin embargo la escribiremos así [14], [17]:

### Ecuación 29

$$R_{wp} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n [w_i (I_i^{exp} - I_i^{calc})]^2}{\sum_{i=1}^n [w_i I_i^{exp}]^2}}; w_i = \frac{1}{\sqrt{I_i^{exp}}}$$

### 6.14.2. Valor esperado.

Refleja la calidad de los datos obtenidos en la medición del patrón de difracción.

### Ecuación 30

$$R_{exp} = \sqrt{\left[ \frac{N - P}{\sum_{i=1}^n [w_i I_i^{exp}]^2} \right]}$$

Donde: N; Número de datos observados, P; número de datos a refinar.

### 6.14.3. Bondad del ajuste.

La bondad del ajuste se toma como parámetro fundamental para la determinación de la refinación y se define como:



### Ecuación 31

$$\chi^2 = \frac{R_{wp}}{R_{exp}}$$

Debido a que la función residuo y el valor esperado deben ser próximos, el ajuste por bondad debe de estar en un rango entre 1 y 1.3 para ser aceptado como un refinamiento optimo [20].

## 7. METODOLOGÍA

La metodología varía según el programa utilizado y la muestra en estudio, de esta manera para los dos programas se utilizó las siguientes:

### 7.1. Técnica de refinamiento para el sistema cristalino $K_2Pr_{2/3}Ta_2O_7$ por medio del software **GSAS**.

Para el sistema cristalino que se estudia, se fundamenta en que contiene 3 fases, y por esta razón, la metodología descrita anteriormente funciona muy bien para 1 fase, e incluso para sistemas cristalinos de 2 fases [5], [21]. Por esta razón, se dará un nuevo orden de algoritmos para el refinamiento del sistema cristalino con 3 fases, enunciando de antemano que se ensayaron varias rutas de refinamiento, siendo la que se describe a continuación, la más eficiente.

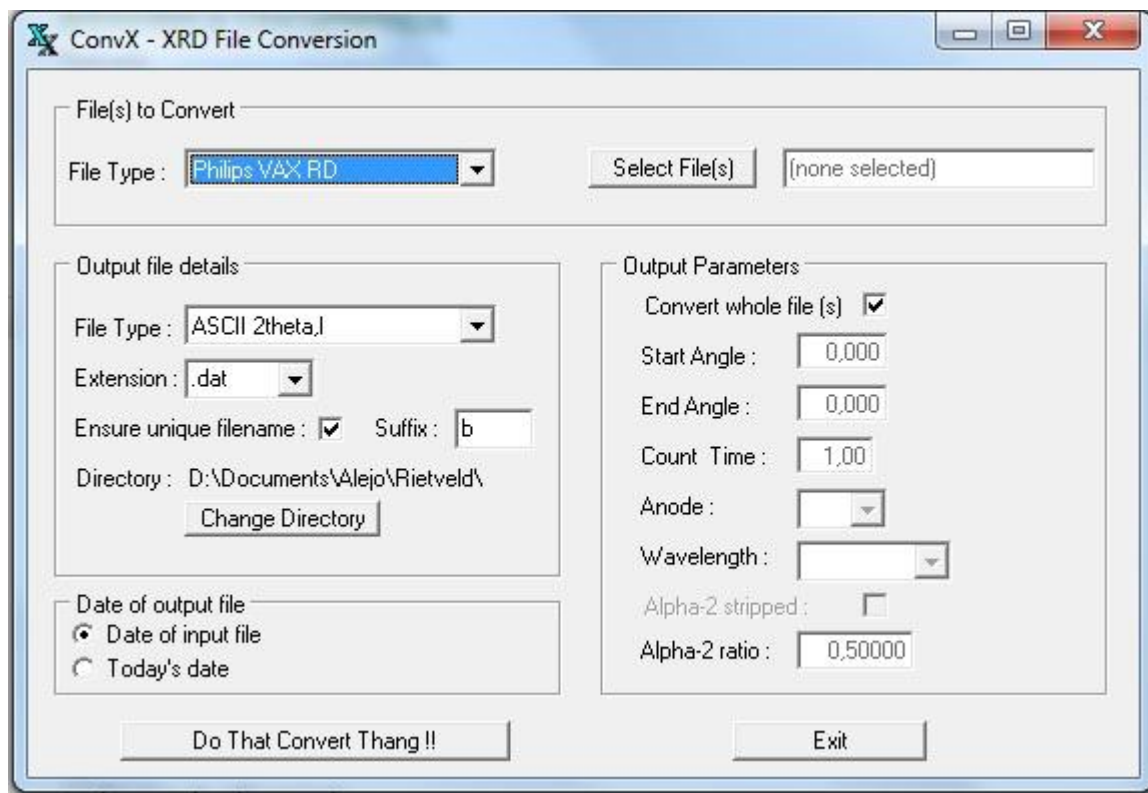
- Crear un archivo de lectura del sistema cristalino para GSAS.
- Adición de una o más fases
- Adición de un histograma (especificaciones del sistema cristalino e instrumento de medición)
- Refinamiento inicial del programa con los parámetros anteriores (fondo y escala del instrumento)
- Refinación de las 3 fases, por individual, siendo la primera en refinar, la más significativa (Fase bronce de tungsteno, Fase anhídrica y Fase hidratada)

### 7.2. Técnica de refinamiento para el sistema cristalino $K_2Pr_{2/3}Ta_2O_7$ por medio del software **Fullprof**.

A manera de guía para iniciar un refinamiento en *Fullprof*, se debe tener en cuenta los siguientes pasos:

1. Crear una carpeta de trabajo.

2. Abrir el ConvX:



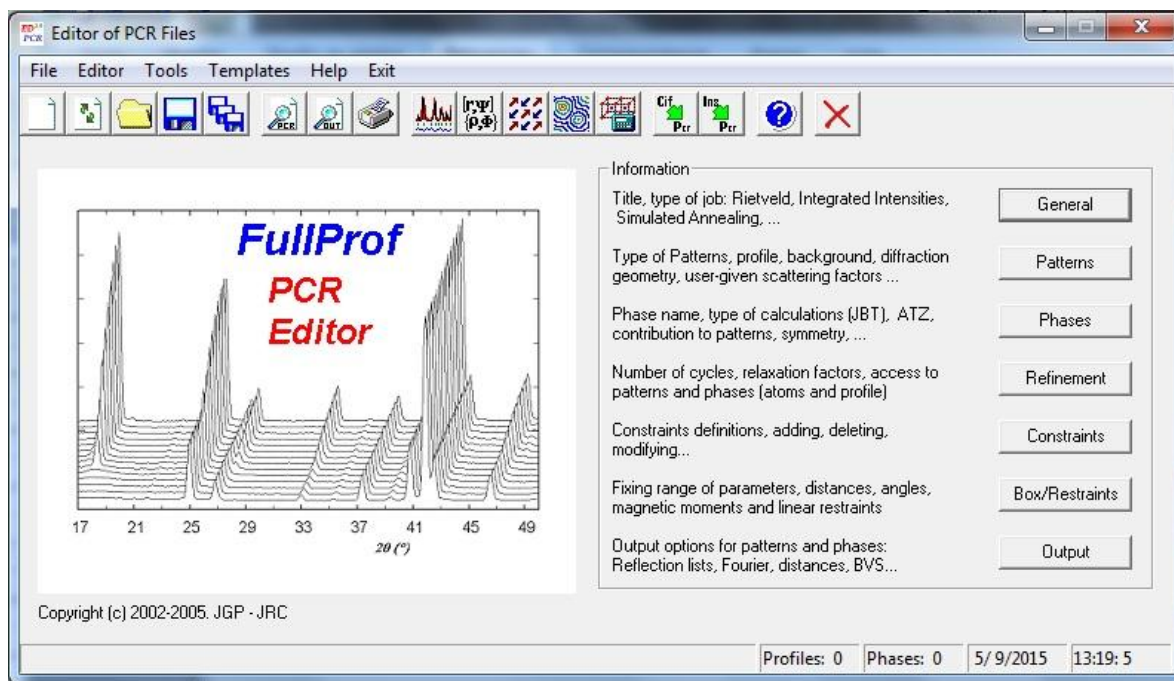
**Ilustración 3: ConvX-XRD file conversion.**

- a. File(s) to convert:
    - i. File Type: Diffrac-AT RAW.
    - ii. Select file(s): "El archivo en .RAW"
  - b. Output files details:
    - i. File Type: ASCII 2theta,I
    - ii. Change Directory "elegir la carpeta creada"
  - c. Do that convert thang!!
3. Abrir el archivo .dat con Excell.
- a. Tipo de los datos originales:
    - i. De ancho fijo
4. Se elimina la columna de los ángulos y en una celda sobre las intensidades "thetai,step,thetaf".
5. Se guarda el archivo como .dat
6. En fullprof:
- a. Run winplort
    - i. File:
      - \* Open pattern file:

- a. Format of data file: INSTRM=0:Free F.(Ti,step,Tf)

*Seleccionar el archivo .dat creado con Excell.*

- 7. En el WinPLOTR
  - a. Run EdPCR



**Ilustración 4: Editor of PCR Files**

- i. General:
  - \* Title: "título"
    - a. Calculations: Refinement/Calculations of Powder Diffraction Profile.
  - \* Patterns:
    - a. Information:
      - i. Add

Data File/ Format:

Data File: "Seleccionar el archivo creado con Excell"

Format: Free Format  
(2thetal,step,2thetaF)

Refinement/Simulation:

X-Ray.

Pattern Calculation/Peak Shape.

Peak Shape: Thompson-Cox-Hastings  
pseudo \* Axial divergence asymmetry.

i. Background Type.

6-Coefficients polynomial function.

\* Phases:

- a. Name of phase: "Nombre de la fase".
- b. Calculation: Structural Model (Rietveld Method)
- c. Contribution to Patterns

i. Pattern 1

Type of Pattern: X-Ray

Peak Shape: "Función a refinar"

d. Symmetry

i. Spacegroup: "Grupo especial"

\* Refinement:

a. Cycles of Refinement: 30

b. Atoms

i. Number of atoms:

ii. Atom #1: Label: "Nombre inventado" Ntyp:  
"Símbolo químico" XYZ: "Posiciones a  
refinar" B:0,25 Occ:"Número de  
Wychoff/multiplicidad"

\* Profile

a. Cell parameters: abc:"lados de la celda"  
alpha,beta,gamma:"ángulos"

8. Guardar.

9. En WinPLOTR:

a. Run wfp2k Rietveld program

i. Seleccionar el archivo .PCR que se acaba de guardar y el .dat  
que se hizo con Excell.

ii. Edit PCR

\* Refinement

*Desde acá se empieza la estrategia de refinamiento, para ello siempre se hace:*

- a. Se elige que se refina
- b. Se guarda
- c. En la ventana de FullProf Program, se corre (Run)
- d. Se repite el proceso con otra variable.

Para trabajar el algoritmo que se diseñó específicamente para el Fullprof se hará uso de algunas convenciones:

$f_i$ : Fase i de la muestra.  
 $S_i$ : Escala de la fase i de la muestra.  
 $I_{cal}$ : Intensidad calculada.  
 $Y, X$ : Parámetros de tensión isotrópica Lorentzianos  
 $\ll$ : Disminuyó en  
 $H_k$ : Ensanchamiento total del pico de difracción

$a, b, c$ : Parámetros de celda.  
 $bkg(2\theta)$ : Fondo  
 $G_1, G_2$ : Parámetros de orientación preferencial.  
 $P_0, C_p, \tau$ : Micro absorción  
 $B_{iso}$ : Factor térmico.  
 $\frac{x}{a}, \frac{y}{b}, \frac{z}{c}$ : Coordenadas espaciales fraccionadas.  
 $Occ$ : Ocupación.

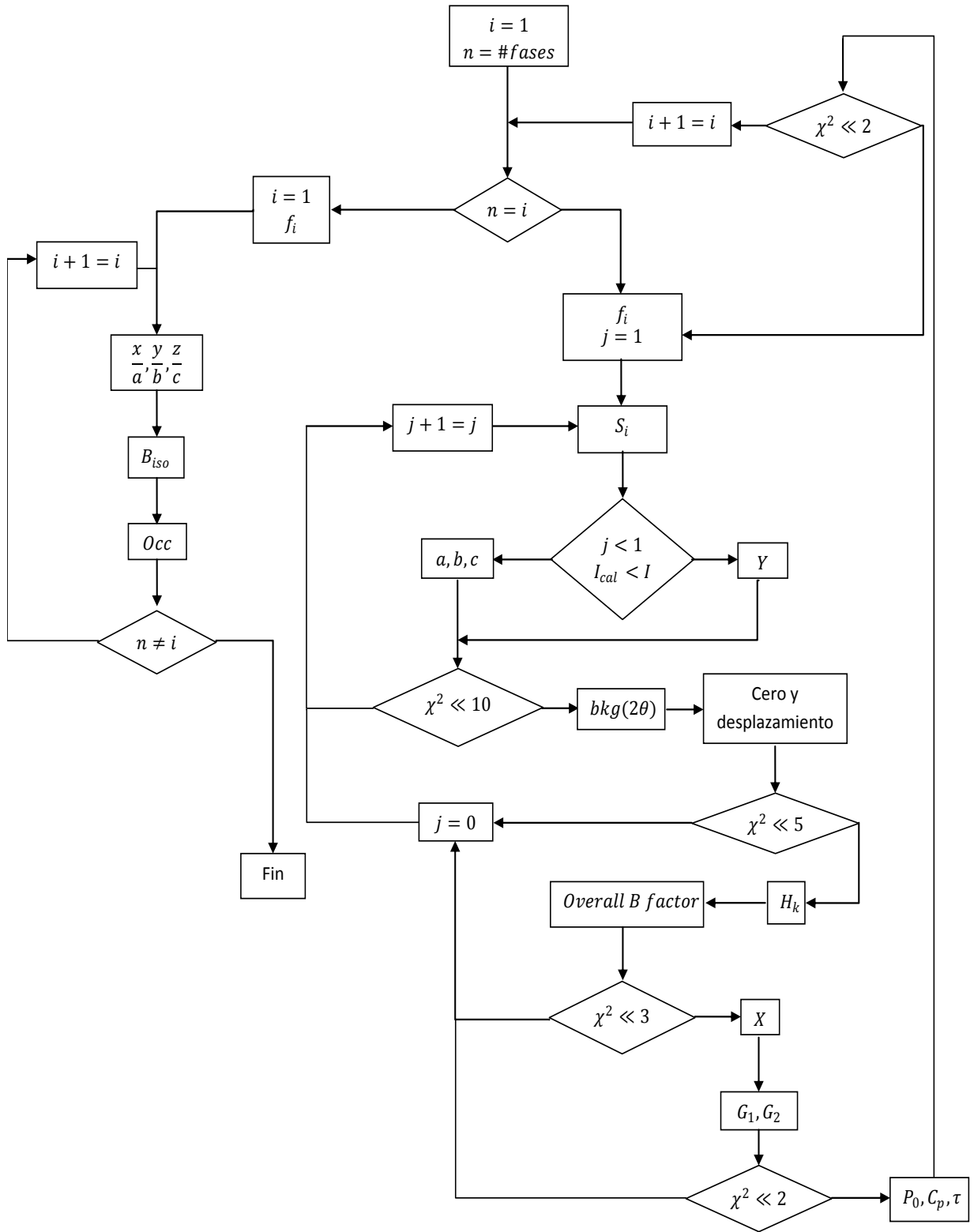


Ilustración 5: Técnica de refinación para el *Fullprof*

## 8. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

### 8.1. Análisis de la refinación hecha por GSAS[22].

Se analizará puntualmente sobre cada paso descrito en el punto 7.1.

- Se abre el programa GSAS y se le da “READ” con un nombre nuevo para guardarlo, en este caso “K2” y luego correrá el programa simplemente como un archivo vacío.

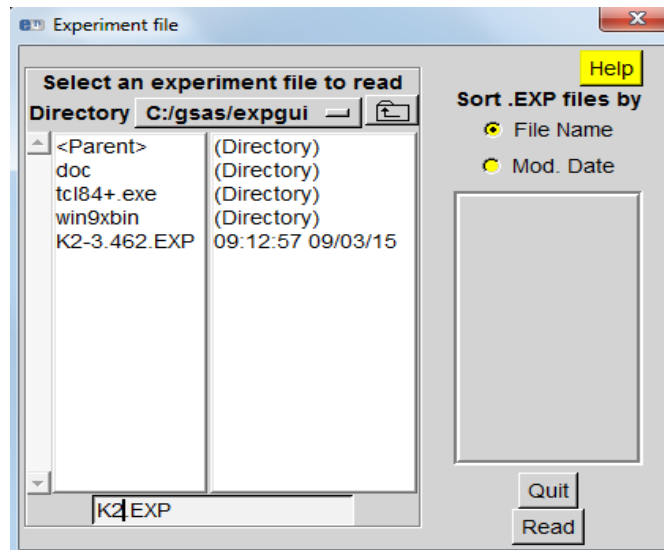
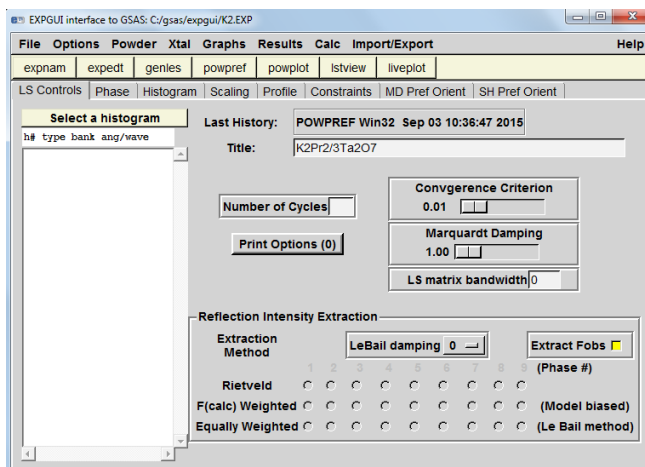
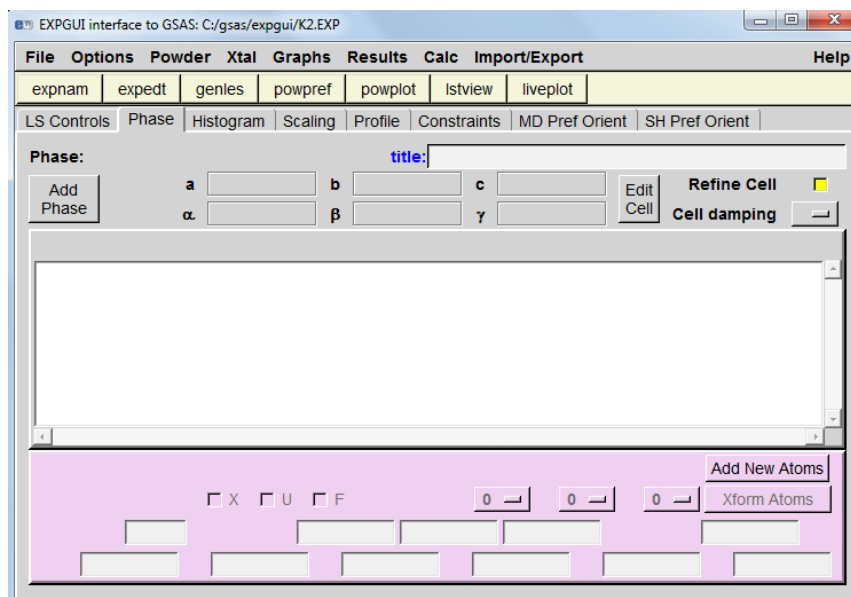


Ilustración6: Archivo de inicio de GSAS



**Ilustración 7: Archivo iniciado de GSAS**

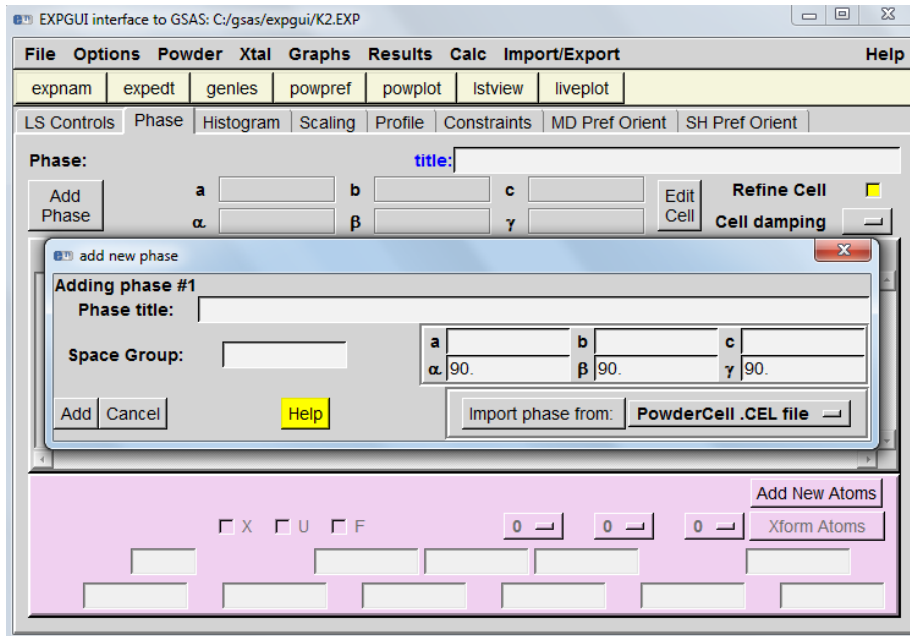
- Una vez creado el archivo que leerá GSAS, se ingresan las fases (en este caso tres), una por una por medio de la opción “ADD PHASE” en la ventana “PHASE”.



**Ilustración 8: Ventana de fases en GSAS**

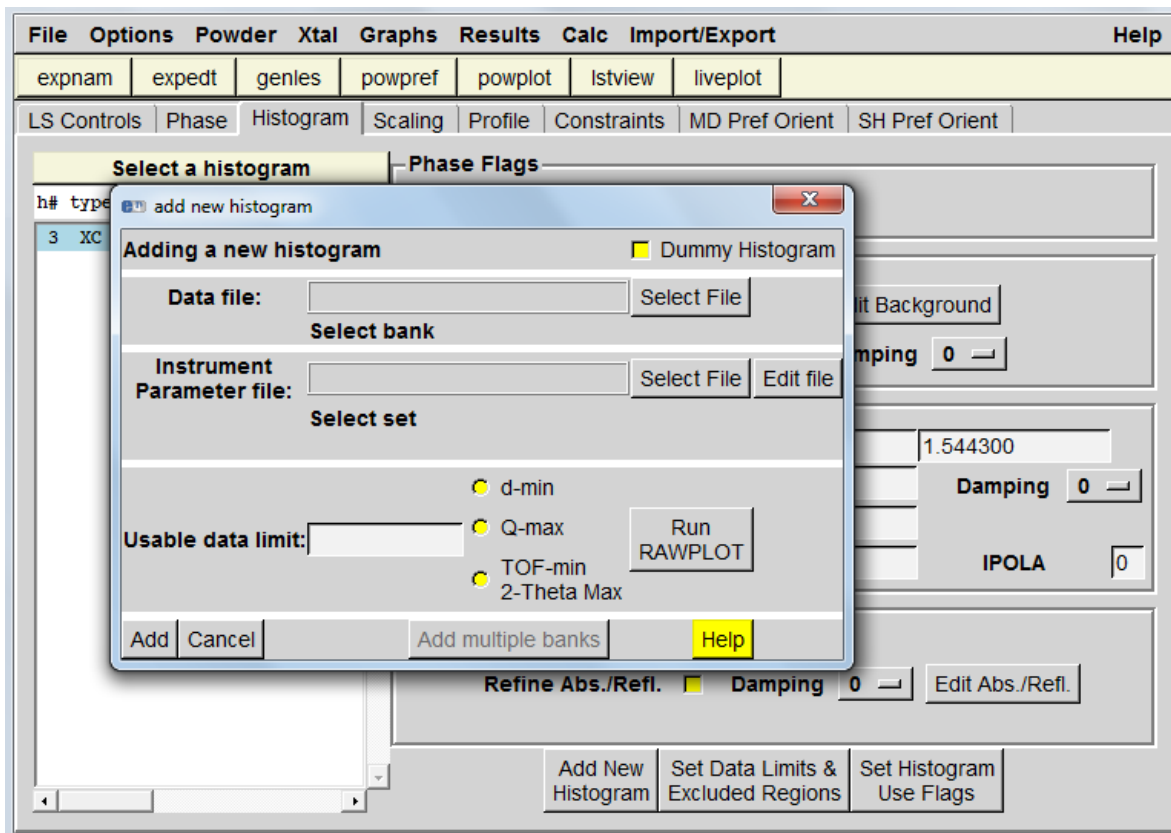
A continuación se añaden las fases, una por una con las respectivas posiciones de los átomos (x, y, z), su forma geométrica y nombre. Si el estudiante tiene el archivo de las fases, se pueden adicionar en esta misma ventana.





**Ilustración 9: Adición de fases al GSAS**

- La selección de un histograma se da con las características del instrumento con el cual se calculó el difractograma de rayos-X, y con el archivo del sistema cristalino en el mismo. Estos dos archivos se ingresan por la ventana “Histogram” en “Add histogram”.



**Ilustración 10: Adición de histograma al GSAS**

- Teniendo todo lo anterior ingresado al programa, ya tenemos una base en la cual, el programa GSAS empezará a refinar. Iniciaremos refinando el fondo del instrumento y la escala del mismo, por defecto del programa. En las ventanas "Histogram" y "Scaling" aparecen resaltados con un símbolo las variables que se refinarán, seguirán refinándose mientras se encuentren señaladas.
- Se empieza el proceso de refinación seleccionando la fase 1 (Fase tipo bronce de tungsteno), y luego seleccionando "POWPREF" en la parte superior del programa. Esta opción lo que interpreta es registrar un archivo transitorio, en el cual se guarda cada pequeño cambio que el operador considere en el programa.

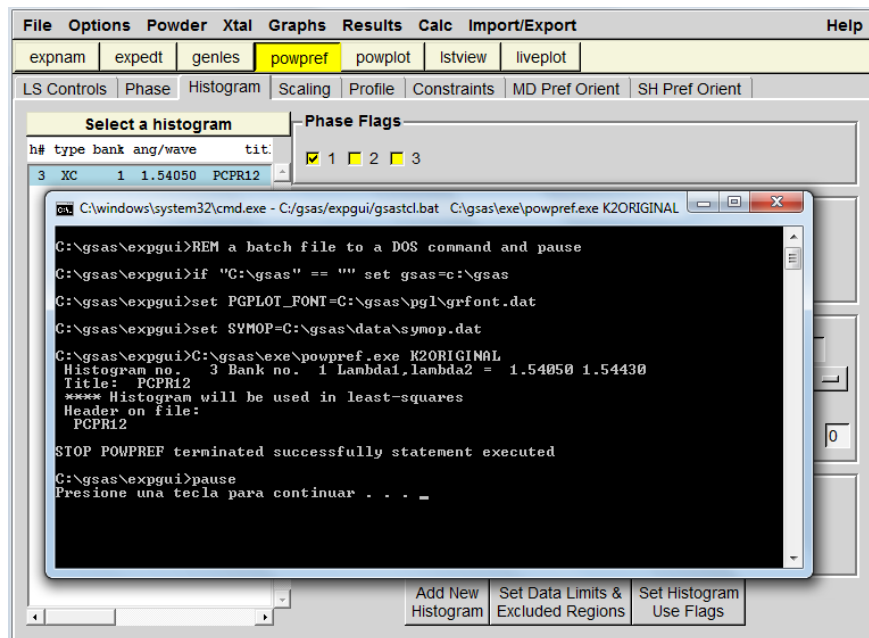


Ilustración 11: Ejecución de POWPREF

- Una vez almacenados los cambios en el programa, se procede a refinar, considerando los cambios y variables seleccionados hasta este momento. Se usa la opción “GENLES”, con la cual se hará una iteración sobre iteración, con respecto al archivo original del difractograma ingresado en el histograma.

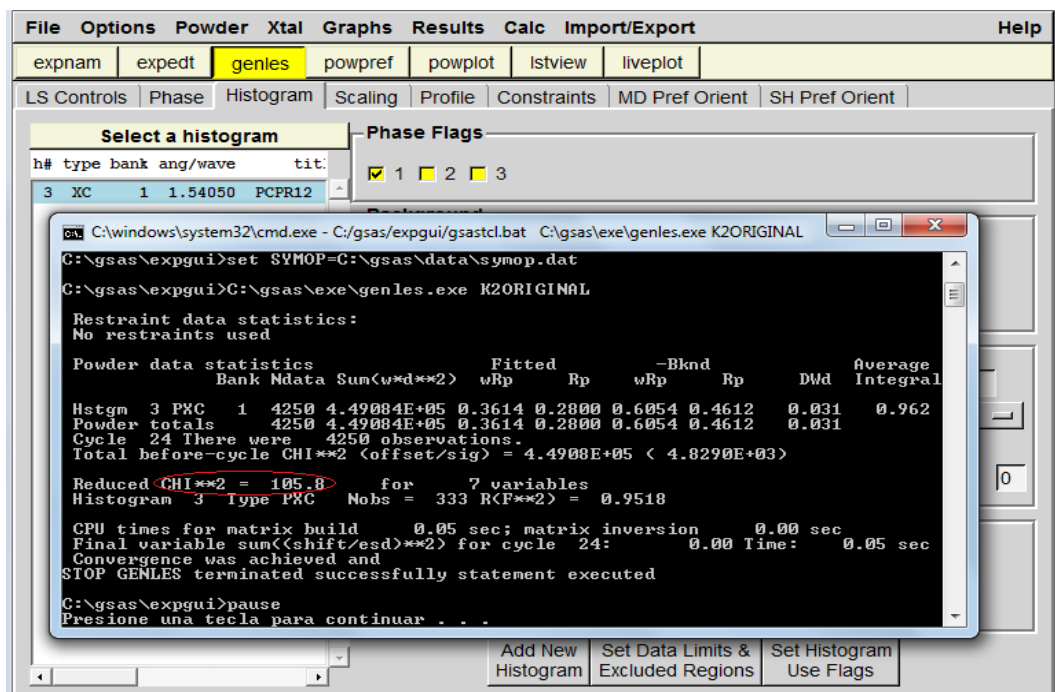
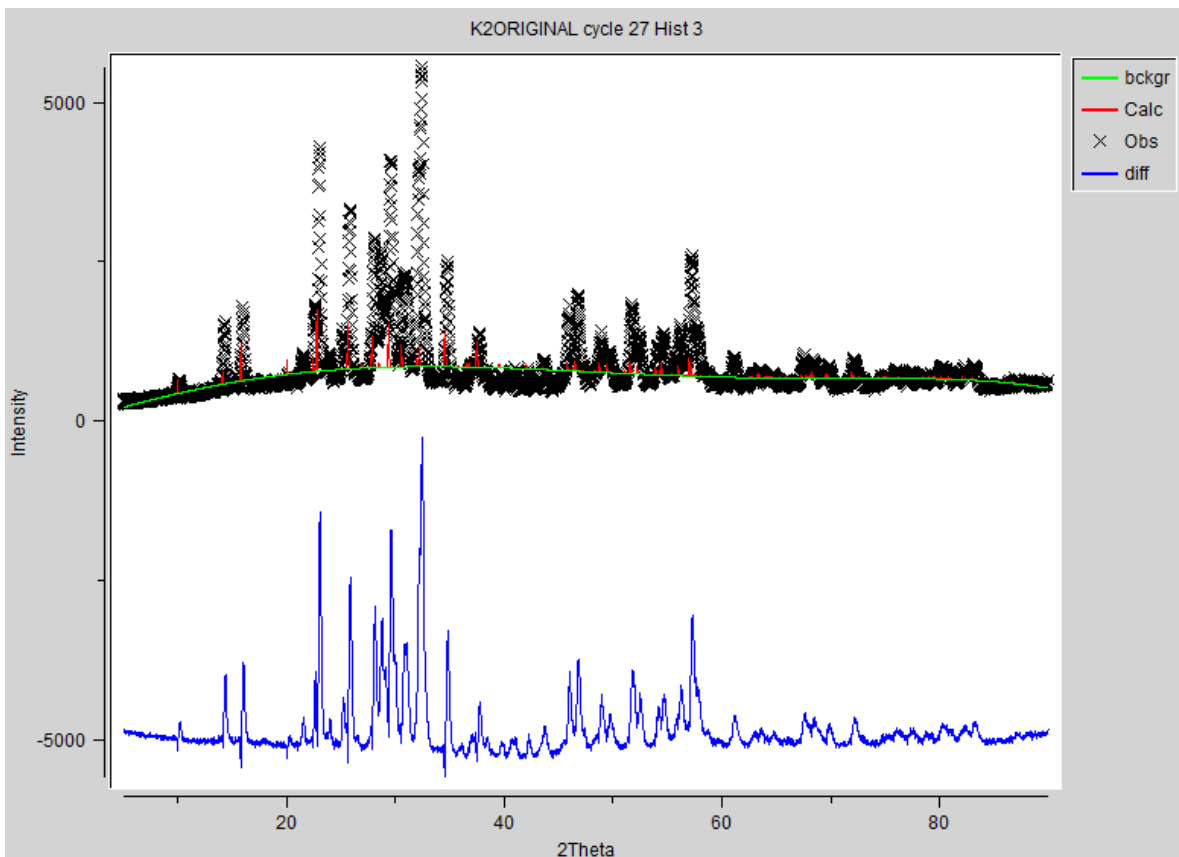


Ilustración 12: Ejecución de GENLES

Este valor de  $\chi$  que se muestra en la gráfica 6 significa el error que existe entre el difractograma original del sistema cristalino y el difractograma teórico que construye el programa GSAS. De manera que el error calculado hasta ahora es de  $\chi^2 = 105.8$

Recordemos que este valor de  $\chi$  se calcula mediante la ecuación Ecuación 31 Ecuación 1. A medida que se inicia a seleccionar más variables en el refinamiento con el programa GSAS, el valor de  $\chi$  disminuirá acercándose a un valor ideal de "1". También se puede estudiar el sistema cristalino refinado por medio visual, escogiendo la opción "LIVEPLOT" en la parte superior derecha del programa.



### Ilustración 13: Difractograma de GSAS con LIVEPLOT

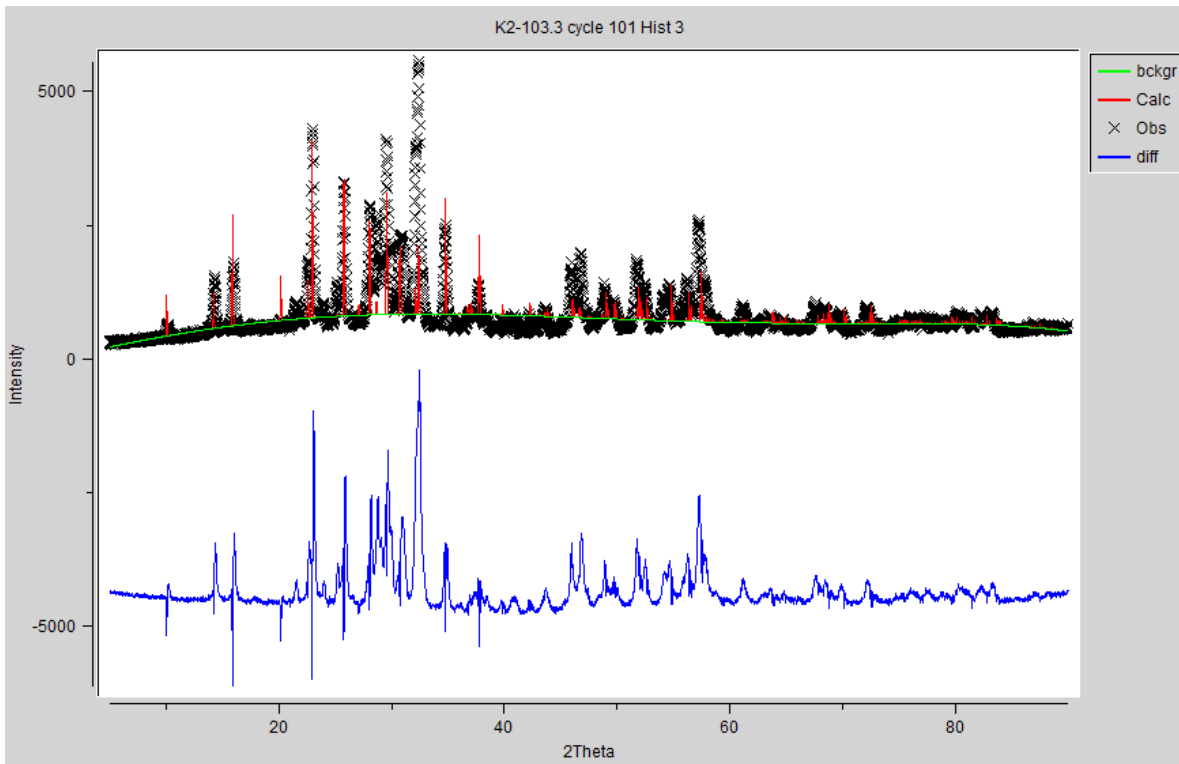
El diagrama negro (diffractograma original), rojo (calculado), verde (instrumento), azul (diferencial entre negro y rojo).

- Teniendo un valor inicial de  $\chi$  con lo anterior, se procede a estudiar cada fase del sistema cristalino como individual, trabajando primero con la tipo bronce de tungsteno, luego fase anhídrica y por último fase hidratada. Se evalúa cada variable ejecutable en el programa a la fase tipo bronce de tungsteno, y una vez refinada toda la primera fase se continúa a refinar la fase anhídrica (segunda fase) en conjunto

con la primera, y finalmente se refina la tercera fase (fase hidratada), con las dos anteriores listas.

- *Refinación de la celda unidad y aumento en los ciclos en la fase bronce de tungsteno*

Se corrigió la celda unidad y se aumentaron los ciclos para la refinamiento en el cristal, se ejecuta “POWPREF”, “GENLES” e “LIVEPLOT” para ver los resultados.



**Ilustración 14: Difractograma refinado con celda unidad y ciclos**

Para observar el valor de  $\chi$ , también se puede analizar con la opción “ISTVIEW” que se encuentra en la parte superior del programa GSAS, además de “GENLES” y “LIVEPLOT”.

```

Restraint data statistics:
No restraints used

Powder data statistics
Bank Ndata Sum(w*d**2) Fitted wRp Rp wRp -Bl
Hstgm 3 PXC 1 4250 3.89576E+05 0.3366 0.2592 0.5457
Powder totals 4250 3.89576E+05 0.3366 0.2592 0.5457

No serial correlation in fit at 90% confidence for 1.909
Cycle 104 There were 4250 observations.
Total before-cycle CHI**2 (offset/sig) = 3.8958E+05 ( 4.
Reduced CHI**2 = 91.86 for 9 variables

Reflection data statistics
Histogram 3 Type PXC Nobs = 329 R(F**2) = 0.9629

```

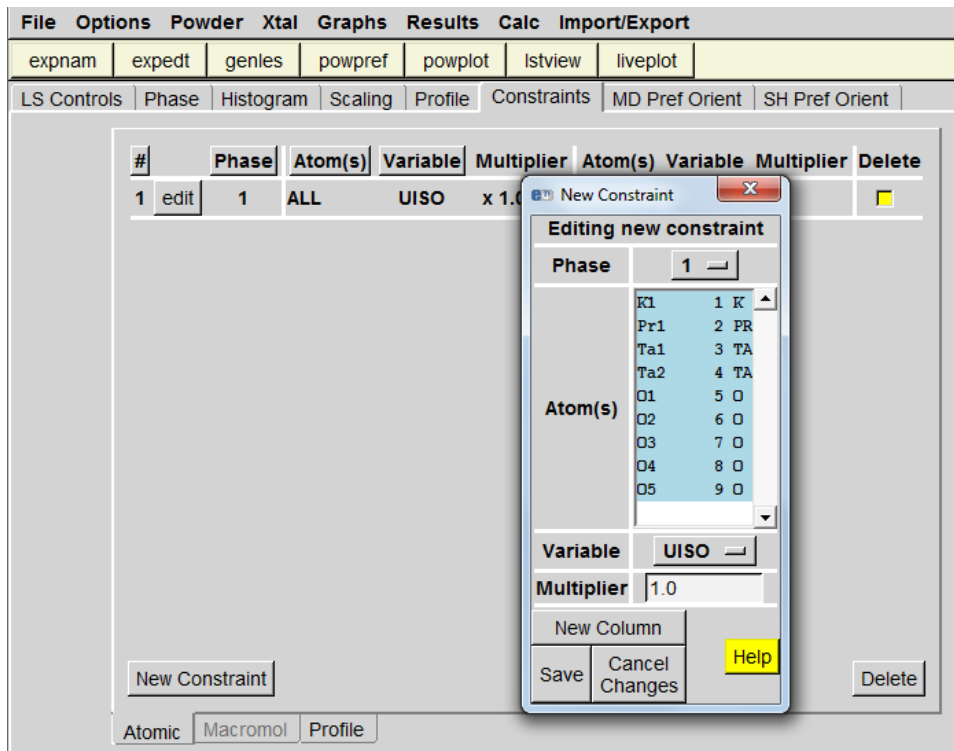
Cycle 104 | Chi\*\*2 91.86 | Shift/SU 0.00

### Ilustración 15: Lectura de $\chi$ y numero de ciclos

Observamos que el valor de  $\chi$  converge en 91.86 en el ciclo 104. Para discutir este resultado, el aumentar de 2 a 6 ciclos, genera que el programa tenga un rango más amplio para realizar iteraciones y converja finalmente. El segundo ítem es refinar la celda unidad, lo que produce que las posiciones a, b, c (parámetros de red), se ubiquen mucho mejor en el espacio.

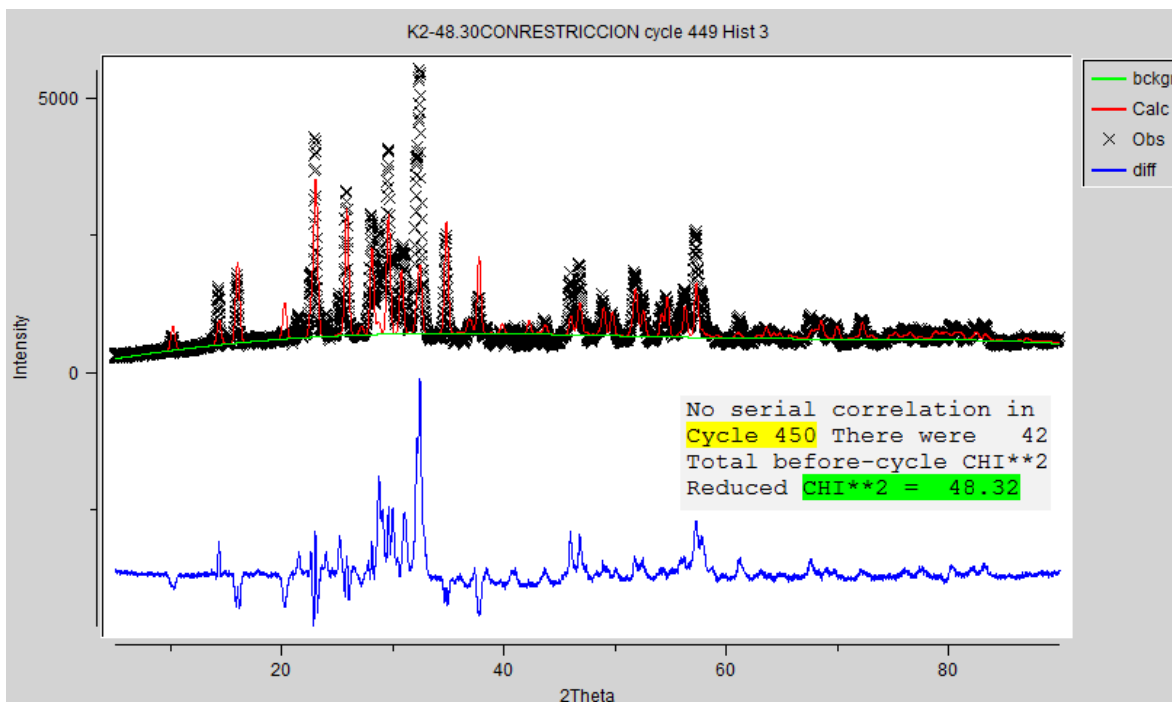
- *Refinación del cero del instrumento, posiciones Gaussianas y las restricciones del factor término "U"*

Se selecciona el cero, en la ventana "Histogram" y "refine zero". Para las posiciones Gaussianas se dirige a la ventana "Profile" y señalamos las casillas "GU, GV, GW". Para la variable U, se dirige a "Constraints", luego se señala "New constraint", escogemos la fase y anotamos la variable a restringir y a que átomos aplicarlo, en este caso, a todos los de la fase bronce de tungsteno.



**Ilustración 16: Restricciones del factor térmico “U”**

Nuevamente ejecutamos “POWPREF”, “GENLES”, “LIVEPLOT” e “ISTVIEW”.



**Ilustración 17: Difractograma refinado con “U” y posiciones Gaussianas**

El valor converge en  $\chi = 48.32$  en el ciclo 450. Hay que analizar las tres variables que se trabajaron en este paso más detenidamente.

- La corrección del cero en el instrumento, es básicamente, el mínimo error que se considera por un desfase en el difractograma con el instrumento en el que se trabajó, corrige las posiciones de los picos y los centra.
- Las funciones de perfil, como la corrección de bandas de Gauss (U, V, W), trabaja en reorganizar y pulir las bandas que sean más delgadas que la obtenida por el difractograma original y simetría en los mismos. Este tipo de análisis se ve afectado por el tipo de ecuaciones que analiza el programa, es decir, que se puede elegir en qué función de perfil se evaluarán las posiciones Gaussianas [14], [23].
- El factor térmico “U”, se corrige de forma isotrópica, de manera que las propiedades en el cristal no dependan de los ejes, y además se elige que el valor no trabaje por encima de 1, así se consta de que los átomos en esta fase vibren de manera muy similar [24].
  - *Refinación de la función de fondo y el número de términos*

Vamos a la ventana “Histogram” y seleccionamos “edit background”, luego escogemos el tipo de polinomio para trabajar el fondo en “function type” (en este escogemos la función “*shifted chebyshev*”, dada su ecuación y su facilidad de trabajo para estos tipos de cristales simétricos), y luego el número o grado del polinomio en “number of terms”, que es 36.

De nuevo ejecutamos la secuencia “POWPREF”, “GENLES”, “LIVEPLOT”, “ISTVIEW”.



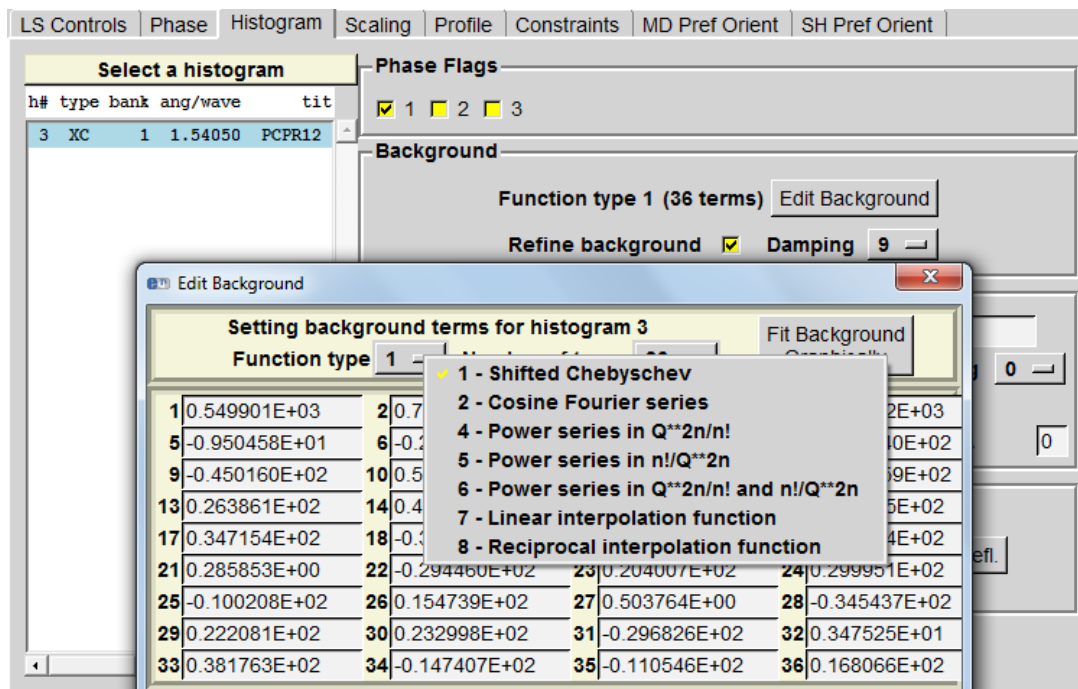


Ilustración 18: Ventana de “fondo” en GSAS

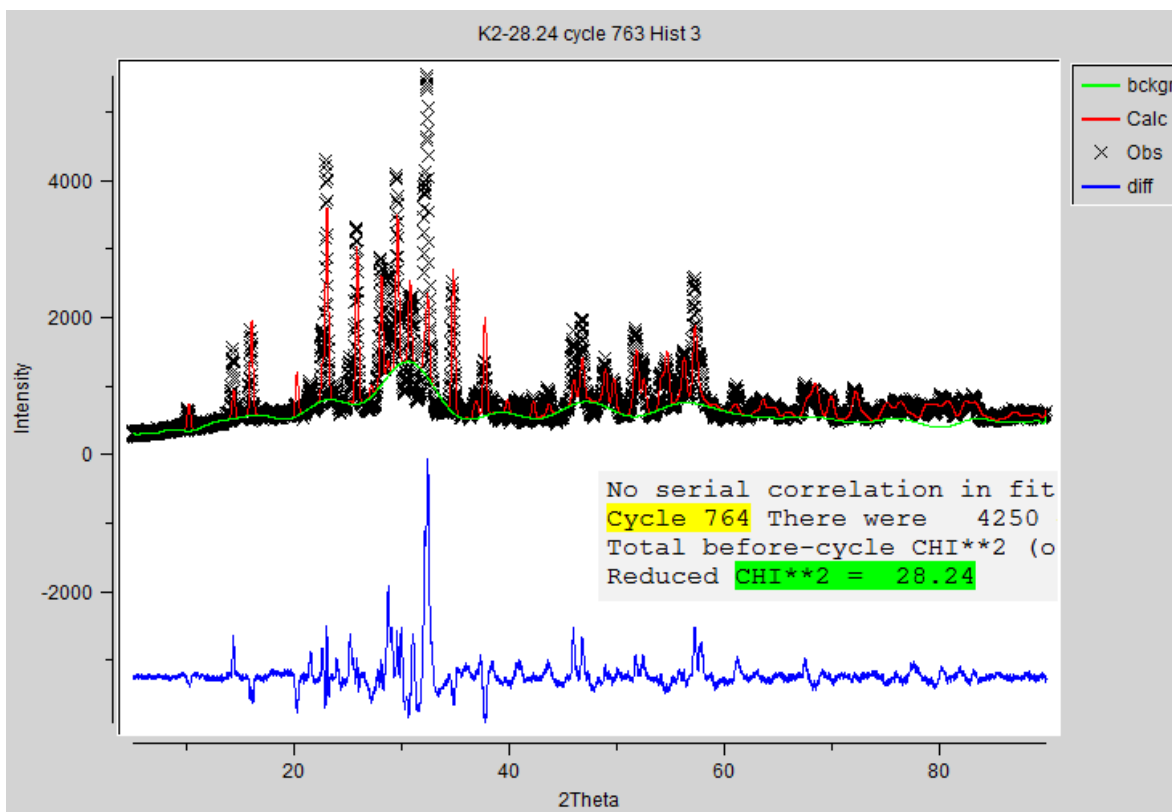


Ilustración 19: Difractograma refinado con función de fondo

El factor de fondo (color verde) se ve muy bien definido en la gráfica 14 cuando se refina, esto se debe a que al aumentar el número de términos en el polinomio, su valor se corrige mucho mejor, con respecto al difractograma. **Cabe resaltar que cada variable tratada con el programa hasta ahora, tiene una opción adyacente a ella que dice “damping”, la cual genera que cada variable tenga una amortiguación a la hora de refinar, y que el error varíe muy suavemente o bruscamente depende del número que le asigne (de 0 a 9, siendo 9 el más amortiguado).**

El tipo de función de fondo (Ecuación 27 y Ecuación 28) varía mucho con respecto al tipo de cristal que se refine, considerando ecuaciones de cosenos, en serie, sumatorias, ecuaciones trabajadas a la vez [19].

Con esta variable enunciada anteriormente, el valor de  $\chi$  se ha estabilizado mucho mejor en 28.24 con una convergencia en el ciclo 764.

- *Refinación de la orientación preferencial de los parámetros esféricos*

En la opción “SH pref orient” en la parte superior de la ventana del programa, seleccionamos el tipo de estructura y el número de armónicos para la fase en proceso, refinamos esta variable con esas características y continuamos con “POWPREF”, “GENLES”, “LIVEPLOT”, “LISTVIEW”.

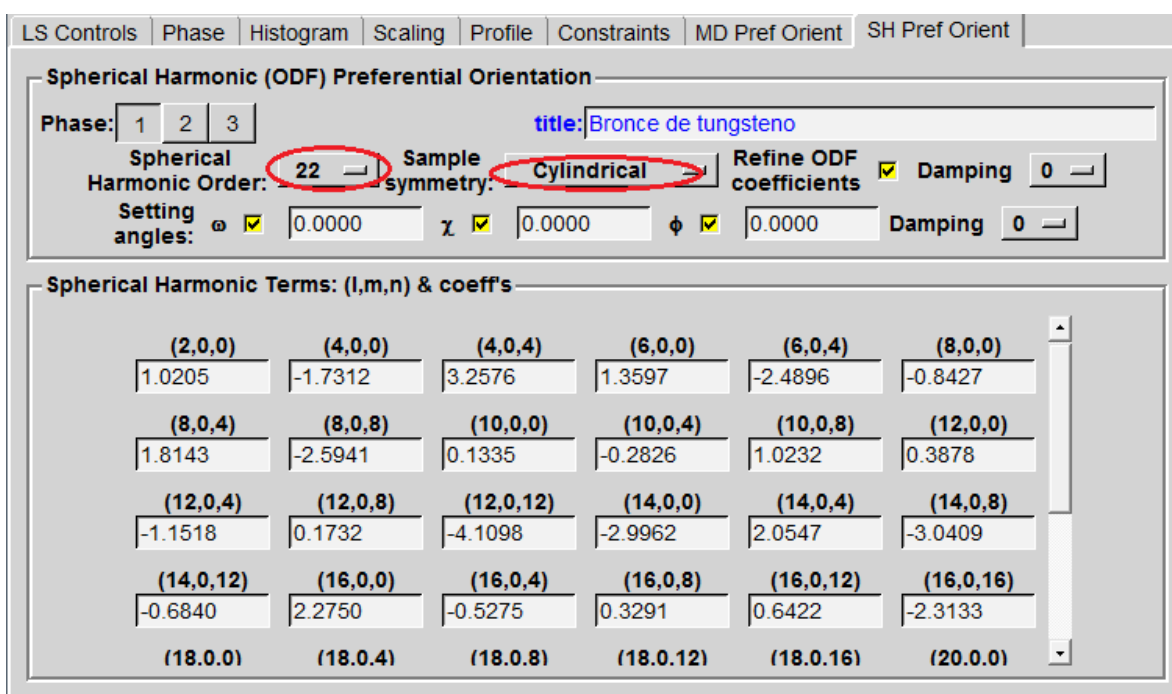
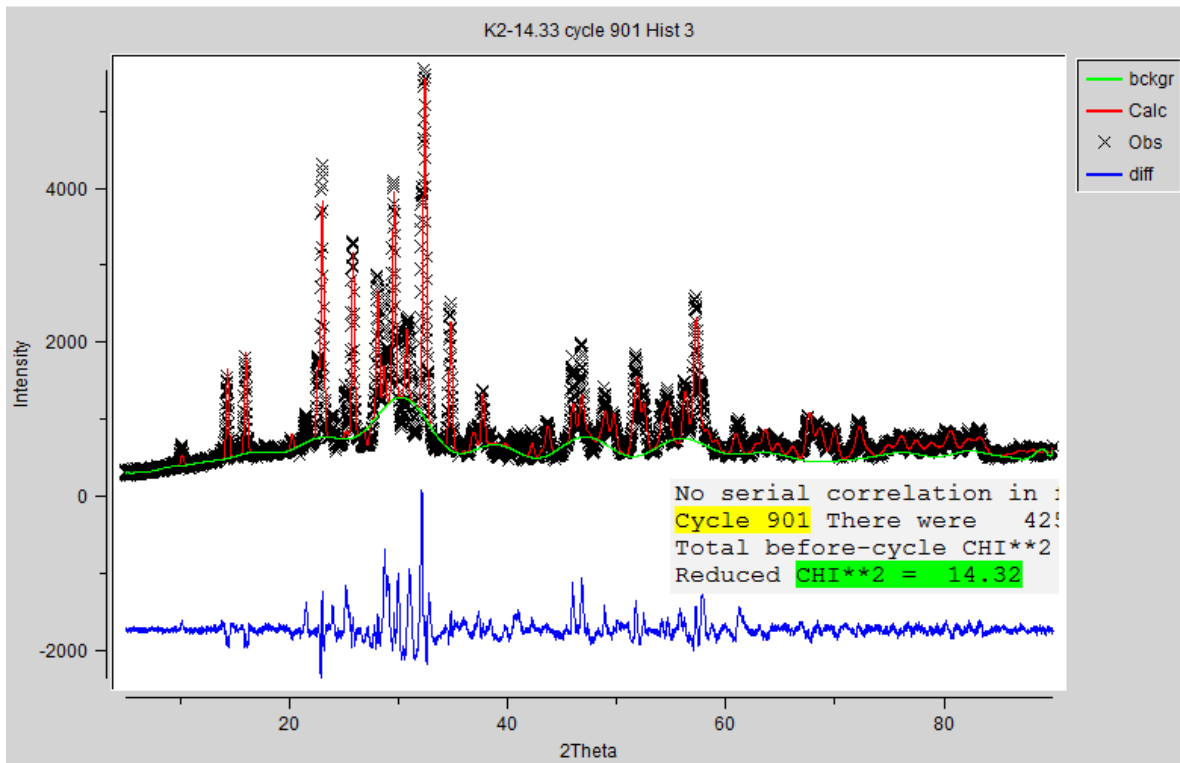


Ilustración 20: Ventana de “orientacion preferencial” en GSAS



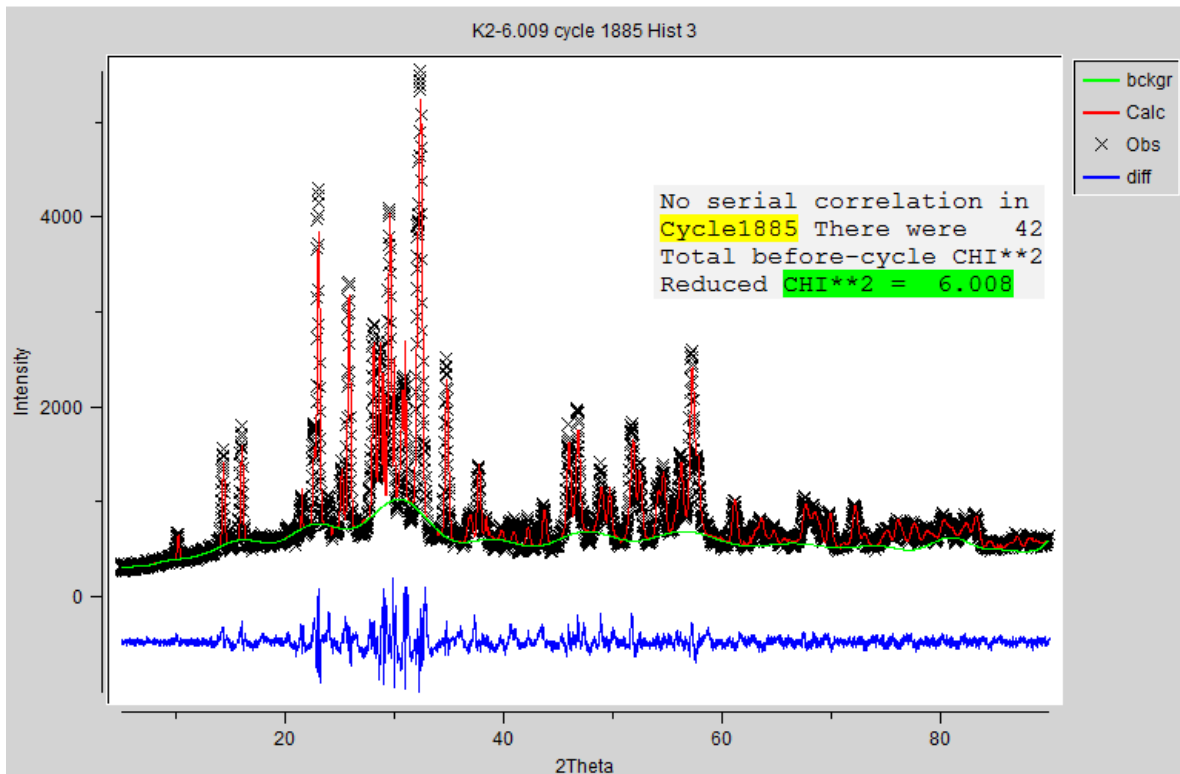
### Ilustración 21: Difractograma refinado con orientacion preferencial

El valor de  $\chi^2$  se ha reducido a 14.32 en el ciclo 901, gracias a esta variable (Ecuación 21, Ecuación 22, Ecuación 23)[25].

- *Introducción y refinación de la fase siguiente (fase anhidra), con la primera fase (bronce de tungsteno) refinada.*

Ya refinada la primera fase, seguiremos con la aplicación logarítmica de los pasos del punto 6.1.

Cada variable anteriormente trabajada se hará de igual manera para la segunda fase (anhidra). Para resumir toda la refinación, ya habiendo explicado de qué trata cada término anterior, simplemente se arroja el resultado de la primera y segunda fase hasta este punto.

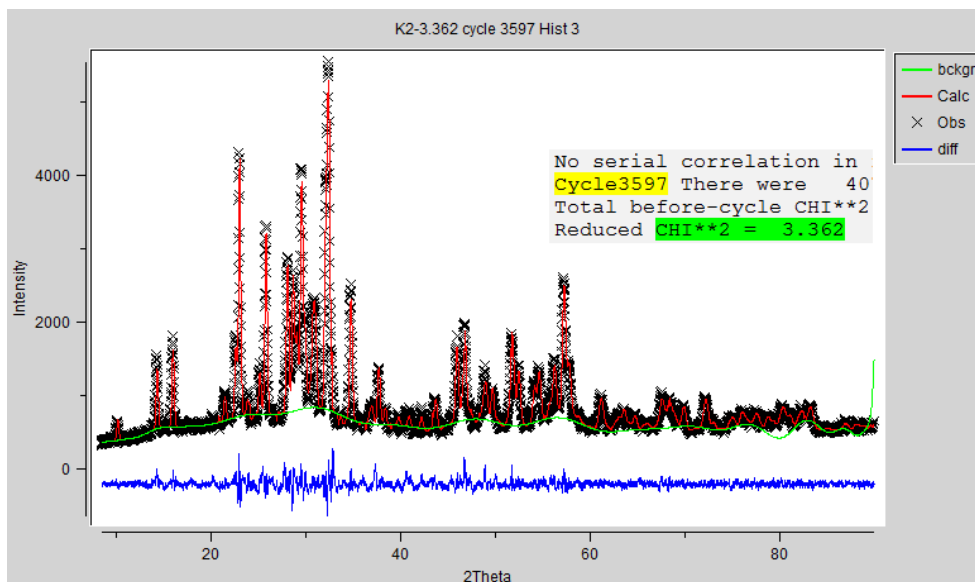


**Ilustración 22: Difractograma refinado con la fase bronce de tungsteno y fase anhidra**

Con todo lo anterior, el valor de  $\chi$  ha llegado hasta 6.008 con una convergencia en el ciclo 1885.

- *Refinación final de las tres fases en el sistema cristalino*

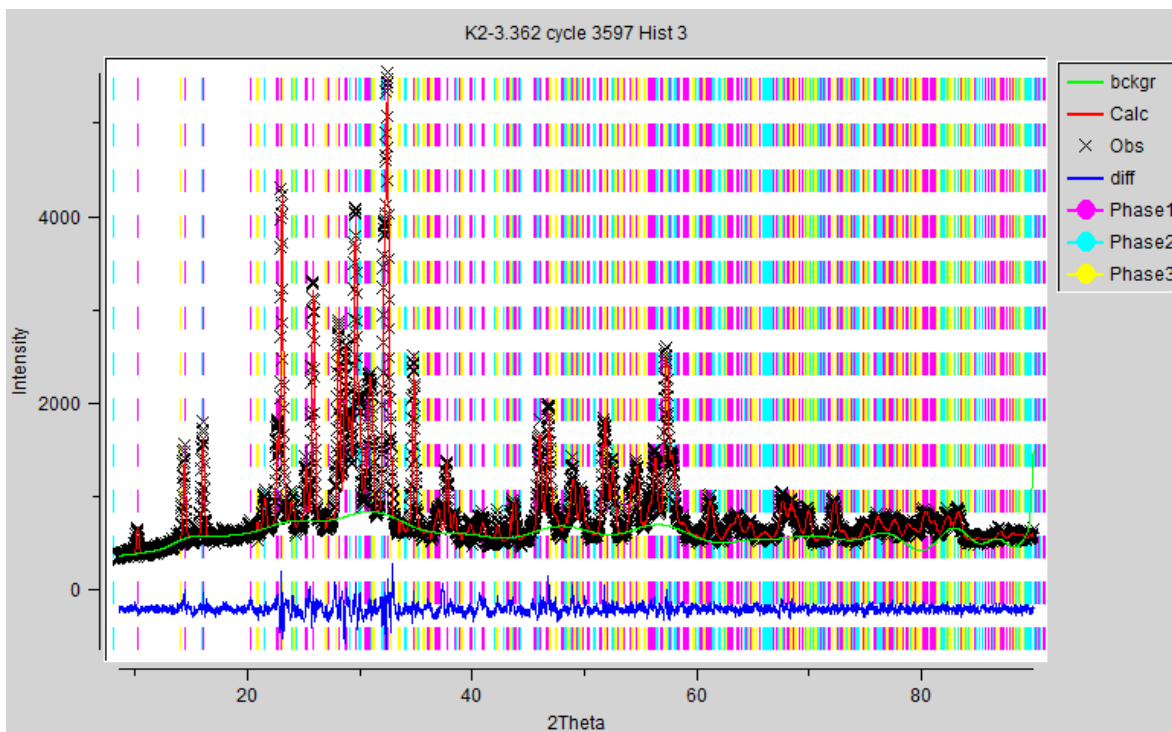
Finalmente se refina la tercera fase (hidratada), junto a las otras dos fases ya refinadas, ejecutando los comandos para obtener resultados, arroja lo siguiente:



**Ilustración 23: Difractograma refinado con las tres fases (bronce de tungsteno, anhídrido e hidratado)**

Un  $\chi = 3.362$  alcanzando 3597 ciclos para lograr este diagrama final, que nos muestra la excelente aproximación entre difractograma experimental y difractograma calculado.

Como análisis final, se muestra las posiciones de Bragg para las tres fases en el diagrama, para interpretar en que ángulos y con qué intensidad se leen los valores para cada fase presentes allí.



**Ilustración 24: Difractograma con posiciones de Bragg de las tres fases**

## 8.2. Análisis del refinamiento hecho por *Fullprof*.

Los datos tomados de [1] fueron los siguientes:

**Tabla 1: Datos cristalográficos fase P4bm (tipo bronce de tungsteno).**

Nombre	Elemento	x/a	y/b	z/c	Factor térmico	Ocupación
K1	K	0.16373	0.66373	0.95866	0.00087	0.50000
Pr1	Pr	0.00000	0.00000	0.00000	0.02656	0.25000
Ta1	Ta	0.50000	0.00000	0.50652	0.00992	0.25000
Ta2	Ta	0.73363	0.21317	0.44992	0.01487	1
O1	O	0.50000	0.00000	0.95120	0.03638	0.25000
O2	O	0.12226	0.18949	0.63819	0.43404	1
O3	O	0.33618	0.00292	0.48523	0.02500	1
O4	O	0.20542	0.70542	0.93396	0.02500	0.50000
O5	O	0.24273	0.29696	0.42712	0.03279	1
		Grupo espacial	Parámetros de red (a,c)			
		P4bm (100)	12.542134	3.897290		

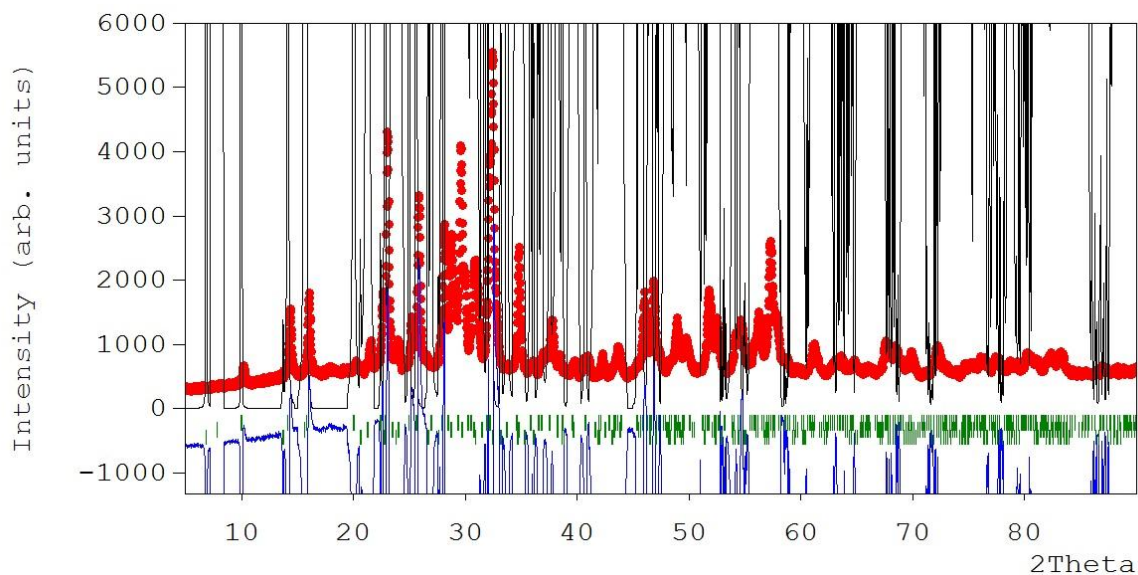
**Tabla 2: Datos cristalográficos fase I4/mmm (anhidra)**

Nombre	Elemento	x/a	y/b	z/c	Factor térmico	Ocupación
K1	K	0.00000	0.00000	0.500000	0.26910	0.0625
K2	K	0.00000	0.00000	0.284220	0.20445	0.1250
Pr1	Pr	0.00000	0.00000	0.500000	0.27479	0.0625
Ta1	Ta	0.00000	0.00000	0.091650	0.09602	0.1250
O1	O	0.00000	0.00000	0.000000	0.02500	0.0625
O2	O	0.00000	0.00000	0.292580	0.80000	0.1250
O3	O	0.00000	0.50000	0.057880	0.04395	0.2500
		Grupo espacial	Parámetros de red (a,c)			
		I4/mmm (139)	4.251779	22.714001		

**Tabla 3: Datos cristalográficos fase P4/mmm (hidratada).**

Nombre	Elemento	x/a	y/b	z/c	Factor térmico	Ocupación
K2	K	0.50000	0.50000	0.34250	0.00284	0.12500
Pr1	Pr	0.50000	0.50000	0.00000	0.00826	0.06250
Ta1	Ta	0.00000	0.00000	0.14709	0.13087	0.12500
O1	O	0.00000	0.00000	0.00000	0.11857	0.06250
O2	O	0.00000	0.50000	0.09868	0.19395	0.25000
O3	O	0.00000	0.00000	0.20864	0.02500	0.12500
Ow	O	0.00000	0.50000	0.50000	0.80000	0.12500
		Grupo espacial	Parámetros de red (a,c)			
		P4/mmm (123)	3.906359	12.923011		

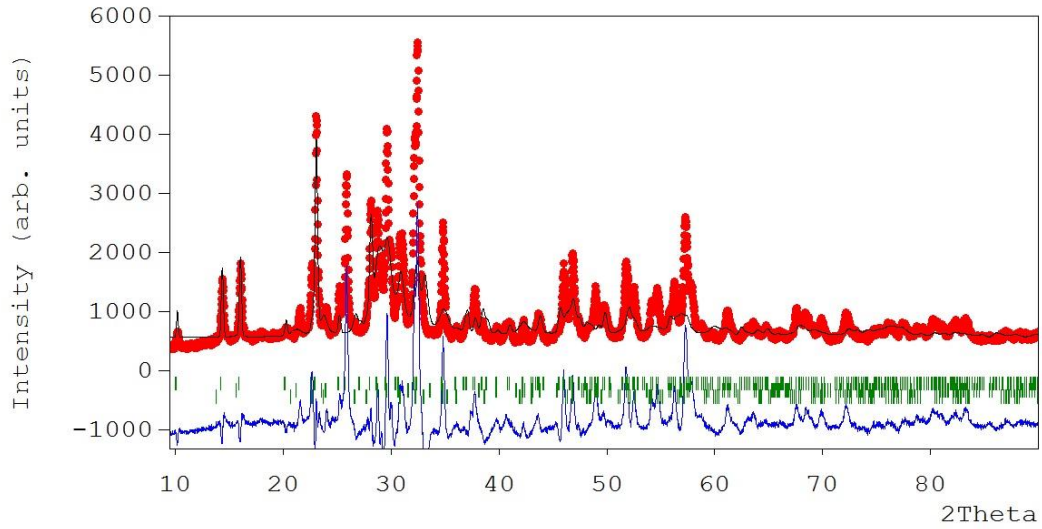
Para esos datos el programa mostró el siguiente difractograma:



**Ilustración 25: Difractograma generado por los valores dados en Tabla 1, Tabla 2 y Tabla 3.**

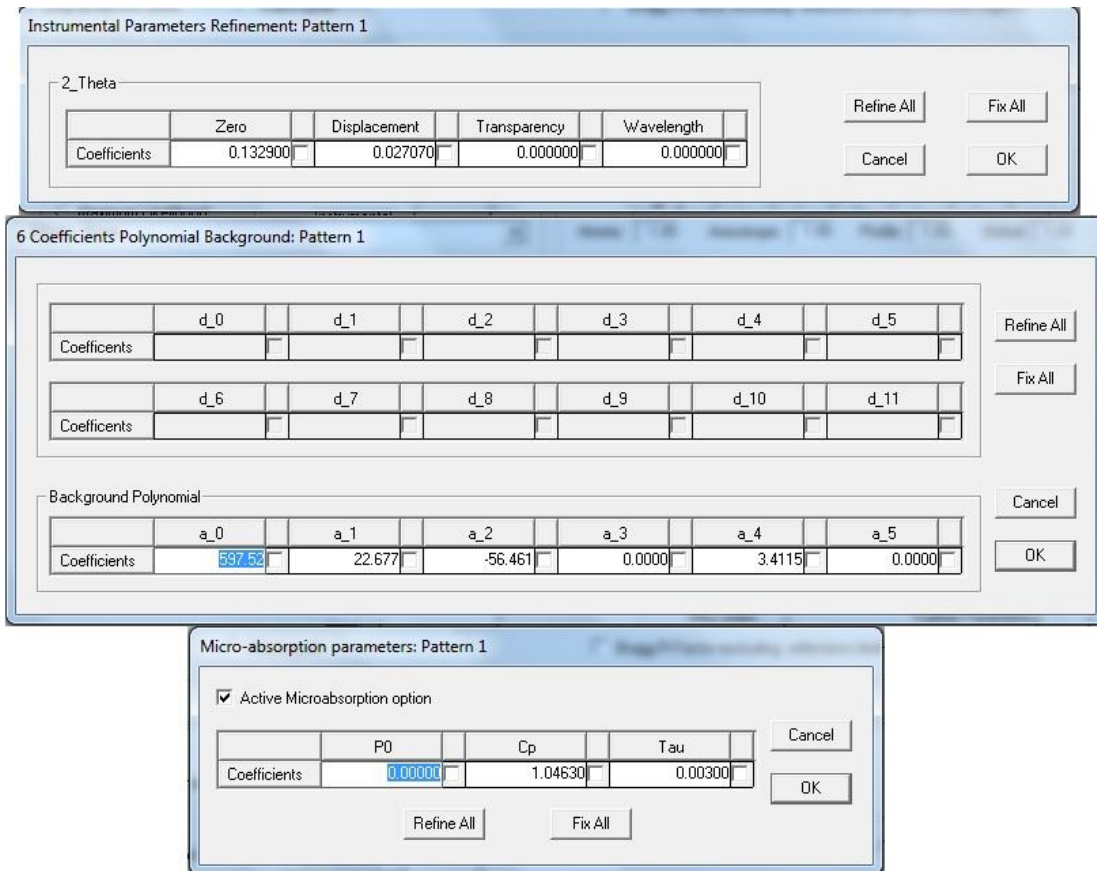
Bajo estas condiciones se dio paso a un ensayo y error en el refinamiento, es necesario decir que se tuvieron que realizar muchas pruebas con otras muestras como  $SiO_2$ ,  $TiO_2$  (Anatasa-Rutilo),  $TiO_2-Y_2O_3$ ,  $KI - CaF_2$ ,  $NaCl$ ,  $CeO_2 - Gd10\%$ ,  $Si$  entre otros a parte de algunos textos que dan guías para iniciar el refinamiento [14], [26]–[28], para lograr llegar al algoritmo (Ilustración 5) que diera lugar a un mínimo en la función residuo Ecuación 1, como ya se explicó en la guía se tomó el modelo 6.7.4 específicamente y las ecuaciones respectivas con sus modificaciones en el software *Fullprof* [16], [29], con esta estrategia de refinamiento se logro llegar a este difractograma modelado (Ilustración 26):





**Ilustración 26: Difractograma obtenido por el algoritmo de la Ilustración 5.**

En efecto hay una aproximación considerable en la Ilustración 26, sin embargo este trabajo se tomó demasiado tiempo y arrojó los siguientes datos:



**Ilustración 27: Parámetros del patrón refinados. (Fondo, absorción y cero.)**

Profile Parameters: Phase 1 Pattern 1

Factors

	Scale	Overall B-factor
Coefficients	0.10108E-04	0.46400E-01

Cell Parameters

	a	b	c	alpha	beta	gamma
Coefficients	12.495255	12.495255	3.884182	90.000	90.000	90.000

FWHM / Shape Parameters Asymmetry Parameters Preferred Orientation

	G1	G2
Coefficients	-0.518370	0.000000

FWHM Parameters

	U	V	W	IG
Coefficients	0.018748	0.348941	0.078848	-0.075372

Shape Parameters

	X	Y	SZ
Coefficients	0.000027	0.002835	0.000000

Refine FWHM for second wavelength

	U2	V2	W2
Coefficients			

Buttons: Fix All, Cancel, OK

**Ilustración 28: Parámetros de perfil refinados para la fase P4bm.**

Profile Parameters: Phase 2 Pattern 1

Factors

	Scale	Overall B-factor
Coefficients	0.44690E-06	3.3171

Cell Parameters

	a	b	c	alpha	beta	gamma
Coefficients	4.276181	4.276181	22.695877	90.000	90.000	90.000

FWHM / Shape Parameters Asymmetry Parameters Preferred Orientation

	G1	G2
Coefficients	0.116170	0.000000

FWHM Parameters

	U	V	W	IG
Coefficients	0.004000	-0.008000	0.006255	0.267027

Shape Parameters

	X	Y	SZ
Coefficients	0.695762	0.460548	0.000000

Refine FWHM for second wavelength

	U2	V2	W2
Coefficients			

Buttons: Fix All, Cancel, OK

**Ilustración 29: Parámetros de perfil refinados para la fase I4/mmm.**

Profile Parameters: Phase 3 Pattern 1

Factors

	Scale	Overall B-factor
Coefficients	0.19812E-03	0.15777

Cell Parameters

	a	b	c	alpha	beta	gamma
Coefficients	3.928881	3.928881	12.898740	90.000	90.000	90.000

FWHM / Shape Parameters | Asymmetry Parameters | Preferred Orientation

	G1	G2
Coefficients	0.370850	0.108240

FWHM Parameters

	U	V	W	IG
Coefficients	2.652144	-0.185216	0.006255	0.000000

Shape Parameters

	X	Y	SZ
Coefficients	0.295682	0.209596	0.000000

Refine FWHM for second wavelength

	U2	V2	W2
Coefficients			

Buttons: Fix All, Cancel, OK

**Ilustración 30: Parámetros de perfil refinados para la fase P4/mmm.**

**Tabla 4: Datos cristalográficos fase P4bm refinados.**

Nombre	Elemento	x/a	y/b	z/c	Factor térmico	Ocupación
K1	K	0.735250	0.663730	0.958660	0.000870	0.548810
Pr1	Pr	0.082580	0.101110	0.570390	0.026560	0.234860
Ta1	Ta	1.000000	0.228420	0.498950	0.009920	0.269250
Ta2	Ta	0.656190	0.156190	0.522860	0.014870	0.995660
O1	O	0.792160	0.254390	0.815960	0.036380	0.274460
O2	O	0.235680	0.485600	0.879060	0.434040	0.931100
O3	O	0.282240	-0.013350	0.418090	0.025000	0.939410
O4	O	0.268980	0.768980	0.925650	0.025000	0.545090
O5	O	0.238850	0.296450	0.437740	0.032790	0.957020

**Tabla 5: Datos cristalgráficos fase I4/mmm refinados.**

Nombre	Elemento	x/a	y/b	z/c	Factor térmico	Ocupación
K1	K	0.01779	0.07196	0.48075	0.32759	0.0625
K2	K	0.93726	0.10240	0.23693	0.20445	0.1250
Pr1	Pr	0.09423	0.06225	0.31149	0.27479	0.0625
Ta1	Ta	0.12367	0.09630	0.08093	0.09602	0.1250
O1	O	0.00000	0.00000	0.32674	0.02500	0.0625
O2	O	0.00000	0.00000	0.07775	0.80000	0.1250
O3	O	0.34394	0.50000	0.04347	0.04395	0.2500

**Tabla 6: Datos cristalgráficos fase P4/mmm refinados.**

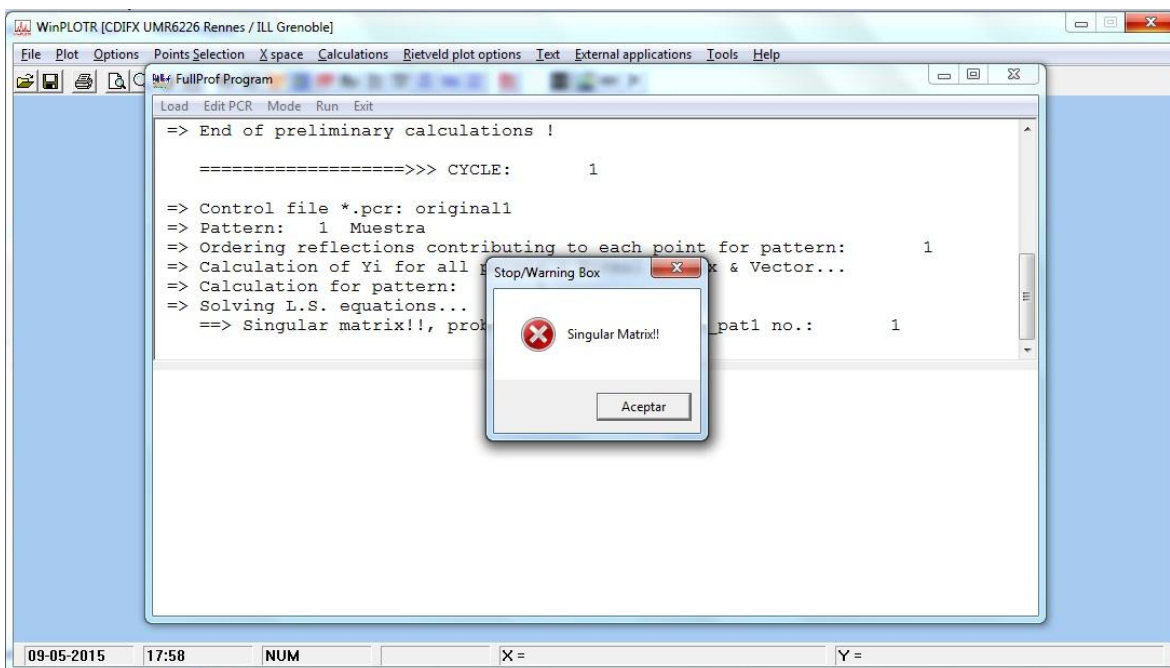
Nombre	Elemento	x/a	y/b	z/c	Factor térmico	Ocupación
K2	K	0.50000	1.20000	0.34045	0.00284	0.19016
Pr1	Pr	0.47864	0.48562	0.04567	0.00826	0.06269
Ta1	Ta	0.00000	0.00000	0.15803	0.13087	0.11480
O1	O	0.00000	0.00000	0.00000	0.11857	0.06160
O2	O	0.23568	0.48560	0.11455	0.19395	0.46600
O3	O	0.00000	0.00000	0.04298	0.02500	0.15128
Ow	O	0.72686	1.20000	0.37500	0.80000	0.01601

Sólo así, bajo estos valores de refinamiento se logró obtener los siguientes criterios:

**Tabla 7: Criterios de refinamiento obtenidos.**

Criterio	Valor
Rwp	63.9
Rexp	8.15
Rb	66.3
Chi	61.54

Se propuso muchas maneras para intentar lograr un refinamiento mejor, pero todas terminaban en una respuesta del programa que clasifica como "Singular Matrix" indicando que se había generado una matriz singular en el sistema de ecuaciones debido a intentar variar el parámetro seleccionado, lo cual dificultó mucho el progreso del refinamiento.



**Ilustración 31: Mensaje de matriz singular.**

## 9. CONCLUSIONES.

### 9.1. Conclusiones a partir del refinamiento por *Fullprof*.

Si bien se logró obtener un algoritmo que pudiera resolver la estructura resulta ser tedioso para un sistema policristalino [21] de esta manera se podría decir que:

- El programa trabaja excelentemente para sistemas monofásicos [30].
- Para resolver materiales magnéticos, de acuerdo con la bibliografía leída y opciones dentro del programa [14], [31].
- Su interfaz gráfica es muy amigable pero al ser relativamente nueva tiene varios fallos.
- Se presenta con demasiada sencillez el caso de matriz singular (Ilustración 31).
- Perfectamente podría resolver muchas estructuras gracias a su gran variedad de modelos matemáticos programados, pero se necesita mucho estudio en cristalografía.
- Altamente recomendado para estudiantes de maestría y doctorado con conocimientos en profundidad de refinamiento y cristalografía [32].

Teniendo lo anterior en consideración se puede dar algunas afirmaciones con base a los objetivos y problemas que se piensas lograr y responder en el presente trabajo investigativo. Como la principal pregunta siempre fue si se podría hacer una comparación distintiva entre los programas es evidente que para el nivel de pregrado el *Fullprof* no es la alternativa más conveniente gracias a su complejidad funcional y manera de operar, así sería la superposición de todas las preguntas y objetivos:

- ¿Se podría hacer una comparación distintiva entre los dos software?

Sí, el *Fullprof* resulta ser una herramienta más especializada y específica para el análisis cristalográfico.

- ¿Hacer este tipo de procedimiento está lejos de ser logrado por un estudiante de pregrado con alguno de los programas?

Si se trata de un cristal monofásico ambos son idóneos, de tratarse de un cristal superior (3 o más fases) no se recomienda el uso del *Fullprof* para un estudiante de pregrado.

- Minimizar la función residual usando un algoritmo de mínimos cuadrados no lineal por medio de ambos programas.

No se alcanza a lograr este objetivo pues la rutina planteada es muy extensa para este tipo de sistema cristalino.

- Establecer la mejor estrategia de refinamiento dependiendo del programa utilizado.

En definitiva la mejor estrategia que se pudo lograr contra todos los impedimentos es la Ilustración 5.

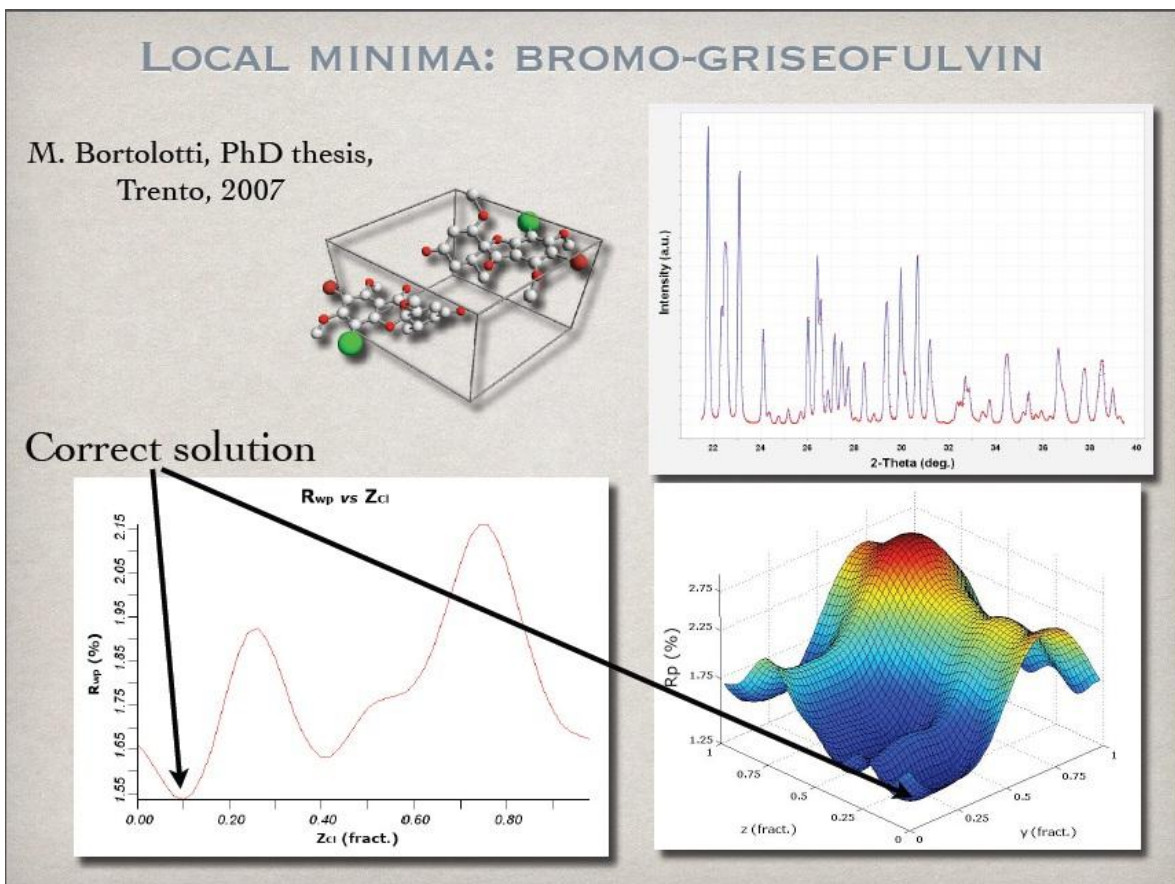
- Analizar los datos obtenidos con los dos programas para lograr establecer una comparación e identificar cuál fue la mejor estrategia, programa y refinación.

Estos análisis muestran que la convergencia es mucho más lenta y que se deben tener vastos conocimientos en cristalografía para poder terminar de proponer la estructura.

Así se puede responder el objetivo general:

- Refinar el sistema policristalino  $K_2Pr_{2/3}Ta_2O_7$  a tres fases por el método de Rietveld usando GSAS y Fullprof.

No fue posible por el segundo programa por todo lo ya expuesto, sobre todo la razón de falsos mínimos al ser un sistema de alta complejidad para la manera en que opera el programa, igual al ejemplo:



En la Ilustración 32 se logra ver como la solución correcta no es el único mínimo de la función y que en teniendo más variables haciendo de este un sistema multicomponente depende mucho de los datos dados a localidad y de la manera en que opera el programa o caerá fácilmente en falsos mínimos, dando lugar a un problema casi insalvable de muchas posibilidades.

## 9.2. Conclusiones a partir del refinamiento por GSAS.

El uso del software GSAS, ha arrojado valores muy válidos para un refinamiento estructural con un sistema de tres fases. Tal vez para el refinamiento de una, e incluso dos fases de un cristal, se podría trabajar con la metodología sencilla y general [33], sin embargo para el sistema trabajado, se usa una metodología o un algoritmo, muy diferente y que a continuación se resume:

- Se refina primero, la fase que sea más significativa de las tres (esto se puede elegir por medio de los índices de posiciones de Bragg en la gráfica del difractograma de la muestra en el programa)
- Se ejecuta la opción “GENLES”, cada vez que se señale o se deje de señalar una variable, más de una vez, ya que el programa, cada vez que refina, éste itera los valores inmediatamente anteriores, mejorándolos o manteniendo estables, siendo esta última opción la que queremos que se cumpla , para poder continuar con más variables.
- **¿Se podrá plantear una comparación distintiva entre las estrategias de refinamiento y eficiencia de los programas GSAS y FULLPROF?**

Por medio de los resultados anteriores entre ambos software de refinamiento, la obtención de resultados es ampliamente diferente, no solo por la metodología en ambos software, sino la capacidad de resolución y lectura de las tres fases del sistema trabajado. Ya se mencionó que el programa *Fullprof* trabaja muy bien monofases y algunos con dos fases, sin embargo para tres fases en un sistema no trabaja eficientemente, a diferencia del GSAS que logró hacerlo y arrojar un valor muy aceptable para un refinamiento estructural.

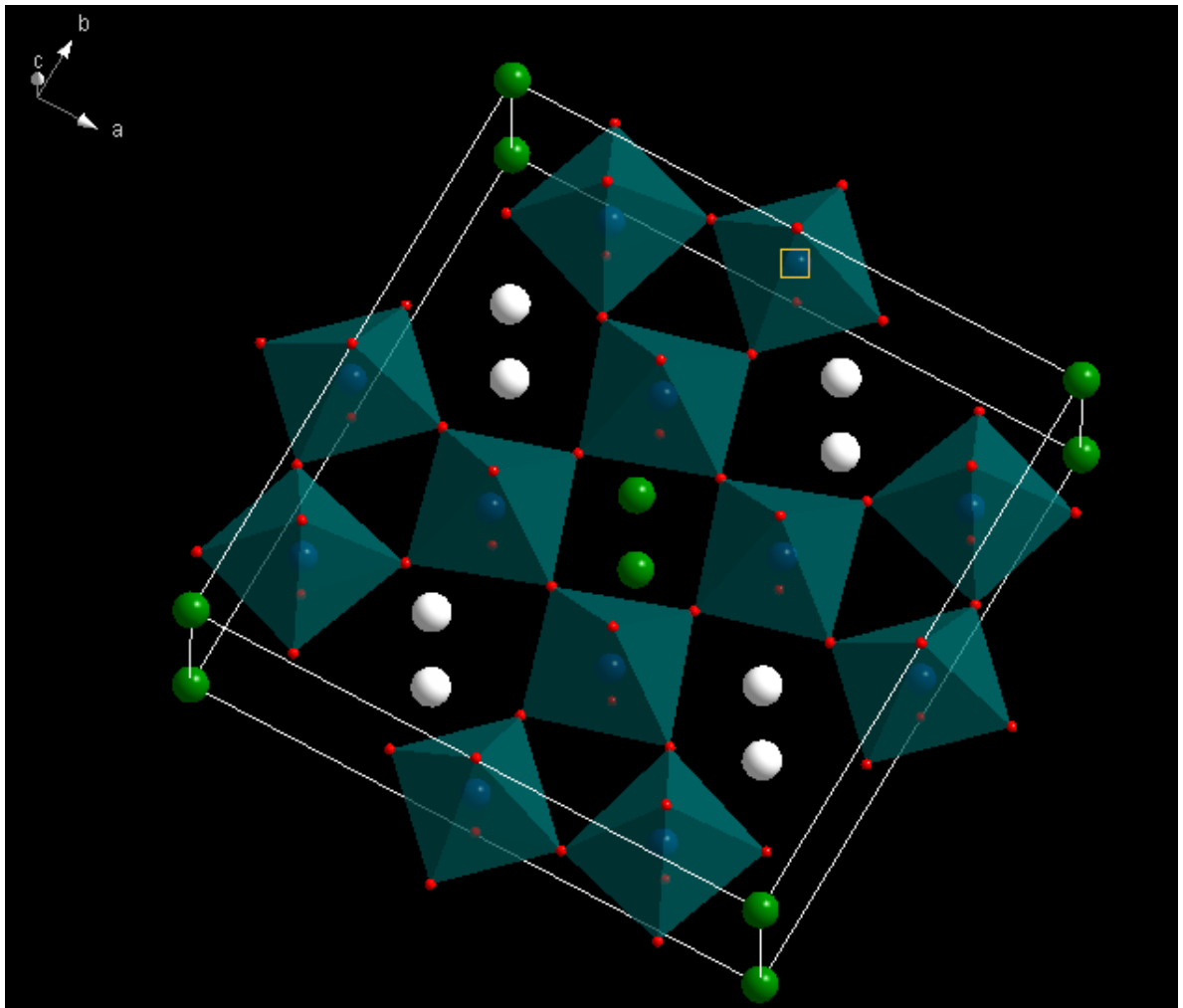
- **¿Hacer este tipo de procedimientos en pregrado es difícil de acuerdo con los fundamentos recibidos teóricamente?**

Se trabaja estos procesos si se adquiere, como mínimo, conocimientos en cristalografía como son posiciones de Wyckoff, tipos de estructuras cristalográficas, lecturas de difractogramas, posiciones de Bragg. Si un estudiante se empodera de esta información, por sí mismo podría seguir estudiando de más variables que manejen los programas, y por medio de ensayo y error, interpretar que sucede con estas variables a nivel experimental, y por ende abordarlas de manera teórica para entenderlas y construir experiencias y metodologías propias, ampliando más el uso de los programas para los demás

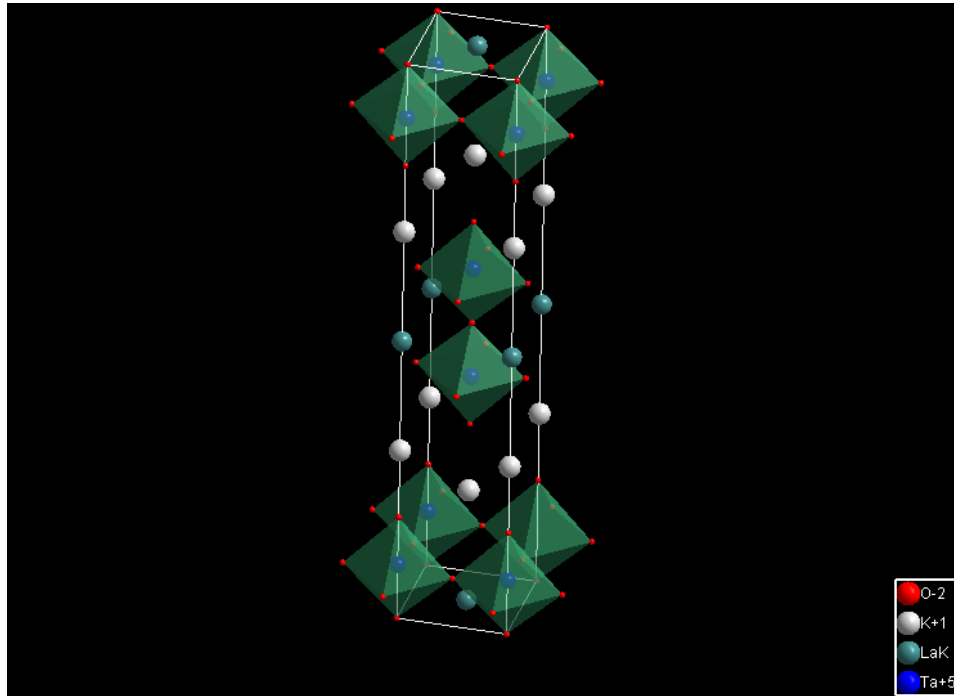


- **¿Cuál es su estructura cristalina?**

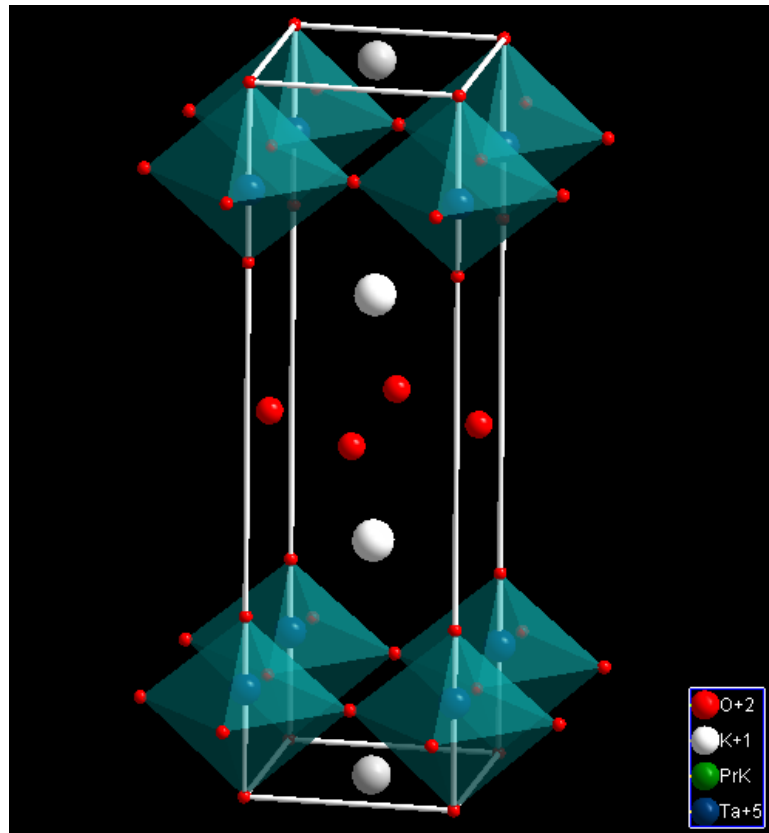
Mediante GSAS y el refinamiento respectivo del sistema trabajado se obtuvieron posiciones espaciales corregidas, parámetros de celda de las fases que se introdujeron en el programa “Diamond 3.0” y diseñaron las siguientes estructuras para la fase bronce de tungsteno, fase anhidra y fase hidratada respectivamente:



**Ilustración 33: Fase P4bm por el software Diamond.**



**Ilustración 34: Fase I4/mmm por el software Diamond.**



**Ilustración 35: Fase P4/mmm por el software Diamond.**

## 10. RECOMENDACIONES

- Para el programa GSAS se debe tener en cuenta, realizar una copia de seguridad de cada uno de los archivos que se crean al momento de refinar, ya que el programa en algunos momentos, se bloquea o se puede cometer un error de ejecución en el mismo, y de esta manera salvar el trabajo que se ha realizado correctamente, regresando al archivo inmediatamente anterior. También prevenir al operador del programa, de refinar una por una, las variables en el software GSAS y no varias a la vez, ya que puede correr el riesgo de dañar el archivo que se ejecuta en el refinamiento siguiente con la opción “GENLES”, y no converger a ningún valor lógico.

```
C:\windows\system32\cmd.exe - C:/gsas/expgui/gasctl.bat C:/gsas/exe/genles.exe K2-3.462
Restraint data statistics:
No restraints used

Powder data statistics
Bank Ndata Sum(w*d**2) Fitted wRp Rp -Bknd wRp Rp Dwd Average Integral
Hstgm 3 PXC 1 4074-1.#IND0 0.0000 9.9999 0.0000 9.9999 -1.#I0 0.970
Powder totals 4074-1.#IND0 9.9999 9.9999 9.9999 9.9999 2.000
Cycle3365 There were 4074 observations.
Total before-cycle CHI**2 <offset/sig> =***** (<*****>)

Reduced CHI**2 =-1.#IND for 169 variables
169 Columns of the 169 Column matrix are 0.0

CPU times for matrix build 3.87 sec; matrix inversion 0.34 sec
Final variable sum<<shift/esd>**2> for cycle3365: 1.#R Time: 4.21 sec

Restraint data statistics:
No restraints used

Powder data statistics
Bank Ndata Sum(w*d**2) Fitted wRp Rp -Bknd wRp Rp Dwd Average Integral
3600 Out of 4250 powder profile points processed
```

Ilustración 36: Error recurrente en el GSAS.

- La recomendación que se podría hacer, sabiendo ya a lo que se puede enfrentar alguien que trabaje con el *Fullprof* es estar permanentemente grabando y de presentarse el error por matriz singular, abrir el archivo directamente y desmarcar la última variable que se trabajó.
- Durante el trabajo de entender y estudiar los diferentes softwares que hay para refinación estructural encontramos que sería muy útil la aplicación de programas gratuitos como TOPAS-academic, Rietan, Arit, Brass, DBWS, XRS-82, los cuales tienen una interfaz más grafica y podrían ejecutar técnicas de refinación más elementales como las recomendadas en [14]

## 11. BIBLIOGRAFÍA.

- [1] H. A. Valencia Osorio, "Refinamiento por el método de Rietveld del sistema  $K_2Pr_2/3Ta_2O_7$ ," *Bol. Soc. Quim. Mex.*, vol. Vol 4 nume, p. 141, 2010.
- [2] H. A. Valencia Osorio, "Perovskitas laminares a base de Ta para la producción de hidrógeno," *Bol. Soc. Quim. Mex.*, vol. Vol 4 Nume, p. 91, 2010.
- [3] V. Cano, *El método de Rietveld*. Publicacions de la Universitat Jaume I, 2006.
- [4] L. B. McCusker, R. B. Von Dreele, D. E. Cox, D. Louër, and P. Scardi, "Rietveld refinement guidelines," *J. Appl. Crystallogr.*, vol. 32, no. 1, pp. 36–50, Feb. 1999.
- [5] H. P. Klug and L. E. Alexander, *X-Ray Diffraction Procedures: For Polycrystalline and Amorphous Materials*. Wiley, 1974.
- [6] G. Caglioti Paoletti, A. and Ricci, F. P., "Nuclear Instruments," p. 3, 223., 1958.
- [7] Petricek V. and Dusek M., "The crystallographic computing system.," *Inst. Physics, Praha, Czech Repub.*, 2000.
- [8] R. A. Young, P. E. Mackie, and R. B. von Dreele, "Application of the pattern-fitting structure-refinement method of X-ray powder diffractometer patterns," *J. Appl. Crystallogr.*, vol. 10, no. 4, pp. 262–269, 1977.
- [9] C. P. Khattak and D. E. Cox, "Profile analysis of X-ray powder diffractometer data: structural refinement of  $La_{0.75}Sr_{0.25}CrO_3$ ," *J. Appl. Crystallogr.*, vol. 10, no. 5, pp. 405–411, Oct. 1977.
- [10] H. M. Rietveld, "Line profiles of neutron powder-diffraction peaks for structure refinement," *Acta Crystallogr.*, vol. 22, no. 1, pp. 151–152, 1967.
- [11] M. W. Cole, "Applied physics: Materials scientists take control.," *Nature*, vol. 502, no. 7472, pp. 455–7, Oct. 2013.
- [12] R. E. Schaak and T. E. Mallouk, "Prying Apart Ruddlesden–Popper Phases: Exfoliation into Sheets and Nanotubes for Assembly of Perovskite Thin Films," *Chem. Mater.*, vol. 12, no. 11, pp. 3427–3434, 2000.
- [13] P. G. Dickens and M. S. Whittingham, "The tungsten bronzes and related compounds," *Q. Rev. Chem. Soc.*, vol. 22, no. 1, p. 30, Jan. 1968.
- [14] L. Lutterotti, "Introduction to diffraction and the Rietveld method.," *Univ. degli Stud. di Trento*, 2010.

- [15] U. Shmueli, "Theories and Techniques of Crystal Structure Determination," *Mater. Today*, vol. 10, no. 11, pp. 53–53, 2007.
- [16] J. Rodríguez, "FullProf user's guide." [Online]. Available: [http://www.ccp14.ac.uk/tutorial/fullprof/doc/fp\\_text.htm](http://www.ccp14.ac.uk/tutorial/fullprof/doc/fp_text.htm). [Accessed: 05-Sep-2015].
- [17] M. Ramón, "Introducción al Método de Rietveld," *Artículo*, p. 34, 2007.
- [18] Argonne National Laboratory, "Preferred orientation in EXPGUI/GSAS - Ug11bm." [Online]. Available: [https://wiki-ext.aps.anl.gov/ug11bm/index.php/Preferred\\_orientation\\_in\\_EXPGUI/GSAS](https://wiki-ext.aps.anl.gov/ug11bm/index.php/Preferred_orientation_in_EXPGUI/GSAS). [Accessed: 14-Sep-2015].
- [19] MATLAB, "Polinomios de Chebyshev." [Online]. Available: <http://www.sc.ehu.es/sbweb/energias-renovables/MATLAB/especial/chebyshev/chebyshev.html>. [Accessed: 08-Sep-2015].
- [20] V. Pecharsky and P. Y. Zavalij, *Fundamentals of Powder Diffraction and Structural Characterization of Materials*. 2005.
- [21] R. Guinebretière, *X-ray diffraction by polycrystalline materials*. 2010.
- [22] EXPGUI, "A Graphical User Interface for GSAS." [Online]. Available: <https://subversion.xray.aps.anl.gov/trac/EXPGUI>. [Accessed: 14-Sep-2015].
- [23] Argonne National Laboratory, "EXPGUI Alumina Tutorial, part #11." [Online]. Available: [http://www.aps.anl.gov/Xray\\_Science\\_Division/Powder\\_Diffraction\\_Crystallography/tutorial3/alumina11.html](http://www.aps.anl.gov/Xray_Science_Division/Powder_Diffraction_Crystallography/tutorial3/alumina11.html). [Accessed: 08-Sep-2015].
- [24] A. N. Laboratory, "EXPGUI Alumina Tutorial, part #10." [Online]. Available: [http://www.aps.anl.gov/Xray\\_Science\\_Division/Powder\\_Diffraction\\_Crystallography/tutorial3/alumina10.html](http://www.aps.anl.gov/Xray_Science_Division/Powder_Diffraction_Crystallography/tutorial3/alumina10.html). [Accessed: 13-Oct-2015].
- [25] Argonne National Laboratory, "Refinement parameters." .
- [26] J. C. González, A. Osorio, Á. Bustamante, M. Carhuano, A. Castro, and R. Marín, "Refinamiento Rietveld del compuesto superconductor YBA2CU3O7," *Rev. Peru. Química e Ing. Química*, vol. 9, p. 13, 2006.
- [27] R. Quille and Á. Bustamante, "ANÁLISIS MINERALÓGICO CUALITATIVO Y CUANTITATIVO EN ARCILLAS POR DIFRACCIÓN DE RAYOS X Y EL MÉTODO RIETVELD USANDO EL PROGRAMA FULLPROF," *Rev. Investig. física*, vol. 9, pp. 64–68, 2006.

- [28] G. Tutuncu, "Analysis and interpretation of diffraction data from complex , anisotropic materials," Iowa State University, Iowa, 2010.
- [29] L. B. McCusker, R. B. Von Dreele, D. E. Cox, D. Louër, and P. Scardi, "Rietveld refinements guidelines.," *J.Appl. Crystallogr.*, vol. 32, pp. 6–50, 1999.
- [30] G. E. Delgado, J. E. Contreras, G. Marcano, C. Rincón, and L. Nieves, "CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL DEL SEMICONDUCTOR TERNARIO Cu<sub>2</sub>GeSe<sub>4</sub>," *Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales*, pp. 34–38, 17-Feb-2014.
- [31] a. S. Wills, "Indexing magnetic structures and crystallographic distortions from powder diffraction: Brillouin zone indexing," *Zeitschrift fur Krist. Suppl.*, no. 30, pp. 39–44, 2009.
- [32] B. J. Kennedy, C. J. Howard, K. S. Knight, Z. Zhang, and Q. Zhou, "Structures and phase transitions in the ordered double perovskites Ba<sub>2</sub>Bi<sub>III</sub>BiVO<sub>6</sub> and Ba<sub>2</sub>Bi<sub>III</sub>SbVO<sub>6</sub>," *Acta Crystallogr. B.*, vol. 62, no. Pt 4, pp. 537–546, 2006.
- [33] A. N. Laboratory, "GSAS/EXPGUI Alumina Tutorial Intro." [Online]. Available: [http://www.aps.anl.gov/Xray\\_Science\\_Division/Powder\\_Diffraction\\_Crystallography/tutorial3/](http://www.aps.anl.gov/Xray_Science_Division/Powder_Diffraction_Crystallography/tutorial3/). [Accessed: 14-Sep-2015].