

Case Analysis Reports 3 & 4 - XRD

Gilberto Rodriguez Prado*

Instituto Tecnológico de Estudios Superiores de Monterrey

(Dated: 12 de junio de 2024)

Este estudio explora la caracterización microestructural de muestras desconocidas mediante la difracción de rayos X (XRD). Aplicamos el método de Rachinger para eliminar la radiación $K\alpha_2$ y el método de la dicotomía para indexar y predecir los parámetros de celda, logrando identificar las muestras como TiO_2 y Au. Destacamos el uso de algoritmos genéticos para el ajuste de curvas, lo que permitió una estimación refinada del tamaño de cristalita y las microdeformaciones mediante la función pseudoVoigt. Los métodos de Scherrer, Halder-Wagner y Warren-Averbach se aplicaron para evaluar el tamaño y las deformaciones de las cristalitas, cada uno con sus particularidades en cuanto a la precisión y complejidad de la implementación.

Keywords: XDR, Shrrer, Halder Wagner, Warren Averbach, Algoritmos geneticos

I. INTRODUCCIÓN

El entendimiento de las propiedades microestructurales es crucial para la manipulación de sus comportamientos mecánicos, térmicos y eléctricos para usos específicos. Dos de los parámetros microestructurales claves son el tamaño de la cristalita y las microdeformaciones. Estos parámetros son muy influyentes en el rendimiento de los materiales, especialmente en materiales policristalinos donde las fronteras de grano juegan un rol crucial en determinar las propiedades.

El tamaño de la cristalita es una medida de la longitud de un cristal individual dentro de un material policristalino. Tamaños de cristalita más pequeños se asocian con mayores fronteras de grano, que pueden mejorar ciertas propiedades como la dureza y la resistencia del material. Por otro lado, las microdeformaciones hacen referencia a la distribución de deformaciones dentro de las cristalitas, que puede surgir por defectos, dislocaciones y variaciones en el espaciamiento de la red cristalina.

Para determinar estas propiedades microestructurales, la difracción de rayos X (XRD) es una técnica ampliamente utilizada. Existe una amplia gama de métodos para el análisis de difractogramas de XRD, entre ellos el *curve fitting*, que permite conocer propiedades de los picos como la anchura completa a media altura (FWHM). Este análisis permite aplicar métodos como Scherrer, Halder-Wagner y Warren-Averbach, destacados por su habilidad para determinar el tamaño de la cristalita y las microdirecciones a partir de la información proporcionada por los picos de difracción.

Para realizar el *curve fitting*, se emplean algoritmos genéticos, un método metaheurístico de optimización inspirado en la selección natural. Este método, basado en poblaciones, utiliza el concepto de supervivencia

del más apto, donde, tras la selección, los mejores "genes" son heredados a nuevas generaciones para encontrar la solución más óptima al problema [1]. El uso de algoritmos genéticos para ajustar un difractograma de rayos X ha sido realizado con éxito; en 2013, Rabiej, M. publicó un artículo en el que utilizó algoritmos genéticos e inmunes para aproximar uno o varios picos en un difractograma, cuyos resultados concluyen que el ajuste con algoritmos genéticos aproxima muy bien a los datos experimentales [2]. De manera tradicional lo que se hace para hacer este tipos de ajustes, son métodos no lineales de optimización de una función de error. También existen métodos más complejos que toman en cuenta los factores de estructura aparte de los datos experimentales, como lo es refinamiento de Rietveld.

El método de Scherrer es un método comúnmente usado en XRD, a diferencia de los métodos que se presentarán a continuación, es el método más simple de implementar pero solo permite calcular el tamaño de la cristalita. Este método relaciona el tamaño de la cristalita con el FWHM mediante una sola ecuación, la ecuación de Scherrer.

El método Halder-Wagner es una extensión del enfoque tradicional de Williamson-Hall, que proporciona un análisis más refinado al tener en cuenta la naturaleza anisotrópica de las microdeformaciones. Este método implica trazar la amplitud integral de los picos de difracción frente a una función del vector de dispersión, lo que permite la separación de los efectos de tamaño y deformación.

Finalmente, el método de Warren-Averbach es un método basado en el análisis de Fourier de los picos de difracción. Mediante la examinación de la amplitud y la forma de cada pico en el espacio recíproco, este método ofrece una detallada caracterización de la distribución del tamaño de la cristalita y de su microdeformación. Es particularmente eficaz para distinguir entre deformaciones de pico inducidas por la tensión y el ensanchamiento inducido por el tamaño.

* Correspondence email address: A01635693@tec.mx

II. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

El equipo experimental va usar el XRD en dos muestras desconocidas, el tiempo y resolución del escaneo también son desconocidos. Posterior al uso del XRD los datos son exportados en un archivo .xy para su análisis posterior. Antes de empezar con los ajustes o cualquier otro método se debe de eliminar la radiación Ka 2 con la corrección de Rachinger, además de eliminar el fondo de radiación con el software de PreDict[3]. PreDict también se va a utilizar para usar el método de la dicotomía para identificar los parámetros de celda y el material en cuestión.

Cada uno de los picos de difracción pueden ser aproximado con una superposición de funciones gaussianas y lorentzianas, a esta superposición se le conoce como una función pseudoVoigt, el ajuste con las funciones se va a realizar a cada pico del difractograma y la superposición de estas funciones pseudoVoigt va a permitir reconstruir el difractograma experimental. Para esto se va a hacer uso de algoritmos genéticos, el uso de algoritmos genéticos tiene la bondad de optimizar varios parámetros de manera simultanea. Para realizar una optimización adecuada se debe tener un conocimiento previo de la naturaleza de los datos. El algoritmo implementado tienen la libertad de variar la amplitud de cada pico, así como de variar su posición angular. Esto va a permitir que si el usuario no le atino de manera correcta a la posición de un pico, el algoritmo genético pueda hacer la corrección pertinente. La variación de la amplitud en cada pico se debe de hacer debido a que ajusta el parámetro del ancho (FWHM) de cada pseudoVoigt puede ocasionar que la amplitud del pico se eleve en FWHM muy bajos cuando los picos tienen la tendencia de una delta de dirac. Los otros parámetros que se ajustan son el FWHM y η , que es un parámetro que determina la contribución de la lorentziana y de la gaussiana.

Para definir unos limites correctos de búsqueda para el algoritmo genético, se debe de observar el ancho de los picos, para difractogramas muy limpios se deben de usar valores de FWHM y de amplitud bajos, de esta manera el algoritmo genético puede converger a la solución deseada. Caso contrario son picos muy poco definidos y anchos, el FWHM debe ser amplio y la amplitud se debe de aproximar a la amplitud del pico del difractograma original. Si se hace estos ajustes correctamente, el algoritmo genético va a regresar la lista de parámetros optimizados, entre los cuales esta el FWHM que va a servir para los cálculos de los siguiente métodos.

Después se utilizo la ecuación de Scherrer para determinar el tamaño de la cristalita con el método de Halder Wagner. Finalmente para la implementación de Warren Averbach es necesario caracterizar cada uno de los materias para determinar los índices de Miller da cada pico así como cada uno de los parámetros de celda, para esto

se hace uso software de Predict una vez más para usar el método de la dicotomía.

III. MÉTODOS TEÓRICOS

Para determinar el ancho de cada pico se debe hacer la superposiciones de distribuciones pseudoVoigt que a la vez son súperposiciones de distribuciones Gaussianas (2) y Lorentzianas (1). El modelo que va a utilizar el algoritmo genético es una superposición de funciones pseudoVoigt, la cantidad de funciones pseudoVoigt va a depender directamente de cuanto picos de difracción hayan, para esto se deben de seleccionar su posición de manera manual, la rutina que se escribió en Python va a hacer la superposición de manera automática con base a la ecuación (3), donde H es el FWHM; η es una tasa de contribución de la gaussiana y de la Lorentziana, siendo 1 completamente lorentziana y 0 completamente gaussiana; bkg es el parámetro de la radiación de fondo, en el modelo utilizado no se tomo muy en cuenta puesto que ya se había eliminado el fondo en PreDict; finalmente A es un parámetro de amplitud de la función pseudoVoigt.

$$I^{L,N}(H, x) = \frac{1}{2\pi} \left[\frac{H}{(H/2)^2 + x^2} \right] \quad (1)$$

$$I_{G,N}(H, x) = \frac{1}{H} \sqrt{\frac{4 \ln 2}{\pi}} \cdot \exp \left(-4 \ln 2 \frac{x^2}{H^2} \right) \quad (2)$$

$$pV = A \cdot [\eta I_L(H, x) + (1 - \eta) I_G(H, x)] + \text{bkg} \quad (3)$$

El algoritmo genético debe de tener una función *fitness*, lo que va a hacer esta función es asignarle una calificación al modelo, el algoritmo genético va a tener mutaciones esporádicas que van a intentar mejorar esta calificación, un menor valor en la función *fitness* va a implicar una mejor calificación. La función que se utilizo fue una chi cuadrada 4, se hicieron varias pruebas con varias funciones de coste, pero la chi cuadrada probó tener los mejores resultados y la mejor convergencia, esto no quiere decir que las otras funciones utilizadas no sirvieran.

$$\chi^2 = \sum_{i=1}^N \left(\frac{O_i - E_i}{\sigma_i} \right)^2 \quad (4)$$

Para el modelo de Scherrer se utilizo la ecuación (5)[4], donde por cada pico se va a tener un valor de FWHM calculado con el ajuste pseudoVoigt; λ va a ser la longitud de onda, como se hizo el análisis con un cátodo de

cobre, la longitud de onda va a ser de 0.154 nm; θ es el ángulo donde se encuentra el pico en el difractograma; y $\langle\tau_{vol}\rangle$ es el tamaño de la cristalita y lo que se busca optimizar.

$$\langle\tau_{vol}\rangle = 2\sqrt{\frac{\ln 2}{\pi}} \frac{\lambda}{FWHM} \frac{1}{\cos \frac{\theta}{2}} \quad (5)$$

En el caso del modelo de Harder Wagner, se va a utilizar la ecuación (6). En este modelo se necesita hacer una regresión lineal, para calcular la variable dependiente del modelo lineal se debe de utilizar el lado izquierdo de la ecuación (6), la variable independiente estará dado por $\left[\frac{FWHM}{\tan \theta \cdot \sin \theta}\right]$. La ventaja de este metodo, sobre Scherrer es que puedes calcular las microdeformaciones y el tamaño de la cristalita al mismo tiempo. Cuando se realice la regresión lineal, la intersección sera el valor asociado con las microdeformaciones, mientras que la pendiente sera el valor asociado con el tamaño de la cristalita.

$$\frac{FWHM^2}{\tan^2 \theta} = 16\epsilon^2 + \frac{\lambda}{\langle\tau_{vol}\rangle} \left[\frac{FWHM}{\tan \theta \cdot \sin \theta} \right] \quad (6)$$

El ultimo método que se utilizo fue el de Warren Averbach[5] (7). La mayor bondad que tiene este método es que no utiliza el FWHM, por ende no es necesario utilizar algoritmos genéticos ni otros métodos de optimización no lineal, además de que no se tienen que hacer suposiciones de la forma de los picos. Este método hace uso del análisis de los componentes de Fourier para determinar el tamaño de la cristalina así como de las microdeformaciones. Así como los método de Harder Wagner, se va a utilizar una regresión lineal, esta vez con la ecuación (7), donde $A(L)$ son los coeficientes reales de Fourier, $A^S(L)$ son los coeficientes de "lado", L es la distancia de Fourier dada por la ecuación (8) donde n es el coeficiente de Fourier asociado; $\langle\epsilon^2\rangle$ es el promedio del cuadrado de las microdeformaciones[6]. El coeficiente relacionado con el lado $A^S(L)$ es obtenido con el coeficiente del ajuste lineal y $\langle\epsilon^2\rangle$ puede ser obtenido con la pendiente[7].

$$\ln A(L) = \ln A^S(L) - 2\pi^2 g_{hkl}^2 L^2 \langle\epsilon^2\rangle \quad (7)$$

$$L = \frac{n\lambda}{2(\sin \theta_1 - \sin \theta_0)} \quad (8)$$

IV. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

A. Caracterización

Empezando por la caracterización, se logro encontrar con éxito cada una de las dos muestras, la muestra des-

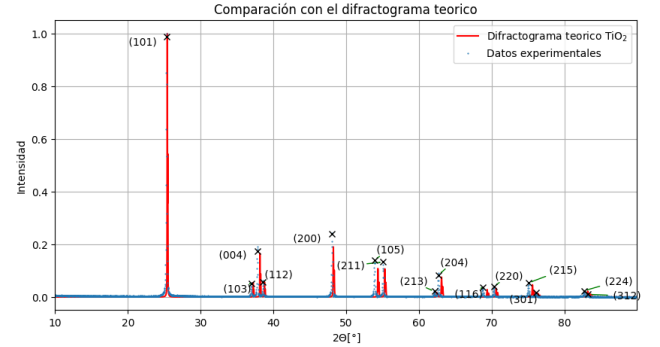


Figura 1: Comparación entre el difractograma experimental y el teorico de TiO2

conocida 3 se identifico como anatasa (TiO2) y la muestra desconocida 4 se identifico como oro (Au). Para determinar que en realidad se trataban de estas dos muestras se compararon los parámetros de celda calculados con PreDict, en los cuadros I y II están cada uno de las comparaciones con los parámetros de celda calculados y los parámetros de celda que se reportaron en la base de COD[8]. La anatasa se identifico con una estructura tetragonal, y el oro se identifico con una estructura cubica.

Parámetro	Calculado con PreDict	Parámetro de la red cristalina en COD[9]
a (Å)	3.785	3.77
b (Å)	3.785	3.77
c (Å)	9.515	9.43
α	90°	90°
β	90°	90°
γ	90°	90°

Cuadro I: Cuadro comparativo entre los valores experimentales calculados y de COD de los parámetros de celda para una red cristalina de TiO2

Parámetro	Calculado con PreDict	Parámetro de la red cristalina en COD[10]
a (Å)	4.0703	4.07
b (Å)	4.0703	4.07
c (Å)	4.0703	4.07
α	90°	90°
β	90°	90°
γ	90°	90°

Cuadro II: Cuadro comparativo entre los valores experimentales calculados y de COD de los parámetros de celda para una red cristalina de Au

Además de los parámetros de celda se indexaron ca-

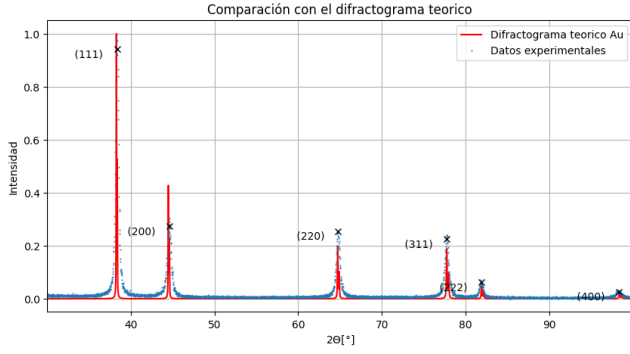


Figura 2: Comparación entre el difractograma experimental y el teórico de Au

da uno de los picos con sus índices de Miller correspondiente, además de que se compararon los difractogramas teóricos generados con Vesta y los datos experimentales para ambas muestras, en las figuras 1 y 2, se puede apreciar la comparación de ambos difractogramas. Las discrepancias que se encuentran son mínimas, y solamente son de amplitud en los difractogramas, a excepción del difractograma del TiO₂ que presenta un ligero desfase en los últimos picos, esto se puede deber por algunos defectos en la muestra. Pero con bastante certeza se puede decir que efectivamente se tratan de anatasa y oro. La indexación de los índices de Miller, así como los parámetros de celda van a ser cruciales para usar el método de Warren Averbach.

B. Ajuste pseudoVoigt

Con los algoritmos genéticos se logró ajustar de manera precisa cada uno de los difractogramas con la función pseudoVoigt, en las figuras 3 y 4 se puede apreciar cada una de las aproximaciones con los datos experimentales superpuestos. En la parte inferior está una gráfica de error que indica las diferencias entre el ajuste y los datos experimentales, la variación para las curvas de error de ambas muestras es mínima, y la χ^2 , que fue el parámetro que se minimizó, es de 12 y 16 respectivamente para cada una de las muestras. Comparado con un refinamiento de Rietveld es ligeramente más alto, pero la bondad de haber usado algoritmos genéticos es que computacionalmente no fue muy costoso ni tardado, además de que no se necesita usar los factores de estructura pues el algoritmo genético encuentra la optimización de manera muy efectiva de todos los parámetros.

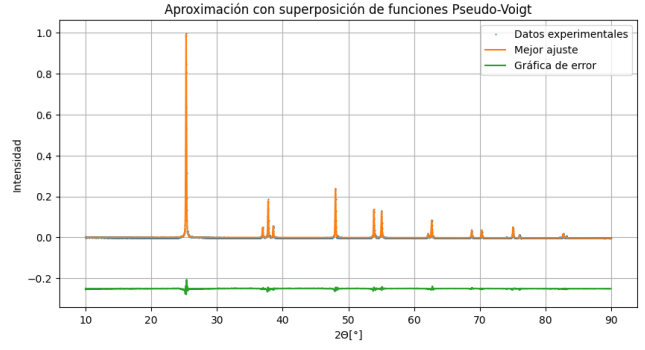


Figura 3: Comparación entre la aproximación con funciones pseudoVoigt mediante algoritmos genéticos y los datos experimentales de TiO₂ $\chi^2 = 12,648$

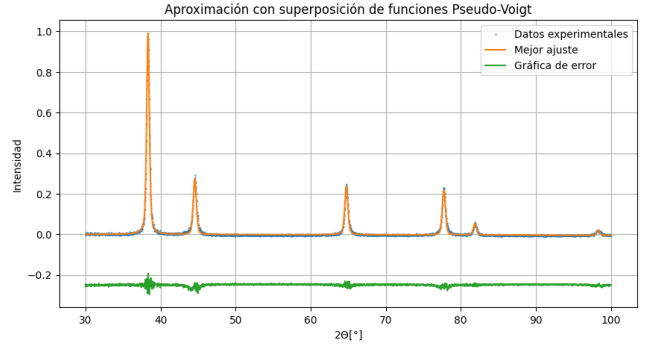


Figura 4: Comparación entre la aproximación con funciones pseudoVoigt mediante algoritmos genéticos y los datos experimentales de Au $\chi^2 = 16,757$

C. Scherrer

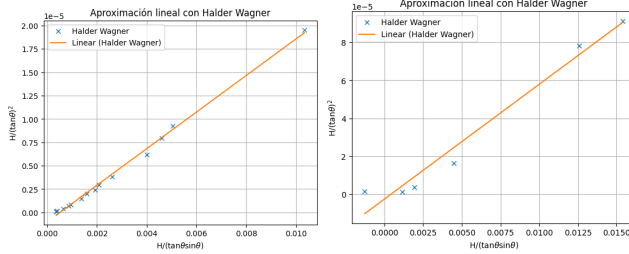
Los resultados del tamaño de cristalita con Scherrer se pueden apreciar en el cuadro III. Como Scherrer depende directamente del FWHM, es fácil de calcular, además de que casi todos los picos de ambas muestras tienen anchos similares, por ende no varía mucho el tamaño de cristalita entre picos. Scherrer es un buen parte aguas para determinar los siguientes métodos que son más indirectos, pero que igual muestran resultados similares.

	TiO ₂	Au
Tamaño de la cristalita (nm)	74.74 ± 14.22	21.488 ± 2.51

Cuadro III: Comparación del tamaño de la cristalita para TiO₂ y Au con la ecuación de Scherrer.

D. Halder Wagner

El método de Halder Wagner, muestra resultados similares que Scherrer, el tamaño de cristalita y el porcentaje de deformación con Halder Wagner se encuentra en el cuadro IV. La figura 5 están los ajustes lineales que se hicieron para determinar el tamaño de cristalita y el porcentaje de deformación. Cabe destacar que la intersección es el valor asociado con el porcentaje de deformación, en ambos modelos lineales la intersección dio como resultado negativo, se le saco el valor absoluto para que no se tuvieran errores a la hora de sacar la raíz cuadrada para calcular la deformación. La ventaja que se encuentra sobre este método es que se toma en cuenta la información de cada pico, entonces solo se tiene un solo valor del tamaño de la cristalita además de que se calculan ambas micropropiedades de manera simultanea.



(a) Aproximación lineal con Halder Wagner para TiO2 (b) Aproximación lineal con Halder Wagner para Au

Figura 5: Aproximaciones lineales con Halder Wagner para TiO2 y Au

	TiO2	Au
Tamaño de la cristalita (nm)	78.714	25.485
% de deformación	0.03 %	0.04 %

Cuadro IV: Comparación del tamaño y deformación de cristalita para TiO2 y Au usando Halder Wagner.

E. Warren Averbach

El ultimo método que se utilizo fue el de Warren Averbach, este método es por mucho el más complicado y más intrincado de implementar. Es especialmente útil cuando los datos experimentales son muy sucios, tienen mucho ruido o están muy contaminados, además de que para usar este método la resolución de la toma de datos debe ser muy alta, el escaneo debe ser por un tiempo

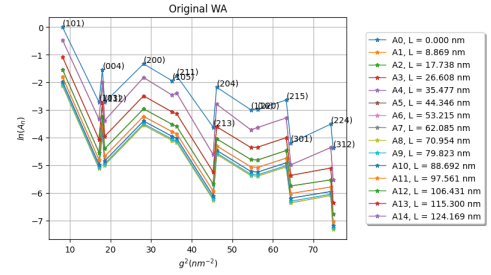


Figura 6: Coeficientes de Fourier en el cuadrado del espacio recíproco, 15 coeficientes para la muestra de TiO2

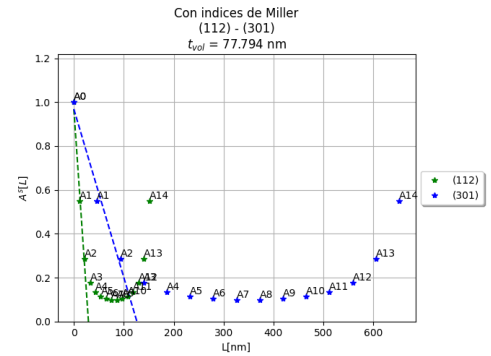


Figura 7: Coeficientes de Fourier comparados con la longitud de Fourier para la muestra de TiO2

muy prologado. Previamente se debe de hacer una indexación y determinar todos los parámetros de celda para implementar este método, pero sus beneficios salen a relucir por que no se tiene que asumir la forma de los picos, por ende no se tienen que hacer ningún ajuste.

Para la muestra de anatasa se usaron 15 coeficientes, y para la muestra de oro se usaron 10 coeficientes. El utilizar muchos coeficientes de Fourier no va a mejorar los resultados, incluso puede perjudicarlos. También el escoger los picos puede variar mucho los resultados¹. Para un mejor resultado se deberían intentar varias combinaciones de picos y promediar su resultado, pero no se explora esa parte en este reporte, solo se escogieron dos picos de manera arbitraria. En las figuras 6 y 8, están graficados el logaritmo natural de los 15 y 10 coeficientes de Fourier para cada uno de los picos en el espacio recíproco.

Después de escoger dos picos y determinar las intersecciones con la ordenada para cada pico, se pueden hacer las gráficas de las figuras 7 y 9, las intersecciones

¹ Personalmente este método es el que menos me gusta por lo complicado que puede ser implementar y lo inconsistente que pueden llegar a ser los resultados

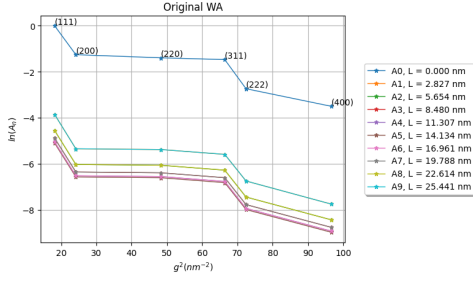


Figura 8: Coeficientes de Fourier en el cuadrado del espacio recíproco, 15 coeficientes para la muestra de Au

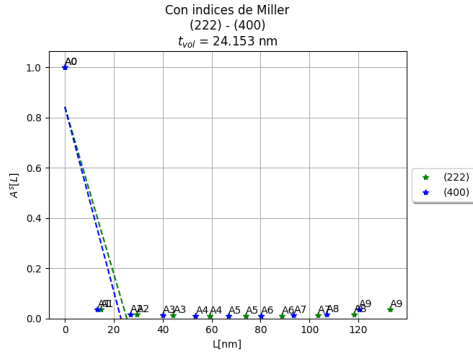


Figura 9: Coeficientes de Fourier comparados con la longitud de Fourier para la muestra de Au

en la abscisa de la línea punteada determina el tamaño de la cristalita, y como son dos intersecciones por par de picos escogidos, se sacó un promedio.

Los resultados del tamaño de la cristalita y de la deformación están sobre el cuadro V, los resultados son muy similares a los reportados en los 2 métodos pasados en cuanto al tamaño de la cristalita. No obstante si difiere mucho con el porcentaje de deformación con Halder Wagner por un orden de magnitud. Hace falta seleccionar más pares de picos con Warren Averbach para tener información más concluyente sobre el tamaño de la cristalita y la deformaciones.

	TiO2	Au
Tamaño de la cristalita (nm)	77.794	24.153
% de deformación	0.155 %	0.669 %

Cuadro V: Comparación del tamaño y deformación de cristalita para TiO2 y Au usando Halder Wagner.

F. Discusión

De todos los métodos el más simple de usar fue Scherrer, dio buenos resultados y combinado con el ajuste hecho con algoritmos genéticos se puede hacer una muy buena aproximación al tamaño de la cristalita. No obstante el método que fue más consistente y fue Halder Wagner, debido a que las aproximaciones lineales que se hacían eran con coeficientes de determinación muy altos, además de que como también dependía del ajuste, el FWHM que se calculó fue bastante preciso y por ende se llegaron a resultados muy buenos. El método que demostró ser el más inconsistente fue Warren Averbach, los resultados variaban mucho entre pares de picos escogidos, lo que lo vuelve un método muy inconsistente, además de que es difícil de implementar. Las muestras que se estudiaron no tenían el suficiente ruido como para justificar el uso de Warren Averbach, además de que la implementación de algoritmos genéticos potenciaban bastante los dos métodos previos.

En cuanto a los resultados obtenidos, se compararon con los tamaños de cristalita reportados en la literatura, en el cuadro VI está la comparación. Como se puede observar, los datos obtenidos para el tamaño de una cristalita de oro está muy cerca del valor reportado en literatura. Por otro lado el valor encontrado para la anatasa, difiere un poco de los valores encontrados, pero sigue estando dentro de un rango aceptable además de que los resultados obtenidos siguen siendo coherentes.

	TiO2	Au
Datos de literatura (nm)	60 [11]	24 [12]
Datos obtenidos (nm)	77.083	23.709

Cuadro VI: Comparación del tamaño de la cristalita con la literatura.

-
- [1] S. Katoch, S. Chauhan, and V. Kumar, *Multimedia Tools and Applications* **80**, 8091 (2021).
- [2] M. Rabiej, *Journal of Applied Crystallography* **46**, 1136 (2013).
- [3] J. Blanton, R. Papoular, and D. Louër, *Powder Diffraction* **34**, 233 (2019).
- [4] S. A. Disha, M. Sahadat Hossain, M. L. Habib, and S. Ahmed, *Results in Materials* **21**, 100496 (2024).
- [5] B. E. Warren and B. L. Averbach, *Journal of Applied Physics* **21**, 595 (1950).
- [6] S. Mahadevan, S. P. Behera, G. Gnanaprakash, T. Jayakumar, J. Philip, and B. P. C. Rao, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **73**, 867 (2012).
- [7] R. U. Ichikawa, L. Martinez, K. Imakuma, and X. Turrillas, in *IV Workshop of Applied Crystallography to Materials Science and Engineering*, Blucher Proceedings (Nuclear and Energy Research Institute, Materials Science and Technology Center and Institute of Materials Science of Barcelona, Department of Crystallography, São Paulo, SP, Brazil and Bellaterra, Spain, 2020).
- [8] «Crystallography Open Database (COD),» <https://www.crystallography.net/cod/> (2024), accessed: 2024-06-03.
- [9] V. I. Khitrova, M. F. Bundule, and Z. G. Pinsker, *Kristallografiya* **22**, 1253 (1977).
- [10] J. Spreadborough and J. W. Christian, *Journal of Scientific Instruments* **36**, 116 (1959).
- [11] W.-T. Chen, A. Chan, V. Jovic, D. Sun-Waterhouse, K. Murai, H. Idriss, and G. I. N. Waterhouse, *Topics in Catalysis* **58**, 85 (2014).
- [12] O. D. Ogundare, O. J. Akinribide, A. R. Adetunji, M. O. Adeoye, and P. A. Olubambi, *Procedia Manufacturing* **30**, 173 (2019).

Apéndice: Appendix

Estos fueron las muestras que se utilizaron con los códigos correspondientes para el análisis: <https://drive.google.com/drive/folders/1Ry8AnKL2IRg4E7e12j7H0wkMYG-vnRCf?usp=sharing>