

Gradu Amaierako Lana

Fisikako Gradua

***Rietveld*-en metodoa eta *Rietveld*  
metodoaren bidezko kristal-egituren  
finketa.**

**Ainhoa Atxabal Arrasatek** aurkeztutako txostena.

---

Matrikulazio eta defentsa data: 2013ko ekaina / uztaila

Gainbegiralea: Josu Mirena Igartua Aldamiz

Departamentua: Fisika Aplikatua II



# Gaien Aurkibidea

<b>1</b>	<b>Sarrera eta helburuak</b>	<b>5</b>
<b>2</b>	<b>Hauts-difrakzioa eta profil-irudia.</b>	<b>7</b>
2.1	<i>Bragg</i> -en gailurren posizioa . . . . .	8
2.2	<i>Bragg</i> -en gailurren intentsitatea . . . . .	8
2.3	<i>Bragg</i> -en gailurren forma . . . . .	9
2.4	Gainezarmena . . . . .	9
<b>3</b>	<b><i>Rietveld</i>-en metodoa</b>	<b>11</b>
3.1	Kalukulatutako difraktograma ebaluatze parametroak . . . . .	12
<b>4</b>	<b>Finketak</b>	<b>15</b>
4.1	LaNi <sub>4.85</sub> Sn <sub>0.15</sub> kristal-egitura . . . . .	15
4.1.1	Liburuko pausoei jarraituz egindako finketa . . . . .	16
4.1.2	<i>Pseudo-Voigt</i> gailur-funtzioa erabiliz eta hondoa eskuz definitutako finketa . . . . .	23
4.1.3	<i>Thomson modified Pseudo-Voigt with Axial Asymmetry</i> gailur-funtzioaz eta hondoa eskuz definitutako finketa . . . . .	25
4.1.4	<i>Pseudo-Voigt</i> gailur-funtzioa eta eskuz definitutako hondoa erabilita beste finkete era bat. . . . .	27
4.2	Nd <sub>5</sub> Si <sub>4</sub> kristal-egitura . . . . .	30
<b>5</b>	<b>Ondorioak</b>	<b>35</b>



# Kapitulua 1

## Sarrera eta helburuak

Gradu amaierako lan hau kristal-egituren finketen atzean dagoena ulertzean eta horietan trebatzean oinarrituta dago. Horretarako, 2013-2014 ikasturtean *Fundamentals of Powder Diffraction and Structural Characterization of Materials* liburua arretaz irakurri dut, bertan azaltzen den bezala kristal-egituren simetrietatik hasi eta Rietveld metodora irizteko. Liburuaren jarraipen horretan, kontzeptuen ulermen egokian eta sintesi gaitasunaren garapenean lagundu didaten hainbat laburpen eta mapa kontzeptual egin dira. Horrela, pixkanaka liburuarekin batera hauts-difraktogramen egitura eta bere itxuraren zergatia ulertu ahal izan dut. *Rietveld*-en metodoan oinarritutako finketetan eragina duten parametroak ezagutu eta ulertzea izan da hurrengo pausoa; horretarako, aipatutako liburuko 6. kapituloan dauden hainbat adibide egin dira. Adibide horiek liburuko bertako pausok jarraituz eta era desberdinak saiaturaz eta planteaturaz egin dira. Kasu bakoitzarekin hainbat proba-errore eginez, parametroen finketaren ordenaren garrantziaz ohartu naiz. Hala ere, baldintza esperimetalen arabera, kasu bakoitzean parametro bakoitzaren pisua, hau da, garrantzia, desberdina dela eta honek finketetan eragina duela ikusi dut. Azken horretaz ohartzeko, finketa-parametro desberdinen balioak finketa-parametroen ordenarekiko irudikatu ditut *Origin* softwarea erabiliz eta horrela, grafika horien analisiak finketetan zehar behatutakoaren ikuspegi orokorra eman dit. Aurreko modu berdinean, metodo edo era desberdinetatik lortutako balioen konparaketa egin dut.

Softwareei dagokionez, dagokion gidaliburua irakurriz eta aurretik aipatutako adibideak landuz *Fundamentals of Powder Diffraction and Structural Characterization of Materials* liburua erabiltzen duen *Rietica* finketa-programa erabiltzen ikasi dut. *Fullprof*, kristalografiaren munduan oso erabilia den programa, izan da ikasi eta erabilitako beste bat. Horietaz gain, 2013ko apirilaren 3-5 artean Bartzelonako ALBA sinkrotoian eskeini zen *Data retrieval and structure determination from synchrotron powder diffraction data* kongresuan *Dajust*, *Talp* eta *Xlens* bezalako softwareen baliabideak eta erabilera posibleak ikasi nituen. Kongresu horretan, *Fullprof* bidezko finketen inguruko klasean ikasitakoak, beste ikuspuntu bat gehitu du nire lanean. Bestalde, *DAjust* programarekin kongresuko adibideez gain, hainbat adibide gehiago landu ditut.

Gradu amaierako lanarekin zuzen lotutako ariketa teoriko eta praktikoez gain, ikerkuntza artikulo batzuk irakurri ditut ulermen zietifikoa landu eta lan hauen hizkuntza

eta formatuetara ohitzeko. Horrez gain, Dr. Edurne Iturbe Zabaloren *Crystal structure and phase transition studies in perovskite-type oxides using powder-diffraction techniques and symmetry-mode analysis*.  $\text{SrLnMRuO}_6$  (Ln=La, Pr, Nd; M=Zn, Co, Mg, Ni, Fe) and  $\text{ALn}_2\text{CuTi}_2\text{O}_9$  (A=Ca, Ba; Ln=La, Pr, Nd, Sm) tesiaren kapitulo batzuk irakurri ditut. Azken horrek nire lanean ikasitako gauzak praktikan ikusten laguntzean gain, kristalografiarekin lotutako gauza berriak erakutsi dizkit.

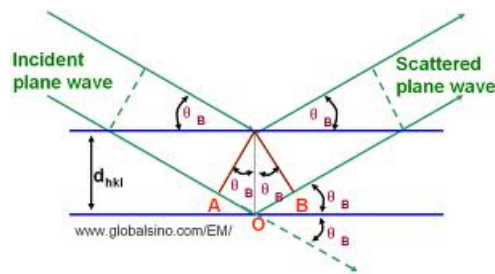
Irailetik hasitako lanaren erakusgarri, txosten honetan hauts-difraktogramen eraikuntzaren inguruko eta *Rietveld*-en metodoaren inguruko sarrera bat egin dut, bukarean *Fundamentals of Powder Diffraction and Structural Characterization of Materials* liburuko 6. kapitukoko profil zehazpen adibide bi erakutsiz. Adibide horiek liburuko pausoei jarraituz eta beste era batzuk proposatuz egin ditut. Kasu bakoitzean, lortutako datuen hausnarketa egin da eta parametro batzuen finketaren eboluzioa era grafikoan aztertu.

## Kapitulua 2

# Hauts-difrakzioa eta profil-irudia.

Sarreran aipatu denez, lan honetan hauts-metodoa erabiliz egitura kristalinoen profila determinatzen saiatuko naiz. Teknika esperimental hori, *Bragg*-en legean oinarrituta dago.

$$n \lambda = 2 d_{hkl} \sin \theta_{hkl} \quad (2.1)$$



Irudia 2.1: *Bragg*-en legearen irudi eskematikoa.

Adierazpen horretan,  $d$  da planoen arteko distantzia eta  $hkl$  Miller-en indizeak,  $\lambda$  uhin-luzera,  $\theta$  *Bragg*-en angelua eta  $n$  islapen-ordena. Horrela bada, egitura kristalino jakin baterako islapen posibleen berri ematen du *Bragg*-en legeak.

Hauts-difrakzio teknikaren kasuan, zorizko eran ordenatutako hainbat kristaltxok bertekeo dute aldi berean *Bragg*-en legea.

Hauts-difrakzioko esperimentuetan lortutako datuak, normalean,  $Y$  ardatzean irudikatutako intentsitatea eta  $X$  ardatzean *Bragg*-en angelua ( $2\theta$ ) adieraziz irudikatzen dira. Ardatzak era horretan aukeratuz, hauts-difrakzioaren eredua ondoko era honetan deskriba daiteke: hondo jarraitua eta horri gainzarritako difrakzio-gailur diskretuen multzoa. Besteak beste, hondoak lagingaren kristalinitatearen inguruko informazioa ematen duen arren, esperimentuetan hori minimizatzen saiatzen da, informazio na-

gusia *Bragg*-en gailurretatik lortzen denez, gailurrak ahal bezain garbi izatea interesatzen baita. Horrela bada, *Bragg*-en gailurretan fokatuz, horien posizioek, intentsitateek eta formek materialaren egitura kristalinoaren, laginaren propietateen eta instrumentuaren hainbat parametroren berri emango dute. Difraktometrotik lor daitekeen informazioa hobeto ulertzeko, interesgarria da hauts-difraktogramak zer modutan osatuta dauden ezagutzea.

## 2.1 *Bragg*-en gailurren posizioa

*Bragg*-en legea planoen arteko distantziaren eta uhin-luzeraren menpe jarritz gero, *Bragg*-en gailurren posizioa ondorioztatzen da. Hau da, gelaxka parametroak ezagunak badira, *Miller*-en indizeak eta uhin erasotzailearen uhin-luzera, *Bragg*-en legetik *Bragg*-en angelua askatzeak emango digu *Bragg*-en gailurraren posizioa  $2\theta$ . Gogoratu, difraktogrametan intentsitate integratua  $2\theta$ -ren menpe adierazten dela.

$$d_{hkl} \propto (a, b, c, h, k, l) \quad (2.2)$$

$$2\theta_{hkl} = 2 \arcsin \left( \frac{\lambda}{2d_{hkl}} \right) \quad (2.3)$$

Horrez gain, izpi erasotzaileen sortaren dibergentzia axialak, laginaren kurbaturak, aberrazioek, xurgapenek, eta abarrek eragingo dute *Bragg*-en gailurren posizioetan. Beraz, behatuko diren gailurren posizioak lortuko dira *Bragg*-en ekuaziotik kalkulaturako posizioak eta aipatu berri diren fenomenoaren distortsioen zuzenketak ( $\Delta 2\theta$ ) kontuan hartuta. Hau da:

$$2\theta_{beha} = 2\theta_{kalk} + \Delta 2\theta \quad (2.4)$$

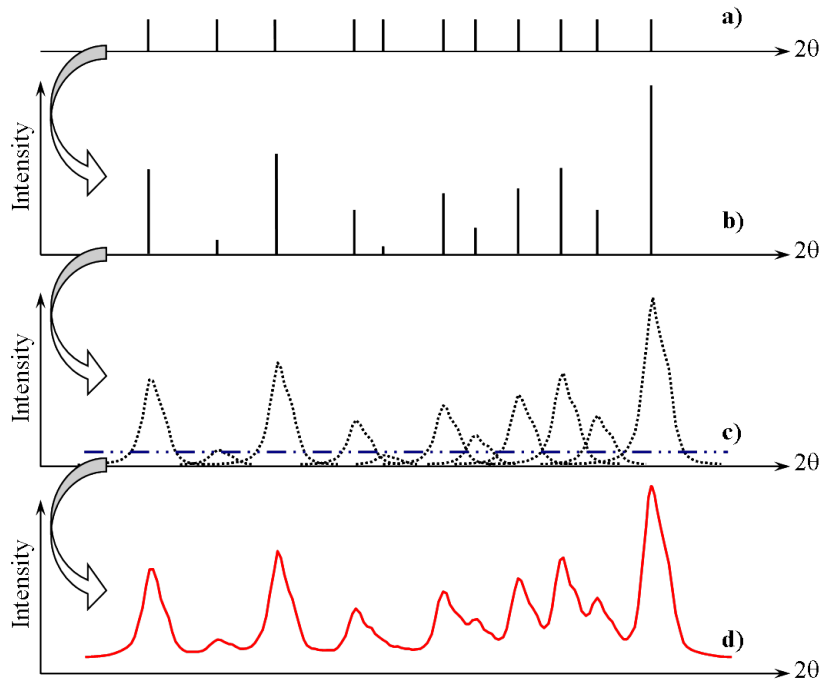
Horrekin guztiaren, eta 2.2 (a) Irudian ikus daitekeenez, *Bragg*-en gailurren posizioak adieraziko dira luzera berdineko lerrotxo bertikalak erabiliz.

Bestalde, alderantzizko prozesua ere posiblea da, esperimentera egindakoan lortutako difraktogramatik *Bragg*-en gailurren posizioak ezagutuko ditugu eta, beraz, atzerantz bidea eginez, gelaxka-parametroak ezagutzea posible izango da.

## 2.2 *Bragg*-en gailurren intentsitatea

Dispertsio-zentroen periodikotasunaren menpekoea da *Bragg*-en gailurren intentsitatea eta, horrela bada, posiblea da kalkulatzeko gailur bakanen intentsitatea egitura-eredua ezagutuz gero. Horretarako, gelaxka-unitatearen atomoen koordinatuak eta parametro geometriko eta atomikoak ( $x, y, z, B, \dots$ ) ezagutzea beharrezkoa da. Kontuan izan beharra dago, alderantzizko bidea egingo dela datu esperimentaletatik abiatuz, berriz ere, helburutzat atomoen posizioak,  $\dots$  ezagutzea izanik. 2.2 (b) Irudian antzeman daitekeenez, banakako intentsitateak luzera desberdineko lerro bertikalez adieraziko dira.





Irudia 2.2: Hauts-difraktograma: (a) *Bragg*-en gailurren posizioak, luzera berdineko lerrotxo bertikalez adierazita. (b) *Bragg*-en gailurren intentsitatea, luzera desberdineko lerro bertikalez adierazita. (c) Gailurren forma gehituta eta hondo konstantea adierazita. (d) Gailurren eta hondoaren arteko gainezarmena eta batura.

### 2.3 *Bragg*-en gailurren forma

Orokorrean, *Bragg*-en gailurrak kanpai formako funtzioen bidez adierazten dira. Gailur horien forma desberdina izan daiteke erabilitako erradiazio eta difrakzio-metodoaren arabera, besteak beste. Horrez gain, erabilitako instrumentoaren eta laginaren ezaugarrien inguruko informazioa emango du gailurren formak. Bestalde, erradiazio erasotzailea guztiz monokromatikoa ez izateak ere bere eraginak izango ditu, esaterako,  $K_{\alpha_1}$  eta  $K_{\alpha_2}$  osagaien presentziak bi erradiazioen ekarpena ekarriko du, gailurren forman distortsioa sorraraziz. 2.2 (c) Irudian gailurren forma eta gailur bakoitzaren hedadura antzeman daiteke. Irudi horretan, hondo adierazten duen lerro horizontala irudikatu da.

### 2.4 Gainezarmena

2.2 (d) Irudian ikus daitekeenez, hauts-difraktograma erresultantea gailurren intentsitatearen eta hondoaren arteko gainezarmena da.



## Kapitulua 3

# *Rietveld*-en metodoa

*Rietveld*-en finketa-metodoa 1960ko hamarkadan Hugo Rietveld kristalografo daniarrak garatutako teknika da.

Kalkulatutako egitura kristalinoaren eta difraktograma esperimentalaren arte diferentziak minimizatzea ahalbidetuko duten parametroei askatasuna ematean oinarritzen da Rietveld metodoaren bidezko egitura kristalinoen finketa. Metodo horrek gailurren intentsitate integratua beharrean, hauts-difraktograma osoa erabiltzen du. Horrela bada, ondokoa da *Rietveld*-en metodoan minimizatu beharreko funtzioa:

$$S_y = \sum_i w_i |y_i(o) - y_i(c)|^2 \quad (3.1)$$

Adierazpen horretan,  $y_i(o)$  eta  $y_i(c)$  dira  $i$  puntu esperimentalari dagozkion behatutako eta kalkulatutako intentsitateak eta  $w_i$ , haren pisua.

Finketan zehar, bai parametro atomikoak bai eta parametro orokorrak karratu minmozko metodoaren bidez optimizatuko dira, lehen esan denez, esperimentalki lortutako difraktogramaren eta kalkulatutako difraktogramaren diferentzia zerorantz eramateko.

$2\theta_i$  puntu bakoitzerako kalkulatutako  $y_i(c)$  intentsitatea difraktogramako puntu bakoitzeko ( $\mathbf{k}$ ) islapen guztien eta hondoaren batura ekarpena bezala kalkulatzen da:

$$y_i(c) = b(2\theta_i) + S_\alpha \sum_{\mathbf{k}} m_{\mathbf{k}} |F_{\mathbf{k}}|^2 h(2\theta_i - 2\theta_{\mathbf{k}}) Lp(2\theta_i) P_{\mathbf{k}} \quad (3.2)$$

Adierazpen horretan  $b(2\theta_i)$  difraktogramaren hondoaren ekarpena da,  $S_\alpha$  fase bakoitzaren eskala faktorea,  $\mathbf{k}$  islapen jakin bati dagokion *Miller*-en indizeen errepresentazioa,  $m_{\mathbf{k}}$   $\mathbf{k}$  islapenaren multiplizitate faktorea,  $h(2\theta_i - 2\theta_{\mathbf{k}})$  islapenen forma deskribatzen duen funtzioa,  $Lp(2\theta_i)$  Lorentzen zuzenketa faktoreak eta polarizazioa eta  $P_{\mathbf{k}}$  xurgapen, orientazio nagusi eta extintzio arazoak konpontzen dituen. Azkenik,  $F_{\mathbf{k}}$   $\mathbf{k}$  islapenaren egitura faktorea da:

$$F_{\mathbf{k}} = \sum_n f_n^o \exp\left(-B \sin^2 \frac{\theta}{\lambda^2}\right) \exp[2i\pi(hx_n + ky_n + lz_n)] \quad (3.3)$$

Batukaria egitura kristalinoa osatzen duten  $n$  atomo guztietara hedatuko da.

### 3.1 Kalukulatutako difraktograma ebaluatze parametroak

Moduren batean, finketaren egokitasuna eta zuzentasuna zehazten eta ulertzen laguntzen duten parametroak zehaztea beharrezkoa da. Horien artean, esaterako, difraktogramako puntu guztiak ebaluatzen dituen hondar-profila (3.4) eta honen antzera behatutako eta kalkulaturako egitura faktoreen arteko desberdintasunean oinarritzen den hondarra (3.5) daude:

$$R_p(\%) = \frac{\sum_{i=1}^n |Y_i^{beha} - Y_i^{kalk}|}{\sum_{i=1}^n Y_i^{beha}} \times 100\% \quad (3.4)$$

$$R_f(\%) = \frac{\sum_{i=1}^n |F_{hkl}^{beha} - F_{hkl}^{kalk}|}{\sum_{i=1}^n F_{hkl}^{beha}} \times 100\% \quad (3.5)$$

Ikus daitekeenez, lehenengo hondar horrek neurtutako intentsitate osoarekiko esperimentalki lortutako intentsitatearen eta kalkulaturakoaren arteko diferentzia erakusten du. Bigarrena, egitura faktorerera mugatzen da.

Puntu bakoitzeko intentsitatearen pisua kontuan hartzen duen aurreko hondarren antzera, hurrengo hondar-profil haztatua dago:

$$R_{wp}(\%) = \left[ \frac{\sum_{i=1}^n w_i (Y_i^{beha} - Y_i^{kalk})^2}{\sum_{i=1}^n w_i (Y_i^{beha})^2} \right]^{1/2} \times 100\% \quad (3.6)$$

Bestalde, idealki,  $R_{wp}$  hondar-profil haztatua esperotako ondoko hondar-profilera hurbildu beharko litzateke:

$$R_{exp}(\%) = \left[ \frac{n - p}{\sum_{i=1}^n w_i (Y_i^{beha})^2} \right]^{1/2} \times 100\% \quad (3.7)$$

Adierazpen horretan  $n$  hauts-difrakzioan neurtutako puntu kopuru totala da eta  $p$  berriz minimo karratuetako parametro kopurua.  $R_{exp}$  parametroak findutako parametroen kalitatea erakusten du.

*Rietveld*-en metodoan garrantzi handia duen *Bragg*-en hondarra, 3.4 ekuazioaren antzera baina kasu honetan *Bragg*-en gailurren intentsitate integratuak sartuz eraikitzen da.

$$R_{Bragg}(\%) = \frac{\sum_{hkl}^m |I_{hkl}^{beha} - I_{hkl}^{kalk}|}{\sum_{hkl}^m I_{hkl}^{beha}} \times 100\% \quad (3.8)$$

Azkenik, finketaren kalitatea ebaluatzen duen  $\chi^2$  parametroa  $R_{wp}$  eta  $R_{exp}$  parametroen arteko erlaziotik dator. Esan denez, kasu idealean  $R_{wp}$  parametroak  $R_{exp}$  parametroaren baliora jo beharko luke. Horrela bada, kasurik onenean  $\chi^2$  parametroaren balioa 1 izan beharko luke. Zenbat eta unitatetik hurbilago egon, orduan eta finketa hobea kontsideratzen da.

$$\chi^2 = \frac{\sum_{i=1}^n w_i (Y_i^{beha} - Y_i^{kalk})^2}{n - p} = \left[ \frac{R_{wp}}{R_{exp}} \right]^2 \quad (3.9)$$

Gomenadagarria da, fintzen dauden parametroen egokitasuna eta kasuan kasuko gorabeheren kargu izateko, aipatutako parametroen eboluzioa finketa ziklo bakoitzean aztertzea. Begi bistaz kalkulaturako profilaren eta neututakoaren arteko desberdintasunak eta lehenengoaren eboluzioa aztertzeak ere finketa ahal bezain zehatzen burutzea lagundu dezake.



# Kapitulua 4

## Finketak

Atal honetan, *Rietveld*-en metodoaren aplikazio bezala *Fundamentals of powder Diffraction and Structural Characterization of Materials* liburuko 6. kapituloko datuak erabiliz profil zehazpen adibide bi erakusten dira. Adibide horiek liburuko 6.9 eta 6.12 ataletakoak dira. Bi kasuetako profil zehazpenean, bai liburuko pausoak eta baita ere pauso desberdinak jarraitzen dira. Liburuko finketekiko oinarritzko desberdintasun nagusia erabilitako softwarean dago. Hau da, liburuak *Rietica* programa erabiltzen duen arren hurrengo adibideetan *Fullprof* programa erabili da.

### 4.1 $\text{LaNi}_{4.85}\text{Sn}_{0.15}$ kristal-egitura

$\text{LaNi}_{4.85}\text{Sn}_{0.15}$  kristal-egitura konposatu intermetaliko hexagonala da. Printzipioz, materialaren simetria posibleak hainbat talde espazialen bidez deskribatu daitezkeen arren ( $P6/mmm$ ,  $P\bar{6}m2$ ,  $P\bar{6}2m$ ,  $P6mm$ ,  $P31m$ ,  $P\bar{3}1m$ ,  $P321$ ,...), konposatu intermetaliko bezala simetria handieneko talde espaziala izateko aukera handia du. Horrela bada, azken arrazonomendu horretan oinarrituz,  $\text{LaNi}_{4.85}\text{Sn}_{0.15}$  kristal-egituraren talde espaziala  $P6/mmm$  dela onartzen da.

Liburuan irakur daitekenez, erabiliktako uhin-luzera  $K_{\alpha_1Cu} = 1.540560\text{\AA}$  eta  $K_{\alpha_2Cu} = 1.544390\text{\AA}$  da, bien arteko ratioa 0.5 izanik. Erabilitako gailur-funtzioa *Pseudo-Voigt* izenekoa da. Horrez gain, liburuko hasierako datuak erabiliz ondokoak dira, abiapuntuak datuak:

Taulara 4.1:  $\text{LaNi}_{4.85}\text{Sn}_{0.15}$  kristal-egiturarako liburuko hasierako datuak

$a$ ( $\text{\AA}$ )	$c$ ( $\text{\AA}$ )	$zero$ ( $^\circ$ )	$U$	$V$	$W$	$\eta_0$	$X$	$Asy_1$
5,0421	4,0118	0	0,01	-0,005	0,02	0,2	0	0,002

Bestalde, liburuarekiko desberdintasun modura, hondoaren zehazpena hobetzeko asmoz  $2\theta = 0, 0^\circ - 19, 50^\circ$  eta  $2\theta = 115, 0^\circ - 130, 0^\circ$  eskualdeak baztertu dira. *Rietica*-n zehaztea beharrezkoa ez den arren, *Fullprof*-en asimetria limitea, gailurren ekarpenzabalera eta hondoaren erreferentzia-puntua zehaztu behar dira. Horrela bada,  $40^\circ$ ,

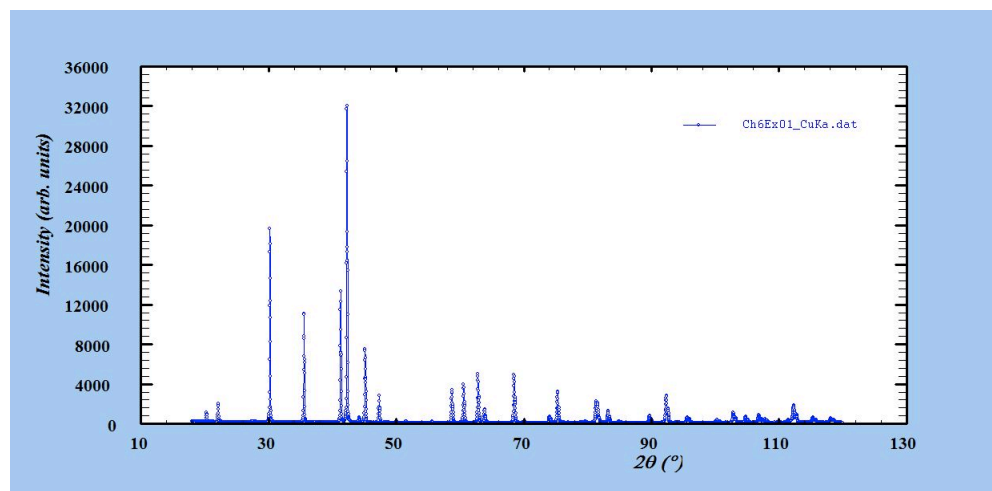
$8^\circ$  eta  $40^\circ$  balioak hartu dira, hurrenez hurren. Horrez gain, 30 zikloko finketak zehaztu dira.

Ustezko esperimentu batean, liburuak ematen dituen datuak ezagutuko ez balira, dagoeneko ebatzita eta argitaratuta dagoen laginaren familiako konposatu baten datuak hartuko lirateke abiapuntutzat. Datu horiek aztertzen ari garen laginarenetatik urrun egon daitezke eta, beraz, arazo hori minimizatzeko *DAdjust* softwarea jo dezakegu. Software horrek abiapuntuko datuetatik aztertutako laginera gehiago hurbiltzen diren gelaxka-parametroa,  $U$ ,  $V$ ,  $W$ ,  $\dots$  datuak ematen ditu. Gero, datu horiek izango dira *Fullprof*-en erabiliko direnak. Liburuko datuak erabiliz *DAdjust*-en, ondokoak dira lortutako abiapuntuko datuak:

Taula 4.2:  $\text{LaNi}_{4.85}\text{Sn}_{0.15}$  kristal-egiturarako *DAdjust*-etik lortutako hasierako datuak

$a$ (Å)	$c$ (Å)	$zero$ ( $^\circ$ )	$U$	$V$	$W$	$\eta_0$	$X$	$Asy_1$
5,04341	4,01256	-0,028701	0,01	-0,00499	0,00764	0,2	0	0,002

Hurrengo adibideetan profila zehazteko finketa desberdinak egin dira. Horietan, finketaren ordena desberdinak eta goiko datu desberdinetatik lortutako emaitzak erakusten dira.



Irudia 4.1:  $\text{LaNi}_{4.85}\text{Sn}_{0.15}$ -ren hauts-difraktograma.

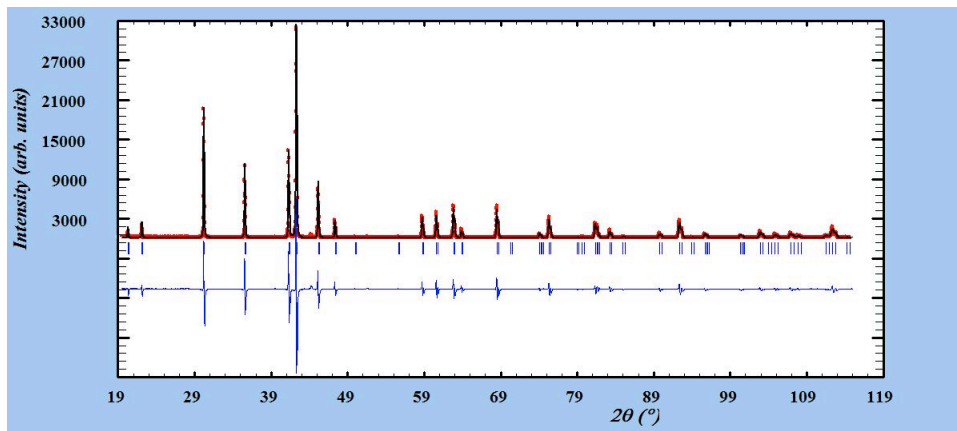
#### 4.1.1 Liburuko pausoei jarraituz egindako finketa

$\text{LaNi}_{4.85}\text{Sn}_{0.15}$  kristal-egituraren finketaren adibide honetan, hondo finketan zehar funtzio polinomiko bezala zehaztuko da. Horrela bada, lehen hurbilketan, hondo linealaren (*Fullprof*eko  $b_0$  eta  $b_1$ ) finketarekin hasiko gara. Horrek, hondoaren altuera finkatuko du eta, lehen hurbilketa batean, *Bragg*-en gailurren intentsitate integratua zehaztu.

Bai liburuak emaniko datuetatik eta baita ere *DAdjust*-etik lortutako datuetatik abiatuz, era berdinean egin da bi kasuetarako finketa. Horrela bada, edozein kasutan ere,



bi abiapuntuetako gelaxka-parametroen balioak antzekoak izanik, balio errealetatik hurbil daudela pentsa dezakegu. Azken hori onartzen bada, pentsa daiteke *Bragg*-en gailurrak karakterizatzen dituzten parametroen finketak asko hurbil ditzakeela elkarri kalkulaturako profila eta profil esperimentalak. Beraz,  $W$ ,  $V$ ,  $U$  eta  $\eta_0$  parametroak ordena horretan findu dira. 4.2 Irudian ikus daitekeenez, kalkulaturako profila esperimentaletik oraindik ere urrun dago. Azken irudi horretan eta beste .prf motako irudi guztietan puntu gorriek behatutako intentsitatea  $Y^{beha}$  adierazten dute; lerro beltzak, kalkulaturako intentsitatea  $Y^{kalk}$ ; lerro urdinek, intentsitate bi horien arteko diferentzia:  $Y^{beha} - Y^{kalk}$ ; eta lerro bertikal berdeek, *Bragg*-en posizioak.

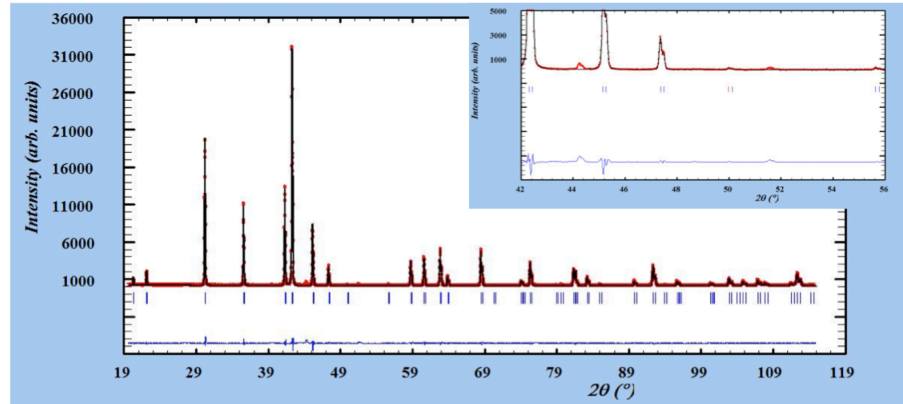


Irudia 4.2: Liburuko datuak abiapuntutzat,  $\eta_0$  fintzean lortutako .prf irudia.

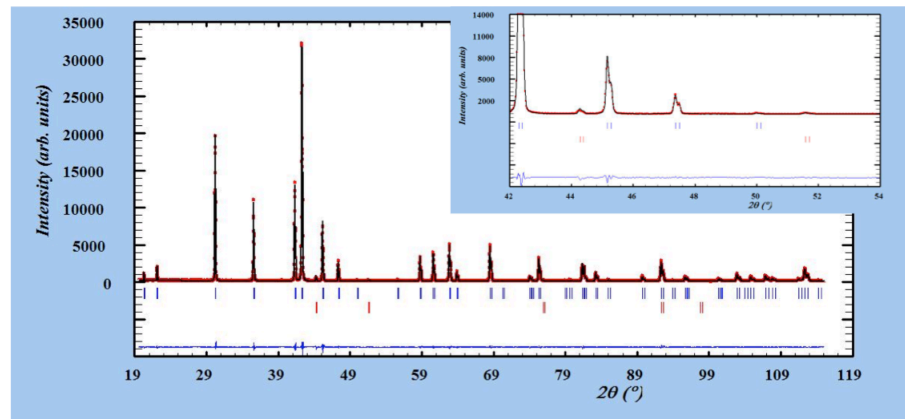
Orain, gelaxka-parametroak ( $a$ ,  $c$ ) finduz *Bragg*-en gailurren posizioan zehaztasuna irabaziko da. Horrez gain, zeroaren desbideraketaren errorea *Bragg*-en gailurren posizioen zuzenketekin lotutako parametroa izanik, gelaxka-parametroak findu ondoren findu da. Bestalde, kasu horretan, hondoaren gorabehera eta gailurren gainezarmen gehiegirik ikusten ez den arren,  $X$  izpien difrakzio-profilen hondoan normalean ez da lineala. Horrela bada, hondoak deskribatzen duen funtzio polinomikoa hiruugarren ordenaraino finduko da eta, horren ostean, asimetria nagusia  $Asy_1$ .

Lortutako profilaren irudia esperimentaletik hurbil dagoen arren, 4.3 Irudian difraktogramako gailur batzuk kontuan hartu gabe daudela antzeman daiteke. Gailur txiki horiek laginaren ezpurutasunen batekin, beste fase batekin, lotuta daude. Horrela bada, liburuko datuak erabiliz,  $a = 3,54 \text{ \AA}$ eko  $Fm\bar{3}m$  talde espaziala duen, Ni-ren kutsadura txikia dago Sn-an. Puntu honetan, kontuan izan beharra dago, fase nagusiaren eta ezpurutasunen faseari dagokien gelaxka-parametroak aldatu diren arren, gailurren formarekin lotutako eta zero bezalako tresna-parametroak bietan berdinak izango direla, parametro horien finketa fase bietan era berdinean burutuz. Bigarren fasea sartuta, lehenik eta behin, ezer findu gabe datuen egokipena egin da. Ondoren, aurretik fintzen zeuden parametro guztiak batera findu dira eta hurrengo pasoa, berriz, bigarren fasearen gelaxka-parametroa. Azkenik, liburuan  $\eta_1$  bezala agertzen den *Fullprof*-eko  $X$  parametroa findu da. Parametro hori gailurren formarekin lotuta dagoenez, azken pausoa fintzeak bi faseetako gailurren forma sendotuko du.

Finketari amaiera eman zaion arren eta 4.4 Irudian eta 4.5 Irudian begi bistaz lortutako profila esperimentaletik oso hurbil dagoela ikus daitekeen arren,  $R_{Bragg}$ ,  $R_f$  eta  $\chi^2$ -ren amaierako balioek begi bistakoa erakusten dute zer puntutaraino zuzena den

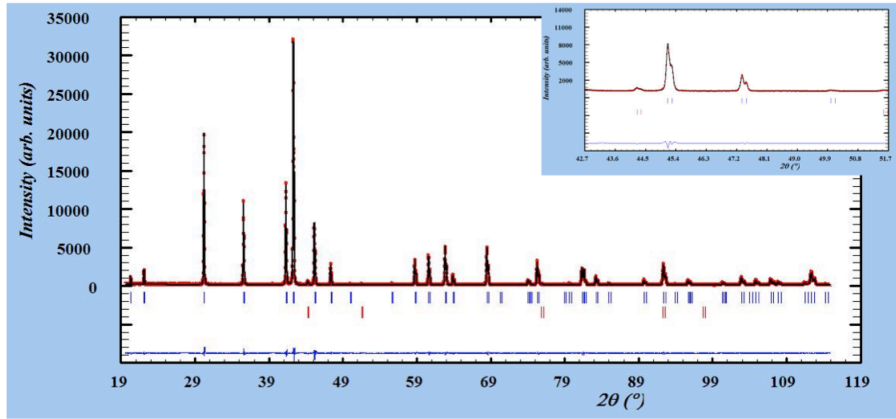


Irudia 4.3: *Liburukodatuakabiapuntutzat, Asy<sub>1</sub>* fintzean lortutako .prf irudia eta bigarren fasearen gailurrak erakusten dituen .prf irudiaren handitzea.

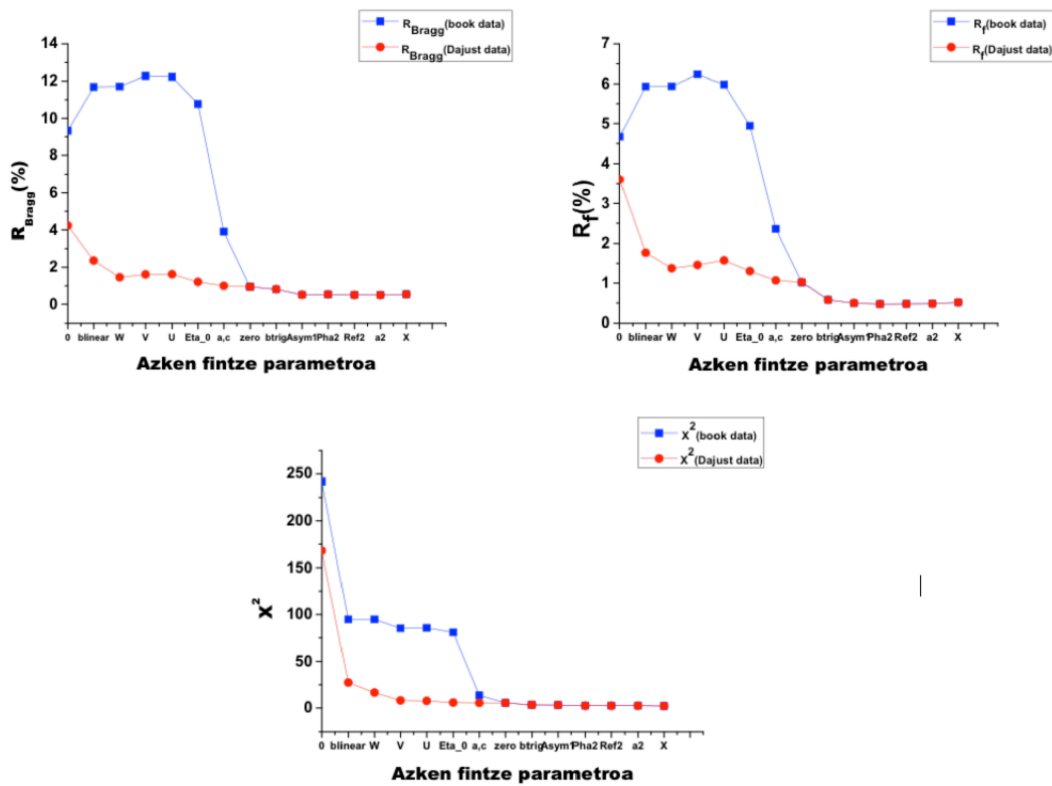


Irudia 4.4: Liburuko datuetatik abiatuta lortutako azken .prf irudia.

finketa bera. Horrez gain, finketaren pausoak abiapuntutzat liburuko datuak hartuz eta *DAdjust*-eko datuak hartuz egin direnez, interesgarria da bi kasuetako  $R_{Bragg}$ ,  $R_f$  eta  $\chi^2$  parametroen eboluzioa konparatzea. Esandakoa 4.6 Irudian dago. Irudi horretan, espero bezala, *DAdjust*-etik lortutako finketaren kasuan  $R_{Bragg}$ ,  $R_f$  eta  $\chi^2$  parametroen balioak hasiera batetik eta finketa osoan zehar txikiagoak direla ikus daiteke. Horrek, *DAdjust*-ek emaniko datuak erabiltzean kalkulatzen ari garen profil-funtzioa profil esperimentaletik hurbilago dagoela erakusten du, hau da, hasieako datu horiek liburuko datuak baino hurbilago daude datu errealetatik. *DAdjust*-en erabili diren datuak liburukoak izan direnez eta, beraz, azken horiek hurbildu direnez, aurreko emaitza esperotakoa da. Hala ere, hasiera bateko kalkulaturako profila ona ez den arren, zeroaren desbideraketaren errorea fintzean bi kasuetako  $R_{Bragg}$ ,  $R_f$  eta  $\chi^2$ -ren balioak gainezarri egiten dira amaierara arte. Finketen bukarean lortutako  $R_{Bragg}$ ,  $R_f$  eta  $\chi^2$ -ren balioak onak dira. Bestalde, liburuak emaniko gelaxka-parametroak fintzean  $R_{Bragg}$ ,  $R_f$  eta  $\chi^2$ -ren balioen beherakada nabarmenak, finketan zehar onartutakoaren kontra, lehen balioak balio errealetatik urrun daudela antzeman daiteke 4.6. Irudian.



Irudia 4.5: *Dajust*-eko datuetatik abiatuta lortutako azken .prf irudia.



Irudia 4.6: *Dajust*-ek emandako datuak abiapuntutzat hartuz eta liburuko datuak abiapuntutzat hartuz: *Goia ezkerrean*:  $R_{Bragg}$ -en eboluzioaren konparaketa; *Goia esku-ma*:  $R_f$ -en eboluzioaren konparaketa; *Behea*:  $\chi^2$ -ren eboluzioaren konparaketa.

Printzipioz, egindako finketak onak direla ikusi denez, ondokoak dira finketa bakoitzean finketako parametroen balioak:

**Liburuko datuak abiapuntutzat:**

$$\begin{aligned}
a &= (5,042443 \pm 10^{-6})\text{\AA} & c &= (4,0118967 \pm 10^{-6})\text{\AA} & a_2 &= (3,5428 \pm 10^{-4})\text{\AA} \\
U &= (3,2 \pm 0,1) \cdot 10^{-2} & V &= (-1 \pm 1) \cdot 10^{-3} & W &= (1,57 \pm 0,03) \cdot 10^{-2} \\
Zero &= [(-3,46 \pm 0,04) \cdot 10^{-2}]^\circ & \eta_0 &= (3,98 \pm 0,04) \cdot 10^{-1} & X &= (1,6 \pm 0,1) \cdot 10^{-2} \\
Asy_1 &= (-3,0 \pm 0,3) \cdot 10^{-2}
\end{aligned}$$

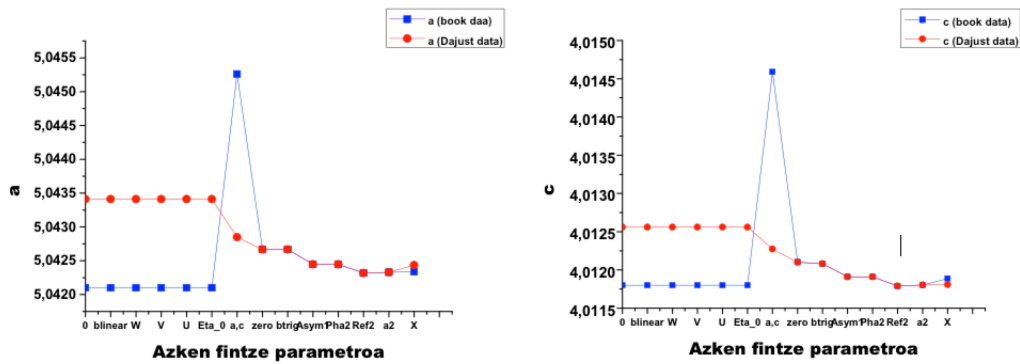
**DAjust-eko datuak abiapuntutzat:**

$$\begin{aligned}
a &= (5,042440 \pm 10^{-6})\text{\AA} & c &= (4,011893 \pm 10^{-6})\text{\AA} & a_2 &= (3,5428 \pm 10^{-4})\text{\AA} \\
U &= (3,2 \pm 0,1) \cdot 10^{-3} & V &= (-1 \pm 1) \cdot 10^{-3} & W &= (1,47 \pm 0,03) \cdot 10^{-2} \\
Zero &= [(-3,46 \pm 0,04) \cdot 10^{-2}]^\circ & \eta_0 &= (3,98 \pm 0,04) \cdot 10^{-1} & X &= (1,6 \pm 0,1) \cdot 10^{-2} \\
Asy_1 &= (-3,0 \pm 0,3) \cdot 10^{-2}
\end{aligned}$$

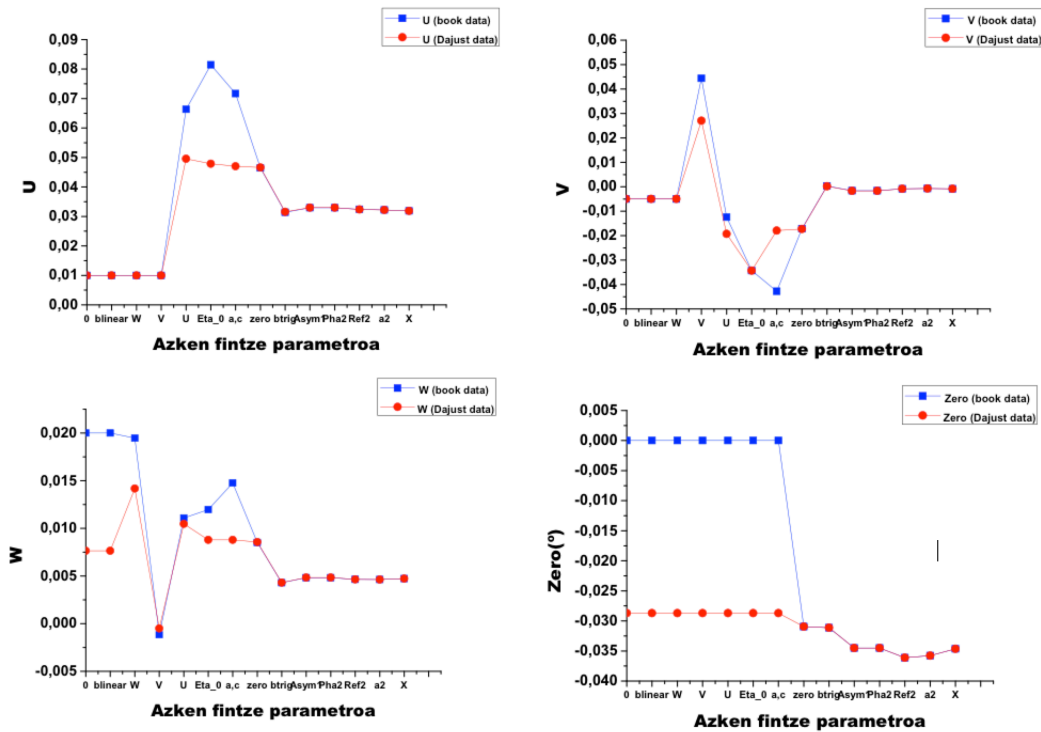
Espero bezala, bi kasuetatik lortutako amaierako datuak oso antzekoak dira. Hala ere,  $R_{Bragg}$ ,  $R_f$  eta  $\chi^2$  parametroen eboluzioa hasiera batean desberdina izan denez, 4.7 Irudian eta 4.8 Irudian kasu bakoitzean parametro horietako batzuk zer modutan aldatzen diren ikus daiteke. Bi irudi horietan,  $R_{Bragg}$ ,  $R_f$  eta  $\chi^2$  parametroen kasuan bezala, hasiera batean  $a$ ,  $c$ ,  $U$ ,  $V$ ,  $W$  eta  $zero$  parametroen eboluzioa *Dajust*-eko edo liburuko datuak abiapuntutzat izan desberdina da, bigarren kasuan parametro horien azken baliora heltzeko gorabehera gehiago agertuz. Hala ere, parametro horien kasuan ere zero desplazamenduaren errearen finketak bi kasuetako parametroen balioak gainezartzea dakar. Horrela, beraz, bi kasuetan lortutako balioak elkarrengandik oso hurbil daude.

Konbergentziari dagokionez, 4.9 Irudian kasu bakoitzean finketa-parametroen funtzioan hori lortzeko behar izan den ziklo kopurua azter daiteke. Orokorrean, liburuko datuak abiapuntutzat hartzen den finketan, *Dajust*-eko datuak erabiltzen diren kasuan baino ziklo gehiago behar dira konbergentzia lortzeko. Edozein kasutan ere, bukarean konbergentzia bi kasuetan ia ziklo kopuru berdinarekin lortzen da.

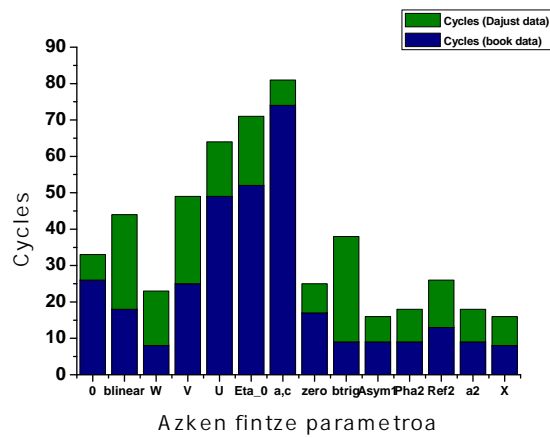
Laburtzeko, abiapuntutzat bai liburuko datuak eta baita ere *Dajust*-eko datuak erabiliz lortutako emaitzak ia berdina dira: finketako parametroen hasierako eboluzioan dago diferentzia. Horrela bada, *Dajust* laginaren datu hurbilak ezagutu ezean, software erabilgarria dela ikusi da.



Irudia 4.7: *Dajust*-ek emandako datuak abiapuntutzat hartuz eta liburuko datuak abiapuntutzat hartuz: *Ezkerra*: *a* parametroaren eboluzioaren konparaketa; *Eskuma*: *c* parametroaren eboluzioaren konparaketa.



Irudia 4.8: *Dajust*-ek emandako datuak abiapuntutzat hartuz eta liburuko datuak abiapuntutzat hartuz: *Goia ezkerre*: *U* parametroaren eboluzioaren konparaketa; *Goia eskuma*: *V* parametroaren eboluzioaren konparaketa; *Behea ezkerre*: *W* parametroaren eboluzioaren konparaketa; *Behea eskuma*: *zero* parametroaren eboluzioaren konparaketa

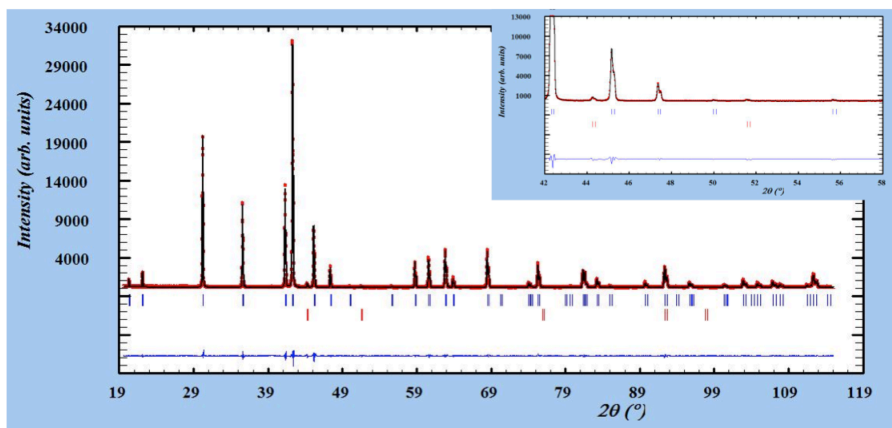


Irudia 4.9: *DAjustetik* emaniko datuetak abiatuta finketan eta liburuko datuetatik abiatuta lortutako konbergentziarako ziklo kopuruaren eboluzioaren konparaketa.

### 4.1.2 *Pseudo-Voigt* gailur-funtzioa erabiliz eta hondoa eskuz definitutako finketa

Atal honetan, abiapuntutzat *DAjust*-etik lortutako datuak hatuz  $\text{LaNi}_{4.85}\text{Sn}_{0.15}$ -ren hauts-difrakzio datuen profila zehaztu egin da. Kasu honetan, hondoa finketa baino lehen *Fullprof* erabiliz zehaztu da, eskuz.

Gelaxka-parametroak,  $a$  eta  $c$ , finduz hasi da finketa-prozesua bera. Horrela, aurreko ataleko grafiketan ikusi ahal izan denez, *DAjust*-etik lortutako datuak abiapuntutzat hartu diren finketaren kasuan gelaxka-parametroek finketan eragin hadia izan ez duten arren, lehen finketa honetan *Bragg*-en gailurren posizioak zehaztu dira. Hurrengo pausoa, gailurren zabalera definitu da:  $W$ ,  $V$  eta  $U$  parametroak finduz, adierazitako ordenean. 4.11 Irudian ikus daitekeenez, parametro horien finketan,  $\chi^2$ -ren balioa asko jaitsiko da. *Bragg*-en gailurren zabalerekin lotutako parametroak finduta, *Bragg*-en gailurren formarekin lotutako  $\eta_0$  parametroa findu da. Horren ostean, *Bragg*-en gailurren posizioan egon daitezkeen desplazamenduaren erroreak zuzentzeko zero parametroa findu da. Zuzenketekin jarraituz, *Bragg*-en gailurren formarekin lotutako  $\eta_0$  edo *Fullprof*-eko  $X$  parametroa findu da eta, azken horren atzetik,  $Asy_1$  eta  $Asy_2$ . Liburuko pausoei jarraitu zaien kasuan,  $Asy_2$  parametroa findu ez den arren, proposatutako era horretan, parametro horren finketak *Bragg*-en gailurren asimetria hobeto zuzendu dezakeela ikusi da. Hori guztia eginik,  $\text{LaNi}_{4.85}\text{Sn}_{0.15}$  kristal-egituraren aurreko adibidean esan denez, ezpurutasun fasearekin lotutako *Bragg*-en gailurrak egongo direnez, fase horrekin lotutako finketa-pausoak eman dira. Horrela bada, ezer findu gabe bigarren fase egonkortzeko ziklo batzuk korrituko dira, aurretik finketen zeuden parametro guztiak batera findu eta, azkenik, fase horri dagozkion *Bragg*-en gailurrak kokatzeko, bigarren faseko gelaxka-parametroak findu. Begi bistaz ikus daitekeenez 4.10 Irudian, gailur guztiak ondo hartuta daude eta kalkulaturako profila nahiko ondo gainezartzen da esperimentalera.

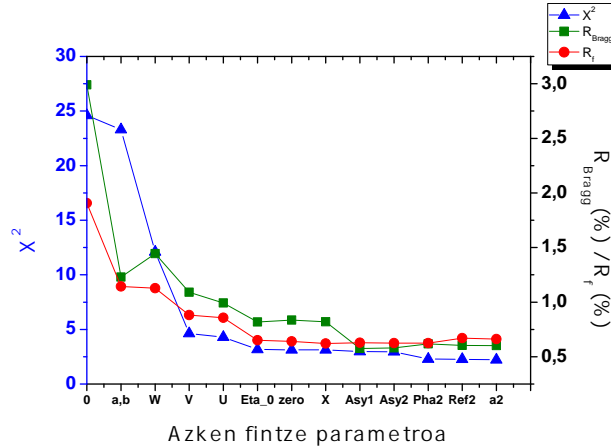


Irudia 4.10: Finketaren bukatzean lortutako .prf irudia.

Honako hauek dira finketaren amaieran lortutako findutako parametroen balioak:

$$\begin{aligned}
a &= (5,042357 \pm 10^{-6})\text{\AA} & c &= (4,011821 \pm 10^{-6})\text{\AA} & a_2 &= (3,540 \pm 10^{-3})\text{\AA} \\
U &= (3,2 \pm 0,1) \cdot 10^{-2} & V &= (1 \pm 1) \cdot 10^{-3} & W &= (5,2 \pm 0,3) \cdot 10^{-3} \\
Zero &= [(-3,56 \pm 0,04) \cdot 10^{-2}]^\circ & \eta_0 &= (3,2 \pm 0,1) \cdot 10^{-1} & X &= (7 \pm 2) \cdot 10^{-4} \\
Asy_1 &= (-3,1 \pm 0,5) \cdot 10^{-2} & Asy_2 &= (3 \pm 2) \cdot 10^{-3}
\end{aligned}$$

Emaitza horiek 4.1.1. ataleko emaitzekin alderatuz, bai atal horretako bi kasuetan lortutako gelaxka-parametroen balioak eta baita ere atal honetan lortutako balioak antzekoak dira. Hala ere, *Bragg*-en gailurren karakterizazioarekin lotutako parametroen kasuan diferentzia dago. Begi bistaz, finketa bukatzean lortutako kalkulatu-tako profila eta profil esperimentaletik elkarretik urrun dauden arren,  $R_{Bragg}$ ,  $R_f$  eta  $\chi^2$  parametroen eboluzioa eta azken balioak azertuko dira, diferentzia horren jatorria azken finketa hori bestea baino txarragoa denentz ebaluatzeko. 4.11 Irudian argi dagoenez,  $R_{Bragg}$ ,  $R_f$  eta  $\chi^2$ -ren amaierako balioa oso onak dira. Horrez gain, parametro horiek finketan zehar izandako eboluzioa guztiz arrunta da.

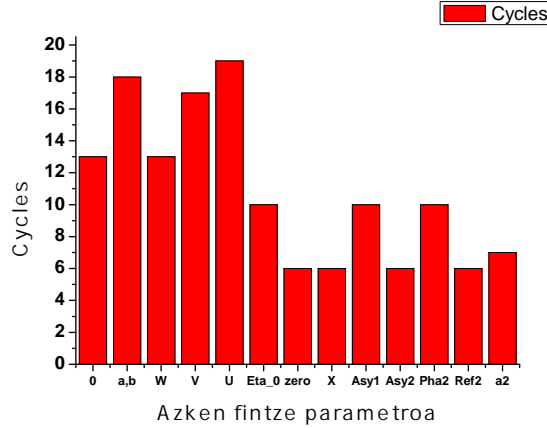


Irudia 4.11:  $R_{Bragg}$ ,  $R_f$  eta  $\chi^2$  parametroen eboluzioa azken finte-parametroekiko.

Atal honetako konbergentzia eskuratzeko behar izan diren parametroetan oinarrituz ebaluatzen bada finketa, konbergentzia 20 ziklo baino lehen lortzen dela ikus daiteke 4.12 Irudian. Konbergentzia nahiko azkar lortzen da finketa guztian zehar eta, bereziki, finketak aurrera egin ahala.

Beraz, printzipioz, ez dago erabakitzeko modurik atal batean edo bestean lortutako *Bragg*-en gailurren karakterizazioarekin lotutako parametroak zuzenagoak edo okerrak diren. Hori erabakitzeko modu bat trfesna bera karakterizatuta izatea da; baina, kasu horretan, liburuak horren inguruko informazio gehiegirik ematen ez duenez, ezin dezakegu alde baterantz edo besterantz jo.





Irudia 4.12: Konbergentziarako ziklo kopuruaren eboluzioa, finketa-parametroekiko.

### 4.1.3 *Thomson modified Pseudo-Voigt with Axial Asymmetry* gailur-funtzioaz eta hondoa eskuz definitutako finketa

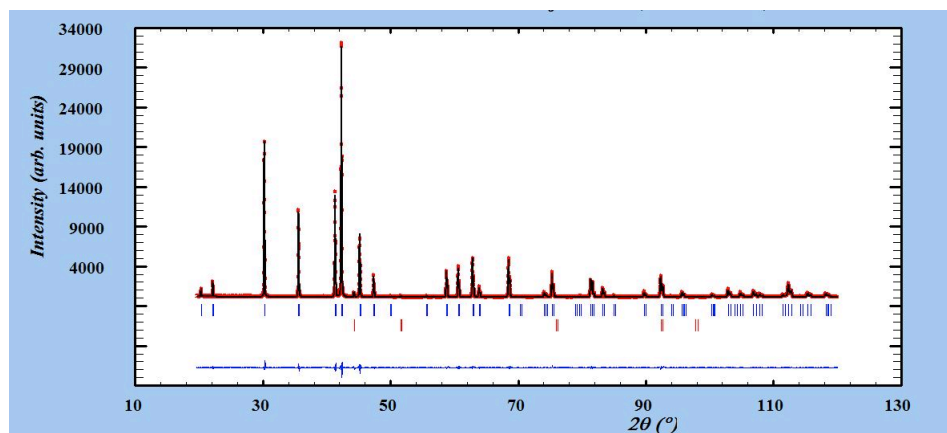
Finketa honetan, aurreko kasuan bezala *Dajust*-etik lortutako datuak eta eskuz definituriko hondoa erabili dira. Bestalde, jarraitutako pausoak ere, oinarrian, aurreko finketaren antzekoak diren arren, gailur-funtzioak eragindako diferentziak daude. Hau da, kasu honetan, *Pseudo-Voigt* gailur-funtzioa erabili beharrean *Thomson modified Pseudo-Voigt with Axial Asymmetry* gailur-funtzioa erabili da.

Aurreko ataleko finketan legez, *Bragg*-en gailurren posizioa zehazteko asmoz, *a* eta *c* gelaxka-parametroak findu dira, lehenik, eta, horien ostean, *Bragg*-en gailurren zabalera zehazten duten *W*, *V* eta *U* parametroak. 4.1.2. atalean *Bragg*-en gailurren formarekin lotutako  $\eta_0$  parametroa findu den arren, kasu horretan, *Bragg*-en gailurren posizioan egon daitezkeen desplazamenduaren erroreak zuzentzeko *zero* parametroa findu da. Azken parametro horren ostean, *Bragg*-en gailurren formarekin lotutako *Thomson modified Pseudo-Voigt with Axial Asymmetry* gailur-funtzioari dagozkion *X* eta *Y* parametroak findu dira, hurrenez hurren.

*Thomson modified Pseudo-Voigt with Axial Asymmetry* gailur-funtzioaren izenak esaten duenez, asimetria axiala kontuan hartu beharreko faktorea da eta, horrela bada, horrekin lotutako  $S_L$  eta  $D_L$  parametroak findu behar dira. Beraz, hurrengo pausuan,  $S_L$ -tik hasiz, bi parametro horiek findu dira. Parametro horien finketa kontu handiz egin beharra dago, balioen desegonkortasunak kakulatzen ari garen profil-funtzioaren dibergentzia eta esperimentalarekiko bateraezintasuna ekar baitezake. Horregatik, beraz, parametro horien porzentaia osoa zuzenean findu beharrean %0,1, %0,3, %0,6 frakzioetan findu dira, parametroen %100 fintzera heldu baino lehen. Horrez gain, parametro horiei hasierako balio txiki bat eman behar zaie arazorik ez izateko; erabilitako hasierako balioak  $10^{-4}$  eta  $10^{-5}$  dira,  $S_L$ -ren eta  $D_L$  parametroetarako, hurrenez hurren. Bestalde, *Bragg*-en gailurren asimetria orokorra zuzentzeko, *Asy<sub>1</sub>* eta *Asy<sub>2</sub>* parametroak findu dira, ordena horretan. Azken parametroaren balio desegonkorak direla eta, parametro horren %2 bakarrik findu da.

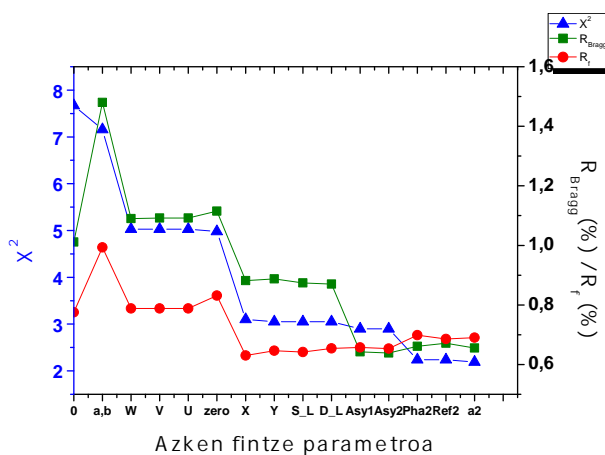
Hurrengo pausoak laginaren bigarren fasearekin lotutakoak dira. Horrela bada, ezer

findu gabe bigarren fasea egonkortzen utzi da, aurretik fintzen zeuden parametro guztiak gehitu eta, azkenik, bigarren faseari dagokion gelaxka-parametroa findu da.



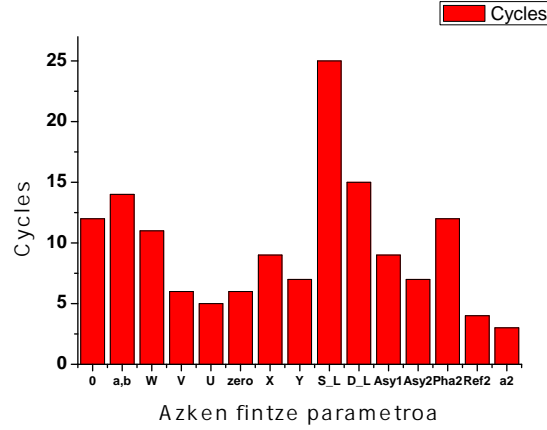
Irudia 4.13: Finketa guztiak burutzean lortutako .prf irudia, non kalkulaturako profila eta profil esperimentalak ageri diren.

4.13 Irudian, begi bistaz, finketa ona dirudien arren,  $R_{Bragg}$ ,  $R_f$  eta  $\chi^2$  parametroen eboluzioa azter daiteke 4.14 Irudian. Parametro horien azken balioak onak diren arren,  $R_f$  parametroan eboluzio oszilakorra antzeman daiteke. Oszilazio horiek, finketaren desegonkortasunarekin lotuta egon daitezke. Aukeratutako gailur-funtzioa aurretik erabilitako *Pseudo-Voigt* gailur-funtzioa baino desegokiago izan daitekeela pentsarazi dezake azken horrek. Horrela bada, puntu honetan, interesgarria da finketan zehar egon den konbergentzia ezagutzea. 4.15 irudian, orokorrean, konbergentzia eskuratzeko ziklo kopurua ez dela oso handia ikus daiteke. Beraz, ez da konbergentzia azaleratzen oszilazio horien ustezko desegonkortasuna.



Irudia 4.14:  $R_{Bragg}$ ,  $R_f$  eta  $\chi^2$  parametroen eboluzioa, azken fintze-parametroekiko.

Finketaren amaieran lortutako parametroen azken balioak ondokoak dira:



Irudia 4.15: Konbergentziarako ziklo kopuruaren eboluzioa, finketa-parametroekiko.

$$\begin{aligned}
 a &= (5,042361 \pm 10^{-6}) \text{Å} & c &= (4,011826 \pm 10^{-6}) \text{Å} & a_2 &= (3,54050 \pm 10^{-5}) \text{Å} \\
 U &= (2,4 \pm 0,1) \cdot 10^{-2} & V &= (-5 \pm 1) \cdot 10^{-3} & W &= (4,9 \pm 0,3) \cdot 10^{-3} \\
 Zero &= [(-3,56 \pm 0,04) \cdot 10^{-2}]^\circ & X &= (4,2 \pm 0,2) \cdot 10^{-2} & Y &= (1,1 \pm 0,1) \cdot 10^{-2} \\
 Asy_1 &= (-3,1 \pm 0,5) \cdot 10^{-2} & Asy_2 &= (4 \pm 1) \cdot 10^{-2} \\
 S_L &= (2,7 \pm 0,1) \cdot 10^{-4} & D_L &= (1,0 \pm 0,01) \cdot 10^{-6}
 \end{aligned}$$

Balio horiek 4.1.1. eta 4.1.2. ataletakoekin alderatuz, gelaxka-parametroen eta zeroaren balioak oso antzekoak dira, kasu guztietan. Gainontzeko parametroak, berriaz, beste kasuetakoetatik urrunago daude. Azken horretan, besteak beste, erabilitako gailur-funtzioak eragina izan dezake. Edozein kasutan ere, lehenago esan denez,  $R_{Bragg}$ ,  $R_f$  eta  $\chi^2$ -ren azken balioak onak direnez, aurreko atalean bezala ezin daitezke esan balio batzuk besteak baino hobekak diren.

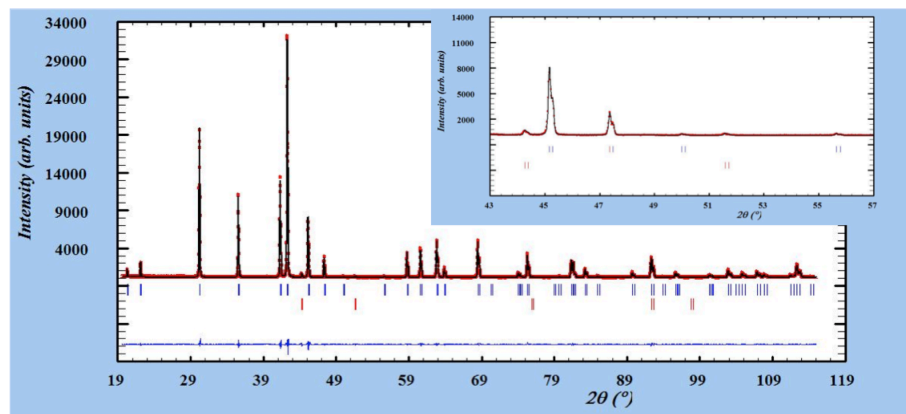
#### 4.1.4 *Pseudo-Voigt* gailur-funtzioa eta eskuz definitutako hondo erabilita beste fintze era bat.

Atal honetan, 2013ko apirilaren 3tik 5era, ALBA sinkrtroian eskaini zen *Data retrieval and structure determination from synchrotron powder diffraction data* ikastaroan, Carlos Fronterak, ICMAE eta CSIC-eko dokotreak, *Fullprof* programaren inguruko klasean proposatutako metodoari jarraitu zaio. Horretarako, *Pseudo-Voigt* gailur-funtzioa eta liburuak emaniko datuak erabili dira. Horrez gain, finketa egin orduko, eskuz zehaztutako hondo erabili da.

Finketa eredu hori,  $\eta_0(shape)$  eta  $X$  parametroak finduz, *Bragg*-en gailurren forma zehaztetik hasten da. Horien ostean, tresnaren lerraketa okerretik ager daitezkeen

erroreak konpontzeko zero parametroaren findu da. Ondoren,  $W$  parametroa, *Bragg*-en gailurren zabalerarekin lotutako parametro garrantzitsua, findu da. Atzetik,  $a$  eta  $c$  gelaxka-parametroak. *Bragg*-en gailurren formarekin bukatzeko, horien zabalerarekin lotutako  $V$  eta  $U$  parametroak eta asimetriarekin lotutako  $Asy_1$  eta  $Asy_2$  parametroak findu dira.

Lehenengo fasearen finketa orokorrarekin amaituta, bigarren fasearekin lotutako finketak datoz. Horretarako, ezer findu gabe, azken faseko parametroak egonkortu dira, aurretik fintzen zeuden parametro guztiak findu eta bigarren fasearen gelaxka parametroa jo.

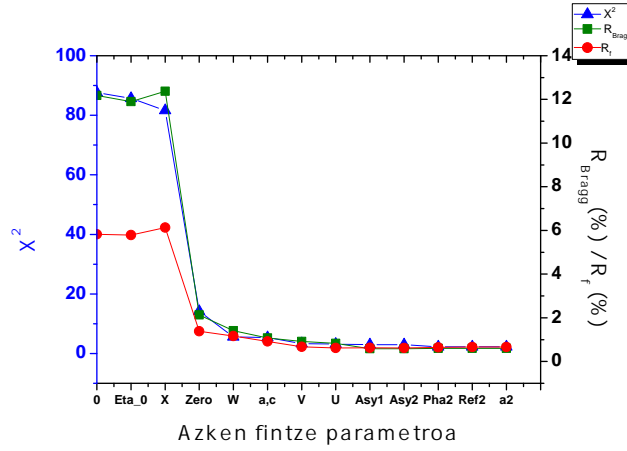


Irudia 4.16: Finketa burututakoan, azken .prf irudia.

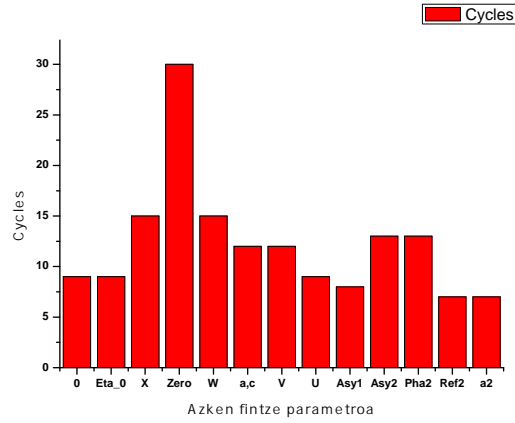
Bestalde, Carlos Fronterak finketa bukatzeko beste pausu bat gehiago eman zuen: hondoko puntu guztiak fintzea. Pauso horrek, besteak beste,  $\chi^2$ -ren balioa jaitsi dezakeen arren, ez dauka zentzu fisikorik, balio horien finketan, hondoaren puntuak minimoa emateko posiziora moldatuko baitira. Hau da, hondoaren eskuzko zehazpena ondo egin bada, ez dauka zentzu fisikorik balio minimoak emateko hondoko puntuak desplazatzea. Adibide honetan, pauso hori baztertu egin da.

4.17 Irudian,  $R_{Bragg}$ ,  $R_f$  eta  $\chi^2$  parametroen balioen eboluzioa aztertu daiteke. Begi bistaz antzeman daitekeenez 4.16 Irudian, 4.17 Irudiko  $R_{Bragg}$ ,  $R_f$  eta  $\chi^2$  parametroen azken balioen bidez lortutako profila eta profil esperimentalala oso hurbil daude. Bestalde, parametro horien eboluzioak erakusten duenez, oso arin lortzen dira  $R_{Bragg}$ ,  $R_f$  eta  $\chi^2$ -ren balio onak. Konbergentziari dagokionez, 4.18 Irudian, zeroaren finketan konbergentziara irizteko ziklo gehiago behar izan diren arren, orokorrean, oso azkar lortzen da.

Finketa horretan lortutako azken balioak ondokoak dira:



Irudia 4.17:  $R_{Bragg}$ ,  $R_f$  eta  $\chi^2$  parametroen eboluzioa, azken fintze-parametroekiko.



Irudia 4.18: Konbergentziarako ziklo kopuruaren eboluzioa, finketa parametroekiko.

$$\begin{aligned}
 a &= (5,042357 \pm 10^{-6}) \text{Å} & c &= (4,011822 \pm 10^{-6}) \text{Å} & a_2 &= (3,540 \pm 10^{-3}) \text{Å} \\
 U &= (3,0 \pm 0,1) \cdot 10^{-2} & V &= (-1 \pm 1) \cdot 10^{-3} & W &= (5,2 \pm 3) \cdot 10^{-3} \\
 Zero &= [(-3,56 \pm 0,04) \cdot 10^{-2}]^\circ & \eta_0 &= (1 \pm 1) \cdot 10^{-3} & X &= (1,06 \pm 0,02) \cdot 10^{-2} \\
 Asy_1 &= (-3,1 \pm 0,5) \cdot 10^{-2} & Asy_2 &= (3 \pm 2) \cdot 10^{-3} & &
 \end{aligned}$$

Balio horiek aurreko finketa guztietako balioekin konparatuz, *Bragg*-en gailurren posizioarekin lotutako parametroak, *a* eta *c*, eta *zero* kasu guztietan oso antzekoak dira. Diferentzia, berriz ere, *Bragg*-en gailurren formarekin lotutako parametroetan dago. Hala ere, finketa horretan lortutako azken parametro horiek 4.1.2. atalean lortutakoe-tatik nahiko hurbil daude. Hori horrela izateak esan nahi du hondoa definitzeko erak eta *Bragg*-en gailur-funtzioek garrantzia dutela parametro horien guztien gainean.

## 4.2 Nd<sub>5</sub>Si<sub>4</sub> kristal-egitura

Nd<sub>5</sub>Si<sub>4</sub> kristal-egitura konposatu intermetaliko ortorronbikoa da. Finketan erabilitako talde espaziala  $P4_12_12$  da. Liburuan irakur daitekenez, erabilitako uhin-luzera  $K_{\alpha_1Cu} = 1,540560\text{\AA}$  eta  $K_{\alpha_2Cu} = 1,544390\text{\AA}$  da eta, bien arteko ratioa, 0.5. Erabilitako gailur-funtzioa *Pseudo-Voigt* da. Horrez gain, liburuko hasierako datuak erabiliz, ondokoak dira hasierako edo abiapuntuko datuak:

Taula 4.3: Nd<sub>5</sub>Si<sub>4</sub> kristal-egiturarako liburuko hasierako datuak

$a$ (Å)	$c$ (Å)	$zero$ (°)	$U$	$V$	$W$	$\eta_0$	$X$	$Asy_1$
7,871	14,812	0	0,01	-0,005	0,02	0,2	0	0,002

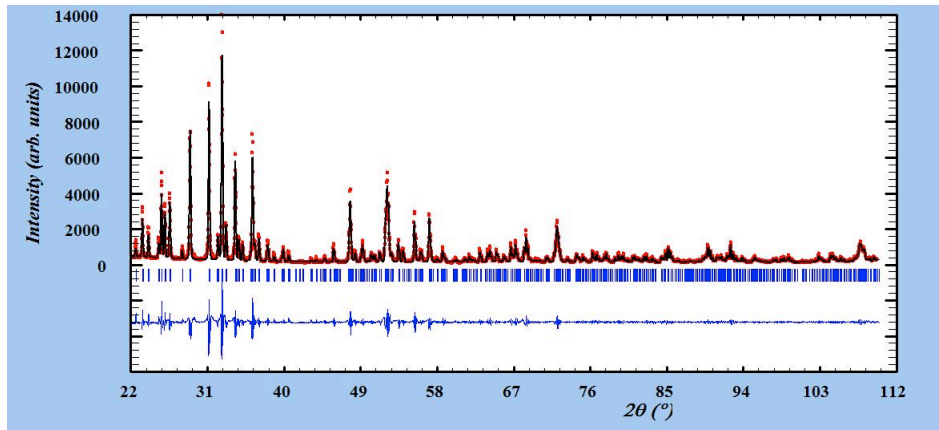
Liburuarekiko diferentzia modura,  $2\theta = 0,0^\circ - 22,0^\circ$  eta  $2\theta = 110,0^\circ - 150,0^\circ$  eskualdeak baztertu dira, hondoa hobeto zehazteko asmoz. *Rietica* programan zehaztea beharreak ez den arren, *Fullprof* programan asimetriaren limitea, gailurren ekarpenzabalera eta hondoaren erreferentzia-puntua zehaztu behar dira. Horrela bada,  $40^\circ$ ,  $8^\circ$  eta  $441,22^\circ$  balioak hartu dira, hurrenez hurren. Horrez gain, 30 birako finketazikloak zehaztu dira.

Kristal-egitura hornen finketa bi modutan egin da: funtzio polinomiko bezala definituz hondoa eta eskuz zehaztuz, finketa baino lehen. Edozein kasutan ere, kasu bakoitzean erabilitako hondora egokituz *Fundamentals of powder Diffraction and Structural Characterization of Materials* liburuko 6.12 ataleko pausoak jarraitu dira.

Lehenik, hondoa finketan zehar zehaztuko den adibidean zentratuz, lehen urratsak hondoarekin lotutakoak izango dira. Horretarako, lehenengo hondo linealari dagozkion  $b_0$  eta  $b_1$  parametroak finduko dira; ondoren, hondo karraturako  $b_2$ , hondoa hirugarren ordenako polinomioaz deskribatzeko  $b_3$  eta, azkenik, laugarren ordenako polinomiorako  $b_4$  gaia. Horrela bada, hori da liburuak hartzen duen funtzio polinomikoa. Liburuak egiten ez duen arren, ordena bat altuagoko hondoa fintzen saiatu da, baina kalkulaturako profila eta profil esperimentaletik urruntzen direla ikusi da. Horrela bada, printzioioz, hondoa deskribatzeko polinomioren ordena egokia da laugarren ordenakoa. Bestalde, liburuak laugarren ordenako hondo-funtzio polinomikoa deskribatzeko parametro guztiak zuzenean batera fintzen dituen arren liburuak *Rietica* programa erabilia, *Fullprof* programak ez du ondo onartzen hainbat parametro batera fintzea eta, beraz, hori da hondoaren finketa pausoka egin izanaren arrazoia.

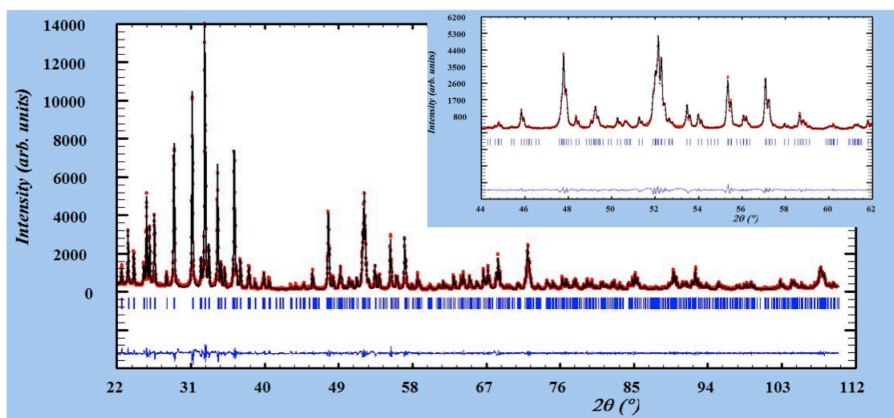
Behin hondoa definitzen duten parametroak findurik, bi finketa kasuetan jarraitu diren pausoak berdinak dira. Horrela bada, lehenik, *Bragg*-en gailurren posizioak zehaztu dira,  $a$  eta  $c$  gelaxka-parametroak finduz. *Bragg*-en gailurrak kokatuta, horien altuera maximo erdiaren zabalerarekin (FWHM) lotutako  $W$ ,  $V$  eta  $U$  parametroak findu dira, ordena horretan. *Bragg*-en gailurren formarekin lotuta *shape* edo  $\eta_0$  parametroa findu da eta, ondoren, *Bragg*-en gailurren formarekin jarraituz, X-izpien difrakzio esperimentuetako *Bragg*-en gailurretan asimetria agertzea normala denez,  $Asy_1$  parametroa.

Era orokor eta nagusian, *Bragg*-en gailurren posizioa eta forma zehaztu diren arren, horiengan eragin dezaketen zuzenketa-faktoreak ere findu dira. Horrela bada, zeroaren deplazamenduaren errorearen parametroa eta, ostean, *Bragg*-en gailurren formarekin lotutako  $X$  parametroa eta asimetriaren zuzenketa-rekin lotutako  $Asy_2$  parametroa



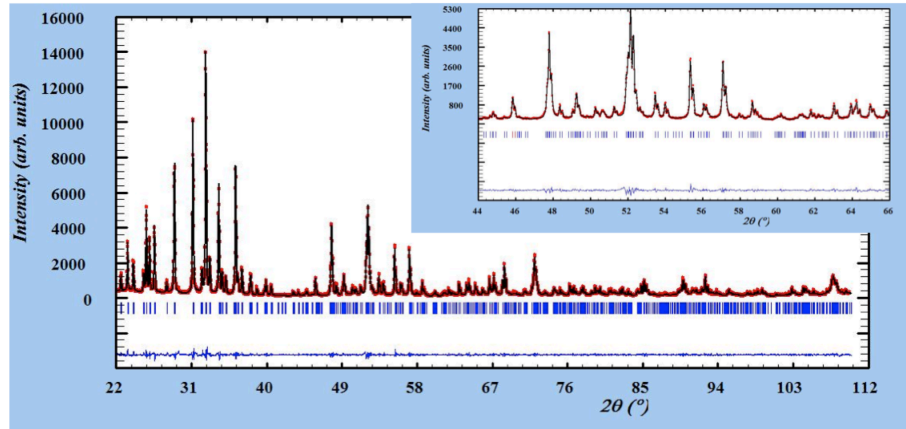
Irudia 4.19: Gelaxka-parametroak fintzean, hondo funtzio polinomikotzat hartuta finketan lortutako .prf irudia.

dira findutakoak.

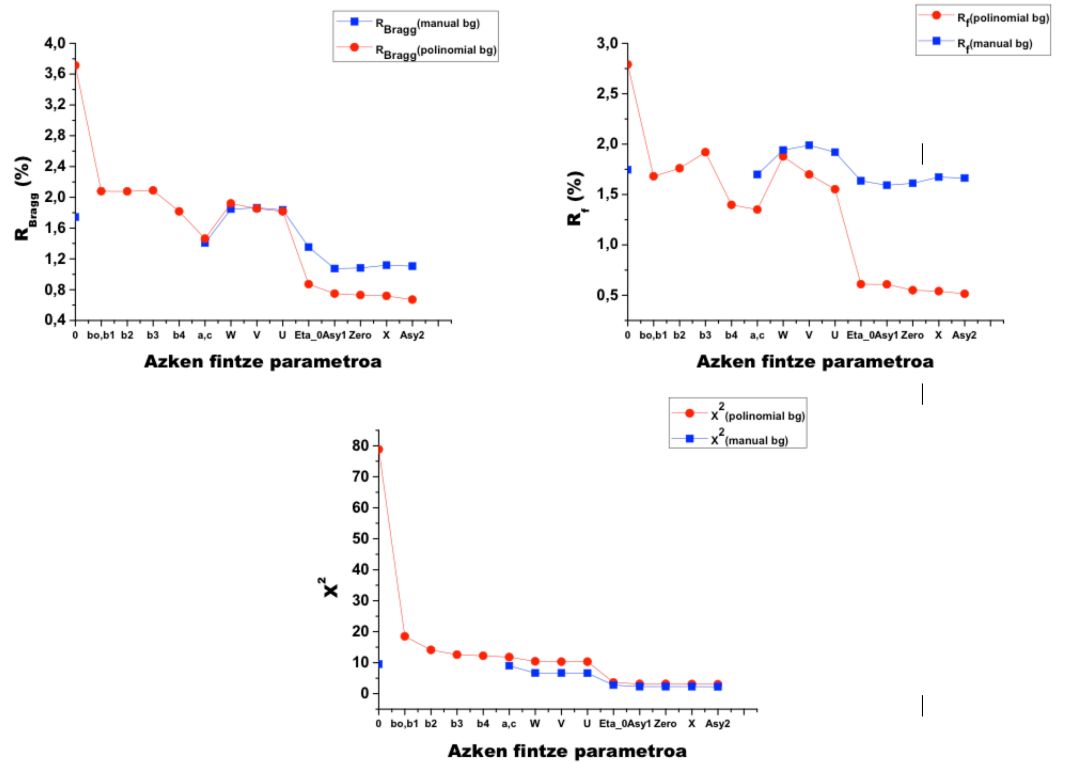


Irudia 4.20: Hondo funtzio polinomikotzat hartuz, kalkulaturako profila eta profil esperimentala ageri diren finketaren bukarean lortutako .prf irudia.

Finketa guztiak eginik, bi kasuetan kalkulaturako profila eta profil esperimentala nahiko ondo gainezartzen direla ikus daiteke 4.20 Irudian eta 4.21 Irudian. Hala ere, adibide honetako hauts-difraktogramako *Bragg*-en gailur askoren gainezarmena dela eta, batez ere *Bragg*-en angelu txikietan, begi bistaz, *Bragg*-en gailur batzuen zehazpena ez dela horren ona ikus daiteke. Horregatik, egindako finketen zuzentasuna ebaluatzeko, adibide bakoitzaren  $R_{Bragg}$ ,  $R_f$  eta  $\chi^2$  parametroen azken balioak eta horra heltzeko jarraitutako eboluzioa aztertu da. 4.22 Irudian, bi kasuetan  $R_{Bragg}$ ,  $R_f$  eta  $\chi^2$  parametroen azken balioa orokorrean onak direla antzeman daitekeen arren,  $R_f$  eta  $\chi^2$ -ren kasuan batez ere, balio desberdina dute.  $\chi^2$  bestalde, aurreko kristal-egituran lortutako balioak baino balio handiagoetan geratzen da. Azken hori, *Bragg*-en gailurren gainezarmenarekin eta horrek hondoaren zehazpenean eragiten dituen zailtasunekin lotuta egon daiteke. Konbergentziari dagokionez, finketan zehar konbergentzia lortzea kostatu den arren, bukaeran, lehenago lortzen dela ikus daiteke 4.23 Irudian.

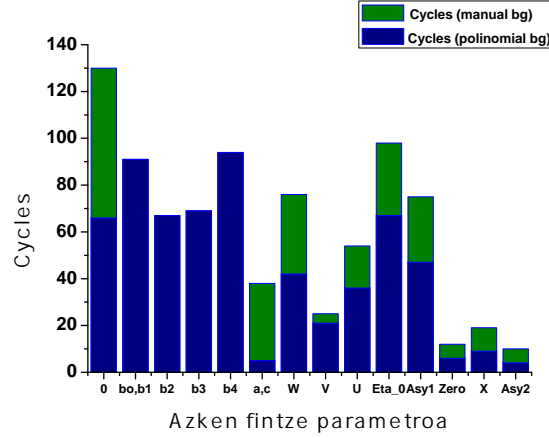


Irudia 4.21: Hondoa eskuz zehaztuta, kalkulaturako profila eta profil esperimentalak ageri diren finketaren bukarean lortutako .prf irudia.



Irudia 4.22: Hondoa eskuz zehatuta eta funtzio polinomiko bezala definituta: *Goia ezkerrean:*  $R_{Bragg}$  parametroaren eboluzioaren konparaketa; *Goia eskuman:*  $R_f$  parametroaren eboluzioaren konparaketa; *Behea:*  $\chi^2$  parametroaren eboluzioaren konparaketa.





Irudia 4.23: Hondoa eskuz zehatuta eta funtzio polinomiko bezala definituta, finketetan konbergentzia lortzeko beharrezkoak izan diren ziklo kopuruaren eboluzioaren konparaketa.

Hauk dira finketetan lortutako azken balioak :

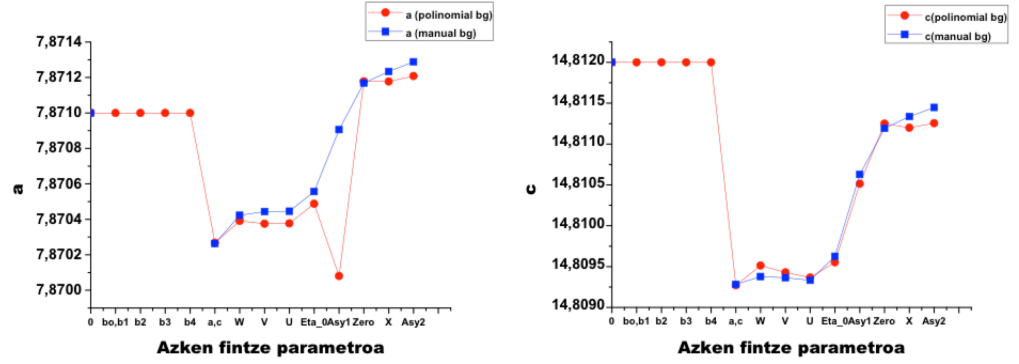
**Hondoa funtzio polinomikoa bezala:**

$$\begin{aligned}
 a &= (7,87121 \pm 10^{-5})\text{\AA} & c &= (14,8112 \pm 10^{-4})\text{\AA} \\
 U &= (-4 \pm 1) \cdot 10^{-3} & V &= (-1,4 \pm 0,1) \cdot 10^{-2} & W &= (3,2 \pm 3) \cdot 10^{-3} \\
 Zero &= [(4 \pm 7) \cdot 10^{-3}]^\circ & \eta_0 &= (7,7 \pm 0,2) \cdot 10^{-1} & X &= (4,0 \pm 4) \cdot 10^{-3} \\
 Asy_1 &= (-1,0 \pm 0,4) \cdot 10^{-3} & Asy_2 &= (7 \pm 1) \cdot 10^{-3}
 \end{aligned}$$

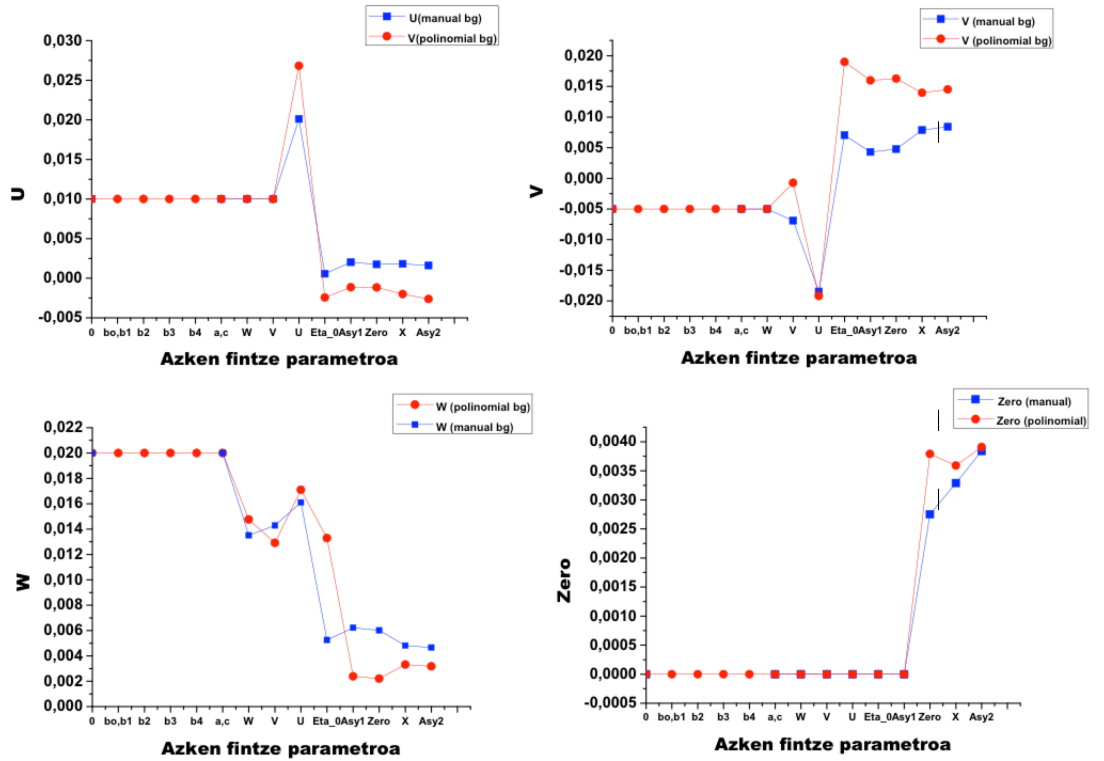
**Hondoa eskuz:**

$$\begin{aligned}
 a &= (7,87129 \pm 10^{-5})\text{\AA} & c &= (14,8114 \pm 10^{-4})\text{\AA} \\
 U &= (1,6 \pm 0,9) \cdot 10^{-3} & V &= (8 \pm 1) \cdot 10^{-3} & W &= (4,7 \pm 0,3) \cdot 10^{-3} \\
 Zero &= [(3,8 \pm 0,6 \exp^{-3})^\circ & \eta_0 &= (9,0 \pm 0,2) \cdot 10^{-1} & X &= -4,0 \pm 0,4 \cdot 10^{-3} \\
 Asy_1 &= (2,0 \pm 0,4) \cdot 10^{-3} & Asy_2 &= (1,0 \pm 0,1) \cdot 10^{-3}
 \end{aligned}$$

Bi kasuetan lortutako emaitzak aztertuz, gelaxka-parametroak eta zero parametroaren balioak elkarrengandik nahiko hurbil daudela ikus daiteke. *Bragg*-en gailurrekin formarekin lotutako parametroei dagokionez, ordea, bi kasuetan lortutako balioak elkarrengandik urrunago daude. Hori, 4.24 Irudian eta 4.25 Irudian antzeman daiteke, parametro batzuen kasurako. Bestalde, ezin daiteke esan era batean edo bestean lortutako balioak hobeak edo txarragoak diren.



Irudia 4.24: Hondoa eskuz zehatuta eta funtzio polinomiko bezala definituta: *Ezkerre*: *a* parametroaren eboluzioaren konparaketa; *Eskuma*: *c* parametroaren eboluzioaren konparaketa.



Irudia 4.25: Hondoa eskuz zehatuta eta funtzio polinomiko bezala definituta: *Goia ezkerre*: *U* parametroaren eboluzioaren konparaketa; *Goia eskuma*: *V* parametroaren eboluzioaren konparaketa; *Behea ezkerre*: *W* parametroaren eboluzioaren konparaketa; *Behea eskuma*: *zero* parametroaren eboluzioaren konparaketa.

# Kapitulua 5

## Ondorioak

Lan honetan zehar hainbat ondorio atera ditut eta beste hainbat gauzataz ohartu. Horien artean, ondokoak dira garrantzitsu edo esanguratsuenak:

- **Hondoa eta hori ondo deskribatu izana garrantzitsua da.** Hondoa ondo deskribatuta, *Bragg*-en gailurrak ondo identifikatuko dira eta horien intentsitate integratua onean kalkulatu. Bestalde, hondoa eskuz zehaztean edo finketan zehar era poliomikoan fintzean, *Bragg*-en gailurren formarekin lotutako parametroen azken balioak desberdinak dira. Adibideetan esan denez, printzipioz, ezin dezakegu esan parametro horien balio batzuk besteak baino hobeak edo txarragoak diren. Horretarako, erabilitako tresna karakterizatuta izan beharko genuke edo, bestela, kristal-egituren ebazpenarekin jarraitu eta bukaeran parametro horien balioak berriz ere alderatu.
- ***Bragg*-en gailurrak ondo deskribatzen dituen gailur-funtzioa aukeratzeari ezinbestekoa da finketetan.** X izpien bidezko hauts-difrakzio kasuetan, *Pseudo-Voigt* eta *Thomson Modified Pseudo-Voigt with Axial Asymmetry* gailur-funtzioak dira, orokorrean, *Bragg*-en gailurrak deskribatzeko egokienak. Hala ere, bi horien artean, edo beste edozein gailur-funtzioren artean aukeratzekotan, finketarekin hasi baino lehen, gailurren itxura aztertu beharra dago. Finketarekin bukatzean, datuen egonkortasunak eta finketaren kalitateak erakutsiko dute erabakitako gailur-funtzioa egokia denentz.
- ***Fullprof* eta *DAjust* kontuan izatekoak dira kristal-egituren finketa arruntetan.** Lehena, gaur egun kristalografian kristal-egituren finketa arruntetan oso indartsua den programa da eta azkena, berriz, software berria eta agian oso ezaguna ez den arren, laginaren inguruan informazio askorik ez dagoen kasuetan kristal-egiturarekin lotutako hainbat parametroen balioak hurbil ditzake. Horrela bada, bi software horiek erabiltzeak kristal-egituren finketan lagundu dezake.
- **Finketetan proba-erroreak egitea ezin bestekoa da.** Ezin daitezke kristal-egitura guztiak era berdinean findu, kasu bakoitzean finketa-parametro bako-

tzaren garrantzia, edo pisua, desberdina izango baita. Horretarako, finketan zehar parametroen eboluzioa eta konbergentziaren joera aztertu beharra dago. Bestalde, ziklo bakoitzean finketaren irudia (*Fullprof* programaren kasuan .prf artxiboan dago irudi hori) begiz aztertzeak ere lagundu dezake eta aztertzea oso komenigarria da. Horrez gain, finketa-parametroen eta, orokorrean, finketa beraren zentzu fisikoa ezin daiteke, ahaztu, galdu.

Horrela bada, finketekin lotutako munduaren parte oso txiki bat besterik ikusi eta ikasi dudan arren, etorkizunean gai honen inguruko nire ezaguerak handitzea espero dut. Horrekin lotuta, difraktometroren baten karakterisazioa eta kristal-egituren ebazpena, etorkizun hurbilean egin ditzazkedan lanak izan daitezke. Bestalde, teorian ikasi dudana difrakzio-esperimentuetan praktikan jartzea ere, ematea espero dudan beste pauso bat da.

# Bibliografia

- [1] VITALIJ K. PERCHARSKT and PETER Y. ZAVALIJ, *Fundamentals of Powder Diffraction and Structural Characterization of Materials*, Springer, 2005. (2, 3, 4, 6 kapituloak.)
- [2] V.ESTEVE, *El método de Rietveld* and U. WELZE, Publicacions de la Universitat Jaume I, 2006.(67-75 orriak.)
- [3] JUAN RODRIGUEZ CARVAJAL, *Fullpof Manual*.
- [4] JORDI RIUS, *DAjust manual*.