

Método de Rietveld para el estudio de estructuras cristalinas

Susana Petrick Casagrande^a, Ronald Castillo Blanco^b
Laboratorio de Datación, Facultad de Ciencias, Universidad Nacional de Ingeniería.
E-mail: ^aspetrick@uni.edu.pe, ^bb19980355@uni.edu.pe

Recibido el 12 de septiembre del 2004; aceptado el 15 de noviembre de 2004

En este trabajo se describe y aplica el Método de Rietveld para el refinamiento de una estructura cristalina. El método de Rietveld consiste en un ajuste teórico del patrón de difracción aplicando un modelo que incluye factores estructurales y experimentales. Los parámetros referenciales dados al inicio del proceso se modifican ajustando el perfil completo del patrón de difracción de nuestra muestra en polvo.

Palabras Claves: Método de Rietveld, difracción de rayos X.

This work describes and applies the Rietveld Method for the refinement of a crystalline structure. The Rietveld Method consists on a theoretical adjustment of the diffraction pattern using a model including both structural and experimental factors. The initial reference values of the parameters are modified adjusting the complete profile of the powder diffraction pattern of our sample.

Keywords: The Rietveld Method; X ray diffraction.

1. Introducción

Difracción de rayos X es una técnica ampliamente aplicada para la caracterización de materiales cristalinos. El método ha sido tradicionalmente usado para análisis cualitativo, cuantitativo de fases y para la determinación de la estructura cristalina. En años recientes sus aplicaciones han sido extendidas a la determinación de imperfecciones en la estructura y medidas de stress residual.

El método de Rietveld consiste en ajustar teóricamente los parámetros estructurales o parámetros de red, deslizamientos atómicos, anisotropía, tensiones de la red, etc., así como experimentales, que dependen de las condiciones de experimentación, al perfil completo del difractograma en polvo suponiendo que el difractograma es la suma de un número de reflexiones de Bragg centradas en sus posiciones angulares respectivas. Luego los parámetros escogidos van siendo ajustados en un proceso iterativo hasta que se alcanza una condición de convergencia con los valores de las intensidades experimentales y el modelo teórico.

En la determinación de la estructura cristalina el método de Rietveld juega un papel importante debido a su capacidad de determinar con mayor precisión los parámetros cristalinos de la muestra. Los programas que desarrollan este método y que están disponibles en forma libre son Fullprof, DBWS, GSAS y Rietan, entre otros. Nosotros usamos en este trabajo el Fullprof, dado que el archivo de entrada (en el cual son ingresados la información estructural de la muestra, así como las condiciones del experimento) resulta más amigable que los correspondientes a los otros programas mencionados.

2. Fundamento teórico

La función minimizada en el refinamiento del patrón de difracción por el método de Rietveld es el Residuo, S_y , el cual se define como:

$$S_y = \sum_i w_i (y_i - y_{cal})^2 \quad (1)$$

donde $w_i = 1/y_i$, y_i es la intensidad observada (experimental) en el paso i -ésimo del difractograma, y_{cal} es la intensidad

calculada en el paso i -ésimo mientras la sumatoria se extiende a todo el conjunto de puntos del difractograma que se desea ajustar.

Las intensidades calculadas y_{cal} son determinadas a partir de los $|F_k|^2$, donde F_k son los factores de estructura, cuyos valores son calculados del modelo estructural. Además se adiciona la señal de fondo.

$$y_{cal} = s \sum_K L_K |F_k|^2 \phi(2\theta - 2\theta_K) O_K A + y_{bi} \quad (2)$$

donde: s es un factor de escala que depende de la cantidad de muestra irradiada, la intensidad de la radiación, y la eficiencia del detector así como el arreglo óptico dispuesto en el equipo, K representa el conjunto de índices de Millar: $h k l$, para una reflexión de Bragg, L_K contiene los factores de Lorentz, polarización y factores de multiplicidad, ϕ es una función perfil para la reflexión, entre ellas podemos tener gaussianas, lorentzianas o una combinación en ellas (pseudo - Voigt), entre otras, además contendrá el factor de asimetría.

$2\theta_i$ es el ángulo de difracción alrededor de una posición de Bragg teórica $2\theta_K$, O_K es un término de orientación preferencial el cual se hace importante cuando no se tiene a los cristales en la disposición aleatoria deseada, A es un factor de absorción, el cual depende del espesor de la muestra y de la geometría de la difracción. En el caso más conveniente para una disposición de Bragg-Brentano-Parrish de muestra gruesa, A es constante para todo el patrón y es usualmente incluido en el factor de escala, F_K es el factor de estructura para la K -ésima reflexión de Bragg, el cual usualmente se toma como:

$$F_K = \sum_j N_j f_j \exp[2\pi(hx_j + ky_j + lz_j)] \exp[-B_j \sin^2 \theta / \lambda^2] \quad (3)$$

donde: h, k, l son los índices para la K -ésima reflexión, x_j, y_j, z_j son las coordenadas fraccionarias del j -ésimo átomo en el modelo, N_j se refiere a la multiplicidad de la ocupación de los átomos, f_j es el factor de forma atómico (corregido para términos reales e imaginarios) del j -ésimo átomo, B_j es, en una aproximación isotrópica, el parámetro de desplazamiento atómico del j -ésimo átomo, θ es el ángulo

de incidencia del haz de rayos X, y_{bi} es el valor del fondo para el i -ésimo punto.

Los parámetros que pueden ser refinados para cada fase con este programa incluyen posiciones atómicas, ocupación, fondo, aberraciones debidas a la muestra, presencia de componentes amorfos y factores que puedan producir un ensanchamiento de las reflexiones, como por ejemplo efectos debidos al tamaño del dominio cristalino y las microtensiones de la red. También permite el refinamiento de varias fases de forma simultánea.

Puesto que la función S_y depende principalmente de parámetros estructurales e instrumentales (representados por el vector $\mathbf{P} = \{p_1, p_2, \dots, p_n\}$), una rutina de minimización es aplicada para calcular el mejor conjunto de parámetros (el vector $\mathbf{P}' = \{p'_1, p'_2, \dots, p'_n\}$) que harán la cantidad S tan pequeña como sea posible. Esto significa que el método de Rietveld no es más que un proceso de minimización, así el método de Rietveld refina el vector \mathbf{P} al vector \mathbf{P}' , pero no agrega información de la que no fue originalmente ingresada.

Factores que influyen en la intensidad de los picos de difracción

Podemos distinguir cuatro categorías de factores que contribuyen a las intensidades de los picos de un difractograma, ellas son:

- 1) Factores estructurales. Los cuales son el factor de dispersión atómica, el factor de estructura, polarización, multiplicidad y temperatura.
- 2) Factores instrumentales. Son la intensidad del haz de rayos X proveniente de la fuente, la eficiencia del difractómetro, el ancho de la rendija para los rayos dispersados y la divergencia axial permitida.
- 3) Factores de la muestra. Entre los que tenemos: la absorción, el tamaño de los cristallitos, el grado de cristalización y la orientación de los cristallitos.
- 4) Factores en la medida. Son el método para la medida del área de los picos, el método en la obtención del fondo, consideración de los picos producidos por la radiación $K\alpha_2$ y el grado de suavizado empleado.

Funciones usadas en el modelamiento de Rietveld

En el refinamiento por el método de Rietveld es necesario además de una función perfil que modele los picos de difracción, funciones que modelen el ancho a media altura, la asimetría, orientación preferencial, el fondo, etc. Algunas de esas funciones son descritas a continuación.

Función Perfil

Para la descripción del pico de difracción se cuenta con diferentes funciones analíticas las cuales generan una función normalizada. Estas funciones perfil son típicamente descritas por tres parámetros, su posición ($2\theta_k$), una intensidad I_0 , y el ancho de la función representado por el ancho a media altura ($FWMH$).

Algunas funciones perfil simétricas son:

(a) Gaussiana (G):

$$\frac{C_0^{1/2}}{H_K \pi^{1/2}} \exp[-C_0(2\theta_i - 2\theta_K)^2 / H_K^2]$$

(b) Lorentziana (L):

$$\frac{C_1^{1/2}}{H_K \pi} \frac{1}{1 + C_1(2\theta_i - 2\theta_K)^2 / H_K^2}$$

(c) Pseudo-Voigt (pV):

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

donde el parámetro de mezcla, η , puede ser ajustado mediante una función lineal de 2θ .

(d) Pearson VII

$$\frac{C_2}{H_K} \left[1 + 4(2^{1/m} - 1)(2\theta_i - 2\theta_K)^2 / H_K^2 \right]^m$$

donde m puede ser ajustado como una función de 2θ mediante:

$$m = NA + NB/2\theta + NC/(2\theta)^2.$$

donde los parámetros a refinar son NA , NB , y NC .

En las funciones anteriores H_K representa el ancho a media altura ($FWMH$) para la K -ésima reflexión, mientras:

$$C_0 = 4 \ln 2,$$

$$C_1 = 4,$$

$$C_2 = \frac{2\sqrt{m}(2^{1/m} - 1)^{1/2}}{\sqrt{(m-0.5)} \pi^{1/2}}$$

Usualmente se ajusta el perfil del pico de difracción a una Pseudo - Voigt que considera una mezcla de función gaussiana y lorentziana, debido a que el ensanchamiento del pico de difracción producido por el tamaño de grano de los pequeños cristales en la disposición aleatoria de la muestra en polvo es mejor descrita por una función lorentziana mientras que las contribuciones a la forma del pico debido a factores instrumentales pueden serlo mediante una función Gaussiana.

Varios trabajos muestran que el carácter lorentziano de la forma de los picos en difracción de rayos X se incrementa con el ángulo de difracción, luego las funciones perfil se adecuan más a los picos de los difractogramas si las funciones pseudo-Voigt se hacen funciones de 2θ .

Luego en la función pseudo-Voigt anterior el parámetro de gaussianidad, η , que define el perfil del pico entre las formas límite de gaussiana ($\eta = 0$) y lorentziana ($\eta = 1$) es ajustado al patrón de difracción como una función lineal del ángulo 2θ .

El parámetro η ser refina como una función lineal de 2θ donde las variables a refinar son NA y NB :

$$\eta = NA + NB.(2\theta) \quad (5)$$

A continuación se muestra una función pseudo-Voigt con parámetro de gaussianidad $\eta = 0,5$:

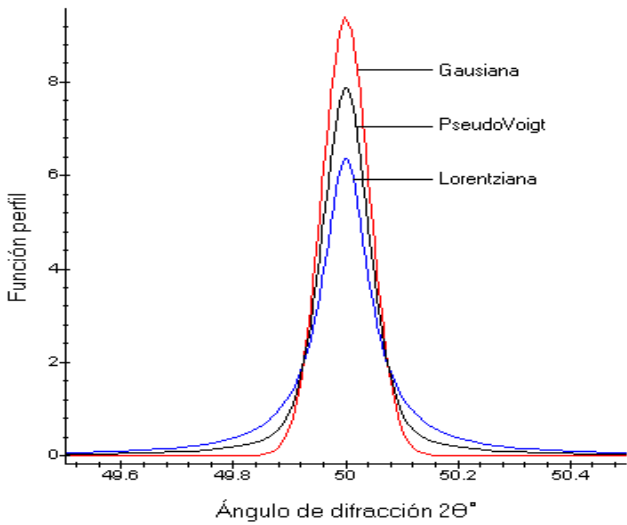


Figura 1. Funciones perfil normalizadas centradas en $2\theta_K = 50^\circ$.

Ancho a media altura

El ancho completo a media altura (*FWMH*), ha sido típicamente modelado mediante la siguiente función:

$$FWMH^2 = U \tan^2 \theta + V \tan \theta + W \quad (6)$$

Donde U, V, W son los parámetros a refinar.

Los valores de *FWMH* obtenidos en la ecuación anterior serán tomados por la función pseudo-Voigt para ambas componentes gaussianas y lorentziana.

Tratamiento del fondo

La línea de base en un difractograma tiene un comportamiento no lineal el cual se debe principalmente a cinco factores: dispersión de la muestra (la cual se observa para bajos ángulos de 2θ , ello cuando existe demasiada divergencia del haz de rayos X), fluorescencia de la muestra, presencia de importantes cantidades de material amorfo en la muestra, dispersión del sustrato sobre el cual se encuentre depositado la muestra (siempre que la muestra sea demasiado delgada) o la dispersión ocasionada por el aire (el cual tiene efectos significativos para valores bajos de θ).

La intensidad del fondo en el *i*-ésimo paso, y_{bi} , puede ser definida: (i) escribiendo manualmente una tabla que proporcione estos valores durante cada paso, (ii) mediante una interpolación lineal entre puntos que se seleccionan del patrón de difracción, o (iii) una función que modele precisamente este fondo. Es usual refinar el fondo, luego y_{bi} debe ser obtenido de una función refinable que debe

representar lo que se encuentra experimentalmente, o más conveniente una función que represente una realidad física.

Una función fenomenológica simple que ha sido ampliamente usado, es una polinomial de quinto orden:

$$B_{(i)} = Bk_0 + Bk_1[2\theta/bkpos-1] + \dots + Bk_5[2\theta/bkpos-1]^5 \quad (7)$$

donde *bkpos* es el ángulo 2θ a partir del cual el fondo se modela con el polinomio, y además los parámetros a refinar son los Bk_j ($j=0..5$).

Factor de Lorentz – polarización

La expresión para los factores de Lorentz-polarización, que es un factor básicamente debido a la geometría en la cual se lleva a cabo la toma de las intensidades de los haces reflejados y que forma parte de L_K en la ecuación (2) es:

$$L_p = \frac{1 + \cos^2 2\theta}{2 \sin^2 \theta \cos \theta} \quad (8)$$

Como se observa en la Figura 2 L_p va a ser determinante en el tamaño de los máximos de intensidad como función de los ángulos a los cuales corresponden.

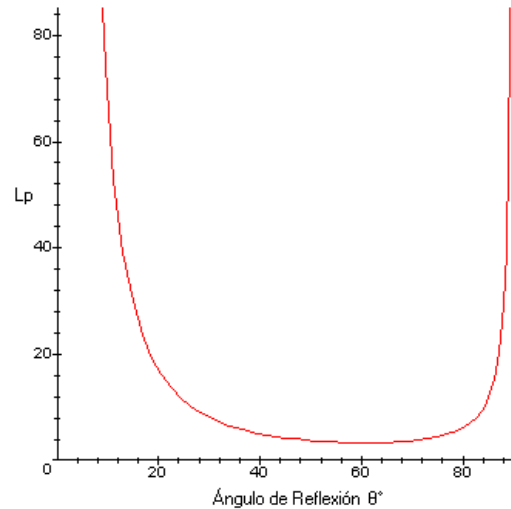


Figura 2. Gráfica para los factores de Lorentz-polarización.

Asimetría

La función pseudo-Voigt, que es la que escogemos como función perfil para los picos en el difractograma, es simétrica alrededor de una posición de Bragg. Sin embargo experimentalmente se presenta una variedad de efectos instrumentales y de la misma muestra, como por ejemplo la divergencia axial del haz de rayos X que provoca una pronunciada asimetría en la forma de los picos observados, especialmente en la región de los más bajos ángulos de difracción[3].

Una función que describe bien esta asimetría en los picos de difracción es la función de Bérar y Baldinozzi (1993), la cual toma la siguiente forma:

$$A(z) = 1 + \frac{P_1 F_a(z) + P_2 F_b(z)}{\tanh \theta_K} + \frac{P_3 F_a(z) + P_4 F_b(z)}{\tanh 2\theta_K} \quad (9)$$

donde

$$z = \frac{2\theta_i + 2\theta_K}{FWMH} \quad (10)$$

$$F_a(z) = 2z \exp(-z^2) \quad (11)$$

$$F_b(z) = 2(2z^2 - 3)z \exp(-z^2) \quad (12)$$

Esta función de asimetría tiene cuatro parámetros independientes refinables (P_1, P_2, P_3, P_4).

El uso de rendijas Soller para los haces de rayos X incidente y difractados reduce apreciablemente la asimetría a bajos ángulos además de mejorar la resolución. Estando la asimetría asociada a bajos ángulos, en algunos casos los resultados suelen ser buscados en el refinamiento solo a partir de ángulos relativamente grandes.

Orientación preferencial

Uno de los problemas que altera la intensidad de los picos de difracción es que los cristalitas de la muestra en polvo no estén aleatoriamente orientados, más bien en algunos casos un gran número de ellos toma una orientación preferencial. En el programa se encuentra implementado la siguiente función a fin de dar una corrección a la intensidad de los picos:

$$P_K = G_2 + (1 + G_2) \exp(G_1 \alpha_K^2) \quad (13)$$

donde G_1 y G_2 son parámetros a refinar y α_K es el ángulo agudo entre el vector del haz dispersado y el eje de orientación preferencial.

De la ecuación anterior notamos que para $G_1 = G_2 = 0$ no habrá orientación preferencial, mientras que si $G_1 > 99.0$ el programa generará reflexiones para los $[hkl]$ paralelos al vector de orientación preferencial.

Estimación de la validez de un ajuste por el método de Rietveld

A continuación vamos a escribir algunos de los criterios numéricos utilizados en el método de Rietveld para estimar la validez de un ajuste:

$$R_B = \frac{\sum |I_K('obs') - I_i(calc)|}{\sum |I_K('obs')|} \quad (14)$$

$$R_p = \frac{\sum |y_i(obs) - y_i(calc)|}{\sum |y_i(obs)|} \quad (15)$$

$$R_{WP} = \left\{ \frac{\sum w_i (y_i(obs) - y_i(calc))^2}{\sum w_i |y_i(obs)|} \right\}^{1/2} \quad (16)$$

donde I_K es la intensidad asignada a la K -ésima reflexión de Bragg al final de los ciclos de refinamiento. En la expresión para R_B el 'obs' (de observado) es resaltado porque la

intensidad de Bragg I_K , es raramente observada directamente; mas bien los valores de I_K son obtenidos del total de intensidades observadas en una mezcla de reflexiones superpuestas de las individuales, de acuerdo a las razones de éstas en el patrón calculado.

Desde un punto de vista puramente matemático, R_{WP} es la función que mejor refleja la evolución del refinamiento, ya que el numerador es la función residuo que está siendo minimizada. Por otra parte, este parámetro se ve muy influenciado por la función elegida para el ajuste del perfil del pico. Otro parámetro a tener en cuenta es la "bondad del ajuste", χ :

$$\chi = [S_y / (N - P)]^{1/2} = R_{WP} / R_e \quad (17)$$

donde

$$R_e = [(N - P) / w_i y_i^2(obs)]^{1/2} \quad (18)$$

donde N es el número de datos y P el número de parámetros. Un valor de $\chi \leq 1.3$ se considera normalmente como satisfactorio [1]. De todas formas debemos tener en cuenta que un valor muy pequeño de χ puede deberse a un alto valor de R_e debido a un tiempo de toma de datos insuficiente, o a un valor muy bajo de R_{WP} , que puede aparecer cuando tenemos un fondo muy grande. Por lo tanto, los valores obtenidos para esos factores constituyen una guía al momento de decidir si un ajuste es o no satisfactorio, pero en ningún caso deben sustituir al juicio crítico de una persona familiarizada con este tipo de ajustes.

3. Parte experimental

Una muestra de polvo ideal para el análisis por difracción de rayos X es una muestra completamente homogénea y que el tamaño de los pequeños cristales este entre $1\mu\text{m.} - 10\mu\text{m.}$, y que además no ocurra orientación preferencial. Por otro lado para el refinamiento de una muestra en polvo se hace necesario que la toma de datos se haga a un paso de 0.01° ó 0.02° en unidades de 2θ para así poder asegurar que se tendrán los suficientes puntos que permitirán la construcción de la función perfil que más acuerdo esté con el difractograma.

En este trabajo se refina la estructura de una muestra de Dióxido de Titanio en su fase de Rutilo que tiene por grupo espacial $P4_2/mnm$ y cuyos parámetros de red a, b, c son 4.593, 4.593 y 2.959 (Angstroms) respectivamente. Su composición es Ti en un 60% y 40% de O, algunos análisis reportan la presencia en este compuesto de Fe^{2+} , Fe^{3+} , Nb, y Ta como impurezas.

El refinamiento se hizo sobre un difractograma, obtenido de una muestra elaborada en el Laboratorio de Películas Delgadas de la F.C., tomado en el equipo de difracción de rayos X Philips Módulo X'Pert con un paso de 0.03° y tiempo de conteo de $1s$, en las condiciones abajo descritas que son introducidas en el archivo de entrada para su posterior refinamiento mediante el programa Fullprof.

Varias instrucciones son introducidas mediante el programa así la función que modelará el fondo será el polinomio dado por (7), la función perfil para los picos de difracción será una pseudo-Voigt, la orientación preferencial vendrá dada por (13).

En lo que corresponde a la instrumentación son ingresados parámetros como las longitudes de onda

correspondientes a las líneas $K\alpha_1$ y $K\alpha_2$ del espectro de rayos X del Cu y la razón de sus intensidades, la geometría del difractómetro, coeficiente para la corrección de la polarización en el monocromador, un coeficiente para la corrección en la absorción y los límites para los cuales los picos de difracción serán corregidos por el factor de asimetría (60°).

Luego son introducidos los coeficientes que definirán el ancho a media altura, el fondo y los factores de asimetría.

El número de parámetros a ser refinados es de 19. A continuación se hace ingreso de datos estructurales de la muestra, tales como el grupo espacial, parámetros de celda y coordenadas fraccionarias. Ahora mostramos algunos de los parámetros más importantes que han sido refinados.

Tabla 1. Algunos parámetros estructurales e instrumentales refinados.

	Ingresados	Refinados
Parámetros de celda a, b, c. (Å)	4.593, 4.593, 2.959	4.5922, 4.5922, 2.9574
Coordenadas fraccionarias (Å)O ²	0.0000, 0.0000, 0.0000	0.0000, 0.0000, 0.0000
Ti ⁺⁴	0.30546, 0.30546, 0.0000	0.30592, 0.30592, 0.00000
Zero-point	-0.0141°	-0.0173°
Factor de escala	0.5956x10 ⁻⁰²	0.6139x10 ⁻⁰²

Por otro lado χ , ‘bondad del ajuste’, que se obtiene después del refinamiento con los valores anteriormente descritos es de 1.24, lo cual indica la una buena confiabilidad del ajuste.

En la siguiente gráfica se tiene el difractograma correspondiente a la estructura analizada donde los puntos corresponden a los datos experimentales, mientras la curva continua es el patrón ajustado. Las líneas verticales indican las posiciones de Bragg y la curva debajo de éstas corresponde a la diferencia entre las intensidades experimentales y calculadas.

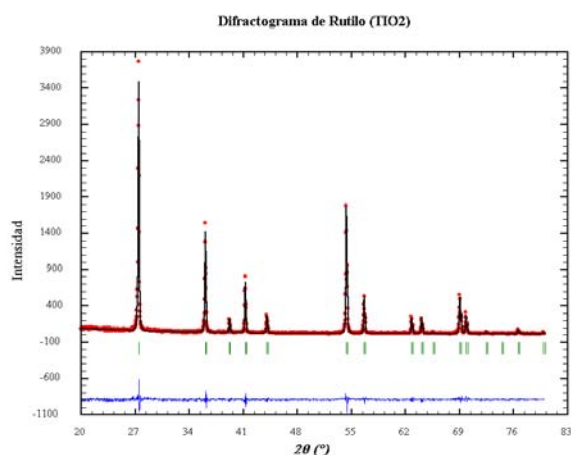


Figura 3. Difractograma refinado para la muestra de Rutilo.

4. Conclusiones

Como habíamos dicho antes se debe tener conocimiento de un modelo estructural aproximado de la muestra que analizamos como parámetros de red, grupo espacial y coordenadas atómicas fraccionarias. Mientras que otro grupo de parámetros, instrumentales se obtienen mediante inspección (coeficientes para el polinomio que describe el fondo, $FWHM$, zero-point, etc.), el factor de escala se refina para valores arbitrarios razonablemente escogidos.

El programa ajustará los parámetros refinables hasta que el Residuo, (1), alcance un mínimo, es decir, hasta que se alcance el mejor ajuste entre los patrones experimental y calculado. Sin embargo, este mínimo depende de que tan adecuado sea el modelo estructural de partida que nosotros hemos introducido para describir nuestra muestra.

Se tuvo inconvenientes para el cálculo de algunas funciones como la que describía el ancho a media altura debido a que el difractograma analizado no fue inicialmente concebido para un refinamiento, es decir el paso tomado no era el adecuado a pesar de ser ella relativamente pequeño (0.03°), se sugiere el paso de 0.01° ó 0.02° .

El refinamiento de la estructura mencionada mostró una variación en las milésimas de Angstroms con respecto a los valores referenciales de las aristas en la celda que define al cristal.

1. R. A. Young, *The Rietveld Method*. International Union of Crystallography, Oxford Science Publications, (1996).
2. B. D. Cullity, et al, *Elements of X-Ray Diffraction*, Prentice Hall, (2001).
3. S. A. Howard and KJ. D. Preston, (Modern Powder Diffraction, Reviews in Mineralogy volume 20)
4. J. E. Post and D. L. Bish, (Modern Powder Diffraction, Reviews in Mineralogy volume 20).
5. Takashi Ida, *The Rigaku Journal*, Vol. 19, (2002).
6. Norberto Masciocchi, *The Rigaku Journal*, Vol. 14 (1997).
7. D. Louër and E. J. Mittemeijer, *Powder Diffraction in Material Science*, (2000).
8. Juan Rodriguez Carvajal, *An Introduction to the Program Fullprof*, (2001)