



UNIVERSITAT DE
BARCELONA

Calibratges instrumentals de difractòmetres de raigs X de pols

Xavier Alcobé i Ollé

ADVERTIMENT. La consulta d'aquesta tesi queda condicionada a l'acceptació de les següents condicions d'ús: La difusió d'aquesta tesi per mitjà del servei TDX (www.tdx.cat) i a través del Dipòsit Digital de la UB (diposit.ub.edu) ha estat autoritzada pels titulars dels drets de propietat intel·lectual únicament per a usos privats emmarcats en activitats d'investigació i docència. No s'autoritza la seva reproducció amb finalitats de lucre ni la seva difusió i posada a disposició des d'un lloc aliè al servei TDX ni al Dipòsit Digital de la UB. No s'autoritza la presentació del seu contingut en una finestra o marc aliè a TDX o al Dipòsit Digital de la UB (framing). Aquesta reserva de drets afecta tant al resum de presentació de la tesi com als seus continguts. En la utilització o cita de parts de la tesi és obligat indicar el nom de la persona autora.

ADVERTENCIA. La consulta de esta tesis queda condicionada a la aceptación de las siguientes condiciones de uso: La difusión de esta tesis por medio del servicio TDR (www.tdx.cat) y a través del Repositorio Digital de la UB (diposit.ub.edu) ha sido autorizada por los titulares de los derechos de propiedad intelectual únicamente para usos privados enmarcados en actividades de investigación y docencia. No se autoriza su reproducción con finalidades de lucro ni su difusión y puesta a disposición desde un sitio ajeno al servicio TDR o al Repositorio Digital de la UB. No se autoriza la presentación de su contenido en una ventana o marco ajeno a TDR o al Repositorio Digital de la UB (framing). Esta reserva de derechos afecta tanto al resumen de presentación de la tesis como a sus contenidos. En la utilización o cita de partes de la tesis es obligado indicar el nombre de la persona autora.

WARNING. On having consulted this thesis you're accepting the following use conditions: Spreading this thesis by the TDX (www.tdx.cat) service and by the UB Digital Repository (diposit.ub.edu) has been authorized by the titular of the intellectual property rights only for private uses placed in investigation and teaching activities. Reproduction with lucrative aims is not authorized nor its spreading and availability from a site foreign to the TDX service or to the UB Digital Repository. Introducing its content in a window or frame foreign to the TDX service or to the UB Digital Repository is not authorized (framing). Those rights affect to the presentation summary of the thesis as well as to its contents. In the using or citation of parts of the thesis it's obliged to indicate the name of the author.



UNIVERSITAT DE BARCELONA



DEPARTAMENT DE CRISTAL·LOGRAFIA, MINERALOGIA I DIPÒSITS MINERALS

CALIBRATGES INSTRUMENTALS DE DIFRACTÒMETRES DE RAIGS X DE POLS

Memòria presentada per Xavier Alcobé i Ollé
per a optar al grau de Doctor en Geologia

Barcelona, desembre de 2007



UNIVERSITAT DE BARCELONA



PROGRAMA DE DOCTORAT: CRISTAL·LOGRAFIA
BIENNI: 1986-1988
DEPARTAMENT DE CRISTAL·LOGRAFIA, MINERALOGIA I DIPÒSITS MINERALS
FACULTAT DE GEOLOGIA

CALIBRATGES INSTRUMENTALS DE DIFRACTÒMETRES DE RAIGS X DE POLS

Xavier Alcobé i Ollé

Director: Dr. Miquel Àngel Cuevas i Diarte

Barcelona, desembre de 2007

Dr. Miquel Àngel Cuevas Dirate

Xavier Alcobé i Ollé

*A la Mireia, a l'Ester i a l'Eduard
Als meus pares i germans*

I en memòria de dos excel·lents companys,

Tomàs Muriel i Xavier Solans

AGRAÏMENTS

Vull agrair en primer lloc al Dr. Miquel Àngel Cuevas. Gràcies Miquel Àngel. No solament per la teva direcció i dedicació. A més, i especialment, pel teu optimisme i per la teva perseverança. Cada cosa té el seu moment i quan el moment passa tot es complica. Sense els teus ànims i el teu suport aquest treball no hauria estat possible.

A la Dra. Eugènia Estop. Pels anys de col·laboració i feina conjunta. Amb tu, Geneta, vaig començar a treballar en la tècnica de Difracció i vaig aprendre a valorar-la i a gaudir-ne.

Als Drs. Salvador Galí, Daniel Louër, Juan Rodríguez-Carvajal, Miguel Ángel García-Aranda, Emilio Matesanz i Francesc Gispert-Guirado per l'honor que m'han atorgat en haver acceptat formar part del tribunal que ha de jutjar aquesta tesi.

Als companys de la Unitat de Difracció de Raigs X dels Serveis Científicotècnics: Tomàs Muriel, Josep Bassas, Mercè Font i Susanna Muriel. Per la vostra dedicació i pel temps compartit. Voldria agrair especialment en Pep l'haver-me resolt petits i grans dubtes. Pep, tu entens la Difracció millor que ningú i jo me n'he beneficiat. I a la Susanna la seva valuosa ajuda en l'edició i correcció d'aquesta memòria. Gràcies Susanna, a més, pels ànims i pel recolzament constants. I a les col·laboradores de la Unitat: Beatriz Gea, Meritxell Aulinas i Begoña Garcia pel vostre temps, il·lusió i dedicació.

A la resta de companys del Serveis Científicotècnics i als companys del Departament de Cristal·lografia, per compartir coneixements i per les bones estones conjuntes.

A tots els usuaris dels Serveis Científicotècnics durant aquests quasi vint anys. La diversitat de mostres analitzades i de problemes experimentals plantejats m'han permès avançar contínuament en el coneixement de la tècnica de Difracció de Raigs X, i així saber sobre la seva potencialitat i limitacions.

Finalment voldria agrair a la meva família el seu recolzament i la seva paciència. Especialment a la Mireia i als nostres fills Eduard i Ester. Gran part del temps dedicat en l'elaboració d'aquesta tesi era el nostre temps. I els meus pares pels seus ànims i suport, i per haver acceptat amb resignació haver de veure'ns tan poc.

ÍNDEX

I. INTRODUCCIÓ	1
I.1 PRESENTACIÓ. MOTIVACIONS I OBJECTIUS	3
I.2 LA UNITAT DE DRX DELS SCT DE LA UB	6
I.3 ESQUEMA DEL TREBALL	7
REFERÈNCIES	9
II. ELS DIFRACTÒMETRES. GEOMETRIES I CONFIGURACIONS	15
II.1 EL DIFRACTÒMETRE SIEMENS D-500 S1	17
II.1.1 EL GONIÒMETRE I LES CONFIGURACIONS	17
II.1.2 EL TUB, EL DETECTOR I ELS DISPOSITIUS PORTAMOSTRES	19
II.1.3 AJUST, CONTROL I EXPERIÈNCIES EFECTUADES	20
II.2. EL DIFRACTÒMETRE SIEMENS D-500 S2	21
II.2.1 DIFERÈNCIES ENTRE ELS EQUIPS S1 I S2	21
II.2.2 CONFIUGURACIÓ D'ÒPTICA PARAL-LELA	22
II.2.3 EL DETECTOR BRAUN PSD	23
II.2.4 CAMBRES DE TEMPERATURA ANTON PAAR TTK I ANTON PAAR HTK 10	23
II.2.5 EXPERIÈNCIES EFECTUADES	24
II.3 EL DIFRACTÒMETRE INEL CPS-120	25
II.3.2 EL GENERADOR I EL TUB DE RAIGS X	26
II.3.3 L'ÒPTICA DEL FEIX INCIDENT	26
II.3.4 ELS DISPOSITIUS PORTAMOSTRES	27
II.3.5 LES MESURES EFECTUADES	28
II.3.6 EL CALIBRATGE ANGULAR DEL DIFRACTÒMETRE	28
II.4 EL DIFRACTÒMETRE PHILIPS MRD	30
II.4.1 EL GONIÒMETRE, EL TUB DE RAIGS X I EL GENERADOR	31
II.4.2 LES ÒPTIQUES DEL FEIX INCIDENT I DEL FEIX DIFRACTAT. LES TRES DIFERENTS CONFIGURACIONS	31
II.4.3 LA PLATAFORMA PORTAMOSTRES I EL DETECTOR	35
II.4.4 CONTROL DEL DIFRACTÒMETRE I EXPERIÈNCIES EFECTUADES	35
II.5 EL DIFRACTÒMETRE PANalytical X'PERT PRO MPD ALPHA-1	36
II.5.1 COMPONENTS DELS DIFRACTÒMETRES X'PERT PRO. CARACTERÍSTIQUES DISTINTIVES DEL SISTEMA MPD ALPHA-1	36
II.5.2 EL TUB, EL GENERADOR I LES CONFIGURACIONS	37
II.5.3 L'ÒPTICA DEL FEIX INCIDENT DINS EL CERCLE DE FOCALITZACIÓ	39
II.5.4 LES PLATAFORMES PORTAMOSTRES	40
II.5.5 L'ÒPTICA DEL FEIX DIFRACTAT I EL DETECTOR	43
II.5.6 CONTROL, ALINEACIÓ I EXPERIÈNCIES EFECTUADES	45

II.6. EL DIFRACTÒMETRE PANalytical X'PERT PRO MPD θ/θ	46
II.6.1 DIFERÈNCIES ENTRE ELS EQUIPS ALPHA-1 I θ/θ	46
II.6.2 CONFIGURACIÓ DE GEOMETRIA BRAGG-BRENTANO I RADIACIÓ DE CU $K\alpha_{1+2}$	46
II.6.3 CONFIGURACIÓ DE GEOMETRIA D'ÒPTICA PARAL·LELA I RADIACIÓ DE CU $K\alpha_1$	47
II.6.4 LA PLATAFORMA PORTAMOSTRES PER CAPIL·LARS EN ROTACIÓ. ELS CAPIL·LARS I EL SEU MUNTATGE EN EL DIFRACTÒMETRE	50
II.6.5 CONTROL, ALINEACIÓ I EXPERIÈNCIES EFECTUADES	52
REFERÈNCIES	54
III. ELS PATRONS	57
III.1 LaB₆, HEXABORUR DE LANTÀ	59
III.2 Na₂Ca₃Al₂F₁₄, NAC	61
III.3 Si, SILICI	62
III.4 LA SÈRIE DE PATRONS NIST D'INTENSITAT	62
III.5 PATRONS DE SiO₂ I DE Si₃N₄	65
III.6 PATRONS DE Cr₂O₃ I DE Fe₂O₃	66
III.7 AMOXICIL·LINA TRIHIDRAT	67
REFERÈNCIES	68
IV. METODOLOGIA	71
IV.1 LES MESURES	73
IV.1.1 LES CONFIGURACIONS	73
IV.1.2 ELS ARRANJAMENTS EXPERIMENTALS	76
IV.1.2.1 ARRANJAMENTS EXPERIMENTALS DE LA CONFIGURACIÓ A1_a1	76
IV.1.2.2 ARRANJAMENTS EXPERIMENTALS DE LA CONFIGURACIÓ A1_a12	77
IV.1.2.3 ARRANJAMENTS EXPERIMENTALS DE LA CONFIGURACIÓ TT_BBf	79
IV.1.2.4 ARRANJAMENTS EXPERIMENTALS DE LA CONFIGURACIÓ TT_BBm	79
IV.1.2.5 ARRANJAMENTS EXPERIMENTALS DE LES CONFIGURACIONS DEL DIFRACTÒMETRE S1: S1_Cuf, S1_Cum, S1_Mof, S1_Cof i S1_Crf	81
IV.1.2.6 ARRANJAMENTS EXPERIMENTALS DE LA CONFIGURACIÓ S2_Cum	82
IV.1.2.7 ARRANJAMENTS EXPERIMENTAL DE LA CONFIGURACIÓ S2_PSD	82
IV.1.2.8 ARRANJAMENTS EXPERIMENTALS DE LA CONFIGURACIÓ TT_HM	83
IV.1.2.9 ARRANJAMENTS EXPERIMENTALS DE LES CONFIGURACIONS I_MM i I_M	84
IV.1.2.10 ARRANJAMENTS EXPERIMENTAL DE LA CONFIGURACIÓ S2_op	85
IV.1.2.11 ARRANJAMENTS EXPERIMENTALS DE LA CONFIGURACIÓ MRD	85
IV.1.3 LA PREPARACIÓ DE LES MOSTRES	86
IV.1.3.1 PPREPARACIÓ DE LES MOSTRES EN EL CAS DE LES MESURES EN GEOMETRIES DE REFLEXIÓ	86
IV.1.3.2 PPREPARACIÓ DE LES MOSTRES EN EL CAS DE LES MESURES EN GEOMETRIES DE TRANSMISSIÓ	88
IV.2 ELS AFINAMENTS	89
IV.2.1 AJUSTOS DE PERFIL LLIURES	89
IV.2.2 EL MÈTODE DE RIETVELD	91

IV.2.3 AJUSTOS 'PATTERN MATCHING'	100
IV.2.4 PROCESSOS D'AJUST DE PERFIL EFECTUATS EN AQUEST TREBALL	101
IV.2.5 ANÀLISI ISOTRÒPICA DE MICROESTRUCTURA	103
REFERÈNCIES	106
V. RESULTATS	109
V.1 MESURES EN GEOMETRIES BRAGG-BRENTANO	111
V.1.1 MESURES AMB RADIACIÓ DE CU $K\alpha_1$. DIFRACTÒMETRE <i>Alpha-1</i>	111
V.1.1.1 MESURES AMB EL LaB_6 EN CONFIGURACIÓ <i>A1_a1</i>	111
V.1.1.2 MESURES AMB EL NAC EN CONFIGURACIÓ <i>A1_a1</i>	122
V.1.1.3 MESURES AMB EL SILICI EN CONFIGURACIÓ <i>A1_a1</i>	126
V.1.1.4 MESURA AMB EL Al_2O_3 EN CONFIGURACIÓ <i>A1_a1</i>	130
V.1.1.5 MESURES AMB L'AMOXICIL·LINA TRIHIDRAT EN CONFIGURACIÓ <i>A1_a1</i>	132
V.1.1.6 COMPARATIVA DE LES WF AMB ELS DIFERENTS PATRONS EN CONFIGURACIÓ <i>A1_a1</i>	137
V.1.2 MESURES AMB RADIACIÓ DE CU $K\alpha_{1+2}$	138
V.1.2.1 MESURES MONOCROMATITZANT AMB FILTRE DE NÍQUEL	139
V.1.2.1.1 MESURES AMB EL LaB_6	139
V.1.2.1.1.1 Mesures en els equips PANalytical (configuracions <i>A1_a12</i> i <i>TT_BBf</i>)	139
V.1.2.1.1.2 Mesures en l'equip <i>S1</i> (configuració <i>S1_Cuf</i>)	160
V.1.2.1.1.3 Mesures en l'equip <i>S2</i> amb <i>PSD</i> (configuració <i>S2_PSD</i>)	163
V.1.2.1.1.4 Comparativa de les WF en els diferents equips	166
V.1.2.1.2 MESURES AMB EL NAC. DIFRACTÒMETRE <i>Alpha-1</i> (configuració <i>A1_a12</i>)	167
V.1.2.1.3 MESURES AMB EL Silici. DIFRACTÒMETRE θ/θ (configuració <i>TT_BBf</i>)	171
V.1.2.1.4 MESURES AMB EL CONJUNT DE PATRONS NIST D'INTENSITAT. DIFRACTÒMETRE <i>Alpha-1</i> (configuració <i>A1_a12</i>)	173
V.1.2.1.5 MESURES AMB EL SiO_2 I AMB EL Si_3N_4 . DIFRACTÒMETRE <i>Alpha-1</i> (configuració <i>A1_a12</i>)	183
V.1.2.1.6 MESURES AMB EL Fe_2O_3 I AMB EL Cr_2O_3 . DIFRACTÒMETRE <i>Alpha-1</i> (configuració <i>A1_a12</i>)	187
V.1.2.1.7 MESURA AMB L'AMOXICIL·LINA TRIHIDRAT. DIFRACTÒMETRE <i>Alpha-1</i> (configuració <i>A1_a12</i>)	191
V.1.2.1.8 COMPARATIVA DE LES WF AMB ELS DIFERENTS PATRONS.	195
V.1.2.2. MESURES AMB MONOCROMADOR SECUNDARI	197
V.1.2.2.1 MESURES AMB EL LaB_6	197
V.1.2.2.1.1 Mesures en el difractòmetre θ/θ (configuració <i>TT_BBm</i>)	197
V.1.2.2.1.2 Mesures en els equips <i>Siemens</i> (configuracions <i>S1_Cum</i> i <i>S2_Cum</i>)	200
V.1.2.2.1.3 Comparativa de les WF en els diferents equips	209
V.1.2.2.2. MESURES AMB EL NAC. DIFRACTÒMETRES SIEMENS (configuracions <i>S1_Cum</i> i <i>S2_Cum</i>)	209
V.1.2.2.3 MESURES AMB el Silici	213
V.1.2.2.3.1 Mesura en el difractòmetre θ/θ (configuració <i>TT_BBm</i>)	214
V.1.2.2.3.2 Mesura en el difractòmetre <i>S1</i> (configuració <i>S1_Cum</i>)	217
V.1.2.2.3.3 Comparativa de les WF en els diferents equips	220
V.1.2.2.4 MESURES AMB EL CONJUNT DE PATRONS NIST D'INTENSITAT. DIFRACTÒMETRE <i>S1</i> (configuració <i>S1_Cum</i>).	220
V.1.2.2.5 MESURES AMB EL SiO_2 I AMB EL Si_3N_4 . DIFRACTÒMETRES <i>SIEMENS</i>	230
V.1.2.2.6 MESURES AMB EL Fe_2O_3 I AMB EL Cr_2O_3 . DIFRACTÒMETRE θ/θ (configuració <i>TT_BBm</i>)	234
V.1.2.2.7 COMPARATIVA DE LES WF AMB ELS DIFERENTS PATRONS	238
V.1.3 COMPARATIVA DE LES WF AMB RADIACIÓ DE COURE	240
V.1.3.1 LES WF DEL LaB_6	240
V.1.3.2 LES WF DEL NAC	243
V.1.3.3 LES WF DEL Silici	244
V.1.3.4 LES WF DEL CONJUNT DE PATRONS NIST D'INTENSITAT	245

V.1.3.5 LES WF DEL SiO_2 I DEL Si_3N_4	245
V.1.3.6 LES WF DEL Cr_2O_3 I DEL Fe_2O_3	247
V.1.3.7 LES WF DE L'AMOXICIL-LINA TRIHIDRAT	249
V.1.4 MESURES AMB ALTRES RADIACIONS. DIFRACTÒMETRE S1	249
V.1.4.1 MESURA AMB RADIACIÓ DE MOLIBDÈ (configuració <i>S1_Mof</i>)	250
V.1.4.2 MESURA AMB RADIACIÓ DE COBALT (configuració <i>S1_Cof</i>).....	254
V.1.4.3 MESURA AMB RADIACIÓ DE CROM (configuració <i>S1_Crf</i>)	257
V.1.4.4 COMPARATIVA DE LES WF AMB LES DIFERENTS RADIACIONS	260
V.2 MESURES EN GEOMETRIA D'ÒPTICA PARAL-LELA	262
V.2.1 MESURES EN TRANSMISSIÓ. RADIACIÓ $K\alpha_1$ DEL CU	262
V.2.1.1 DIFRACTÒMETRE <i>PANalytical θ/θ</i> AMB MONOCROMADOR HÍBRID (configuració <i>TT_HM</i>).....	262
V.2.1.1.1 MESURES AMB EL NAC	262
V.2.1.1.2 MESURES AMB EL LaB_6	281
V.2.1.1.3 MESURES AMB EL SILICI, AMB EL Al_2O_3 I AMB L'AMOXICIL-LINA TRIHIDRAT	291
V.2.1.1.4 COMPARATIVA DE LES WF AMB ELS DIFERENTS PATRONS	297
V.2.1.2 DIFRACTÒMETRE <i>INEL CPS-120</i>	299
V.2.1.2.1 MESURES AMB MIRALL I MONOCROMADOR (configuració <i>I_MM</i>).....	299
V.2.1.2.2 MESURES AMB MONOCROMADOR (configuració <i>I_M</i>).....	306
V.2.1.2.3 COMPARATIVA ENTRE LES WF DE MIRALL I MONOCROMADOR I LES DE MIRALL	312
V.2.1.3 COMPARATIVA DE LES WF AMB GEOMETRIA DE TRANSMISSIÓ	313
V.2.2 MESURES EN GEOMETRIA DE REFLEXIÓ. RADIACIÓ $K\alpha_{1+2}$ DEL CU	315
V.2.2.1 DIFRACTÒMETRE <i>SIEMENS D-500 S2</i> I ÒPTICA PER ANÀLISIS EN INCIDÈNCIA RASANT	315
V.2.2.2 DIFRACTÒMETRE <i>PHILIPS MRD</i> I ÒPTICA DE BAIXA RESOLUCIÓ	318
V.3 COMPARATIVA DE LES WF DE GEOMETRIA BRAGG-BRENTANO I REFLEXIÓ AMB LES DE GEOMETRIA D'ÒPTICA PARAL-LELA I TRANSMISSIÓ	322
V.3.1 LES WF DEL LaB_6	322
V.3.2 LES WF DEL NAC	323
V.3.3 LES WF DEL SILICI.....	324
V.3.4 LES WF DEL Al_2O_3	324
V.3.5 LES WF DE L'AMOXICIL-LINA TRIHIDRAT	325
REFERÈNCIES	327
VI. CONCLUSIONS	331
VI.1 CONCLUSIONS FONAMENTALS	333
VI.1.1 LES IRF. PATRONS VÀLIDS PEL CALIBRATGE INSTRUMENTAL	333
VI.1.1.1 PATRONS DE CALIBRATGE INSTRUMENTAL EN GEOMETRIES BRAGG-BRENTANO DE REFLEXIÓ	333
VI.1.1.2 PATRONS DE CALIBRATGE INSTRUMENTAL EN GEOMETRIES D'ÒPTICA PARAL-LELA I TRANSMISSIÓ	336
VI.1.1.3 RESUM. PATRONS DE CALIBRATGE INSTRUMENTAL IDONIS	337
VI.1.2. LES IRF PER LES DIFERENTS CONFIGURACIONS	337
VI.1.2.1 LES IRF EN LES CONFIGURACIONS DE GEOMETRIA BRAGG-BRENTANO I REFLEXIÓ	337
VI.1.2.2 LES IRF EN LES CONFIGURACIONS D'ÒPTICA PARAL-LELA I TRANSMISSIÓ	338
VI.1.2.3 RESUM. LES IRF DE LES CONFIGURACIONS DE GEOMETRIA BRAGG-BRENTANO EN FRONT A LES D'ÒPTICA PARAL-LELA I TRANSMISSIÓ	339
VI.2 CONCLUSIONS SECUNDARIES	340
REFERÈNCIES	345

APÈNDIXS	347
APÈNDIX A. RELACIÓ DE LES PUBLICACIONS DE L'AUTOR. BREU DESCRIPCIÓ DEL PAPER DE LA TÈCNICA DE DIFRACCIÓ DE RAIGS X DE POLS EN CADA CONTRIBUCIÓ.....	349
APÈNDIX B. ANÀLISI ISOTRÒPICA DE MICROESTRUCTURA. DADES DE CONFIGURACIONS DE GEOMETRIA BRAGG-BRENTANO I REFLEXIÓ.....	352
B.1 PROCEDIMENT PER EFECTUAR L'ANÀLISI ISOTRÒPICA DE MICROESTRUCTURA	352
B.2 ANÀLISIS EFECTUADES I RESULTATS.....	353
APÈNDIX C. ANÀLISI ISOTRÒPICA DE MICROESTRUCTURA. DADES DE CONFIGURACIONS DE GEOMETRIA D'ÒPTICA PARAL·LELA I TRANSMISSIÓ	356
APÈNDIX D. ALGUNS ASPECTES RELACIONATS AMB LA DISTRIBUCIÓ DE LONGITUDS D'ONA. AMPLADES DE LES LÍNIES $K\alpha_1$ I $K\alpha_2$ I ASIMETRIA 'INVERSA' D'ANGLES ALTS.....	358
D.1 AMPLADES DE LES LÍNIES $K\alpha_1$ I $K\alpha_2$.....	359
D.2. ASIMETRIA 'INVERSA' D'ANGLES ALTS	362
APÈNDIX E. CONTINGUT DEL CD-ROM ADJUNT.....	370
REFERÈNCIES	374

I. INTRODUCCIÓ

I.1 PRESENTACIÓ. MOTIVACIONS I OBJECTIUS

El treball dia a dia en un Servei de Difracció de Raigs X durant més de dinou anys m'ha aportat contínuament proves de la importància i de la potencialitat de la tècnica en multitud d'aplicacions i de disciplines científiques. Les tècniques de difracció quasi sempre atenen sòlids i la informació que se'n pot extreure del seu ús és conseqüència de les seves característiques estructurals i microestructurals. Si considerem, per una banda, tan sols les tècniques de Difracció de Raigs X i amb fonts de raigs X convencionals de laboratori, on la producció de raigs X és mitjançant tubs segellats, i per altra banda si ens limitem al camp de les mostres sòlides policristal·lines, les aplicacions són encara molt abundants, diverses i multidisciplinars. D'aquesta manera no prendrem en consideració en aquest treball ni les tècniques de difracció de partícules amb moviment, neutrons o electrons, ni les fonts de raigs X brillants de radiació sincrotó. I tampoc, per altra banda, tindrem en compte les possibilitats d'anàlisi per difracció en mostres monocristal·lines, on la tècnica és especialment potent per la resolució d'estructures cristal·lines.

Centrant-nos doncs en mostres sòlides policristal·lines i en fonts de raigs X convencionals de laboratori, la difracció ens permet d'entrada diferenciar entre sòlids cristal·lins i sòlids amorfs i efectuar anàlisis de fases. Aquestes poden considerar-se les dues aplicacions més elementals de la difracció de pols. Pràcticament qualsevol sòlid és susceptible de ser avaluat per tal de determinar-ne la seva cristal·linitat i si s'hi escau de determinar-ne les fases cristal·lines presents. L'anàlisi de fases requereix disposar de patrons de referència. Normalment es treballa amb bases de dades d'àmbit universal, en concret i quasi sempre amb el *Powder Diffraction File* (PDF) del *International Centre for Diffraction Data* (ICDD) [1]. Les estimacions de cristal·linitat i les anàlisis qualitatives de fases tot i que ni molt menys són complexes, requereixen coneixements de Cristal·lografia i nocions, al menys bàsiques, del fenomen de la difracció. A més i per evitar interpretacions incorrectes és bo saber sobre les possibilitats i limitacions, que podran variar en funció del tipus de dispositiu experimental o instrument utilitzat i depenent de les característiques de la mostres analitzades (vegeu per exemple [2, 3]). Si les anàlisis de fases es volen estendre a l'àmbit quantitatiu la complexitat augmenta, i tot que les possibilitats són moltes, el control sobre determinades problemàtiques experimentals lligades a les característiques fisicoquímiques de la mostra (mida dels cristallets i hàbit de cristal·lització, absorció de les diferents fases amb la radiació utilitzada, ...) i a la seva preparació en dispositius portamostres (control de l'orientació preferent, control de l'àrea i el volum il·luminats, grau de compactació, ...) condiciona les possibilitats i la fiabilitat dels resultats quantitatius (vegeu per exemple [2, 4 i 5]).

I existeixen moltes altres aplicacions que es poden considerar menys bàsiques o elementals. Molt resumidament, realitzant experiències de Difracció de Raigs X de laboratori en mostres policristal·lines es poden portar a terme els següents tipus de caracteritzacions (vegeu per exemple [2-4] i [6-15]):

- Determinacions d'isoestructuralitat / isomorfisme.
- Estudis de miscibilitat en estat sòlid. Caracterització de solucions sòlides.
- Estudis de polimorfisme.
- Estudis de variació de característiques estructurals en funció d'algun paràmetre físic. Típicament en funció de la temperatura, pressió o humitat relativa, entre d'altres. En aquest grup situem, per exemple, les anàlisis de transicions de fase en estat sòlid, el seguiment de reaccions en estat sòlid i els estudis de dilatació tèrmica.
- Estudis relacionats amb les orientacions cristal·logràfiques preferents (textura) de determinats materials.
- Anàlisis de deformació i determinació de tensions residuals.
- Anàlisis de microestructura. En els que s'inclouen determinacions de mida de dominis difractants (cristallets), anàlisi de les microdeformacions, determinació de falles d'empilament, ...

- Caracteritzacions cristal·logràfiques. Indexació, afinament de paràmetres de cel·la i determinació de grups espacials.
- Determinació d'estructures cristal·lines.
- Afinament d'estructures cristal·lines. On pren especial importància el mètode de Rietveld.

És clar que tant en les aplicacions bàsiques com en les altres les mostres sòlides a analitzar poden ser molt diverses. En conseqüència, les aplicacions abasten moltes i diferents disciplines científiques. Així l'anàlisi de fases és molt habitual i important en mostres sòlides naturals en el camp de la Mineralogia [16, 17] i d'altres disciplines en Geologia [18, 19]. És també, per exemple, molt útil en l'estudi de materials ceràmics diversos, tant d'ús industrial [20, 21] com en el camp de l'Arqueologia [22]. En aplicacions industrials ofereix també moltes altres possibilitats, en la indústria del ciment per exemple [23, 24]. A més l'anàlisi de fases és igualment important en la caracterització, en general, de materials sòlids sintètics en Química [25-28] i en Física [29, 30]. Igualment la determinació i/o l'afinament d'estructures cristal·lines en base a dades de difracció de pols és habitual en molts camps de la Química [31-34], però també en Geologia [35], Física [36] i Farmàcia [37]. En Farmàcia, per exemple, els estudis de polimorfisme són importants i sistemàtiques [38, 39]. Els estudis de miscibilitat en estat sòlid tenen gran importància tant en sistemes metàl·lics [40, 41] com en materials inorgànics [42, 43] i també en compostos moleculars [44-46]. Les anàlisis de cristal·linitat es poden efectuar igualment en molts tipus de mostres [47] i són freqüents per exemple en mostres de polímers [48]. Els estudis de termodiffractometria tenen interès en multitud de tipologies de mostres, inorgàniques [49-52] i orgàniques [53-55], podent caracteritzar-se diversitat de transicions de fases incloent materials que presenten, per exemple, fases de cristalls plàstics [56] i fases de cristalls líquids [57, 58]. Igualment s'efectuen estudis en funció d'algun altre paràmetre físic, com la humitat relativa per exemple [59]. Les anàlisis de textures i de tensions residuals són especialment importants en mostres metàl·liques [60-62] però també, per exemple, en materials ceràmics per recobriments durs [63-65], o en capes primes per dispositius electrònics o microelectrònics [66-69]. Finalment són molts i de tot tipus els materials que presenten o poden presentar pics en els diagrames de difracció de pols amb eixamplaments per microestructura [70-73]. En relació a les possibilitats i aplicacions de la Difracció de Raigs X de pols, en l'apèndix A es presenten les publicacions de l'autor d'aquest treball, totes elles relacionades amb la tècnica, i es descriu breument per cada contribució l'ús que d'ella se'n ha fet.¹

Les experiències s'efectuen en els dispositius experimentals de difracció: els difractòmetres². Tot i que no és estrany trobar difractòmetres dissenyats i construïts en determinats laboratoris de difracció, el més habitual és utilitzar difractòmetres comercials. L'oferta és prou variada i s'escollirà, en funció del tipus de mostres a caracteritzar i de les aplicacions d'interès, entre diferents geometries, sistemes de monocromatització, dispositius portamostres i detectors, existint la possibilitat d'instal·lar diversos accessoris específics per aplicacions concretes. Les geometries queden definides per les òptiques del feix incident i del feix difractat. Els sistemes de monocromatització formen part d'aquestes òptiques i sovint determinen les geometries. Addicionalment s'haurà d'escollir quin tub a utilitzar: el material de l'anticàtode; i el tipus i la mida del focus. El tub defineix el tipus de radiació i aquesta determina, junt amb el sistema de monocromatització, la longitud d'ona de treball. Per un difractòmetre concret, cada combinació de tub de raigs X, òptiques del feix incident i difractat amb sistema de monocromatització, dispositiu portamostres i detector constitueix una configuració.

En dissenyar una experiència de difracció en una configuració determinada, normalment, s'haurà d'escollir quines escletxes i/o col·limadors i/o màscares utilitzar. Aquestes escletxes, col·limadors i màscares formen part de les òptiques del feix incident i del feix difractat. Les del feix incident definiran les mides i la forma del feix sobre la mostra a analitzar. Les del feix

¹ Les referències bibliogràfiques que apareixen en aquest paràgraf corresponen a treballs efectuats, amb més o menys mesura, en base a experiències de difracció realitzades a la Unitat de Difracció de Raigs X del Serveis Científicotècnics de la Universitat de Barcelona.

² Tot i que encara s'utilitzen en alguns laboratoris els dispositius amb pel·lícula fotogràfica com a sistema de detecció estan clarament en desús i no es tindran en compte en aquest treball.

diffractat determinaran la finestra de detecció. Les possibilitats d'elecció de les esclatxes, col·limadors i màscares són específiques de cada difractòmetre i de cada configuració. En aquest treball ens referirem a cada combinació d'esclatxes, col·limadors i màscares per cada configuració de cada difractòmetre com arranament experimental.

Cada arranament experimental és susceptible, en principi, d'oferir una resolució instrumental determinada. La resolució instrumental la determinen els perfils de les línies de difracció, amb una amplada i forma determinades, resultat únicament d'aspectes instrumentals. Aquests aspectes instrumentals són bàsicament la dispersió de longituds d'ones, la divergència, la mida de les esclatxes, màscares i col·limadors, i també aberracions introduïdes per la mostra analitzada, fonamentalment per transparència (vegeu per exemple [2, 74]). La resolució instrumental s'avalua normalment amb la determinació de l'amplada a mitja alçada (FWHM, de l'anglès *Full Width at Half Maximum*) dels pics de difracció, i depèn sempre de l'angle 2θ de difracció³. La variació de les FWHM amb 2θ pot definir les anomenades funcions de resolució instrumental (IRF, de l'anglès *Instrumental Resolution Function*) (vegeu per exemple [75]).

Tot i que existeix la possibilitat de calcular les IRF (Aproximació de Paràmetres Fonamentals, *Fundamental Parameters Approach*, [76, 77]), generalment les IRF es determinen en base a mesures experimentals amb patrons. La determinació de les IRF mitjançant patrons constitueix el calibratge instrumental d'un difractòmetre. Els patrons a utilitzar han de ser de materials en pols amb cristallets idealment equidimensionals o esfèrics, de mida de cristallet controlada i homogènia, suficientment gran com per no produir eixamplaments dels pics de difracció i suficientment petita com per evitar efectes d'orientació preferent incontrolables i formes de pic anòmales. La mida de cristallet idònia és, en principi, entre 0.1 i 1 micres de diàmetre si considerem cristallets esfèrics. A més els cristallets constituents de les mostres patró han d'estar lliures de microdeformacions i d'altres imperfeccions cristal·lines que poden generar també eixamplaments dels pics de difracció. Finalment els patrons a escollir han de tenir estructura cristal·lina coneguda i que doni lloc a diagrames de difracció senzills i amb pics ben distribuïts angularment i al llarg d'interval angulars amplis (vegeu per exemple [8, 78]). Les substàncies patró utilitzades en aquest treball aconsegueixen alguns o tots aquests requisits. Es poden considerar potencials patrons de calibratge instrumental de difractòmetres.

La determinació de les FWHM dels pics de difracció d'una fase es pot obtenir de la mesura directa de les FWHM sobre els pics de difracció observats (sobre les dades crues resultat directe de les mesures). Alternativament, les FWHM poden ser resultat de l'ajust del perfil a funcions matemàtiques, normalment funcions de Voigt o de pseudo-Voigt, que se sap (vegeu per exemple [8, 75]) descriuen, en general, amb fiabilitat els perfils de difracció observats. Efectuar ajust de perfil aporta una sèrie d'avantatges. La principal és que permet tractar pics superposats, però també que permet un tractament de dades menys dependent de la qualitat i de l'estadística de les mesures, i de l'operador. Si l'ajust de perfil s'efectua considerant globalment el diagrama de difracció de la fase en qüestió i considerant les seves característiques cristal·logràfiques, les corbes que descriuen la variació de les FWHM en funció de 2θ tenen més possibilitat de tenir sentit físic. L'ajust de perfil considerant globalment el diagrama de difracció d'una fase es pot efectuar considerant la seva estructura cristal·lina, el que constitueix el mètode de Rietveld [79, 80]. Alternativament es poden utilitzar els mètodes anomenats de *Profile Pattern Matching*, en base quasi sempre als mètodes de Pawley [81] o de Le Bail [82], en els que els paràmetres de cel·la i el grup espacial de la fase determinen les posicions angulars dels pics de difracció podent variar lliurement les seves intensitats. En aquest treball la determinació de les FWHM s'ha efectuat sempre per ajust de perfil utilitzant funcions de pseudo-Voigt [83], i aplicant els mètodes de Rietveld [80] o de *Profile Pattern Matching* (en endavant 'pattern-matching') segons Le Bail [82], i sempre mitjançant el programa FullProf [84] i d'altres del seu entorn: FullProfSuite - WinPLOTR [85].

³ Totes les configuracions considerades en el treball són de geometries de dispersió angular.

L'objectiu principal d'aquest treball és la determinació per calibratge de les IRF dels difractòmetres de raigs X de pols disponibles a la Unitat de Difracció de Raigs X (DRX) dels Serveis Científicotècnics (SCT) de la Universitat de Barcelona (UB). Per tal efecte s'han efectuat mesures precises amb les diferents substàncies patró, pels principals arranjaments instrumentals de les distintes configuracions dels difractòmetres. Per cada mostra patró analitzada en cada arranjament experimental s'han determinat les corbes de variació de les FWHM en funció de 2θ : s'han determinat les anomenades funcions d'amplada (WF, de l'anglès *Width Function*). Aquestes funcions d'amplada WF definiran en alguns casos les IRF. L'estudi comparatiu considerant globalment el conjunt de les funcions d'amplada WF obtingudes i les característiques dels patrons utilitzats, ens permetran discutir quines es poden considerar IRF.

El treball no pretén ser exhaustiu respecte a les configuracions possibles en difractòmetres de raigs X de laboratori per aplicacions en mostres policristal·lines, i es limita a la instrumentació de la Unitat de DRX dels SCT de la UB. Amb tot la varietat de dispositius disponibles a la Unitat és important i variada, i creiem representen les configuracions principals i les més àmpliament utilitzades en la comunitat científicotècnica en aquest camp.

La importància de la determinació de les IRF es pot separar en dues vessants. Una primera de caire general on obtenir les IRF es pot considerar essencial per saber sobre les possibilitats i limitacions dels difractòmetres, doncs permet conèixer la resolució per les diferents configuracions i arranjaments disponibles. I una segona de caràcter més aplicat: El coneixement de les IRF és absolutament necessari per realitzar bons ajustos de perfil en diagrames de difracció obtinguts de mostres problema reals; i així efectuar estudis que ho requereixen, mitjançant el mètode de Rietveld o d'altres, com anàlisis quantitatives de fases, afinament / determinació d'estructures cristal·lines i sobretot anàlisis de microestructura (vegeu per exemple [8, 12, 75]).

Obtenir les IRF per les diferents configuracions dels difractòmetres de pols de la Unitat de DRX dels SCT de la UB em motiva especialment tant des del punt de vista personal com en relació als usuaris de la Unitat. Si el treball genera, com n'és l'objectiu, millor coneixement dels dispositius experimentals i per tant millors perspectives de control de les experiències a realitzar, l'oferta de servei serà de més qualitat i el treball més gratificant.

I.2 LA UNITAT DE DRX DELS SCT DE LA UB

La Unitat de DRX dels SCT de la UB funciona com a tal des de l'any 1988, fruit d'un acord entre el Departament de Cristal·lografia, Mineralogia i Dipòsits Minerals de la Facultat de Geologia de la UB i el propi SCT-UB, constituïts un any abans després de l'agrupació de diversos serveis d'actuació més específica ja existents, els Serveis d'Espectroscòpia i de Microscòpia Electrònica fonamentalment. D'aquesta forma s'oferia la infraestructura disponible en Difracció de Raigs X a tota la comunitat científica de la UB.

La raó de ser principal dels SCT de la UB és, en oferir la infraestructura disponible, donar suport a la recerca al conjunt de la comunitat científica de la UB. Els objectius són incrementar i millorar prestacions, i rentabilitzar les inversions realitzades en l'adquisició d'equips mitjançant la racionalització del seu règim d'explotació. Addicionalment el servei està obert a altres Universitats i centres públics i, també, a empreses privades. En general, cada Unitat disposa de personal especialitzat que té cura del manteniment i del funcionament dels equips, que efectua, conjuntament o no amb els usuaris, les experiències sol·licitades, que informa i assessora a nivell de les possibilitats analítiques i que, en determinats casos, interpreta i emet informes de resultats. Els SCT de la UB disposen de la *Certificació de qualitat ISO 9001* i pertanyen a la *Xarxa IT de centres de Suport a la Innovació Tecnològica del CIDEM [86-88]*.

Dins dels SCT, la Unitat de DRX està englobada en l'Àrea de Caracterització de Materials, que inclou, entre d'altres, unitats de Microscòpia Electrònica de Rastreig i de Transmissió, d'Anàlisi

de Superfícies, de Microsonda Electrònica, i de Microscòpia de Forces Atòmiques [87, 88]. La Unitat disposa actualment de vuit difractòmetres, emplaçats en tres laboratoris a l'edifici 'històric' dels SCT al carrer Lluís Solé i Sabaris n^o1 al Campus Sud de Pedralbes de la UB (Barcelona). En el primer dels laboratoris s'hi ubiquen els difractòmetres de pols de geometria Bragg-Brentano *Siemens D-500 S1* i *S2*, i els difractòmetres de monocristall *Enraf-Nonius CAD-4* i *Mar Research MAR-345*. En el segon trobem el difractòmetre per recerca de materials *Philips MRD*, i el difractòmetre de pols amb detector posicional de 120° *INEL CPS-120*. Els equips en aquest dos laboratoris estan connectats a un mateix circuit tancat d'aigua per la refrigeració dels tubs de raigs X, al qual també hi estan connectats altres equips d'altres Unitats dels SCT en l'edifici. Per altra banda, els equips en aquest dos laboratoris formen part de la instal·lació radioactiva de segona categoria IR-B/5-IRA-0007 de la UB [89]. En el tercer laboratori s'hi ubiquen els dos difractòmetres de pols *PANalytical X'Pert PRO MPD*, *Alpha-1* i θ/θ . Estan connectats a un sistema de refrigeració propi, i es tracta d'equips homologats com aparells radioactius i exempts de ser declarats com part d'una instal·lació radioactiva. En aquest treball, com veurem en els successius capítols, s'han utilitzat tots els difractòmetres de la Unitat a excepció dels dos de monocristall.

La major part dels usuaris interns (usuaris UB) de la Unitat de DRX són de les facultats de Geologia, Química i Física, tot i que n'hi també de les facultats de Farmàcia, Biologia, Odontologia i Medicina, i també de les de Belles Arts i de Geografia i Història. Dels usuaris d'altres centres públics n'hi ha de la Universitat Politècnica de Catalunya, de la Universitat Autònoma de Barcelona, i eventualment d'altres universitats catalanes i espanyoles, i també usuaris del CSIC, especialment del Institut de Ciència de Materials de Barcelona (ICMAB) i de l'Institut de Ciències de la Terra (ICT-Jaume Almera). El ventall d'usuaris d'indústries privades és ampli, destacant especialment les empreses farmacèutiques, i també les relacionades amb materials de la construcció.

I.3 ESQUEMA DEL TREBALL

El treball es presenta dividit en sis capítols. Aquest primer introductor on es presenta el treball i on es vol emfatitzar sobre la utilitat dels calibratges instrumentals en el marc general de la Difracció de Raigs X i en el marc concret de la Unitat de DRX dels SCT de la UB.

La segona part és descriptiva i presenta els dispositius instrumentals de la Unitat de DRX dels SCT de la UB en els que es poden efectuar experiències de difracció de pols. Es mostren al detall totes les configuracions possibles i es descriuen les possibilitats de variació: tubs de raigs X, monocromadors, miralls, filtres, col·limadors, esclatxes, màscares, portamostres, etcètera.

Els patrons utilitzats al llarg del treball per efectuar els calibratges instrumentals es presenten al tercer capítol. Expliquem el perquè dels patrons escollits, s'indica la procedència i se'n detallen les principals característiques.

El quart capítol és de metodologia. Per una banda es detallen les diferents configuracions i arranjaments experimentals en que s'han efectuat les mesures, i s'explica com s'han preparat les mostres. I per altra s'expliquen els mètodes d'anàlisi de perfil utilitzats, Rietveld i 'pattern-matching' fonamentalment, relacionant els paràmetres afinats en cada cas.

Els resultats es presenten al cinquè capítol. I en presentar-los es van comparant entre configuracions i entre dispositius introduint progressivament les conclusions. I aquestes es presenten sintetitzades junt amb una discussió global del treball al darrer capítol.

El treball inclou addicionalment cinc apèndixs. El primer (apèndix A) descriu breument el paper de la Difracció de Raigs X en les publicacions de l'autor. En el segon (B) i el tercer (C) es presenten resultats d'anàlisi de microestructura. En l'apèndix D es presenten alguns afinaments addicionals en relació a les longituds d'ona considerades. Junt amb el treball es

lliura un CD-ROM que inclou els fitxers de paràmetres i de resultats dels afinaments principals efectuats en el treball. L'apèndix E presenta una relació d'aquests fitxers.

REFERÈNCIES

- [1] PDF-2; PDF-4 *Powder Diffraction File* (2007). *International Centre for Diffraction Data* (ICDD), 12 Campus Boulevard., Newton Square, Pennsylvania 19073-3273, USA.
<<http://www.icdd.com>>
- [2] KLUG, H.P.; ALEXANDER, L.E. *X-Ray Diffraction Procedures. For Polycrystalline and Amorphous Materials*. 2nd ed. New York: John Wiley and Sons, 1974.
- [3] CULLITY, B.D. *Elements of X-ray Diffraction*. 2nd ed. Reading, Massachusetts: Addison-Wesley publishing company inc., 1978.
- [4] BISH, D.L.; POST, J.E., eds., *Modern Powder Diffraction*, Washington, D.C.: The Mineralogical Society of America, 1989. (Reviews in Mineralogy; Volume 20).
- [5] ZEVIN, L.S.; KIMMEL, G. *Quantitative X-ray Diffractometry*. New York: Springer, 1995.
- [6] PECHARSKY, V.K.; ZAVALIJ, P.Y. *Fundamentals of Powder Diffraction and Structural Characterization of Materials*. New York: Springer, 2003.
- [7] GUINEBRETIERE, R. *Diffraction des rayons X sur échantillons polycristallins*. Paris: Hermes Lavoisier, 2002.
- [8] LANGFORD, J.I.; LOUËR, D. "Powder Diffraction". *Rep. Prog. Phys.* Vol. 59 (1996): p. 131-234.
- [9] CHUNG F.H., SMITH D.K., eds., *Industrial Applications of X-Ray Diffraction*. New York: Marcel Dekker Inc., 2000.
- [10] NOYAN I.C.; COHEN J. B. *Residual stress Measurement by Diffraction and Interpretation*. New York: Springer-Verlag, 1987.
- [11] RANDLE, V.; ENGLER, O. *Introduction to Texture Analysis: Macrotecture, Microtexture and Orientation Mapping*. London: CRC Press, 2000.
- [12] SNYDER, R.; FIALA, J.; BUNGE, H.J., eds., *Defect and Microstructure Analysis by Diffraction*. Oxford: IUCr, Oxford University Press, 2000. (Monographs on Crystallography; number 10).
- [13] BERNSTEIN, J. *Polymorphism in Molecular Crystals*. Oxford: IUCr Oxford University Press, 2002. (Monographs on Crystallography; number 14).
- [14] YOUNG, R.A., ed., *The Rietveld Method*. Oxford: IUCr, Oxford University Press, 1993. (Monographs on Crystallography; number 5).
- [15] DAVID, W.I.F.; SHANKLNAD, K.; MCCUSTER, L.B.; BAERLOCHER, Y.CH., eds., *Structure Determination from Powder Diffraction Data*. Oxford: IUCr. Oxford University Press, 2002. (Monographs on Crystallography, number 13).
- [16] JAMBOR, J.L.; VIÑALS, J.; GROAT, L.A.; RAUDSEPP, M. "Cobaltarthurite, $\text{Co}_2\text{Fe}_3\text{2(AsO}_4\text{)2(OH)2}\cdot\text{4H}_2\text{O}$, a new member of the arthurite group". *Can. Mineralogist.*, Vol. 40 (2002), núm. 2: p. 725-732.
- [17] SASTRE, J.; HERNANDEZ, E.; RODRIGUEZ, R.; ALCOBE, X.; VIDAL, M.; RAURET, G. "Use of sorption and extraction tests to predict the dynamics of the interaction of trace elements in agricultural soils contaminated by a mine tailing accident". *Sci. Total Environ.* Vol. 329 (2004): p.261-281.
- [18] GALI, S.; DE LAS CUEVAS, C.; ALCOBE, X. "Rietveld refinement in quantitative Mineralogie: Halite/Anhydrite analysis". *Bol. Soc. Esp. Min.* Vol. 15 (1992): p. 137-142.

- [19] WIERZCHOS, J.; ASCASO, C. "Microbial fossil of rocks from the Ross Desert, Antarctica: implications in the search for past life of Mars". *International Journal of Astrobiology*. Vol.1 (2002): p. 51-59.
- [20] FERNANDEZ, J.; GAONA, M.; GUILMANY, J. M. "Effect of heat treatments on HVOF hydroxyapatite coatings". *Journal of Thermal Spray Technology*. Vol.16 (2007), núm.2 :p.220-228.
- [21] CANO, I.; DOSTA, S.; MIGUEL, J.R.; GUILMANY, J.M. "Production and characterization of metastable Al₂O₃-TiO₂ ceramic materials". *Journal of Materials Science*. Vol.42, (2007), núm.22: p. 9331-9335.
- [22] DE PALOL, P.; GURT, J.M.; TUSET, F.; PLANAS, C.; BUXEDA, J.; CAU, M.A.; ALCOBÉ, X. "Clúnia: Producer and receiver of Hispanic Terra Sigillata", *Archeological Sciences*.Vol. 9 (1989): p. 83-94.
- [23] GUIRADO, F.; GALI, S.; CHINCHON, S. "Quantitative Rietveld analysis of aluminous cement clinker phases". *Cement and Concrete Research* . Vol. 30 (2000), núm.7: p. 1023-1029.
- [24] GUIRADO, F.; GALI, S.; CHINCHON, J. S. "Thermal decomposition of hydrated alumina cement (CAH10)". *Cement and Concrete Research*. Vol.28 (1998), núm.3: p.381-390.
- [25] LEPE, F. J.; FERNANDEZ-URBAN, J.; MESTRES, L.; MARTINEZ-SARRION, M. L. "Synthesis and electrical properties of new rare-earth titanium perovskites for SOFC anode applications". *Journal of Power Sources* . Vol. 151 (2005): p.74-78.
- [26] MOREIRA, C. RAMOS; PEREIRA, M. MACIEL; ALCOBE, X.; HOMS, N.; LLORCA, J.; FIERRO, J. L. G.; RAMIREZ DE LA PISCINA, P. "Nature and location of cerium in Ce-loaded Y zeolites as revealed by HRTEM and spectroscopic techniques". *Microporous and Mesoporous Materials* . Vol. 100 (2007): p.276-286.
- [27] HAURIE, L.; FERNANDEZ, A. I.; VELASCO, J. I.; CHIMENOS, J.M.; LOPEZ-CUESTA, J.M.; ESPIELL, F. "Effects of milling on the thermal stability of synthetic hydromagnesite". *Mat. Res. Bull*. Vol. 42 (2007), núm.(6): p.1010-1018.
- [28] LOPEZ-SALVANS, M.-Q.; SAGUES, F.; CLARET, J.; BASSAS, J. "Further insights on dynamic morphological transitions in quasi-two-dimensional electrodeposition". *Phys. Rev. E*. Vol. 56 (1997), núm. 6: p. 6869-6876.
- [29] SERRE, C.; YAAKOUBI, N.; MARTINEZ, S.; PEREZ-RODRIGUEZ, A.; MORANTE, J. R.; ESTEVE, J.; MONTSERRAT, J. "Electrochemical deposition of Cu and Ni/Cu multilayers in Si Microsystem Technologies". *Sensors and Actuators, A: Physical*. Vol. A123-A124 (2005): p.633-639.
- [30] CIFRE, J.; PUIGDOLLERS, J.; POLO, M. C.; ESTEVE, J. "Trimethylboron doping of CVD diamond thin films". *Diamond and Related Materials*. Vol. 3 (1994), núm.4-6: p. 628-31.
- [31] GUIRADO, F.; GALI, S.; CHINCHON, S.; RIUS, J. "Crystal structure solution of hydrated high-alumina cement from X-ray powder diffraction data". *Angewandte Chemie*, Vol. 37 (1998), núm.1/2: p.72-75.
- [32] SAÑE, J.; RIUS, J.; CALVET, T.; CUEVAS-DIARTE, M. A. "Chiral molecular alloys: Patterson-search structure determination of L-carvone and DL-carvone from x-ray powder diffraction data at 218 K" *Acta Cryst. B* . Vol. 53 (1997), núm.(4): p.702-707.
- [33] TAMARIT, J. LL.; LOPEZ, D. O.; ALCOBE, X.; BARRIO, M.; SALUD, J.; PARDO, L. C "Thermal and Structural Characterization of (CH₃)₃CCl". *Chemistry of Materials*. Vol.12 (2000), núm.2: p. 555-563.
- [34] ALCOBE, X.; BASSAS, J.; TARRUELLA, I.; ROCA, A.; VIÑALS, J. "Structural characterization of synthetic beudantite-type phases by Rietveld refinement." *Materials Science Forum*. Vol. 378-381 (2001): p. 671-676.
- [35] RIUS, J.; LOUËR, D.; LOUËR, M.; GALI, S.; MELGAREJO, J.C. " Structure solution from powder data of the phosphate hydrate tinticite". *European Journal of Mineralogy*. Vol. 12 (2000), núm. 3: p.581-588.

- [36] KRENKE, T.; ACET, M. WASSERMANN, E.F.; MOYA, X.; MAÑOSA, LL.; PLANES, A. "Martensitic transitions and the nature of ferromagnetism in the austenitic and martensitic states of Ni-Mn-Sn alloys". *Phys. Rev. B*. Vol. 72 (2005), núm.1: p. 014412/1-014412/9.
- [37] ESPEAU, P.; CEOLIN, R.; TAMARIT, J.; PERRIN, M.A.; GAUCHI, J.P.; LEVEILLER, F. "Polymorphism of paracetamol: relative stabilities of the monoclinic and orthorhombic phases inferred from topological pressure-temperature and temperature-volume phase diagrams". *Journal of Pharmaceutical Sciences*. Vol. 94 (2005), núm.3: p.524-539.
- [38] DALMASES, P. ;SOLA, LL.; ALCOBE, X.; PUIGJANER, C. "New polymorphic forms of ondansetron, preparation procedures, pharmaceutical compositions containing the new forms and their use as antiemetics." Patent Application: ES 2004-200400115 20040121. (2005), 18pp.
- [39] BARBAS, R.; PROHENS, R.; PUIGJANER, C., "A new polymorph of Norfloxacin. Complete characterization and relative stability o its trimorphic system", *J. Therm. Anal. Cal.*, Vol. 89 (2007), núm. 3: p. 687-692.
- [40] GOMEZ, E.; GUAUS, E.; TORRENT, J.; ALCOBE, X.; VALLES, E. "Tin-cobalt electrodeposition from sulfate-gluconate baths". *J. Appl. Electrochem.* Vol. 31 (2001), núm. 3: p. 349-354.
- [41] MÜLLER, C.; SARRET, M.; ANDREU, T. "Electrodeposition of Zn-Mn Alloys at Low Current Densities", *Journal of The Electrochemical Society*. Vol. 149 (2002), núm.11: p.C600-C606.
- [42] MARTINEZ-SARRION, M.; MESTRES, L.; KHRIPOUN, M. "Phase diagram of the system K₂CrO₄ - Rb₂CrO₄". *Anales de Química International Edition*. Vol. 94 (1998), núm. 6: p. 378-382.
- [43] GONZALEZ-SILGO, C.; RUIZ-PEREZ, C.; SOLANS, X.; MARTINEZ-SARRION, M. L.; MESTRES, L.; RODRIGUEZ, A.; BOCANEGRA, E. "Study on the mixed crystals (NH₄)₂(BeF₄)_{1-x}(SO₄)_x". *Ferroelectrics*. Vol. 175 (1996), núm.3-4: p. 207-218.
- [44] ESTOP, E.; ALCOBE, X.; LABRADOR, M.; TAULER, E.; ALVAREZ-LARENA, A. "Non-stable mixtures of molecular alloys The p-bromiodobenzene/p-diiodobenzene phase diagram" *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. Vol. 62 (2001), núm.5: p. 907-920.
- [45] BARRIO, M.; FONT, J.; LOPEZ, D. O.; MUNTASELL, J.; TAMARIT, J. L.; CHANH, N. B.; HAGET, Y.; TEISSEIRE, M.; GUION, J.; ALCOBE, X. "Binary system neopentyl glycol/pentaerythritol". *J. Chim. Phys.* Vol. 89 (1992), núm. 3: p.695-905.
- [46] ROBLES, L.; MONDIEIG, D.; HAGET, Y.; CUEVAS-DIARTE, M. A.; ALCOBE, X. "Non isomorphism and miscibility in the solid state: determination of the equilibrium phase diagram n-octadecane C₁₈H₃₈ + n-nonadecane C₁₉H₄₀". *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* Vol. 281 (1996): p.279-290.
- [47] MASPOCH, D.; RUIZ-MOLINA, D.; WURST, K.; DOMINGO, N.; CAVALLINI, M.; BISCARINI, F.; TEJADA, J.; ROVIRA, C.; VECIANA, J. (2003), "A nanoporous molecular magnet with reversible solvent-induced mechanical and magnetic properties", *Nature materials*. Vol.2 (2003), núm.3: p.190-195.
- [48] LÓPEZ-CARRASQUERO, F.; MONTSERRAT, S.; MARTINEZ DE ILARDUYA, A.; MUÑOZ-GUERRA, S. "Structure and Thermal Properties of New Comblike Polyamides: Hecical Poly(β-L-aspartate)s Containing Linear Alkyl Side", *Macromolecules.*, Vol. 28 (1995):p. 5535-5546.
- [49] LUHRS, C. C.; CALDES, M. T.; GOMEZ-ROMERO, P.; FUERTES, A.; BASSAS, J.; MARTINEZ, S. "Study of the formation of SrCuO₂ from Sr₂CuO₃ and CuO by X-ray thermodiffractometry. " *European Journal of Solid State and Inorganic Chemistry*. Vol. 32 (1995), núm.11: p.1039-1052.
- [50] JURADO, M.A.; CASTAN, T.; MAÑOSA, LL.; PLANES, A.; BASSAS, J.; ALCOBE, X.; MORIN, M. "Study of the order-disorder phase transitions in Cu-Al-Be shape memory alloys " *Philosophical Magazine A*. Vol. 75 (1997), núm.5: p.1237-1250.
- [51] MARTINEZ SARRION, M. L.; MESTRES, L.; GASCON, A. "High temperature phase transition of the system K₂CrO₄-K₂SeO₄." *Anales de Química International Edition*. Vol. 92 (1996), núm.6: p. 390-395.

- [52] DE LA PEÑA-O'SHEA, V.A.; HOMS, N.; PEREIRA, E.B.; NAFRIA, R.; RAMIREZ DE LA PISCINA, P. "X-ray Diffraction study of Co₃O₄ activation under ethanol steam-reforming". *Catalysis Today*. Vol. 126 (2007), núm. 1-2: p.148-152.
- [53] SALUD, J.; BARRIO, M.; LOPEZ, D. O.; TAMARIT, J. LL.; ALCOBE, X. "Anisotropy of intermolecular interactions from the study of the thermal-expansion tensor". *J. Appl. Cryst.* Vol. 31 (1998), núm.5: p.748-757.
- [54] ESPEAU, P.; OONK, H. A. J.; VAN DER LINDE, P. R.; ALCOBE, X.; HAGET, Y. " Experimental binary phase diagram of pentadecane-heneicosane. Thermodynamic analysis". *J. Chim. Phys.* Vol. 92 (1995), núm.3: p.747-57.
- [55] QUESADA, M.; DE LA PEÑA-O'SHEA, V.A.; AROMI, G.; GEREMIA, S.; MASSERA, C.; ROUBEAU, O.; GAMEZ, P.; REEDIK, J. (2007), "A molecule-based nanoporous material showing tuneable spin-crossover behavior near room temperature". *Advanced Materials*. Vol. 19 (2007), núm. 10: p.1397-1402.
- [56] PARAT, B.; PARDO, L.C.; BARRIO, M.; TAMARIT, J.LL.; NEGRIER, PH.; SALUD, J.; LOPEZ, D.O.; MONDIEIG, D. "Polymorphism of CBrCl₃". *Chemistry of Materials*. Vol. 17 (2005), núm.13: p.3359-3365.
- [57] SEGADÉ, A.; CASTELLA, M.; LOPEZ-CALAHORRA, F.; VELASCO, D. "Synthesis and Characterization of Unsymmetrically-Substituted Porphyrin Liquid Crystals: Influence of the Chemical Structure on the Mesophase Ordering". *Chemistry of Materials*. Vol. 17(2005), núm. 21: p.5366-5374.
- [58] PEREA, E.; LOPEZ-CALAHORRA, F.; VELASCO, D. "First carbazole-based lamellar liquid crystal system". *Liquid Crystals*. Vol. 29 (2002), núm. 3: p. 421-428.
- [59] RIBO, J.M.; RUBIRES, R.; EL-HACHEMI, A.; FARRERA, J.A.; CAMPOS, L.; PAKHOMOV, G.L.; VENDRELL, M. "Self-assembly to ordered films of the homoassociate solutions of the tetrasodium salt of 5,10,15,20-tetrakis(4-sulfonatophenyl) porphyrin dihydrochloride". *Materials Science and Engineering C*. Vol. 11 (2000): p. 107-115.
- [60] MEJIA, I.; BENITO, J. A.; JORBA, J.; ROCA, A. "Textures development in cold-worked ferrite-pearlite steels by drawing to moderate reductions". *Materials Science Forum*. Vol. 426-432 (2003): p.3661-3666.
- [61] BENITO, J. A.; JORBA, J.; ROCA, A. "Change of residual stresses during plastic deformation under uniaxial tension test". *Revista de Metalurgia*. Vol. 37 (2001), núm. 2: p. 344-347.
- [62] GARCIA, E.; SARRET, M.; MULLER, C.; ORTEGA, J.A. (2002), "Residual Stress and Other Structural Characteristics of Electroplated ZnNi Alloys", *Journal of The Electrochemical Society*., Vol. 149 (2002), núm.5: p. C284-C288.
- [63] ARRANDO, F.; BASSAS, J.; ALCOBE, X.; ESTEVE, J. "Residual stress in Ti(C,N) coatings on high speed steel (HSS) substrate". *Materials Science Forum*. Vol. 228-231 (1996): p.317-322.
- [64] ARRANDO, F.; POLO, M. C.; MOLERA, P.; ESTEVE, J. "Comparative study of high corrosion resistant TiC_xN_{1-x} and TiN hard coatings". *Surface and Coatings Technology*. Vol. 68/69 (1994): p.536-540.
- [65] POLO, M. C.; ESTEVE, J.; MORENZA, J. L. "Structure characterization of plasma-deposited titanium nitride coatings". *Surface and Coatings Technology*. Vol. 45 (1991), núm. 1-3: p. 67-72.
- [66] SANCHEZ, F.; FERRATER, C.; ALCOBE, X.; BASSAS, J.; GARCIA-CUENCA, M. V.; VARELA, M. "Pulsed laser deposition of epitaxial LaNiO₃ thin films on buffered Si(100)". *Thin Solid Films*. Vol. 384 (2001), núm. 2: p.200-205.
- [67] HURTOS, E.; RODRIGUEZ-VIEJO, J.; BASSAS, J.; CLAVAGUERA-MORA, M. T.; ZEKENTES, K. "Low temperature SiC growth by metalorganic LPCVD on MBE carbonized Si(001) substrates". *Materials Science and Engineering B*. Vol. 61-62 (1999): p.549-552.
- [68] GARCIA, G.; CASADO, J.; LLIBRE, J.; CIFRE, J.; FIGUERAS, A.; GALI, S.; BASSAS, J. "Structural properties of yttria-stabilized zirconia films grown on silicon (001) using MOCVD". *Chemical Vapor Deposition*. Vol. 3 (1997), núm.2: p. 91-96.

- [69] PEIRO, D.; VOZ, C.; BERTOMEU, J.; ANDREU, J.; MARTINEZ, E.; ESTEVE, J. "Stress in hydrogenated microcrystalline silicon thin films" *Materials Research Society Symposium Proceedings*. Vol.557 (1999): p.537-542.
- [70] LLUMA, J.; BENITO, J. A.; ROCA, A.; CABRERA, J. M.; PRADO, J. M. "Study of the nanometric grain size distribution in iron compacts obtained by mechanical milling". *Materials Science Forum*. Vol. 503-504 (2006):p.1007-1012.
- [71] EPIFANI, M.; ARBIOL, J.; DIAZ, R.; PERALVAREZ, M.J.; SICILIANO, P.; MORANTE, J.R. "Synthesis of SnO₂ and ZnO Colloidal Nanocrystals from the Decomposition of Tin(II) 2-Ethylhexanoate and Zinc(II) 2-Ethylhexanoate". *Chemistry of Materials*. Vol. 17 (2005), núm.25: p. 6468-6472.
- [72] FRANCO, V.; BATLLE, X.; LABARTA, A.; BASSAS, J.; SANDIUMENGE, F. "Texture, strain and alloying in sputtered granular magnetic films". *Acta Materialia*. Vol. 47(1999), núm.5: p. 1661-1670.
- [73] RUIZ, A.M.; SAKAI, G.; CORNET, A.; SHIMANOE, K.; MORANTE, J.R.; YAMAZOE, N. "Microstructure control of thermally stable TiO₂ obtained by hydrothermal process for gas sensors." *Sensors and Actuators, B*. Vol. 103 (2004), núm.1-2: p.312-317.
- [74] WILSON, A.J.C. *Mathematical theory of x-ray powder diffractometry*. New-York: Gordon and Breach, 1963.
- [75] LANGFORD, J.I. "Line Profiles and Sample Microstructure", chapter 33 in CHUNG F.H., SMITH D.K., eds., *Industrial Applications of X-Ray Diffraction*. New York: Marcel Dekker Inc., 2000.
- [76] CHEARY, R. W.; CLINE, J.P. "An analysis of the effect of different experimental conditions on the shapes of the X-ray powder line profiles", *Adv. X-Ray Anal.* Vol.38 (1995): p. 75-82.
- [77] CHEARY, R.W.; COELHO, A.A.; CLINE, J.P. "Fundamental Parameters Line Profile Fitting in Laboratory Diffractometers", *Journal of Research of the National Institute of Standards and Technology*. Vol. 109 (2004), núm. 1: p.1-25.
- [78] CLINE, J.P. "NIST Standard Reference Materials for Characterization of Instrument Performance", chapter 40 in CHUNG F.H., SMITH D.K., eds., *Industrial Applications of X-Ray Diffraction*. New York: Marcel Dekker Inc., 2000.
- [79] RIETVELD, H.M. "Line profiles of neutron powder-diffraction peaks for structure refinement". *Acta Cryst.* Vol.22 (1967): p.151-152.
- [80] RIETVELD, H.M. "A Profile Refinement Method for Nuclear and Magnetic Structures", *J. Appl. Cryst.* Vol.2 (1969): p. 65-71.
- [81] PAWLEY, G.S. "Unit-cell refinement from powder diffraction scans". *J. Appl. Cryst.* Vol.14 (1981): p. 357-361.
- [82] LE BAIL, A.; DUROY, H.; FOURQUET, J.L. "Ab initio structure determination of LiSbWO₆ X-ray powder diffraction", *Mat. Res. Bull.* Vol. 23 (1988): p. 447-452.
- [83] WERTHEIM, G.K.; BUTLER, M.A.; WEST, K.W.; BUCHANAN, D.N.E. "Determination of the Gaussian and Lorentzian content of experimental line shapes". *Rev. Sci. Instrum.* Vol. 11 (1974): p.1369-1371.
- [84] RODRÍGUEZ-CARVAJAL, J. "FullProf: A program for Rietveld Refinement and Pattern Matching Analysis". Abstracts of the Satellite Meeting on Powder Diffraction of the XV Congress of the IUCr, 127, Toulouse, France (1990).
J. RODRÍGUEZ-CARVAJAL, *Journées de la Diffusion Neutronique, Ecole Thematique "Cristallographie et Neutrons"*, 12-13 mai 1997, Batz sur Mer (France).
<<http://charybde.saclay.cea.fr/pub/divers/fullp/doc/fpidn.ps>>

[85] ROISNEL, T.; RODRÍGUEZ-CARVAJAL, J. "WinPLOT: A windows tool for powder diffraction pattern analysis". *Materials Science Forum*, Vols 378-381 (2001):p. 118-123.
<<http://www-lb.cea.fr/fullweb/winplotr/winplotr.htm>>

[86] <<http://www.sct.ub.es>>

[87] *Serveis Científicotècnics de la UB, 'Catàleg breu'*, Barcelona: Una y Media Massmedia S.L., Dipòsit legal: B-9.838-2007.

[88] *Catàleg dels Serveis Científicotècnics de la Universitat de Barcelona*. Barcelona: Publicacions i Edicions de la Universitat de Barcelona, Dipòsit legal: B-8856-2001.

[89] 'Memoria para la solicitud de autorización de modificación de la Instalación Radiactiva IR-B/5-IRA-0007/8, Universidad de Barcelona (Facultad de Física y Química; Servicios Científico-Técnicos), Barcelona, mayo de 2003'.

II. ELS DIFRACTÒMETRES. GEOMETRIES I CONFIGURACIONS

II.1 EL DIFRACTÒMETRE SIEMENS D-500 S1

L'equip *Siemens D-500 S1* (S1) és un difractòmetre de geometria Bragg-Brentano $\theta/2\theta$ de 200.5 mil·límetres de radi [1]. L'equip està constituït pel goniòmetre situat a l'interior d'una cabina blindada, el generador de raigs X, Kristalloflex K710 [2], i els dispositius elèctrics i electrònics associats, tot en un mateix recinte. El control de l'equip, a excepció del generador que disposa d'un control manual independent, s'efectua a través d'un microordinador PC. La figura II.1 mostra el difractòmetre en la seva ubicació actual.



Figura II.1. Vista global del difractòmetre *Siemens D-500 S1* en la seva ubicació actual.

II.1.1 EL GONIÒMETRE I LES CONFIGURACIONS

El goniòmetre és de dos cercles i pot col·locar-se en configuracions vertical (els eixos del goniòmetres són horitzontals) o horitzontal (els eixos són verticals). En el nostre cas el goniòmetre està sempre en vertical: el pla de difracció o pla equatorial és vertical. El goniòmetre suporta el braç del feix incident o braç primari, el dispositiu portamostres i el braç del feix difractat o braç secundari. El braç primari està fixa, en tractar-se d'un goniòmetre $\theta/2\theta$, i inclou el muntatge pel tub de raigs X i per l'òptica del feix incident. El dispositiu portamostres es mou segons el cercle d' ω , l'angle entre el feix incident i el pla de la mostra. El braç secundari que inclou el muntatge per l'òptica del feix difractat i pel detector es mou segons el cercle de 2θ , l'angle entre el feix incident i el feix difractat. La mostra plana a analitzar està horitzontal quan l'angle ω és de 30° . Els cercles d' ω i de 2θ es poden moure independentment, tot i que normalment en les experiències de difracció de pols en la geometria de parafofocalització de Bragg-Brentano i per tal de que el punt d'emissió, el centre de la mostra i el punt de detecció defineixen el cercle de focalització, la mostra es mou a velocitat angular meitat a la del braç del feix difractat. Així $\omega=\theta$ i els escombrats que constitueixen les experiències s'anomenen $\theta/2\theta$. El cercle de focalització és de radi variable. El radi del cercle r_f disminueix amb l'angle 2θ de difracció segons la següent expressió:

$$r_f = R/(2 \cdot \sin \theta) \quad (2.1)$$

on R és el radi del difractòmetre (200.5 mil·límetres en aquest cas).

La figura II.2 és un esquema del goniòmetre en la seva configuració més bàsica. Entre el tub i la mostra en el braç primari se situen dues escletxes d'obertura fixa I i II, i entre la mostra i el detector en el braç secundari dues escletxes d'obertura fixa més, III i IV. Entre les escletxes III i IV hi ha escletxes Soller verticals de 2° d'obertura, i entre les escletxes Soller i l'escletxa IV hi ha un espai per col·locar un filtre. Les quatre escletxes tenen la mateixa longitud de 12 mil·límetres en la direcció axial. L'escletxa I és l'escletxa de divergència DS (de l'anglès *divergence slit*). La seva obertura angular δ determina la longitud del feix sobre la mostra en el pla equatorial, és la llargada irradiada IL (de l'anglès *irradiated length*). La longitud de les escletxes en la direcció axial, o amplada A , determina l'amplada del feix sobre la mostra en aquesta direcció o amplada irradiada IW (de l'anglès *irradiated width*).

$$IL = \frac{\delta \cdot R}{\sin \omega}; \quad IW = A; \quad IA = IL \cdot IW = \frac{\delta \cdot R \cdot A}{\sin \omega} \quad (2.2)$$

on IA és l'àrea irradiada (*irradiated area*)

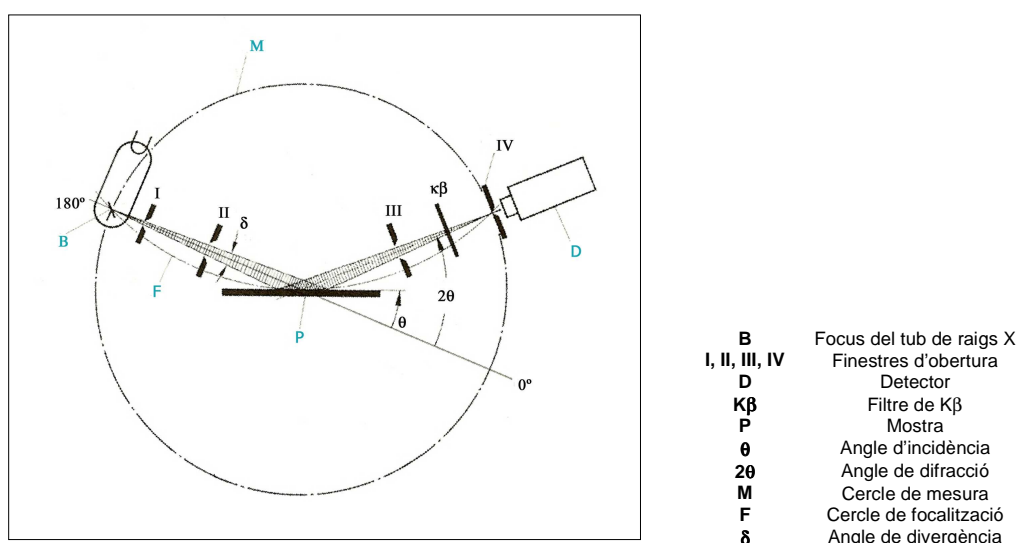


Figura II.2. Esquema de la configuració bàsica, de monocromatització amb filtre, dels difractòmetres Siemens D-500 S1 i S2. Descripció dels components.

L'escletxa II redueix la dispersió del feix i fa que la divergència sigui més propera a la definida per δ . L'obertura angular de l'escletxa II s'escull normalment igual a la de I. L'escletxa III està situada a igual distància de la mostra que la II i en fa la mateixa funció d'antidispersió del feix, del feix ja difractat per la mostra en aquest cas. Igualment s'escull l'obertura angular de III igual a la de I. Es disposa d'escletxes I, II i III de diferents obertures angulars, de 3.0 , 1.0 , 0.3 i 0.1° . L'escletxa IV és l'escletxa de recepció RS (de l'anglès *receiving slit*), i és la que determina la resolució instrumental. Se'n disposa d'obertures angulars de 0.6 , 0.15 , 0.05 i 0.018° . Les escletxes Soller de 2° redueixen la divergència axial del feix difractat. L'espai pel filtre s'ocupa normalment per el corresponent a la radiació utilitzada i té l'efecte de monocromador eliminant quasi totalment les difraccions de la línia $K\beta$ i del fons continu. Opcionalment, entre les escletxes I i II es col·loquen finestres Soller verticals no originals adaptades de 2.3° d'obertura, per tal de reduir la divergència axial del feix incident i així obtenir pics de difracció menys asimètrics, especialment a angles 2θ baixos.

Aquesta configuració bàsica no és l'habitualment utilitzada. Normalment es treballa amb la configuració de monocromador secundari representada a la figura II.3. El detector se situa més lluny de la mostra i entre l'escletxa IV de recepció i el detector s'hi col·loca un cristall monocromador corbat focalitzant. El feix difractat per la mostra es torna a difractar pel cristall monocromador i es refocalitza prop del punt de detecció. Entre el cristall i el detector, i just en el punt de focalització, hi ha una cinquena escletxa IV' d'igual amplada que les altres i amb les mateixes possibilitats d'elecció d'obertura angular que la de recepció. L'obertura a escollir

hauria de ser la mateixa que la de l'esclatxa IV, però normalment s'utilitza sempre la de 0.15° . El cristall monocromador és de *Grafit* pirolític. Està muntat i alineat per seleccionar la radiació $K\alpha$ del Coure amb un angle de difracció 2θ de 26.6° . És de configuració fixa i no es pot, en principi, reajustar per treballar amb altres longituds d'ona.

Les combinacions possibles de les esclatxes d'obertura, I, II i III, i de recepció IV (i IV' si s'hi escau) són les mostrades a la taula 2.1. Hem subratllat les combinacions a la pràctica utilitzades. D'entre elles la combinació d'esclatxes d'obertura de 1° i esclatxa de recepció de 0.05° és de llarg la més utilitzada.

Esclatxes d'obertura (I, II i III)	Esclatxa de recepció (IV)	Esclatxa de recepció (IV')
3°	0.6° 0.15°	
<u>1°</u>	<u>0.15°</u> <u>0.05°</u>	
<u>0.3°</u>	<u>0.05°</u> 0.018°	<u>0.15°</u>
0.1°	0.018°	

Taula 2.1. Combinacions possibles i habitualment utilitzades (subratllades) d'esclatxes d'obertura i de recepció en els difractòmetres Siemens D-500.

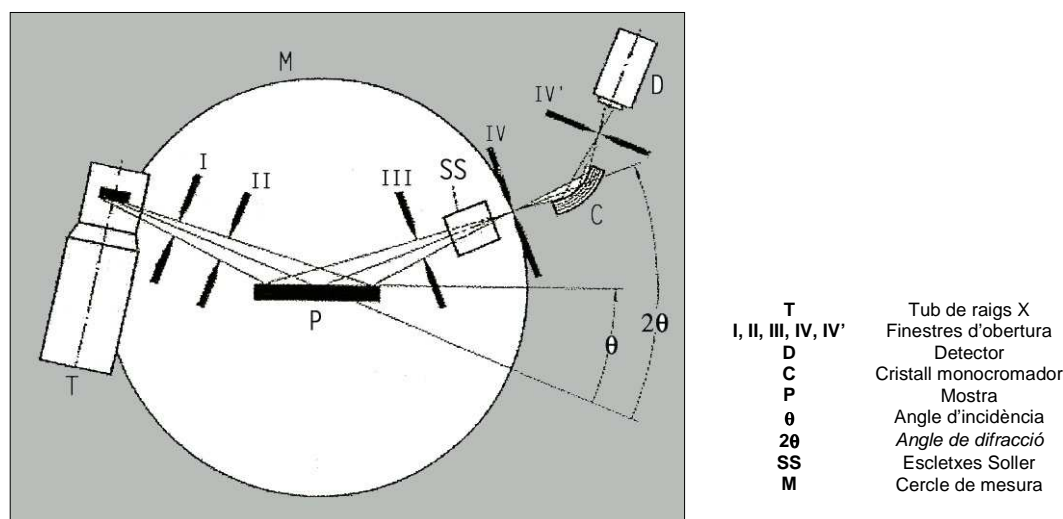


Figura II.3. Esquema de la configuració habitual amb monocromador secundari i detector puntual dels difractòmetres Siemens D-500 S1 i S2. Descripció dels components.

II.1.2 EL TUB, EL DETECTOR I ELS DISPOSITIUS PORTAMOSTRES

Els tubs de raigs X més idonis són els de focus fi llarg (*long fine focus*). La secció de l'anticànode és de $(12 \times 0.4) \text{ mm}^2$. El tub es col·loca per tal d'utilitzar el seu focus lineal i amb un angle de *take off* de 6° . El focus lineal és llavors de $(12 \times 0.04) \text{ mm}^2$. Normalment l'equip treballa amb tub de Coure. En aquest treball hem utilitzat a més tubs de Molibdè, de Cobalt i de Crom.

La potència de treball habitual, seleccionada a través del plafó frontal de control del generador, és de 1.2 kW amb un voltatge de 40 kV i una corrent del filament de Tungstè de 30 mA. Aquests han estat els valors utilitzats en totes les experiències efectuades en aquest treball amb aquest equip, tant amb radiació de Coure com amb les altres.

El detector és puntual de centelleig amb cristall de NaI(Tl) [3] i opera a 803 volts amb tub de Coure. Per les radiacions de Cobalt i Crom els voltatges utilitzats han estat igualment de 803 i per la radiació de Molibdè de 812.

El dispositiu portamostres pot ser l'estàndard, que permet muntar mostres de fins 5 centímetres de llarg i 5 centímetres d'ample amb gruixos no superiors a una polsada, o el que correspon al carregador de mostres de 40 posicions amb *spinner* a 30 r.p.m. [4]. Quasi bé sempre l'equip treballa amb el carregador de mostres, tot i que malauradament l'*spinner* no és operatiu. Els portamostres a utilitzar són força específics. Els que subministra el fabricant són els mostrats a la figura II.4. Són de plàstic (*acryglass*) de (50×50) mm² de superfície i 3 mm de gruix, amb una pestanya cilíndrica central de 1.2 mm d'alçada i 25 mm de diàmetre. Les mostres a analitzar se situen a l'interior de la pestanya cilíndrica. Es poden emprar altres portamostres, sempre que estiguin constituïts per una base de $(50 \times 50 \times 3)$ mm³ i que l'espai ocupat per la mostra sigui com a màxim de 1 mm d'alçada i (40×40) mm² de superfície.

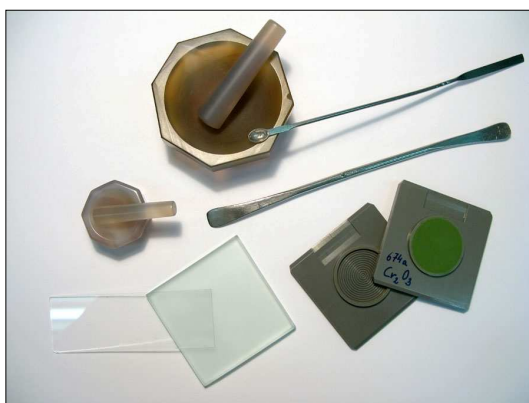


Figura II.4. Portamostres pel carregador de mostres de 40 posicions del difractòmetre *Siemens D-500 S1*. Utensilis per la preparació de mostres.

II.1.3 AJUST, CONTROL I EXPERIÈNCIES EFECTUADES

L'ajust fi del difractòmetre es verifica periòdicament, un cop al mes normalment, amb un estàndard de posició. Quasi bé sempre s'utilitza el patró NIST de Silici SRM-640b [5] o SRM-640c [6]. Després d'algun indici inesperat de desalineació o quan es canvia el tub de raigs X o el dispositiu portamostres, el procés d'ajusts fi s'efectua de nou, total o parcialment. L'ajust fi s'efectua amb l'esclatxa de vidre (*zero glass slit*) subministrada originalment en el lloc de la mostra. L'excentricitat del goniòmetre i el desplaçament vertical del tub s'ajusten manualment per tal d'aconseguir que el pic del feix incident, amb les esclatxes més estretes de divergència i de recepció (0.1 i 0.018° respectivament), estigui a valors de ω i 2θ iguals a 0.00 .

El difractòmetre, a excepció del generador, es controla amb un microprocessador *DACO-MP* connectat al microordinador PC. Els programes de control de les mesures són part del paquet de programes *DIFFRAC-AT*. Els fitxers de resultats s'emmagatzemen en el PC com fitxers binaris (d'extensió *.RAW* per defecte) que es podran posteriorment convertir a fitxers *ASCII* (d'extensió *.UXD* per defecte).

En aquest treball en aquest equip s'han efectuat experiències amb radiació de Coure amb la configuració de monocromador secundari (figura II.3), i amb radiacions de Molibdè, Coure, Cobalt i Crom amb la configuració de monocromatització mitjançant filtre (figura II.2). En tot els casos el dispositiu portamostres ha estat el de carregador de mostres. La figura II.5 mostra un detall del goniòmetre en ús amb la configuració habitual de radiació de Cu, monocromador secundari i carregador de mostres.



Figura II.5. Difractòmetre Siemens D-500 S1. Detall del goniòmetre amb la configuració de carregador de mostres, monocromador secundari i detector puntual.

II.2. EL DIFRACTÒMETRE SIEMENS D-500 S2

L'equip *Siemens D-500 S2* (S2) és contemporani i de característiques fonamentalment iguals al *D-500 S1* [1]. La descripció feta en l'apartat anterior serveix igualment per aquest equip. Tan sols comentarem les petites diferències entre ells i les distintes possibilitats a nivell de configuracions, detector i dispositius portamostres. La figura II.6 mostra el difractòmetre en la seva ubicació actual.



Figura II.6. Vista global del Difractòmetre *Siemens D-500 S2* en la seva ubicació actual.

II.2.1 DIFERÈNCIES ENTRE ELS EQUIPS S1 I S2

El radi del difractòmetre és de 215.5 mil·límetres, 15 mil·límetres major que el de l'equip *S1*. Es va modificar per tal de poder adaptar la cambra d'altres temperatures *Anton Paar HTK 10*.

El generador original va ser substituït i actualment es disposa d'un *Kristalloflex 760* [7] que ofereix una potència de treball màxima superior (3.0 kW). Amb tot el generador és controla igualment manual i no per software.

El software de control del difractòmetre és diferent al de l'equip *D-500 S1*. En aquest s'utilitza el *DIFFRAC AT-plus* en una versió que emula el software de control del difractòmetre de generació posterior *Siemens D-5000*. Els fitxers de resultats que es generen són igualment binaris (d'extensió *.RAW* per defecte) i són convertibles a format ASCII (d'extensió *.UXD* per defecte).

En el difractòmetre es pot treballar amb la geometria convencional de Bragg-Brentano $\theta/2\theta^4$, o alternativament amb una geometria d'òptica paral·lela. Per altra banda és pot utilitzar el detector convencional puntual de centelleig amb cristall de NaI(Tl) [3] o el detector posicional *BRAUN PSD* [8]. I a nivell de dispositius portamostres es pot treballar amb l'accessori estàndard, o amb les cambres de temperatura *Anton Paar, TTK* [9] o *HTK 10* [10].

II.2.2 CONFIGURACIÓ D'ÒPTICA PARAL·LELA

En la geometria d'òptica paral·lela, el braç estàndard del feix difractat es substitueix per un braç amb un col·limador de làmines paral·leles (escletxes Soller horitzontals), llargues (de 15 centímetres de llarg) i de 0.4° d'obertura angular. Entre el col·limador i el detector si pot col·locar un monocromador pla de LiF (100), a orientar per la reflexió 200 i ajustable per diferents radiacions (Ag, Mo, Cu, Co, Fe i Cr). Habitualment quan s'utilitza aquesta geometria s'utilitza el monocromador i està ajustat per la radiació $K\alpha$ del Cu en l'anomenada configuració paral·lela [11]. És la configuració que mostra la figura II.7. El detector a utilitzar és el convencional de centelleig, i en el braç primari cal posar escletxes d'obertura I i II estretes, de 0.1° o ocasionalment de 0.3° . A més és altament recomanable col·locar escletxes Soller verticals en el feix incident. En el nostre cas sempre es col·loquen les escletxes Soller no originals de 2.3° d'obertura.

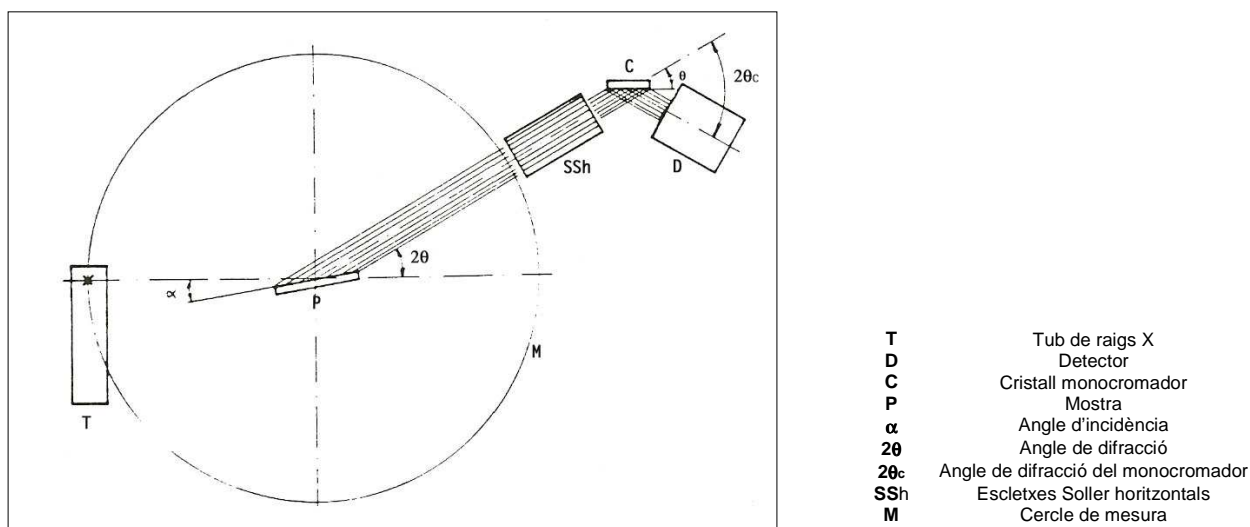


Figura II.7. Esquema de la configuració de l'òptica paral·lela d'incidència rasant, amb monocromador pla de LiF (100) en disposició paral·lela en el difractòmetre *Siemens D-500 S2*.

L'ús d'aquesta òptica paral·lela està pensat per efectuar anàlisis d'incidència rasant i el braç específic del feix difractat s'anomena dispositiu d'incidència rasant. En les experiències d'incidència rasant s'efectuen escombrats de l'angle de difracció 2θ a angles d'incidència fixes i baixos (ω entre 0.1 i 3°). L'objectiu és reduir i controlar la penetració del feix de raigs X, per tal de maximitzar la senyal de la zona superficial de la mostra i per tal de poder efectuar estudis de difracció en funció del gruix [12]. La figura II.8 mostra l'accessori d'incidència rasant en ús.

⁴ En el cas del difractòmetre *Siemens D-500 S2* el goniòmetre està també sempre muntat en vertical.



Figura II.8. Difractòmetre *Siemens D-500 S2*. Detall del goniòmetre amb la configuració de portamostres estàndard, dispositiu d'incidència rasant amb monocromador en disposició paral·lela i detector puntual.

II.2.3 EL DETECTOR *BRAUN PSD*

El detector posicional *BRAUN PSD* [8] té un rang angular màxim de detecció de 16° . Opera a 7.0 kV i amb gas PR. El detector disposa d'un braç secundari i d'un mòdul de control acoblat al recinte del difractòmetre específics. El braç secundari del *PSD* conté el propi detector, el sistema d'antidifusió amb màscares per selecció d'obertura angular i un espai per col·locar el filtre de monocromatització. Normalment s'utilitza amb un rang útil d'aproximadament 8° seleccionat per mitjà de les màscares. En el braç primari es poden utilitzar les diferents esclatxes d'obertura I i II disponibles i és molt recomanable col·locar les esclatxes Soller verticals (les no originals de 2.3° d'obertura). Amb el detector *PSD* es poden realitzar, en principi, experiències amb temps molt menors en relació al detector puntual tot i que la resolució és en general clarament pitjor. La figura II.9 mostra el goniòmetre amb el braç del detector *PSD* instal·lat.



Figura II.9. Difractòmetre *Siemens D-500 S2*. Detall del goniòmetre amb la configuració de portamostres estàndard, filtre de Níquel i detector *PSD*.

II.2.4 CAMBRES DE TEMPERATURA *ANTON PAAR TTK* I *ANTON PAAR HTK 10*

En el difractòmetre *Siemens D-500 S2* es poden efectuar experiències de termodifractometria. S'avaluen les variacions de les característiques estructurals d'una mostra en funció de la temperatura (estudis de transicions de fase, de reaccions en estat sòlid, de dilatació tèrmica, ...) (vegeu per exemple [13]). Per tal es disposa de dues cambres que poden treballar en rangs de temperatura diferents: la cambra *Anton Paar TTK* [9] de baixes i mitges temperatures, en el rang de -196 a $+300^\circ\text{C}$; i la cambra *Anton Paar HTK 10* [10], en el rang de temperatura ambient a $+1200^\circ\text{C}$. El control de les temperatures i d'altres paràmetres en relació a les experiències de termodifractometria s'efectua gràcies a un mòdul de control específic (*TC*) connectat al

microprocessador *DACO-MP*. Ambdues cambres van refrigerades per aigua a través de derives del circuit de refrigeració general del difractòmetre.

En la cambra *TTK* el refredament s'efectua mitjançant nitrogen líquid i l'escalfament mitjançant una resistència escalfadora situada a l'interior dels portamostres de coure niquelat. Els portamostres tenen una cavitat de (14×10) mm² i de 0.8 mil·límetres d'alçada⁵ on s'ha de muntar la mostra. El control de temperatura és mitjançant una resistència de Platí Pt-100 que s'ancora al portamostres. La figura II.10 mostra en detall la cambra i el portamostres.



Figura II.10. Difractòmetre *Siemens D-500 S2*. Detall del goniòmetre amb la cambra de temperatura A PAAR TTK, monocromador secundari i detector puntual.

En la cambra *HTK 10* la resistència és una làmina de Platí de 13.2 centímetres de llarg, 0.9 centímetres d'ample i 1 mil·límetre de gruix⁶. La cambra disposa d'un sistema que permet tensionar la làmina i evitar així variacions importants del pla de difracció en variar la temperatura. La resistència de Platí és a la vegada el portamostres. Normalment les mostres en pols s'adhereixen sobre la làmina: es barreja la pols a analitzar amb una laca orgànica i la pasta resultant s'escampa sobre la làmina creant una pel·lícula de gruix no superior a 0.2 mil·límetres. Alternativament es poden analitzar mostres en peça si el gruix no és superior a 1 mil·límetre. El control de temperatura s'efectua amb un termoaparell de Pt-10%RhPt que està soldat a la base de la làmina. La figura II.11 és un detall de la cambra *HTK 10*.

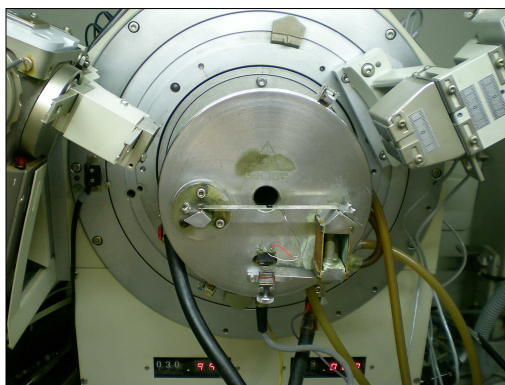


Figura II.11. Difractòmetre *Siemens D-500 S2*. Detall del goniòmetre amb la cambra de temperatura A PAAR HTK 10, filtre de Níquel i detector PSD.

II.2.5 EXPERIÈNCIES EFECTUADES

Totes les experiències en aquest treball en aquest equip s'han efectuat amb radiació de Coure i amb el dispositiu portamostres estàndard. S'han realitzat experiències amb configuració Bragg-

⁵ En el cas de muntar mostres en peça l'ajust del pla de difracció dona joc a nivell de gruix i es poden muntar mostres de fins 1.5 mil·límetres.

⁶ Es poden adquirir o construir làmines d'altres gruixos i d'altres materials. Algunes disposen de cavitats on es situarà la mostra a analitzar.

Brentano, l'estàndard de monocromador secundari i detector puntual (figura II.3) i la del detector PSD (monocromatitzant amb filtre) (figura II.9), i amb la configuració de l'òptica paral·lela d'incidència rasant amb monocromador secundari de LiF en disposició paral·lela (figura II.7).

II.3 EL DIFRACTÒMETRE INEL CPS-120

II.3.1 EL DETECTOR I EL GONIÒMETRE

El detector, que dona nom a l'equip, representa la característica fonamental d'aquest difractòmetre. És un detector posicional corbat (*Curved Position Sensitive*) de 120° , *CPS-120*, de 250 mil·límetres de radi de curvatura [14, 15]. Treballa amb el sistema d'ionització de gas en mode de flux auto retardat (*self quenching streamer mode*) [16, 17]. La finestra d'entrada és de Beril·li, té una alçada de 5 mil·límetres i s'estén al llarg de tot l'arc del detector. A l'interior una fulla metàl·lica corbada i una sèrie de 4096 bandes paral·leles unides formant una línia corbada constitueixen l'ànode i el càtode respectivament. L'espai entre l'ànode i el càtode està ocupat pel gas d'ionització. La posició dels impulsos detectats s'obté comparant els temps emprats per dues pulsacions generades en arribar a cada un dels dos extrems oposats del detector. El gas és una mescla 85 % Argó - 15 % Età. En condicions de treball la pressió de gas en el detector és de 6.8 bars i el voltatge d'ionització de 9.7 kV.

En el cas del difractòmetre *INEL CPS-120* de la Unitat de DRX dels SCT de la UB el detector està situat horitzontalment. Està sustentat al braç de 2θ d'un goniòmetre de dos cercles. L'arc del detector constitueix el cercle de mesura, de 250 mil·límetres de radi. Al centre del cercle de mesura, coincidint amb l'eix de ω del goniòmetre, se situa el dispositiu portamostres. El dispositiu goniomètric i l'òptica del feix incident amb el tub de raigs X acoblat, estan muntats sobre una plataforma dins una cabina blindada a la part superior del difractòmetre. El detector està fixa durant les mesures però es pot col·locar en qualsevol posició en el cercle de mesura sempre que no intercepti amb el braç del feix incident o amb el tub de raigs X. El detector es pot realment situar en qualsevol posició en el rang de 2θ entre -150° i 150° . Normalment se situa de forma que el feix incident intercepti el detector en un punt proper al canal 350. Així el rang angular 2θ habitual de mesura és aproximadament de -10° a 115.5° . L'espai entre la mostra i el detector és obert, tot i que a la vora de la mostra s'hi situa una peça de plom que actua d'aturador del feix incident (*beam-stop*). El suport del *beam-stop* inclou un dispositiu micromètric que permet regular la posició de la peça de plom, que obstruirà més o menys la senyal difractada en funció de l'angle 2θ mínim d'interès. La figura II.12 mostra la part superior del difractòmetre en ús.

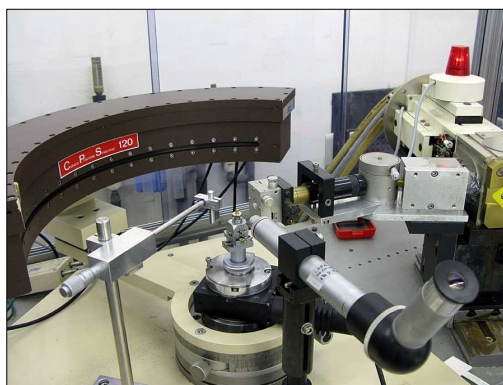


Figura II.12. Plataforma de la part superior del difractòmetre INEL CPS-120. Observem el detector, el capçal goniomètric amb un capil·lar muntat, el braç del feix incident i el tub. També s'observen la lupa monocular pel centratge dels capil·lars i el *beam-stop*.

II.3.2 EL GENERADOR I EL TUB DE RAIGS X

A la part inferior del difractòmetre se situen el generador de raigs X, el mòdul de control d'obertura dels obturadors (*shutters*) del tub de raigs X, el mòdul de control del detector i espai per altres possibles mòduls de control, per cambres de temperatura per exemple.

La figura II.13 mostra el difractòmetre en ús a la Unitat de DRX dels SCT de la UB.



Figura II.13. Difractòmetre Inel CPS-120 en ús a la Unitat de DRX dels SCT de la UB.

El generador és un *Enraf-Nonis FR-590* [18]. El tub de raigs X és de Cu de focus fi. La secció de l'anticàtode és de $(8 \times 0.4) \text{ mm}^2$. Es treballa amb el focus lineal i amb un angle de *take off* de 6° . El focus lineal és llavors de $(8 \times 0.04) \text{ mm}^2$. La potència de treball habitual, i l'utilitzada en totes les experiències en aquest treball, és de 1.2 kW a 40 kV i 30 mA.

II.3.3 L'ÒPTICA DEL FEIX INCIDENT

L'òptica completa del feix incident és l'esquematzada a la figura II.14. El feix provenint del focus lineal del tub incideix sobre un mirall per raigs X. El mirall és una multicapa parabòlica del sistema W - B₄C. El feix emergent del mirall esdevé quasi paral·lel i de 0.85 mil·límetres d'alçada i incideix, a continuació, sobre un cristall monocromador pla de Ge (111) que selecciona la línia espectral $K\alpha_1$ del Cu. El feix resultant que incidirà sobre les mostres a analitzar és doncs paral·lel i monocromàtic $K\alpha_1$. Entre el monocromador i la mostra el feix passa a través d'un tub cilíndric de 15 centímetres de llarg i 2 centímetres de diàmetre, anomenat canó. A l'extrem prop de la mostra del canó hi situa un col·limador d'esclatxes creuades que permet regular, mitjançant micromètrics, l'alçada (en el pla de difracció) i l'amplada (distància en la direcció axial, vertical en aquest cas) del feix sobre la mostra. L'alçada es regula entre 0.1 i 0.5 mil·límetres en funció de la mostra a analitzar. L'amplada s'escull normalment igual a 5 mil·límetres, igual a l'alçada de la finestra del detector, tot i que es pot reduir si ho requereix la mida de la mostra a analitzar.

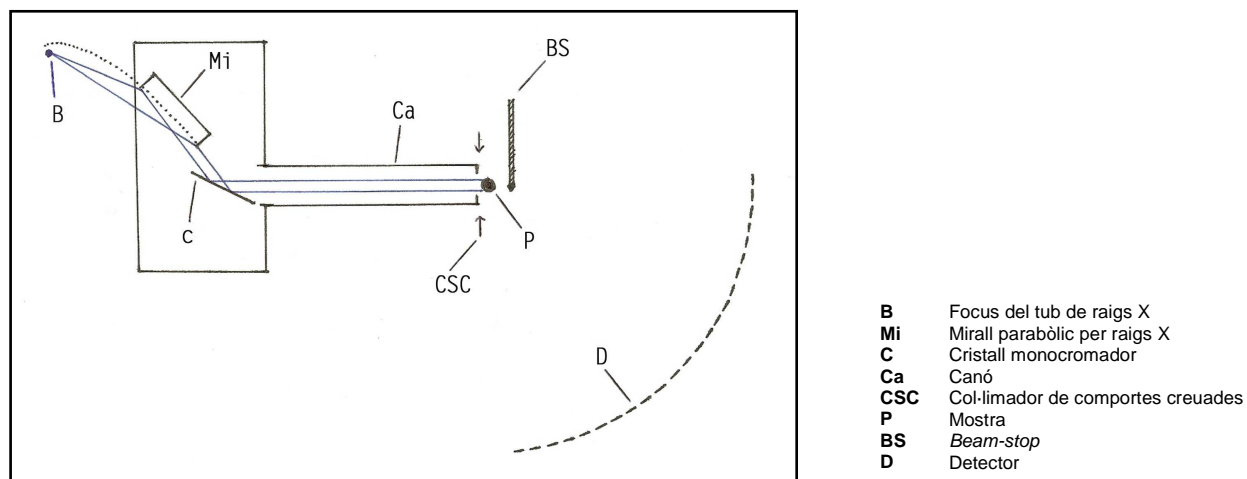


Figura II.14. Esquema de l'òptica de mirall i monocromador primari del difractòmetre *Inel CPS-120*. Descripció dels components.

Alternativament l'òptica del feix incident es pot simplificar desmuntant bé el mirall o bé el monocromador. En el primer cas el feix és també paral·lel i monocromàtic $K\alpha_1$ però menys intens, aproximadament en un factor 3.5. En el segon cas el feix és paral·lel però no se separa la línia espectral $K\alpha_2$ i cal treballar amb el doblet $K\alpha_{1+2}$. En aquest treball s'han efectuat experiències en la configuració habitual de mirall i monocromador i en la de sols monocromador.

II.3.4 ELS DISPOSITIUS PORTAMOSTRES

El sistema està preparat per treballar tant amb portamostres plans i per tant en geometria de reflexió, com en geometria de transmissió normalment amb les mostres en l'interior de capil·lars en rotació.

Es disposa de dos tipus de plataformes portamostres per mostres planes. Un per mostres estacionàries i un altre per mostres en pols que poden girar a raó de 2 voltes per segon respecte a l'eix perpendicular al pla de la mostra. En el cas del dispositiu per mostres estacionàries es poden muntar peces planes de 5 mil·límetres de gruix com a màxim, o portamostres diversos per mostres en pols. En el cas del dispositiu per mostres en pols en rotació cal utilitzar, en principi, els portamostres dissenyats per INEL amb cavitats cilíndriques de 14 mil·límetres de diàmetre i 200 micres de fons.

En geometria de transmissió tot i que es poden muntar mostres no introduïdes en capil·lars, sempre que s'adaptin als dispositius portamostres disponibles i siguin el suficientment transparents a la radiació X, normalment s'analitzen mostres en pols en capil·lars de vidre.

Els capil·lars a utilitzar han de ser poc absorbents i de diàmetre petit (inferior a 2 mil·límetres). Els utilitzats són de vidre (*glass number 140*) i els comercialitza *Hilgenberg GmbH* [19]. Tenen un coeficient d'absorció lineal per la radiació de Coure de 97.4 cm^{-1} . Són tubs cilíndrics de 8 centímetres de llarg aproximadament, segellats en un extrem i oberts i en forma d'embut en l'altre per facilitar-ne la introducció de la pols a analitzar (vegeu la figura II.35a). La paret dels capil·lars és de 0.01 mil·límetres de gruix. Els utilitzats en aquest equip per aquest treball són els de diàmetres 0.1, 0.3 i 0.5 mil·límetres.

Cal muntar el capil·lar a analitzar en suports cilíndrics de llautó (anomenats tiges). Es requereixen longituds amb mostra de 1 centímetre o més, tot i que es pot treballar sense problemes amb longituds menors, regulant llavors adequadament l'amplada del feix mitjançant el micromètric del col·limador de comportes creuades. Els capil·lars s'adhereixen a les tiges de llautó normalment mitjançant cera o plastilina (vegeu les figures II.35b i II.35.c). La tija amb el capil·lar muntat es fixa al capçal goniomètric i es centra per mitjà dels dos cargols que regulen

la inclinació i dels dos que regulen la translació en el capçal, per tal de que l'eix del capil·lar coincideixi amb l'eix de rotació (a la vegada coincident amb l'eix vertical de ω del goniòmetre). El procediment d'ajust del capil·lar s'efectua visualitzant la mostra per mitjà d'una lupa monocular situada a la plataforma del goniòmetre. El capil·lar gira a 0.5 revolucions per segon durant les mesures. La figura II.15 mostra al detall el capçal en el difractòmetre *INEL CPS-120* amb un capil·lar muntat.

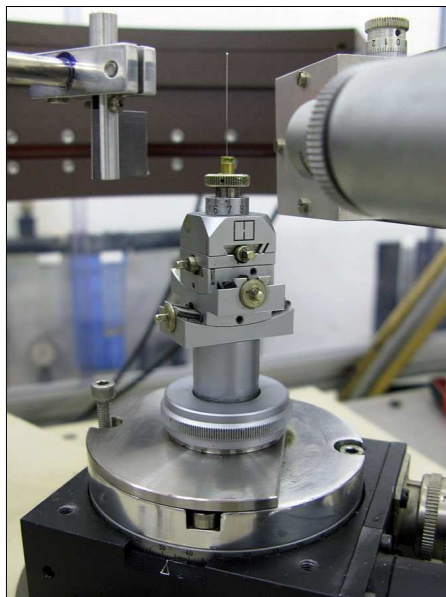


Figura II.15. Detall del capçal goniomètric amb un capil·lar muntat en ús en el difractòmetre *Inel CPS-120*.

El difractòmetre disposa de dos dispositius per efectuar estudis de difracció en funció de la temperatura en geometria de transmissió: un criostat *Inel CRY950*⁷ amb un rang útil de temperatures de -196 a +60°C; i un forn *Inel FURCAP* amb rang de temperatura ambient a 340°C.

II.3.5 LES MESURES EFECTUADES

Les mesures en geometria de reflexió s'efectuen a angle d'incidència, ω , fixa. L'angle d'incidència s'escollirà en funció del material a estudiar. En concret en funció de l'angle a partir del qual presenti pics de difracció, doncs el portamostres fa ombra al detector per $2\theta \leq \omega$. Si és possible s'escollirà un angle d'incidència ω baix però no molt rasant, sent 10 o 15° angles recomanables. En aquest treball no s'han efectuat mesures en geometria de reflexió.

L'equip està gairebé sempre configurat per geometria de transmissió i amb l'òptica del feix incident completa, amb mirall i monocromador. És per això que moltes vegades es fa referència a l'equip com un de geometria Debye-Scherrer. Aquest treball inclou sols mesures en geometria de transmissió amb capil·lar i sempre amb el patró NAC ($\text{Na}_2\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{F}_{14}$), tant en la configuració habitual de mirall i monocromador, com en la configuració esporàdica de sols monocromador. Les mesures són en funció del diàmetre del capil·lar i de l'amplada del feix.

II.3.6 EL CALIBRATGE ANGULAR DEL DIFRACTÒMETRE

El detector disposa de 4096 canals de mesura. Cal convertir els canals a angles 2θ . En contra del que caldria esperar la conversió no és exactament lineal. Per aquest motiu cal utilitzar un patró per efectuar la conversió de canals a angles 2θ . El patró normalment utilitzat és el NAC,

⁷ El dispositiu original permetia també efectuar mesures en geometria de reflexió. Però el disponible està modificat, per tal de superar problemes greus de funcionament, i ja no permet el muntatge de mostres planes en geometria de reflexió.

$\text{Na}_2\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{F}_{14}$ [20, 21]. Aquest compost presenta una estructura cúbica (de grup espacial $I2_13$) [22, 23] amb un paràmetre de cel·la gran, $a=10.2504 \text{ \AA}$ [24] i presenta, en conseqüència un diagrama de difracció per la radiació $K\alpha$ del Coure amb molt pics i ben distribuïts en 2θ . En concret el diagrama presenta 51 pics prou intensos en el rang angular de 12 a $116^\circ 2\theta$. A més el NAC és estable en condicions ambientals i amb un coeficient d'absorció relativament baix (133.65 cm^{-1}), el que el fa idoni per mesures amb geometria de transmissió amb els diàmetres de capil·lar habitualment utilitzats.

L'ús dels 51 pics del NAC més el pic del feix incident, en el rang angular de 0 a $116^\circ 2\theta$, permet efectuar ajustos *cubic spline* a les dades de canals versus 2θ , que descriuen adequadament la peculiar forma de la corba de calibratge del detector Inel CPS-120. Les figures II.16a i II.16b representen respectivament els ajustos *cubic spline* d'una corba de calibratge canals versus 2θ i de la corba canals versus $\Delta 2\theta$, sent $\Delta 2\theta$ la diferència entre el valor de 2θ del pic del NAC i els que corresponen per una calibratge lineal, del detector *INEL CPS-120* de la Unitat de DRX dels SCT de la UB. En la corba canals versus 2θ no s'observen, per falta d'ampliació de l'escala de representació, les desviacions a la linealitat. En canvi en la corba canals versus $\Delta 2\theta$ les desviacions a la linealitat ($\Delta 2\theta=0$) es visualitzen clarament, observant-se que varien erràticament entre els valors màxim i mínim de $+0.10$ i $-0.11^\circ 2\theta$. La forma de la corba de calibratge sembla que es característica de cada detector [21], i pot ser diferent per cada configuració experimental. A més sembla, al menys en el cas d'alguns detectors, que la corba pot variar lleugerament amb el temps [21].

A la pràctica a nivell de calibratge angular del difractòmetre s'actua segons el següent procediment:

- 1) S'efectua una mesura de bona estadística de comptatge, normalment de 6 hores o més d'adquisició, amb el NAC en les condicions de configuració i de mida de capil·lar i d'obertura de l'esclatxa d'amplada del feix iguals a la de l'experiència o experiències que es vulguin efectuar. A la mesura se li afegeix una adquisició curta (normalment d'entre 120 i 300 segons) que inclogui el pic del feix incident. Aquesta adquisició del feix incident s'efectua normalment en acabar la mesura del NAC i retirant el *beam-stop*⁸.
- 2) Es determinen les posicions en canals, mitjançant ajust de perfil i amb funcions de pseudo-Voigt, dels 51 pics del NAC i del pic del feix incident.
- 3) Es representen les posicions determinades en canals en funció de les posicions teòriques (tabulades) del NAC. S'efectuen els ajustos *cubic spline* i es visualitzen les corbes canals versus 2θ i canals versus $\Delta 2\theta$ obtingudes. Es guarden les funcions de calibratge corresponents.

El procés s'efectua un cop al més per cada configuració i condicions de mida de capil·lar i amplada de feix. A més cal refer els calibratges cada vegada que es modifiqui o verifiqui l'alineació o centratge de l'equip⁹ i cada vegada que es canviï el tub de raigs X.

Un cop efectuada una experiència concreta en l'equip cal aplicar a les dades obtingudes el calibratge angular corresponent. Addicionalment les dades es liniaritzen: es transformen a dades de mida de pas constant. En el nostre cas la liniarització produeix sempre dades amb mida de pas igual a $0.029^\circ 2\theta$.

Les adquisicions de dades s'efectuen amb el software *WinAcq* d'Inel. L'avaluació de dades per la determinació de les posicions dels pics, els calibratges i les linearitzacions es realitzen per mitjà del software *WinFit* també d'Inel. Els fitxers de sortida són binaris (d'extensió *.DAT* per defecte) i es poden convertir a ASCII (d'extensió *.TXT* per defecte).

⁸ Cal col·locar un absorbent, normalment una làmina d'alumini, sobre la finestra de Beril·li del detector en la zona de canals on incidirà el feix incident per evitar la saturació d'aquests canals de mesura.

⁹ El centratge de l'equip implica alinear el mirall, el monocromador, el canó del feix incident i el desplaçament longitudinal del tub. S'efectua cada vegada que s'observa una anomalia i cada vegada que s'efectua un canvi de configuració o del tub de raigs X.

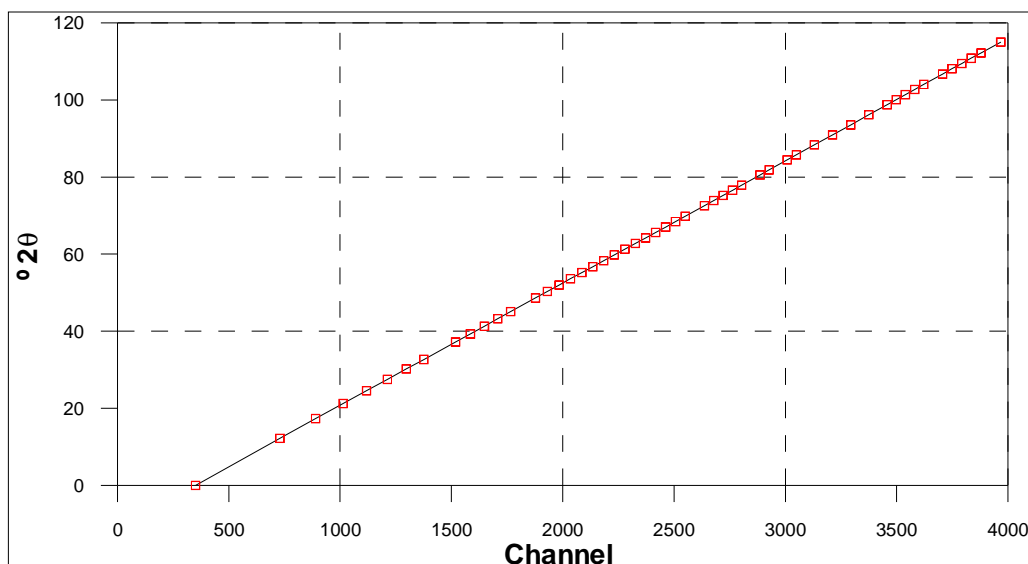


Figura II.16a. Corba de calibratge del difractòmetre *Inel CPS-120* de la Unitat de DRX dels SCT de la UB. Obtinguda amb ajustos *cubic spline* de les posicions de 51 pics del NAC i el pic del feix incident.

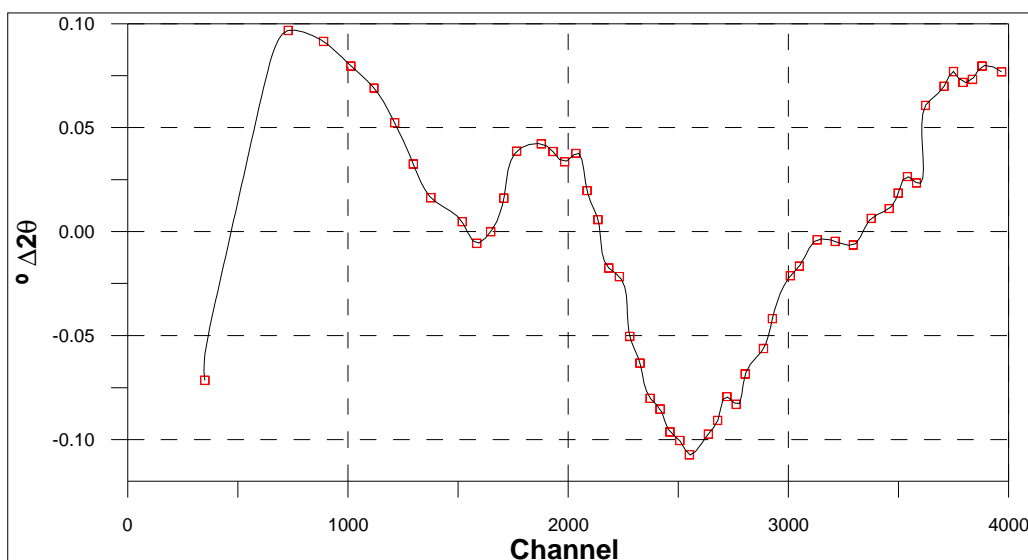


Figura II.16b. Corba d'ajustos *cubic spline* de canals en funció de $\Delta 2\theta$ (vegeu text) de la corba de calibratge de la figura II.16a.

II.4 EL DIFRACTÒMETRE PHILIPS MRD

El difractòmetre *Philips MRD (Materials Research Diffractometer)* és un equip multipropòsit. Disposa d'òptiques intercanviables del feix incident i del feix difractat que permeten treballar en tres configuracions diferenciables, i s'hi poden instal·lar diferents dispositius portamostres. Es tracta d'un equip pensat fonamentalment per la caracterització de materials en capa prima, tot i que permet caracteritzar-ne d'altres. L'equip està constituït per un armari o consola amb la cabina blindada a la part superior i amb la part inferior que inclou el generador d'alta tensió i els mòduls amb els components elèctrics i electrònics de control. A l'interior de la consola s'hi situen el goniòmetre, el tub de raigs X, la plataforma portamostres i el detector, adossats a una ampla base o plataforma horitzontal. La figura II.17 mostra el difractòmetre *Philips MRD* en ús a la Unitat de DRX dels SCT de la UB.



Figura II.17. Vista global del *Difractòmetre Philips MRD* en la seva ubicació actual.

II.4.1 EL GONIÒMETRE, EL TUB DE RAIGS X I EL GENERADOR

El goniòmetre és horitzontal de 320 mil·límetres de radi. Tant els motors de ω com de 2θ presenten reduccions dels engranatges. Així les mides de pas mínimes són de 0.00025° en ω , i de 0.0005° en 2θ , necessàries en determinades experiències en les configuracions d'alta resolució. El goniòmetre disposa a més d'un codificador angular (*angle encoder*) que permet la determinació precisa, en un arc de segon, de l'angle ω [25].

El tub de raigs X és de Cu de focus fi llarg ($12 \times 0.4 \text{ mm}^2$)¹⁰. És treballa amb el focus puntual del tub. Així per l'angle de *take off* habitual de 6° les dimensions del focus són de $1.3 \times 0.4 \text{ mm}^2$. A la carcassa de suport del tub, just davant de les finestres de Beril·li, s'hi disposa una anella que conté els diferents filtres per l'eliminació de la línia $K\beta$ per les diferents radiacions. És força habitual utilitzar els filtres, normalment en aplicacions de l'òptica de baixa resolució, i en concret el de Níquel per la radiació de Coure.

El generador d'alta tensió és un *Philips PW1830* [26]. Permet una potència màxima de treball de 3 kW, amb un alt voltatge màxim de 60 kV i una corrent de l'anticàtode màxima de 60 mA. En les experiències efectuades en aquest treball la potència de treball ha estat de 1.4 kW, a 35 kV i 40mA.

II.4.2 LES ÒPTIQUES DEL FEIX INCIDENT I DEL FEIX DIFRACTAT. LES TRES DIFERENTS CONFIGURACIONS

El difractòmetre ofereix tres possibles configuracions. Dues d'alta resolució i una anomenada, per contraposició, de baixa resolució. En difracció d'alta resolució cal reduir la divergència angular del feix incident, cal reduir al màxim l'eixamplament dels pics per dispersió de la longitud d'ona, i cal poder treballar amb mides de pas petites en ω (el que s'aconsegueix amb els reductors dels engranatges del motor) [27]. En general calen experiències de difracció d'alta resolució per efectuar estudis en capes de creixements epitaxials d'alta qualitat cristal·lina (per determinar-ne el tipus de deformació i la composició principalment), generalment de materials semiconductors, i per caracteritzacions de determinats cristalls d'elevat grau de perfecció (vegeu per exemple les referències [28] i [29]). En les configuracions d'alta resolució del

¹⁰ En principi l'equip permet treballar únicament amb radiació de Coure. Amb tot, i en el cas de treballar en la configuració de baixa resolució, es poden muntar i s'hi munten tubs d'altres anticàtodes.

diffractòmetre *MRD* l'òptica del feix incident està constituïda per un monocromador de Bartels [30].

El monocromador de Bartels [30] és un monocromador de quatre cristalls. Està constituït per dos blocs de Germani en forma de U. Els blocs estan tallats per poder monocromatitzar bé amb la reflexió 220 o bé amb la 440. El feix incident és diffractat per cada un dels cristalls (vegeu la figura II.18) i el feix emergent és monocromàtic i molt poc divergent. El més habitual és treballa amb la reflexió 220 i amb els quatre cristalls. Llavors la resolució angular és de 12 arcsegons. Amb la reflexió 440 i amb els quatre cristalls la resolució és de 5 arcsegons. Alternativament el monocromador es pot disposar per tal d'utilitzar tan sols el primer bloc en U, i per tant sols dos cristalls. Es parla llavors de resolució mitjana, de 60 i 250 arcsegons en els casos de la reflexió 220 i 440 respectivament. La taula 2.2 relaciona les quatre possibles disposicions del monocromador de Bartels amb les citades resolucions i amb les seves respectives intensitats relatives [25]. Els canvis d'una a altra disposició s'efectuen actuant sobre el motor d'orientació dels cristalls respecte el feix [31].

Disposició: Número de cristall i reflexió	Resolució. Divergència angular en arcsegons	Intensitat relativa
4 cristalls; 440	5	0.08
4 cristalls; 220	12	1
2 cristalls; 440	60	0.3
2 cristalls; 220	250	3

Taula 2.2. Resolucions i intensitats relatives per les diferents disposicions del monocromador de Bartels en el diffractòmetre *Philips MRD*.

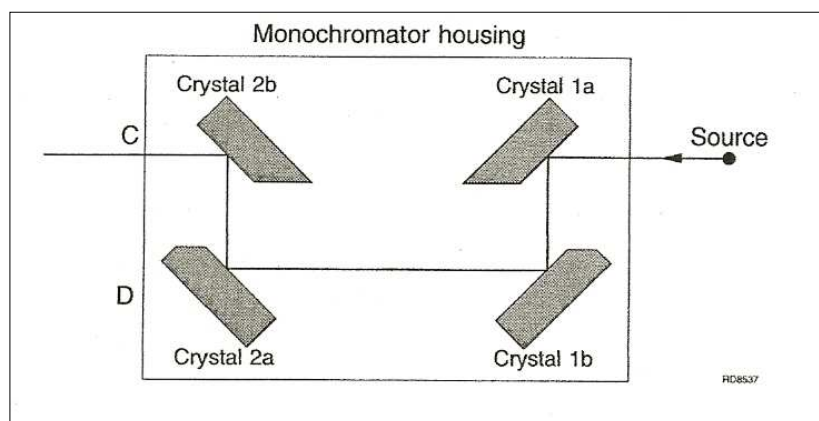


Figura II.18. Monocromador de Bartels. Representació esquemàtica [25].

En la configuració anomenada de baixa resolució l'òptica del feix incident és un col·limador de comportes creuades [25]. El canvi del monocromador de Bartels al col·limador, i viceversa, és gairebé immediat i s'efectua per mitjà d'una maneta. No és necessari realinear l'equip cada vegada que s'efectua el canvi. El col·limador de comportes creuades és un tub cilíndric adossat al tub per un extrem i amb sistema de comportes per regular l'alçada i l'amplada del feix en l'altre. El valor de l'amplada i l'alçada es controla per mitjà de reguladors micromètrics. Normalment l'amplada del feix es regula entre 0.5 i 2 mil·límetres i l'alçada entre 0.5 i 5 mil·límetres. Els valors recomanats són 1 mil·límetre d'amplada i 2 d'alçada. Llavors la resolució angular és de l'ordre de 0.25° .

En el feix diffractat el sistema permet treballar amb tres modalitats [25]: en esclatxa de recepció; amb el col·limador per feix paral·lel; i amb la modalitat de triple eix amb el col·limador de Bonse-Hart [32].

En la modalitat d'esclatxa de recepció l'òptica és simplement un suport que permet la col·locació de diferents finestres de recepció just davant del detector. Es pot escollir entre finestres d'obertures angulars de 2.0 , 0.6 , 0.4 i 0.2° . S'utilitza en configuració d'alta resolució

amb el monocromador de Bartels en el feix incident. Habitualment es treballa amb la finestra de 2.0° o sense finestra.

El col·limador per feix paral·lel és l'opció pel cas de treballar amb la configuració anomenada de baixa resolució (amb el col·limador de comportes creuades en el feix incident). El col·limador està constituït per un conjunt de plaques metàl·liques paral·leles (escletxes Soller verticals, en aquest cas) de 9.6 centímetres de llarg i 0.3° d'obertura angular. Opcionalment entre el col·limador i el detector es pot disposar un monocromador pla de *Grafit* pirolític. El monocromador és el sistema habitual per l'eliminació de les línies $K\beta$, i per millorar la relació pic/ fons, en les aplicacions de baixa resolució. Addicionalment just davant del detector és pot posicionar una escletxa de recepció de 0.45 mil·límetres d'amplada.

El col·limador de Bonse-Hart [32] és un cristall de Germani en forma de U que se situa just abans del detector, i que està orientat segons la reflexió 220. El feix secundari es torna a monocromatitzar abans de ser detectat, el que limita l'angle d'acceptació del detector a 12 arcsegons. És una opció per alta resolució amb el monocromador de Bartels en el feix incident. Es parla de configuració de triple eix doncs el feix suporta tres sèries de reflexions (fins amb set cristalls): la primera en el monocromador de Bartels; la segona en la mostra; i la tercera en el col·limador de Bonse-Hart

Per poder disposar de les tres òptiques, el difractòmetre incorpora dos braços en el feix difractat. Un pel col·limador de feix paral·lel i l'altre per les modalitats d'escletxa de recepció i de triple eix. Cada braç disposa en el seu extrem d'un suport pel detector que s'ha de canviar d'una a l'altre posició en funció de la configuració escollida¹¹. El suport per les modalitats d'escletxa de recepció i de triple eix disposa de dues obertures. El feix difractat passarà per una o altre obertura, o a través del braç del col·limador de feix paral·lel, segons seleccionem per software el desplaçament o *offset* corresponent a cada òptica.

La figura II.19 mostra la plataforma base i el goniòmetre del difractòmetre *MRD*, amb el tub, el dispositiu portamostres i el detector. S'observen les dues òptiques del feix incident amb la maneta per l'intercanvi, i els dos braços del feix difractat.

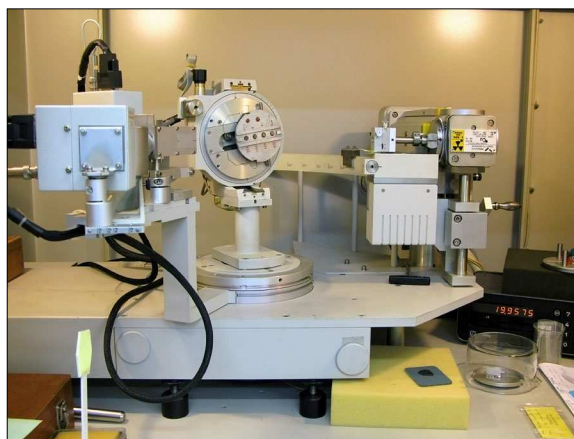


Figura II.19. Plataforma base del difractòmetre *Philips MRD*. Goniòmetre, tub, braç del feix incident, dispositiu portamostres, braços del feix difractat i detectors.

El tipus d'òptica del feix difractat defineix les tres possibles configuracions en que pot treballar l'equip [25]:

1. Configuració bàsica d'alta resolució, amb el monocromador de Bartels en el feix incident i amb la modalitat d'escletxa de recepció en el feix difractat (modalitat de 5 cristalls¹²).

¹¹ Alternativament si es disposa de dos detectors es poden deixar muntats un en cada suport.

¹² Tres cristalls en el cas d'utilitzar tan sols els dos primers cristalls del monocromador de Bartels, en la també anomenada disposició de resolució mitjana.

Es mostra esquematitzada a la figura II.20. S'utilitza per efectuar caracteritzacions de diferents tipus de cristalls i de creixements epitaxials d'elevada qualitat cristal·lina.

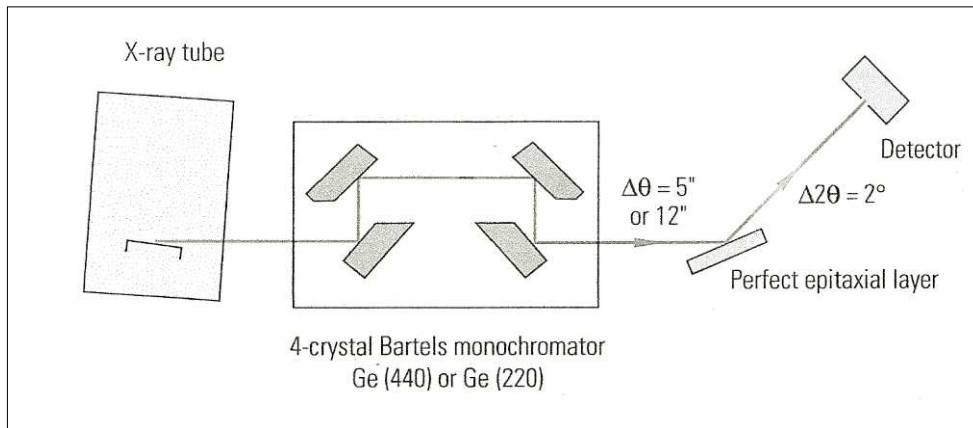


Figura II.20. Esquema de la configuració bàsica d'alta resolució del difractòmetre Philips MRD [25].

- Configuració d'alta resolució de triple eix, amb el monocromador de Bartels en el feix incident i el col·limador de Bense-Hart en el difractat (modalitat de 7 cristalls). És la configuració representada a la figura II.21. La utilització més habitual d'aquesta configuració és per efectuar mapes d'espai recíproc en mostres de creixement epitaxials d'elevada qualitat cristal·lina, quan interessa diferenciar entre eixamplaments deguts a defectes cristal·lins i els que provoquen variacions en els espaiats reticulars (variacions en 2θ) per causa, normalment, de canvis en composició.

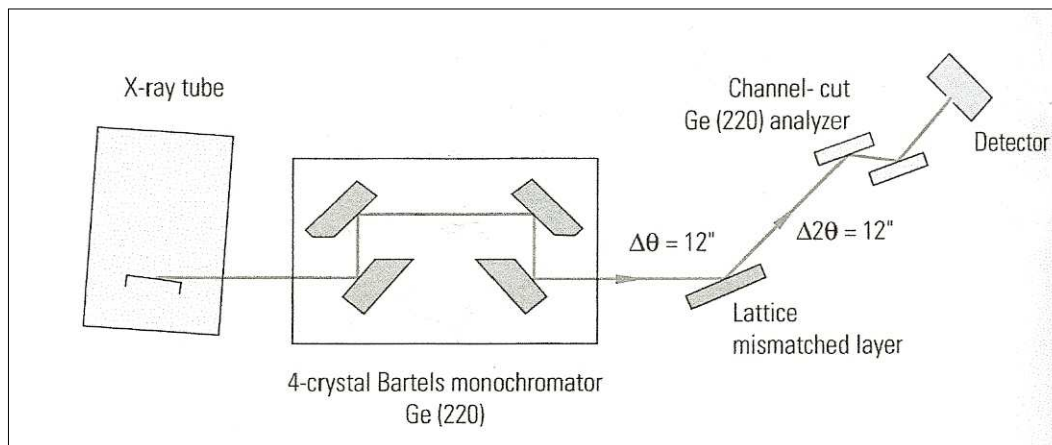


Figura II.21. Esquema de la configuració de triple eix d'alta resolució del difractòmetre Philips MRD [26].

- Configuració de baixa resolució. Amb el col·limador de comportes creuades en el feix incident i el col·limador per feix paral·lel en el difractat, normalment amb el monocromador pla de Grafit. La figura II.22 representa aquesta configuració. S'utilitza per caracteritzacions en capes de forta orientació preferent, capes epitaxials d'elevat grau de mosaicitat (de materials superconductors, per exemple), i també per estudis en materials més policristal·lins: estudis de textures i de determinació de tensions residuals (en el cas de disposar del dispositiu portamostres idoni); i també, eventualment, per anàlisis de fases i altres aplicacions clàssiques de la difracció de pols.

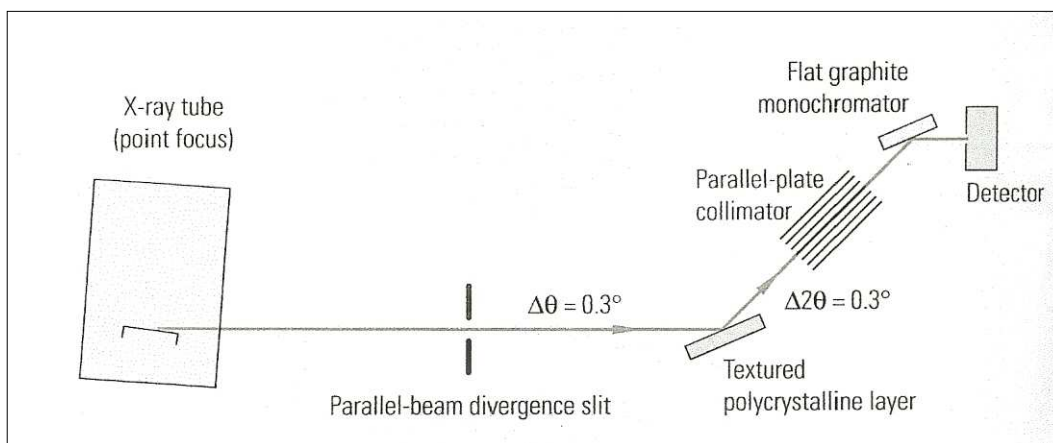


Figura II.22. Esquema de la configuració anomenada de baixa resolució, amb el monocromador pla de grafit, del difractòmetre *Philips MRD* [26].

II.4.3 LA PLATAFORMA PORTAMOSTRES I EL DETECTOR

La plataforma portamostres del difractòmetre *MRD* dels SCT de la UB és un cercle d'Euler obert [25]. El cercle permet dos moviments angulars addicionals de la mostra: la inclinació segons l'eix horitzontal dins el pla de difracció, que defineix l'angle ψ , que pot variar de $+90^\circ$, mostra horitzontal, a -5° ; i la rotació segons l'eix perpendicular al pla de la mostra, que defineix l'angle ϕ , permetent-se rotacions completes (de 0 a 360°). El dispositiu constitueix el goniòmetre en un de quatre cercles, adequat per anàlisis de textures (realització de figures de pols) i de determinació de tensions residuals (amb angles de desacoblament, en ψ , de fins 90°).

La plataforma pot incorporar tres dispositius portamostres diferents. Un que permet la translació de la mostra en relació al feix, mecanitzada en una direcció, la de X, i manual en la direcció Y perpendicular. El segon permet l'ajust precís en alçada de la mostra (direcció Z). El tercer és un dispositiu per mostres de gruix i posició fixes, pensat per oblees de 0.35 mil·límetres de gruix.

El detector és proporcional de cambra segellada (*Philips PW1711/70*) [33]. El gas d'ionització és Xenó i el gas de refrigeració Metà. El difractòmetre *MRD* dels SCT de la UB disposa de dos detectors proporcionals idèntics. El segon és, en principi, per poder efectuar mesures en base al mètode de BOND [34]. El segon detector cal situar-lo llavors manualment en un suport específic per mesurar en la zona d'angles negatius de 2θ . Habitualment els dos detectors se situen un en cada suport de cada braç del feix difractat. D'aquesta forma s'estalvia el canvi de detector cada vegada que es passa d'òptica de baixa a alta resolució, o viceversa (vegeu la figura II.19).

II.4.4 CONTROL DEL DIFRACTÒMETRE I EXPERIÈNCIES EFECTUADES

El control del difractòmetre es realitza a través d'un microordinador PC i per mitjà dels softwares de control *PC-APD*, *PC-MRD*, *PC-TEXTURE* i *PC-STRESS*, en funció de les aplicacions. Els fitxers de resultats es guarden en formats específics fàcilment convertibles a formats ASCII convencionals.

En aquest treball s'han efectuat únicament unes poques anàlisis en l'òptica de baixa resolució i amb el monocromador de Grafit. En aquesta configuració s'efectuen controls periòdics de l'alineació per mitjà del patró de Silici SRM 640b [5] o SRM-640c [6], o per mitjà de la pastilla sinteritzada de Silici part del *kit* original de l'equip.

II.5 EL DIFRACTÒMETRE PANalytical X'PERT PRO MPD ALPHA-1

Els difractòmetres *X'Pert PRO* de *PANalytical* [35] es caracteritzen pel seu sistema *PreFIX*. El sistema *PreFIX* (de l'anglès *Pre-aligned Fast Interchangeable X-ray modules*) permet el canvi de mòduls i altres variacions de configuració quasi sense necessitat d'efectuar alineacions, havent-se d'ajustar, en general, solament i en alguns casos l'alçada del tub. Els mòduls que es poden intercanviar estan prealineats de fabrica i poden ser òptiques del feix incident, dispositius portamostres i òptiques del feix difractat. Les altres variacions de configuració realitzables dins el concepte *PreFIX* són la rotació del tub de la posició de focus lineal a la de focus puntual i viceversa, i canvis en el posicionament del tub respecte a determinades òptiques del feix incident.

II.5.1 COMPONENTS DELS DIFRACTÒMETRES X'PERT PRO. CARACTERÍSTIQUES DISTINTIVES DEL SISTEMA MPD ALPHA-1

Els difractòmetres *X'Pert PRO* consten dels següents components:

- L'armari o consola, amb la cabina blindada a la part superior, i amb la part inferior on s'inclouen el generador d'alta tensió, les fonts d'alimentació, els controladors electrònics i de mesura amb un microprocessador, i espai addicional disponible per altres unitats de control com les necessàries, per exemple, per cambres de temperatura i detectors no convencionals.
- El goniòmetre a l'interior de la cabina blindada.
- El tub de raigs X dins la carcassa - suport blindada muntada en el goniòmetre.
- Les òptiques dels feixos incident i difractat muntades en els braços del goniòmetre.
- La plataforma portamostres adossada al centre del goniòmetre.
- El detector. Adossat al braç del feix difractat.

En els difractòmetres *X'Pert PRO MPD (Multi-Purpose Diffractometer)* el goniòmetre és un *PW3050/60* [36] de resolució estàndard amb mida de pas mínima de 0.001° en $2\theta^{13}$. El difractòmetre *X'Pert PRO MPD Alpha-1* de la Unitat de DRX dels SCT de la UB és de 240 mil·límetres de radi. En els difractòmetres *Alpha-1* el goniòmetre està muntat verticalment (el pla de difracció és vertical i els eixos del goniòmetre són horitzontals) i és un goniòmetre $\theta/2\theta$.

La característica distintiva dels difractòmetres *Alpha-1* [36] és el monocromador primari focalitzant. El braç del feix incident on s'hi munta el monocromador és específic i conté un suport amb dues posicions *PreFIX* pel tub de raigs X. En la posició estàndard el monocromador no és operatiu i el tub està entre el propi monocromador primari i el dispositiu portamostres. Llavors es treballa amb la radiació $K\alpha$ ($K\alpha_1 + K\alpha_2$). En l'altre posició el tub se situa més lluny de la mostra, el monocromador és operatiu i es treballa amb la radiació $K\alpha_1^{14}$. El monocromador focalitzant és un monocristall corbat de Ge (111) de tipus Johansson [37, 38]. El focus lineal provenint del tub de raigs X incideix en el cristall i focalitza el feix monocromàtic resultant en el cercle de focalització del difractòmetre. La figura II.23a mostra el goniòmetre del difractòmetre *X'Pert PRO MPD Alpha-1* amb el tub en la posició *PreFIX* que fa operatiu el monocromador. La figura II.23b mostra el mateix goniòmetre amb el tub en la posició *PreFIX* per treballar amb la radiació $K\alpha_{1+2}$.

¹³ El goniòmetre de *PANalytical* d'alta resolució és el *PW3050/65* muntable en difractòmetres *X'Pert PRO MRD (Materials Research Diffractometer)*. La mida de pas mínima és de 0.0001° .

¹⁴ El percentatge de radiació $K\alpha_2$ residual és inferior al 2%.

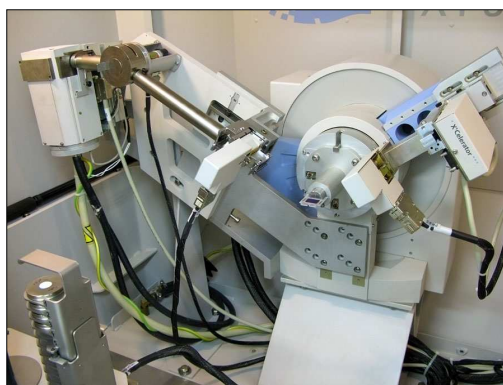


Figura II.23a. Goniòmetre de l'equip X'Pert PRO MPD Alpha-1. Configuració de $K\alpha_1$, plataforma portamostres estàndard PW2071/60 i detector X'Celerator.



Figura II.23b. Goniòmetre de l'equip X'Pert PRO MPD Alpha-1. Configuració de $K\alpha_{1+2}$, plataforma portamostres amb spinner PW3064/00 i detector X'Celerator.

En el difractòmetre X'Pert PRO MPD Alpha-1 amb el monocromador primari focalitzant operatiu cal doncs sempre una configuració de geometria Bragg-Brentano. El monocromador es pot utilitzar amb radiació de Coure o de Cobalt. El de la Unitat de DRX dels SCT de la UB està configurat per radiació de Coure. Quan s'hi treballa s'usa el focus lineal d'un tub de raigs X de Coure i la longitud d'ona és la de la $K\alpha_1$ del Cu: $\lambda=1.5406 \text{ \AA}$. Tal i com pot veure a la figura II.23a cal col·locar una esclatxa de 2° (*irradiation slit*) just abans del monocromador que limita l'acceptació del feix incident pel cristall a 2° . Llavors les divergències equatorial i axial del feix emergent del monocromador són de 2° .

II.5.2 EL TUB, EL GENERADOR I LES CONFIGURACIONS

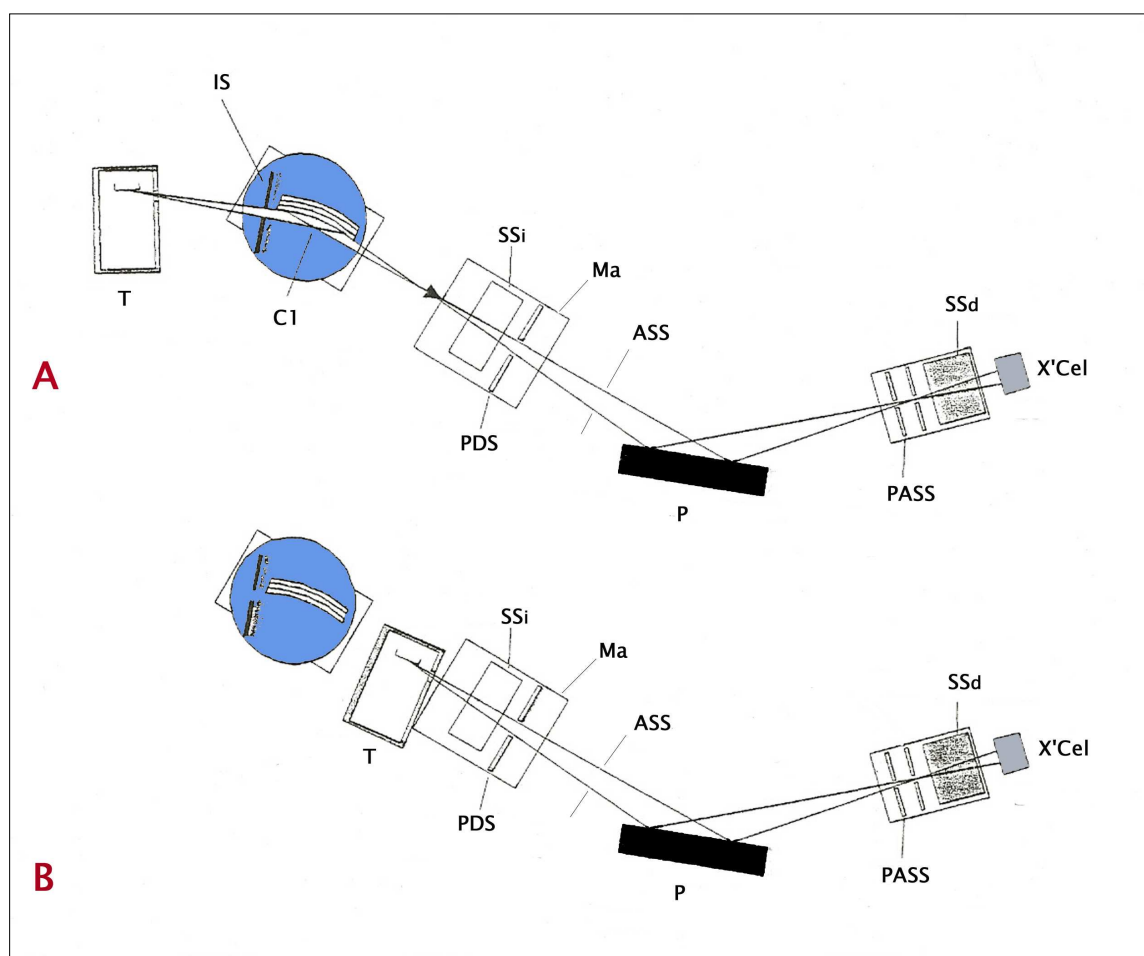
Actualment l'equip disposa únicament de tub de raigs X de Coure. És tracta d'un tub ceràmic de focus fi llarg (*long fine focus*) [39]. La secció de l'anticàtode és de $(12 \times 0.4) \text{ mm}^2$. En totes les configuracions actuals s'utilitza el seu focus lineal amb un angle de *take off* de 6° . El focus lineal és llavors de $(12 \times 0.04) \text{ mm}^2$.

El generador d'alta tensió [36] permet una potència màxima de treball de 3 kW, amb un alt voltatge màxim de 60 kV i una corrent de l'anticàtode màxima de 60 mA. Està controlat per software. En totes les experiències efectuades per aquest treball la potència de treball ha estat de 1.8 kW amb 45 kV i 40mA.

L'òptica de geometria Bragg-Brentano necessària per la configuració amb monocromador primari i radiació $K\alpha_1$ és la mateixa que s'utilitza per la configuració també de geometria Bragg-Brentano sense monocromador primari i amb radiació $K\alpha_{1+2}$. En el segon cas i en el cas del difractòmetre de la Unitat de DRX dels SCT de la UB la monocromatització és mitjançant filtre de Níquel (per l'eliminació dels fons continu i de la línia $K\beta$), que es pot col·locar en el feix incident o en el difractat. Aquestes dues configuracions són actualment les úniques disponibles

en el difractòmetre. Es pot parlar llavors de difractòmetre de geometria Bragg-Brentano $\theta/2\theta$ de 240 mil·límetres de radi. El pas d'una configuració a l'altre no requereix en principi cap alineació i cal simplement canviar la posició del tub. Amb tot és del tot aconsellable efectuar el procés d'ajust fi del monocromador després d'un canvi a la configuració de $K\alpha_1$. Per altra banda quan cal ajustar l'alçada del tub cal fer-ho amb la configuració de $K\alpha_{1+2}$. Lògicament el moviment dels cercles de θ i 2θ és independent, sent llavors més correcte referir-se al primer com cercle de ω . A més dels escombrats habituals $\theta/2\theta$ associats a l'òptica de parafocalització de Bragg-Brentano, es poden efectuar escombrats $\omega/2\theta$, ω i 2θ .

Les figures II.24a i b són esquemes de les dues geometries Bragg-Brentano, la de $K\alpha_1$ i la de $K\alpha_{1+2}$. Els dispositius dins del cercle de focalització i el detector són exactament els mateixos per les dues òptiques. S'expliquen detalladament a continuació diferenciant entre l'òptica del feix incident, els dispositius portamostres, l'òptica del feix difractat i el detector.



T	Tub de raigs X
IS	Irradiation slit
C1	Monocromador primari
SSi	Esclatxes Soller feix incident
PDS	Finestres de divergència programables
Ma	Màscara
ASS	Finestra d'antidispersió del feix incident
P	Mostra
PASS	Finestres d'antidispersió del feix difractat programables
SSd	Esclatxes Soller feix difractat
X'Cel	Detector X'Celerator

Figura II.24. Esquemes de les configuracions de geometria Bragg-Brentano del difractòmetre PANalytical X'Pert PRO MPD Alpha-1: a) Configuració de $K\alpha_1$; b) configuració de $K\alpha_{1+2}$. Descripció dels components.

II.5.3 L'ÒPTICA DEL FEIX INCIDENT DINS EL CERCLE DE FOCALITZACIÓ

La figura II.25 mostra aquesta òptica. Tot el conjunt constitueix un mòdul *PreFIX*. Observem en primer lloc un espai per col·locar filtres o absorbents [40]. Es disposa de filtre de Níquel. De 20 μm de gruix s'utilitza ocasionalment¹⁵ en la configuració de $K\alpha_{1+2}$. Redueix la intensitat de la línia $K\beta$ en un 99% i la de la $K\alpha$ en un 58 %. Els absorbents disponibles són de Coure de 0.1 i 0.2 mil·límetres de gruix, amb factors d'atenuació de 100 i 10000 aproximadament i respectiva. Els absorbents s'utilitzen bé en els processos d'alineació o bé en els casos de mostres de gran poder difractant, com per exemple monocristalls o mostres de forta orientació preferent.

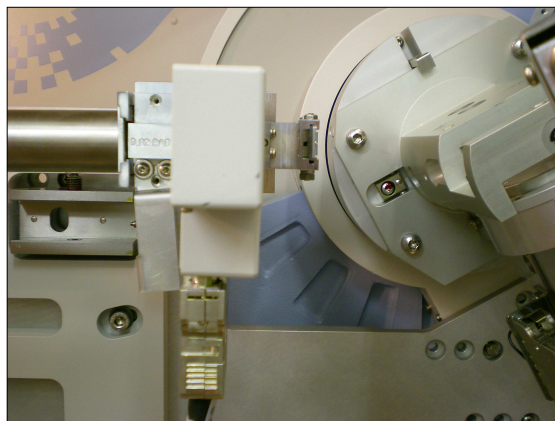


Figura II.25. Òptica *PreFIX* del feix incident, dins el cercle de focalització, del difractòmetre *Alpha-1* de la Unitat de DRX dels SCT de la UB.

A continuació se situen les esclatxes Soller [41], verticals, s'utilitzen per reduir la divergència axial. Se'n disposa de 0.02 i 0.04 radiants d'obertura. En la configuració de $K\alpha_1$, l'esclatxa de 2° situada just abans del monocromador determina la divergència axial a 2°. L'ús de les esclatxes Soller de 0.04 radiants no redueix addicionalment la divergència axial, i si en canvi es perd intensitat. Per aquest motiu, normalment en la configuració de $K\alpha_1$ no s'utilitzen les esclatxes Soller del feix incident de 0.04 radiants, i sols es col·loquen quan interessa les de 0.02 radiants. En la configuració de $K\alpha_{1+2}$ s'utilitzen ambdues.

Per controlar la divergència equatorial i en conseqüència la longitud irradiada (IL) sobre la mostra, el difractòmetre disposa d'un sistema de finestres de divergència programables [42]. Les finestres se situen a 10 centímetres de distància del cercle de focalització. L'obertura de les finestres està controlada per software i es pot treballar en dues modalitats: En mode d'obertura fixa, podent escollir entre obertures de 1/32, 1/16, 1/8, 1/4, 1/2, 1, 2 i 4°; i en mode d'obertura variable, en que l'obertura es fa canviar automàticament en funció de l'angle ω per tal d'obtenir una longitud irradiada (IL) constant, a escollir entre 0.5 i 20 mil·límetres en intervals de 0.1¹⁶. Quan es treballa amb mode de divergència fixa, la IL es pot calcular mitjançant la següent expressió:

$$IL = \frac{R \times (\sin \omega \times \sin \delta)}{(\sin^2 \omega \times \sin^2 (\delta / 2))} \approx \frac{R \times \delta}{\sin \omega} \quad (2.3)^{17}$$

on IL és la longitud irradiada, R el radi del difractòmetre, 240 mil·límetres en aquest cas, ω l'angle entre el feix incident i el pla de la mostra i δ l'angle d'obertura de l'esclatxa de divergència fixa.

¹⁵ És més habitual situar el filtre en el feix difractat.

¹⁶ En mode de finestra de divergència variable la longitud irradiada es pot desplaçar controladament per software fent-se asimètrica respecte al centre del portamostrs.

¹⁷ Aquesta equació es de fet la mateixa que la primera de les expressions (2.2) del subcapítol II.1.

Després de les esclatxes de divergència i en direcció a la mostra a 11.5 centímetres de distància del cercle de focalització, trobem l'espai per situar les màscares [43]. Les màscares definiran l'amplada (distància en la direcció axial) del feix sobre la mostra (IW). Es tracta de peces metàl·liques perforades. La longitud de la perforació en la direcció axial defineix IW. Se'n disposa de quatre, marcades com '5', '10', '15' i '20'. La IW depèn de la màscara escollida, del radi del difractòmetre, de la distàncies respecte al cercle de focalització de les diferents esclatxes i de l'obertura angular de les esclatxes Soller del feix incident. En el nostre cas les IW són respectivament de 4.5, 9.5, 14.5 i 19.5 mil·límetres quan les esclatxes Soller són de 0.02 radiants, i de 7, 12, 17 i 22 mil·límetres quan les Soller són de 0.04 radiants.

Finalment i més prop de la mostra, a 140 mil·límetres del cercle de focalització (i a 100 mil·límetres del centre del portamostres, i de l'eix del goniòmetre, en conseqüència) se situa la finestra d'antidispersió [42]. És tracta, en aquest cas, d'esclatxes d'obertura angular fixa. Normalment l'obertura angular s'hauria d'escollir igual a la de la de la finestra de divergència. Resulta que les esclatxes que s'utilitzen són les mateixes que les de divergència en els difractòmetres amb suports de finestres de divergència fixes (no programables), i l'obertura angular que marquen és la que correspon a la posició d'aquelles finestres de divergència. En aquells difractòmetres les finestres de divergència se situen a 87 mil·límetres del cercle de focalització. La correspondència aproximada entre l'obertura en que estan marcades i la real corresponent a la posició del suport de les finestres d'antidispersió en el difractòmetre que ens ocupa és la següent:

Marca	Obertura real
1/32°	0.02°
1/16°	0.04°
1/8°	0.08°
1/4°	0.16°
1/2°	0.31°
1°	0.62°
2°	1.24°
4°	2.48°

A efectes pràctics la finestra d'antidispersió a escollir és la que està marcada amb el valor doble a la que utilitzarem de divergència. Correspon, tot i que sempre és lleugerament major, a una obertura angular real propera a la de divergència. En el cas de treballar amb finestres de divergència variable, la finestra d'antidispersió a escollir haurà de ser la menor possible que asseguri la no reducció de la IL escollida en tot el rang angular de mesura. S'ha de calcular el valor de l'obertura angular real de la finestra d'antidispersió a escollir aïllant δ en l'expressió (2.2), sent ω el de l'angle màxim del rang angular estudiat.

II.5.4 LES PLATAFORMES PORTAMOSTRES

En el difractòmetre *Alpha-1* de la Unitat de DRX dels SCT de la UB es disposa actualment de dos tipus de dispositius en els que es munten les mostres a analitzar. Per una banda la plataforma estàndard *PW2071/60* per mostres estacionaries [44], i per l'altra la plataforma *PW3064/00* per muntar mostres circulars que giraran durant l'anàlisi (*Sample Spinner*) [44]. Ambdues plataformes són mòduls *PreFIX*.

A la figura II.26 podem observar la plataforma *PW2071/60* estàndard. El pla de difracció de les mostres que s'hi munten queda determinat mitjançant una pinça tensionada. S'hi poden muntar bé directament mostres en peça planes de gruix màxim 5 mil·límetres, o bé mostres, normalment en pols, preparades en portamostres plans. Es tracta d'una plataforma força versàtil pel que fa al tipus de portamostres que s'hi poden col·locar. És el dispositiu normalment utilitzat durant els procediments d'alineació i s'usa sols esporàdicament per analitzar mostres. Es disposa dels portamostres plans d'alumini *PW1172/01* (figura II.26), rectangulars amb

cavitat per col·locar la mostra de volum 15 mm x 20 mm x 1.8 mm i amb sistema per carrega dorsal, muntables en aquesta plataforma [45].

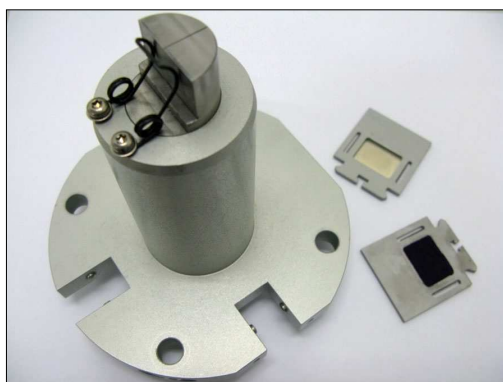


Figura II.26. Plataforma portamostres estàndard PW2071/60, i portamostres d'alumini PW1172/01 a utilitzar.

En la plataforma de *Sample Spinner* PW3064/00 les mostres a analitzar es poden fer girar segons l'eix perpendicular al pla de difracció, podent-se escollir entre les següents velocitats de rotació: 2, 1, 1/2, 1/4, 1/8 i 1/16 voltes per segon. La plataforma que es disposa està associada a un carregador de mostres de 16 posicions PW3065/01 [46]. La figura II.27 mostra la plataforma i el carregador de mostres muntats en el goniòmetre. La plataforma admet portamostres circulars metàl·lics i magnètics de 51.5 mil·límetres de diàmetre i 8.5 mil·límetres d'alçada. Els portamostres de la sèrie PW18xx comercialitzats per PANalytical són els normalment utilitzats. Quinze de les setze mostres que es poden carregar es col·loquen en un *magazine* extraïble. La setzena se situa sota el *magazine* i s'anomena posició monitora¹⁸. La figura II.28 mostra el *magazine* fora del carregador. El procés de carrega i descarrega de les mostres cap a la plataforma *Sample Spinner* és automàtic i està controlat per software.

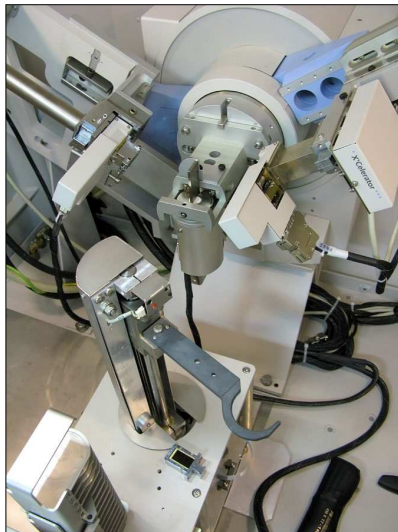


Figura II.27. Carregador de mostres de 15 posicions i plataforma *Sample Spinner* PW3064/00. Mostra en posició d'anàlisi i *beam-knife* instal·lat.

Opcionalment quan es treballa amb el *Sample Spinner* es pot col·locar una peça metàl·lica en forma de ganiveta sobre la mostra que té la funció de reduir la senyal deguda a la difusió de l'aire, i així disminuir el fons i millorar la relació pic/fons dels diagrames de difracció, especialment a angles baixos. És l'anomenat *beam-knife* i es mostra a la figura II.28 [47]. La distància entre el *beam-knife* i la mostra es pot regular entre 0.5 i 5 mil·límetres. S'ha de

¹⁸ La posició monitora està pensada per col·locar-hi una mostra de control, per monitoritzar la intensitat quan cal fer anàlisis quantitativa de fases de moltes mostres, per exemple, o simplement per tenir un control periòdic del rendiment del tub de raigs X i de l'alineació del difractòmetre. A efectes pràctics, malgrat tot, normalment s'utilitza com una posició qualsevol.

determinar el valor òptim d'aquesta distància. És el mínim possible que no obstrueixi ni el feix incident ni el difracte. Aquest valor òptim depèn del rang angular de mesura i de la finestra de divergència escollida. Lògicament serà més gran quan majors siguin l'obertura de la finestra de divergència i l'angle 2θ final de la mesura. Al manual d'instruccions del difractòmetre [47] trobem les expressions necessàries per efectuar el càlcul de la distància idònia.



Figura II.28. Magazine del carregador de mostres de 15 posicions, i *beam-knife* per la plataforma portamostres *Sample Spinner PW3064/00*.

A continuació es descriuen els portamostres de la sèrie *PW18xx* actualment disponibles [45]:

- Portamostres *PW1811/16* i *PW1811/27*. Són els que es mostren a la figura II.29a. Les cavitats on es munta la mostra són cilíndriques de 2.4 mil·límetres d'alçada i de 16 i 27 mil·límetres de diàmetre respectivament. La base dels dos portamostres és la mateixa, la *PW1811/00*. Quan s'hi munten, com habitualment, mostres en pols la càrrega pot efectuar-se frontalment o dorsal.
- Portamostres *PW1812/00* (figura II.29b). A utilitzar per mostres normalment en peça de diàmetre màxim 45 mil·límetres i alçada màxima 6.5 mil·límetres.
- Portamostres *PW1813/32* i *PW1814/32*. Són els mostrats a la figura II.29c. En aquest portamostres s'hi podent acomodar peces planes cilíndriques de diàmetres entre 30 i 32.3 mil·límetres i d'alçada màxima 6 mil·límetres. En el cas dels portamostres *PW1813/32* el pla de difracció és directament la superfície de la peça. En el cas del *PW1814/32* el pla està 0.5 mil·límetres per sota del pla de la peça. Estan dissenyats per muntar-hi mostres específiques diverses [45].
- Portamostres *PW1817/32* (figura II.29c). Es tracta d'un portamostres de fons zero. És un monocristall de Silici obliquament tallat, cilíndric de 32 mil·límetres de diàmetre i 2 mil·límetres de gruix. Es pot muntar tant en els portamostres *PW1812/00*, com en els *PW1813/32* i *PW1814/32*. S'usa generalment com a suport per muntar mostres en pols de les que se'n disposa de molt petites quantitats (inferiors a 1 mil·ligram).



a) PW1811/16 i PW1811/27



b) PW1812/00



c) PW11813/32, PW1814/32 i PW1817/32

Figura II.29. Portamostres de la sèrie PW18xxx disponibles a la Unitat de DRX dels SCT de la UB:

II.5.5 L'ÒPTICA DEL FEIX DIFRACTAT I EL DETECTOR

Es disposa d'una sola òptica del feix difractat i d'un sol detector, tipus *X'Accelerator* [48]. El conjunt constitueix un mòdul *PreFIX*. Es mostra esquemàticament a la figura II.30.

L'òptica del feix difractat inclou una finestra d'antidispersió d'obertura programable. Se situa a 13 centímetres de l'eix del goniòmetre (a 11 centímetres del cercle de focalització). El sistema és específic pel detector *X'Accelerator*. En conseqüència les obertures programades són clarament superiors a les que caldria en un sistema de detector puntual. Cal programar l'obertura equivalent a la de la finestra de divergència del feix incident. L'obertura està regulada per software i es pot treballar, com en el cas del sistema per la finestra de divergència del feix incident, amb les modalitats d'obertura fixa o variable poden escollir entre els mateixos valors.


 Figura II.30. Òptica *PreFIX* del feix difractat del difractòmetre *Alpha-1* de la Unitat de DRX dels SCT de la UB.

Entre la finestra d'antidispersió i el detector hi trobem l'espai per col·locar esclatxes Soller [41] i just abans del detector l'espai per filtres o absorbents [40]. Les esclatxes Soller, verticals, s'usen per reduir la divergència axial del feix difractat i se'n disposa de les d'obertures de 0.02 i 0.04 radiants. Els filtres i absorbents que es poden col·locar són els mateixos que els del feix incident. Habitualment en la configuració de $K\alpha_{1+2}$ del Coure, el filtre de Níquel per eliminar la línia $K\beta$ i el fons continu se situa en el feix difractat.

El detector *X'Celerator* és una marca registrada de *PANalytical* i està basat en la tecnologia *RTMS (Real Time Multiple Strip)* [48, 49]. Es pot considerar un detector posicional ultraràpid d'alta eficàcia, capaç de processar gran quantitat de comptes i d'excel·lent resolució (en principi comparable a la que poden oferir els detectors puntuals convencionals proporcionals o de centelleig). Pot processar fins a 5×10^6 comptes per segon sense saturar-se, tot i que cal evitar intensitats superiors a 1.5×10^6 comptes per segon. El factor de guany de temps per l'obtenció d'un diagrama de difracció respecte al d'un detector puntual és de l'ordre de 100.

La finestra de detecció és d'aproximadament 9 mil·límetres en el pla de difracció i de 15 mil·límetres en la direcció perpendicular. La longitud activa és doncs aproximadament 9 mil·límetres, 8.89 mil·límetres exactament. En un goniòmetre de 240 mil·límetres de radi, la longitud activa angular és en conseqüència 2.122° . Normalment el detector opera utilitzant tota la seva longitud activa, tot i que es pot reduir a aproximadament la meitat (1.019°) o a aproximadament la quarta part (0.518°)¹⁹.

El detector disposa de 128 canals de mesura i pot operar en el mode habitual d'escombrat o en mode finestra de recepció. En el mode finestra de recepció la intensitat que recull el detector és sempre la de tota la longitud activa. Aquesta modalitat de mesura s'usa sols en principi a efectes d'alineació. Amb tot i donat que en la modalitat d'escombrat sols es poden efectuar mesures movent l'eix de 2θ (escombrats 2θ o $2\theta/\omega$), la modalitat de finestra de recepció s'utilitza quan calen escombrats en ω (*rocking curves*). En la modalitat d'escombrat la intensitat a cada punt de mesura, definit amb la mida de pas seleccionat, és resultat de la suma de totes les intensitats mesurades en aquest punt durant l'escombrat del detector per tot el rang angular de mesura. La modalitat d'escombrat és l'habitual de mesura.

Les mides de pas que es poden escollir en treballar en el mode habitual d'escombrat són específiques. Són múltiples o divisors del quocient entre la longitud activa màxima (2.122°) i 127 (nombre de canals menys ú: nombre d'interval·ls entre canals). Així es pot escollir entre una mida de pas de 0.01671127, els seus múltiples 0.03342, 0.05013, 0.06685 ... i fins a un valor màxim de 0.65174; i els seus divisors 0.00836, 0.00418 i 0.00209 que és la mida de pas mínima. El temps necessari per efectuar una mesura es pot calcular aplicant la següent expressió:

$$totaltime = \frac{((2\theta_f - 2\theta_i) + actlength) \cdot meastime}{stepsize \cdot 127} \cdot \frac{2.122}{actlength} \quad (2.4)$$

on $2\theta_f$ i $2\theta_i$ són els angles inicial i final de mesura, *actlength* és la longitud activa, *meastime* el temps de mesura per pas, *stepsize* la mida de pas, i *totaltime* el temps total per la mesura del diagrama.

La figura II.31 mostra el difractòmetre en ús a la Unitat de DRX dels SCT de la UB, amb el carregador de mostres i en la configuració de $K\alpha_1$.

¹⁹ En principi tan sols té sentit reduir la longitud activa del detector *X'Celerator* quan es vol mesurar a angles de difracció molt baixos.



Figura II.31. Difractòmetre PANalytical X'Pert PRO MPD en ús a la Unitat de DRX dels SCT de la UB. En configuració de $K\alpha_1$ i plataforma *Sample Spinner*.

II.5.6 CONTROL, ALINEACIÓ I EXPERIÈNCIES EFECTUADES

El software de control és el *X'Pert Data Collector*. Els fitxers de resultats es guarden en un format específic (format *XRDML*) i es poden transformar fàcilment a formats *ASCII* convencionals. Es disposa dels softwares de visualització i avaluació *X'Pert Data Viewer* i *X'Pert High Score*.

Semenalment s'efectuen controls de la senyal difractada, de la posició dels pics i de la intensitat. Normalment s'utilitza la pastilla de Silici en pols premsada que forma part del *kit* original de l'equip [36]. La pastilla és cilíndrica de 32 mil·límetres de diàmetre i 2 d'alçada i es pot muntar tan a la plataforma estàndard *PW2071/60* com en la plataforma *Sample Spinner PW3064/00* per mitjà del portamostres *PW813/32*. Quan s'observen anomalies es realitzen els processos d'alineació necessaris. El sistema *PreFIX* redueix molt les actuacions a nivell d'alineació. Es limiten, en principi, a la determinació de la posició correcta de l'alçada del tub [39], i a l'ajust fi de l'angle de difracció del cristall monocromador en el cas de la configuració de $K\alpha_1$ [37]. El primer procés s'efectua a més sempre que s'efectua un canvi de configuració (de $K\alpha_1$ a $K\alpha_{1+2}$ i viceversa) i quan es canvia el tub de raigs X, i el segon sempre que el canvi de configuració és en el sentit de $K\alpha_{1+2}$ a $K\alpha_1$. Un canvi de tub és necessari quan s'observa una disminució important de la intensitat difractada. Quan la intensitat és inferior al 50 % de l'original el canvi és obligat. Previ al canvi del tub cal assegurar-se que la disminució d'intensitat no estigui associada a una mala refrigeració.

La determinació de la posició correcta de l'alçada del tub s'efectua en la configuració de $K\alpha_{1+2}$ i en la plataforma estàndard *PW2071/60*. La posició correcta s'obté quan el feix directe queda reduït a la meitat (entre un 40 i un 60%) quan en la posició de la mostra es col·loca una peça metàl·lica dissenyada a tal efecte (*single knife edge*) [36]. L'ajust fi del cristall monocromador s'efectua igualment amb el feix directe, sense cap mostra i movent motoritzadament i per software l'angle de difracció del cristall de Ge (111) [37].

En aquest treball en aquest equip s'han efectuat experiències tant en la configuració de $K\alpha_{1+2}$ com en la de $K\alpha_1$, amb diferents patrons i per diferents valors de les esclatxes de divergència,

màscares i esclatxes Soller, principalment. Per totes les experiències s'ha utilitzat la plataforma *Sample Spinner PW3064/00*.

II.6. EL DIFRACTÒMETRE *PANalytical X'PERT PRO MPD θ/θ*

II.6.1 DIFERÈNCIES ENTRE ELS EQUIPS *ALPHA-1* I θ/θ

En tractar-se d'un difractòmetre *PANalytical X'Pert PRO MPD* és fonamentalment igual al descrit en l'apartat anterior. Hi ha dues úniques diferències entre els dos instruments:

- El goniòmetre de l'equip *Alpha-1* és $\theta/2\theta$ mentre el que ens ocupa és θ/θ [36]. En un goniòmetre θ/θ la mostra no es pot moure respecte l'eix del goniòmetre. En canvi, el braç del feix incident, fixa en els goniòmetres $\theta/2\theta$, es pot moure en els θ/θ . En el cas de configuracions de geometria de reflexió els goniòmetres θ/θ presenten un avantatge clar respecte als $\theta/2\theta$. La mostra està fixa i horitzontal i s'elimina el risc de moviment o caiguda de la mostra amb el gir del goniòmetre durant la mesura. Així, per exemple, augmenten les possibilitats d'analitzar satisfactòriament mostres de materials en pols difícils de compactar, i mostres en peça difícils de sustentar.
- El braç del feix incident és l'estàndard [36] i no és l'estès com en el cas de l'equip *Alpha-1*. No és possible, en conseqüència, la col·locació del monocromador primari focalitzant.

Es tracta d'un difractòmetre amb goniòmetre vertical de geometria θ/θ de 240 mil·límetres de radi i amb sistema *PreFIX*. Ens referirem al de la Unitat de DRX dels SCT de la UB simplement com equip θ/θ .

El tub de raigs X disponible, el generador i el detector són exactament iguals als de l'equip *Alpha-1*. La potència habitual de treball és també la mateixa: 1.8 kW, a 45 kV i 40 mA.

L'equip θ/θ pot treballar en dues configuracions perfectament diferenciables: amb la configuració de geometria Bragg-Brentano amb la radiació $K\alpha_{1+2}$ del Coure; i amb una geometria d'òptica paral·lela amb radiació $K\alpha_1$ del Coure.

II.6.2 CONFIGURACIÓ DE GEOMETRIA BRAGG-BRENTANO I RADIACIÓ DE CU $K\alpha_{1+2}$

La configuració de $K\alpha_{1+2}$ amb l'òptica divergent Bragg-Brentano és la mateixa que en el cas del difractòmetre *Alpha-1*. El braç del feix incident dins el cercle de focalització i el braç del feix difractat amb el detector *X'Accelerator* [48] són exactament iguals. En aquest cas es disposa d'una única plataforma portamostres: l'estàndard *PW2071/60* [44] per mostres estacionàries (figura II.26), i es disposa igualment dels portamostres plans d'alumini *PW1172/01* (figura II.26). Alternativament el braç del feix difractat es pot substituir per un altre mòdul *PreFIX*, el del monocromador secundari específic del detector *X'Accelerator*²⁰ [50].

El mòdul *PreFIX* del monocromador secundari específic pel *X'Accelerator* es mostra a la figura II.32a. El cristall monocromador és de *Grafit* pirolític i és pla. El detector *X'Accelerator*, en tractar-se d'un detector posicional, no permet l'ús de monocromadors secundaris corbats focalitzants (els utilitzats habitualment en les configuracions de geometria Bragg-Brentano amb detectors puntuals, de centelleig o proporcionals). El cristall monocromador se situa verticalment, i s'orienta adequadament respecte al pla de difracció per tal de seleccionar la línia espectral $K\alpha_{1+2}$ del Coure ($\lambda(K\alpha_{1+2})=1.5418 \text{ \AA}$). La figura II.32b mostra el mòdul en ús en l'equip θ/θ . Entre la mostra i el monocromador i formant part del mòdul hi ha esclatxes Soller verticals de

²⁰ De fet aquest mòdul del feix difractat amb el monocromador secundari específic pel detector *X'Accelerator* és instal·lable, i s'instal·la, també en l'equip *Alpha-1*. En aquest treball sols s'ha utilitzat la configuració Bragg-Brentano amb aquest monocromador secundari en l'equip θ/θ . Per això s'explica en aquest apartat.

0.017 radiants d'obertura, que redueixen la divergència axial del feix difractat abans d'incidir en el monocromador. L'angle de difracció del monocromador és ajustable manualment. Cal comprovar l'ajust de l'angle de difracció cada cop que s'instal·la el mòdul. L'ús del monocromador és recomanable en el cas de l'anàlisi de mostres susceptibles de produir forta radiació de fluorescència, que no s'elimina amb el filtre de Níquel. És el cas de les mostres riques en Cobalt i en Ferro. La intensitat de sortida del monocromador secundari és aproximadament un 15 % de la que s'obté amb l'òptica Bragg-Brentano alternativa amb filtre de Níquel i esclatxes Soller de 0.04 radiants. La intensitat de la línia $K\beta$ és inferior a un 1% de la de la $K\alpha$.

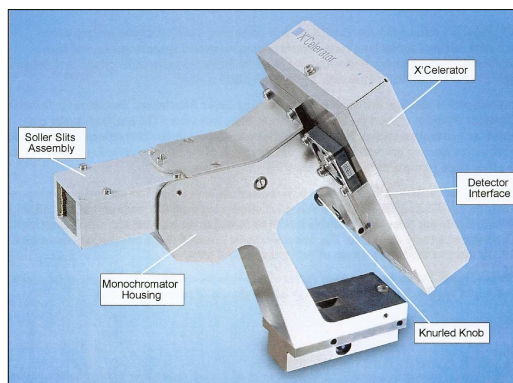


Figura II.32a. Mòdul *PreFIX* del monocromador secundari específic pel detector *X'Celerator* [50].



Figura II.32b. Difractòmetre θ/θ amb configuració de geometria Bragg-Brentano i monocromador secundari específic pel detector *X'Celerator*.

II.6.3 CONFIGURACIÓ DE GEOMETRIA D'ÒPTICA PARAL·LELA I RADIACIÓ DE $CU K\alpha_1$

Per treballar en la configuració d'òptica paral·lela disponible cal canviar el mòdul *PreFIX* del feix incident. El que cal col·locar és el que conté l'anomenat monocromador híbrid [37]. Els monocromadors híbrids estan constituïts per un mirall per raigs X i un monocromador. El mirall és una multicapa parabòlica graduada. El feix divergent emergent del focus lineal del tub de raigs X incideix primer en el mirall i el converteix en un feix quasi paral·lel. Els monocromadors són cristalls de Germani tallats en canal (*Channel cut crystals*). El feix reflectit pel mirall es monocromatitza en la línia espectral $K\alpha_1$ en incidir en el cristalls. El feix resultant que incidirà sobre les mostres a analitzar és doncs paral·lel i monocromàtic $K\alpha_1$.

PANalytical comercialitza diversos monocromadors híbrids segons el tipus de cristalls i en funció de l'equip on es poden instal·lar (*X'Pert PRO MRD* o *MPD*) [37]. El que es disposa a la Unitat de DRX dels SCT de la UB és el *PW3149/63* [37] per equips *MPD* i amb monocromador de 2 cristalls de Ge (220) i dues reflexions. La figura II.33 esquematitza la trajectòria del feix en passar per aquest monocromador híbrid. L'angle d'acceptació del focus lineal del tub de raigs X és de 0.8° . La intensitat de la línia espectral $K\alpha_2$ resulta inferior al 0.1 % de la de la línia $K\alpha_1$. L'alçada del feix en sortir del monocromador és de 1.2 mil·límetres i l'amplada (distància en la direcció axial) queda definida per màscares internes en el recinte del monocromador híbrid i és de l'ordre de 15 mil·límetres. Aquest monocromador híbrid es pot utilitzar en diferents configuracions explícites per aplicacions diverses: mesures d'alta resolució (*rocking curves* i mapes d'espai recíproc) en capes epitaxials; mesures de reflectometria i d'incidència rasant; anàlisi de fases en geometria de reflexió i òptica paral·lela; mesures de *stress* desacoblant en omega; mesures en geometria de transmissió. Actualment el monocromador híbrid de la Unitat de DRX dels SCT de la UB disposa únicament de la configuració de geometria de transmissió per mostres muntades en la plataforma portamostres per capil·lars en rotació *PW3063/00* [44].

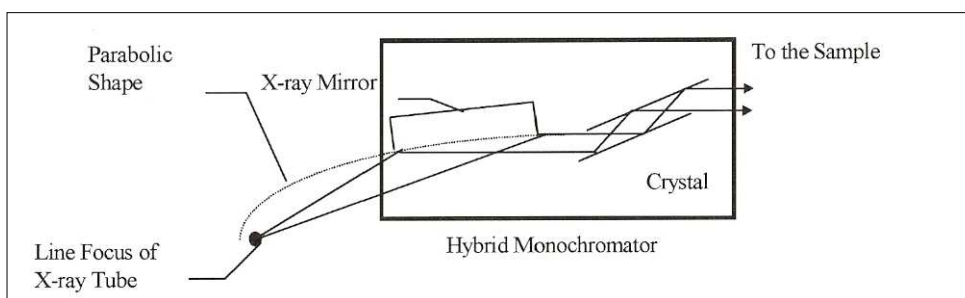


Figura II.33. Trajectòria del feix de raigs X, provenint del focus lineal del tub, a través del monocromador híbrid *PW3149/63* [37].

El feix que surt del monocromador híbrid resulta desplaçat angularment respecte a la geometria convencional d'òptica divergent (geometria Bragg-Brentano). El desplaçament o *offset* és de l'ordre de 3° i cal ajustar-lo amb precisió. El procés de determinació del *offset* així com el d'optimització d'intensitat verificant l'alçada del tub, cal efectuar-lo cada vegada que es canviï el tub de raigs X (i cada vegada que es retorni a la posició de focus lineal venint de la de focus puntual del tub) i després de repetits muntatges i desmuntatges (per muntar el mòdul d'òptica divergent) del mòdul del monocromador híbrid.

El mòdul del monocromador híbrid en la configuració de transmissió per mostres en capil·lar es pot considerar específic doncs incorpora un dispositiu per reduir la dispersió del feix incident. La figura II.34a mostra el mòdul *PreFIX* en qüestió. La figura II.34b mostra separat el dispositiu d'antidispersió incorporat [51]. Entre el tub i el monocromador híbrid hi ha espai primer per una esclatxa que s'anomena de divergència, i a continuació per làmines metàl·liques atenuadores del feix. Les esclatxes de divergència disponibles són explícites per aquesta posició en el monocromador híbrid, però són d'igual obertura que les usades en els dispositius de finestra de divergència fixa per òptica divergent [42] i estan marcades amb valors angulars corresponents a aquells dispositius. La correspondència entre el valor angular que marquen i l'alçada del feix que resulta després de passar pel monocromador híbrid és la següent [37]:

Marca de l'esclatxa	Alçada del feix (mm)
$1/2^\circ$	1.2
$1/4^\circ$	0.6
$1/8^\circ$	0.3
$1/16^\circ$	0.15

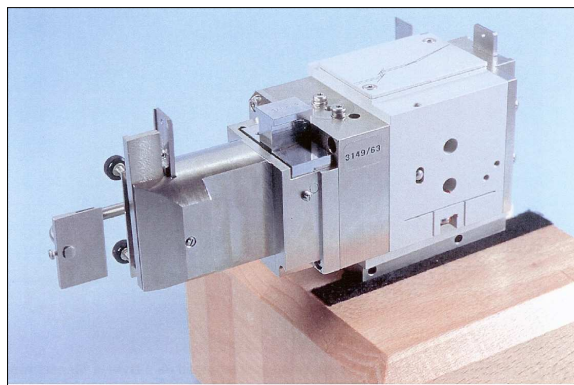


Figura II.34a. Mòdul *PreFIX* del monocromador híbrid *PW3149/63* amb el dispositiu d'antidispersió per l'anàlisi de mostres en capil·lar [37].

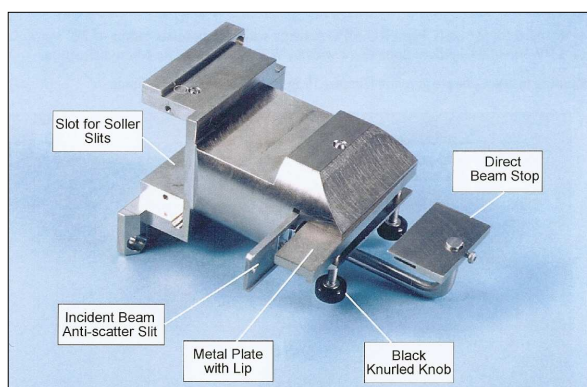


Figura II.34b. Dispositiu d'antidispersió per l'anàlisi de mostres en capil·lar associat al monocromador híbrid *PW3149/63*. [51].

Es disposa de dos làmines atenuadores, a usar durant els processos d'alineació (i en altres configuracions i aplicacions). Una de Coure de 0.1 mm de gruix i una combinada de 0.2 mm de Coure i 0.02 mm de Níquel. Els factors d'atenuació són aproximadament i respectiva de 100 i 10000 [40].

En el dispositiu d'antidispersió [51] s'hi situen els següents components, per ordre de mes lluny a més a la vora de la mostra:

- Un espai per esclatxes Soller, que reduiran els efectes de la divergència axial. Se'n disposa d'obertures de 0.02 i 0.04 radiants (són les mateixes que les usades en el mòdul *PreFIX* per la configuració Bragg-Brentano) [41].
- Un espai per esclatxes d'antidispersió. Són també les mateixes que les usades en el dispositiu de la configuració Bragg-Brentano [42]. Cal en principi combinar el mateix valor de finestra de divergència i d'antidispersió en el mòdul del monocromador híbrid. L'equivalència entre el valor angular que marquen les esclatxes disponibles i l'alçada de feix mesurada, emprant esclatxes Soller de 0.02 radiants, sobre la mostra és la següent:

Marca de l'esclatxa	Alçada del feix mesurada sobre la mostra (mm)
1/2°	0.75 (0.76)
1/4°	0.37 (0.38)
1/8°	0.19 (0.19)
1/16°	0.11 (0.10)

En la columna de l'alçada del feix mesurada figuren entre parèntesis els valors de l'alçada real de l'esclatxa. La coincidència amb el valor de l'alçada mesurada sobre la mostra és excel·lent. La divergència equatorial del feix de raigs X que surt del monocromador híbrid, amb el dispositiu d'antidispersió i amb esclatxes Soller de 0.02 radiants, és molt petita.

- Una peça metàl·lica amb llavi (*metal plate with lip*), que es pot mantenir lluny o prop de la mostra. Si està prop de la mostra el fons del diagrama disminueix, especialment a angles baixos, doncs es redueix la senyal detectada per difusió de l'aire i d'altres. Es posarà al màxim de prop possible de la mostra, sempre i quan no calgui mesurar per angles 2θ superiors a 90° , angle a partir del qual la peça pot obstruir el feix difractat.
- Una peça metàl·lica que evita que la senyal del feix incident arribi al detector (*beam-stop*). Es pot regular en alçada en funció de l'angle 2θ mínim de mesura.

II.6.4 LA PLATAFORMA PORTAMOSTRES PER CAPIL·LARS EN ROTACIÓ. ELS CAPIL·LARS I EL SEU MUNTATGE EN EL DIFRACTÒMETRE

La plataforma portamostres per capil·lars en rotació *PW3063/00* [44] és la mostrada a la figura II.35. Suporta un capçal goniomètric on es col·loquen i es centren els capil·lars a analitzar. L'eix del capçal coincideix amb l'eix del goniòmetre i és l'eix de rotació. La velocitat angular de rotació és aproximadament de 5 revolucions per segon.

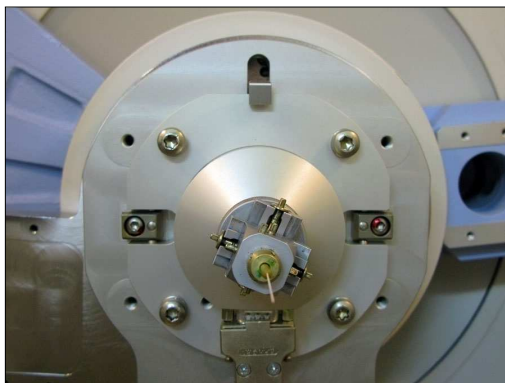


Figura II.35. Plataforma portamostres per capil·lars en rotació *PW3063/00*.

Els capil·lars a utilitzar, en els que s'introduiran les mostres a analitzar, han de ser poc absorbents i de diàmetre petit (inferior a 2 mil·límetres). Els utilitzats són de vidre (*glass number 140*) i els comercialitza *Hilgenberg GmbH* [19]. Tenen un coeficient d'absorció lineal per la radiació de Coure de 97.4 cm^{-1} . Són tubs cilíndrics de 8.5 centímetres de llarg aproximadament, segellats en un extrem i oberts i en forma d'embut en l'altre per facilitar-ne la introducció de la pols a analitzar. (figura II.36a). La paret dels capil·lars és de 0.01 mil·límetres de gruix. Els utilitzats en aquest equip per aquest treball són els de diàmetres 0.1, 0.2, 0.3, 0.5 i 0.7 mil·límetres.

El procediment a efectuar per analitzar mostres en capil·lars en el difractòmetre θ/θ és el següent:

1. Muntatge del capil·lar a analitzar en els suports cilíndrics de llautó (anomenats tiges). La longitud idònia del capil·lar amb mostra a analitzar és de 3 centímetres o superior, tot i que es pot treballar sense problemes amb longituds menors. El mínim de longitud es pot situar en 10 mil·límetres. Longituds inferiors són problemàtiques a nivell de centratge en el capçal²¹. Els capil·lars s'adhereixen a les tiges de llautó normalment mitjançant cera o plastilina. La figura II.36a mostra algunes de les tiges utilitzades i la II.36b tiges amb capil·lars muntats.
2. Fixació de la tija amb el capil·lar a analitzar en el capçal goniomètric. El capçal es pot desmuntar de la plataforma portamostres però, en general, resulta més

²¹ Es poden muntar també mostres no introduïdes en capil·lars, sempre que s'adaptin al dispositiu i tenint en compte que es tracta d'una geometria de transmissió.

còmode fixar la tija amb el capçal posicionat en la plataforma. La figura II.37 mostra el capçal goniomètric amb un capil·lar fora de la plataforma.

3. Col·locació d'una lupa monocular en el lloc del braç del feix difractat [44]. Es treu el mòdul *PreFIX* del feix difractat i es col·locar el mòdul de la lupa. Moviment del goniòmetre per tal de posicionar la lupa en la posició idònia per observar el capil·lar. En el cas de l'equip que ens ocupa, amb goniòmetre θ/θ , els valors angulars més adequats són $2\theta=90^\circ$ i $\omega=0^\circ$.
4. Centratge del capil·lar. Cal fer coincidir l'eix del capil·lar amb l'eix de rotació (a la vegada coincident amb l'eix del goniòmetre). Per tal efecte cal primer posar el capil·lar horitzontal actuant sobre els cargols d'ajust de la inclinació segons dues direccions perpendiculars en el capçal goniomètric, i posteriorment desplaçar-lo actuant sobre els cargols corresponents en el capçal segons les mateixes dues direccions perpendiculars per tal de fer coincidir els eixos. Aquesta operació s'efectua visualitzant el capil·lar a través de la lupa.
5. Moviment del goniòmetre a una posició idònia per desmuntar la lupa i recol·locar el mòdul del feix difractat ($2\theta=12^\circ$ i $\omega=6^\circ$, per exemple). Desmuntatge de la lupa i col·locació del mòdul del feix difractat.
6. Col·locació de la peça metàl·lica amb llavi a la posició adequada segons la mesura a realitzar i les característiques del capil·lar, activació de la rotació motoritzada i començament de la mesura.

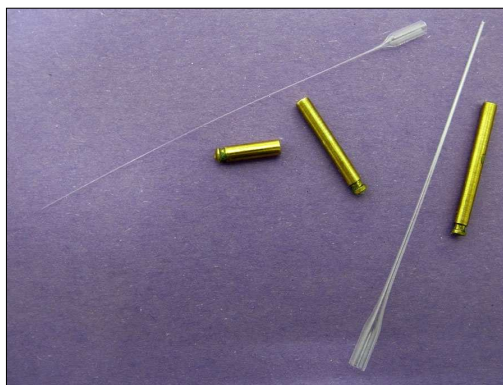


Figura II.36a. Capil·lars de vidre *glass number 140* de *Hilgenberg GmbH*, de 0.2 i 0.7 mil·límetres de diàmetre. Tiges, de diferent mides, pel muntatge de capil·lars.

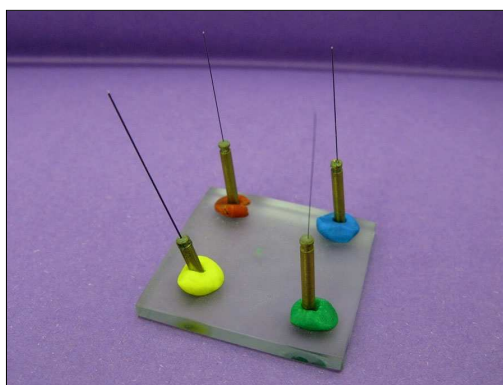


Figura II.36b. Capil·lars amb mostres de LaB_6 SRM-660a en capil·lars *glass number.140* de 0.1, 0.2, 0.3 i 0.5 mil·límetres de diàmetre.



Figura II.37. Capçal goniomètric de la plataforma portamostres per capil·lars en rotació *PW3063/00*. Mostra de Silici SRM-640c en un capil·lar *glass number. 140* de 0.3 mil·límetres

El mòdul del feix difractat amb el detector *X'Celevator* per la configuració d'òptica paral·lela és el mateix que en el cas de la configuració d'òptica Bragg-Brentano sense monocromador secundari. A l'apartat II.5 trobem la descripció detallada. El valor de l'escletxa automàtica de antidispersió del feix difractat s'escull normalment igual al de l'obertura angular que marquen les finestres de divergència i d'antidispersió del feix incident. Les escletxes Soller a utilitzar seran les d'igual obertura a les escollides en el feix incident.

La figura II.38a mostra el goniòmetre del difractòmetre θ/θ , amb la configuració d'òptica paral·lela per mesures en capil·lars, en ús a la Unitat de DRX dels SCT de la UB, i la figura II.38b mostra globalment el difractòmetre.



Figura II.38a. Goniòmetre del difractòmetre *PANalytical X'Pert PRO MPD θ/θ* , amb la configuració d'òptica paral·lela amb monocromador híbrid i portamostres per capil·lars en rotació.

II.6.5 CONTROL, ALINEACIÓ I EXPERIÈNCIES EFECTUADES

Es disposa del mateix software de control i d'avaluació que en el cas del difractòmetre *Alpha-1*. El format dels fitxers de resultats que es generen és també el mateix.

Periòdicament s'efectuen controls de la posició i de la intensitat dels pics de difracció:

- En el cas de treballar en la geometria Bragg-Brentano de radiació $K\alpha_{1+2}$, mitjançant la pastilla de Silici en pols premsada del *kit* original de l'equip [36]. Si s'observen anomalies s'efectuen els processos d'alineació: determinació de la posició correcta de l'alçada del tub [39]; i, en el cas d'utilitzar el monocromador secundari, ajust de l'angle de difracció del cristall de *Grafit*. A més cal efectuar aquests ajustos després d'un canvi de tub.

- En el cas de la geometria d'òptica paral·lela i amb la plataforma per capil·lars en rotació, mitjançant mostres de Silici policristal·lí SRM-640c en capil·lars de vidre número *glass number. 140* de 0.1 o 0.3 mil·límetres de diàmetre. En el cas d'anomalies es poden efectuar els processos de determinació del *offset* [37] i de l'alçada del tub [39]. Els processos s'efectuaran igualment en el cas de canvi de tub.



Figura II.38b. Difractòmetre *PANalytical X'Pert PRO MPD θ/θ* en ús a la Unitat de DRX dels SCT de la UB. En configuració d'òptica paral·lela i portamostres per capil·lars en rotació.

Adicionalment en el cas de la configuració d'òptica paral·lela cal ser especialment curós en el centratge de la plataforma portamostres per capil·lars en rotació. Cal assegurar que el feix banyi simètricament les mostres. En aquest sentit cal remarcar que el centratge donat per bo a fàbrica va resultar inadequat, demostrant-se que el feix passava aproximadament 0.17 mil·límetres desplaçat en relació a la mostra. Va ser necessari alinear la plataforma portamostres. Aquest procés s'efectua modificant adequadament la posició dels pivots d'ancoratge del portamostres (vegeu figura II.35). El control de la posició correcte del feix s'efectua comparant escombrats del feix incident, sense mostra i amb mostres absorbents en capil·lars estrets (LaB_6 en un capil·lar de 0.1 mil·límetres de diàmetre, per exemple).

En aquest treball en aquest equip s'han efectuat experiències tant en la configuració Bragg-Brentano de $K\alpha_{1+2}$, amb i sense monocromador secundari, com en la configuració d'òptica paral·lela i $K\alpha_1$ en capil·lars. Es disposa de mesures amb diferents patrons i amb diferents combinacions d'esclatxes. En el cas de les mesures en òptica paral·lela, en tractar-se de mesures en geometria de transmissió, els escombrats $\theta/2\theta$ són del tot equivalent als escombrats 2θ , si l'alineació es perfecte. En aquest treball totes les mesures realitzades en aquesta geometria són resultat d'escombrats 2θ .

REFERÈNCIES

- [1] *Siemens D500/501 Diffractometer, Operating Instructions*, Ord. No. C79000-B3476-C042-10, Printed in the Federal Republic of Germany AG 0986 0.1 SK18 En.
- [2] *Siemens X-ray Generator Kristalloflex 710/710 H 7KP5000-8AA to 8 AD, Instructions*, Order No. C79000-B3476-C081-05, Printed in the Federal Republic of Germany AG 0887 0.2 SR 16 En.
- [3] *Siemens Scintillation Counter C71249-A58-A19, -A22 C79298-A31138-A1...A3, Operating Instructions*, Ord. No. C72000-B3476-C34-8, Printed in the Federal Republic of Germany AG 983 0.3 SR 8 En.
- [4] *Siemens 40-Probenwechsler C72298-A277-A5 bis -A8 Betriebsanleitung*, Besell-Nr. C79000-B3400-C051-03, Printed in the Federal Republic of Germany AG 0386 0.1 SR 8 De.
- [5] HUBBARD, C.R.; ROBBINS, C.; WONG-NG, W.; KIEFFER, L.; MCKENZIE, R. "NIST Certificate, Standard Reference Material 640b, Silicon Powder 2 θ /d-spacing Standard, NIST, Gaithersburg, MD20899, USA, (1987).
- [6] CLINE, J.P.; DESLATTES, R.D.; STAUDENMANN, J.L.; KESSLER, E.G.; HUDSON, L.T.; HENINS, A.; CHEARY, R.W. "NIST Certificate, SRM-640c Silicon Powder, Line Position and Line Shape Standard for Powder Diffraction", NIST, Gaithersburg, MD 20899, USA, (2000).
- [7] *Kristalloflex 760 X-ray Generator, User's Manual, 2001*, Bruker AXS GmbH, Karlsruhe, West Germany.
- [8] *Braun PSD, Manual for Structural Components of the OED_Measurement System*, M. Braun GmbH, Gutenbergst. 3, D-85748 Garching, Germany.
- [9] *TTK, Temperature attachment for low and medium temperature for X-ray wide angle Diffractometer*, Anton Paar GmbH, A-8054, Graz, Austria.
- [10] *HTK 10, High-Temperature attachment for X-ray diffractometer*, Anton Paar GmbH, A-8054, Graz, Austria Cambra A Para HTK-1200.
- [11] *Siemens Grazing incidence Attachment, Instructions, Order No. C79000-M3476-C136-03*, Printed in the Federal Republic of Germany (...) En.
- [12] HUANG, T.C. "Surface and ultra thin film characterization by grazing incidence asymmetric Bragg diffraction". *Adv. X Ray Anal.* Vol. 33 (1990): p. 1-10.
- [13] RODRIGUEZ, M. "High-Temperature and Nonambient X-Ray Diffraction", chapter 39 in CHUNG F.H., SMITH D.K., eds., *Industrial Applications of X-Ray Diffraction*. New York: Marcel Dekker Inc., 2000.
- [14] *CPS 120 System, Curved Position Sensitive Detector for X-Ray Diffraction*, INEL instrumentation électronique, Z.A CD 405, 45410 Artenay, France.
- [15] BALLON, J.; COMPARAT, V.; POUXE, J. "The blade chamber: a solution for curved gaseous detectors". *Nucl. Instrum. Methods*, Vol. 217 (1983), núm. 1-2: p. 213-216.
- [16] ALEKSEEV, G.D.; KALININA, N.A.; KARPUKHIN, V.V.; KHAZINS, D.M.; KRUGLOV, V.V. "Investigation of self-quenching streamer discharge in a wire chamber". *Nucl. Instrum. Methods*, Vol. 177 (1980), núm. 2-3: p.385-397.
- [17] ATAC, M.; TOLLESTRUP, A.V.; POTTER, D. "Self-quenching streamers." *Nucl. Instrum. Methods*, Vol. 200,(1982), núm. 2-3: p. 345-354.
- [18] *FR590 Enraf Nonius User Manual*, BV Enraf Nonius Röntgenweg 1, 2600 AL Delft, Holland.
- [19] *Mark-tubes Hilgenberg GmbH, Strauchgraben 2, D-34323, Germany, 2007.*
< <http://www.hilgenberg-gmbh.com> >

- [20] DENIARD, P.; EVAÏN, M.; BARBET, J.M.; BREC, R. "The Inel X-Ray Position Sensitive Detector: A Study of d-spacing accuracy and exposure time". *Materials Science Forum*. Vol. 79-82 (1991): p.363-370.
- [21] EVAÏN, M.; DENIARD, P.; JOUANNEAUX, A.; BREC, R. "Potential of the INEL X-ray Position-Sensitive Detector: a General Study of the Debye-Scherrer Setting". *J. Appl. Cryst.*, Vol. 26 (1993): p. 563-569.
- [22] COURBION, G.; FERÉY, G. "Na₂Ca₃Al₂F₁₄: A New Example of a Structure with 'Independent F'. A New Method of Comparison between Fluorides and Oxides of Different Formula". *Journal of Solid State Chemistry*. Vol. 76 (1988): p.426-431.
- [23] Fitxa PDF#36-1496, *Powder Diffraction File (2007)*. International Centre for Diffraction Data (ICDD), 12 Campus Boulevard., Newton Square, Pennsylvania 19073-3273, USA.
- [24] Fitxer *standard.clp* pel calibratge del detector INEL CPS-120 a través del software WinFit d'INEL (2000), INEL Z.A CD 405, 45410 Artenay, France.
- [25] *The Materials Research Diffractometer Hardware*, chapter 2 in *PC-MRD. Software for the Materials Research Diffractometer*, First Edition, 1993, Philips Electronics N.V.
- [26] *HT Generator PW1830/00/25/26/40, Instruction Manual*, second edition 1991, N.V. Philips Gloeilampenfabrieken, Enidhoven, The Netherlands.
- [27] *The Materials Research Diffractometer*, chapter 1 in *Materials Research Diffractometer System Instalation Manual*, 4822 870 25306, 921224/ First Edition (updated).
- [28] VAN DER SLUIS, P. "High-resolution X-ray diffraction of epitaxial layers on vecinal semiconductor substrates". *Philips J. Res.* Vol.47 (1993): p. 203-215.
- [29] KLAPPE, J. "Silicon process characterisation by means of X-ray diffraction", Doctoral Thesis, Enchede, The Netherlands, 1994.
- [30] BARTELS, W.J. "Characterization of thin layers on perfect crystals with a multipurpose high resolution x-ray diffractometer". *J. Vac. Sci. Tech. B*. Vol.1 (1983), núm. 2: p. 338-345.
- [31] *Alignment of the Materials Research Diffractometer system with X-rays*, chapter 4 in *Materials Research Diffractometer System Instalation Manual*, 4822 870 25306, 921224/ First Edition (updated).
- [32] HART, M. "Bragg angle measurement and mapping". *J. Cryst. Growth*, Vol. 55 (1981), núm. 2: p. 409-427.
- [33] *Detectors*, Apendix G7 in *X'Pert System User Guide*, Second Edition, 1992, Philips Analytical V.V., 7602 EA Almelo, The Netherlands.
- [34] BOND, W.L. "Precision lattice-constant determination". *Acta Cryst*, Vol. 13 (1960): 814-818.
- [35] *X'Pert PRO, X-ray diffraction system, User's guide*, Third edition, 2002, Philips Analytical V.V., 7600 AA Almelo, The Netherlands.
- [36] *Introduction to X'Pert PRO*, Chapter 1 in part I in *X'Pert PRO, X-ray diffraction system, User's guide*, Third edition, 2002, Philips Analytical V.V., 7600 AA Almelo, The Netherlands.
- [37] *Incident beam monochromatos*, Chapter 7 in part II in *X'Pert PRO, X-ray diffraction system, User's guide*, Third edition, 2002, Philips Analytical V.V., 7600 AA Almelo, The Netherlands.
- [38] LOUËR, D.; LANGFORD, J.I. "Peak Shape and Resolution in Conventional Diffractometry with Monochromatic X-rays". *J. Appl. Cryst.*, Vol. 21 (1988): p. 430-437.
- [39] *X-ray tubes*, Chapter 1 in part II in *X'Pert PRO, X-ray diffraction system, User's guide*, Third edition, 2002, Philips Analytical V.V., 7600 AA Almelo, The Netherlands.

- [40] *Beam Attenuators & Filters*, Chapter 2 in part II in *X'Pert PRO, X-ray diffraction system, User's guide*, Third edition, 2002, Philips Analytical V.V., 7600 AA Almelo, The Netherlands.
- [41] *Soller Slits*, Chapter 5 in part II in *X'Pert PRO, X-ray diffraction system, User's guide*, Third edition, 2002, Philips Analytical V.V., 7600 AA Almelo, The Netherlands.
- [42] *Incident Beam Slits*, Chapter 5 in part II in *X'Pert PRO, X-ray diffraction system, User's guide*, Third edition, 2002, Philips Analytical V.V., 7600 AA Almelo, The Netherlands.
- [43] *Incident Beam Masks*, Chapter 4 in part II in *X'Pert PRO, X-ray diffraction system, User's guide*, Third edition, 2002, Philips Analytical V.V., 7600 AA Almelo, The Netherlands.
- [44] *Sample Platforms*, Chapter 11 in part II in *X'Pert PRO, X-ray diffraction system, User's guide*, Third edition, 2002, Philips Analytical V.V., 7600 AA Almelo, The Netherlands.
- [45] *Sample Holders*, Appendix A in part II in *X'Pert PRO, X-ray diffraction system, User's guide*, Third edition, 2002, Philips Analytical V.V., 7600 AA Almelo, The Netherlands.
- [46] *Sample Changers*, Chapter 13 in part II in *X'Pert PRO, X-ray diffraction system, User's guide*, Third edition, 2002, Philips Analytical V.V., 7600 AA Almelo, The Netherlands.
- [47] *Beam Knife*, Chapter 12 in part II in *X'Pert PRO, X-ray diffraction system, User's guide*, Third edition, 2002, Philips Analytical V.V., 7600 AA Almelo, The Netherlands.
- [48] *Detectors*, Chapter 19 in part II in *X'Pert PRO, X-ray diffraction system, User's guide*, Third edition, 2002, Philips Analytical V.V., 7600 AA Almelo, The Netherlands.
- [49] FRANSEN, M. "Faster x-ray powder diffraction measurements", *International Scientific Communications, Inc.* Vol. 34 (2002), núm. 3: p. 42, 44-46,48-49.
- [50] *Diffraction beam monochromators*, Chapter 17 in part II in *X'Pert PRO, X-ray diffraction system, User's guide*, Third edition, 2002, Philips Analytical V.V., 7600 AA Almelo, The Netherlands.
- [51] *Anti-scatter Devices*, Chapter 18 in part II in *X'Pert PRO, X-ray diffraction system, User's guide*, Third edition, 2002, Philips Analytical V.V., 7600 AA Almelo, The Netherlands.

III. ELS PATRONS

Es presenten els diferents patrons utilitzats en el treball. El capítol consta de set subcapítols. Cada un d'ells fa referència a un patró o grup de patrons determinat. Es detalla la procedència, si es tracta o no d'un patró certificat i el tipus de certificació. A més es relacionen per cada un d'ells l'estructura cristal·lina, el tipus de diagrama de difracció de pols i les propietats a nivell d'absorció i penetració amb radiació de Coure. La taula 3.1 resumeix les principals característiques dels conjunt de patrons utilitzats.

Patró	Procedència (referència)	Sistema de crist. Grup espacial Z	PDF de referència	Densitat (g/cm ³)	μ (cm ⁻¹) (radiació de Cu)	Penetració (μ m) Incidència perpendicular	Penetració (μ m) Angle d'incidència 30°.
C ₁₆ H ₂₅ N ₃ O ₈ S Amoxicil·lina Trihidrat	SDM-UB [50]	Ortoròmbic P2 ₁ 2 ₁ 2 ₁ Z=4	33-1528 [52]	1.41	18.189	1266	633
SiO ₂ α -Quars	NIST SRM-1878a [37]	Hexagonal P3 ₂ 2 ₁ Z=3	46-1045 [46]	2.65	92.326	249	125
α -Al ₂ O ₃ Corindó	NIST SRM-676 [26]	Romboèdric $\bar{R}3c$ Z=6	46-1212 [8]	3.99	123.331	187	93.4
Si ₃ N ₄ Nitrur de Silici	BAM ERM-ED101 [38]	Fase α : Hexagonal P3 ₁ c Z=4	Fase α : 41-360 [47]	3.18	127.550	181	90.3
Na ₂ Ca ₃ Al ₂ F ₁₄ NAC	Universitat de Le Mans (1992) [11]	Cúbic I2 ₁ 3 Z=4	36-1496 [17]	3.00	133.649	172	86.1
Si Silici	NIST SRM-640c [19]	Cúbic $\bar{F}d3m$ Z=8	27-1402 [22]	2.33	144.623	159	79.6
ZnO Zincita	NIST SRM-674a [23]	Hexagonal P6 ₃ mc Z=2	36-1451 [27]	5.67	285.428	80.7	40.3
TiO ₂ Rutil	NIST SRM-674a [23]	Tetragonal P4 ₂ /mnm Z=2	21-1276 [28]	4.25	518.373	44.4	22.2
Cr ₂ O ₃ Escolaita	NIST SRM-674a [23]	Romboèdric $\bar{R}3c$ Z=6	38-1479 [29]	5.23	922.572	25.0	12.5
Fe ₂ O ₃ Hematites	Carlo Erba [48]	Romboèdric $\bar{R}3c$ Z=6	33-664 [49]	5.27	1163.458	19.8	9.90
LaB ₆ Hexaborur de Lantà	NIST SRM-660 [2]; SRM-660a [3]	Cúbic Pm $\bar{3}m$ Z=1	34-427 [5]	4.71	1186.685	19.4	9.70
CeO ₂ Cerianita	NIST SRM-674a [23]	Cúbic Fm $\bar{3}m$ Z=4	34-394 [30]	7.22	2313.071	9.96	4.98

Taula 3.1. Principals característiques dels patrons utilitzats. L'ordre de la taula és creixent en base als coeficients d'absorció lineal amb radiació de Coure. PDF: *Powder Diffraction File*. μ : coeficient d'absorció lineal per radiació de Coure. SDM-UB: 'Servei de Desenvolupament del Medicament', Universitat de Barcelona. NIST: *National Institute of Standards and Technology*. BAM: *Federal Institute for Materials Research and Testing*.

III.1 LaB₆, HEXABORUR DE LANTÀ

El LaB₆ ha estat de llarg el material més utilitzat en el treball. S'han utilitzat dos patrons diferenciables. Es tracta de patrons de posició i de forma dels pics de difracció de pols, certificats pel *National Institute of Standards and Technology* NIST [1]. Són el SRM-660 i el SRM-660a. El SRM-660 correspon a un primer lot de producció i el SRM-660a a un segon. Els

certificats respectius es van expedir els anys 1989 [2] i 2000 [3]. En ambdós casos es certifica amb precisió el paràmetre de cel·la. Els materials es van sintetitzar controlant la mida de partícula i intentant eliminar totalment les microdeformacions amb l'objectiu de poder ser utilitzats com patrons per l'anàlisi de perfil de les línies de difracció. En els dos casos la mida de partícula està majoritàriament compresa entre 2 i 10 μm . En el cas del SRM-660a una anàlisi mitjançant l'aproximació de paràmetres fonamentals (*Fundamental Parameters Approach*) determina que no hi ha eixamplament de la mostra per microdeformació i que la mida de dominis difractants és de 2 μm [3]. Els materials no han de presentar en conseqüència eixamplaments significatius per microestructura i són per tant potencials patrons de calibratge instrumental de difractòmetres.

La taula 3.2 relaciona els valors dels paràmetres de cel·la certificats en cada cas i la temperatura en que es certifiquen.

Patró	Paràmetre de cel·la a (Å)	Temperatura (°C)
SRM-660 [2]	4.15695(6)	25.85
SRM-660a [3]	4.1569162(97)	22.5

Taula 3.2. Paràmetre de cel·la certificat i temperatura pels patrons NIST de LaB_6 SRM-660 [2] i SRM-660a [3].

El patró SRM-660a certifica addicionalment el coeficient de dilatació tèrmica del LaB_6 en el rang de temperatures al voltant de l'ambiental de 20 a 26°C. És de $5.42 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ [3]. El paràmetre de cel·la del SRM-660a a 25.85°C considerant aquest coeficient de dilatació tèrmica esdevé 4.15699 Å.

El LaB_6 és cúbic de grup espacial $\text{Pm}\bar{3}\text{m}$ amb una unitat fórmula per cel·la (taula 3.1). L'estructura cristal·lina va ser determinada per ELISEEV, A.A. et al. (1986) [4] i és l'estructura que considerarem de referència del LaB_6 en aquest treball. La taula 3.3 relaciona les posicions de *Whycoff*, les coordenades atòmiques fraccionàries i els factors de temperatura d'aquesta estructura de referència.

Àtom	Posició de <i>Whycoff</i>	x	y	z	B (Å ²)
La	1a	0	0	0	0.41
B	6f	0.1975(1)	1/2	1/2	0.32

Taula 3.3. Paràmetres estructurals del LaB_6 segons ELISEEV, A.A. et al. (1986) [4].

Els paràmetres estructurals afinables segons aquest model de factors de temperatura isotròpic de ELISEEV, A.A. et al. (1986) [4] són tres: La coordenada atòmica fraccionària x de l'àtom de Bor i els dos factors de temperatura isotròpics atòmics. Aquests tres paràmetres estructurals són els que s'han afinat en els diferents ajustos Rietveld d'estructura en aquest treball.

En principi l'ús del SRM-660 o del SRM-660a hauria de ser pràcticament equivalent. Amb tot i àdhuc amb la simple observació dels diagrames de difracció d'un i altre s'observen diferències. Així el SRM-660 presenta fases d'impureses que no presenta en canvi el SRM-660a. Com veurem en el capítol V a nivell d'ajust de perfil també presenten diferències.

La figura III.1 compara un diagrama de Difracció de Raigs X de pols amb radiació de Coure del SRM-660 amb un del SRM-660a. S'observen els pics de les fases d'impuresa en el cas del SRM-660. Les principals fases impuresa s'han identificat. Es tracta de LaAlO_3 , $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ i $\text{LaAl}_{11}\text{O}_{18}$. A la figura III.1 s'han superposat, en forma de diagrama de barres, els patrons PDF d'aquestes tres fases [6-8]. Addicionalment és molt probable la presència d'altres fases impuresa. Tot i que cal prendre precaucions a nivell d'emmagatzematge doncs el LaB_6 és higroscòpic [2, 3], les fase d'impuresa es van observar ja inicialment en rebre el material. Es tracta molt probablement d'impureses de síntesi.

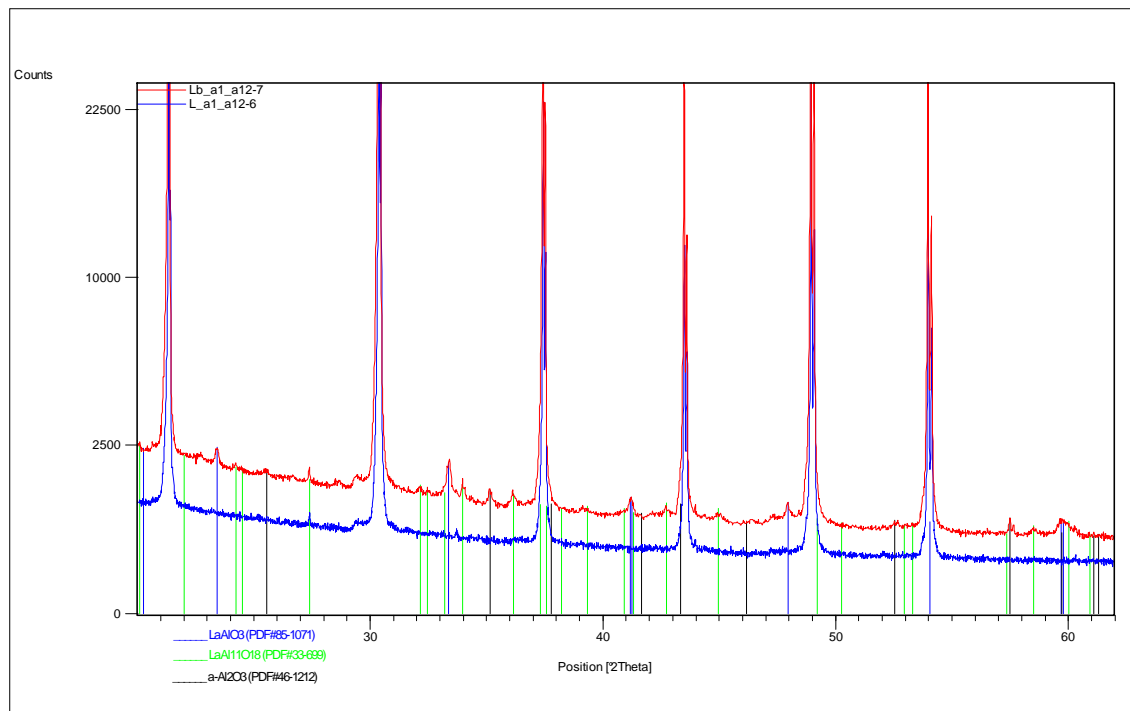


Figura III.1. Diagrames de Difracció de Raigs X de pols amb radiació de CuK α en el rang angular de 20 a 62° 2 θ pels LaB $_6$ SRM-660 (en vermell) i SRM-660a (en blau). Representats en forma de diagrama de barres els diagrames de les tres fases d'impuresa identificades en el cas del patró SRM-660.

En el treball la gran majoria de mesures amb el LaB $_6$ s'han efectuat amb el SRM-660a. Amb tot en el cas de les configuracions dels equips *PANalytical X'Pert PRO MPD Alpha-1* i θ/θ monocromatitzant amb filtre de Níquel, s'han efectuat i treballat algunes mesures amb el SRM-660. Les fases d'impuresa no s'han considerat en els afinaments Rietveld del LaB $_6$ SRM-660.

III.2 Na $_2$ Ca $_3$ Al $_2$ F $_{14}$, NAC

El Na $_2$ Ca $_3$ Al $_2$ F $_{14}$, NAC, no és un patró certificat. Es tracta d'un material idoni pel calibratge angular del difractòmetre INEL CPS-120 [9, 10] (veure subcapítol II-3). L'utilitzat en aquest treball és un material sintetitzat a la Universitat de Le Mans [11] i es va adquirir als SCT de la UB l'any 1993.

Malgrat no estar certificat s'utilitza habitualment com a patró de calibratge instrumental de difractòmetres, en particular en configuracions de transmissió, doncs en general produeix pics suficientment estrets per considerar-se com a tal [12, 13].

En aquest treball el NAC s'ha utilitzat fonamentalment per contrastar la seva validesa com a patró de calibratge instrumental en geometries de transmissió. Addicionalment s'han avaluat també les seves possibilitats en geometries de reflexió.

El NAC utilitzat presenta com a impuresa CaF $_2$ *Fluorita*²², entre un 0.5 i un 1.0 % en pes. La *Fluorita* s'ha introduït com a segona fase en tots els afinaments del NAC realitzats en aquest treball. En el capítol de resultats es reporten els resultats de l'anàlisi semiquantitativa obtinguts en cada cas.

Es tracta d'un material d'estructura cúbica centrada al cos, de grup espacial I2 $_1$ 3 amb quatre unitats fórmula per cel·la (taula 3.1). L'estructura cristal·lina va ser determinada per COURBIN i

²² La *Fluorita* CaF $_2$, és cúbica de grup espacial Fm $\bar{3}$ m amb Z=4, i dona nom al seu grup estructural. L'estructura cristal·lina considerada en els afinaments Rietveld en aquest treball és la determinada per STREL'TOV et al. (1987) [14].

FEREY (1988) [15] al mateix laboratori de la Universitat de Le Mans on el sintetitzen i en subministren. La taula 3.4 relaciona les posicions de *Whycoff*, les coordenades atòmiques fraccionaries i els factors de temperatura isotròpics d'aquesta estructura. Aquest són els paràmetres estructurals emprats en tots els afinaments mitjançant el mètode de Rietveld del NAC en aquest treball.

Àtom	Posició de <i>Whycoff</i>	x	y	z	B (Å ²)
Ca	12b	0.4667(0)	0	1/4	0.66
Al	8a	0.2482(0)	0.2482(0)	0.2482(0)	0.60
Na	8a	0.0847(0)	0.0847(0)	0.0847(0)	2.16
F1	24c	0.1387(1)	0.3062(1)	0.1206(1)	0.97
F2	24c	0.3640(1)	0.3627(1)	0.1873(1)	1.14
F3	8a	0.4614(1)	0.4614(1)	0.4614(1)	0.82

Taula 3.4. Paràmetres estructurals del NAC segons COURBIN i FEREY (1988) [15].

Respecte al paràmetre de cel·la existeix una variació considerable entre diferents valors determinats. La taula 3.5 relaciona quatre d'aquest valors i la seva referència bibliogràfica. El valor de referència que hem utilitzat en aquest treball per comparar-lo amb els determinats dels afinaments en les diferents configuracions i arranjaments experimentals és 10.2504 Å, el valor emprat per calcular les posicions dels pics a utilitzar per calibrar angularment el difractòmetre INEL CPS-120 dels SCT de la UB [16].

Paràmetre de cel·la a (Å)	Referència
10.257(1)	COURBIN i FEREY (1988) [15]
10.242(3)	PDF#36-1496 [17]
10.2511(4)	BASSAS i ALCOBÉ (1995) [18]
10.2504	INEL (2000) [16]

Taula 3.5. Paràmetres de cel·la del NAC i referències bibliogràfiques corresponents.

III.3 Si, SILICI

El patró de Silici policristal·li SRM-640c del NIST [19] és un patró de posició i de forma de pics de difracció de pols. Es certifica amb precisió el paràmetre de la cel·la elemental cúbica: $a=5.4311946(92)$ Å a 22°C. La mida de partícula mitjana és de 4.9 µm amb una distribució de pràcticament totes les partícules entre 1 i 10 µm. Una anàlisi mitjançant l'aproximació de paràmetres fonamentals (*Fundamentals Parameters Approach*) estableix un eixamplament dels pics de difracció per causa de la mostra, tant per mida de cristallet, determinat a un valor mitjà de 1.4 µm, com per microdeformació (eixamplament per microdeformació igual a 0.0086.tgθ) [19].

S'ha utilitzat en aquest treball tant en mesures de geometria Bragg-Brentano com en mesures d'òptica paral·lela i transmissió, donada la simplicitat del seu diagrama de difracció i perquè es tracta d'un patró de posició, i també d'anàlisi de perfil, àmpliament utilitzat.

El Silici és cúbic amb estructura tipus diamant, de grup espacial $Fd\bar{3}m$, amb 8 àtoms per cel·la a la posició de *Whycoff* 8a amb $x=y=z=1/8$ [20]. El factor de temperatura isotròpic pres com de referència en aquest treball és el de [21] igual a 0.40 Å². El factor de temperatura és l'únic paràmetre estructural afinable en els ajustos Rietveld d'estructura del Silici efectuats en aquest treball.

III.4 LA SÈRIE DE PATRONS NIST D'INTENSITAT

El SRM 674a del NIST [23] està constituït per una sèrie de cinc patrons d'òxids binaris que cobreixen un ventall d'absorpcions lineals amb radiació de Coure de 123 a 2213 cm⁻¹. Es tracta,

per ordre de menor a major absorció, dels $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, ZnO, TiO_2 , Cr_2O_3 i CeO_2 (taula 3.1). Es tracta de patrons d'intensitat a utilitzar en principi per anàlisis quantitatives de fases. Se'n certifiquen les intensitats relatives de les principals reflexions del diagrama de difracció de pols per angles 2θ amb radiació Cu $K\alpha$ inferiors a 70° , i les relacions d'intensitat de referència (RIR, de l'anglès *Reference Intensity Ratio*) entre els pic de major intensitat de cada patró i el pic de major intensitat del $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ *Corindó* (I/I_c) [24, 25].

Adicionalment, tot i que no es certifiquen, es van determinar amb precisió els paràmetres de cel·la a temperatura ambient dels cinc patrons [23]. Aquest paràmetres de cel·la són, pels casos de quatre dels cinc patrons (tots a excepció del $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$), els que hem considerat de referència per aquests materials en aquest treball i són els relacionats a la taula 3.6.

En el cas del $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ i per qüestió de disponibilitat no s'ha utilitzat el material part del SRM-674a. S'ha utilitzat el SRM-676 [26], també del NIST, posterior i subministrat individualment. Es tracta igualment d'un patró per anàlisi quantitativa que certifica les intensitats relatives de les reflexions per 2θ inferiors a 70° amb radiació Cu $K\alpha$. Adicionalment en aquest cas es certifiquen el contingut de fase cristal·lina, i els paràmetres de cel·la a temperatura ambient. Els paràmetres es relacionen també a la taula 3.6 i són els utilitzats de referència per aquest material en aquest treball.

Material / Patró NIST	Paràmetres de cel·la	
	a (Å)	c (Å)
$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ / SRM-676 [26]	4.75919(44)	12.99183(17)
ZnO / SRM-674a [23]	3.249074(80)	5.306535(101)
TiO_2 / SRM-674a [23]	4.593939(62)	2.958862(63)
Cr_2O_3 / SRM-674a [23]	4.959610(79)	13.59747(25)
CeO_2 / SRM-674 [23]	5.411102(97)	-

Taula 3.6. Paràmetres de cel·la dels materials de la sèrie de patrons NIST d'intensitat.

Els patrons de la sèrie NIST d'intensitat s'han considerat en aquest estudi per avaluar les possibilitats d'ús com a patrons de calibratge instrumental. En principi l'ajust de perfil no ha de presentar problemes en cap cas i la determinació de les funcions d'amplada (WF) determinarà si hi ha o no eixamplament per microestructura. En aquest sentit cal indicar que es va efectuar control de la mida de partícula tant en els patrons SRM-674a com en el SRM-676. En el SRM-674a les distribucions de mides de partícula estan centrades als volts de $1\ \mu\text{m}$, amb mides no superiors a $5\ \mu\text{m}$, però amb percentatges alts (superiors al 50%) de mides inferiors a $0.9\ \mu\text{m}$ [23]. En el cas del SRM-676 la pols d'alumina utilitzada és submicromètrica [26]. Presumiblement els cinc materials presentaran eixamplament per microestructura.

El $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ *Corindó* és romboèdric de grup espacial $R\bar{3}c$ amb 6 unitats fórmula per cel·la (taula 3.1), i defineix un tipus estructural. La taula 3.7 reporta les posicions de *Whycoff*, les coordenades atòmiques fraccionàries i els factors de temperatura isotròpics dels àtoms de la unitat asimètrica de la determinació estructural presa com de referència [31]. Hi ha quatre paràmetres estructurals afinables que s'han ajustat en les anàlisis Rietveld d'estructura en aquest treball, dues coordenades atòmiques fraccionàries i els dos factors de temperatura isotròpics.

Àtom	Posició de <i>Whycoff</i>	x	y	z	B (Å ²)
Al	12c	0	0	0.35222(4)	0.26(2)
O	18e	0.3066(2)	0	1/4	0.14(2)

Taula 3.7. Paràmetres estructurals del $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ *Corindó* segons OETZEL i HEGER (1999) [31].

El ZnO és hexagonal d'estructura tipus *Wurtzita*, de grup espacial $P6_3mc$ amb dues unitats fórmula per cel·la (taula 3.1). La taula 3.8 relaciona les posicions de *Whycoff*, les coordenades atòmiques fraccionàries i els factors de temperatura isotròpics dels àtoms de la unitat

asimètrica de la determinació estructural presa com de referència [32]. Els paràmetres estructurals afinables són els factors de temperatura isotròpics i la coordenada z de l'àtom d'Oxigen.

Àtom	Posició de <i>Whycoff</i>	x	y	z	B (Å ²)
Zn	2a	2/3	1/3	0	0.63(2)
O	2a	2/3	1/3	0.3825(14)	0.68(7)

Taula 3.8. Paràmetres estructurals del ZnO segons ABRAHAMS i BERNSTEIN (1969) [32].

El ZnO utilitzat en aquest treball presenta fases d'impuresa considerables de materials que no ha estat possible identificar. Probablement es tracta d'impureses producte de l'alteració del material en condicions ambientals (el material ha estat emmagatzemat durant anys sense cap precaució específica). Lògicament aquestes fases no s'han pres en consideració en els ajustos Rietveld.

El TiO₂ del conjunt de patrons SRM-674a és majoritàriament fase *Rutil* però presenta el polimorf *Anatasa* com a impuresa. De l'ordre del 1.5 % en pes [23]. L'*Anatasa* s'ha inclòs com a segona fase en els ajustos Rietveld del TiO₂ SRM-674a²³. Els resultats obtinguts de les anàlisis semiquantitatives associades es reporten en cada cas al capítol V. El *Rutil* és tetragonal de grup espacial P4₂/mm amb Z=2 (taula 3.1) i defineix un tipus estructural. La taula 3.9 relaciona les posicions de *Whycoff*, les coordenades atòmiques fraccionàries i els factors de temperatura dels àtoms de la unitat asimètrica del model estructural isotròpic pres com de referència [34]. Els paràmetres estructurals afinables són la coordenada x de l'àtom d'Oxigen i els factors de temperatura.

Àtom	Posició de <i>Whycoff</i>	x	y	z	B (Å ²)
Ti	2a	0	0	0	0.46(1)
O	4f	0.3051(2)	0.3051(2)	0	0.36(2)

Taula 3.9. Paràmetres estructurals del TiO₂ *Rutil* segons ABRAHAMS i BERNSTEIN (1971) [34].

El Cr₂O₃ és hexagonal i d'estructura tipus *Corindó* (romboèdric de grup espacial R $\bar{3}c$ amb 6 unitats formula per cel·la, taula 3.1). La taula 3.10 relaciona les posicions de *Whycoff*, les coordenades atòmiques fraccionàries i els factors de temperatura isotròpics dels àtoms de la unitat asimètrica de la determinació estructural presa com de referència [35]. Com en el cas del α -Al₂O₃ els paràmetres estructurals afinables són dues coordenades atòmiques fraccionàries i els dos factors de temperatura isotròpics.

Àtom	Posició de <i>Whycoff</i>	x	y	z	B (Å ²)
Cr	12c	0	0	0.34766(3)	0.25(1)
O	18e	0.3051(4)	0	¼	0.28(3)

Taula 3.10. Paràmetres estructurals del Cr₂O₃ segons FINGER i HAZEN (1980) [35].

El CeO₂ és cúbic d'estructura tipus *Fluorita*, de grup espacial Fm $\bar{3}m$ amb 4 unitats formula per cel·la (taula 3.1). La taula 3.11 reporta les posicions de *Whycoff*, les coordenades atòmiques fraccionàries i els factors de temperatura isotròpics dels àtoms de la unitat asimètrica de l'estructura de referència [36]. Els únics paràmetres estructurals afinables són els factors de temperatura isotròpics.

²³ El TiO₂ *Anatasa* és tetragonal de grup espacial I4₁/amd amb Z=4. L'estructura cristal·lina considerada en els afinaments Rietveld en aquest treball és la determinada per HORN, SCHWERDTFEGGER i MEAGHER (1972) [33].

Àtom	Posició de <i>Whycoff</i>	x	y	z	B (Å ²)
Ce	4a	0	0	0	0.28(2)
O	8c	1/4	1/4	1/4	0.50(2)

Taula 3.11. Paràmetres estructurals del CeO₂ segons KUEMMERLE i HEGER (1999) [36].

III.5 PATRONS DE SiO₂ I DE Si₃N₄

Es tracta de patrons certificats disponibles a la Unitat de Difracció de Raigs X dels SCT de la UB. El de SiO₂ és el patró NIST SRM-1878a i certifica el contingut de la fase cristal·lina α del *Quars*. Es tracta d'un patró utilitzable per anàlisi quantitativa de fases per Difracció de Raigs X en general, i per la determinació dels continguts de α -*Quars* en mostres problema en particular [37]. El de Si₃N₄ és el patró ERM-ED101 del *Bundesanstalt für Materialforschung und prüfung (Federal Institute for Materials Research and Testing)* (BAM) i certifica el contingut de la fase β del Si₃N₄ en relació al total de Si₃N₄ cristal·lí [38]. És un patró d'utilitat per controls d'anàlisis quantitatives per difracció de pols en general i per anàlisis quantitatives pel mètode de Rietveld en particular.

A més de per disponibilitat s'han considerat en aquest treball de calibratges instrumentals de difractòmetres de raigs X de pols pels següents motius. En el cas del SiO₂ SRM-1878a doncs es tracta d'un patró d'un material molt comú amb mida de partícula controlada del que es vol avaluar la seva possible validesa com a patró de calibratge instrumental. En el cas del Si₃N₄ ERM-ED101, per una banda perquè el paràmetre certificat es va obtenir mitjançant anàlisis quantitatives pel mètode de Rietveld en base a un *Round Robin* en que va participar la Unitat de Difracció de Raigs X dels SCT de la UB [39, 40], i per altre perquè es volen avaluar igualment les seves possibilitats com a possible patró de calibratge instrumental.

La mida de partícula mitjana del SiO₂ SRM-1878 és 1.6 μm , amb una distribució de mides amb pràcticament tots els cristallets entre 0.8 i 10 μm [37]. Els paràmetres de cel·la del α -*Quars* no certificats però donats a títol informatiu són els relacionats a la taula 3.12 i són els considerats de referència en aquell treball. El α -*Quars* és hexagonal de grup espacial P3₂2₁ i amb Z=3 (taula 3.1). A la taula 3.13 es detallen les posicions de *Whycoff*, les coordenades atòmiques fraccionàries i els factors de temperatura isotròpics dels àtoms de la unitat asimètrica de l'estructura utilitzada pels ajustos Rietveld del α -*Quars* en aquest treball [41].

Material / Patró NIST	Paràmetres de cel·la	
	a (Å)	c (Å)
SiO ₂ α - <i>Quars</i> / SRM-1878a [37]	4.913867(16)	5.405610(17)
α -Si ₃ N ₄ / SRM- α 656 [38]	7.752630(77)	5.619372(63)
β -Si ₃ N ₄ / SRM- β 656 [38]	7.602293(72)	2.906827(26)

Taula 3.12. Paràmetres de cel·la de referència del SiO₂ α -*Quars* i de les fases α i β del Si₃N₄.

Àtom	Posició de <i>Whycoff</i>	x	y	z	B (Å ²)
Si	3a	0.5303(1)	0	2/3	0.62(2)
O	6c	0.5865(3)	0.7331(2)	0.7858(2)	1.05(2)

Taula 3.13. Paràmetres estructurals del SiO₂ α -*Quars* segons LEVIEN, PREWITT i WEIDNER (1980) [41].

El valor certificat del contingut de fase β del Si₃N₄ en relació al total de Si₃N₄ cristal·lí del patró ERM-ED101 és 7.43 ± 0.09 % [38]. En el diagrama de difracció de pols d'aquest patró s'observa, a més de les dues fases polimòrfiques del Si₃N₄, Si₂N₂O com a fase d'impuresa. Aquesta fase d'impuresa s'ha considerat en tots els afinaments Rietveld efectuats en aquest treball²⁴. El contingut determinat de Si₂N₂O ha estat aproximadament d'un 0.2 % en pes. Els

²⁴ El Si₂N₂O és ortoròmbic de grup espacial Cmc2₁ i Z=4. L'estructura cristal·lina considerada en els afinaments Rietveld en aquest treball és la determinada per IDRESTEDT i BROSSET (1964) [42].

valors concrets obtinguts en els respectius afinaments considerats és relacionen al capítol de resultats. El patró ERM-ED101 no certifica ni relaciona valors dels paràmetres de cel·la. Els paràmetres de cel·la que hem considerat de referència per les fase α i β del Si_3N_4 són els que es reporten en el certificat dels patrons NIST SRM- α 656 i SRM- β 656 [43], i es troben relacionats a la taula 3.12.

Les fases α i β del Si_3N_4 són hexagonals, la α de grup espacial $P3_1c$ i $Z=4$, i la β de grup $P6_3/m$ i $Z=2$. Els paràmetres estructurals (posicions de *Whycoff*, coordenades atòmiques fraccionaries i factors de temperatura isotròpics dels àtoms de la unitat asimètrica) de referència i utilitzats en els afinament Rietveld són els relacionats a les taules 3.14a [44] i 3.14b [45].

Àtom	Posició de <i>Whycoff</i>	x	y	z	B (\AA^2)
Si1	6c	0.08216(5)	0.5191(5)	0.65800(9)	0.308(5)
Si2	6c	0.25324(5)	0.16721(5)	0.4509	0.313(5)
N1	6c	0.6550(1)	0.6111(1)	0.4297(2)	0.22(1)
N2	6c	0.3153(1)	0.3197(1)	0.7006(2)	0.23(1)
N3	2b	1/3	2/3	0.5999(3)	0.11(3)
N4	2a	0	0	0.4541(4)	-0.04(2)

Taula 3.14a. Paràmetres estructurals del α - Si_3N_4 segons TORAYA (2000) [44].

Àtom	Posició de <i>Whycoff</i>	x	y	z	B (\AA^2)
Si1	6h	0.17496(18)	0.76977(21)	1/4	0.205(18)
N1	6h	0.33057(14)	0.03090(9)	1/4	0.314(10)
N2	2c	1/3	2/3	1/4	0.357(17)

Taula 3.14b. Paràmetres estructurals del β - Si_3N_4 segons TÖBENS, HERMANN i PEPLINSKI (1999) [45].

III.6 PATRONS DE Cr_2O_3 I DE Fe_2O_3

L'interès d'aquestes fases en el marc d'aquest treball és relativament marginal, i està en el fet de que es tracta de fases que per la seva composició química produeixen elevada senyal de fluorescència amb radiació de Coure. Interessa mostrar la variació del diagrama de difracció en funció del sistema de monocromatització i les seves conseqüències en els afinaments Rietveld.

El patró de Cr_2O_3 *Escolaita* forma part de la sèrie de patrons NIST d'intensitat SRM-674a [23] i les seves característiques s'han presentat en el subcapítol III.4 precedent.

El Fe_2O_3 *Hematites* utilitzat no és un patró certificat. El producte emprat és de qualitat reactiu de la firma *Carlo Erba* [48]. Es va considerar idoni doncs és suficientment pur, i l'ajust de perfil del seu de diagrama de difracció de pols no ha resultat problemàtic. El Fe_2O_3 *Hematites* és romboèdric d'estructura tipus *Corindó*, de grup espacial $R\bar{3}c$ i amb sis unitats formula per cel·la. A la taula 3.15 es detallen les posicions de *Whycoff*, les coordenades atòmiques fraccionaries i els factors de temperatura isotròpics dels àtoms de la unitat asimètrica, de l'estructura considerada de referència [35]. Els paràmetres de cel·la utilitzats de referència en aquest treball són els del PDF#33-664 [49] de la base de dades de difracció de pols del ICDD, i són els següents:

$$a=5.0356 \text{ \AA} \quad c=13.7489 \text{ \AA}$$

Àtom	Posició de <i>Whycoff</i>	x	y	z	B (\AA^2)
Fe	12c	0	0	0.35534(6)	0.32(3)
O	18e	0.3056(9)	0	1/4	0.40(7)

Taula 3.15. Paràmetres estructurals del Fe_2O_3 segons FINGER i HAZEN (1980) [35].

III.7 AMOXICIL-LINA TRIHIDRAT

L'Amoxicil·lina Trihidrat, $C_{16}H_{25}N_3O_8S$, és el patró orgànic utilitzat en aquest treball. La consideració d'un patró orgànic en un estudi de calibratges instrumentals és d'especial interès, per una banda, perquè es tracta de materials constituïts, en general, sols per elements lleugers i per tant força transparents a la radiació X i amb un fort decaïment del seu poder difractant en fonts de raigs X de laboratori per angles de difracció alts (intensitat molt baixes per angles $2\theta > 60^\circ$ en radiació de Coure, per exemple). Per altra banda són, quasi sempre, materials de simetria relativament baixa i volums de cel·la relativament alts en relació als patrons inorgànics habituals, i per tant amb pics de difracció en regions d'angles baixos no representades pels patrons inorgànics habituals.

L'Amoxicil·lina Trihidrat presenta pics intensos des de $7^\circ 2\theta$ amb radiació de Coure, i relativament poca superposició de pics. El material utilitzat no està certificat i prové del 'Servei de Desenvolupament del Medicament' de la Facultat de Farmàcia de la Universitat de Barcelona [50]. Els seus pics de difracció es van considerar d'inici suficientment estrets i ben definits com per poder assajar ajustos de perfil, i valorar les possibilitats de considerar-lo com a patró de calibratge instrumental de difractòmetres.

L'Amoxicil·lina Trihidrat és ortoròmbica de grup espacial $P2_12_12_1$ i quatre molècules per cel·la. S'han considerat dos conjunts de paràmetres de cel·la de referència: el de la determinació estructural de la literatura [51]; i el del PDF#33-1528 de la base de dades de difracció de pols del ICDD [52]. Són els reportats a la taula 3.16. L'estructura de l'Amoxicil·lina Trihidrat va ser resolta en base a dades de monocristall en cambra de *Weissenberg* per BOLES, GIRVEN i GANE (1978) [51]. Tots els àtoms estan en la posició general de multiplicitat 4, 4a en notació de *Whycoff*. Es van ajustar factors de temperatura anisotròpics pels àtoms no d'Hidrogen i es va considerar un factor de temperatura isotròpic B de 2.60 \AA^2 pels àtoms d'Hidrogen. En el cas dels ajustos Rietveld efectuats en aquest treball s'han considerat les coordenades d'aquesta determinació estructural i un factor de temperatura global.

Referència	Paràmetres de cel·la		
	a (Å)	b (Å)	c (Å)
BOLES, GIRVEN i GANE (1978) [51]	15.622(17)	18.785(14)	6.645(9)
PDF#33-1528 [52]	15.752	18.801	6.6842

Taula 3.16. Paràmetres de cel·la de referència de l'Amoxicil·lina Trihidrat, $C_{16}H_{25}N_3O_8S$.

REFERÈNCIES

- [1] SRM *Standard Reference Materials*, NIST *National Institute of Standards and Technology*, 100 Bureau Drive, Stop 2300, Gaithersburg, MD 20899-2300, USA.
< <http://www.nist.gov/srm>>
- [2] HUBARD, C.R.; ZHANG, Z.; MCKENZIE, R.L. "NIST Certificate of Analysis, SRM-660, Instrument Line Position and Profile Shape Standard, For X-Ray Powder Diffraction", NIST, Gaithersburg, MD 20899, USA, (1989).
- [3] CLINE, J.P.; DESLATTES, R.D.; STAUDENMANN, J.L.; HUDSON, L.T.; HENINS, A.; CHEARY, R.W. "NIST Certificate, SRM-660a Lanthanum Hexaboride Powder, Line Position and Line Shape Standard for Powder Diffraction", NIST, Gaithersburg, MD 20899, USA, (2000).
- [4] ELISEEV, A.A.; EFREMMOV, V.A.; KUZ'MICHEVA, G.M.; KONOVALOVA, E.S.; LAZORENKO, V.I.; PADERNO, Y.B.; KHLIYUSTOVA, S.Y. "X-Ray structural investigation of single crystals of lanthanum, cerium and samarium hexaborides", *Kristallografia*. Vol. 31 (1986): p. 803-805.
- [5] Fitxa PDF#34-427, *Powder Diffraction File* (2007). *International Centre for Diffraction Data* (ICDD), 12 Campus Boulevard., Newton Square, Pennsylvania 19073-3273, USA.
- [6] Fitxa PDF#85-1071, *Powder Diffraction File* (2007). *International Centre for Diffraction Data* (ICDD), 12 Campus Boulevard. Newton Square, Pennsylvania 19073-3273, USA.
- [7] Fitxa PDF#33-699, *Powder Diffraction File* (2007). *International Centre for Diffraction Data* (ICDD), 12 Campus Boulevard., Newton Square, Pennsylvania 19073-3273, USA.
- [8] Fitxa PDF#46-1212, *Powder Diffraction File* (2007). *International Centre for Diffraction Data* (ICDD), 12 Campus Boulevard., Newton Square, Pennsylvania 19073-3273, USA.
- [9] DENIARD, P.; EVAÏN, M.; BARBET, J.M.; BREC, R. "The Inel X-Ray Position Sensitive Detector: A Study of d-spacing accuracy and exposure time". *Materials Science Forum*. Vol. 79-82 (1991): p.363-370.
- [10] EVAÏN, M.; DENIARD, P.; JOUANNEAUX, A.; BREC, R. "Potential of the INEL X-ray Position-Sensitive Detector: a General Study of the Debye-Scherrer Setting". *J. Appl. Cryst.*, Vol. 26 (1993): p. 563-569.
- [11] *Laboratoire des Fluorures (UA 449)*, Faculté des Sciences, Université du Maine, 72017 Le Mans Cedex, France.
- [12] SAYELAT, F.; PRAT, A. "A new x-ray powder diffractometer working in the 87-1000 K range for phase transition analyses". *J. Appl. Cryst.*, Vol. 34 (2001): p. 311-317.
- [13] GOZZO, F.; DE CARO, L.; GIANMINI, C.; GUAGLIARDI, A.; SCHMITT, B.; PRODI, A. "The instrumental resolution function of synchrotron radiation powder diffractometers in the presence of focusing optics", *J. Appl. Cryst.*, Vol. 39 (2006): p. 347-357.
- [14] STREL'TSOV, V.A.; TSIREL'SON, V.G.; OZEROV, V.P.; GOLOVANOV, O.A. "Electronic and thermal parameters of ions in CaF₂: regularised least squares treatment", *Kristallografia*. Vol. 33 (1987): p. 90-97.
- [15] COURBION, G.; FERÉY, G. "Na₂Ca₃Al₂F₁₄: A New Example of a Structure with 'Independent F⁻': A New Method of Comparison between Fluorides and Oxides of Different Formula". *Journal of Solid State Chemistry*. Vol. 76 (1988): p.426-431.
- [16] Fitxa *standard.clp* pel calibratge del detector *INEL CPS-120* a través del software *WinFit* d'INEL (2000), INEL Z.A CD 405, 45410 Artenay, France.
- [17] Fitxa PDF#36-1496, *Powder Diffraction File* (2007). *International Centre for Diffraction Data* (ICDD), 12 Campus Boulevard., Newton Square, Pennsylvania 19073-3273, USA.

- [18] BASSAS, J.; ALCOBÉ, X. "Afinament per mínims quadrats del $\text{Na}_2\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{F}_{14}$, NAC, en base a dades de bona resolució i alta estadística de comtage del difractòmetre *Siemens D-500 S2*", Informe intern 1995, Unitat de DRX, Serveis Científicotècnics, Universitat de Barcelona.
- [19] CLINE, J.P.; DESLATTES, R.D.; STAUDENMANN, J.L.; KESSLER, E.G.; HUDSON, L.T.; HENINS, A.; CHEARY, R.W. "NIST Certificate, SRM-640c Silicon Powder, Line Position and Line Shape Standard for Powder Diffraction", NIST, Gaithersburg, MD 20899, USA, (2000).
- [20] DEBYE, P.; SCHERRER, P.; "Interferences in irregularly oriented particles in Roentgen light", *Physik. Z.*, Vol 17(1916): p. 277-283.
- [21] The International Union of Crystallography eds., *International Tables for X-Ray Crystallography Volume III: Physical and Chemical Tables.*, 2nd edition, p. 237, Dordrecht (Holland): D. Reidel Publishing company, 1985.
- [22] Fitxa PDF#27-1402, *Powder Diffraction File (2007)*. *International Centre for Diffraction Data (ICDD)*, 12 Campus Boulevard., Newton Square, Pennsylvania 19073-3273, USA.
- [23] CLINE, J.P.; DRAGOO, A.L.; KUCHINSKI, M.; LUM L.; ROBBINS, C.R.; MCKENZIE, R.L. "NIST Certificate of Analysis, SRM-674a, X-Ray Powder Diffraction Intensity Set", NIST, Gaithersburg, MD 20899, USA, (1989).
- [24] CHUNG, F.H. "Quantitative interpretation of X-ray diffraction patterns. I. Matrix-flushing method of quantitative multicomponent analysis", *J. Appl. Cryst.* Vol. 7 (1974): p. 519-525.
- [25] CHUNG, F.H. "Quantitative interpretation of X-ray diffraction patterns. I. Adiabatic principle of X-ray diffraction analysis of mixtures", *J. Appl. Cryst.* Vol. 7 (1974): p. 526-531.
- [26] CLINE, J.P.; WINBURN, R.; MINOT, R.D.; VON DREELE, R.B.; HUQ, A.; STEPHENS, P.W. "NIST Certificate of Analysis, SRM-676, Alumina internal Standard for Quantitative Analysis by X-Ray Powder Diffraction", NIST, Gaithersburg, MD 20899, USA, (2005).
- [27] Fitxa PDF#36-1451, *Powder Diffraction File (2007)*. *International Centre for Diffraction Data (ICDD)*, 12 Campus Boulevard., Newton Square, Pennsylvania 19073-3273, USA.
- [28] Fitxa PDF#21-1276, *Powder Diffraction File (2007)*. *International Centre for Diffraction Data (ICDD)*, 12 Campus Boulevard., Newton Square, Pennsylvania 19073-3273, USA.
- [29] Fitxa PDF#38-1479, *Powder Diffraction File (2007)*. *International Centre for Diffraction Data (ICDD)*, 12 Campus Boulevard., Newton Square, Pennsylvania 19073-3273, USA.
- [30] Fitxa PDF#34-394, *Powder Diffraction File (2007)*. *International Centre for Diffraction Data (ICDD)*, 12 Campus Boulevard., Newton Square, Pennsylvania 19073-3273, USA.
- [31] OETZEL, M; HEGER, G. "Laboratory X-ray powder diffraction: a comparison of different geometries with special attention to the usage of the CuKalpha doublet", *J. Appl. Cryst.* Vol. 32 (1999): p. 799-807.
- [32] ABRAHAMS, S.C.; BERNSTEIN, J.L. "Remeasurement of the Structure of Hexagonal ZnO" *J. Appl. Cryst.* Vol. B25 (1969): p. 1233-1236.
- [33] HORN, M.; SCHWERDTFEGER, C.F.; MEAGHER, E.P. "Refinement of the structure of anatase at several temperatures" *Zeitschrift für Kristallographie*, Vol. 136 (1972): p. 273-281.
- [34] ABRAHAMS, S.C.; BERNSTEIN, J.L. "Rutile. Normal probability plot analysis and accurate measurement of crystal structure". *J. Chem. Phys.* Vol. 55 (1971): p. 3206-3211.
- [35] FINGER, L.W.; HAZEN, R.M.; "Crystal structure and isothermal compression of Fe_2O_3 , Cr_2O_3 and V_2O_3 to 50 kbars", *Journal of Applied Physics*, Vol. 51 (1980): p. 5362-5367.
- [36] KUEMMERLE, E.A.; HEGER, G.; "The structures of C-(Ce_2O_3 -d), Ce_7O_{12} and $\text{Ce}_{11}\text{O}_{20}$ ", *Journal of Solid State Chemistry*, Vol. 147 (1999): p. 485-500.

- [37] CLINE, J.P.; VON DREELE, R.B.; RAMSEY, D.; McLAURIN, J. "NIST Certificate of Analysis, SRM-1878a, Respirable Alpha Quartz (Quantitative X-Ray Powder Diffraction Standard)", NIST, Gaithersburg, MD 20899, USA, (2005).
- [38] NEHLS, I; MATSCHAT, R.; "BAM Certificate of Analysis, ERM-ED101 Silicon Nitride Powder", BAM, Richard-Willstätter Straße 11, 12489 Berlin, Germany, (2004).
- [39] PEPLINSKI, B.; SCHULTZE, D.; WENZEL, J. "Interlaboratory comparison (round robin) of the application of the Rietveld method to quantitative phase analysis by X-ray and neutron diffraction", *Mat. Science Forum*, Vol. 378-381 (2001): p. 124-129.
- [40] ALCOBÉ, X.; BASSAS, J.; GALÍ, S. Round Robin, Interlaboratory comparison for the certification of CRM BAM-S001 (silicon nitride powder) organized by BAM / GDMH. Sub-project: 'Mass fraction of the β -phase of silicon nitride contained in the whole crystalline silicon nitride the CRM comprises, by X-ray or neutron diffraction using the Rietveld method, 1999-2001, co-ordinator B. PEPLINSKI, BAM Federal Institute for Materials Research and Testing, D-12200 Berlin.
- [41] LEVIEN, L.; PREWITT, C.T.; WEIDNER, D.J. "Structure and elastic properties of quartz at pressure". *Am. Mineralogist*, Vol. 65 (1980), núm. 9-10: p.920-930.
- [42] IDRESTEDT, I; BROSET, C.; "Structure of $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ ", *Acta Chemica Scandinava*, Vol. 18 (1964): p. 1879-1886.
- [43] "NIST Certificate of Analysis, SRM-656, Silicon Nitride Powders for Quantitative Analysis by Powder Diffraction Standard", NIST, Gaithersburg, MD 20899, USA, (2005).
- [44] TORAYA, H.; "Crystal structure refinement of α - Si_3N_4 using synchrotron radiation powder diffraction data: unbiased refinement strategy", *J. Appl. Cryst.*, Vol. 33 (2000): p. 95-102.
- [45] TÖBBENS, D.M.; HERMANN, M.; PEPLINSKI, B.; *unpublished results* (1999).
- [46] Fitxa PDF#46-1045, *Powder Diffraction File* (2007). *International Centre for Diffraction Data* (ICDD), 12 Campus Boulevard., Newton Square, Pennsylvania 19073-3273, USA.
- [47] Fitxa PDF#41-360, *Powder Diffraction File* (2007). *International Centre for Diffraction Data* (ICDD), 12 Campus Boulevard., Newton Square, Pennsylvania 19073-3273, USA.
- [48] Fe_2O_3 Ferric Oxide, AnalytiCals Carlo Erba, Milano (Italy).
- [49] Fitxa PDF#33-664, *Powder Diffraction File* (2007). *International Centre for Diffraction Data* (ICDD), 12 Campus Boulevard., Newton Square, Pennsylvania 19073-3273, USA.
- [50] *Servei de Desenvolupament del Medicament*, Facultat de Farmàcia, Universitat de Barcelona.
- [51] BOLES, M.O.; GIRVEN, R.J.; GANE, P.A.C.; "The Structure of Amoxicillin Trihydrate and a Comparison with the Structures of Ampicillin", *Acta Cryst. B*, Vol. 34 (1978): p. 461-466.
- [52] Fitxa PDF#33-1528, *Powder Diffraction File* (2007). *International Centre for Diffraction Data* (ICDD), 12 Campus Boulevard., Newton Square, Pennsylvania 19073-3273, USA.

IV. METODOLOGIA

Aquest capítol consta de dues parts. La primera és sobre les mesures efectuades. Es descriuen les configuracions i els arranjaments experimentals i s'explica breument la metodologia de preparació de les mostres. La segona part fa referència als processos d'afinament. Es descriuen resumidament els diferents tipus d'ajust de perfil utilitzats i es detallen els procediments en els afinaments efectuats.

IV.1 LES MESURES

En primer lloc es relacionen les configuracions experimentals en que s'ha treballat en cada difractòmetre. Es descriu amb quins patrons s'han realitzat mesures en cada configuració. En un segon apartat s'expliquen quines són les variables en cada configuració que determinen els arranjaments experimentals. Per cada mesura efectuada es detallen el patró i l'arranjament experimental. Finalment el tercer subapartat és sobre aspectes relacionats amb la preparació de les mostres. Es descriuen les diferents metodologies de preparació i els tipus de portamostres utilitzats.

IV.1.1 LES CONFIGURACIONS

S'ha treballat en els sis difractòmetres descrits en el capítol II. Les diferents configuracions en que s'han realitzat mesures per cada difractòmetre són les que es relacionen a continuació:

- 1) Difractòmetre *Siemens D-500 S1*. Com s'ha explicat al subcapítol II.1 es tracta d'un difractòmetre de geometria Bragg-Brentano. S'ha utilitzat en cinc configuracions entre les que varien el tub (naturalesa de l'anticàtode) i/o el sistema de monocromatització. A la taula 4.1 es relacionen per cada configuració, la radiació utilitzada, el sistema de monocromatització, es presenta el seu codi identificador i es relaciona amb quins patrons s'han realitzat mesures.

Codi de la configuració	Sistema de monocromatització	Radiació	Patrons utilitzats
S1_Cuf	Filtre de Níquel (feix difractat)	Coure $K\alpha_{1+2}$	LaB6 SRM-660a
S1_Cum	Monocromador secundari	Coure $K\alpha_{1+2}$	LaB6 SRM-660a NAC Silici SRM-640c Set de patrons SRM-674a (Al_2O_3 SRM-676) Quars SRM-1878a
S1_Mof	Filtre de Zirconi (feix difractat)	Molibdè $K\alpha_{1+2}$	LaB6 SRM-660a
S1_Cof	Filtre de Ferro (feix difractat)	Cobalt $K\alpha_{1+2}$	LaB6 SRM-660a
S1_Crf	Filtre de Vanadi (feix difractat)	Crom $K\alpha_{1+2}$	LaB6 SRM-660a

Taula 4.1. Configuracions utilitzades en el difractòmetre *Siemens D-500 S1*. Codi identificador de la configuració, característiques experimentals distintives i patrons utilitzats.

- 2) Difractòmetre *Siemens D-500 S2*. Es tracta fonamentalment, i com en el cas del *S1*, d'un difractòmetre de geometria Bragg-Brentano. En aquest cas però i alternativament el sistema es pot configurar amb una geometria d'òptica paral·lela de reflexió (subcapítol II.2). S'ha utilitzat l'equip en tres configuracions: dues en geometria Bragg-Brentano variant entre elles el detector i el sistema de monocromatització; i una altra en geometria d'òptica paral·lela. La taula 4.2 descriu per les tres configuracions la geometria, el tipus de detector, el sistema de monocromatització, la radiació utilitzada, s'introdueixen els seus codis identificadors i es relacionen els patrons en els que s'han efectuat mesures.

Codi de la configuració	Geometria	Detector	Sistema de monocromatització	Radiació	Patrons utilitzats
S2_Cum	Bragg-Brentano	Puntual de centelleig	Monocromador secundari	Coure $K\alpha_{1+2}$	LaB6 SRM-660a NAC Si ₃ N ₄ ERM-ED101
S2_PSD	Bragg-Brentano	Posicional PSD	Filtre de Níquel (feix difractat)	Coure $K\alpha_{1+2}$	LaB6 SRM-660a
S2_op	Òptica paral·lela (reflexió)	Puntual de centelleig	Monocromador secundari	Coure $K\alpha_{1+2}$	LaB6 SRM-660a

Taula 4.2. Configuracions utilitzades en el difractòmetre *Siemens D-500 S2*. Codi identificador de la configuració, característiques experimentals distintives i patrons utilitzats.

- 3) Difractòmetre *INEL CPS-120*. L'equip ofereix diverses possibilitats d'ús sempre en geometries d'òptica paral·lela (subcapítol II.3). En aquest treball s'han utilitzat únicament dues configuracions de transmissió entre les que varia l'òptica del feix incident que defineix el sistema de monocromatització. La taula 4.3 descriu per cada configuració l'òptica del feix incident que la caracteritza, la radiació, es presenten els codis identificadors i s'indica el patró en que s'han realitzat les mesures.

Codi de la configuració	Òptica del feix incident (sistema de monocromatització)	Radiació	Patrons utilitzats
I_MM	Mirall i monocromador	Coure $K\alpha_1$	NAC
I_M	Monocromador	Coure $K\alpha_1$	NAC

Taula 4.3. Configuracions utilitzades en el difractòmetre *INEL CPS-120*. Codi identificador de la configuració, característiques experimentals distintives i patró utilitzat.

- 4) Difractòmetre *Philips MRD*. S'ha treballat únicament en la seva configuració d'òptica paral·lela de baixa resolució (subcapítol II.4). La taula 4.4 presenta el codi identificador de la configuració, la radiació, i s'indica el patró utilitzat en les mesures.

Codi de la configuració	Radiació	Patrons utilitzats
MRD	Coure $K\alpha_{1+2}$	LaB6 SRM-660a

Taula 4.4. Configuració utilitzada per les mesures en el difractòmetre *Philips MRD*. Codi de la configuració, radiació i patró utilitzat.

- 5) Difractòmetre *PANalytical X'Pert PRO MPD Alpha-1*. Tal i com s'ha comentat al subcapítol II.5, actualment el difractòmetre disposa tan sols d'òptiques de geometria divergent Bragg-Brentano. En aquest treball se'n efectuat mesures en arranjaments experimentals de dues configuracions: una amb monocromador primari focalitzant i l'altre sense monocromador. La taula 4.5 presenta les dues configuracions: s'introdueix el codi identificador, es descriu el sistema de monocromatització i la radiació utilitzada, i s'indiquen els patrons emprats en les mesures.

Codi de la configuració	Sistema de monocromatització	Radiació	Patrons utilitzats
A1_a1	Monocromador primari	Coure $K\alpha_1$	LaB6 SRM-660a NAC Silici SRM-640c Amoxicil·lina Trihidrat
A1_a12	Filtre de Níquel (feix difractat)	Coure $K\alpha_{1+2}$	LaB6 SRM-660a LaB6 SRM-660 NAC Set de patrons SRM-674a (Al_2O_3 SRM-676) Fe_2O_3 Quars SRM-1878a Si_3N_4 ERM-ED101 Amoxicil·lina Trihidrat

Taula 4.5. Configuracions utilitzades en el difractòmetre *PANalytical X'Pert PRO MPD Alpha-1*. Codi identificador de la configuració, característiques experimentals distintives i patrons utilitzats.

- 6) Difractòmetre *PANalytical X'Pert PRO MPD θ/θ* . En aquest cas s'ha treballat en tres configuracions. Dues en geometria Bragg-Brentano variant el sistema de monocromatització, i una en geometria d'òptica paral·lela de transmissió (veure subcapítol II.6). La taula 4.6 descriu per cada configuració la geometria, la radiació utilitzada, s'introdueixen els seus codis identificadors i es relacionen els patrons en els que s'han efectuat mesures.

Codi de la configuració	Geometria	Sistema de monocromatització	Radiació	Patrons utilitzats
TT_BBf	Bragg-Brentano	Filtre de Níquel (feix difractat)	Coure $K\alpha_{1+2}$	LaB6 SRM-660a LaB6 SRM-660 Silici SRM-640c
TT_BBm	Bragg-Brentano	Monocromador secundari	Coure $K\alpha_{1+2}$	LaB6 SRM-660a Silici SRM-640c Cr_2O_3 de SRM-674a Fe_2O_3
TT_HM	Òptica paral·lela (transmissió)	Monocromador híbrid	Coure $K\alpha_1$	LaB6 SRM-660a NAC Silici SRM-640c Al_2O_3 SRM-676 Amoxicil·lina Trihidrat

Taula 4.6. Configuracions utilitzades en el difractòmetre *PANalytical X'Pert PRO MPD θ/θ* . Codi identificador de la configuració, característiques experimentals distintives i patrons utilitzats.

En total en el conjunt de tots els difractòmetres utilitzats s'ha treballat en setze configuracions diferents. A efectes comparatius, la taula 4.7 relaciona les característiques principals de les setze configuracions: difractòmetre; codi identificador; geometria, òptica paral·lela o Bragg-Brentano i reflexió o transmissió; sistema de monocromatització; radiació i detector.

Codi de la configuració	Difractòmetre	Geometria	Sistema de monocromatització	Radiació	Detector
A1_a1	PANalytical Alpha-1	Bragg-Brentano	Monocromador primari	Coure $K\alpha_1$	X'Celerator
A1_a12	PANalytical Alpha-1	Bragg-Brentano	Filtre de Níquel (feix difractat)	Coure $K\alpha_{1+2}$	X'Celerator
TT_BBf	PANalytical θ/θ	Bragg-Brentano	Filtre de Níquel (feix difractat)	Coure $K\alpha_{1+2}$	X'Celerator
S1_Cuf	Siemens D-500 S1	Bragg-Brentano	Filtre de Níquel (feix difractat)	Coure $K\alpha_{1+2}$	Centelleig
S2_PSD	Siemens D-500 S2	Bragg-Brentano	Filtre de Níquel (feix difractat)	Coure $K\alpha_{1+2}$	PSD
TT_BBm	PANalytical θ/θ	Bragg-Brentano	Monocromador secundari	Coure $K\alpha_{1+2}$	Centelleig
S1_Cum	Siemens D-500 S1	Bragg-Brentano	Monocromador secundari	Coure $K\alpha_{1+2}$	Centelleig
S2_Cum	Siemens D-500 S2	Bragg-Brentano	Monocromador secundari	Coure $K\alpha_{1+2}$	Centelleig
S1_Mof	Siemens D-500 S1	Bragg-Brentano	Filtre de Zircon (feix difractat)	Molibdè $K\alpha_{1+2}$	Centelleig
S1_Cof	Siemens D-500 S1	Bragg-Brentano	Filtre de Ferro (feix difractat)	Cobalt $K\alpha_{1+2}$	Centelleig
S1_Crf	Siemens D-500 S1	Bragg-Brentano	Filtre de Vanadi (feix difractat)	Crom $K\alpha_{1+2}$	Centelleig
TT_HM	PANalytical θ/θ	Òptica paral·lela (transmissió)	Monocromador híbrid primari	Coure $K\alpha_1$	X'Celerator
I_MM	INEL CPS-120	Òptica paral·lela (transmissió)	Mirall i monocromador primaris	Coure $K\alpha_1$	CPS-120
I_M	INEL CPS-120	Òptica paral·lela (transmissió)	Monocromador primari	Coure $K\alpha_1$	CPS-120
S2_op	Siemens D-500 S2	Òptica paral·lela (reflexió)	Monocromador secundari	Coure $K\alpha_{1+2}$	Centelleig
MRD	Philips MRD	Òptica paral·lela (reflexió)	Monocromador secundari	Coure $K\alpha_{1+2}$	Proporcional

Taula 4.7. Característiques principals de les setze configuracions utilitzades: codi identificador; difractòmetre; geometria; sistema de monocromatització; radiació; i detector.

IV.1.2 ELS ARRANJAMENTS EXPERIMENTALS

Per cada una de les setze configuracions s'han efectuat diverses mesures. En aquest subapartat s'expliquen les variacions entre les mesures per una mateixa configuració. Les variables principals són la mida de les diverses esclatxes, màscares i col·limadors en les òptiques del feix incident i del feix difractat, i en el cas de les mesures de transmissió addicionalment la mida del capil·lar que conté la mostra a analitzar. A cada combinació utilitzada de les diferents variables per una configuració determinada l'anomenem, tal i com hem comentat al subcapítol I.1, arranjamnt experimental. Es detallen en quins patrons s'han realitzat les mesures per cada arranjamnt experimental.

IV.1.2.1 ARRANJAMENTS EXPERIMENTALS DE LA CONFIGURACIÓ A1_a1

En aquesta configuració del difractòmetre *Alpha-1*, les possibles variables per definir els possibles arranjamnts experimentals són (veure subcapítol II.5):

- 1) L'obertura de les esclatxes Soller del feix incident (SS-inc). A escollir entre 0.02 i 0.04 radiants.
- 2) La mida de la finestra de divergència (DS). L'equip disposa d'un sistema programable de control de l'obertura d'aquesta finestra. Es pot treballar amb obertura fixa, a escollir entre obertures angulars de 1/32, 1/16, 1/8, 1/4, 1/2, 1, 2 i 4°, o variable per aconseguir longitud irradiada constant escollint llavors el valor de la longitud irradiada entre 0.5 i 20 mil·límetres en intervals de 0.1.

- 3) Mida de la màscara (*Mask*). A escollir entre les marcades com '5', '10', '15' i '20'.
- 4) Obertura de la finestra fixa d'antidispersió del feix incident (ASS). A escollir entre les marcades com '1/32', '1/16', '1/8', '1/4', '1/2', '1', '2' i '4'.
- 5) Presència o no del *beam-knife* sobre la mostra.
- 6) Obertura de la finestra programable d'antidispersió del feix difractat (PASS). A escollir entre les que determinen obertures fixes o variables entre els mateixos valors que en el cas de la finestra de divergència.
- 7) L'obertura de les esclatxes Soller del feix difractat (SS-dif). A escollir entre 0.02 i 0.04 radiants.
- 8) Valor de la longitud activa del detector X'celerator (al X'cel). A escollir entre 0.518, 1.019 i 2.122°.

S'han efectuat mesures en vuit arranjaments experimentals. La taula 4.8 descriu quins són els valors de les variables en els vuit arranjaments experimentals.

Arranjament experimental	SS-inc	DS	Mask	ASS	Beam-knife	PASS	SS-dif	al X'Cel
A1_a1-1	0.02 rad	fixa 0.5°	'10'	'1'	NO	fixa 0.5°	0.02 rad	2.122°
A1_a1-2	0.02 rad	fixa 0.25°	'10'	'1/2'	NO	fixa 0.25°	0.02 rad	2.122°
A1_a1-3	0.02 rad	fixa 0.25°	'10'	'1/2'	Si, a 2.5 mm	fixa 0.25°	0.02 rad	2.122°
A1_a1-4	0.02 rad	fixa 0.125°	'10'	'1/4'	Si, a 1.5 mm	fixa 0.125°	0.02 rad	0.518°
A1_a1-5	NO	Variable IL=10 mm	'10'	'4'	NO	variable IL=10 mm	0.04 rad	2.122°
A1_a1-6	0.02 rad	variable IL=5 mm	'10'	'2'	NO	variable IL=5 mm	0.02 rad	2.122°
A1_a1-7	NO	variable IL=5 mm	'10'	'2'	NO	variable IL=5 mm	0.02 rad	2.122°
A1_a1-8	0.02 rad	variable IL=5 mm	'10'	'2'	NO	variable IL=5 mm	0.02 rad	0.518°

Taula 4.8. Arranjaments experimentals utilitzats en les mesures de la configuració A1_a1.

La taula 4.9 relaciona amb quins patrons s'han realitzat mesures per cada arranjament experimental.

	LaB6 SRM-660a	NAC	Silici SRM-640c	Al ₂ O ₃ SRM-676	Amoxicil·lina Trihidrat
A1_a1-1	X				
A1_a1-2	X	X	X		
A1_a1-3			X		
A1_a1-4					X
A1_a1-5	X				
A1_a1-6	X	X		X	
A1_a1-7	X				
A1_a1-8		X			

Taula 4.9. Mesures efectuades en la configuració A1_a1. Patrons analitzats per cada arranjament experimental.

IV.1.2.2 ARRANJAMENTS EXPERIMENTALS DE LA CONFIGURACIÓ A1_a12

Les variables pels possibles arranjaments experimentals en aquesta configuració són les mateixes que en el cas de la configuració precedent, també del difractòmetre *Alpha-1* (veure apartat II.5).

La taula 4.10 relaciona els valors de les variables pels setze arranjaments experimentals de les mesures en aquesta configuració.

Arranjament experimental	SS-inc	DS	Mask	ASS	Beam-knife	PASS	SS-dif	al X'Cel
A1_a12-1	0.04 rad	fixa 1.0°	'20'	'2'	NO	fixa 1.0°	0.04 rad	2.122°
A1_a12-2	0.02 rad	fixa 1.0°	'10'	'2'	NO	fixa 1.0°	0.02 rad	2.122°
A1_a12-3	0.04 rad	fixa 0.5°	'20'	'1'	NO	fixa 0.5°	0.04 rad	2.122°
A1_a12-4	0.02 rad	fixa 0.5°	'10'	'1'	NO	fixa 0.5°	0.02 rad	2.122°
A1_a12-5	0.04 rad	fixa 0.25°	'20'	'1/2'	NO	fixa 0.25°	0.04 rad	2.122°
A1_a12-6	0.04 rad	fixa 0.25°	'15'	'1/2'	NO	fixa 0.25°	0.04 rad	2.122°
A1_a12-7	0.04 rad	fixa 0.25°	'10'	'1/2'	NO	fixa 0.25°	0.04 rad	2.122°
A1_a12-8	0.04 rad	fixa 0.25°	'5'	'1/2'	NO	fixa 0.25°	0.04 rad	2.122°
A1_a12-9	0.02 rad	fixa 0.25°	'20'	'1/2'	NO	fixa 0.25°	0.02 rad	2.122°
A1_a12-10	0.02 rad	fixa 0.25°	'15'	'1/2'	NO	fixa 0.25°	0.02 rad	2.122°
A1_a12-11	0.02 rad	fixa 0.25°	'10'	'1/2'	NO	fixa 0.25°	0.02 rad	2.122°
A1_a12-12	0.02 rad	fixa 0.25°	'5'	'1/2'	NO	fixa 0.25°	0.02 rad	2.122°
A1_a12-13	0.02 rad	fixa 0.125°	'10'	'1/4'	NO	fixa 0.125°	0.02 rad	2.122°
A1_a12-14	0.02 rad	variable IL=10 mm	'10'	'2'	NO	variable IL=10 mm	0.02 rad	2.122°
A1_a12-15	0.02 rad	variable IL=5 mm	'10'	'2'	NO	variable IL=5 mm	0.02 rad	2.122°
A1_a12-16	0.02 rad	variable IL=3 mm	'10'	'1/2'	NO	variable IL=3 mm	0.02 rad	2.122°

Taula 4.10. Arranjaments experimentals utilitzats en les mesures de la configuració A1_a12.

En els casos de les mesures efectuades en els arranjaments experimentals A1_a12-14 i A1_a12-16, l'obertura de la finestra d'antidispersió del feix incident (ASS) no és la idònia per assegurar una llargada irradiada (IL) constant en tot el rang angular. En ambdós casos l'obertura és massa petita. En el cas de l'arranjament A1_a12-14 la ASS actua com a finestra de divergència fixa de 1.24° a partir de 62.6° 2θ (equació (2.3)). En el cas de l'arranjament A1_a12-16 la ASS actua com a finestra de divergència fixa de 0.31° a partir de 51.3° 2θ (equació (2.3)).

La taula 4.11 relaciona amb quins patrons s'han realitzat mesures per cada arranjament experimental.

	LaB6 SRM-660a	LaB6 SRM-660	NAC	Set de patrons SRM-674a (Al ₂ O ₃ SRM-676) Fe ₂ O ₃ Quars SRM-1878a Si ₃ N ₄ BAM ERM-ED101	Amoxicil·lina Trihidrat
A1_a12-1	X				
A1_a12-2	X				
A1_a12-3	X				
A1_a12-4		X			
A1_a12-5	X				
A1_a12-6	X				
A1_a12-7		X			
A1_a12-8		X			
A1_a12-9	X				
A1_a12-10	X				
A1_a12-11		X	X		
A1_a12-12	X				
A1_a12-13	X				X
A1_a12-14	X				
A1_a12-15	X			X	
A1_a12-16			X		

Taula 4.11. Mesures efectuades en la configuració A1_a12. Patrons analitzats per cada arranjament experimental.

IV.1.2.3 ARRANJAMENTS EXPERIMENTALS DE LA CONFIGURACIÓ *TT_BBf*

Es tracta exactament de la mateixa configuració que la precedent però en el difractòmetre θ/θ en lloc del *Alpha-1* (veure apartat II.6). Les variables pels arranjaments experimentals són de nou les mateixes. La taula 4.12 relaciona els valors de les variables dels arranjaments experimentals emprats en aquesta configuració.

Arranjament experimental	SS-inc	DS	Mask	ASS	Beam-knife	PASS	SS-dif	al X'CeI
TT_BBf-1	0.04 rad	fixa 1.0°	'10'	'2'	NO	fixa 1.0°	0.04 rad	2.122°
TT_BBf-2	0.02 rad	fixa 1.0°	'10'	'2'	NO	fixa 1.0°	0.02 rad	2.122°
TT_BBf-3	0.04 rad	fixa 0.5°	'10'	'1'	NO	fixa 0.5°	0.04 rad	2.122°
TT_BBf-4	0.02 rad	fixa 0.5°	'10'	'1'	NO	fixa 0.5°	0.02 rad	2.122°
TT_BBf-5	0.02 rad	fixa 0.25°	'10'	'1/2'	NO	fixa 0.25°	0.02 rad	2.122°
TT_BBf-6	0.02 rad	fixa 0.125°	'10'	'1/4'	NO	fixa 0.125°	0.02 rad	2.122°

Taula 4.12. Arranjaments experimentals utilitzats en les mesures de la configuració *TT_BBf*.

La taula 4.13 relaciona amb quins patrons s'han realitzat mesures per cada arranjament experimental.

	LaB6 SRM-660a	LaB6 SRM-660	Silici SRM-640c
TT_BBf-1		X	
TT_BBf-2	X		
TT_BBf-3		X	
TT_BBf-4		X	
TT_BBf-5	X	X	X
TT_BBf-6	X		X

Taula 4.13. Mesures efectuades en la configuració *TT_BBf*. Patrons analitzats per cada arranjament experimental.

IV.1.2.4 ARRANJAMENTS EXPERIMENTALS DE LA CONFIGURACIÓ *TT_BBm*

En aquesta configuració les variables pels possibles arranjaments experimentals són dues menys respecte a les de les altres tres configuracions d'òptica Bragg-Brentano dels difractòmetres *PANalytical X'Pert PRO MPD*, presentades precedentment. En aquest cas, al variar el mòdul *PreFIX* del feix difractat, no es disposa ni de finestra programable d'antidispersió del feix difractat (PASS) ni es pot variar l'obertura de les finestres Soller del feix difractat (SS-dif).

Totes les mesures de les que es presenten resultats en aquesta configuració s'han efectuat situant addicionalment filtre de Níquel en el feix incident. La col·locació del filtre millora clarament la monocromatització. El monocromador secundari pla específic pel *X'CeIerator* (veure subcapítol II.6) és clarament menys eficaç que els monocromadors corbats focalitzants habituals en els dispositius d'òptica Bragg-Brentano i detector puntual. Sense el filtre de Níquel en el feix incident s'observen, tot i que molt poc intensos, pics de $K\beta$, i sobretot s'observen pics generats per la línia $L\alpha$ del Tungstè del filament del tub de raigs X. La intensitat dels pics romanents de $K\beta$ és d'aproximadament un 0.2 % respecte als de $K\alpha$, i els de $L\alpha$ són aproximadament un 1.2 %. En posar el filtre de Níquel en el feix incident s'eliminen pràcticament total tant els pics de $K\beta$ com els de $L\alpha$. Les figures IV.1a i b comparen diagrames de mesures amb el Silici SRM-640c amb i sense filtre de Níquel en el feix incident sent la resta de condicions experimentals idèntiques. La figura IV.1a compara els diagrames en el rang complet de mesura. S'observa la millora a nivell de fons i la desaparició dels pics d'intensitat feble corresponents a les línies $K\beta$ i $L\alpha$. La figura IV.1b és una ampliació en la zona angular de la reflexió 220. S'indiquen els pics de $K\alpha_1$, $K\alpha_2$, $K\beta$ i $L\alpha$ observant-se la pràctica desaparició d'aquests dos últims en el cas de la mesura amb filtre. El factor de pèrdua d'intensitat en col·locar el filtre és de 2.4.

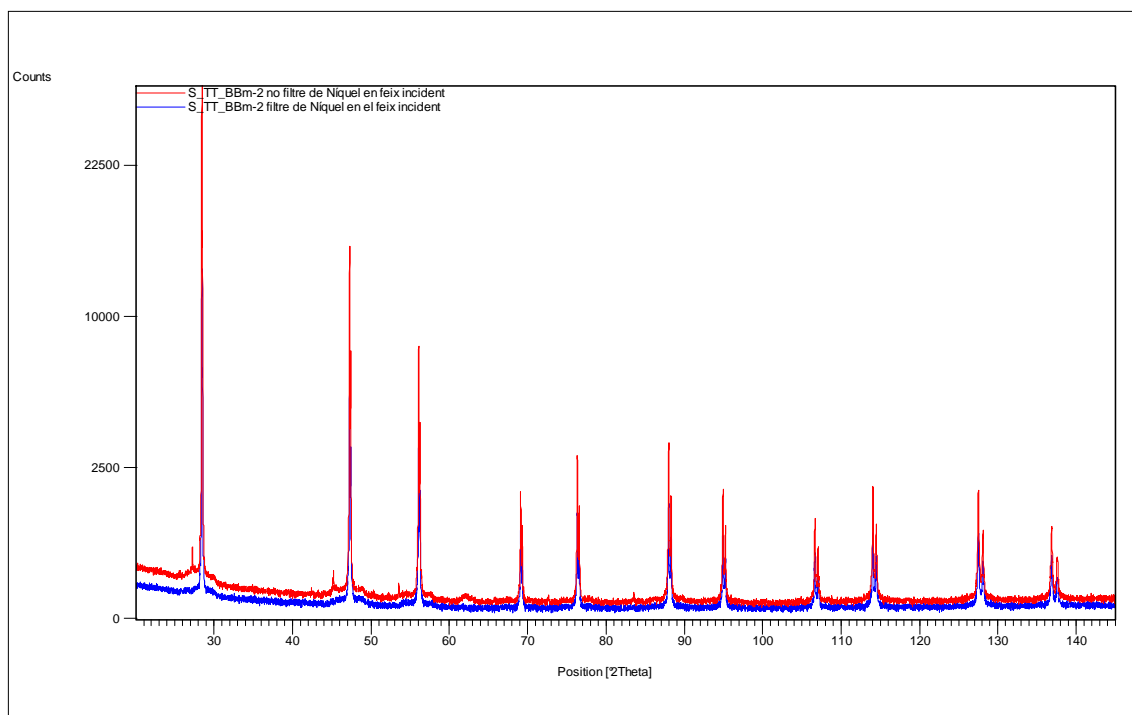


Figura IV.1a. Diagrames experimentals, de rang complet de mesura, pel Silici SRM-640c obtinguts de mesures en la configuració *TT_BBm* sense i amb filtre de Níquel en el feix incident.

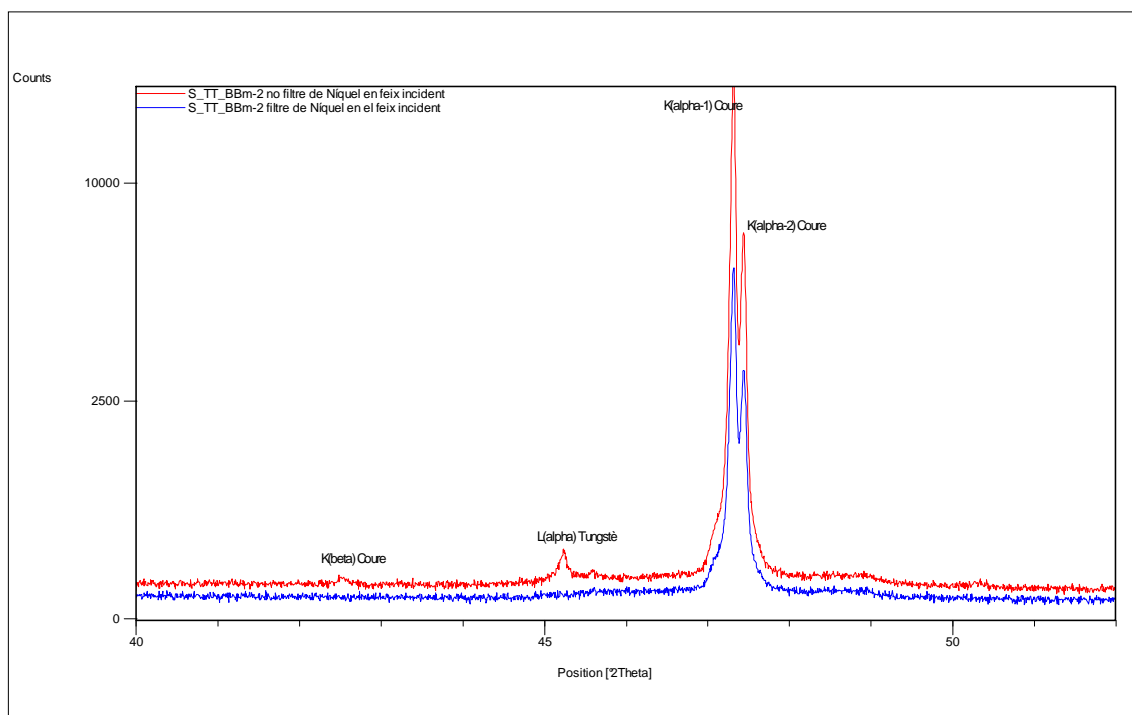


Figura IV.1b. Diagrames experimentals, en la zona angular de la reflexió 220, pel Silici SRM-640c obtinguts de mesures en la configuració *TT_BBm* sense i amb filtre de Níquel en el feix incident.

La taula 4.14 relaciona els valors de les variables pels arranjaments experimentals de les mesures en aquesta configuració.

Arranjament experimental	SS-inc	DS	Mask	ASS	Beam-knife	al X'Cel
TT_BBm-1	0.02 rad	fixa 0.25°	'10'	'1/2'	NO	2.122°
TT_BBm-2	0.02 rad	variable IL=5 mm	'10'	'2'	NO	2.122°

Taula 4.14. Arranjaments experimentals utilitzats en les mesures de la configuració *TT_BBm*.

La taula 4.15 relaciona amb quins patrons s'han realitzat mesures per cada arranjament experimental.

	LaB6 SRM-660a	Silici SRM-640c	Cr2O3 de SRM-674a Fe2O3
TT_BBm-1	X		
TT_BBm-2	X	X	X

Taula 4.15. Mesures efectuades en la configuració *TT_BBm*. Patrons analitzats per cada arranjament experimental.

IV.1.2.5 ARRANJAMENTS EXPERIMENTALS DE LES CONFIGURACIONS DEL DIFRACTÒMETRE S1: S1_Cuf, S1_Cum, S1_Mof, S1_Cof i S1_Crf

En les configuracions del difractòmetre S1 (veure apartat II.1), les variables per definir els possibles arranjaments experimentals són:

- 1) La mida de la finestra de divergència DS. A escollir entre obertures angulars de 3, 1, 0.3 i 0.1°.
- 2) La presència o no de finestres Soller, de 2.3° d'obertura angular, en el feix incident (SS-inc).
- 3) La mida de la finestra de recepció (RS). A escollir entre obertures angulars de 0.018, 0.05 i 0.15°.

La taula 4.16 relaciona els valors d'aquestes variables en els arranjaments experimentals utilitzats de les configuracions del difractòmetres S1.

Arranjament experimental	DS	SS-inc	DS
S1-Cuf-1	1°	2.3°	0.05°
S1-Cum-1	1°	2.3°	0.15°
S1-Cum-2	1°	NO	0.05°
S1-Cum-3	1°	2.3°	0.05°
S1-Cum-4	0.3°	2.3°	0.05°
S1-Mof-1	1°	2.3°	0.05°
S1-Cof-1	1°	2.3°	0.05°
S1-Crf-1	1°	2.3°	0.05°

Taula 4.16. Arranjaments experimentals utilitzats en les diferents configuracions del difractòmetre S1.

La taula 4.17 relaciona en quins patrons s'han efectuat mesures en els diferents arranjaments experimentals de les diferents configuracions del difractòmetre S1.

Arranjament experimental	LaB6 SRM-660a	NAC	Silici SRM-640c	Set de patrons SRM-674a (Al ₂ O ₃ SRM-676) Quars SRM-1878a
S1-Cuf-1	X			
S1-Cum-1	X			
S1-Cum-2	X			
S1-Cum-3	X	X	X	X
S1-Cum-4	X			
S1-Mof-1	X			
S1-Cof-1	X			
S1-Crf-1	X			

Taula 4.17. Mesures efectuades en les diferents configuracions del difractòmetre S1. Patrons analitzats per cada arranjament experimental.

IV.1.2.6 ARRANJAMENTS EXPERIMENTALS DE LA CONFIGURACIÓ S2_Cum

Es tracta d'una configuració pràcticament igual a la S1_Cum (veure apartat II.2). Les variables per definir els arranjaments experimentals són les mateixes que en el cas de les configuracions del difractòmetre S1 presentades en el subapartat precedent.

La taula 4.18 relaciona els valors de les variables en els arranjaments experimentals utilitzats en les mesures en la configuració S2_Cum.

Arranjament experimental	DS	SS-inc	DS
S2-Cum-1	1°	2.3°	0.05°
S2-Cum-2	0.3°	2.3°	0.05°

Taula 4.18. Arranjaments experimentals utilitzats en la configuració S2_Cum.

La taula 4.19 relaciona en quins patrons s'han efectuat mesures en els arranjaments experimentals de la configuració S2_Cum.

Arranjament experimental	LaB6 SRM-660a	NAC	Si ₃ N ₄ ERM-ED101
S2-Cum-1	X	X	
S2-Cum-2			X

Taula 4.19. Mesures efectuades en la configuració S2_Cum. Patrons analitzats per cada arranjament experimental.

IV.1.2.7 ARRANJAMENTS EXPERIMENTAL DE LA CONFIGURACIÓ S2_PSD

Per aquesta configuració s'ha realitzat una única mesura en un únic arranjament experimental. Les variables per definir possibles arranjaments en aquesta configuració són les mateixes que en el cas de les altres configuracions de geometria Bragg-Brentano dels difractòmetre Siemens D-500, però substituint la variable finestra de recepció (DS) per la variable longitud activa de detecció (al PSD) (veure subcapítol II.2).

La taula 4.20 presenta els valors de les variables per l'arranjament experimental utilitzat. La taula 4.21 descriu amb quin patró s'ha efectuat la mesura.

Arranjament experimental	DS	SS-inc	AI PSD
S2_PSD-1	1°	2.3°	8°

Taula 4.20. Arranjament experimental utilitzat en la configuració S2_PSD.

Arranjament experimental	LaB6SRM-660a
S2_PSD-1	X

Taula 4.21. Patró analitzat en l'arranjament experimental de la configuració S2_PSD.

IV.1.2.8 ARRANJAMENTS EXPERIMENTALS DE LA CONFIGURACIÓ TT_HM

Les variables que permeten definir possibles arranjaments experimentals en aquesta configuració d'òptica paral·lela i transmissió són les següents (subcapítol II.6):

- 1) Alçada de l'esclatxa anomenada de divergència situada entre el tub i el monocromador híbrid (DS). A escollir entre les d'alçades de 0.76, 0.38, 0.19 i 0.10 mil·límetres amb les esclatxes marcades respectivament com '1/2', '1/4', '1/8' i '1/16'.
- 2) L'obertura de les esclatxes Soller del feix incident (SS-inc). A escollir entre 0.02 i 0.04 radiants.
- 3) Alçada de l'esclatxa anomenada d'antidispersió situada entre el monocromador híbrid i la mostra (ASS). A escollir entre les d'alçades de 0.76, 0.38, 0.19 i 0.10 mil·límetres amb les esclatxes marcades respectivament com '1/2', '1/4', '1/8' i '1/16'.
- 4) Mida del capil·lar. Diàmetre del capil·lar que conté la mostra (DC). En aquest treball hem utilitzat diàmetres de 0.1, 0.2, 0.3, 0.5 i 0.7 mil·límetres.
- 5) Obertura de la finestra programable d'antidispersió del feix difractat (PASS). A escollir entre les que determinen obertures fixes de 1/2, 1/4, 1/8 i 1/16°.
- 6) L'obertura de les esclatxes Soller del feix difractat (SS-dif). A escollir entre 0.02 i 0.04 radiants.
- 7) Valor de la longitud activa del detector X'Accelerator (al X'cel). A escollir entre 0.518, 1.019 i 2.122°.

El valor de DS ha estat igual al de ASS i al de PASS, i el valor de les SS-inc igual al de les SS-dif en tots els casos. A més totes les mesures s'han realitzat amb la longitud activa del detector (al X'cel) de 2.122°. A efectes pràctics doncs les variables de configuració són solament tres: l'alçada de les esclatxes del feix incident; l'obertura de les esclatxes Soller; i el diàmetre del capil·lar. L'alçada de les esclatxes del feix incident defineix, tal i com s'ha explicat a l'apartat II.6, l'alçada del feix sobre la mostra. Per aquest motiu ens referirem a aquesta variable com alçada del feix (BH).

S'han efectuat mesures en un total de onze arranjaments experimentals diferents. La taula 4.22 descriu quins són els valors de les tres variables en cada un dels arranjaments.

Arranjament experimental	Alçada del feix (BH)	Diàmetre del capil·lar (DC)	Soller Slits (SS)
TT_HM-1	0.10 mm	0.1 mm	0.02 rad
TT_HM-2	0.19 mm	0.1 mm	0.02 rad
TT_HM-3	0.19 mm	0.2 mm	0.02 rad
TT_HM-4	0.10 mm	0.3 mm	0.02 rad
TT_HM-5	0.19 mm	0.3 mm	0.02 rad
TT_HM-6	0.38 mm	0.3 mm	0.02 rad
TT_HM-7	0.38 mm	0.3 mm	0.04 rad
TT_HM-8	0.19 mm	0.5 mm	0.02 rad
TT_HM-9	0.38 mm	0.5 mm	0.02 rad
TT_HM-10	0.76 mm	0.5 mm	0.02 rad
TT_HM-11	0.76 mm	0.7 mm	0.02 rad

Taula 4.22. Valors de les tres variables distintives dels arranjaments experimentals utilitzats en la configuració TT_HM.

La taula 4.23 relaciona amb quins patrons s'han realitzat mesures per cada arranjament experimental.

	NAC	LaB6 SRM-660a	Silici SRM-640c	Al ₂ O ₃ SRM-676	Amoxicil·ina Trihidrat
TT_HM-1	X	X			
TT_HM-2	X				
TT_HM-3	X	X			
TT_HM-4	X				
TT_HM-5	X		X	X	X
TT_HM-6	X	X			
TT_HM-7	X				
TT_HM-8	X				
TT_HM-9	X				
TT_HM-10	X	X			
TT_HM-11	X				

Taula 4.23. Mesures efectuades en la configuració *TT_HM*. Patrons analitzats per cada arranjament experimental.

IV.1.2.9 ARRANJAMENTS EXPERIMENTALS DE LES CONFIGURACIONS *I_MM* i *I_M*

Les variables que permeten definir els possibles arranjaments experimentals en les dues configuracions del difractòmetre *INEL CPS-120* utilitzades en aquest treball (subcapítol II.3) són les següents:

- 1) Alçada del feix determinada a partir de l'obertura en horitzontal del col·limador de comportes creuades del feix incident (BH).
- 2) Amplada del feix determinada a partir de l'obertura en vertical del col·limador de comportes creuades del feix incident.
- 3) Mida del capil·lar. Diàmetre del capil·lar que conté la mostra (DC). En aquest treball hem utilitzat diàmetres de 0.1, 0.3 i 0.5 mil·límetres.

En totes les mesures efectuades en aquestes dues configuracions l'obertura en vertical del col·limador de comportes creuades ha estat de 5 mil·límetres. Així, a efectes pràctics les variables que determinen els arranjaments experimentals utilitzats són dues: l'alçada del feix; i el diàmetre del capil·lar.

S'ha treballat en tres arranjaments experimentals en el cas de la configuració *I_MM*, i en dos en el cas de la *I_M*. La taula 4.24 relaciona el valors de les dues variables distintives pels cinc arranjaments.

Arranjament experimental	Alçada del feix (BH)	Diàmetre del capil·lar (DC)
I_MM-1	0.10 mm	0.1 mm
I_MM-2	0.30 mm	0.3 mm
I_MM-3	0.30 mm	0.5 mm
I_M-1	0.10 mm	0.1 mm
I_M-2	0.30 mm	0.3 mm

Taula 4.24. Arranjaments experimentals utilitzats en les dues configuracions utilitzades del difractòmetre *INEL CPS-120*.

S'han efectuat mesures tan sols amb el patró NAC. La taula 4.25 representa l'associació arranjaments experimentals patró.

Arranjament experimental	NAC
I_MM-1	X
I_MM-2	X
I_MM-3	X
I_M-1	X
I_M-2	X

Taula 4.25. Patró analitzat en els arranjaments experimentals de les dues configuracions del difractòmetre *INEL CPS-120*.

IV.1.2.10 ARRANJAMENTS EXPERIMENTAL DE LA CONFIGURACIÓ *S2_op*

Tal i com s'explica al subcapítol II.2, en aquesta configuració el braç del feix difractat és fixa i específic, i el braç del feix incident és el mateix que en el cas de les altres configuracions dels difractòmetres *Siemens D-500*. Així, les variables per definir possibles arranjaments en aquesta configuració són les mateixes que en les configuracions d'òptica Bragg-Brentano dels difractòmetres *Siemens D-500* sense la variable finestra de recepció (RS) (o la variable longitud activa de detecció (al PSD) en el cas de la configuració *S2_PSD*).

La taula 4.26 presenta els valors de les variables pels arranjaments experimental utilitzats. La taula 4.27 descriu amb quin patró s'ha efectuat les mesures.

Arranjament experimental	DS	SS-inc
S2_op-1	0.3°	2.3°
S2_op-2	0.1°	2.3°

Taula 4.26. Arranjaments experimentals utilitzat en la configuració *S2_op*.

Arranjament experimental	LaB6SRM-660a
S2_op-1	X
S2_op-2	X

Taula 4.27. Patró analitzat en els arranjaments experimentals de la configuració *S2_op*.

IV.1.2.11 ARRANJAMENTS EXPERIMENTALS DE LA CONFIGURACIÓ *MRD*

Les variables que permeten definir els possibles arranjaments experimentals en la configuració utilitzada d'òptica paral·lela de baixa resolució del difractòmetre *Philips MRD* (subcapítol II.4) són les següents:

- 1) Alçada del feix determinada a partir de l'obertura en horitzontal del col·limador de comportes creuades del feix incident (BH).
- 2) Amplada del feix determinada a partir de l'obertura en vertical del col·limador de comportes creuades del feix incident (BW).
- 3) Presència o no de l'esclatxa de 0.45 mm de diàmetre situada entre el col·limador de làmines paral·leles i el monocromador pla de *Grafit* en el feix difractat, anomenada finestra de recepció (RS).

La taula 4.28 descriu els dos arranjaments experimentals utilitzats en aquesta configuració. S'ha efectuat únicament una mesura per cada arranjament, ambdues amb el patró SRM-660a. La taula 4.29 representa l'associació arranjaments experimentals patró.

Arranjament experimental	Alçada del feix (BH)	Amplada del feix (BW)	RS
MRD-1	1 mm	4 mm	NO
MRD-2	1 mm	2 mm	0.45

Taula 4.28. Arranjaments experimentals utilitzats en la configuració utilitzada del difractòmetre *Philips MRD*.

Arranjament experimental	LaB ₆ SRM-660a
MRD-1	X
MRD-2	X

Taula 4.29. Patró analitzat en els arranjaments experimentals de la configuració del difractòmetre *Philips MRD*.

IV.1.3 LA PREPARACIÓ DE LES MOSTRES

La metodologia de preparació de les mostres i el tipus de portamostres utilitzats són del tot diferenciables entre el cas de geometries de reflexió i el cas de geometries de transmissió.

IV.1.3.1 PPREPARACIÓ DE LES MOSTRES EN EL CAS DE LES MESURES EN GEOMETRIES DE REFLEXIÓ

En el cas de les mesures en geometria de reflexió, tant en òptica divergent Bragg-Brentano com en òptica paral·lela, les mostres s'han preparat sempre per compactació manual en portamostres plans. La preparació de les mostres s'ha efectuat normalment per carrega frontal. La mostra es compacta aplicant força, mitjançant una placa de vidre o equivalent, directament sobre la superfície a analitzar. La carrega frontal és la més directe i per tant la menys difícil, i és la que s'utilitza normalment a no ser que el material a analitzar sigui susceptible d'orientar-se preferentment. Si el material a analitzar és susceptible d'orientar-se preferentment alternativament les mostres es poden preparar per carrega dorsal o lateral. En el primer cas la mostra es compacta aplicant força sobre la cara oposada a la que s'analitzarà. En el cas de la carrega lateral la pols a analitzar s'introdueix lateralment i es compacta sense aplicar força directament sobre la mostra. La compactació s'aconsegueix per gravetat copejant repetidament el portamostres en una superfície dura. Es poden consultar, per exemple, les referències [1-4] per qüestions relacionades amb la preparació de mostres planes per geometries de reflexió.

La forma i dimensions dels portamostres per les anàlisis en geometria de reflexió varia en cada difractòmetre utilitzat, doncs la plataforma portamostres és diferent en cada difractòmetre. A continuació es descriuen els diferents portamostres utilitzats en els diferents difractòmetres i configuracions i s'indica en quins casos s'ha emprat la càrrega frontal, la dorsal o la lateral.

- 1) Difractòmetre *PANalytical X'Pert PRO MPD Alpha-1*: configuracions *A1_a1* i *A1_a12*.

En el cas de la configuració *A1_a1* les mostres s'han preparat sempre en portamostres *PW1811/16* (subcapítol II.5, figura II.28a). La carrega ha estat frontal en tots els casos a excepció de les mesures amb el NAC en l'arranjament experimental *A1_a1-8* i amb l'Amoxicil·lina Trihidrat amb l'arranjament experimental *A1_a1-4* en que la carrega ha estat dorsal. En el cas de l'Amoxicil·lina Trihidrat a més el gruix del portamostres es va reduir a 1.3 mil·límetres per mitjà d'una placa d'acer de 1.2 mil·límetres de gruix a mode de falca entre la mostra i la base del portamostres.

En el cas de la configuració *A1_a12* s'han utilitzat tant portamostres *PW1811/16* com *PW1811/27* (subcapítol II.5, figura II.28a). La preparació ha estat en general per càrrega frontal. Ha estat per càrrega dorsal en el cas de les mesures amb el NAC. En el cas de les mesures amb el LaB₆ SRM-660a amb el valor de la màscara de '15' o '20' cal utilitzar i s'han utilitzat els portamostres *PW1811/27* (subcapítol II.5, figura II.28a) per evitar que l'àrea il·luminada sobrepassi la mostra. És el cas de les mesures amb el LaB₆

SRM-660a amb els arranjaments experimentals $A1_{a12-1}$, -3, -5, -6, -9 i -10. A més s'han utilitzat també els portamostres PW1811/27 en el cas de les mesures amb el LaB_6 SRM-660a amb els arranjaments experimentals $A1_{a12-13}$, -14 i -15. La resta de mesures s'han efectuat en portamostres PW1811/16.

- 2) Difractòmetre *PANalytical X'Pert PRO MPD θ/θ* : configuracions *TT_BBf* i *TT_BBm*.

Totes les mostres analitzades s'han preparat per carrega frontal i en els portamostres PW1172/01 (subcapítol II.5, figura II.25b).

- 3) Difractòmetre *Siemens D-500 S1*: configuracions *S1_Cuf*, *S1_Cum*, *S1_Mof*, *S1_Cof* i *S1_Crf*.

Totes les mostres analitzades s'han preparat per carrega frontal i totes, a excepció de la mesura definitiva del NAC en l'arranjament experimental *S1_Cum-3*, en els portamostres estàndard del carregador de mostres de plàstic tipus *acryglass* (subcapítol II.1, figura II.4). En el cas de la mesura del NAC en l'arranjament *S1_Cum-3* el portamostres utilitzat és d'acer i igualment amb una pestanya cilíndrica central de 25 mil·límetres de diàmetre però de 0.95 mil·límetres d'alçada.

- 4) Difractòmetre *Siemens D-500 S2*: configuracions *S2_Cum*, *S2_PSD* i *S2_op*.

Exceptuant la mesura amb el Si_3N_4 BAM ERM-ED101 en l'arranjament experimental *S2_Cum-2*, totes les mostres analitzades s'han preparat per carrega frontal i en un portamostres d'Alumini amb base de vidre amb cavitat de $20 \times 20 \text{ mm}^2$ de superfície i 1 mm de gruix. En el cas de la mesura del Si_3N_4 BAM ERM-ED101 en l'arranjament experimental *S2_Cum-2*, la mostra s'ha preparat per carrega lateral en un portamostres de metacrilat amb base de vidre de $33 \times 22 \text{ mm}^2$ de superfície i 2 mm de gruix. La figura IV.2a mostra aquests dos portamostres.

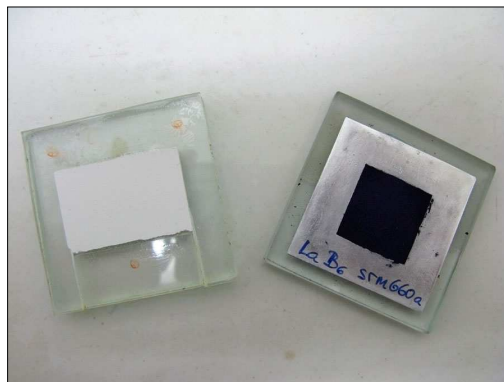


Figura IV.2a. Portamostres utilitzats en les mesures del difractòmetre *Siemens D-500 S2*. Portamostres d'Alumini amb base de vidre amb cavitat de $20 \times 20 \text{ mm}^2$ i 1 mm de gruix, i portamostres de metacrilat amb base de vidre per carrega lateral amb cavitat de $33 \times 22 \text{ mm}^2$ i 2 mm de gruix.

- 5) Difractòmetre Philips MRD: configuració *MRD*.

En el cas de l'arranjament experimental *MRD-1* la mostra s'ha preparat en un portamostres d'Alumini amb cavitat circular de 18 mil·límetres de diàmetre i 0.15 mm de gruix. En el cas de l'arranjament *MRD-2* s'ha preparat en un portamostres rectangular d'Alumini amb base de vidre de $20 \times 12 \text{ mm}^2$ i 1 mm de gruix. La figura IV.2b mostra aquests dos portamostres.

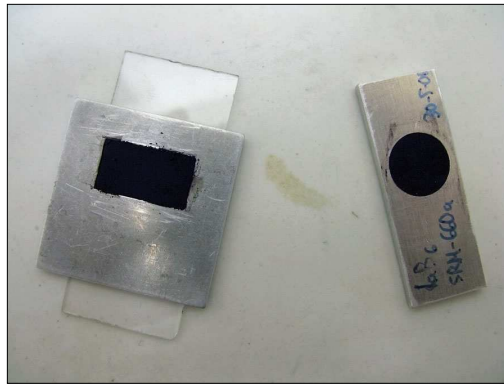


Figura IV.2b. Portamostres utilitzats en les mesures del difractòmetre *Philips MRD*. Portamostres d'Alumini amb cavitat circular de 18 mil·límetres de diàmetre i 0.15 mil·límetres de gruix, i portamostres d'Alumini amb base de vidre amb cavitat de 20x12 mm² i 1 mm de gruix.

IV.1.3.2 PPREPARACIÓ DE LES MOSTRES EN EL CAS DE LES MESURES EN GEOMETRIES DE TRANSMISSIÓ

Com ja hem comentat repetidament anteriorment al llarg de la memòria, les anàlisis en geometria de transmissió s'han realitzat en aquest treball introduint els materials en pols a analitzar en capil·lars de vidre de material poc absorbent a la radiació. El capil·lars utilitzats en tots els casos són els de *glass number 140* comercialitzats per *Hilgenberg GmbH* [5]. El coeficient d'absorció lineal d'aquest vidre per radiació de Coure és de 97.4 cm⁻¹. Al subcapítol II.6 s'hi troba una descripció més detallada incloent una fotografia (figura II.35a) d'aquests capil·lars.

La introducció de la pols en els capil·lars és manual. La pols a analitzar s'introdueix en fraccions de quantitats petites per l'extrem obert en forma d'embut del capil·lar, i es fa caure a l'extrem oposat per gravetat intentant màxima compactació fent vibrar el capil·lar i copejant-lo repetidament i indirecta sobre una superfície dura (veure per exemple [3] i [6]).

En aquest treball s'han utilitzat capil·lars de 0.1, 0.2, 0.3, 0.5 i 0.7 mil·límetres de diàmetre en el cas de les mesures en la configuració *TT_HM* del difractòmetre θ/θ , i de 0.1, 0.3 i 0.5 mil·límetres de diàmetre en el cas de les configuracions *I_MM* i *I_M* del difractòmetre *Inel CPS-120*. En el cas de les mesures en la configuració *TT_HM* s'ha realitzat control del grau de compactació de la pols dins dels capil·lars pesant els capil·lars abans i després d'omplir i mesurant la longitud dels capil·lar amb mostra resultants, tal i com s'explica a continuació.

Compacitat, coeficient d'absorció lineal efectiu i índex d'absorció mesurats

- 1) Càlcul del volum ocupat (V_{oc}) en base al radi del capil·lar (r) i a la longitud (l) de mostra en el capil·lar:

$$V_{oc} = \pi \cdot r^2 \cdot l \quad (4.1)$$

- 2) Mesura de la massa de producte (m): Diferència entre la massa del capil·lar ple i la del capil·lar buit.

- 3) Càlcul del volum que ocuparia el producte, de massa m , si estigués totalment compactat, V_{tc} :

$$V_{tc} = \frac{m}{d} \quad (4.2)$$

on d és la densitat del producte.

- 4) Compacitat mesurada, C_m :

$$C_m = \frac{V_{tc}}{V_{oc}} \quad (4.3)$$

- 5) Coeficient d'absorció lineal efectiu mesurat, μ_m :

$$\mu_m = C_m \cdot \mu \quad (4.4)$$

on μ és el coeficient d'absorció lineal del producte (veure taula III.1)

- 6) Índex d'absorció mesurat (Ia_m) Producte del coeficient d'absorció lineal efectiu mesurat pel radi del capil·lar:

$$Ia_m = \mu_m \cdot r \quad (4.5)$$

IV.2 ELS AFINAMENTS

Aquest subcapítol explica les metodologies d'ajust de perfil i els processos d'afinament. Els tres primers apartats descriuen resumidament els tres mètodes d'ajustos de perfil utilitzats en el treball. Al primer mètode l'hem anomenat ajust de perfil lliure i fa referència als ajustos de perfil de pics o conjunts de pics individualment sense considerar cap model estructural ni cap informació cristal·logràfica. El segon és el mètode de Rietveld [7, 8]. L'ajust de perfil s'efectua considerant les estructures cristal·lines de les fases que constitueixen les mostres analitzades. El tercer tipus d'ajust de perfil és en base al procés anomenat de 'pattern-matching' basat en el mètode de Le Bail [9]. És té en compte la cel·la i el grup espacial de les fases presents en les mostres analitzades però no la seva estructura cristal·lina. Es detallen els paràmetres ajustats i les pautes d'afinament en cada mètode.

En el quart apartat es descriu el procés d'ajust realitzat en aquest treball, la seqüència d'afinaments, el mètode d'ajust de perfil i els objectius en cada etapa, i el criteri per la selecció dels afinaments a utilitzar per extreure els resultats d'interès.

I el cinquè i darrer apartat resumeix la metodologia per l'anàlisi isotròpica de les microdeformacions utilitzada en aquest treball. En un model isotròpic l'eixamplament del pics per causa de la mostra no depèn dels hkl . El mètode és l'implementat en el programa FullProf [10], i s'ha aplicat en alguns dels diagrames d'alguna de les substàncies patró en els que s'ha observat eixamplament per causa de la mostra. Els resultats d'aquestes anàlisis de microestructura es presenten en els apèndixs B i C.

IV.2.1 AJUSTOS DE PERFIL LLIURES

Els ajustos de perfil de pics o conjunts de pics individuals sense considerar cap model estructural ni cap informació cristal·logràfica s'han efectuat utilitzant funcions de pseudo-Voigt per mitjà del programa XRFit. El programa XRFit està inclòs en el software de representació i avaluació de diagrames de difracció WinPLOTR [11].

La funció de pseudo-Voigt (pV) [12] és combinació lineal de les funcions de perfil gaussiana (G) i lorentziana (L) amb un paràmetre de proporció η :

$$G = a_G \cdot \exp[-b_G \cdot (2\theta - 2\theta_h)] \quad (4.6)$$

$$\text{on } a_G = \frac{2}{H} \cdot \sqrt{\frac{\ln 2}{\pi}} \text{ i } b_G = \frac{4 \cdot \ln 2}{H^2}$$

$$L = \frac{a_L}{1 + b_L \cdot (2\theta - 2\theta_h)^2} \quad (4.7)$$

$$\text{on } a_L = \frac{2}{\pi \cdot H} \text{ i } b_L = \frac{4}{H^2}$$

$$pV = \eta \cdot G + (1 - \eta) \cdot L \quad (4.8)$$

on $2\theta_h$ representa l'angle de difracció per una reflexió h determinada, i H representa l'amplada a mitja alçada (FWHM) de la reflexió.

El programa XRFit considera un fons lineal i cada pic de difracció es caracteritza per la seva posició angular $2\theta_h$, per la seva FWHM (H) i per la seva η . El programa minimitza per mínims quadrats la funció de Chi quadrat χ^2 (χ_v^2 és el Chi quadrat reduït).

$$\chi_v^2 = \frac{\sum_{i=1}^N \omega_i (y_i^{obs} - y_i^{calc})^2}{N - P} = \frac{\chi^2}{N - P} \quad (4.9)$$

on y_i^{obs} són els valors de la intensitat observada en cada punt del diagrama experimental, y_i^{calc} els valors de la intensitat calculada en cada punt, ω_i els pesos associat a cada observació, N el número de punts i P el número de paràmetres ajustats. En el nostre cas $\omega_i = \sqrt{y_i^{obs}}$.

Cal delimitar una zona angular d'ajust i cal saber el número de pics de difracció presents. Els paràmetres de partida són la posició i la intensitat d'un punt de fons a l'esquerra i d'un punt de fons a la dreta que determinaran la línia del fons i la zona angular a ajustar, i la posició angular, la intensitat integrada, la FWHM i la η inicials de cada pic. El programa permet ajustar dobles normalment corresponents als pics de difracció de les línies espectrals $K\alpha_1$ i $K\alpha_2$. Cal entrar les longituds de cada línia i la seva relació d'intensitats. Els paràmetres ajustats de sortida poden ser les intensitats dels dos punts de fons, la posició angular, la intensitat integrada, la FWHM i la η de cada pic, i la relació d'intensitats de les dues longituds d'ona. Addicionalment el programa permet aplicar la correcció d'asimetria per divergència axial de FINGER, COX i JEPHCOAT [13]. Llavors cal introduir els paràmetres inicials S_L i D_L que es poden igualment ajustar.

En relació a la possible asimetria dels pics de difracció es pot definir el següent paràmetre geomètric simple, $ASYM$, que permet avaluar si un pic és o no asimètric i el seu grau d'asimetria:

$$ASYM = \frac{FWHM_L}{FWHM_R} \quad (4.10)$$

on $FWHM_L$ i $FWHM_R$ són les semiamplades a mitja alçada de la primera i de la segona meitat del pic respectivament, dividit en dos segons la línia vertical que va del màxim a la línia de base. Si $ASYM$ és major que u , la meitat d'angles baixos és més ampla que la meitat d'angles alts i parlem, en aquest treball, d'asimetria normal. Si $ASYM$ és menor que u , la meitat d'angles alts és la que és més ampla i parlem, en aquest treball, d'asimetria inversa.

Per cada reflexió ajustada el programa calcula en base a les següents expressions [14] unes FWHM per les contribucions gaussiana (H_G) i lorentziana (H_L):

$$H = (H_G^5 + 2.69269 \cdot H_G^4 \cdot H_L + 2.42843 \cdot H_G^3 \cdot H_L^2 + 4.47163 \cdot H_G^2 \cdot H_L^3 + 0.07842 \cdot H_G \cdot H_L^4 + H_L^5)^{1/5} \quad (4.11)$$

$$\eta = 1.36603 \cdot \frac{H_L}{H} - 0.47719 \cdot \left(\frac{H_L}{H}\right)^2 + 0.11116 \cdot \left(\frac{H_L}{H}\right)^3 \quad (4.12)$$

I en base a les H , les H_G i a les H_L calcula les amplades integrals respectives de les funcions de pseudo-Voigt (β), i de les contribucions gaussiana (β_G) i lorentziana (β_L).

$$\beta = \pi \cdot \frac{H/2}{\eta + (1-\eta) \cdot \sqrt{\pi \cdot \ln 2}} \quad (4.13)$$

$$\beta_G = \frac{1}{2} \cdot H_G \cdot \sqrt{\frac{\pi}{\ln 2}} \quad (4.14)$$

$$\beta_L = \frac{\pi}{2} \cdot H_L \quad (4.15)$$

El programa relaciona el valor de χ_v^2 per cada cicle d'afinament i efectua el número de cicles necessaris fins que s'acompleix el criteri de convergència. Per cada paràmetre ajustat es computen les respectives desviacions estàndard.

IV.2.2 EL MÈTODE DE RIETVELD

El mètode de Rietveld [8] es pot considerar un mètode d'ajust global de perfil de diagrames de difracció en base fonamentalment a les estructures cristal·lines de les fases constituents de la mostra analitzada. En el mètode es van efectuant afinaments, en general per mínims quadrats, fins que s'obté la millor coincidència possible entre el diagrama complet de difracció observat considerat globalment i el diagrama calculat obtingut en base als models de les estructures cristal·lines, factors instrumentals, paràmetres òptics en relació al fenomen de la difracció i eventualment altres característiques de la mostra que es puguin modelar (com per exemple les relacionades amb la microestructura de les fases considerades).

Inicialment el mètode de Rietveld es va utilitzar amb l'objectiu d'afinar estructures cristal·lines (i magnètiques) en base a dades de Difracció de Neutrons. Posteriorment es va estendre amb el mateix objectiu usant dades de Difracció de Raigs X. L'afinament d'estructures cristal·lines segueix sent el principal motiu d'utilització del mètode. Amb tot s'efectuen també anàlisis Rietveld amb altres objectius d'entre els que podem destacar els següents:

- Afinaments precisos de paràmetres de cel·la cristal·lina sense ajustar altres paràmetres estructurals.

- Anàlisis quantitatives o semiquantitatives de fases cristal·lines, i determinacions del contingut de fases amorfes, en mostres multifàsiques.
- Anàlisi de la microestructura (mida i forma de cristallets, microdeformacions diverses, ...)
- Resolució d'estructures cristal·lines. L'anàlisi Rietveld és part, moltes vegades fonamental, de processos de resolució d'estructures cristal·lines en base a dades de difracció de pols.
- Determinació de les característiques instrumentals d'equips per l'anàlisi de mostres policristal·lines (diffractòmetres de pols). Es realitzen anàlisis Rietveld en dades obtingudes de mesures precises de mostres patró. Els materials en pols constitutius dels patrons han de tenir característiques físiques adequades (a nivell de mida de cristall i d'absència de microdeformacions), i les estructures cristal·lines de la fase o fases de les mostres patró han de ser perfectament conegudes. És el calibratge instrumental de diffractòmetres i és l'objectiu de la majoria de les anàlisis Rietveld efectuades en aquest treball.

La bibliografia sobre el mètode és abundant i exhaustiva. Es poden destacar per exemple els articles recopilats en els llibres "The Rietveld Method" [15] i "El Método de Rietveld" [16], l'article sobre difracció de pols de LANGFORD & LOUËR [17], o els capítols sobre el mètode dels textos 'Modern Powder Diffraction' [18] i "Fundamentals of Powder Diffraction and Structural Characterization of Materials" [19]. No és objectiu d'aquest treball explicar al detall i exhaustivament el mètode. Es presenten tan sols molt resumidament els fonaments, tenint present sempre en quines condicions s'ha aplicat el mètode en els afinaments efectuats en aquest treball. Tots els afinaments Rietveld s'han realitzat mitjançant el programa FullProf [10] inclòs en el paquet de programes FullProf suite - WinPLOTR [11].

La funció a minimitzar en el mètode de Rietveld és igualment la funció de Chi quadrat χ^2 :

$$\chi^2 = \sum_{i=1}^N \omega_i (y_i^{obs} - y_i^{calc})^2 \quad (4.16)$$

on y_i^{obs} , y_i^{calc} i ω_i són respectivament, com en el cas de l'equació (4.9), les intensitat observada i calculada i el pes associat a cada punt, i N el número de punts. Igualment $\omega_i = \sqrt{y_i^{obs}}$ en els afinaments efectuats.

Les intensitats calculades y_i^{calc} s'obtenen en base a la següent expressió:

$$y_i^{calc} = \sum_{\phi} S_{\phi} \cdot \sum_h I_{\phi,h} \cdot \Omega(2\theta_i - 2\theta_{\phi,h}) + b_i \quad (4.17)$$

on els subíndex ϕ i h es refereixen a fase i reflexió hkl de Bragg respectivament, S_{ϕ} és el factor d'escala de la fase ϕ , $I_{\phi,h}$ és la intensitat integrada de la reflexió h de la fase ϕ , Ω representa la funció de perfil utilitzada per modelitzar la reflexió corresponent, $2\theta_{\phi,h}$ és la posició de la reflexió h de la fase ϕ , $2\theta_i$ són les posicions en les que intervé la reflexió en qüestió i b_i és la intensitat del fons.

L'expressió pel càlcul de les intensitats integrades és:

$$I_{\phi,h} = \left\{ m \cdot L_p \cdot A \cdot P \cdot F^2 \right\}_{\phi,h} \quad (4.18)$$

on m_h és el factor de multiplicitat de la reflexió, $L_{p,h}$ engloba el factors de Lorentz i polarització, A_h és la correcció d'absorció, P_h és la funció d'orientació preferent i F_h és el factor d'estructura.

El factor d'estructura cristal·logràfic d'una reflexió h , considerant raigs X i factors de temperatura isotròpics, és:

$$F_h = \sum_{j=1}^n O_j \cdot f_j \cdot \exp[2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)] \exp\left[-B_j \cdot \frac{\sin^2 \theta_h}{\lambda^2}\right] \quad (4.19)$$

on el subíndex j fa referència a cada àtom de la cel·la unitat amb n àtoms, O_j és el factor d'ocupació de l'àtom j , f_j és el factor de difusió de raigs X de l'àtom j , h , k i l són els índexs de Miller, x_j , y_j i z_j són les coordenades atòmiques fraccionàries de l'àtom j a la cel·la, B_j és el factor de temperatura isotròpic de l'àtom j ²⁵ i λ la longitud d'ona de la radiació utilitzada.

El factor de Lorentz polarització d'una reflexió h és, en el cas de raigs X característics monocromatitzats:

$$Lp_h = \frac{1 + \cos^2 2\theta_m \cdot \cos^2 2\theta_h}{2 \sin^2 \theta_h \cdot \cos \theta_h} \quad (4.20)$$

on $2\theta_m$ és l'angle de difracció del cristall monocromador si present.

És relativament habitual, especialment en mesures en geometries de reflexió, obtenir diagrames de difracció de pols amb les intensitats de les reflexions alterades per problemes d'orientació preferent. Normalment les distorsions de les intensitats són sistemàtiques (determinats pics corresponents a reflexions concretes són més intensos i d'altres menys intensos respecte al que cal esperar d'una mostra totalment desorientada), doncs els cristallets s'orienten segons direccions cristal·logràfiques concretes conseqüència dels seus hàbits de cristal·lització. Llavors les distorsions es poden modelitzar mitjançant funcions d'orientació preferent. En aquest treball en alguns casos s'han efectuat correccions d'orientació preferent per mitjà de la funció de March-Dollase [20] inclosa al programa FullProf. Aquesta funció considera els casos d'hàbits en plaqueta i en agulla:

$$P_h = (G_1^2 \cdot \cos^2 \alpha + (1/G_1) \sin^2 \alpha)^{-3/2} \quad (4.21)$$

on α és l'angle entre el vector de difusió i la normal a les plaquetes o entre l'angle de difusió i la direcció de les agulles, i G_1 és un paràmetre afinable que és igual a 1 quan no hi ha orientació preferent, major a 1 quan hi ha orientació preferent en el cas de l'hàbit en plaquetes i menor a 1 quan n'hi ha en el cas d'agulles.

En el cas de les mesures en geometries de transmissió és en general necessari realitzar correcció d'absorció. En el programa FullProf la correcció s'efectua per mitjà del següent factor [21] vàlid per mostres cilíndriques (capil·lars):

$$T_h = \exp\left\{- (1.7133 - 0.0368 \sin^2 \theta_h) \cdot \mu r + (0.0927 + 0.0375 \sin^2 \theta_h) \cdot (\mu r)^2\right\} \quad (4.22)$$

on μ és el coeficient d'absorció lineal de la mostra i r el radi del capil·lar.

En FullProf s'introdueix el factor μr però no és un paràmetre afinable. Alternativament, es pot afinar indirectament ajustant un factor de temperatura global B_{ov} fictici²⁶. Llavors l'expressió que permet el càlcul de μR a partir del B_{ov} ajustat s'obté en combinar adequadament el terme en que intervé el factor de temperatura de l'equació (4.19) amb l'expressió de T_h (equació (4.22)), i és la següent:

²⁵ En l'expressió (4.13) no hi figura el factor de temperatura global, B_{ov} . Pot considerar-se englobat en els factors de temperatura isotròpics individuals.

²⁶ Aquest B_{ov} fictici no té lògicament sentit físic. S'ajusta per tal d'obtenir μR . Llavors, els paràmetres de temperatura atòmics individuals, únicament, determinaran l'efecte de les vibracions tèrmiques en el factor d'estructura.

$$\mu R = \frac{-\lambda^2 0.0368 + (\lambda^4 0.0368^2 - 7.12 B_{ov})^{1/2}}{1.78} \quad (4.23)$$

L'expressió té sentit per valors de B_{ov} negatius. Quan és necessària la correcció d'absorció i s'efectua a través del B_{ov} el valor que en resulta és negatiu, i ho és tant més com més absorbent sigui la mostra analitzada.

Les funcions analítiques Ω que es poden utilitzar en el mètode de Rietveld per modelitzar el perfil de les reflexions són diverses [15, 21, 22]. En aquell treball hem utilitzant funcions de pseudo-Voigt, fonamentalment la funció de THOMSON, COX i HASTINGS pseudo-Voigt [14], i esporàdicament la funció pseudo-Voigt estàndard. Com hem vist en l'apartat anterior les funcions de pseudo-Voigt (pV) (4.8) són combinacions lineals de les funcions de perfil gaussiana (G) (4.6) i lorentziana (L) (4.7) amb un paràmetre de proporció η [12].

En la funció de THOMSON, COX i HASTINGS pseudo-Voigt les amplades a mitja alçada de les components gaussiana (H_G) i lorentziana (H_L) es determinen en base a les següents expressions:

$$H_G^2 = U \cdot \text{tg}^2 \theta + V \cdot \text{tg} \theta + W \quad [23] \quad (4.24)$$

$$H_L = X \cdot \text{tg} \theta + \frac{Y}{\cos \theta} \quad (4.25)$$

on els paràmetres U , V , W , X i Y són paràmetres afinables. L'amplada a mitja alçada global de la funció de pseudo-Voigt (H) i el paràmetre de contribució η s'obtenen de les expressions (4.11) i (4.12) que relacionen les parelles (H_G , H_L) i (H , η).

En la funció de pseudo-Voigt estàndard es determinen l'amplada a mitja alçada global H i el paràmetre de contribució η per mitjà de les següents expressions:

$$H^2 = U \cdot \text{tg}^2 \theta + V \cdot \text{tg} \theta + W \quad [23] \quad (4.26)$$

$$\eta = \eta_0 + X' \cdot 2\theta \quad (4.27)$$

on U , V , W , η_0 i X' són els paràmetres afinables. En aquest cas són H_G i H_L els que es determinen a partir de H i de η en base a les expressions (4.11) i (4.12).

En el programa FullProf tant la funció de THOMSON, COX i HASTINGS [14] pseudo-Voigt com la de pseudo-Voigt estàndard es poden convolucionar amb la funció d'asimetria per divergència axial de FINGER, COX i JEPHCOAT [13]. En aquest treball s'han utilitzat en general les funcions de pseudo-Voigt convolucionades amb la d'asimetria per divergència axial. Llavors apareixen dos paràmetres ajustables addicionals: S_L i D_L . S_L és en principi la relació entre l'amplada del feix sobre la mostra en la direcció axial i el radi del difractòmetre, i D_L la relació entre la distància de la finestra de recepció (o finestra del detector) en la direcció axial i el radi del difractòmetre. Els valors de S_L i D_L dependran de si s'usen o no esclatxes Soller, en el feix incident i/o en el feix difractat, i de la seva obertura angular.

El fons, en els afinaments efectuats en aquest treball, s'ha determinat en general en base a una funció polinòmica de grau cinc:

$$b_i = \sum_{m=0}^5 B_m [(2\theta_i / BKPOS) - 1]^m \quad (4.28)$$

on B_m són els coeficients afinables de la funció polinòmica i $BKPOS$ és l'origen de la funció. Alternativament, en alguns casos i quan la funció polinòmica no el descriu adequadament, el fons s'ha determinat per interpolació lineal entre una sèrie de punts llegits sobre el diagrama experimental. Llavors la intensitat dels punts d'interpolació s'ha ajustat. Normalment s'han utilitzat entre 80 i 100 punts d'interpolació.

Les posicions dels pics en una experiència de difracció de pols són susceptibles de presentar desplaçaments. Les causes que provoquen els desplaçaments depenen de la geometria utilitzada. Considerarem la determinació dels errors de posició en els casos de les dues geometries més àmpliament utilitzades en aquest treball²⁷: la geometria de reflexió d'òptica divergent Bragg-Brentano; i la geometria de transmissió d'òptica paral·lela.

- 1) Geometria de reflexió Bragg-Brentano. El principal error en les posicions 2θ ($\Delta 2\theta$) és conseqüència del desplaçament del pla de la mostra respecte a l'eix del goniòmetre:

$$\Delta 2\theta = \frac{-2s}{R} \cdot \cos \theta \quad (4.29)$$

on s és el desplaçament del pla de la mostra i R el radi del difractòmetre.

L'altre causa d'error de posició en aquesta geometria és per transparència de la mostra. En el cas general de mostres de gruix infinit²⁸ l'error es pot obtenir en base a la següent expressió:

$$\Delta 2\theta = \frac{1}{2\mu R} \cdot \sin 2\theta \quad (4.30)$$

on μ és el coeficient d'absorció lineal de la mostra.

En el cas de mostres de gruix finit cal considerar una correcció addicional. En aquest cas cal a més corregir les intensitats dels pics doncs el volum difractant no és constant. No és el cas de cap de les mesures efectuades en aquest treball.

- 2) Geometria d'òptica paral·lela i transmissió. Els errors de posició són conseqüència de l'excentricitat de la mostra. Si la mostra està desplaçada en la direcció perpendicular al feix incident l'error ve donat per:

$$\Delta 2\theta = \frac{e}{R} \cdot \cos \theta \quad (4.31)$$

on e és el desplaçament en la direcció perpendicular al feix incident. Si el desplaçament de la mostra és en la direcció del feix incident l'error és:

$$\Delta 2\theta = \frac{e'}{R} \cdot \sin 2\theta \quad (4.32)$$

on e' és el desplaçament en la direcció del feix incident.

Adicionalment en el cas de mostres altament absorbents es produeix un error en posició degut a l'absorció de la mostra. Els diàmetres dels capil·lars que contenen les mostres analitzades en aquest treball són el suficientment petits com perquè els

²⁷ En el cas de la geometria d'òptica paral·lela i reflexió, poc utilitzada en aquest treball, i quan les mostres a analitzar són suficientment grans els errors de posició són en principi menyspreables.

²⁸ Entenem per mostres de gruix infinit aquelles en que el gruix és suficientment elevat com perquè tota la radiació incident sigui absorbida per la mostra per qualsevol angle d'incidència.

desplaçaments de posició deguts a l'absorció siguin pràcticament menyspreables. No considerarem doncs en principi aquesta font d'error de posició.

En el programa FullProf els errors de posició és determinen per ajust per mitjà de dos paràmetres afinables $SYCOS$ i $SYSIN$, pel casos de dependències dels errors amb el cosinus i amb el sinus respectivament. Així en el cas de geometria Bragg-Brentano $SYCOS = -2s/R$ i $SYSIN = 1/(2\mu R)$, i en el cas de geometria de transmissió $SYCOS = e/R$ i $SYSIN = e'/R$.

En preparar una experiència de difracció de pols idònia per efectuar ajust de perfil pel mètode de Rietveld cal, en principi, escollir unes condicions experimentals que assegurin que el volum difractant sigui constant al llarg del rang angular de mesura. En el cas de les mesures de geometria de transmissió en aquest treball aquesta condició s'acompleix sempre doncs en tots els casos la zona il·luminada no varia en funció de l'angle 2θ . En el cas de les mesures en geometries de reflexió, cal per una banda que el gruix de mostra sigui el suficientment elevat per aconseguir gruixos infinits, i cal per altra banda que la longitud de la mostra en el pla equatorial sigui el suficientment gran com perquè la longitud irradiada (la IL, o llargada irradiada) no sobrepassi la mostra en cap posició angular. En totes les mesures per reflexió en aquest treball, per una banda, els gruixos de mostra es poden considerar infinits. Per l'altra banda cal, en principi, que l'obertura de la finestra de divergència defineixi llargades irradiades menors que la longitud de la mostra en el pla equatorial per el pic de difracció d'angle 2θ menor.

Amb tot es poden igualment treballar pel mètode de Rietveld dades de difracció obtingudes de mesures tipus $\theta/2\theta^{29}$ en geometries de reflexió en que el volum difractant no sigui constant per causa de que la llargada irradiada sigui major a la longitud de la mostra en el pla equatorial en alguna regió de 2θ . Cal llavors efectuar l'anomenada correcció d'àrea il·luminada:

$$s_{low} = \frac{\sin \omega}{\sin(SENTO)} \quad (4.33)$$

on ω és l'angle d'incidència³⁰, i $SENTO$ és l'angle ω per sota del qual la llargada irradiada és major a la longitud de la mostra en el pla equatorial. Les intensitats calculades s'han de multiplicar pel factor s_{low} en el rang angular de 2θ inferiors al corresponent a $\omega=SENTO$.

En el cas de les mesures efectuades amb finestra de divergència variable per aconseguir llargada irradiada constant, el volum difractant és diferent per cada valor de 2θ i augmenta progressivament en augmentar l'angle. Les intensitats calculades s'han de multiplicar pel factor s_{low} en tot el rang angular de mesura³¹.

La bondat dels ajustos s'avalua de dues maneres: observant les gràfiques Rietveld; i en base a índex d'acord matemàtics. Les gràfiques Rietveld representen conjuntament els diagrames observat i calculat i el diagrama diferències. Les gràfiques ens permeten detectar fàcilment problemes majors (model incorrecte, presència de fases en principi no identificades, factor d'escala incorrecte, errors importants en els paràmetres de cel·la, desplaçament del zero, fons mal estimat ...) i l'observació detallada ens permet obtenir informació sobre les causes de les diferències (asimetria, funcions per les formes dels pics no prou satisfactòries, errors de desplaçament, amplades mal determinades, ...) [24].

Els índex d'acord matemàtics ens permeten fonamentalment el seguiment de l'ajust en els successius cicles d'afinament. Els índex d'acord (o residuals) R considerats en aquell treball són els següents:

²⁹ Totes les mesures en geometries de reflexió efectuades en aquest treball són resultat d'escombrats $\theta/2\theta$.

³⁰ En el cas dels escombrats $\theta/2\theta$ l'angle d'incidència ω és igual a $2\theta/2$.

³¹ En el cas de les mesures en les configuracions $A1_a12-14$ i $A1_a12-16$ amb finestra de divergència variable, però amb la ASS fixant el valor de la divergència del feix a partir de 62.6 i 51.3° 2θ respectivament (vegeu subapartat IV.1.2.2), la correcció d'àrea il·luminada s'ha d'efectuar multiplicant les intensitats calculades per s_{low} únicament pels 2θ inferiors a aquests valors.

$$\text{R de perfil: } R_p = 100 \cdot \frac{\sum_{i=1}^N |(y_i^{obs} - y_i^{calc})|}{\sum_{i=1}^N y_i^{obs}} \quad (4.34)$$

$$\text{R de perfil ponderat: } R_{wp} = 100 \cdot \left[\frac{\sum_{i=1}^N w_i (y_i^{obs} - y_i^{calc})^2}{\sum_{i=1}^N w_i (y_i^{obs})^2} \right]^{1/2} \quad (4.35)$$

$$\text{R de perfil ponderat esperat: } R_{exp} = 100 \cdot \left[\frac{N - P}{\sum_{i=1}^N w_i (y_i^{obs})^2} \right]^{1/2} \quad (4.36)$$

$$\text{Chi quadrat reduït: } \chi_v^2 = \left(\frac{R_{wp}}{R_{exp}} \right)^2 \quad (4.37)$$

$$\text{R de Bragg: } R_B = 100 \cdot \frac{\sum_{h=1}^{nref} (I_h^{obs} - I_h^{calc})}{\sum_{h=1}^{nref} I_h^{obs}} \quad (4.38)$$

$$\text{R cristal·logràfic: } R_F = 100 \cdot \frac{\sum_{h=1}^{nref} (F_h^{obs} - F_h^{calc})}{\sum_{h=1}^{nref} F_h^{obs}} \quad (4.39)$$

on I_h^{obs} i I_h^{calc} representen respectivament les intensitats integrades observades de la reflexió h , F_h^{obs} i F_h^{calc} els factors d'estructura observats i calculats de la reflexió h , i $nref$ el número total de reflexions en el rang angular de mesura. Les intensitats integrades i els factors d'estructura observats figuren entre cometes doncs les intensitats observades són de fet les determinades segons l'expressió proposada per Rietveld [8]:

$$I_h^{obs} = I_h^{calc} \cdot \sum_{i=1}^N \frac{\Omega(2\theta_i - 2\theta_h)(y_i^{obs} - b_i)}{(y_i^{calc} - b_i)} \quad (4.40)$$

Els factor d'estructura observat tal com apareix en l'equació (4.39) és en el cas del programa FullProf el corregit pels factors de Lorentz-polarització i de multiplicitat:

$$F_h^{obs} = \sqrt{\frac{I_h^{obs}}{Lp_h \cdot m_h}} \quad (4.41)$$

El factor de perfil ponderat i el Chi quadrat reduït són els que millor reflecteixen l'evolució de l'afinament doncs el seus numeradors són el residual minimitzat. El valor absolut de R_{wp} pot ser poc indicatiu doncs depèn fortament de la intensitat del fons (fons elevats generen R_{wp} petits). El Chi quadrat reduït és en general un bon indicador. En estar dividit pel residual esperat ha de tendir a 1. Tot i que depèn de l'estadística, de comptatge valors de χ_v^2 propers a 1 solen identificar bons ajustos. En la referència [25] es discuteix sobre el sentit i la validesa dels índex d'acord.

Els índex d'acord de Bragg i cristal·logràfic són en principi comparables als utilitzats en els processos de determinació d'estructures cristal·lines per tècniques de monocristall. Tot i que estan esbiaixats cap al model estructural han d'evolucionar disminuint en prosperar els cicles d'afinament si realment millora el model.

Tot i que els índex numèrics d'acord poden ser de gran utilitat, la bondat de l'ajust es determinar més en base a l'avaluació de les gràfiques Rietveld i comprovant sempre que el model estructural resultant tingui sentit físic i químic. Per altra banda, cal avaluar els valors de les desviacions estàndard estimades per cada paràmetre ajustat (veure el manual de FullProf [21] pel mètode de càlcul de les desviacions estàndard). Cal també observar la matriu de correlació per controlar dependències de paràmetres ajustats respecte d'altres que poden invalidar resultats. El programa FullProf efectua a més unes anàlisis empíriques de l'afinament, en base a mètodes estadístics, que permeten aprofundir sobre la bondat de l'ajust [21]. En aquell treball utilitzem el paràmetre *SCOR*, calculat en base al algorisme de BERAR [26], d'aquestes anàlisis. Les desviacions estàndard reportades en el treball, en principi considerades subestimades, han estat multiplicades per aquest paràmetre *SCOR*.

En el cas de mostres multicomponents, el mètode de Rietveld permet efectuar anàlisis semiquantitatives de les fases cristal·lines presents [27, 28]³². És el cas d'algunes de les mostres analitzades en aquest treball. La fracció en pes W_k de qualsevol fase k en una mostra barrejada de n fases es determina en base a la següent expressió:

$$W_k = \frac{S_k \cdot M_k \cdot Z_k \cdot V_k}{\sum_{k=1}^n S_k \cdot M_k \cdot Z_k \cdot V_k} \quad (4.42)$$

on S són els factors d'escala, M els pesos moleculars, Z els nombres d'unitats fórmula per cel·la i V els volums de cel·la de les fases en la mescla. Les S i les V (a partir dels paràmetres de cel·la) es determinen per ajust, i les M i les Z es coneixen dels models estructurals de cada fase. En el cas del programa FullProf cal introduir per cada fase un paràmetre anomenat *ATZ* igual al producte $M \cdot Z$. Alternativament el programa pot calcular automàticament els *ATZ* en base als models estructurals i a la taula interna de pesos atòmics.

Paràmetres ajustats i seqüència d'afinament:

Els paràmetres en general sempre ajustats en els afinaments Rietveld per mitjà del programa FullProf efectuats en aquest treballs són:

- Els factors d'escala.
- Els paràmetres *SYCOS* i *SYSIN* que determinen els errors de posició
- Els paràmetres de cel·la.
- Els sis paràmetres B_m de la funció polinòmica per descriure el fons (o alternativament les intensitats dels punts entrats per la interpolació del fons).

³² El mètode pot esdevenir estrictament quantitatiu si s'analiza la mostra problema barrejada amb un patró intern en una proporció en pes determinada. Pot llavors determinar-se el contingut de possibles fases amorfes.

- Els paràmetres U , V , W , X i Y que determinen les amplades de les components gaussiana i lorentziana de la funció de THOMSON, COX i HASTINGS pseudo-Voigt i la seva evolució amb 2θ (o alternativament els paràmetres U , V , W , η_0 i X' en el cas de les funcions de pseudo-Voigt estàndard).

Excepcionalment, en alguns casos i per no desestabilitzar els afinaments alguns d'aquest paràmetres s'ha hagut de fixar. S'especifiquen els casos concrets en el capítol de resultats.

Altres possibles paràmetres ajustats en determinats casos són:

- El paràmetre G_1 de la funció de MARCH-DOLLASE [20] d'orientació preferent.
- El factor de temperatura global B_{ov} fictici en els casos en que es vol afinar indirectament el paràmetre μR .
- Els paràmetres S_L i D_L de la funció d'asimetria per divergència axial de FINGER, COX i JEPHCOAT [13]³³.
- Coordenades atòmiques fraccionàries.
- Factors de temperatura atòmics isotròpics.

A l'apartat IV.2.4 s'especifiquen quin són exactament els paràmetre ajustats per cada configuració i per cada patró.

Els paràmetres a ajustar es van introduint progressivament. S'efectuen afinaments en grups de 5 a 10 cicles per cada nou conjunt de paràmetres ajustats i s'espera que l'afinament convergeixi-hi en cada cas. El criteri de convergència del programa FullProf es determina en base al paràmetre EPS a especificar [21]. L'afinament convergeix quan els desplaçaments o *shifts* en un cicle d'afinament determinat són menors que els productes de les desviacions estàndard per EPS per tots els paràmetres ajustats. En aquest treball hem utilitzat valors de EPS entre 0.1 i 0.3. Tot i que pot variar en alguns casos la seqüència d'introducció progressiva de paràmetres ajustats ha estat la següent:

- 1) Factor d'escala.
- 2) SYCOS, SYSIN i paràmetres de cel·la.
- 3) Paràmetres B_0 , B_1 i B_2 de la funció polinòmica del fons.
- 4) Paràmetres W i Y en el cas de la funció de THOMSON, COX i HASTINGS pseudo-Voigt. Paràmetre W en el cas de la funció de pseudo-Voigt estàndard.
- 5) B_{ov} fictici si és necessari determinar μR per la correcció d'absorció
- 6) Paràmetre G_1 d'orientació preferent si es considera necessari.
- 7) Paràmetres V , W i X en el cas de la funció de THOMSON, COX i HASTINGS pseudo-Voigt. Paràmetre η_0 primer i X' després en el cas de la funció de pseudo-Voigt estàndard.
- 8) Paràmetres B_3 , B_4 i B_5 de la funció polinòmica del fons.
- 9) Coordenades atòmiques fraccionàries i/o factors de temperatura isotròpics atòmics si s'escau.

En el cas d'utilitzar fons interpolat les intensitats dels punts de fons s'ajusten en els últims estadis del procés d'afinament

En el cas de barreja de fases amb alguna fase clarament minoritària, els paràmetres específics de la fase minoritària s'ajusten després d'haver ajustat els paràmetres globals i els específics de la fase (o fases) majoritària. A més normalment no esdevé possible afinar tots els paràmetres específics de la fase minoritària.

Els valors inicials de tots els paràmetres a ajustar han de ser, en la mesura del possible, propers als reals.

³³ Més endavant veurem que els paràmetres S_L i D_L no s'han ajustat en cap cas directament a través de FullProf.

IV.2.3 AJUSTOS 'PATTERN MATCHING'

Ens referim als mètodes anomenats de 'pattern matching' a aquells en els que l'ajust de perfil s'efectua en base a procediments que no tenen en compte l'estructura cristal·lina de la fase o fases presents en la mostra analitzada. Els ajustos consideren els diagrames de difracció globalment. Les posicions dels pics les determinen els paràmetres de cel·la i el grup espacial de la fase o fases presents. Però les intensitats poden variar lliurement doncs no es considera cap model estructural.

En aquest treball i a través del programa FullProf els ajustos 'pattern-matching' s'han realitzat en base a l'algorisme proposat per LE BAIL et al., 1988 [9]. El mètode de Le Bail es pot considerar una modificació del mètode de Rietveld. Les intensitats observades de les reflexions es determinen igualment per mitjà de l'expressió (4.40), però en aquest cas les intensitats calculades no s'obtenen en base a cap model estructural i es fan d'inici iguals a qualsevol valor arbitrari (iguals a 1 per exemple). A partir d'aquests valors inicials arbitraris, les intensitats observades s'obtenen després d'un procés d'iteracions successives per diferents valors de les intensitats calculades fins obtenir les millors minimitzant, com en el mètode de Rietveld, la funció de χ^2 . En el cas de reflexions completament superposades les intensitats es reparteixen per igual per cada una d'elles tenint en compte la seva multiplicitat (iguals factors d'estructura). En el cas de reflexions parcialment superposades les intensitats es fan tan sols lo estrictament necessari diferents a les que corresponen per iguals factors d'estructura.

El mètode de Le Bail s'utilitza per extreure intensitats observades quan no es disposa de model estructural vàlid de partida. Aquestes intensitats observades s'utilitzaran després per intentar determinar l'estructura cristal·lina (obtenir el model estructural idoni) que normalment s'afinarà a continuació pel mètode de Rietveld. Òbviament abans s'haurà d'haver indexat el diagrama de difracció experimental, determinat el grup espacial i afinat els paràmetres de cel·la. Igualment el mètode s'utilitza quan es volen determinar de forma precisa els paràmetres de cel·la (els paràmetres de cel·la obtinguts per ajust de perfil són en general més acurats que els obtinguts per lectura directa de les posicions dels pics, especialment quan hi ha superposició). En el cas d'aquest treball el mètode també s'ha utilitzat, com en el cas del ajustos per mitjà del mètode de Rietveld, per determinar els calibratges instrumentals dels difractòmetres.

El procediment d'ajust és molt similar al del cas del mètode de Rietveld. Amb els paràmetres inicials de partida, i tenint clar que els paràmetres de cel·la han de ser en general força propers als reals (han d'haver-se afinat prèviament), s'efectua un primer càlcul a fi d'obtenir un primer llistat ordenat de reflexions observades. A continuació el procediment és bàsicament el mateix. La seqüència d'afinament és la mateixa però el nombre de paràmetres ajustats és sensiblement menor:

- Els factors d'escala són fixes.
- No té sentit ajustar els paràmetres per les correccions d'absorció i d'orientació preferent.
- No hi ha models estructurals i per tant no s'afinaran ni coordenades atòmiques fraccionaries, ni factors de temperatura, ni factors d'ocupació.

Els factors d'acord ha utilitzar són el de perfil (R_p), el de perfil ponderat (R_{wp}), el de perfil ponderat esperat (R_{exp}) i el Chi quadrat reduït (χ_v^2). En aquest sentit és d'interès remarcar que la comparació dels R_{wp} (o dels χ_v^2) entre l'obtingut pel mètode de Rietveld i l'obtingut per 'pattern-matchig' dona compte de la bondat del model estructural de l'ajust Rietveld. En principi si els dos factors d'acord són propers el model és correcte, i si en canvi l'obtingut en l'ajust 'patten-matching' és clarament més baix el model no és prou acurat. En aquest treball, com veurem més endavant, s'ha efectuat la comparació entre factors d'acord per ajudar a decidir quin dels resultats, els de l'ajust Rietveld o els de l'ajust 'pattern-matching', utilitzar per els calibratges instrumentals.

IV.2.4 PROCESSOS D'AJUST DE PERFIL EFECTUATS EN AQUEST TREBALL

L'objectiu fonamental del treball és la determinació de les funcions de resolució instrumental (IRF) per les configuracions considerades i en els diversos arranjaments experimentals. Les IRF s'han determinat per calibratge efectuant mesures amb els patrons, i determinant les amplades a mitja alçada (FWHM) i la seva variació amb l'angle 2θ de difracció mitjançant ajust de perfil global. En principi es podrien haver efectuat únicament ajustos tipus 'pattern-matching'. Amb tot i tenint en compte que en general tots els patrons utilitzats són de materials d'estructures cristal·lines perfectament conegudes i no problemàtiques, l'ajust mitjançant el mètode de Rietveld resulta equivalent en molts casos. A més, per una banda els afinaments Rietveld es poden considerar més adequats que els 'pattern-matching' doncs tenen més sentit físic. Per altra banda poden proporcionar informació estructural que ha resultat d'interès en alguns casos. Així les coses els paràmetres que determinen la resolució instrumental s'han estret com a primera opció dels resultats dels ajustos Rietveld quan aquests han resultat satisfactoris, i alternativament s'han estret dels ajustos 'pattern-matching' quan els Rietveld no s'han considerat del tot fiables o han mostrat pitjor acord.

El procediment en general seguit ha estat el següent:

- 1) Ajustos de perfil lliures per alguns pocs pics, quasi sempre d'angles baixos, per tal de determinar els paràmetres S_L i D_L de la funció d'asimetria per divergència axial de FINGER, COX i JEPHCOAT [13]. S'ha optat per determinar els paràmetres S_L i D_L mitjançant ajustos de perfil lliures amb el programa XRFit doncs no s'ha aconseguit ajustar aquests paràmetres per mitjà del programa FullProf. Els paràmetres S_L i D_L determinats per mitjà dels ajustos de perfil lliures s'han llavors introduït fixats en els posteriors ajustos Rietveld o 'pattern-matching' amb el programa FullProf.
- 2) Afinaments Rietveld amb els models estructurals de partida fixes. És dir sense ajustar cap paràmetre estructural (coordenades atòmiques, factors de temperatura o factors d'ocupació). Ens referim a aquests tipus d'afinaments com afinaments Rietveld bàsics.
- 3) Partint dels resultats dels afinaments Rietveld bàsics, alliberem els paràmetres estructurals. Ens referim a aquest ajustos com afinaments Rietveld d'estructura.
- 4) En base, igualment, als afinaments Rietveld bàsics, afinaments tipus 'pattern-matching'. Es tracta d'ajustos partint dels valors dels paràmetres afinats en l'ajust Rietveld bàsic, eliminant el model estructural i fixant el factor d'escala i eventualment altres paràmetres que tinguin efecte sobre els càlculs de les intensitats (paràmetres per les correccions d'orientació preferent o d'absorció). Per una qüestió estrictament pràctica i per tal d'estabilitzar aquests afinaments 'pattern-matching' els paràmetres de fons no s'han ajustat i s'han conservat els resultants dels afinaments Rietveld bàsics.

Tot i que amb algunes variacions puntuals no rellevants, els pics utilitzats de cada patró per efectuar els ajustos lliures amb l'objectiu de determinar S_L i D_L han estat els següents:

- LaB₆ SRM-660 i SRM-660a. Els tres pics d'angles més baixos. Els corresponents a les reflexions 100, 110 i 111 entre 20 i 40° 2θ per radiació de Cu. En els casos puntuals dels afinaments de mesures amb radiació de Mo, Co i Cr s'han utilitzat respectivament 6 entre 9 i 25° 2θ , 2 entre 23 i 38° 2θ i 1 entre 31 i 33° 2θ pics, sempre els d'angles més baixos.
- NAC. Sempre els pics d'angles més baixos³⁴. Tres, quatre o sis pics depenen dels casos, entre 11 i 22, 25 o 31° 2θ respectivament.
- Silici SRM-640c. El pic 111 entre 27 i 29.5° 2θ .
- Al₂O₃ SRM-676 i set de patrons SRM-674a. Els tres o els dos pics (casos del TiO₂ i del CeO₂) d'angles més baixos.

³⁴ En el cas de la mesura en la configuració *TT_HM* amb el capil·lar de 0.7 mil·límetres de diàmetre, degut a la dificultat d'ajustar satisfactòriament pics d'angles 2θ menors, excepcionalment es van utilitzar 5 pics en el rang angular entre 36 i 47° 2θ .

- SiO_2 SRM-1878a i Si_3N_4 ERM-ED101. Els dos pics d'angles més baixos. Entre 20 i $28^\circ 2\theta$ en el cas del SiO_2 , i entre 12 i $14^\circ 2\theta$ sent una reflexió de la fase α i l'altre de la fase β en el cas del Si_3N_4 .
- Les tres reflexions d'angle més baix en el cas del Fe_2O_3 .
- Amoxicil·lina Trihidrat. Els cinc pics d'angles més baixos entre 6.8 i $12.5^\circ 2\theta$.

La funció de pseudo-Voigt utilitzada per modelitzar els perfils de les reflexions ha estat en general la funció de THOMSON, COX, HASTINGS pseudo-Voigt. Tan sols en els següents dos casos i per raons diferents s'ha utilitzat la funció de pseudo-Voigt estàndard:

- Cas de les fases molt minoritàries. És el cas del CaF_2 *Fluorita* en les mostres de NAC i del TiO_2 *Anatasa* en la mostra de TiO_2 del set de patrons NIST d'intensitat SRM-674a. Es tracta de fases amb molt poca contribució en els diagrames de difracció. Ha estat necessari en general fixa paràmetres en relació al perfil. La funció pseudo-Voigt estàndard és més fàcil de manejar en aquest sentit.
- Cas de les mesures amb els patrons de SiO_2 NIST SRM-1878a i de Si_3N_4 BAM ERM-ED101. Com veurem en el capítol de resultats aquestes fases generen pics superlorentzians que no es poden considerar en el cas de la funció de THOMSON, COX, HASTINGS pseudo-Voigt en el programa FullProf. En FullProf no es poden considerar pics superlorentzians ni pics supergaussians doncs el programa no accepta valors negatius de H_G o H_L . Llavors si un afinament porta a valors de H_G o H_L negatius el programa els fixa iguala zero, el que equival a fixa η igual a 1 o igual a 0 respectivament.

Els models estructurals de partida utilitzats en els afinaments Rietveld bàsics de cada un dels dotze patrons experimentals utilitzats són els corresponents a les referències bibliogràfiques de la [29] a la [40]³⁵ pel LaB_6 , NAC, Silici, Al_2O_3 , ZnO , TiO_2 , Cr_2O_3 i Fe_2O_3 , CeO_2 , SiO_2 , α i β Si_3N_4 i Amoxicil·lina Trihidrat respectivament.

Com anirem veient en el capítol de resultats els casos en que s'han pogut utilitzar els resultats producte dels afinaments Rietveld d'estructura han estat els següents:

- Cas del LaB_6 en les mesures en geometria de Bragg-Brentano, exceptuant el cas de la mesura en la configuració *S2_PSD*.
- Cas de les mesures amb el Silici en geometria Bragg-Brentano.
- Cas de les mesures amb els cinc patrons del set NIST d'intensitat: Al_2O_3 , ZnO , TiO_2 , Cr_2O_3 i CeO_2 . En el cas del Al_2O_3 tant en geometria Bragg-Brentano com en geometria d'òptica paral·lela.
- Cas de les mesures del SiO_2 i del Si_3N_4 .
- Cas de les mesures amb el Fe_2O_3 .

En tots els altres casos els resultats utilitzats per la determinació de les possibles funcions de resolució instrumental han estat producte d'afinaments 'pattern-matching'.

En els apartats IV.2.2 i IV.2.3 hem comentat que el número de paràmetres ajustats i la seqüència d'introducció ha estat fonamentalment la mateixa en tots els casos. Els casos en que s'han efectuat les correccions d'orientació preferent ajustant el paràmetre $G1$, i d'absorció a traves de l'ajust de B_{ov} en els afinaments Rietveld es detallen a continuació. En el cas de la correcció d'absorció s'introdueixen a més els anomenats índex d'absorció, coeficient d'absorció lineal efectiu i compacitat calculades.

Els casos en que s'ha ajustat el paràmetre $G1$ d'orientació preferent en els afinament Rietveld han estat els següents:

³⁵ Entre aquestes referències bibliogràfiques no hi figuren les de les fases clarament minoritàries (CaF_2 *Fluorita* i TiO_2 *Anatasa*) (veure el capítol III per detalls).

- 1) Cas dels afinaments en geometria Bragg-Brentano del Silici SRM-640c (configuracions *A1_a1*, *TT_BBf*, *TT_BBm* i *S1_Cum*). La direcció d'orientació preferent ha estat la (111) i el tipus d'orientació en plaquetes.
- 2) Afinaments en geometria Bragg-Brentano del Cr_2O_3 del set SRM-674a (configuracions *A1_a12*, *TT_BBm* i *S1_Cum*). La direcció d'orientació és la (104) i el tipus en plaquetes.
- 3) En alguns casos dels afinaments en geometria Bragg-Brentano de la fase d'impuresa de CaF_2 *Fluorita* del patró de NAC. La direcció d'orientació és la (110) i el tipus en plaquetes.

Correcció d'absorció: índex d'absorció, coeficient d'absorció lineal efectiu i compacitat calculats

La correcció d'absorció s'ha realitzat en tots els afinaments en les configuracions d'òptica paral·lela i transmissió (*TT_HM*, *I_M* i *I_MM*) de tots els patrons a excepció de l'Amoxicil·lina Trihidrat.

Dels valors de B_{ov} resultat dels ajustos s'obtenen els valors del factor μr per mitjà de l'equació (4.23). A aquest factor l'anomenem índex d'absorció calculat Ia_c del que obtindrem, considerant el radi dels capil·lars utilitzats, un valor de μ que anomenem factor d'absorció lineal efectiu calculat i que notarem a partir d'ara com μ_c :

$$Ia_c = \mu_c \cdot r \quad (4.43)$$

La compacitat calculada C_c és la relació entre el coeficient d'absorció lineal efectiu calculat i el coeficient d'absorció real del producte (veure taula III.1):

$$C_c = \frac{\mu_c}{\mu} \quad (4.44)$$

IV.2.5 ANÀLISI ISOTRÒPICA DE MICROESTRUCTURA

L'anàlisi de perfil de diagrames de difracció amb pics que presenten eixamplament per causa de la mostra permet l'anàlisi de la seva microestructura, la determinació de la mida dels dominis difractants (cristallets) i de les microdeformacions fonamentalment (veure per exemple [17], [41-47]). L'aproximació en base a funcions de Voigt / pseudo-Voigt resulta satisfactòria en molts casos [47]. En aquest treball hem efectuat l'anàlisi de microestructura d'algunes de les substàncies patró analitzades en les que s'ha observat eixamplament degut a la mostra. Es tracta d'anàlisis isotròpiques (es considera que el eixamplament no és, d'entrada, depenen dels *hkl*) utilitzant funcions de THOMSON, COX i HASTINGS pseudo-Voigt [14]. L'anàlisi es pot portar a terme tant en base a ajustos pel mètode de Rietveld com en base a ajustos tipus 'pattern-matching'. Expliquem sintèticament les bases d'aquesta anàlisi isotròpica de microestructura implementada en FullProf [48], i la metodologia seguida per portar-la a terme. En els apèndixs A i B relacionem en quins patrons, en quins arranjament experimentals i en base en quin mètode d'ajust de perfil (Rietveld o 'pattern-matching') s'han efectuat les anàlisis de microestructura, i es presenten els resultats.

Es prou conegut que les amplades del perfil de difracció observat considerant funcions de Voigt / pseudo-Voigt es poden determinar en base a les següents expressions:

$$H_{Gh}^2 = H_{Gf}^2 + H_{Gg}^2 \quad (4.45)$$

$$H_{Lh} = H_{Lf} + H_{Lg} \quad (4.46)$$

on H representa les amplades a mitja alçada, FWHM, de les contribucions gaussiana (subíndex G) i lorentziana (subíndex L) respectivament, i els subíndex h , f i g fan referència respectivament als perfils de difracció observat, intrínsec o pur i instrumental.

La contribució de la mostra s'extreu, lògicament, del perfil de difracció intrínsec. L'obtindrem després de determinar el perfil de difracció observat i instrumental corresponents. El perfil instrumental resulta de l'ajust del diagrama d'una mesura en un patró de calibratge instrumental idoni, mesurat en el mateix arranjament experimental que el de la mostra que estiguem analitzant.

Les amplades instrumentals H_{Gg} i H_{Lg} s'obtenen, de l'ajust del diagrama del patró instrumental corresponent, aplicant les expressions (4.24) i (4.25) respectivament, que rescrivim aquí per conveniència posant el subíndex 0 als paràmetres U , V , W , X i Y per designar que es tracta de paràmetres del perfil instrumental:

$$H_{Gg}^2 = U_0 \cdot \text{tg}^2 \theta + V_0 \cdot \text{tg} \theta + W_0 \quad (4.47)$$

$$H_{Lg} = X_0 \cdot \tan \theta + \frac{Y_0}{\cos \theta} \quad (4.48)$$

Les amplades intrínseques H_{Gf} i H_{Lf} són en el cas d'eixamplament isotròpic [48]:

$$H_{Gf}^2 = U_{STRAIN} \cdot \tan^2 \theta + \frac{I_G}{\cos^2 \theta} \quad (4.49)$$

$$H_{Lf} = X_{STRAIN} \cdot \text{tg} \theta + \frac{Y_{SIZE}}{\cos \theta} \quad (4.50)$$

on els paràmetres U_{STRAIN} i X_{STRAIN} , dependents de $\tan \theta$, determinen la contribució de les microdeformacions, i I_G i Y_{SIZE} , dependents de $1/\cos \theta$, determinen la contribució de la mida dels dominis difractants.

Les amplades observades H_{Gh} i H_{Lh} s'obtindran de l'ajust del diagrama de la mostra problema en base a les següents expressions derivades de les (4.47) i (4.49), i (4.48) i (4.50), respectivament:

$$H_{Gh}^2 = (U_0 + U_{STRAIN}) \cdot \text{tg}^2 \theta + V_0 \cdot \text{tg} \theta + W_0 + \frac{I_G}{\cos^2 \theta} \quad (4.51)$$

$$H_{Lh} = (X_0 + X_{STRAIN}) \cdot \text{tg} \theta + \frac{(Y_0 + Y_{SIZE})}{\cos \theta} \quad (4.52)$$

Els U_{STRAIN} , I_G , X_{STRAIN} i Y_{SIZE} resultaran dels afinaments del diagrama de difracció observat, havent assignat el perfil de calibratge corresponent, i per tant els paràmetres U_0 , V_0 , W_0 , X_0 i Y_0 corresponents.

Determinarem les amplades intrínseques de les contribucions gaussiana i lorentziana degudes a la mida de dominis difractants (H_{Gf_SIZE} i H_{Lf_SIZE}) i a les microdeformacions (H_{Gf_STRAIN} i H_{Lf_STRAIN}) en base a les següents expressions:

$$H_{Gf_SIZE} = \frac{I_G}{\cos^2 \theta} \quad (4.53)$$

$$H_{L_f_SIZE} = \frac{Y_{SIZE}}{\cos \theta} \quad (4.54)$$

$$H_{Gf_STRAIN}^2 = U_{STRAIN} \cdot \text{tg}^2 \theta \quad (4.55)$$

$$H_{L_f_STRAIN}^2 = X_{STRAIN} \cdot \text{tg} \theta \quad (4.56)$$

Aplicant les expressions (4.11) i (4.12) de THOMSON, COX i HASTINGS [14], de la parella (H_{Gf_SIZE} i $H_{L_f_SIZE}$) obtindrem la parella (H_{SIZE} i η_{SIZE}), i de la parella (H_{Gf_STRAIN} i $H_{L_f_STRAIN}$) la parella (H_{STRAIN} i η_{STRAIN}), les amplades globals i els paràmetres η de distribució degudes a la mida dels dominis difractants i a les microdeformacions respectivament.

Finalment, amb les amplades globals H_{SIZE} i H_{STRAIN} i en base a l'expressió (4.13), determinarem les amplades integrals degudes a la mida dels dominis difractants i a les microdeformacions, β_{SIZE} i β_{STRAIN} respectivament. Aquestes amplades integrals són les utilitzades per calcular la mida aparent dels dominis difractants ($SIZE$) i la mitjana de les microdeformacions màximes ($STRAIN$) [48] en base respectivament a les expressions de SCHERRER [49] i de STOKES-WILSON [50]:

$$SIZE = \frac{\lambda}{\beta_{SIZE} \cdot \cos \theta} \quad (4.57)$$

$$STRAIN = \frac{\beta_{STRAIN}}{4 \cdot \text{tg} \theta} \quad (4.58)$$

La metodologia seguida per efectuar les anàlisis de microestructura es pot resumir en les següents etapes:

- 1) Elecció del patró de calibratge instrumental idoni, en funció del tipus de mostra en la que es vol efectuar l'anàlisi de microestructura, del seu coeficient d'absorció lineal fonamentalment.
- 2) Determinació del perfil de calibratge instrumental (determinació dels paràmetres U_0 , V_0 , W_0 , X_0 i Y_0) de l'anàlisi de perfil de la mesura del patró instrumental, efectuada en el mateix arranjamnt experimental que la de la mostra problema.
- 3) Anàlisi de perfil del diagrama de la mostra problema. Considerant els paràmetres obtinguts en l'etapa precedent, obtindrem els paràmetres U_{STRAIN} , I_G , X_{STRAIN} i Y_{SIZE} .
- 4) Càlcul de H_{Gf_SIZE} i $H_{L_f_SIZE}$ i de H_{Gf_STRAIN} i $H_{L_f_STRAIN}$ aplicant les expressions (4.53), (4.54), (4.55) i (4.56).
- 5) Càlcul de (H_{SIZE} i η_{SIZE}) i de (H_{STRAIN} i η_{STRAIN}) amb les expressions (4.11) i (4.12), i obtenció de les amplades integrals β_{SIZE} i β_{STRAIN} en base a l'expressió (4.13).
- 6) Determinació de la mida aparent dels dominis difractants ($SIZE$) i de la mitjana de les microdeformacions màximes ($STRAIN$) segons les fórmules de SCHERRER [49] i de STOKES-WILSON [50] respectivament.

Tant els afinaments com els càlculs s'han efectuat totalment per mitjà del programa FullProf.

REFERÈNCIES

- [1] LANGFORD, J.I.; LOUËR, D. "Powder Diffraction". *Rep. Prog. Phys.* Vol. 59 (1996): p. 131-234.
- [2] JENKINS, R. ed., *Methods & Practices in X-ray in X-Ray Powder Diffraction*, JCPDS-International Centre for Diffraction Data, 1601 Park Lane, Swarthmore, Pennsylvania 19081 USA, 1988.
- [3] *Sample Holders*, Appendix B in part II in *X'Pert PRO, X-ray diffraction system, User's guide*, Third edition, 2002, Philips Analytical V.V., 7600 AA Almelo, The Netherlands.
- [4] McMURDIE, H.F.; MORRIS, M.C.; EVANS, E.H.; PARETZKIN, B; WONG-NG, W. "Methods of Producing Standard X-Ray Diffraction Powder Patterns", *Powder Diffraction*, Vol.1 (1986): p. 40-43.
- [5] *Mark-tubes* Hilgenberg GmbH, Strauchgraben 2, D-34323, Germany, 2007.
< <http://www.hilgenberg-gmbh.com> >
- [6] KLUG, H.P.; ALEXANDER, L.E. *X-Ray Diffraction Procedures. For Polycrystalline and Amorphous Materials*. 2nd ed. New York: John Wiley and Sons, 1974.
- [7] RIETVELD, H.M. "Line profiles of neutron powder-diffraction peaks for structure refinement". *Acta Cryst.* Vol.22 (1967): p.151-152.
- [8] RIETVELD, H.M. "A Profile Refinement Method for Nuclear and Magnetic Structures", *J. Appl. Cryst.* Vol.2 (1969): p. 65-71.
- [9] LE BAIL, A.; DUROY, H.; FOURQUET, J.L. "Ab initio structure determination of LiSbWO₆ X-ray powder diffraction", *Mat. Res. Bull.* Vol. 23 (1988): p. 447-452.
- [10] RODRÍGUEZ-CARVAJAL, J. "FullProf: A program for Rietveld Refinement and Pattern Matching Analysis". Abstracts of the Satellite Meeting on Powder Diffraction of the XV Congress of the IUCr, 127, Toulouse, France (1990).
J. RODRIGUEZ-CARVAJAL, *Journées de la Diffusion Neutronique, Ecole Thematique "Cristallographie et Neutrons"*, 12-13 mai 1997, Batz sur Mer (France).
<<ftp://charybde.saclay.cea.fr/pub/divers/fullp/doc/fpjd.n.ps>>
- [11] ROISNEL, T.; RODRÍGUEZ-CARVAJAL, J. "WinPLOTR: A windows tool for powder diffraction pattern analysis". *Materials Science Forum*, Vols 378-381 (2001):p. 118-123.
- [12] WERTHEIM, G.K.; BUTLER, M.A.; WEST, K.W.; BUCHANAN, D.N.E. "Determination of the Gaussian and Lorentzian content of experimental line shapes". *Rev. Sci. Instrum.* Vol. 11 (1974): p.1369-1371.
- [13] FINGER, L.W; COX, D.E.; JEPHCOAT, A.P. "A correction for Powder Diffraction Peak Asymmetry due to Axial Divergence". *J. Appl. Cryst.* Vol. 27 (2004): p.892-900.
- [14] THOMSON, P.; COX, D.E.; HASTINGS, J.B. "Rietveld Refinement of Debye-Scherrer Synchrotron X-ray Data from Al₂O₃". *J. Appl. Cryst.* Vol. 20 (1987): p.79-83.
- [15] YOUNG, R.A., ed., *The Rietveld Method*. Oxford: IUCr, Oxford University Press, 1993. (Monographs on Crystallography; number 5).
- [16] ESTEVE, V. ed., *El Método de Rietveld*. Castelló: Pub. Universitat Jaume I, 2006 (Colecció 'Ciències experimentals' núm.9).
- [17] LANGFORD, J.I.; LOUËR, D. "Powder Diffraction". *Rep. Prog. Phys.* Vol. 59 (1996): p. 131-234.
- [18] BISH, D.L.; POST, J.E., eds., *Modern Powder Diffraction*, Washington, D.C.: The Mineralogical Society of America, 1989. (Reviews in Mineralogy; Volume 20).
- [19] PECHARSKY, V.K.; ZAVALIJ, P.Y. *Fundamentals of Powder Diffraction and Structural Characterization of Materials*. New York: Springer, 2003.

- [20] DOLLASE, W.A. "Correction of Intensities for Preferred Orientation in Powder Diffractometry: Application of the March Model". *J. Appl. Cryst.* Vol. 19 (1986): p. 267-272.
- [21] RODRIGUEZ-CARVAJAL, J. "An Introduction to the Program FullProf 2000 (version july-2001)", Laboratoire Léon Brillouin (CEA-CNRS), CEA-Saclay, France.
- [22] YOUNG, R.A.; WILES, D.B. "Profile Shape Functions in Rietveld Refinements". *J. Appl. Cryst.* Vol. 15 (1982): p. 430-438.
- [23] CAGLIOTI, G; PAOLETTI, A.; RICCI, F.P. "Choice of collimators for a crystal spectrometer for neutron diffraction", *Nucl. Instr.* Vol. 3 (1958): p.223-228.
- [24] McCUSKER, L.B.; VON DREELE, D.E.; COX, D.E.; LOUËR, D.; SCARDI, P. "Rietveld refinement guidelines", *J. Appl. Cryst.* Vol. 32 (1999): p. 36-50.
- [25] RIUS, J. "Some considerations about R-values, precision and accuracy". Documentación VII Escuela sobre el Método de Rietveld, Castellón-2007.
- [26] BERAR, J.F.; LELANN, P. "E.S.D.'s and estimated probable error obtained in Rietveld refinements with local correlations". *J. Appl. Cryst.* Vol 24 (1991): p. 1-5.
- [27] BISCH, D.L.; HOWARD, S.A. "Quantitative Analysis Using the Rietveld Method". *J. Appl. Cryst.* Vol. 21 (1988): p. 86-91.
- [28] ALCOBÉ, X. "El método de Rietveld en el caso de muestras multifásicas. Análisi cuantitativo y extracción de intensidades. Aspectos prácticos y ejemplos". Documentación VII Escuela sobre el Método de Rietveld, Castellón-2007.
- [29] ELISEEV, A.A.; EFREMMOV, V.A.; KUZ'MICHEVA, G.M.; KONOVALOVA, E.S.; LAZORENKO, V.I.; PADERNO, Y.B.; KHLYYUSTOVA, S.Y. "X-Ray structural investigation of single crystals of lanthanum, cerium and samarium hexaborides", *Kristallografia.* Vol. 31 (1986): p. 803-805.
- [30] COURBION, G.; FERREY, G. "Na₂Ca₃Al₂F₁₄: A New Example of a Structure with 'Independent F'. A New Method of Comparison between Fluorides and Oxides of Different Formula". *Journal of Solid State Chemistry.* Vol. 76 (1988): p.426-431.
- [31] DEBYE, P.; SCHERRER, P.; "Interferences in irregularly oriented particles in Roentgen light", *Physik. Z.*, Vol 17(1916): p. 277-283.
- [32] OETZEL, M; HEGER, G. "Laboratory X-ray powder diffraction: a comparison of different geometries with special attention to the usage of the CuKalpha doublet", *J. Appl. Cryst.* Vol. 32 (1999): p. 799-807.
- [33] ABRAHAMS, S.C.; BERNSTEIN, J.L. "Remeasurement of the Structure of Hexagonal ZnO" *J. Appl. Cryst.* Vol. B25 (1969): p. 1233-1236.
- [34] ABRAHAMS, S.C.; BERNSTEIN, J.L. "Rutile. Normal probability plot analysis and accurate measurement of crystal structure" *J. Chem. Phys.* Vol. 55 (1971): p. 3206-3211.
- [35] FINGER, L.W.; HAZEN, R.M.; "Crystal structure and isothermal compression of Fe₂O₃, Cr₂O₃ and V₂O₃ to 50 kbars", *Journal of Applied Physics*, Vol. 51 (1980): p. 5362-5367.
- [36] KUEMMERLE, E.A.; HEGER, G.; "The structures of C-(Ce₂O_{3-d}), Ce₇O₁₂ and Ce₁₁O₂₀", *Journal of Solid State Chemistry*, Vol. 147 (1999): p. 485-500.
- [37] LEVIEN, L.; PREWITT, C.T.; WEIDNER, D.J. "Structure and elastic properties of quartz at pressure". *Am. Mineralogist*, Vol. 65 (1980), núm. 9-10: p.920-930.
- [38] TORAYA, H.; "Crystal structure refinement of α -Si₃N₄ using synchrotron radiation powder diffraction data: unbiased refinement strategy", *J. Appl. Cryst.*, Vol. 33 (2000): p. 95-102.
- [39] TÖBBENS, D.M.; HERMANN, M.; PEPLINSKI, B.; *unpublished results* (1999).

- [40] BOLES, M.O.; GIRVEN, R.J.; GANE, P.A.C.; "The Structure of Amoxicillin Trihydrate and a Comparison with the Structures of Ampicillin", *Acta Cryst .B*, Vol. 34 (1978): p. 461-466.
- [41] GALÍ, S. "El Análisis de perfil en difracción de polvo convencional". En *Caracterización de Materiales: Avances teóricos y experimentales de la metodología de la difracción*, Colección Textos Universitarios del CSIC num. 21, pp.214-221.
- [42] LANGFORD, J.I. "Line Profiles and Sample Microstructure", chapter 33 in CHUNG F.H., SMITH D.K., eds., *Industrial Applications of X-Ray Diffraction*. New York: Marcel Dekker Inc., 2000.
- [43] DELHEZ, R.; DE KEIJSER, T.H.; LANGFORD, J.I.; LOUËR, D.; MITTEMEIJER, E.J.; SONNEVELD, E.J. "Crystal imperfection broadening and peak shape in the Rietveld method", in YOUNG, R.A. (ed.), *The Rietveld Method*. International Union of Crystallography. Monographs on Crystallography, Nº 5. Oxford: Oxford University Press., 1993.
- [44] GUINEBRETIÈRE, R. *Diffraction des rayons X sur échantillons polycristallins*. Paris: Hermes Lavoisier, 2002.
- [45] SCARDI, P.; LEONI, M.; DELHEZ, M. "Line broadening analysis using integral breadth methods: a critical review". *J. Appl. Cryst.* Vol. 37 (2004): p. 381-390.
- [46] UNGAR, T; GUBICZA, J. "Nanocrystalline materials studied by powder diffraction line profile analysis". *Z. Kristallogr.* Vol. 222 (2007):p.: 114-128.
- [47] SNYDER, R.; FIALA, J.; BUNGE, H.J., eds., *Defect and Microstructure Analysis by Diffraction*. Oxford: IUCr, Oxford University Press, 2000. (Monographs on Crystallography; number 10).
- [48] RODRÍGUEZ-CARVAJAL, J.; ROISNEL, T. "Line Broadening Analysis Using FullProf: Determination of Microstructural Properties". *Materials Science Forum*. Vols. 443-444 (2004): p. 123-126.
- [49] SCHERRER, P. "Bestimmung der Grösse und der inneren Struktur von Kolloidteilchen mittels Röntgenstrahlen" *Nachr. Ges. Wiss. Göttingen*. Vol. 1-2 (1918): p.96-100.
- [50] STOKES, A.R.; WILSON, A.J.C. "A method of calculating the integral breadths of Debye-Scherrer lines" *Proc. Cambridge Phys. Soc.* Vol. 38 (1942): p. 313-322.

V. RESULTATS

Els resultats d'aquest treball els constitueixen fonamentalment les determinacions de les funcions d'amplada (WF) pels difractòmetres considerats i amb els diferents patrons segons explicat als capítols II i III, i en base a les mesures en les distintes configuracions i arranjaments experimentals i als procediments d'ajust descrits al capítol IV. En anar reportant els resultats es van efectuant progressivament anàlisis comparatives entre patrons, configuracions i arranjaments discutint-ne el significat. En ocasions, per altra banda, s'ha considerat adequat incidir sobre determinats aspectes derivats dels resultats obtinguts i no estrictament relacionats amb les WF però interessants tenint en compte el marc del treball.

Els resultats es presenten separats en dos grans grups: els de les mesures amb geometries de Bragg-Brentano; i els de les mesures amb geometries d'òptica paral·lela.

V.1 MESURES EN GEOMETRIES BRAGG-BRENTANO

S'han realitzat mesures amb radiació de $\text{Cu K}\alpha_1$ en el difractòmetre *Alpha-1* (configuració *A1_A1*), amb radiació $\text{K}\alpha_{1+2}$ en quatre difractòmetres diferents (configuracions *A1_a12*, *TT_BBf*, *S1_Cuf*, *S2_PSD*, *TT_BBm*, *S1_Cum* i *S2_Cum*), i mesures amb altres radiacions que no de Cu en el difractòmetre *S1* (configuracions *S1_Mof*, *S1_Cof* i *S1_Crf*). (veure la taula 4.7).

V.1.1 MESURES AMB RADIACIÓ DE $\text{Cu K}\alpha_1$. DIFRACTÒMETRE *Alpha-1*

El difractòmetre *Alpha-1* (subcapítol II.5) és l'únic dels considerats en el treball que té la possibilitat de treballar en òptica de Bragg-Brentano i longitud d'ona estrictament monocromàtica, amb la $\text{K}\alpha_1$ del Cu, quan s'utilitza el monocromador primari focalitzant. Es tracta de mesures en la configuració *A1_a1* (apartat IV.1.1). Les mesures principals s'han efectuat amb els patrons LaB_6 i NAC. Addicionalment hi ha mesures amb el Silici, amb el Al_2O_3 i amb l'Amoxicil·lina Trihidrat.

V.1.1.1 MESURES AMB EL LaB_6 EN CONFIGURACIÓ *A1_a1*

S'han realitzat cinc mesures. Totes elles amb el patró SRM-660a de LaB_6 . La taula 5.1 relaciona quin ha estat l'arranjament experimental per cada mesura, segons descrit al subapartat IV.1.2.1, i és presenta, per simplificar-ne el seguiment, la característica o característiques distintives de l'arranjament. La taula inclou a més un número identificador de la mostra mesurada (número de preparació de mostra). Si els números identificadors són iguals s'ha utilitzat la mateixa preparació de mostra, i si són diferents s'han utilitzat preparacions diferents. Finalment, es relacionen el rang angular de mesura, la mida de pas i el temps de mesura per pas i els noms dels fitxers d'intensitat i dels fitxers de paràmetres i de sortida de FullProf (en endavant fitxers FullProf) corresponents. A aquest tipus de taula l'anomenem taula d'arranjaments experimentals i així ens hi referirem en els successius apartats d'aquest capítol.

La diferència fonamental entre els arranjaments experimentals de les mesures efectuades està en el valor de l'obertura de la finestra de divergència (DS). Les tres primeres mesures (tres primeres columnes de la taula 5.1) són amb esclatxes Soller (SS) de 0.02 radiants tant en el feix incident com en el difractat. La quarta mesura és igual a la tercera però sense SS en el feix incident. La cinquena mesura és amb SS de 0.04 radiants i sols en el feix incident. No s'han efectuat mesures amb altres possibles configuracions donats els resultats de les mesures equivalents amb el mateix equip però amb radiació $\text{K}\alpha_{1+2}$ (configuració *A1_a12*) que es presenten més endavant.

Com ja hem comentat en el capítol II descriptiu dels dispositius experimentals, en principi l'esclatxa de 2° ubicada abans del monocromador primari (*irradiation slit*) limita tant la divergència equatorial com la divergència axial a 2° [1]. A nivell de divergència axial l'efecte d'aquesta esclatxa és aproximadament el mateix que el de les esclatxes Soller del feix incident

de 0.04 radiants. És per això que en general es pot treballar sense esclatxes Soller en el feix incident. La mesura amb finestra de divergència variable per llargada irradiada (IL) de 5 mil·límetres s'ha efectuat dues vegades variant tan sols d'una a altra mesura la col·locació o no d'esclatxes Soller en el feix incident. De fet la mesura sense esclatxes Soller en el feix incident es pot considerar equivalent a una amb esclatxes Soller de 0.04 radiants.

Fitxer d'intensitats	L_A1_a1-1.xy	L_A1_a1-2.xrdml	L_A1_a1-6.xrdml	L_A1_a1-7.xrdml	L_A1_a1-5.xrdml
Número de preparació de mostra	3	1	2	2	4
Codi de l'arranjament experimental	A1_a1-1	A1_a1-2	A1_a1-6	A1_a1-7	A1_a1-5
Característiques distintives de l'arranjament	DS=0.5° SS=0.02	DS=0.25° SS=0.02	DS per IL 5 mm SS=0.02	DS per IL 5 mm SS=0.02 feix difractat	DS per IL 10 mm SS=0.04 feix difractat
Angle 2θ inicial / Angle 2θ final	20° / 152°	20° / 152°	20° / 152°	20° / 152°	20° / 152°
Mida de pas / Temps de mesura	0.004° / 300 segons	0.004° / 275 segons	0.004° / 275 segons	0.004° / 275 segons	0.004° / 150 segons
Fitxers FullProf	L_A1_a1-1.*	L_A1_a1-2.*	L_A1_a1-6.*	L_A1_a1-7.*	L_A1_a1-5.*

Taula 5.1. Arranjaments experimentals i altres característiques dels afinaments amb el LaB₆ SRM-660a en la configuració A1_a1 (geometria Bragg-Brentano i radiació de Cu Kα₁ en el difractòmetre Alpha-1). DS=esclatxa de divergència; IL=longitud irradiada; SS=esclatxes Soller.

L'arranjament experimental amb DS variable per IL de 10 mil·límetres i SS de 0.04 radiants (A1_a1-5) és l'estàndard per les mesures en aquesta configuració. Amb aquest arranjament s'efectuen la gran majoria de mesures per primeres caracteritzacions i per anàlisis qualitatives en aquesta configuració. Per aquest motiu s'ha considerat pel càlcul de les IRF, tot i tractar-se d'un arranjament lluny, en principi, dels que cal esperar millor resolució per aquesta configuració.

La figura V.1 compara els diagrames experimentals obtinguts de les mesures amb DS de 0.5° i de 0.25° en el rang angular de pics més intensos de 20 a 90° 2θ. No s'observen diferències importants tot i que les relacions pic/fons semblen lleugerament millors a angles baixos en el cas de la mesura amb DS de 0.25°. El factor de normalització d'intensitat entre els dos conjunts de dades és menor que l'esperat de 2, puix el volum difractant és doble en el cas de la mesura amb DS de 0.5°, i és igual a 1.65 aproximadament. Les mesures es van efectuar separades en el temps. El tub de raigs X donava menys senyal quan es va efectuar la mesura amb DS de 0.5°. A més les preparacions de mostra són diferents i poden haver-hi efectes de compactació, i les mesures són després de processos d'ajust del monocromador primari independents.

La figura V.2 compara els diagrames de les mesures de DS de 0.25° i de DS per IL de 5 mil·límetres amb SS de 0.02 en el feix incident i en el difractat (arranjaments A1_a1-2 i A1_a1-6) en el rang angular principal de 20 a 120° 2θ. S'observa clarament l'esperada diferent distribució d'intensitats relatives doncs el volum difractant és constant en el cas de la mesura de DS fixa mentre augmenta amb l'angle en el cas de la mesura de DS variable. L'anomenat punt d'encreuament entre les dues mesures, que correspon en aquest cas al valor de 2θ pel qual la longitud irradiada (en la direcció equatorial) és de 5 mil·límetres en la mesura de DS fixa de 0.25°, és igual a $24.2^\circ 2\theta^{36}$. El punt d'encreuament observat està a angles lleugerament més alts, als voltants de 30° 2θ. Aquesta manca de concordança podria ser conseqüència de petites

³⁶ Aquest valor es pot calcular aïllant ω de les equacions (2.2) o (2.3) (subcapítols II.1 i II.5), i tenint en compte que en el cas dels escombrats acoblats $2\theta/\theta$, $\omega=\theta$.

diferències entre els plans de les dues mostres analitzades i/o a graus de compactació no idèntics.

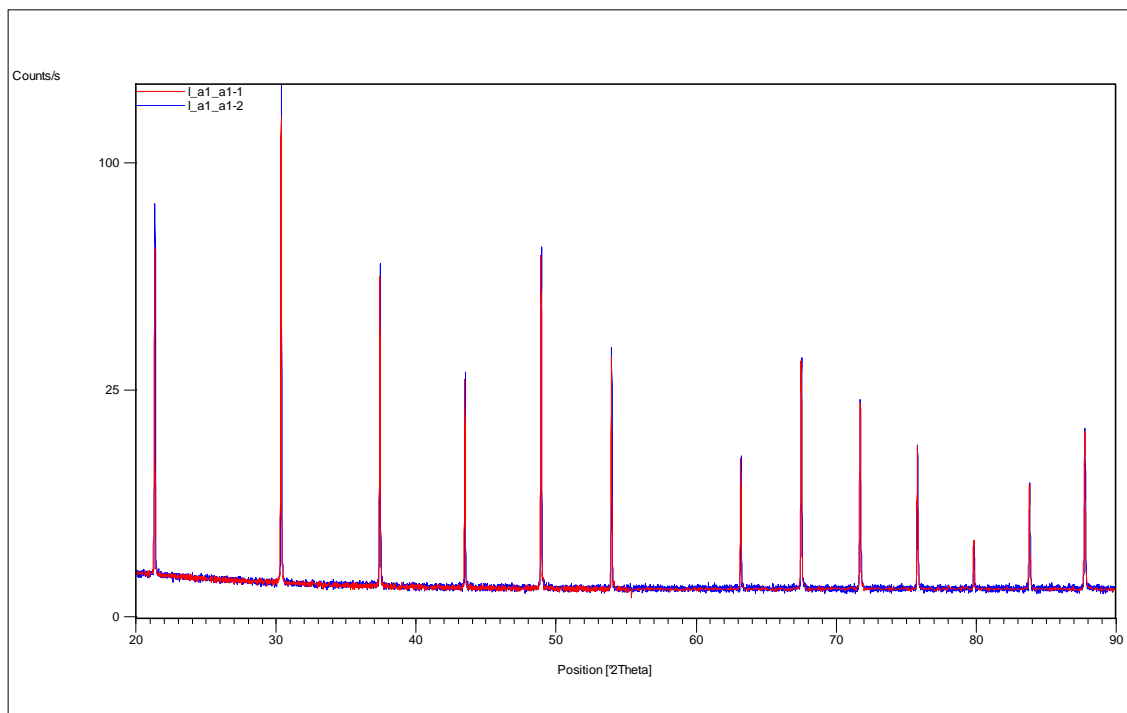


Figura V.1. Diagrames experimentals, en el rang angular de 20 a 90° 2θ, corresponents a les mesures amb el LaB₆ SRM-660a en la configuració A1_a1 (equip *Alpha-1* en geometria Bragg-Brentano i radiació de Cu Kα₁) amb DS de 0.5° i de 0.25° (arranjaments A1_a1-1 i A1_a1-2 respectivament). Les dades estan normalitzades en intensitat per aconseguir fons aproximadament constants. Així les dades de DS de 0.25° estan multiplicades per un factor constant de 1.65.

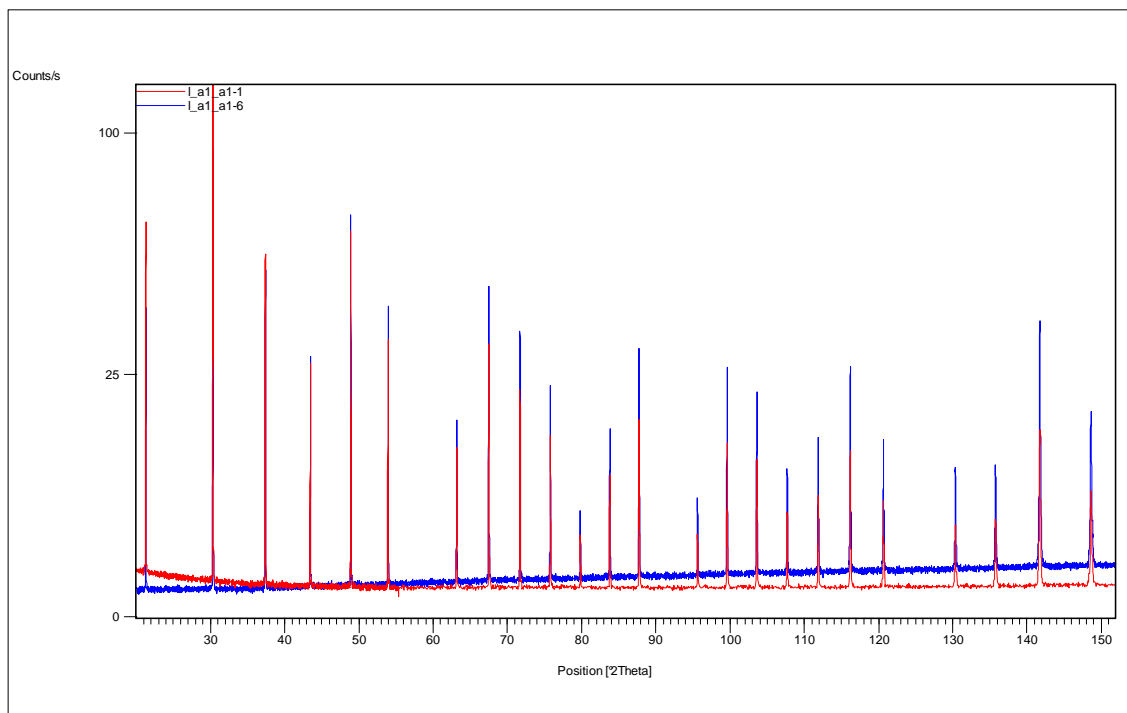


Figura V.2. Diagrames corresponents a les mesures en el LaB₆ SRM-660a en la configuració A1_a1 (equip *Alpha-1* en geometria Bragg-Brentano i radiació de Cu Kα₁) en els arranjaments de DS de 0.25° (A1_a1-1) i DS per IL 5 (A1_a1-6), en el rang angular de 20 a 120° 2θ.

Els diagrames resultat de les dues mesures amb DS variable per IL de 5 mil·límetres són molt similars. A la figura V.3 es comparen en el rang angular de 20 a 75° 2 θ . El factor de normalització d'intensitats és igual a 1.83 aproximadament, i es pot considerar el factor de guany d'intensitat de la mesura sense SS en el feix incident respecte a la SS de 0.02 radiants, doncs les dues mesures es van realitzar correlativament i amb la mateixa preparació de mostra.

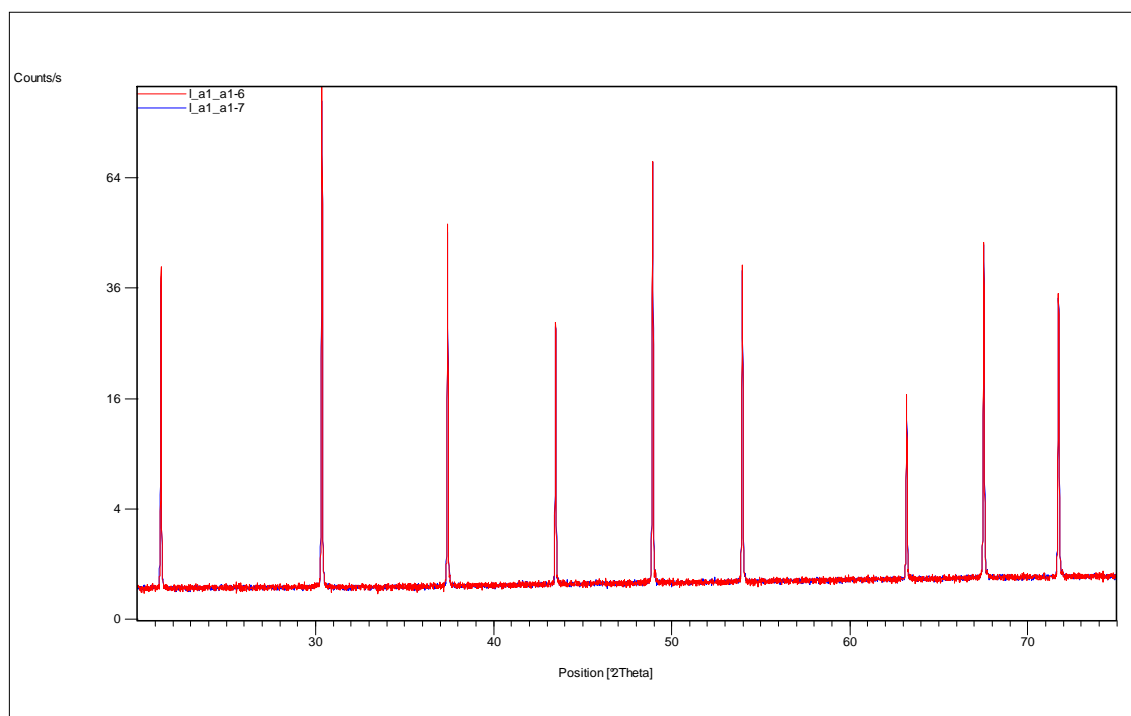


Figura V.3. Diagrames experimentals, en el rang angular de 20 a 75° 2 θ , de les mesures en el LaB₆ SRM-660a en configuració A1_a1 (equip Alpha-1 en geometria Bragg-Brentano i radiació de Cu K α ₁) amb DS per IL 5 mil·límetres amb i sense SS en el feix incident (arranjaments A1_a1-6 i A1_a1-7). Les dades sense SS en el feix incident estan multiplicades per un factor constant de 0.55 a efectes de normalització d'intensitats.

La figura V.4 compara, normalitzats en intensitat, el diagrama de la mesura amb DS variable per IL de 10 mil·límetres (arranjament A1_a1_5) amb el de l'arranjament A1_a1-6 en el rang angular de 43 a 55° 2 θ . S'observa que els pics són clarament més amples i asimètrics en el cas de l'arranjament A1_a1_5. A més en el diagrama de l'arranjament A1_a1_5, en ser més intens, s'observen millor els pics corresponents a la línia espectral K α ₂. La intensitat d'aquests pics K α ₂ és aproximadament el 0.7 % respecte als de la K α ₁, coincidint amb el que cal esperar del sistema de monocromatització (vegeu subcapítol II.5).

Exceptuant el diagrama obtingut amb SS del feix difractat de 0.04 radiants (arranjament A1_a1-5), els altres quatre són prou similars entre si. Les diferències més importants són a nivell de l'asimetria normal (vegeu apartat IV.2.1) d'angle baix per causa de la divergència axial. Així els pics d'angle baix, per 2 θ inferior a 40°, són clarament més asimètrics en el cas de la mesura de l'arranjament A1_a1-5 que en la resta, i ho són lleugerament més en els arranjaments de DS de 0.5° (A1_a1-1) i de DS per IL 5 mil·límetres sense SS en el feix incident (A1_a1-7), que en el de DS de 0.25 (A1_a1-2) i en el de DS variable per IL 5 i SS 0.02 en el feix incident i en el feix difractat (A1_a1-6). La figura V.5a compara els diagrames de les cinc mesures, normalitzats en posició i en intensitat, en el rang angular de la reflexió d'angle més baix, la 100. En canvi, l'asimetria inversa (vegeu apartat IV.2.1) d'angle alt, perceptible per angles 2 θ per sobre de 100° i més notable quan més gran és l'angle, és molt més independent de les condicions experimentals. Tan sols en el cas de l'arranjament de SS 0.04 en el difractat (A1_a1-5) el pic és lleugerament més asimètric que en la resta de mesures. La figura V.5b compara els cinc diagrames, normalitzats en posició i en intensitat, en el rang de la reflexió 333 + 511, la d'angle més alt. Com veurem més endavant aquesta asimetria inversa està lligada principalment a qüestions relacionades amb la distribució de longituds d'ona

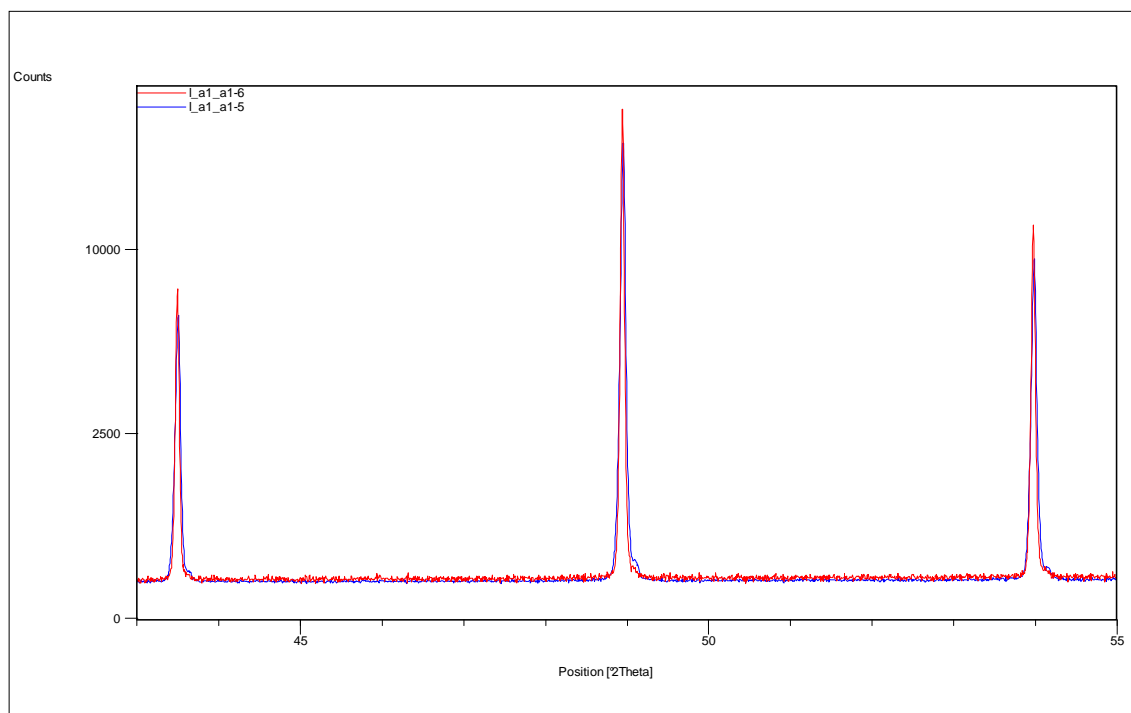


Figura V.4. Diagrames experimentals, en el rang angular de 43 a 55° 2θ, de les mesures en el LaB₆ SRM-660a en configuració A1_a1 (equip Alpha-1 en geometria Bragg-Brentano i radiació de Cu Kα₁) en els arranjaments experimentals A1_a1-5 i A1_a1-6. Les dades estan normalitzades en intensitat per obtenir fons aproximadament iguals.

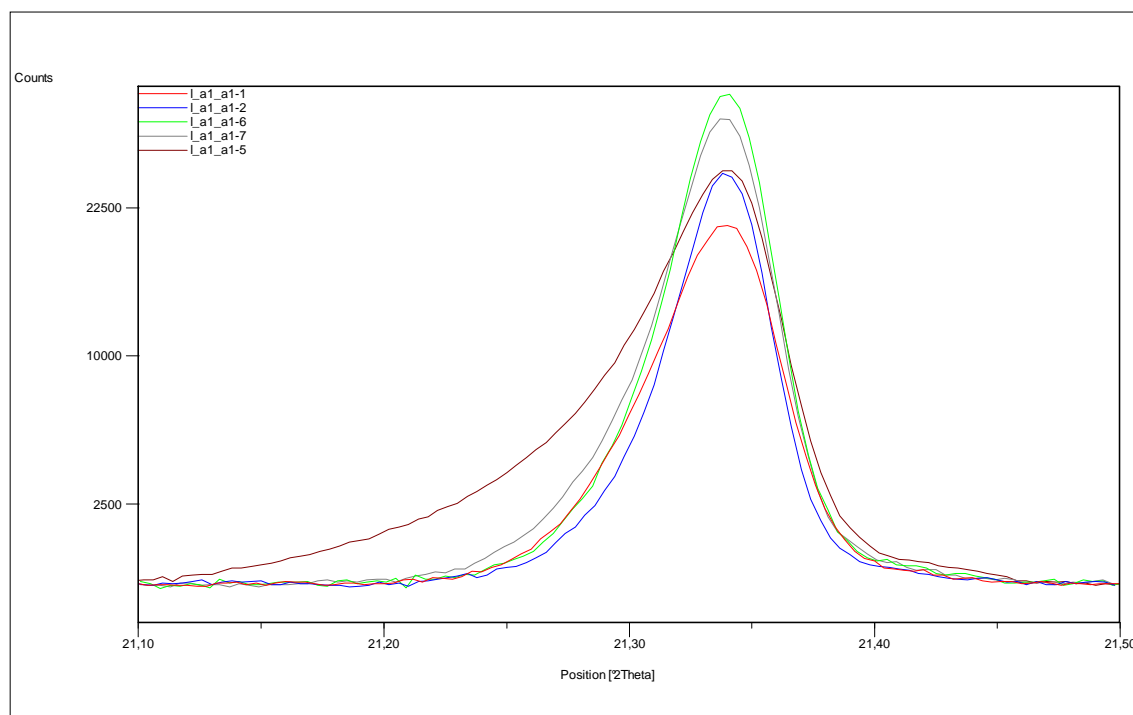


Figura V.5a. Diagrames de les cinc mesures en el LaB₆ SRM-660a en l'arranjament experimental A1_a1, en el rang angular de la reflexió 100 de 21.2 a 21.5° 2θ. Els diagrames estan normalitzats en posició i en intensitat.

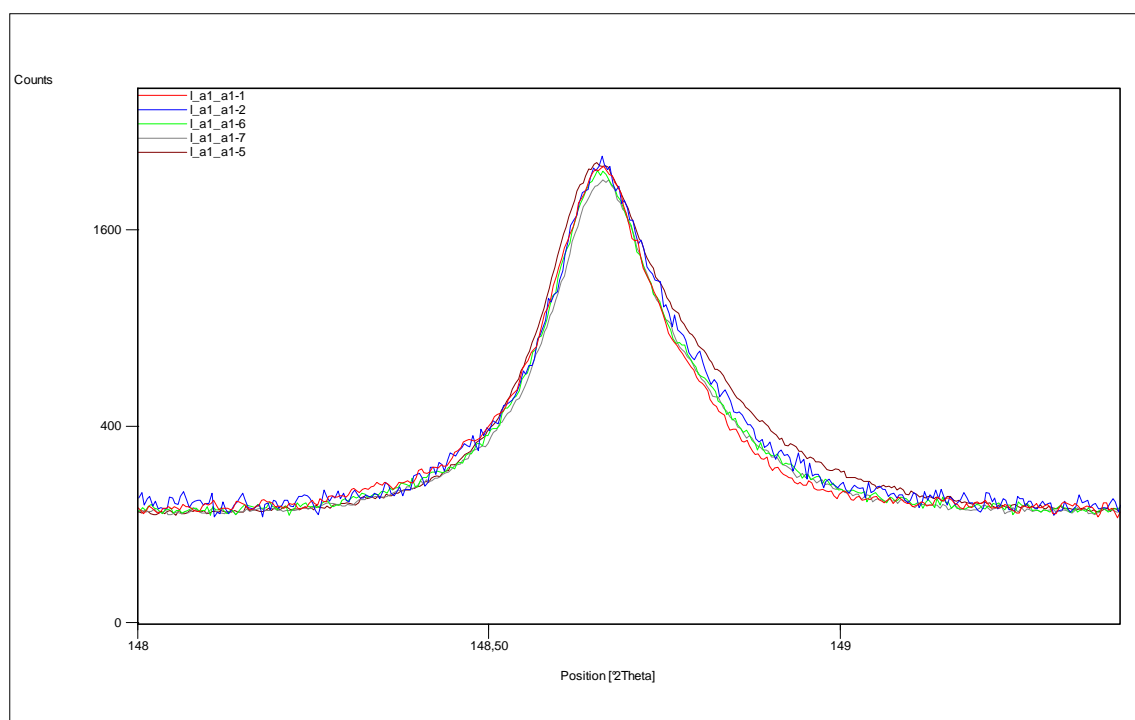


Figura V.5b. Diagrames de les cinc mesures de LaB₆ SRM-660a en l'arranjament experimental A1_a1, en el rang angular de la reflexió 333 + 511 de 148.1 a 149.3° 2θ. Els diagrames estan normalitzats en posició i en intensitat.

Resultats dels afinaments

Com quasi sempre en el cas de les mesures de LaB₆ i geometries Bragg-Brentano (vegeu apartat IV.2.4) considerem els ajustos Rietveld anomenats d'estructura. Els paràmetres afinats i el procediment d'ajust estan descrits a l'apartat IV.2.3. La taula 5.2 relaciona el número de paràmetres ajustats i els valors dels paràmetres per la correcció d'asimetria per divergència axial segons FINGER, COX i JEPHCOAT [2] obtinguts després dels ajustos amb el programa XRFit i introduïts fixats en els afinaments Rietveld.

Les diferències a nivell dels valors de S_L i D_L són fictícies tenint en compte que s'obtenen resultats pràcticament equivalents per valors aproximadament iguals de S_{L+D_L} .

Fitxers Rietveld	Nº de paràmetres ajustats	S_L	D_L
L_A1_a1-1.*	17 ³⁷	0.01613	0.01613
L_A1_a1-2.*	17	0.03	0.0
L_A1_a1-6.*	17	0.03	0.0
L_A1_a1-7.*	17	0.01575	0.01636
L_A1_a1-5.*	17	0.02425	0.02442

Taula 5.2. Número de paràmetres ajustats i paràmetres S_L i D_L per la correcció d'asimetria pels afinaments del LaB₆ SRM-660a en la configuració A1_a1 (geometria Bragg-Brentano i radiació de Cu Kα₁ en el difractòmetre Alpha-1).

Les figures V.6 i V.7 representen les gràfiques Rietveld de rang complet pel cas dels arranjaments experimentals A1_a1-2 i A1_a1-6. No es presenten les gràfiques corresponents als afinaments de les dades amb els altres arranjaments experimentals doncs es consideren repetitives donada l'escala de representació. A nivell d'estimació visual els ajustos són en general correctes. Amb tot els ajustos no són del tot satisfactoris pel que fa a la descripció de l'asimetria inversa d'angles alts. A títol d'exemple la figura V.8a representa una ampliació de la

³⁷ Ha estat necessari, en els cinc casos, fixar el paràmetre Y de la funció de THOMSON, COX, HASTINGS pseudo-Voigt [3] a un valor molt proper a zero per aconseguir la convergència dels afinaments.

gràfica Rietveld en el rang angular de 148.1 a $149.3^\circ 2\theta$, el corresponent a la reflexió $333 + 511$ (la d'angle més alt del diagrama), per l'arranjament de DS per IL de 5 mil·límetres sense SS en el feix incident ($A1_a1_7$). L'asimetria normal a angles baixos, en canvi, queda perfectament resolta a nivell d'ajust de perfil. La figura V.8b és una gràfica Rietveld de l'afinament per les dades de l'arranjament de DS 0.5° ($A1_a1-1$) en la zona del diagrama de 21.2 a $21.5^\circ 2\theta$, corresponent a la reflexió 100 (la d'angle més angle baix).

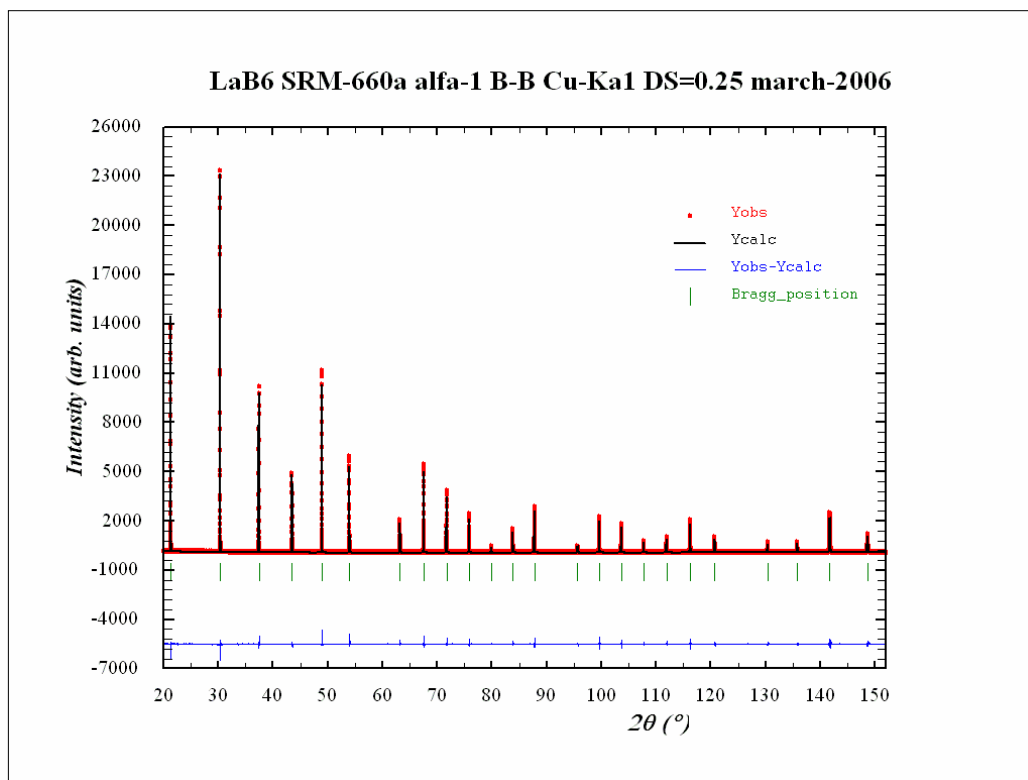


Figura V.6. Gràfica Rietveld corresponent a l'ajust de la mesura en el LaB_6 SRM-660a amb l'arranjament experimental $A1_a1-2$.

A la taula 5.3 es reporten els factors d'acord obtinguts dels ajustos Rietveld.

Els valors del paràmetre de cel·la a i dels tres paràmetres estructurals afinables (els dos factors de temperatura isotròpics, B , i la coordenada fraccionària x de l'àtom de Bor) resultat de cada afinament es relacionen a la taula 5.4 junt amb els valors de referència.

Fitxers FullProf	R_p	R_{wp}	R_B	R_F	R_E	χ^2_v	Nº paràmetres ajustats
L_A1_a1-1.*	7.07	9.16	3.25	1.75	7.02	1.70	17
L_A1_a1-2.*	8.86	11.5	2.95	1.46	9.29	1.53	17
L_A1_a1-6.*	6.62	8.66	2.19	1.17	5.88	2.17	17
L_A1_a1-7.*	5.71	7.62	2.22	1.32	4.35	3.07	17
L_A1_a1-5.*	6.08	8.53	2.97	1.88	3.28	6.74	17

Taula 5.3 Número de paràmetres i residuals resultat dels afinaments pel LaB_6 SRM-660a en configuració $A1_a1$ (geometria Bragg-Brentano i radiació de $\text{Cu K}\alpha_1$ en el difractòmetre Alpha-1).

El paràmetre de cel·la és igual en tots els casos si considerem 3 xifres decimals. En considerar la quarta s'observen algunes diferències. En concret el valor en el cas de l'arranjament amb SS de 0.04 en el feix difractat ($A1_a1-5$) és de l'ordre de 3×10^{-4} Å menor que en la resta d'arranjaments, i és més coincident amb el valor de referència. Probablement la correcció d'asimetria, més elevada en el cas de SS de 0.04 , pot generar algun error sistemàtic. Amb tot cal tenir present que potser l'alineació del monocromador pot tenir influència en aquest nivell de diferències. La mesura de l'arranjament $A1_a1-5$ està molt separada en el temps respecte a les altres i entre elles es va efectuar diverses vegades el procés d'alineació del monocromador.

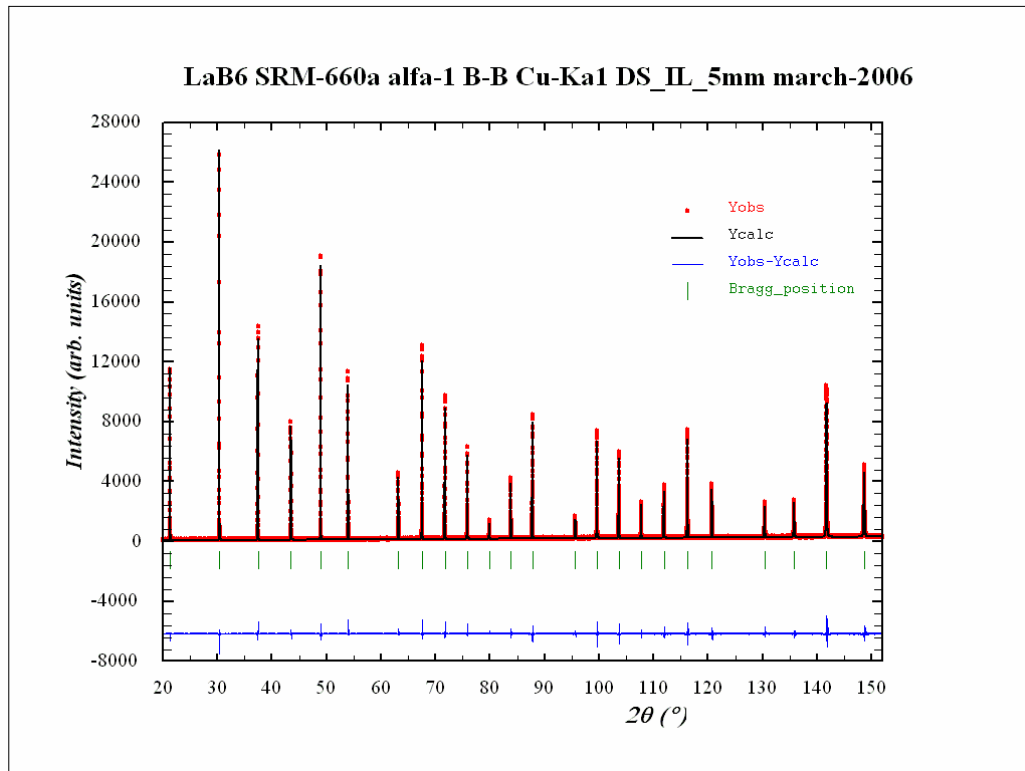


Figura V.7. Gràfica Rietveld corresponent a l'ajust a l'ajust de la mesura en el LaB₆ SRM-660a amb l'arranjament experimental A1_a1-6.

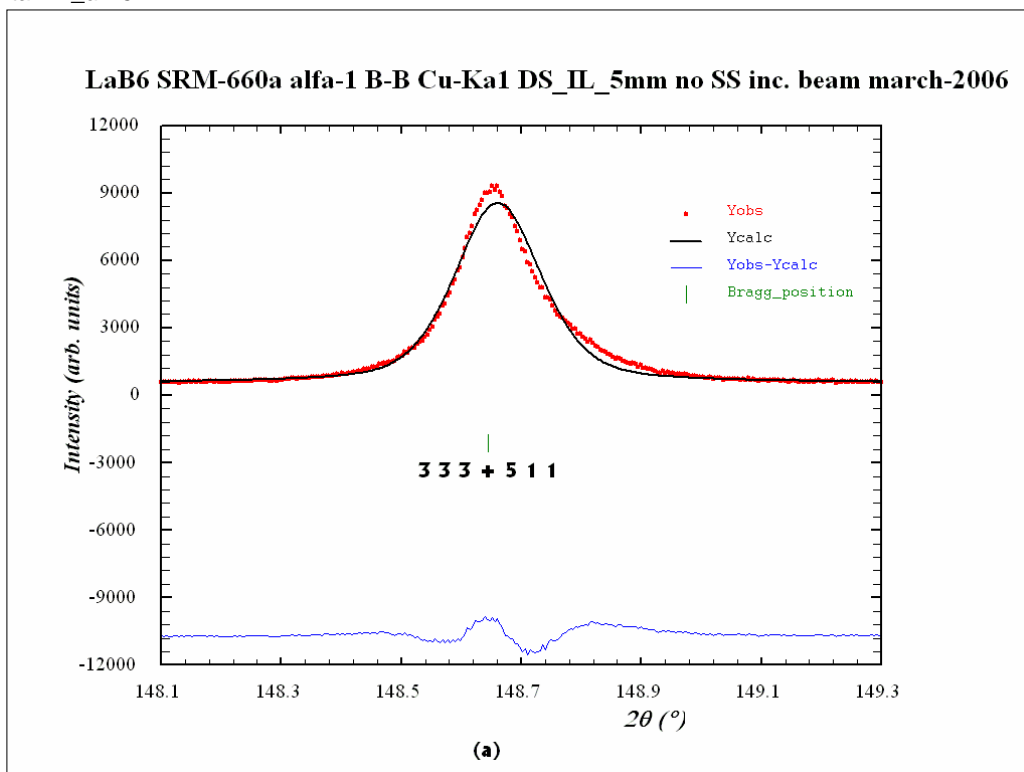


Figura V.8a. Gràfica Rietveld corresponent a la zona angular de la reflexió 333 + 511 en l'ajust del LaB₆ SRM-660a en l'equip *Alpha-1* en geometria Bragg-Brentano i radiació de Cu K α ₁ i DS per IL de 5 mil·límetres i sense SS en el feix incident (arranjament A1_a1-7).

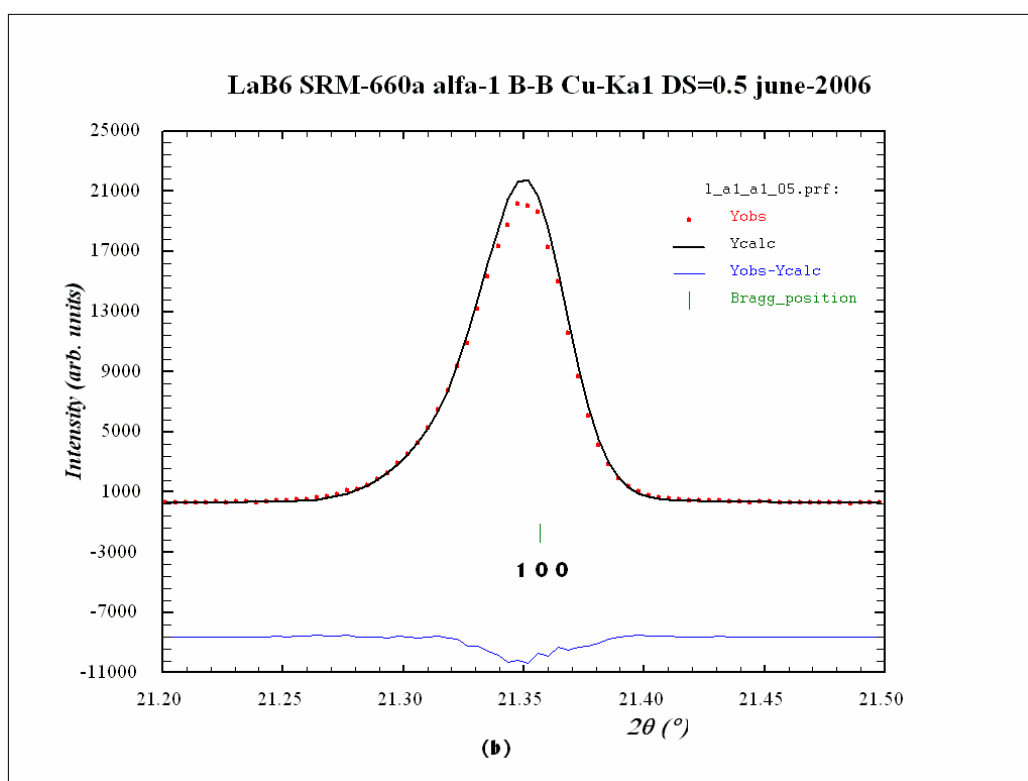


Figura V.8b. Gràfica Rietveld corresponent a la zona angular de la reflexió 100 en l'ajust en del LaB₆ SRM-660a en l'equip Alpha-1 en geometria Bragg-Brentano i radiació de Cu K α ₁ i DS 0.5° (arranjament A1_a1-1).

Fitxers FullProf	a (Å)	x(Bor)	B(Bor)	B(Lantà)
L_A1_a1-1.*	4.15713(1)	0.1974(9)	0.042(71)	0.060(10)
L_A1_a1-2.*	4.15723(1)	0.1978(11)	0.135(82)	0.079(11)
L_A1_a1-6.*	4.15721(1)	0.1969(12)	0.243(77)	0.156(10)
L_A1_a1-7.*	4.15725(1)	0.1972(13)	0.201(79)	0.135(11)
L_A1_a1-5.*	4.15684(1)	0.1983(19)	0.567(120)	0.451(16)
Valors de referència	4.15692(1)	0.1975(1)	0.324	0.411

Taula 5.4. Paràmetre de cel·la, coordenada x del Bor i factors de temperatura isotròpics obtinguts dels afinaments Rietveld del LaB₆ SRM-660a en configuració A1_a1. Els valors de referència són el del certificat NIST del patró SRM-660a en el cas del paràmetre de cel·la [4] i els de la determinació estructural en el cas de la coordenada fraccionària i dels factors de temperatura [5].

Els valors de l'única coordenada atòmica fraccionària que es pot afinar de l'estructura del LaB₆ són raonables en tots els casos. Els valors són superposables entre ells, incloent el valor de la referència, si considerem les desviacions estàndard.

Els factors de temperatura si que mostren variacions significatives. Són majors i semblen més raonables en el cas de la mesures amb finestra de divergència variable, tot i que probablement en el cas de DS variable per IL de 10 (arranjament A1-a1-5) són massa grans. Aquesta tendència és lògica doncs en aquestes mesures l'estadística de comptatge a angles alts és millor que en el cas de les mesures amb finestra de divergència fixa. Els factors de temperatura en el cas de la mesura amb DS de 0.5° són encara més petits, i probablement massa petits, que els de la mesura amb DS de 0.25°. A més, en el cas de la mesura amb DS de 0.5° el factor de temperatura del Bor, àtom més lleuger que el Lantà, és major que el del Lantà, el que no té, en principi, sentit físic. Aquesta irregularitat també es manifesta en els valors dels factors de temperatura de l'estructura de referència. En canvi, en els afinaments amb DS de 0.25° i en els de DS variable el factor de temperatura del Lantà és menor que el del Bor. Els factors de temperatura resulten lleugerament anòmals en el cas de la mesura amb DS de 0.5°. Cal tenir present que s'observa l'esperada correlació alta entre el factor d'escala i el factor de temperatura de l'àtom pesant [6], el Lantà en aquest cas (69 % de correlació en el cas de les

mesures amb DS fixa, i 79 % en el cas de les de DS variable). Les interpretacions a nivells de factors de temperatura s'han de considerar amb reserves pel que respecte al Lantà.

Es pot afirmar, des del punt de vista d'estructura cristal·lina, que els resultats dels afinaments amb DS variable per IL 5 i amb DS fixa de 0.25° són perfectament raonables. En canvi els de DS de 0.5° i el de DS variable per IL 10 amb SS de 0.04 són un xic més discutibles.

Les funcions d'amplada (WF)

Les figures V.9 i V.10 representen per separat les contribucions gaussiana i lorentziana de les funcions de resolució, i la figura V.11 representa les WF globals.

Els pics ajustats són relativament gaussians: η varia entre 0.15-0.17 a angles baixos i 0.44-0.60 a angles alts, en bon acord amb el que cal esperar en el cas d'utilitzar monocromadors primaris focalitzants [7]. Per això les FWHM de la contribució gaussiana són majors (figura V.9) que les de la contribució lorentziana (figura V.10).

La WF de l'arranjament *A1_a1-5* indica pitjor resolució que per la resta d'arranjaments. Les variacions entre les WF pels altres quatre arranjaments són menors i no són suficientment significatives. Tot i que determinades tendències poden tenir sentit, com la major FWHM a angles baixos pel cas de la mesura amb DS fixa de 0.5° on l'asimetria és més manifesta, d'altres no semblen tenir-ne cap, com la menor FWHM també per les dades amb DS de 0.5° per 2θ majors de 55° aproximadament. Aquestes i d'altres variacions menors són principalment degudes a variacions en la contribució gaussiana (figura 5.8).

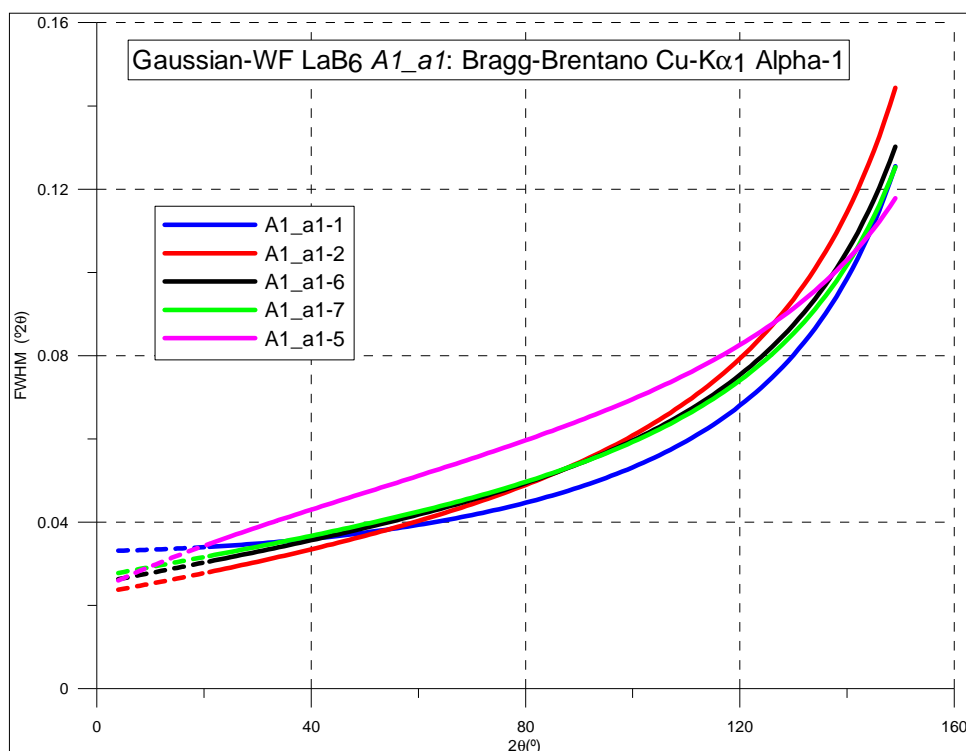


Figura V.9. Contribució gaussiana a les WF pel LaB₆ SRM-660a resultat dels afinaments Rietveld de les mesures pels diferents arranjaments experimentals de la configuració *A1_a1* (geometria Bragg-Brentano i radiació de Cu K α_1 en el difractòmetre *Alpha-1*). El traç discontinu representa zones angulars no mesurades.

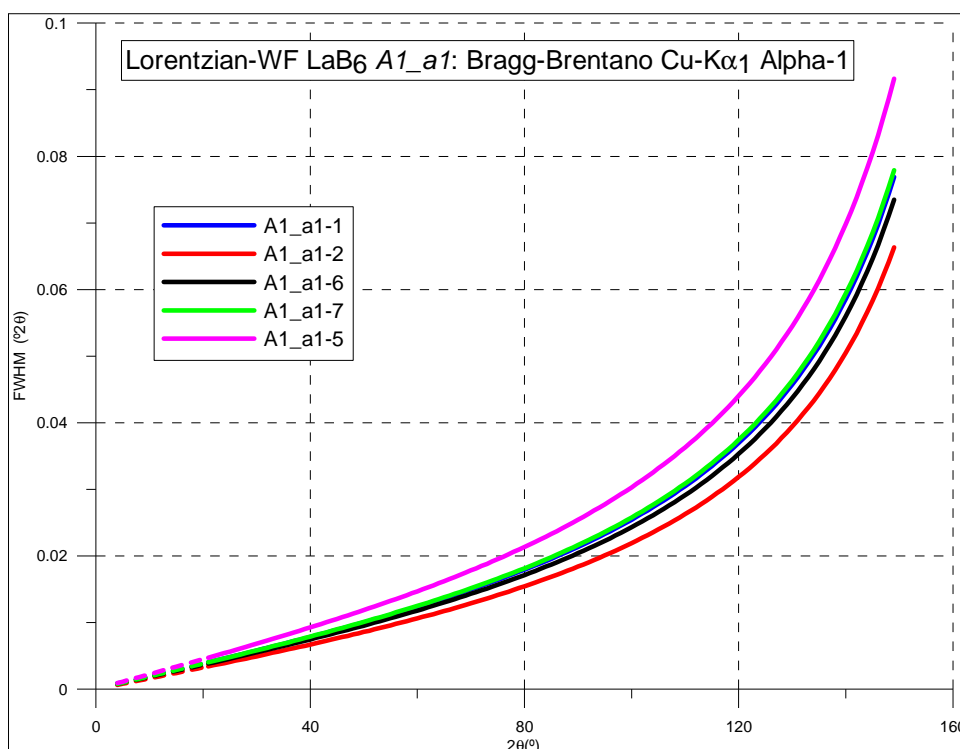


Figura V.10. Contribució lorentziana a les WF pel LaB_6 SRM-660a resultat dels afinaments Rietveld per les mesures dels diferents arranjaments experimentals de la configuració $A1_a1$ (geometria Bragg-Brentano i radiació de $\text{Cu K}\alpha_1$ en el difractòmetre $Alpha-1$). El traç discontinu representa zones angulars no mesurades.

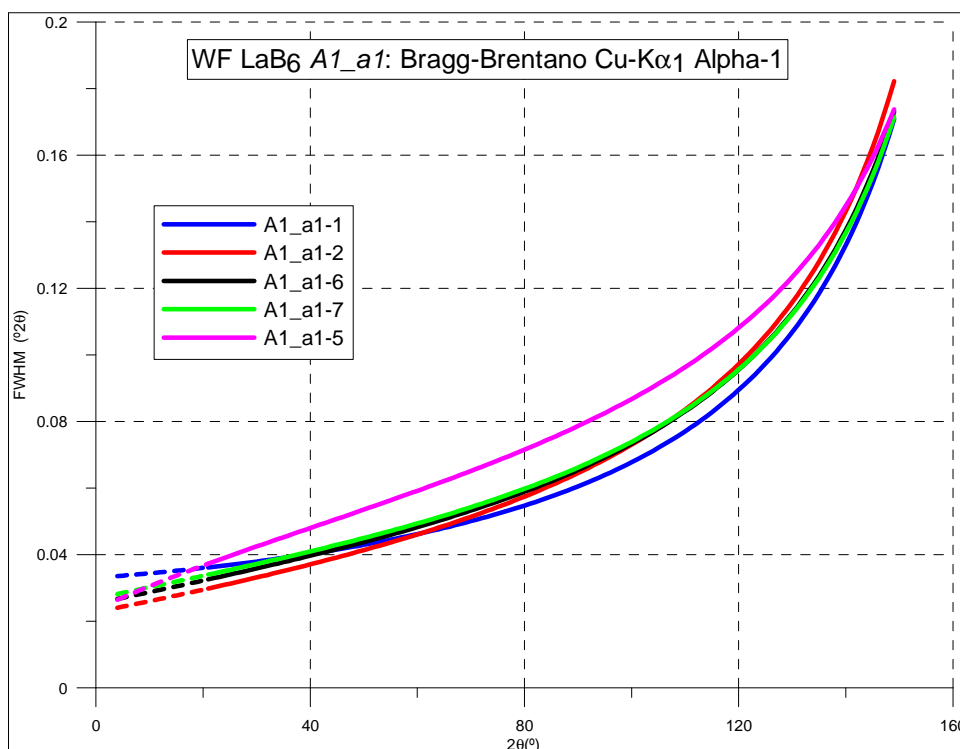


Figura V.11. WF pel LaB_6 SRM-660a resultat dels afinaments Rietveld per les mesures dels diferents arranjaments experimentals de la configuració $A1_a1$ (geometria Bragg-Brentano i radiació de $\text{Cu K}\alpha_1$ en el difractòmetre $Alpha-1$). El traç discontinu representa zones angulars no mesurades.

Com a resum podem dir que els ajustos del LaB_6 SRM-660a pels diferents arranjaments experimentals en la configuració $A1_a1$, generen resultats fonamentalment iguals a nivell de WF, exceptuant l'arranjament experimental $A1_a1-5$ que mostra pitjor resolució per causa fonamentalment de l'ús de SS de 0.04 radiants. Els resultats dels afinaments a nivell de factors

de temperatura i a nivell d'asimetria aconsellen, en principi, utilitzar configuracions amb SS de 0.02 radiants i DS relativament petita, millor 0.25° que 0.5° , especialment si els materials en els que es volen efectuar estudis per Difracció de Raigs X que requereixen ajust de perfil presenten pics a angles 2θ baixos (inferiors a 30°). La utilització de dades amb finestra de divergència variable és aconsellable doncs l'estadística de comptatge a angles alts és major, i la correcció d'àrea il·luminada a efectuar en tot el rang angular de mesura no és problemàtica. D'aquesta manera els resultats dels ajustos Rietveld són fins i tot més coherents a nivell de factors de temperatura en el cas de les dades de finestra de divergència variable. Cal remarcar, en aquest sentit, que en mesurar amb finestra de divergència variable per obtenir dades per ajust de perfil, caldrà escollir àrees il·luminades relativament petites per evitar asimetries a angle baix (per longitud irradiada de 5 mil·límetres l'escletxa de divergència a 20° 2θ és de 0.21° , però és de 0.62° si la longitud irradiada és de 15 mil·límetres, per exemple), i per evitar excessius efectes de desfocalització, per mostra plana, a angle alt. La IL de 5 mil·límetres sembla adequada. I en relació a la mesura amb finestra sense SS en el feix incident, equivalent per aquesta configuració a treballar amb SS de 0.04 radiants, l'única diferència és a nivell de l'asimetria a angles baixos observada i no es detecten efectes en els ajustos. Pensem que es pot treballar sense SS en el feix incident si es vol escurçar el temps de mesura donat el guany d'intensitat i si no hi ha pics de difracció a angles molt baixos (per sota de 20° 2θ per exemple).

V.1.1.2 MESURES AMB EL NAC EN CONFIGURACIÓ *A1_a1*

Es disposa de tres mesures útils. La taula 5.5 és la taula d'arranjaments experimentals corresponent.

Hi ha una mesura amb DS fixa de 0.25° (arranjament *A1_a1-2*) i dues amb DS variable per longitud irradiada de 5 mil·límetres. Aquestes dues darreres mesures es diferencien en el valor utilitzat de longitud activa del detector: En una és el valor estàndard corresponent a la màxima obertura de 2.122° (arranjament *A1_a1-6*), i en l'altre és el de mínima obertura de 0.518° (arranjament *A1_a1-8*) (vegeu subcapítol II.5). A més, cal remarcar que en la mesura de l'arranjament *A1_a1-8* la mostra es va preparar per càrrega dorsal i intentant aconseguir la màxima compactació possible.

Fitxer d'intensitats	N_A1_a1-2.xrdml	N_A1_a1-6.xrdml	L_A1_a1-8.xrdml
Número de preparació de mostra	1	2	2
Codi de l'arranjament experimental	A1_a1-2	A1_a1-6	A1_a1-8
Característiques distintives de l'arranjament	DS= 0.25°	DS per IL 5 mm	DS per IL 5 mm al X'Cel= 0.518°
Angle 2θ inicial / Angle 2θ final	5° / 140°	5° / 140°	20° / 152°
Mida de pas / Temps de mesura	0.004° / 160 segons	0.004° / 300 segons	0.004° / 290 segons
Fitxers FullProf	N_A1_a1-2.*	N_A1_a1-6.*	N_A1_a1-8.*

Taula 5.5. Arranjaments experimentals i altres característiques de les mesures amb el NAC en la configuració *A1_a1* (geometria Bragg-Brentano i radiació de Cu $K\alpha_1$ en el difractor *Alpha-1*). DS=escletxa de divergència; IL=longitud irradiada; al X'Cel=longitud activa del detector *X'Celevator*.

La figura V.12 compara els diagrames de les mesures amb els arranjaments *A1_a1-2* i *A1_a1-6* en el rang angular complet de mesura. S'observa l'esperada diferent distribució d'intensitats relatives doncs el volum difractant és constant en el cas de la mesura de finestra de divergència fixa (*A1_a1-2*) mentre augmenta amb l'angle en el cas de la mesura de finestra de divergència

variable ($A1_a1-6$). En aquest cas el punt de encreuament observat és clarament superior al calculat (igual a $24.2^\circ 2\theta$, equació (2.3)) per causa fonamentalment de l'envelliment del tub de raigs X (la mesura de DS variable es va efectuar 19 mesos més tard que la de DS fixa).

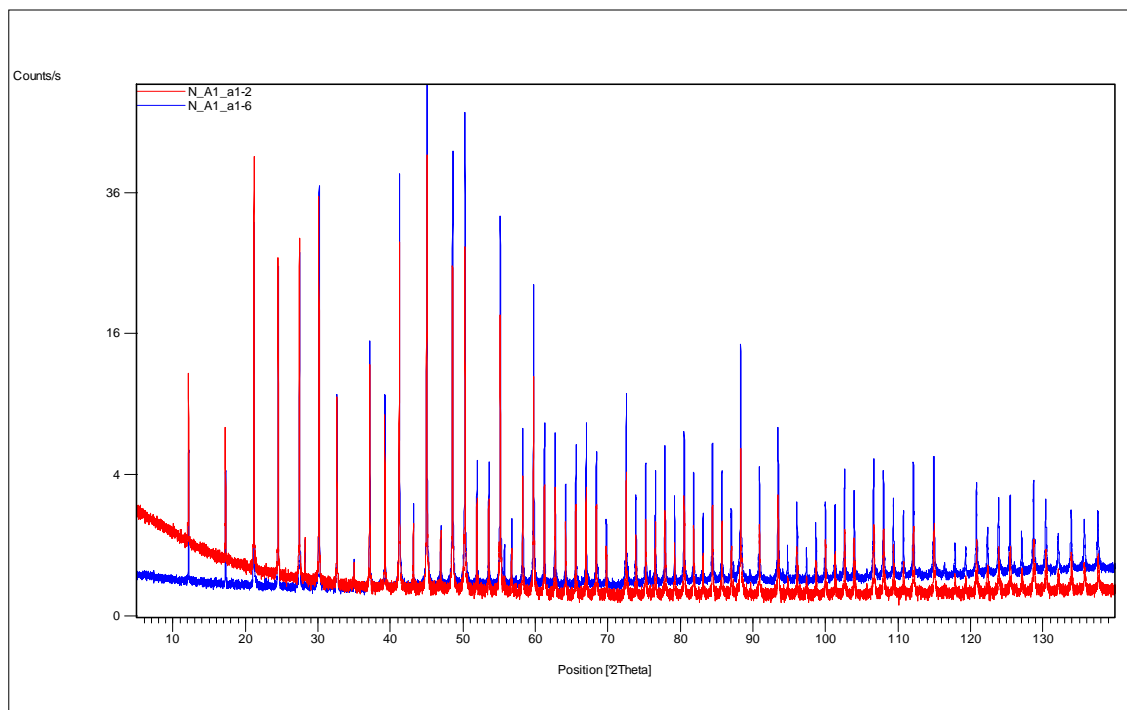


Figura V.12. Diagrames experimentals corresponents a les mesures del NAC de la configuració $A1_a1$ (difractòmetre $Alpha-1$ en geometria Bragg-Brentano i radiació de $Cu K\alpha_1$) en els arranjaments experimentals de DS 0.25 ($A1_a1-2$) i DS per IL 5 ($A1_a1-6$).

En principi entre les dues mesures de DS variable varia tan sols la longitud activa del detector *X'Celevator*. L'efecte de la disminució de la longitud activa, respecte al seu valor màxim de 2.122° que s'utilitza generalment, ha de ser perceptible en les zones angulars de fons alt i variable. El NAC presenta pics a angles relativament baixos (el primer pic està a $12^\circ 2\theta$ aproximadament) on el fons és més alt i variable per efecte de la difusió de l'aire. Previsiblement la mesura amb el valor mínim de longitud activa de 0.518° ha de presentar menys fons i millors relacions pic/fons a la zona d'angles més baixos. Amb tot aquest efecte és menys visible quan menor és la finestra de divergència, i en el cas d'aquestes mesures el valor de divergència a $10^\circ 2\theta$, per exemple, és de sols 0.1° . Per altra banda, la comparació de les dues mesures resulta complicada doncs diversos problemes experimentals³⁸ en el difractòmetre en el període en que es van efectuar les mesures van generar inestabilitats en la monocromatització, que tot i la repetició en varies ocasions del procés d'alineació del monocromador, van fer molt difícil la reproductibilitat de les mesures. Així les coses, les dues mesures haurien de ser fonamentalment iguals a nivell d'intensitats, en comptes per segon, i a nivell de posicions dels pics. En canvi la mesura amb longitud activa de 0.518° és clarament menys intensa que la de 2.122° , i els pics estan lleugerament desplaçats en una mesura respecte l'altre. La figura V.13 compara els dos diagrames de difracció en el rang angular de 5 a $65^\circ 2\theta$, havent normalitzat les intensitats multiplicant les dades de longitud activa de 0.518° per 2. S'observa el fons més baix i una millor relació pic fons a angles baixos per les dades de longitud activa de 0.518° , com era previsible. Amb tot i tenint en compte els problemes experimentals citats aquest resultat s'han de prendre amb cautela. A l'apartat V.1.1.5 de mesures amb l'Amoxicil·lina Trihidrat es percep molt millor l'efecte de la variació de la longitud activa del detector *X'Celevator*.

³⁸ Es van produir anomalies en el sistema de refrigeració del tub amb fluctuacions en la temperatura de l'aigua i repetides aturades del sistema. Es va haver de canviar el ventilador del detector *X'Celevator*. Es va detectar un problema en el sistema de rotació de les mostres. Finalment, es va haver de solucionar un problema de mal funcionament mecànic del goniòmetre.

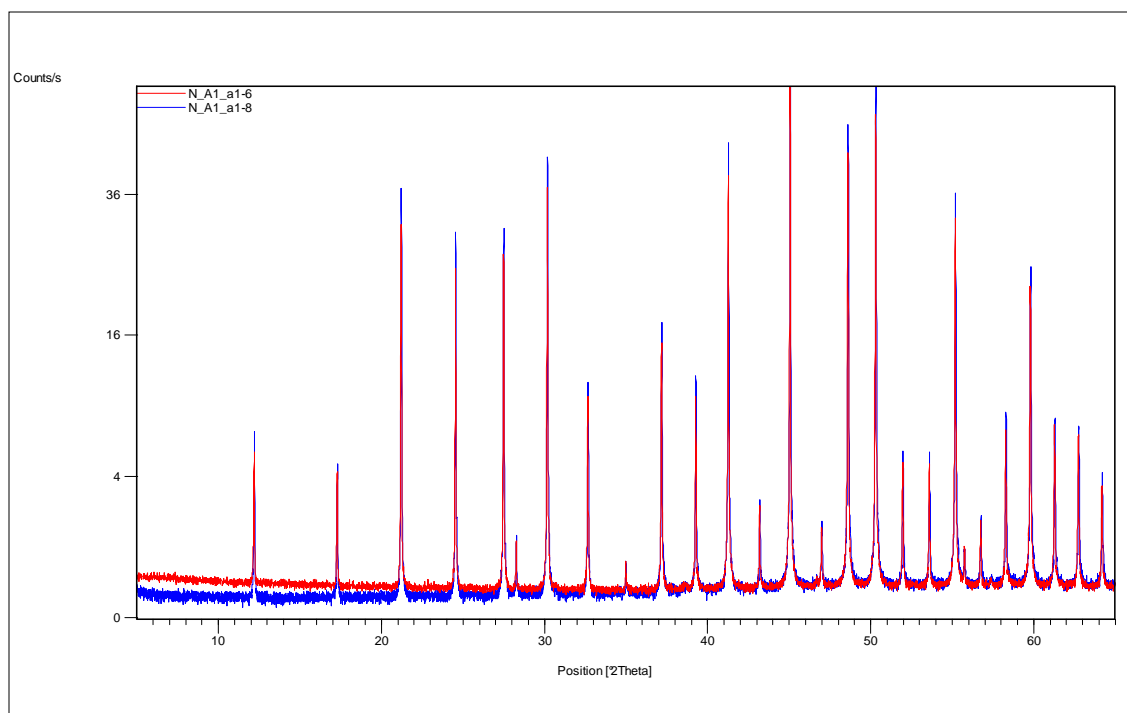


Figura V.13. Diagrames experimentals, en el rang angular de 5 a 65° 2θ, de les mesures amb el NAC en la configuració A1_a1 (difractòmetre Alpha-1 en geometria Bragg-Brentano i radiació de Cu Kα₁) amb DS per IL 5 per longituds actives màxima de 2.122° (A1_a1-6) i mínima de 0.518° (A1_a1-8). Les dades de l'arranjament A1_a1-8 estan multiplicades per 2.

Resultats dels afinaments

Com s'ha comentat al subcapítol III.3 la mostra de NAC utilitzada conté com a impuresa de l'ordre d'un 0.5 % en pes de CaF₂ *Fluorita*. Considerarem els resultats dels ajustos 'pattern-matching' ajustant les dues fases, el NAC com a fase majoritària i la *Fluorita* com a fase minoritària. La taula 5.6 relaciona el número de paràmetres ajustats, els valors dels paràmetres per la correcció d'asimetria per divergència axial segons FINGER, COX i JEPHCOAT [2] obtinguts després dels ajustos amb el programa XRFit i introduïts fixats en els afinaments globals posteriors, i els resultats de l'anàlisi semiquantitativa després de l'ajust Rietveld bàsic.

Els valors de *S_L* i *D_L* no varien significativament entre els afinaments i són del mateix ordre (0.015) que en el cas dels afinaments equivalents del LaB₆.

Fitxers FullProf	Nº de paràmetres ajustats	S _L	D _L	% CaF ₂
N_A1_a1-2.*	10 ³⁹	0.014	0.014	0.60(0.03)
N_A1_a1-6.*	11	0.014	0.014	0.64(0.02)
N_A1_a1-8.*	11	0.015	0.015	0.63(0.02)

Taula V.6. Número de paràmetres ajustats, paràmetres *S_L* i *D_L* per la correcció d'asimetria i percentatge en pes de *Fluorita* pels afinaments del NAC en la configuració A1_a1 (geometria Bragg-Brentano i radiació de Cu Kα₁ en el difractòmetre Alpha-1).

La bondat dels ajustos segons estimació visual és similar i satisfactòria en els tres casos. La figura V.14 representa la gràfica Rietveld de rang complet pel cas de l'arranjament de DS per IL de 5 mil·límetres i longitud activa estàndard de 2.122° (A1_a1-6).

³⁹ El número de paràmetres ajustats és un menys en el cas d'aquest afinament. Es va fixar el paràmetre η de la *Fluorita* a 1.00 doncs el seu afinament genera un valor del tot aberrant.

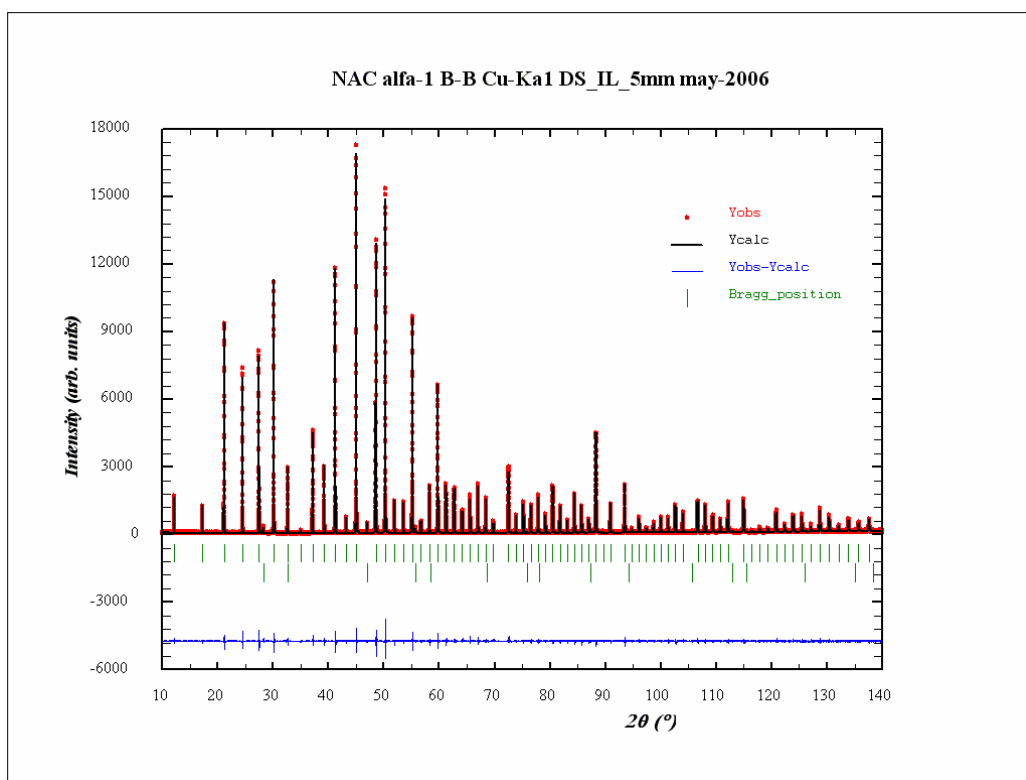


Figura V.14. Gràfica Rietveld corresponent a l'ajust de les dades del NAC per l'arranjament A1_a1-6 (difractòmetre Alpha-1 en geometria Bragg-Brentano i radiació de Cu K α_1 amb DS per IL 5 de 5 mil·límetres i longitud activa estàndard de 2.122°).

Els factors d'acord resultat dels afinaments es reporten a la taula V.7.

Fitxers FullProf	R _p	R _{wp}	R _E	Chi ²	Nº paràmetres ajustats
N_A1_a1-2.*	10.7	15.2	12.3	1.53	10
N_A1_a1-6.*	6.48	8.88	7.33	1.47	11
N_A1_a1-8.*	9.13	12.7	9.95	1.67	11

Taula 5.7. Número de paràmetres i residuals resultat dels afinaments pel NAC en la configuració A1_a1 (geometria Bragg-Brentano i radiació de Cu K α_1 en el difractòmetre Alpha-1)

A la taula 5.8 es relacionen els valors del paràmetre de cel·la a resultat dels ajustos juntament amb el valor de referència.

Fitxers FullProf	a (Å)	λ (Å) (a=10.2504 Å)
N_A1_a1-2.*	10.25067(1)	1.54064
N_A1_a1-6.*	10.25292(1)	1.54098
N_A1_a1-8.*	10.25039(1)	1.54060
Valor de referència	10.2504	1.54060

Taula 5.8. Paràmetre de cel·la obtingut dels afinaments 'pattern-matching' del NAC en configuració A1_a1 i paràmetre de referència [8]. (Veure el text per l'explicació del significat de la tercera columna).

De l'observació de la taula 5.8 en destaca fortament el valor clarament diferent del paràmetre de cel·la pel cas de l'afinament de les dades obtingudes de l'arranjament A1_a1-6 amb DS per IL de 5 mil·límetres i longitud activa de 2.122°. Tot i la correlació lleugerament alta, en els tres casos, entre el paràmetre de cel·la i el paràmetre SYCOS de correcció de posició (de l'ordre del 55 %), les diferències són reals i conseqüència molt probablement de la inestabilitat en la monocromatització generada pels problemes experimentals descrits anteriorment. En els materials d'estructura cúbica, com el NAC, afinar el paràmetre de cel·la és equivalent a afinar la longitud d'ona. Per aquest motiu en la tercera columna de la taula 5.8 es relacionen les longituds d'ona que resultarien de l'afinament mantenint el paràmetre de cel·la constant i igual al valor de

referència. Probablement durant la mesura en l'arranjament $A1_a1-6$ el monocromador estava alineat com per una longitud d'ona anòmalament alta de 1.5410 \AA .

Les funcions d'amplada (WF)

La figura V.15 representa les WF resultat dels afinaments en les tres configuracions. Els pics volen ser super-lorentzians a angles alts doncs η varia de $0.32 / 0.51$ per la reflexió 110 a $12.2^\circ 2\theta$ i es fa 1.0 per les reflexions entre 118 i $129^\circ 2\theta$ depenent dels casos. Per angles superiors FullProf fixa $\eta=1.0$ impedit pics super-lorentzians (vegeu el subcapítol IV.2).

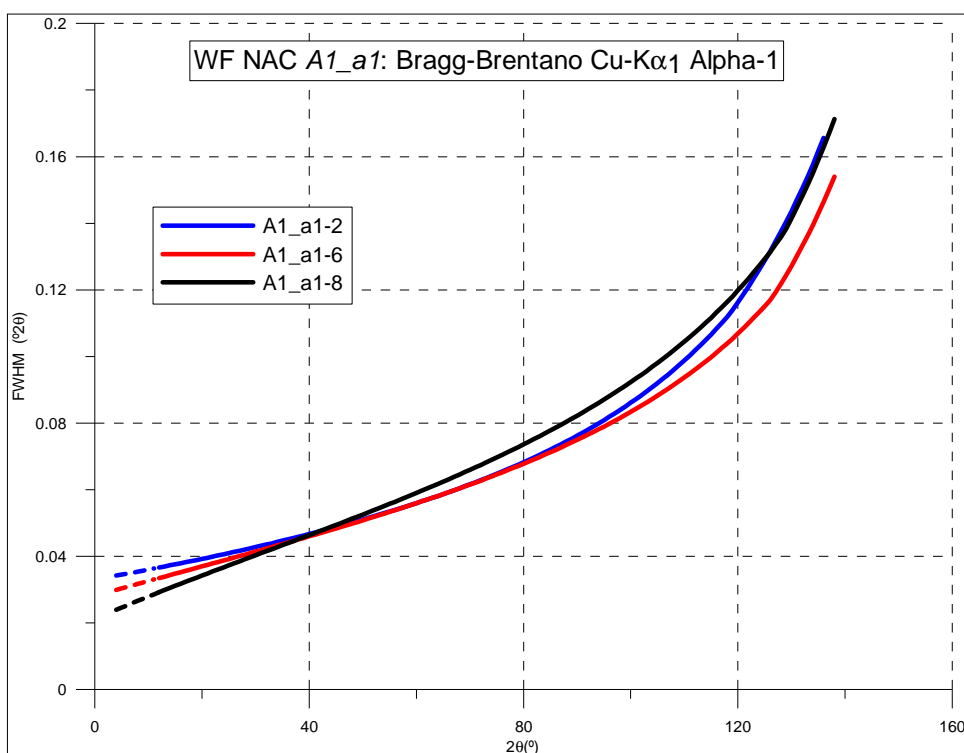


Figura V.15. WF pel NAC resultat dels afinaments 'pattern-matching' per la configuració $A1_a1$ (geometria Bragg-Brentano i radiació de $\text{Cu } K\alpha_1$ en el difractòmetre Alpha-1). El traç discontinu representa zones angulars no mesurades

Tot i que s'observen diferències en les WF no les considerem prou significatives, especialment si tenim present els problemes experimentals sorgits en el període de les dues mesures de les configuracions amb DS variable. Molt probablement, i tal com hem vist amb les mesures amb el LaB_6 , treballar amb DS de 0.25° o amb DS per IL de l'ordre de 5 mil·límetres no comporta diferències a nivell de les WF. Les petites diferències observades en la figura V.15 són conseqüència d'imperficcions dels afinaments, i en aquest cas també conseqüència dels problemes experimentals. I a nivell de les WF el treballar amb longitud activa mínima (0.518°) o màxima (2.122°) no té en principi transcendència. Com veurem més endavant, en avaluar els resultats amb l'Amoxicil·lina Trihidrat, reduir la longitud activa té sentit quan interressi la zona d'angles baixos, per 2θ inferiors a 20° , i especialment si el fons és alt i canvia ràpidament en variar 2θ . En tot cas caldrà valorar el cost en temps: Les mesures amb longitud activa de 1.019° duren el doble i les de 0.518° quatre vegades més que les de 2.122° .

V.1.1.3 MESURES AMB EL SILICI EN CONFIGURACIÓ $A1_a1$

S'han efectuat mesures tan sols en arranjaments experimentals de DS 0.25° . Hi ha dues mesures, corresponents als arranjaments $A1_a1-2$ i $A1_a1-3$, efectuades correlativament en el temps i quasi en les mateixes condicions experimentals. D'una a l'altre sols varia la col·locació o

no del *beam-knife* sobre la mostra. Al subcapítol II.5 es descriu i s'explica la utilitat del *beam-knife*. La taula 5.9 és la taula d'arranjaments corresponent.

Fitxer d'intensitats	S_A1_a1-2.xrdml	S_A1_a1-3.xrdml
Número de preparació de mostra	1	1
Codi de l'arranjament experimental	A1_a1-2	A1_a1-3
Característiques distintives de l'arranjament	DS=0.25°	DS=0.25° <i>beam-knife</i> a 2.5 mm
Angle 2θ inicial / Angle 2θ final	20° / 145°	5° / 140°
Mida de pas / Temps de mesura	0.004° / 275 segons	0.004° / 275 segons
Fitxers Rietveld	S_A1_a1-2.*	S_A1_a1-3.*

Taula 5.9. Arranjaments experimentals i altres característiques de les mesures amb el Silici SRM-640c en configuració *A1_a1* (geometria Bragg-Brentano i radiació de Cu K α_1 en el difractòmetre *Alpha-1*). DS=esclatxa de divergència.

En la mesura amb el *beam-knife* (arranjament *A1_a1-3*) aquest es va col·locar en la posició de 2.5 mil·límetres que teòricament no hauria de tallar el feix difractat en tot el rang angular de mesura (vegeu subcapítol II.5). Però en realitat, i com a conseqüència de la imprecisió inherent en la col·locació, el feix difractat va quedar tallat ja a partir de 125° 2θ. La figura V.16 compara els dos diagrames experimentals en el rang complet de mesura. S'observa per una banda una anòmala disminució d'intensitats en el diagrama amb el *beam-knife* per angles 2θ superiors a 125°, efecte no desitjat del tall del feix difractat. I per altre banda s'observa el fons més baix i una lleugera millor relació pic/fons en el diagrama amb el *beam-knife* per angles 2θ inferiors aproximadament a 40°, efecte desitjat del *beam-knife* en disminuir la senyal per difusió de l'aire.

Resultats dels afinaments

Hem considerat els resultats dels ajustos Rietveld anomenats d'estructura. En el cas de les dades de la mesura amb el *beam-knife* els afinaments s'han realitzat considerant lògicament tan sols les dades fins 120° 2θ. I a efectes comparatius els afinaments de les dades sense *beam-knife* s'han efectuat, a més de considerant el rang complet de mesura, també exclouent les dades per 2θ>120°. En general pel cas de les dades sense *beam-knife* presentem els resultats de rang complet i fem referència als resultats de l'afinament fins 120° 2θ quan es considera necessari. La taula 5.10 relaciona el número de paràmetres ajustats i els valors dels paràmetres per la correcció d'asimetria per divergència axial segons FINGER, COX i JEPHCOAT [2], obtinguts després dels ajustos amb el programa XRFit i introduïts fixats en els afinaments Rietveld.

Fitxers FullProf	Nº de paràmetres ajustats	S_L	D_L
S_A1_a1-2.*	16 ⁴⁰	0.01940	0.01996
S_A1_a1-3.*	16	0.01918	0.01992

Taula 5.10. Número de paràmetres ajustats i paràmetres S_L i D_L per la correcció d'asimetria pels afinaments del Silici SRM-640c en la configuració *A1_a1* (geometria Bragg-Brentano i radiació de Cu K α_1 en el difractòmetre *Alpha-1*).

⁴⁰ En els dos casos ha estat necessari fixar el paràmetre Y de la funció de THOMSON, COX, HASTINGS pseudo-Voigt [3] a un valor molt proper a zero per aconseguir la convergència dels afinaments.

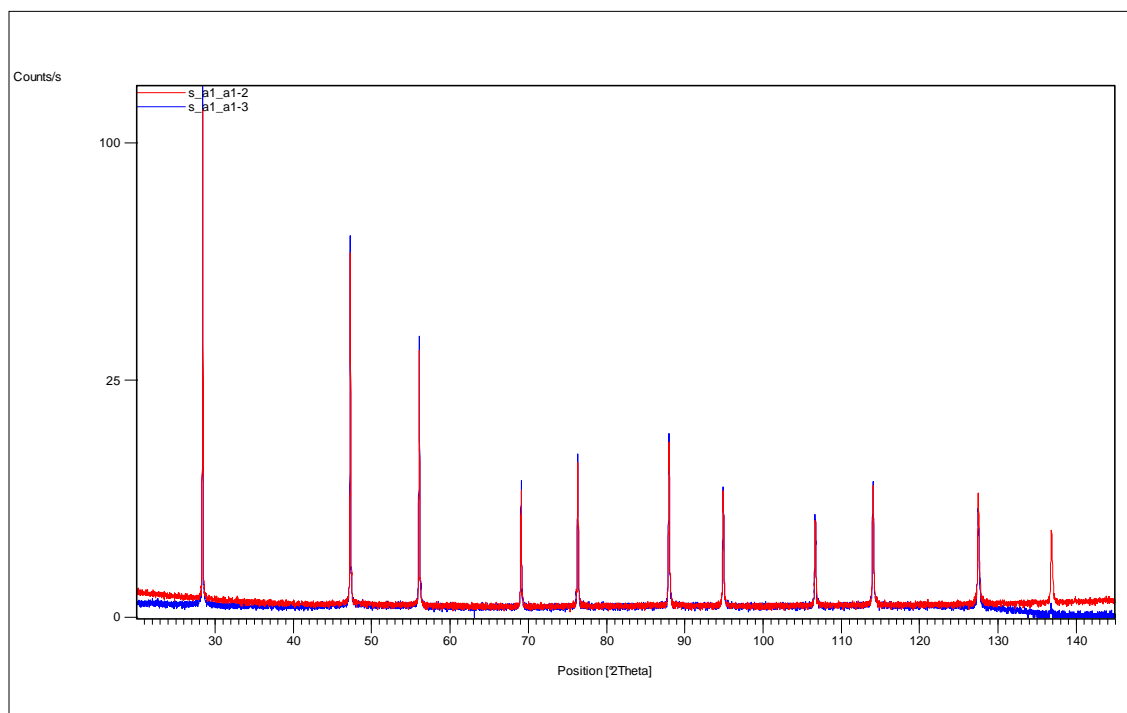


Figura V.16. Diagrames experimentals en el rang angular complet de les mesures amb el Silici SRM-640c en la configuració $A1_a1$ (difractòmetre $Alpha-1$ en geometria Bragg-Brentano i radiació de $Cu K\alpha_1$) amb DS de 0.25° sense i amb *beam-knife* (arranjaments $A1_a1-2$ i $A1_a1-3$).

Els valors dels paràmetres per la correcció d'asimetria S_L i D_L resulten majors que en el cas dels afinaments equivalents amb el LaB_6 i amb el NAC, aproximadament 0.020 davant de 0.015.

Els ajustos són en general satisfactoris segons estimació visual, tot i que tal i com passa en el cas del LaB_6 els ajustos dels pics d'angles més alts no són del tot satisfactoris degut a l'asimetria inversa. La figura V.17 representa la gràfica Rietveld de rang complet pel cas de l'afinament de les dades amb DS de 0.25° sense *beam-knife* (arranjament $A1_a1-2$).

Els factors d'acord resultat dels afinaments es reporten a la taula V.11.

Fitxers FullProf	R_p	R_{wp}	R_B	R_F	R_E	χ^2	Nº paràmetres ajustats
S_A1_a1-2.*	10.9	16.1	1.82	1.27	12.0	1.82	16
S_A1_a1-3.*	10.0	16.3	1.65	1.20	12.1	1.81	17

Taula 5.11. Número de paràmetres i residuals resultat dels afinaments pel Silici SRM-640c en la configuració $A1_a1$ (geometria Bragg-Brentano i radiació de $Cu K\alpha_1$ en el difractòmetre $Alpha-1$).

Els valors del paràmetre de cel·la a i del factor de temperatura isotròpic del Si es relacionen a la taula 5.12 junt amb els valors de referència.

Fitxers FullProf	a (Å)	$B(Si)$
S_A1_a1-2.*	5.43130(3)	0.360(19)
S_A1_a1-3.*	5.43137(3)	0.404(27)
Valors de referència	5.431120(9)	0.4

Taula 5.12. Paràmetre de cel·la i factor de temperatura isotròpic del Si obtinguts dels afinaments Rietveld del Silici SRM-640c en la configuració $A1_a1$ (radiació de $Cu K\alpha_1$ en el difractòmetre $Alpha-1$). Els valors de referència són el del certificat NIST del patró SRM-640c en el cas del paràmetre de cel·la [9] i el de [10] en el cas del factor de temperatura.

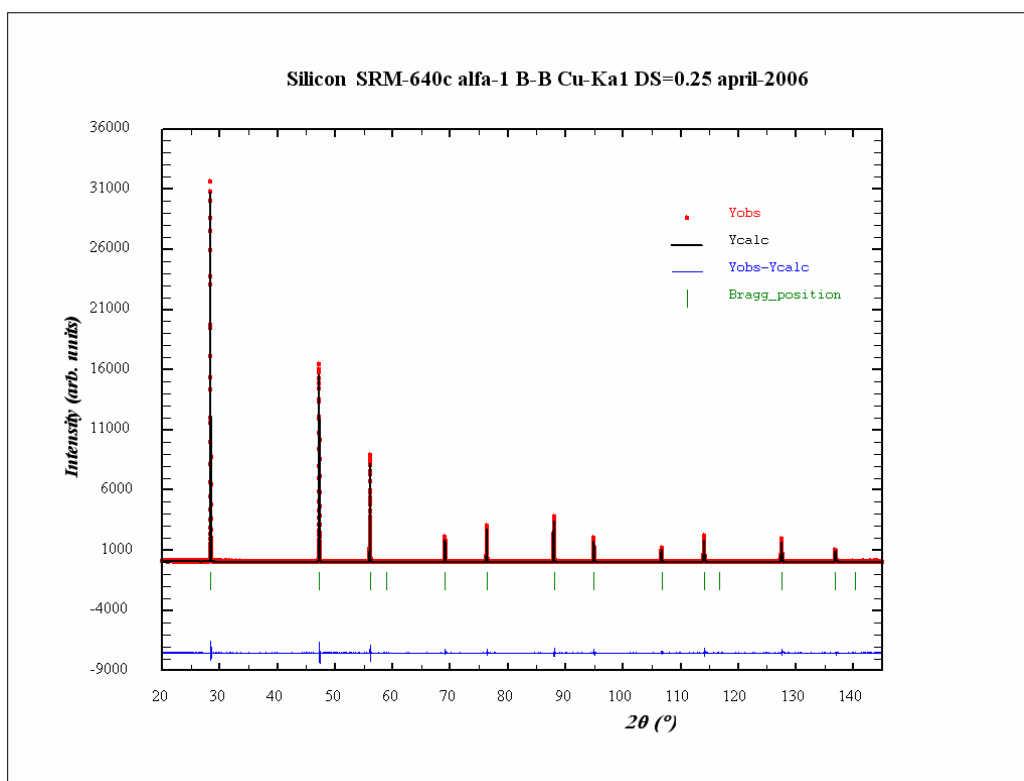


Figura V.17. Gràfica Rietveld corresponent a l'ajust de les dades del Silici SRM-640c en la configuració A1_a1 (difractòmetre *Alpha-1* en geometria Bragg-Brentano i radiació de Cu $K\alpha_1$) amb DS de 0.25° sense *beam-knife* (arranjament A1_a1-2).

La petita diferència en el paràmetre de xarxa entre els dos afinaments és conseqüència del diferent rang angular, doncs en l'afinament exclòent per sobre de 120° en les dades sense *beam-knife* el valor del paràmetre és també de 5.43137(3). Respecte al paràmetre de referència observem la mateixa tendència que en el cas del LaB_6 doncs els valors ajustats són lleugerament majors i en un mateix ordre de magnitud aproximadament.

El valor del factor de temperatura no varia de forma significativa ni entre els dos afinaments ni respecte al de referència.

Les funcions d'amplada (WF)

El paràmetre η que determina la proporció gaussiana i lorentziana de la funció de pseudo-Voigt utilitzada per ajustar els pics de difracció varia de 0.25 a 28.4° 2θ (primera reflexió) a 0.50 a 116.6° 2θ . Es tracta de pics força gaussians. La figura V.18 representa les WF resultat dels dos afinaments.

Com era previsible, no hi ha diferències significatives entre les WF de les mesures amb i sense *beam-knife*. L'extrapolació de les WF cap a angles 2θ inferiors als de la primera reflexió, a 28.4° 2θ , no té sentit físic en aquest cas.

Com a resum podem dir que la utilització del *beam-knife* no té cap repercussió a nivell de WF, i que el seu ús és aconsellable quan interressi reduir el fons a angles baixos. S'haurà d'anar en compte en la col·locació del *beam-knife* per evitar que faci ombra al feix difractat en zones angulars d'interès.

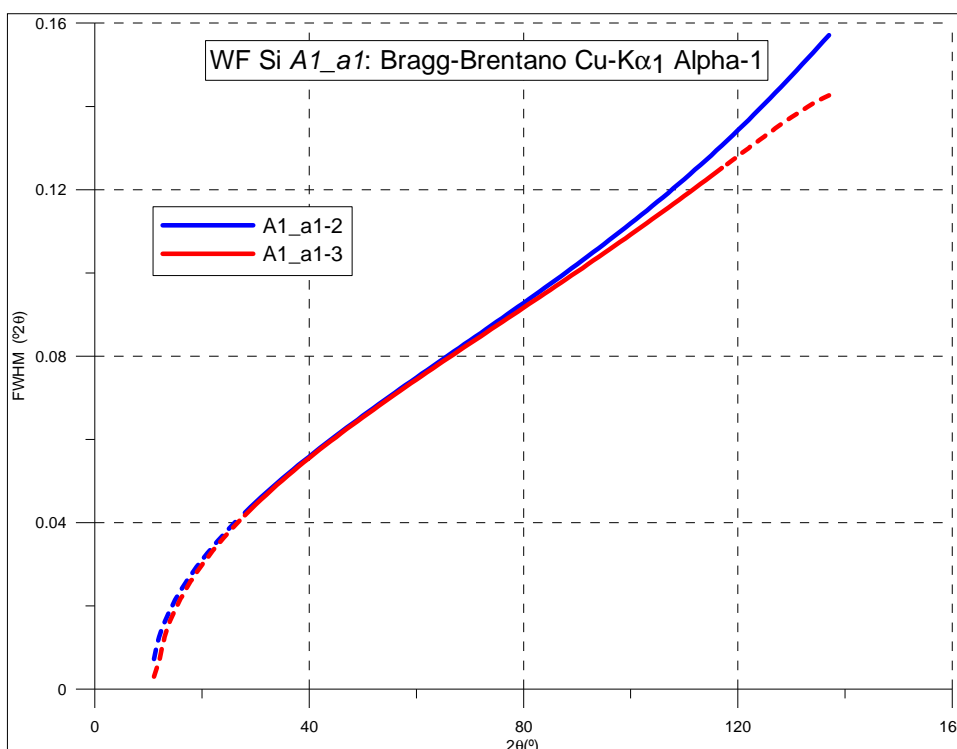


Figura V.18. WF del Silici resultat dels afinaments Rietveld de les mesures en configuració $A1_a1$ (geometria Bragg-Brentano i radiació de $\text{Cu K}\alpha_1$ en el difractòmetre $Alpha-1$). El traç discontinu representa zones angulars no mesurades.

V.1.1.4 MESURA AMB EL Al_2O_3 EN CONFIGURACIÓ $A1_a1$

Com hem vist al capítol III es tracta de la fase α del Al_2O_3 , i és la fase també anomenada *Alumina* o *Corindó*. El patró $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (SRM-676) és l'únic dels cinc patrons del set d'intensitats del NIST que s'ha caracteritzat amb la configuració $A1_a1$ de monocromador primari focalitzant en el difractòmetre $Alpha-1$. És el patró de menor coeficient d'absorció dels cinc de la sèrie de patrons i és de llarg el més utilitzat per anàlisis quantitatives però també com a patró d'intensitat, de posició i fins i tot de calibratge instrumental.

S'ha realitzat una única mesura amb l'arranjament experimental $A1_a1-6$, amb DS per IL de 5 mil·límetres. La taula 5.13 descriu l'arranjament i altres característiques de la mesura, i la figura V.19 representa el diagrama experimental.

Fitxer d'intensitats	A_A1_a1-6.xrdml
Número de preparació de mostra	1
Codi de l'arranjament experimental	A1_a1-6
Característiques distintives de l'arranjament	DS per IL 5 mm
Angle 2θ inicial / Angle 2θ final	20° / 152°
Mida de pas / Temps de mesura	0.004° / 350 segons
Fitxers FullProf	A_A1_a1-6.*

Taula 5.13. Arranjament experimental i altres característiques de la mesura amb el Al_2O_3 SRM-676 en la configuració $A1_a1$ (geometria Bragg-Brentano i radiació de $\text{Cu K}\alpha_1$ en el difractòmetre $Alpha-1$). DS=escletxa de divergència; IL=longitud irradiada.

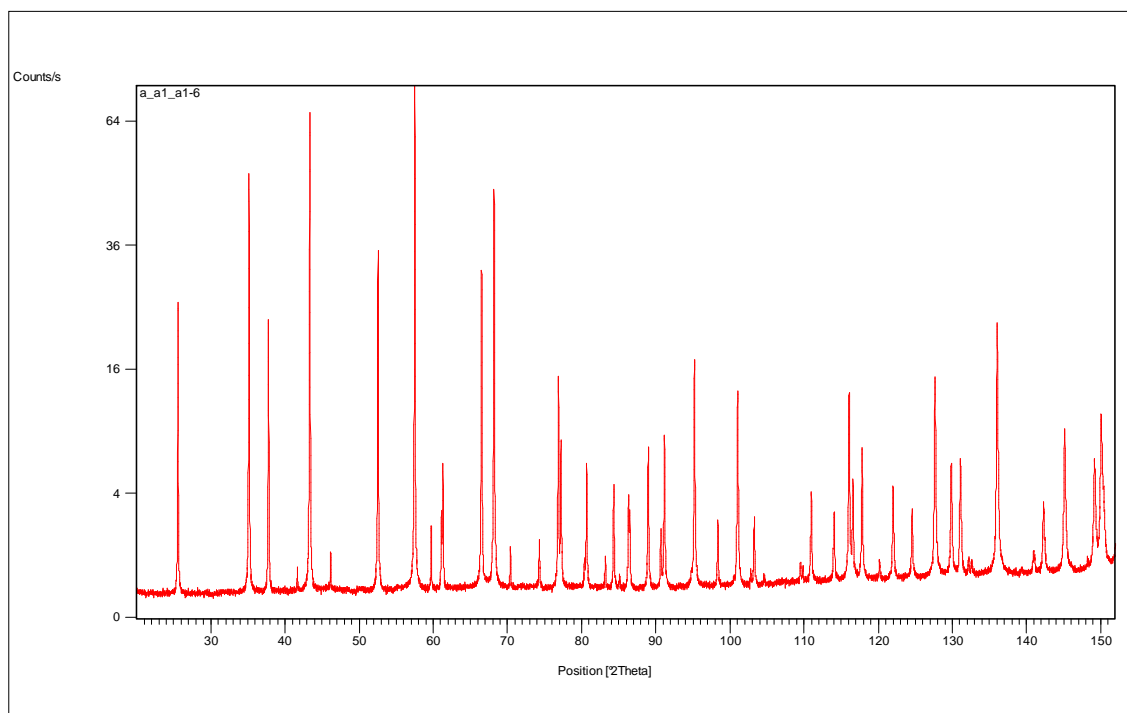


Figura V.19. Diagrama experimental de rang complet corresponent a la mesura amb el Al_2O_3 SRM-676 en la configuració $A1_a1$ (geometria Bragg-Brentano i radiació de $\text{Cu K}\alpha_1$ en el difractòmetre $Alpha-1$).

Resultats de l'afinament

Es presenta el resultat obtingut de l'ajust Rietveld anomenat d'estructura. La taula 5.14 relaciona el número de paràmetres ajustats i els valors dels paràmetres per la correcció d'asimetria per divergència axial segons FINGER, COX i JEPHCOAT [2], obtinguts després dels ajustos amb el programa XRFit i introduïts fixats en l'afinament Rietveld.

Fitxers FullProf	Nº de paràmetres ajustats	S_L	D_L
A_A1_a1-6.*	20	0.02019	0.02019

Taula 5.14. Número de paràmetres ajustats i paràmetres S_L i D_L per la correcció d'asimetria per l'afinament del Al_2O_3 en la configuració $A1_a1$ (geometria Bragg-Brentano i radiació de $\text{Cu K}\alpha_1$ en el difractòmetre $Alpha-1$).

Els valors de S_L i D_L són iguals als del Silici (0.020) i superiors als del LaB6 i NAC (0.015).

La figura V.20 és la de la gràfica Rietveld resultat de l'ajust. De la seva observació es pot dir que l'acord és en general satisfactori però que segurament és millorable. Alguns pics mostren diferències importants entre el perfil observat i el calculat. La causa cal atribuir-la al fet de que la funció de pseudo-Voigt utilitzada no permet descriure amb perfecció la forma dels pics.

Els factors d'acord resultat de l'afinament es reporten a la taula 5.15.

Fitxers FullProf	R_p	R_{wp}	R_B	R_F	R_E	Chi^2	Nº paràmetres ajustats
A_A1_a1-6.*	7.15	9.43	3.07	2.31	5.60	2.84	20

Taula 5.15. Número de paràmetres i residuals resultat de l'afinament del Al_2O_3 SRM-676 en la configuració $A1_a1$ (geometria Bragg-Brentano i radiació de $\text{Cu K}\alpha_1$ en el difractòmetre $Alpha-1$).

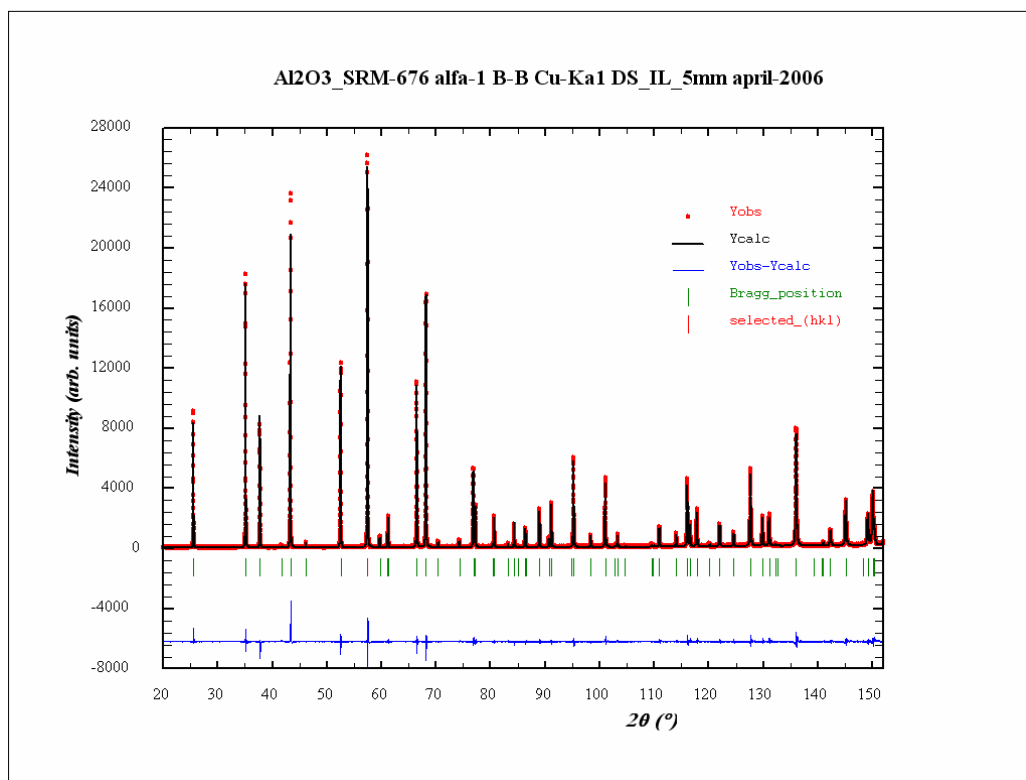


Figura V.20. Gràfica Rietveld corresponent a l'ajust de les dades del Al_2O_3 en la configuració $A1_a1$ (geometria Bragg-Brentano i radiació de $\text{Cu K}\alpha_1$ en el difractòmetre Alpha-1).

A la taula 5.16 presentem els valors dels paràmetres de cel·la a i c , de les coordenades atòmiques que es poden afinar (coordenada z de l'Alumini i coordenada x del Oxigen), i dels factors de temperatura, de l'estructura del $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ en base hexagonal.

Fitxers FullProf	a (Å)	c (Å)	z (Al)	x (O)	$B(\text{Al})$	$B(\text{O})$
A_A1_a1-6.*	4.7596(1)	12.9930(1)	0.35211(3)	0.30624(27)	0.313(14)	0.306(24)
Valors de referència	4.7592(4)	12.9918(2)	0.35222(4)	0.3066(2)	0.26(2)	0.14(2)

Taula 5.16. Paràmetres de cel·la, coordenades atòmiques fraccionàries i factors de temperatura isotròpics obtinguts de l'afinament Rietveld del Al_2O_3 SRM-676 en la configuració $A1_a1$. Els valors de referència són el del certificat NIST del patró SRM-676 en el cas dels paràmetres de cel·la [11], i els de la determinació estructural en el cas de les coordenades i dels factors de temperatura [12].

Al igual que en els casos del LaB_6 i del Silici, en el Al_2O_3 la cel·la obtinguda resulta més gran que la de referència. Les variacions en les coordenades i en els factors de temperatura no són, per altra banda, importants.

La funció d'amplada (WF)

Els pics resulten més lorentzians que el cas del LaB_6 i del Silici: η té un valor mínim de 0.65 i màxim de 0.90. La figura V.21 representa la WF obtinguda.

V.1.1.5 MESURES AMB L'AMOXICIL-LINA TRIHIDRAT EN CONFIGURACIÓ $A1_a1$

Com ja hem comentat al capítol III, l'Amoxicil·lina Trihidrat és un patró representatiu de materials orgànics. És poc absorbent i presenta una simetria relativament baixa amb un cel·la gran, en relació als altres patrons utilitzats en aquest treball. Interessa avaluar les possibilitats reals d'utilització d'un patró de calibratge instrumental orgànic.

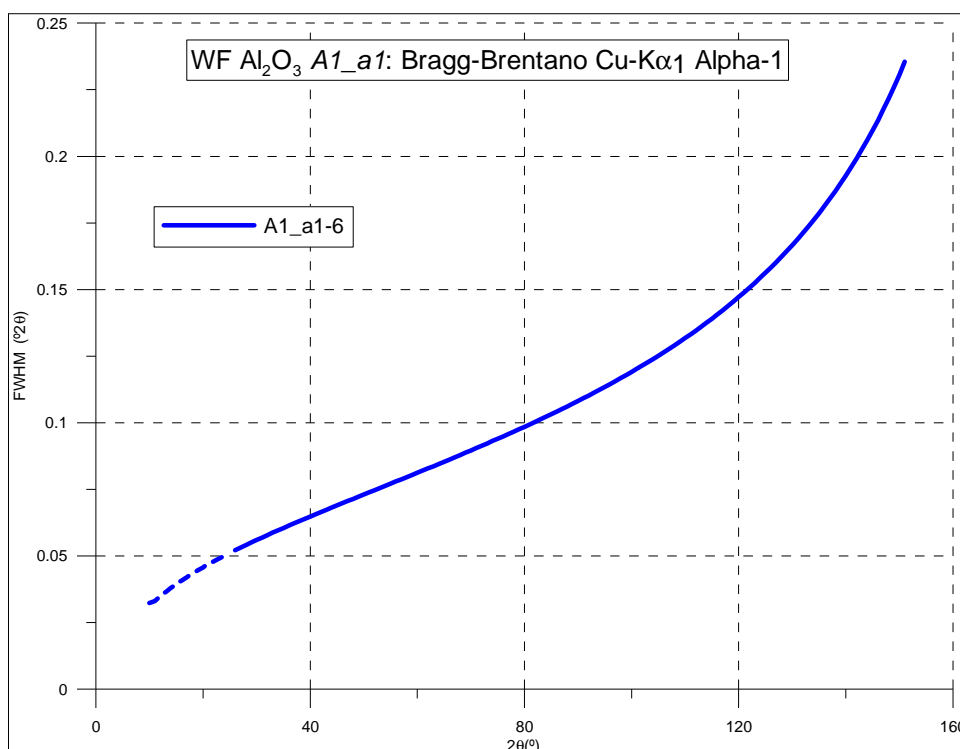


Figura V.21. WF resultat de l'afinament Rietveld del Al₂O₃ SRM-676 en la configuració A1_a1 (geometria Bragg-Brentano i radiació de Cu Kα₁ en el difractòmetre Alpha-1). El traç discontinu representa zones angulars no mesurades.

S'ha efectuat una única mesura en l'arranjament experimental A1_a1-4. Es tracta d'un arranjament d'alta resolució per tal de reduir al màxim l'asimetria dels pics i obtenir la millor relació pic/fons possible. S'han utilitzat les SS disponibles més estretes (0.02 radianys), una DS petita (0.125°), la menor longitud activa del detector X'celerator (0.518°), i hem col·locat el *beam-knife* sobre la mostra (taula 4.8). A més a nivell de preparació es va reduir el gruix de la mostra a 1.3 mil·límetres (vegeu subapartat IV.1.3.1) i es va compactar al màxim amb l'objectiu de disminuir l'efecte de transparència. A les figures V.22 i V.23 es comparen mesures preliminars amb l'Amoxicil·lina Trihidrat en les que es poden veure, respectivament, els efectes de la col·locació del *beam-knife* i de la reducció de la longitud activa del detector X'celerator.

La taula 5.17 descriu l'arranjament experimental i altres característiques de la mesura, i la figura V.24 representa el diagrama experimental.

Fitxer d'intensitats	TA_A1_a1-4.xrdml
Número de preparació de mostra	1
Codi de l'arranjament experimental	A1_a1-4
Característiques distintives de l'arranjament	DS=0.125° al X'cel 0.518° <i>beam-knife</i> a 1.5 mm
Angle 2θ inicial / Angle 2θ final	5° / 60°
Mida de pas / Temps de mesura	0.008° / 1000 segons
Fitxers FullProf	TA_A1_a1-4.*

Taula 5.17. Arranjament experimental i altres característiques de la mesura amb l'Amoxicil·lina Trihidrat en configuració A1_a1 (geometria Bragg-Brentano i radiació de Cu Kα₁ en el difractòmetre Alpha-1). DS=escletxa de divergència; al X'cel=longitud activa del detector X'celerator.

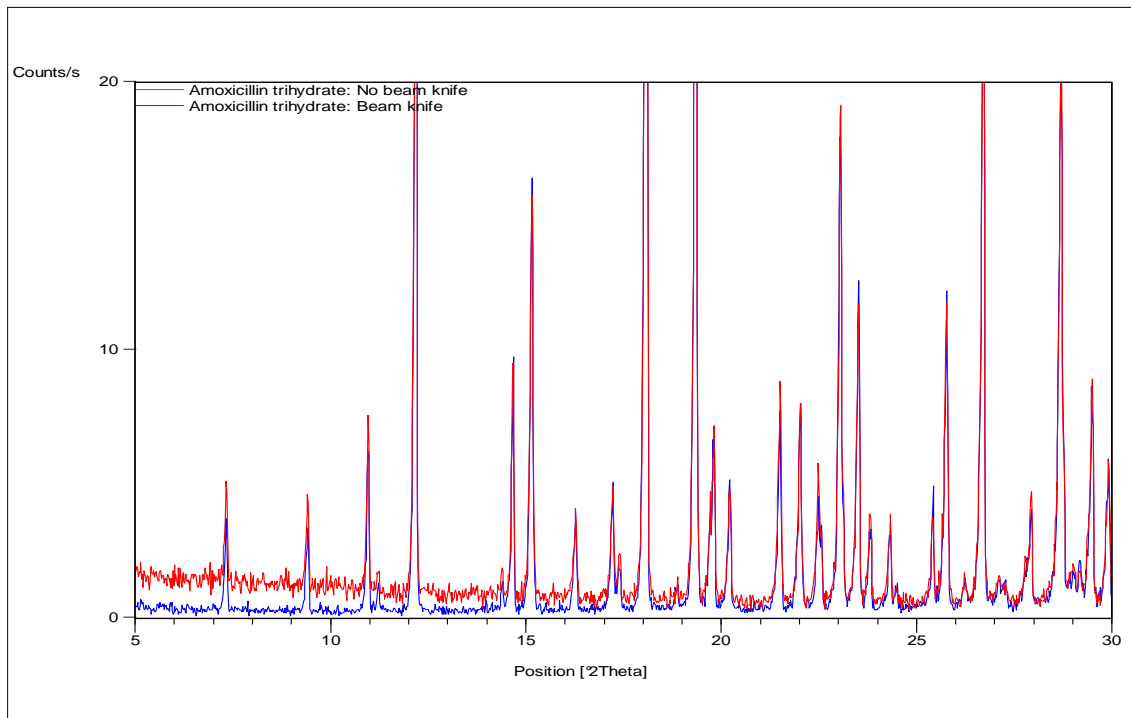


Figura V.22. Diagrames preliminars obtinguts amb la mostra d'Amoxicil·lina Trihidrat en configuració A1_a1 (difractòmetre *Alpha-1* en geometria Bragg-Brentano i radiació de $\text{Cu K}\alpha_1$). En vermell mesura sense *beam-knife*. En blau mesura idèntica col·locant el *beam-knife* a 1.5 mil·límetres aproximadament.

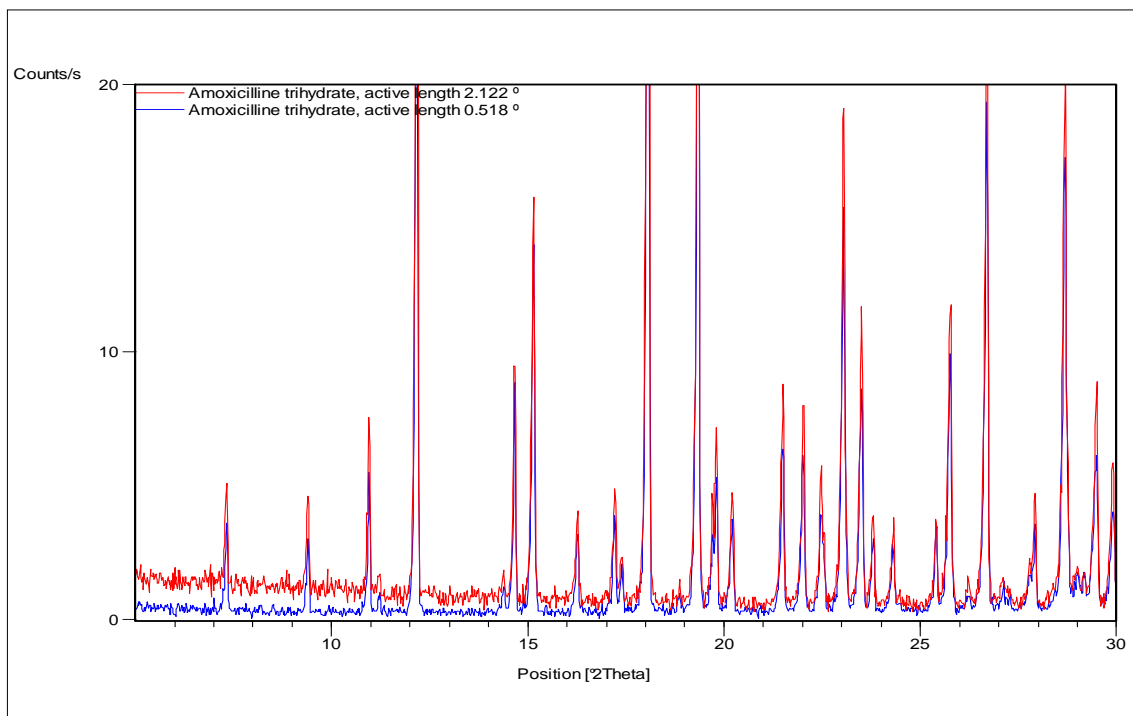


Figura V.23. Diagrames preliminars obtinguts amb la mostra d'Amoxicil·lina Trihidrat en configuració A1_a1 (difractòmetre *Alpha-1* en geometria Bragg-Brentano i radiació de $\text{Cu K}\alpha_1$). En vermell mesura amb longitud activa del X'Celerator de 2.122°. En blau mesura idèntica variant sols la longitud activa a 0.518°.

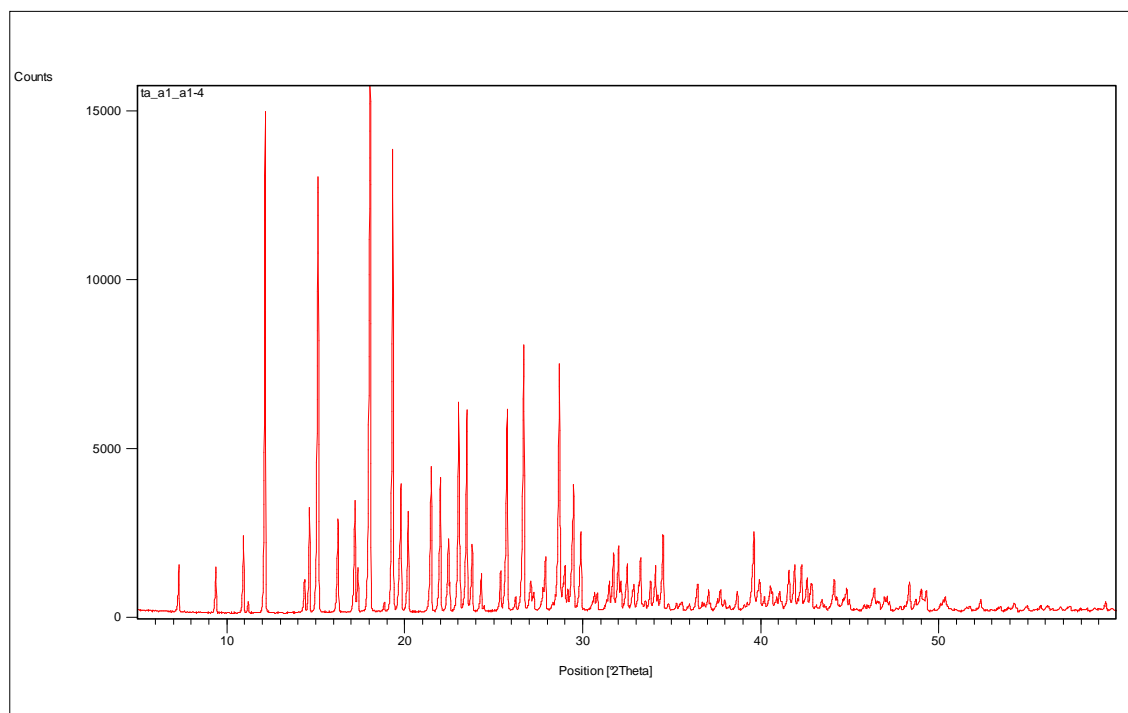


Figura V.24. Diagrama experimental corresponent a la mesura amb l'Amoxicil·lina Trihidrat en la configuració A1_a1 (geometria Bragg-Brentano i radiació de Cu $K\alpha_1$ en el difractòmetre Alpha-1).

Resultats de l'afinament

Presentem els resultats de l'ajust tipus 'pattern-matching'. L'ajust Rietveld anomenat bàsic, deixant fixes els paràmetres estructurals de l'estructura cristal·lina bibliogràfica [13], resulta clarament insatisfactori. L'estructura cristal·lina de [13] és sens dubte millorable. Però l'afinament de l'estructura no és obvi i requereix imposar restriccions a l'afinament (cal efectuar l'afinament considerant blocs rígids), i està fora dels objectius d'aquest treball. Per aquest motiu no hem efectuat l'afinament d'estructura i treballarem amb l'afinament tipus 'pattern-matching'.

La taula 5.18 relaciona el número de paràmetres ajustats i els valors dels paràmetres per la correcció d'asimetria per divergència axial segons FINGER, COX i JEPHCOAT [2], obtinguts després dels ajustos amb el programa XRFit i introduïts fixats en l'afinament Rietveld.

Fitxers Rietveld	Nº de paràmetres ajustats	S_L	D_L
TA A1_a1-4.*	9 ⁴¹	0.01835	0.01835

Taula 5.18. Número de paràmetres ajustats i paràmetres S_L i D_L per la correcció d'asimetria per l'afinament amb l'Amoxicil·lina Trihidrat en la configuració A1_a1 (geometria Bragg-Brentano i radiació de Cu $K\alpha_1$ en el difractòmetre Alpha-1).

Els valors de S_L i D_L estan a mig camí entre els obtinguts pel LaB₆ i el NAC (0.015) i els obtinguts pel Silici i el Al₂O₃ (0.020)

La figura V.25 és la de la gràfica Rietveld resultat de l'ajust. El diagrama de diferències mostra clarament que el nivell de desacord és considerable. No ha estat possible descriure prou adequadament la forma dels pics. Amb tot les posicions dels pics estan ben determinades, i les intensitats i els FWHM obtingudes són probablement prou correctes.

⁴¹ Ha estat necessari fixar el paràmetre Y de la funció de THOMSON, COX, HASTINGS pseudo-Voigt [3] a un valor molt proper a zero per aconseguir la convergència de l'afinament.

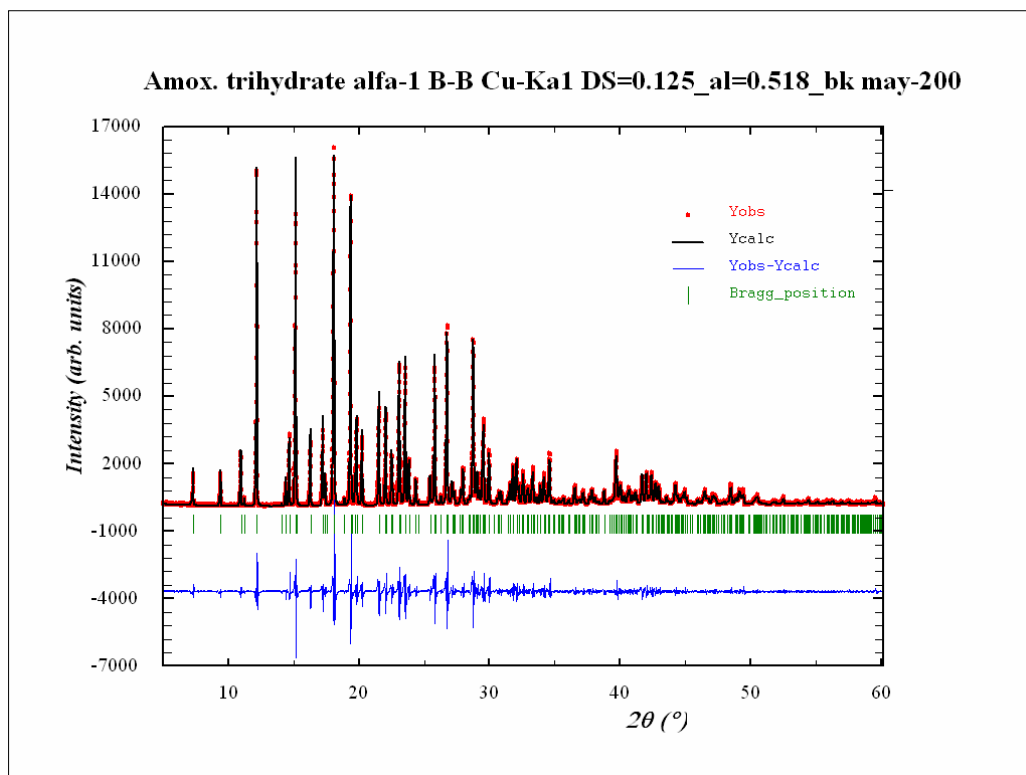


Figura V.25. Gràfica Rietveld corresponent a l'ajust de les dades de l'Amoxicil·lina Trihidrat en configuració A1_a1 (geometria Bragg-Brentano i radiació de Cu $K\alpha_1$ en el difractòmetre Alpha-1).

Els factors d'acord resultat de l'afinament es reporten a la taula 5.19.

Fitxers FullProf	R _p	R _{wp}	R _E	Chi ²	Nº paràmetres ajustats
TA_A1_a1-4.*	13.8	18.7	4.22	19.7	9

Taula 5.19. Número de paràmetres i residuals resultat de l'afinament amb l'Amoxicil·lina Trihidrat en configuració A1_a1 (geometria Bragg-Brentano i radiació de Cu $K\alpha_1$ en el difractòmetre Alpha-1).

Els factors d'acord són alts en relació als dels afinaments fins ara presentats. Els residuals reflecteixen les imperfeccions de l'ajust.

La taula 5.20 relaciona els paràmetres de cel·la *a*, *b* i *c* de l'Amoxicil·lina Trihidrat, els resultat de l'afinament i els de la referència bibliogràfica.

Fitxers FullProf	<i>a</i> (Å)	<i>b</i> (Å)	<i>c</i> (Å)
TA_A1_a1-4.*	15.724(7)	18.759(8)	6.666(3)
Valors de referència	15.622(17)	18.785(14)	6.645(9)

Taula 5.20. Paràmetres de cel·la obtinguts de l'afinament 'pattern-matching' en l'Amoxicil·lina Trihidrat en configuració A1_a1. Els valors de referència són els de la determinació estructural [13].

Les diferències entre els paràmetres de cel·la de referència i els obtinguts són molt importants. El volum de cel·la amb els paràmetres resultat de l'afinament és clarament més gran que el de la cel·la de referència. En aquest sentit cal tenir en compte que hi ha una fitxa experimental en el PDF del ICDD (PDF#33-1528) [14] en la que es reporten uns paràmetres de cel·la més propers als que nosaltres hem obtingut que als de la referència de l'estructura cristal·lina [13]. Pensem que els paràmetres de cel·la de la referència no són prou fiables. Amb tot cal tenir present que s'observen correlacions altes entre els tres paràmetres de cel·la afinats i entre cada un d'ells i el paràmetre global de desplaçament SYCOS.

La funció d'amplada (WF)

Presentem la WF tot i ésser conscients de les limitacions de l'ajust. Els pics resulten mig gaussians mig lorentzians i hi ha poca variació en el valor de η en el rang angular mesurat: de 0.48 a $7^\circ 2\theta$ a 0.58 a $60^\circ 2\theta$. La figura V.26 representa la WF obtinguda.

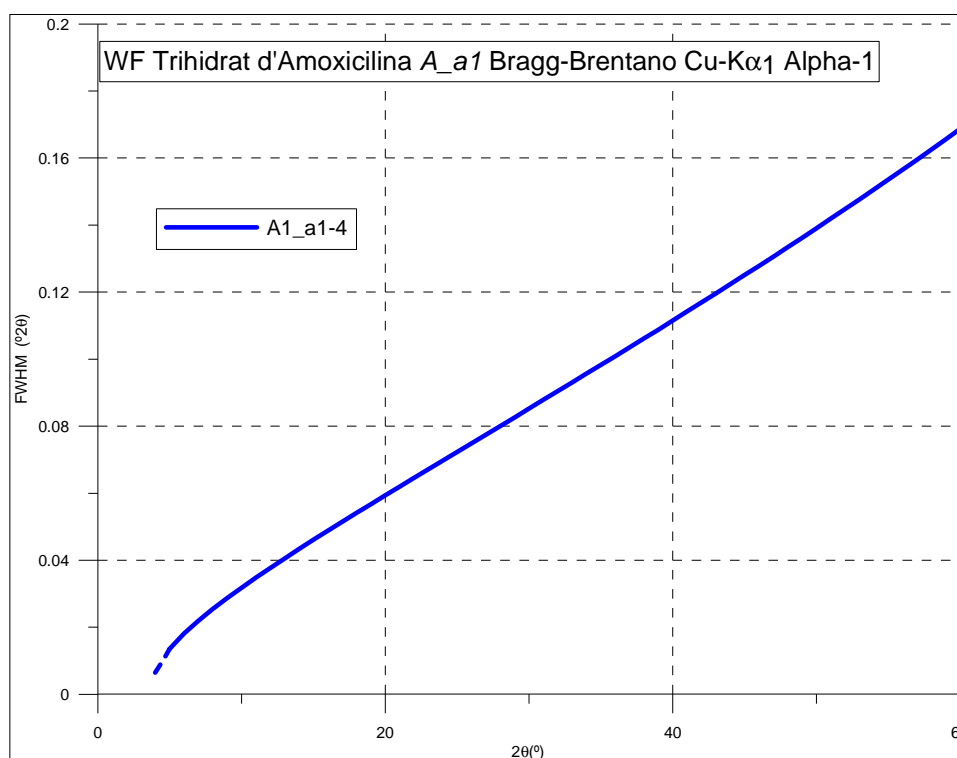


Figura V.26. WF resultat de l'afinament 'pattern-matching' en l'Amoxicil·lina Trihidrat en configuració A1_a1 (geometria Bragg-Brentano i radiació de Cu Kα₁ en el difractòmetre Alpha-1). El traç discontinu representa zones angulars no mesurades.

V.1.1.6 COMPARATIVA DE LES WF AMB ELS DIFERENTS PATRONS EN CONFIGURACIÓ A1_a1

L'arranjament experimental A1_a1-2 és comú als patrons LaB₆, NAC i Silici, i l'arranjament A1_a1_6 és comú als LaB₆, NAC i Al₂O₃. En comparar les WF del LaB₆ i del NAC hem vist que no s'observen diferències significatives entre la de l'arranjament A1_a1-2 i la del A1_a1_6. Conseqüentment, podem comparar qualsevol d'aquestes dues WF del LaB₆ i del NAC amb la de l'arranjament A1_a1-2 del Silici i amb la de l'arranjament A1_a1-6 del Al₂O₃.

En el cas de l'Amoxicil·lina Trihidrat l'arranjament experimental utilitzat és el A1_a1-4 (amb DS de 0.125° , longitud activa del X'celerator de 0.518° i amb *beam-knife* sobre la mostra). És un arranjament del que es pot esperar millor, o com a mínim igual, resolució que la dels arranjaments A1_a1-2 i A1_a1-6. Té sentit en conseqüència comparar també la WF de l'Amoxicil·lina Trihidrat amb les citades en el paràgraf precedents dels altres quatre patrons en els que hem treballat en la configuració A1_a1.

La figura V.27 representa una WF per cada un dels cinc patrons utilitzats en la configuració A1_a1. En els casos del LaB₆, del NAC i del Silici la WF és la de l'arranjament A1_a1-2, en el cas del Al₂O₃ és la del arranjament A1_a1-6 i en el cas de l'Amoxicil·lina Trihidrat la del A1_a1-4.

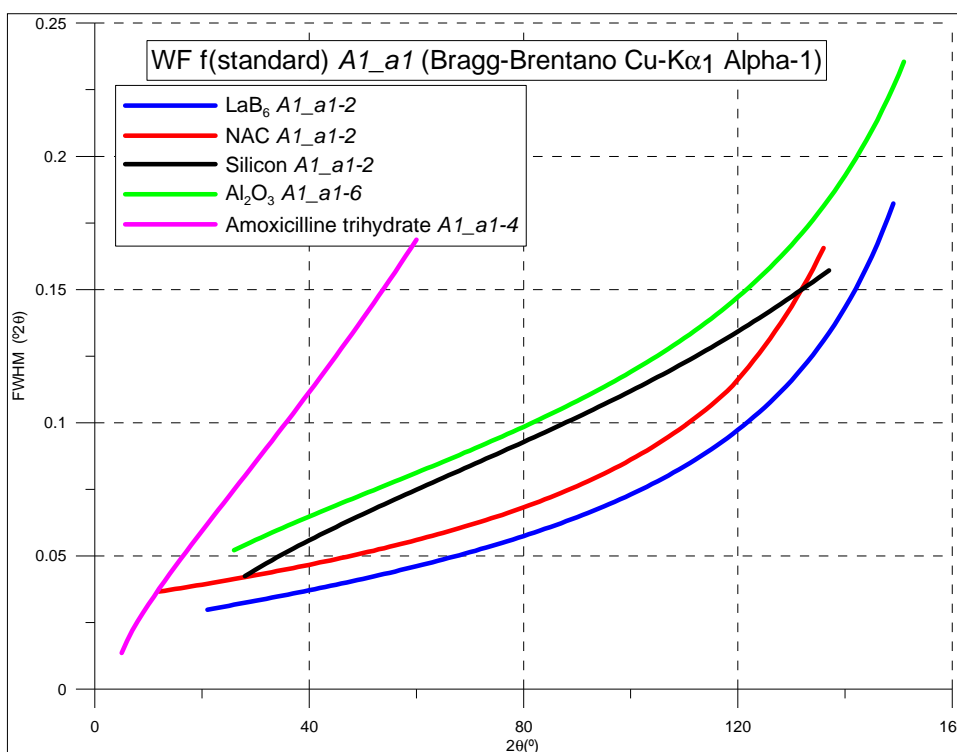


Figura V.27. WF dels cinc patrons utilitzats en la configuració A1_a1 (difractòmetre Alpha-1 amb radiació Cu K α 1 i geometria Bragg-Brentano).

La figura V.27 és conclouent. El millor patró de resolució instrumental és el LaB₆. El NAC presenta pics significativament més amples, de l'ordre de 0.01° 2θ en tot el rang angular. En principi aquest eixamplament ha de ser fonamentalment per efecte de transparència doncs la radiació de Cu penetra 8.9 vegades més en el NAC que en el LaB₆. El Silici i el Al₂O₃ presenten eixamplament addicional doncs els seus pics són significativament més amples que els del NAC sent els coeficients d'absorció d'aquests tres materials amb radiació de Cu molt similars (vegeu la taula 3.1).

Pel que respecta a l'Amoxicil·lina Trihidrat els pics són molt més amples. En tractar-se d'un material molt poc absorbent (vegeu la taula 3.1) l'efecte de transparència és molt important. En principi controlar la resolució instrumental en geometries de reflexió en materials transparents, la gran majoria de materials orgànics poden considerar-se'n, és complicat doncs implica controlar el gruix i la compactació de les mostres. Idealment s'hauria de treballar amb mostres de poc gruix per disminuir les aberracions per transparència. Però preparar capes relativament primes (calen gruixos no superiors a 100 micres) de materials orgànics és complicat, i a més es genera el problema de la necessitat d'efectuar correcció de gruix doncs els volums difractants varien amb l'angle de difracció puix les mostres no són de gruix infinit (la radiació penetra en tot el gruix de mostra).

En principi les mesures amb altres dispositius experimentals, especialment els de geometries de transmissió, ens podran aportar informació respecte a si els eixamplaments del NAC i de l'Amoxicil·lina Trihidrat són o no solament deguts a efectes de transparència.

V.1.2 MESURES AMB RADIACIÓ DE CU K α ₁₊₂

Aquest apartat conté els resultats d'un gran nombre de mesures efectuades en quatre difractòmetres. Hi ha un grup de mesures en que s'ha monocromatitzat mitjançant filtres de Níquel (configuracions A1_a12, TT_BBf, S1_Cuf i S2_PSD) i un altre grup de mesures en que s'han utilitzat monocromadors secundaris (TT_BBm, S1_Cum i S2_Cum). El primer grup constitueix el subapartat V.1.2.1 i el segon el V.1.2.2. Cada subapartat està dividit en seccions,

una per cada patró utilitzat. Quan per un mateix grup un patró s'ha analitzat en diferents configuracions hi ha subseccions per cada configuració⁴².

V.1.2.1 MESURES MONOCROMATITZANT AMB FILTRE DE NÍQUEL

La major gran part d'aquestes mesures s'han efectuat en els difractòmetres *PANalytical X'Pert PRO MPD*, tant en l'*Alpha-1* com en el θ/θ (configuracions *A1_a12* i *TT_BBf*). A més hi ha una mesura amb el LaB_6 en cada un dels dos difractòmetres *Siemens D-500*, en el *S1* amb el detector convencional de centelleig (configuració *S1_Cuf*) i en el *S2* amb el detector *PSD* (configuració *S2_PSD*).

V.1.2.1.1 MESURES AMB EL LaB_6

V.1.2.1.1.1 Mesures en els equips PANalytical (configuracions A1_a12 i TT_BBf)

Les configuracions *A1_a12* i *TT_BBf* dels equips *PANalytical X'Pert PRO MPD Alpha-1* i θ/θ respectivament són equivalents. Amb tot hem efectuat mesures en les dos equips variant de l'un a l'altre el rang angular i la mida de pas, i mantenint aquests dos paràmetres constants en totes les mesures en un mateix equip.

Hi ha un total de vint-i-dues mesures que tindrem en consideració, quinze en el difractòmetre *Alpha-1* (subapartat IV.1.2.2) i set en el θ/θ (subapartat IV.1.2.3). A més de l'equip, entre elles hi ha quatre variables més. Una pel que fa al patró de LaB_6 emprat, bé el SRM-660 o bé el SRM-660a. Les altres tres són variacions d'arranjament experimental. Pot variar l'esclatxa de divergència (DS) que pot ser fixa o variable; pot variar la màscara (M); i pot variar l'obertura de les esclatxes Soller (SS).

Les taules 5.21, 5.22 i 5.23 són les taules d'arranjaments experimentals pel conjunt de les vint-i-dues mesures. La 5.21 inclou les mesures amb SS de 0.02 radiants i DS de 0.125 i 0.25°. La taula 5.22 inclou les mesures amb SS de 0.02 radiants i DS de 0.5°, 1.0° i variables. I la 5.23 és la de les mesures amb SS de 0.04 radiants. Els números identificadors de la preparació de mostra es consideren globalment en les tres taules.

Sorprenentment, en comparar els diagrames experimentals de mesures en els mateixos arranjaments experimentals dels equips *Alpha-1* i θ/θ ⁴³, observem que els pics de les mesures en l'equip θ/θ són lleugerament més amples. Tot i que les diferències són de l'ordre de 0.01° 2 θ o inferiors, pensem que són significatives. A títol d'exemple les figures V.28a i V.28b comparen respectivament la reflexió 110 de les mesures en els arranjament de DS de 0.125°, SS de 0.02 radiants i M de '10' (*A1_a12-13* i *TT_BBf-6*), i la reflexió 322 + 410 en les mesures de l'arranjament amb DS de 1°, SS de 0.02 radiants i M de '10' (*A1_a12-2* i *TT_BBf-2*). Aquestes petites diferències són difícils de justificar. Potser estan relacionades amb la preparació de les mostres o amb algun possible desalineament menor de l'angle d'incidència.

⁴² En alguns casos es presenten els resultats de dues configuracions en una mateixa subsecció. És el cas de les configuracions quasi equivalents *A1_a12* i *TT_BBf*, per una banda, i de les *S1_Cum* i *S2_Cum* per l'altre.

⁴³ Hi ha quatre parelles de mesures amb arranjaments experimentals iguals en els dos equips, els quatre són arranjaments de SS de 0.02 radiants.

Fitxer d'intensitats	L_A1_a12-9.xrdml	L_A1_a12-10.xrdml	Lb_TT_BBf-5.xrdml	L_TT_BBf-5.xrdml	Lb_A1_a12-11.xrdml	L_A1_a12-12.xrdml	L_TT_BBf-6.xrdml	L_A1_a12-13.xrdml
Número de preparació de mostra	7	5	2	3	1	6	4	7
Codi de l'arranjament experimental	A1_a12-9	A1_a12-10	TT_BBf-5	TT_BBf-5	A1_a12-11	A1_a12-12	TT_BBf-6	A1_a12-13
Característiques distintives de l'arranjament	DS = 0.25° SS = 0.02 M = '20'	DS = 0.25° SS = 0.02 M = '15'	DS = 0.25° SS = 0.02 M = '10'	DS = 0.25° SS = 0.02 M = '10'	DS = 0.25° SS = 0.02 M = '10'	DS = 0.25° SS = 0.02 M = '5'	DS = 0.125° SS = 0.02 M = '10'	DS = 0.125° SS = 0.02 M = '10'
Angle 2θ inicial / Angle 2θ final	20° / 152°	20° / 152°	20° / 120°	20° / 120°	20° / 152°	20° / 152°	20° / 120°	20° / 152°
Mida de pas / Temps de mesura	0.004° / 190 segons	0.004° / 200 segons	0.002° / 150 segons	0.002° / 150 segons	0.004° / 200 segons	0.004° / 850 segons	0.002° / 300 segons	0.004° / 500 segons
Fitxers FullProf	L_A1_a12-9.*	L_A1_a12-10.*	Lb_TT_BBf-5.*	L_TT_BBf-5.*	Lb_A1_a12-11.*	L_A1_a12-12.*	L_TT_BBf-6.*	L_A1_a12-13.*

Taula 5.21. Arranjaments experimentals i altres característiques de les mesures amb els LaB₆ SRM-660 i SRM-660a en les configuracions A1_a12 i TT_BBf (geometria Bragg-Brentano i radiació de Cu K α_{1+2} en els difractòmetres Alpha-1 i θ/θ). DS=esclatxa de divergència; SS=esclatxes Soller; M=màscara.

Fitxer d'intensitats	L_TT_BBf-2.xrdbl	L_A1_a12-2.xrdbl	Lb_TT_BBf-4.xrdbl	Lb_A1_a12-4.xrdbl	L_A1_a12-14.xrdbl	L_A1_a12-15.xrdbl
Número de preparació de mostra	4	7	2	1	7	7
Codi de l'arranjament experimental	TT_BBf-2	A1_a12-2	TT_BBf-4	A1_a12-4	A1_a12-14	A1_a12-15
Característiques distintives de l'arranjament	DS = 1.0° SS = 0.02 M = '10'	DS = 1.0° SS = 0.02 M = '10'	DS = 0.5° SS = 0.02 M = '10'	DS = 0.5° SS = 0.02 M = '10'	DS per IL 10 mm SS = 0.02 M = '10'	DS per IL 5 mm SS = 0.02 M = '10'
Angle 2θ inicial / Angle 2θ final	20° / 120°	20° / 152°	20° / 120°	20° / 152°	20° / 152°	20° / 152°
Mida de pas / Temps de mesura	0.002° / 55 segons	0.004° / 82 segons	0.002° / 75 segons	0.004° / 200 segons	0.004° / 100 segons	0.004° / 200 segons
Fitxers FullProf	L_TT_BBf-2.*	L_A1_a12-2.*	Lb_TT_BBf-4.*	Lb_A1_a12-4	L_A1_a12-14.*	L_A1_a12-15.*

Taula 5.22. Arranjaments experimentals i altres característiques de les mesures amb els LaB₆ SRM-660 i SRM-660a en les configuracions A1_a12 i TT_BBf (geometria Bragg-Brentano i radiació de Cu K α_{1+2} en els difractòmetres Alpha-1 i θ/θ). DS=escletxa de divergència; SS=escletxes Soller; M=màscara.

Fitxer d'intensitats	L_A1_a12-1.xrdml	Lb_TT_BBf-1.xrdml	L_A1_a12-3.xrdml	Lb_TT_BBf-3.xrdml	L_A1_a12-5.xrdml	L_A1_a12-6.xrdml	Lb_A1_a12-7.xrdml	Lb_A1_a12-8.xrdml
Número de preparació de mostra	2	7	7	2	7	7	1	1
Codi de l'arranjament experimental	A1_a12-1	TT_BBf-1	A1_a12-3	TT_BBf-3	A1_a12-5	A1_a12-6	A1_a12-7	A1_a12-8
Característiques distintives de l'arranjament	DS = 1.0° SS = 0.04 M = '20'	DS = 1.0° SS = 0.04 M = '10'	DS = 0.5° SS=0.04 M = '20'	DS = 0.5° SS = 0.04 M = '10'	DS = 0.25° SS = 0.04 M = '20'	DS = 0.25° SS = 0.04 M = '15'	DS = 0.25 SS = 0.04 M = '10'	DS = 0.25° SS = 0.04 M = '5'
Angle 2θ Inicial / Angle 2θ final	20° / 152°	20° / 120°	20° / 152°	20° / 120°	20° / 152°	20° / 152°	20° / 152°	20° / 152°
Mida de pas / Temps de mesura	0.004° / 18 segons	0.002° / 19 segons	0.004° / 32 segons	0.002° / 37.5 segons	0.004° / 56 segons	0.004° / 62 segons	0.004° / 160 segons	0.004° / 200 segons
Fitxers FullProf	L_A1_a12-1.*	Lb_TT_BBf-1.*	L_A1_a12-3.*	Lb_TT_BBf-3.*	L_A1_a12-5.*	L_A1_a12-6.*	Lb_A1_a12-7.*	Lb_A1_a12-8.*

Taula 5.23. Arranjaments experimentals i altres característiques de les mesures amb els LaB₆ SRM-660 i SRM-660a en les configuracions A1_a12 i TT_BBf (geometria Bragg-Brentano i radiació de Cu K α_{1+2} en els difractòmetres Alpha-1 i θ/θ). DS=esclatxa de divergència; SS=esclatxes Soller; M=màscara.

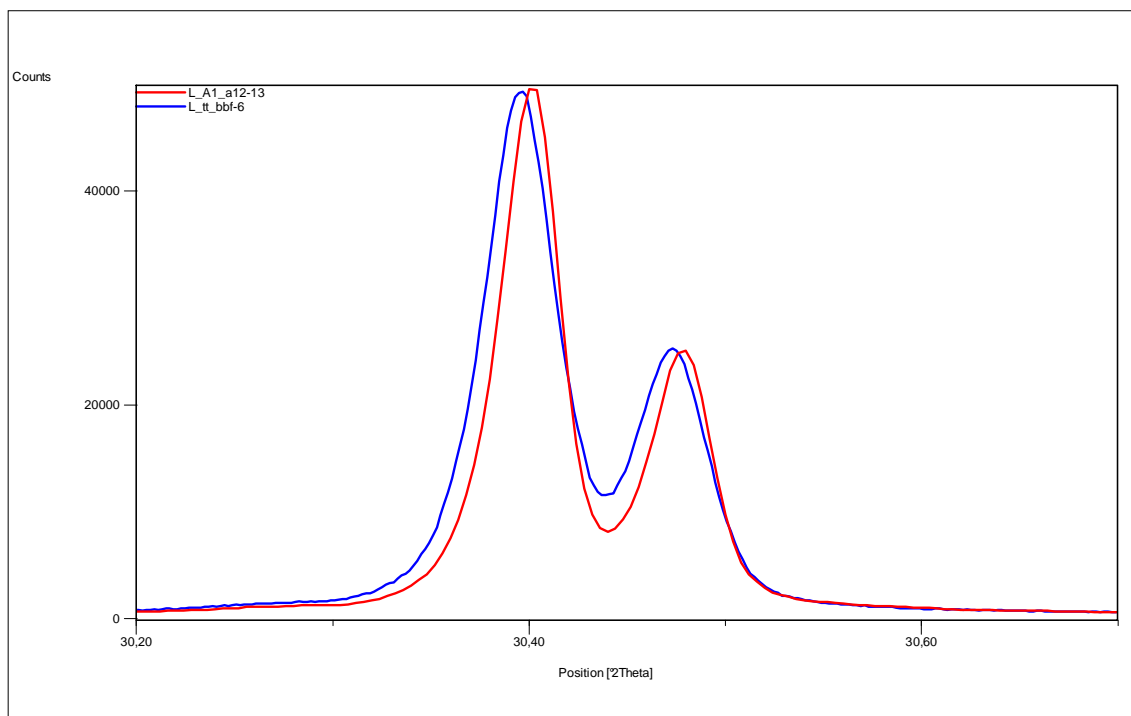


Figura V.28a. Reflexió 110 en els diagrames de les mesures dels arranjaments de DS 0.125°, SS 0.02 radiants i M='10' del LaB₆ SRM-660a (A1_a12-13 i TT_BBf-6). Els diagrames estan normalitzats en intensitat.

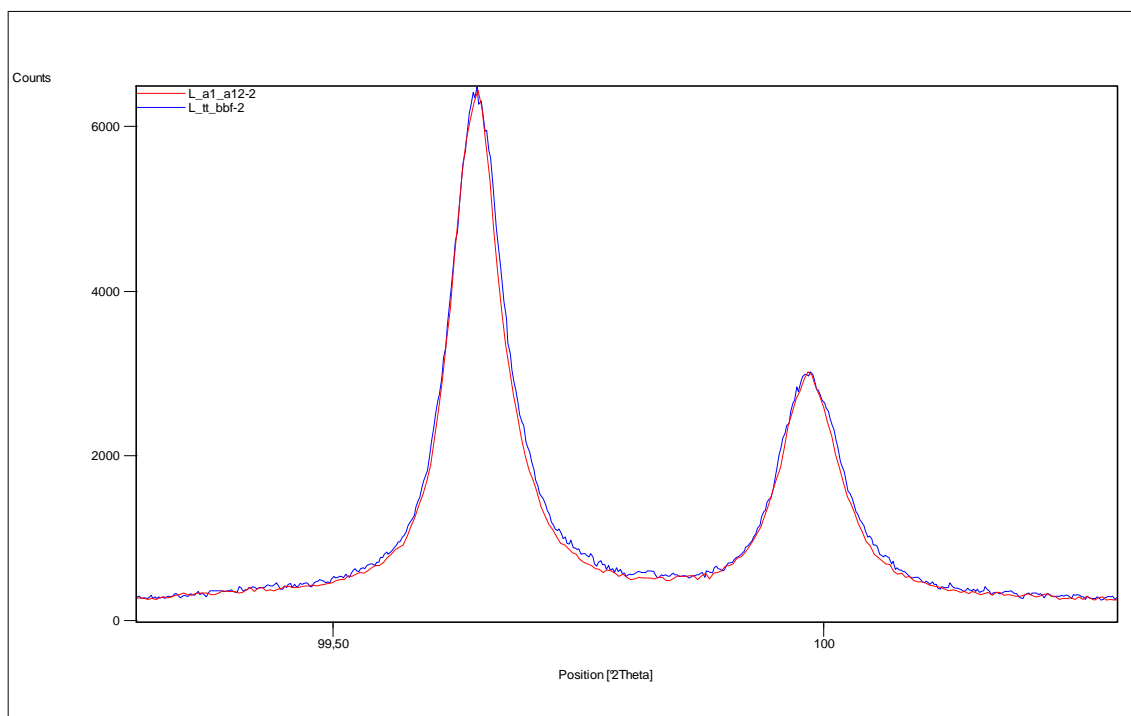


Figura V.28b. Reflexió 322 + 410 en els diagrames de les mesures dels arranjaments de DS 1°, SS 0.02 radiants i M='10' del LaB₆ SRM-660a (A1_a12-2 i TT_BBf-2). Els diagrames estan normalitzats en intensitat.

La figura V.29 compara els diagrames, en el rang angular de 20 a 65° 2θ, dels LaB₆ SRM-660 i SRM-660a obtinguts en el difractòmetre θ/θ en el mateix arranjament experimental, el TT_BBf-5 de DS 0.25, SS 0.02 i M='10'. S'observa la presència de les impureses en el cas del SRM-660. Les tres impureses principals s'han indicat en la figura (vegeu el subcapítol III.1). A més i com veurem en presentar les funcions de resolució, els pics del SRM-660a resulten molt lleugerament més estrets que els del SRM-660.

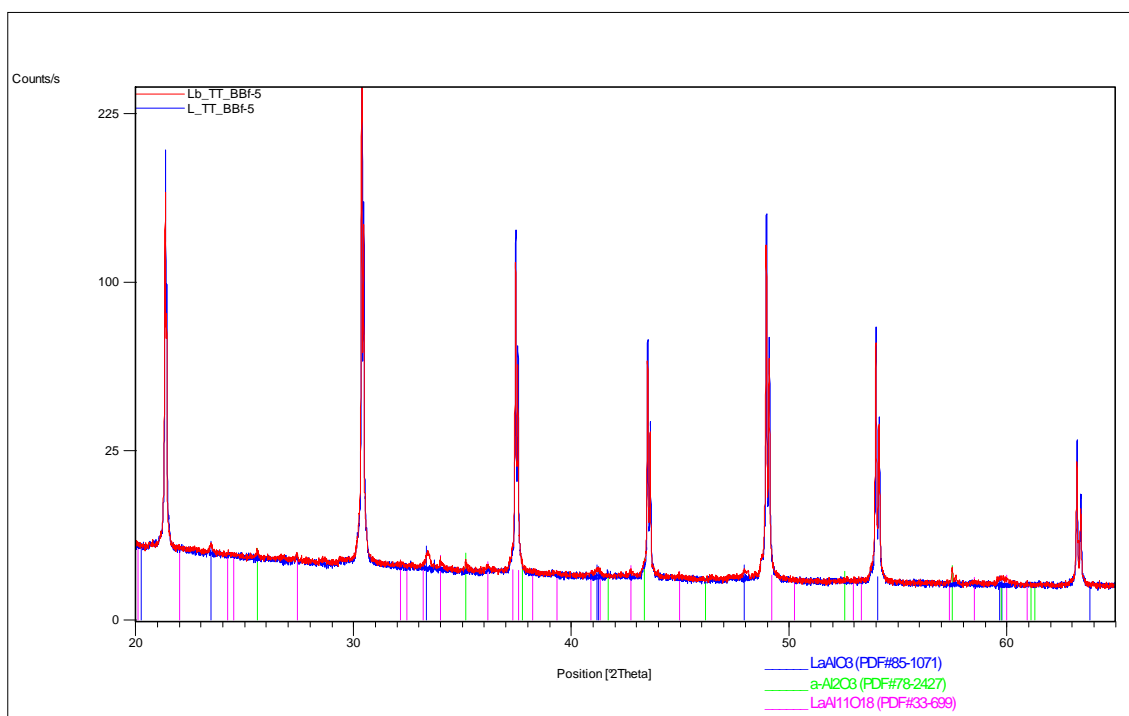


Figura V.29. Comparació dels diagrames experimentals, en el rang angular de 20 a 65° 2θ, de les mesures amb els LaB₆ SRM-660 i SRM-660a en l'arranjament *TT_BBF-5* de DS=0.25, SS=0.02 i M='10' en el difractòmetre θ/θ en configuració Bragg-Brentano i filtre de Níquel. S'indiquen les principals impureses presents en la mostra de LaB₆ SRM-660 [15-17].

Les figures V.30a i V.30b comparen els quatre diagrames resultat de les mesures en l'equip *Alpha-1* amb SS de 0.02 radians i M de '10' i per quatre valors diferents de DS fixes: 0.125, 0.25, 0.5 i 1.0° (arranjaments *A1_a12-2*, *-4*, *-11* i *-13*). La figura V.30a mostra el rang de 20 a 90° 2θ on s'observen les esperades variacions d'intensitat i de fons. La 5.30b és una ampliació en el rang de la reflexió 100 on s'observen a més les variacions a nivell d'asimetria

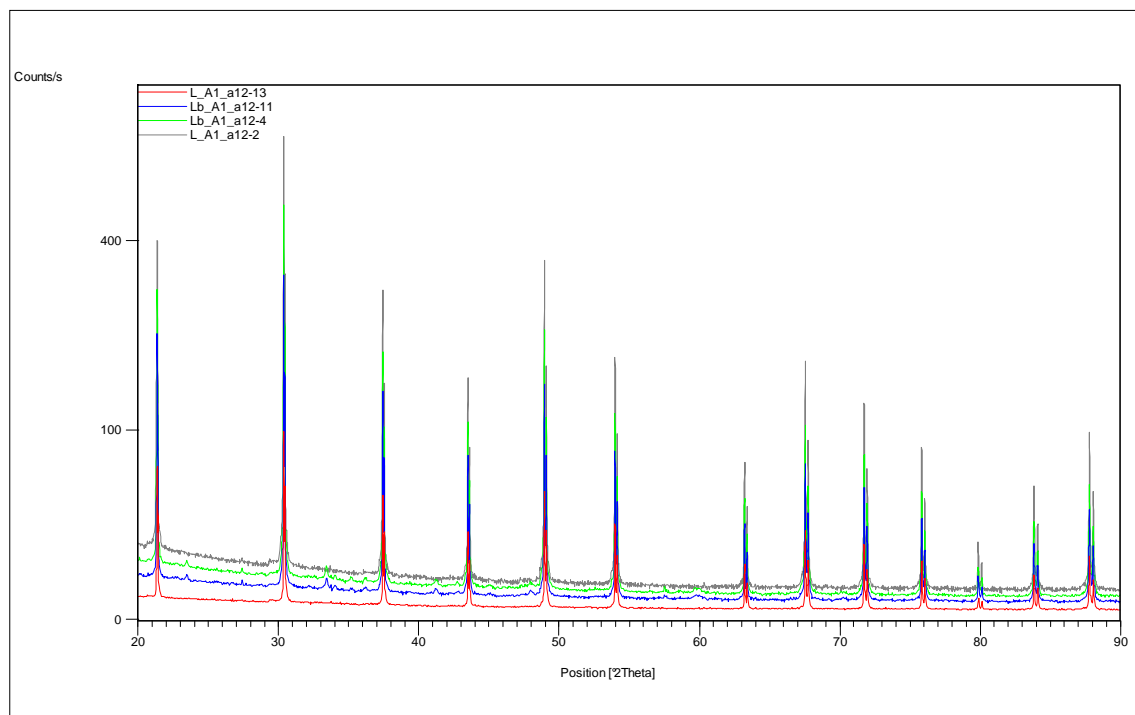


Figura V.30a. Diagrames del LaB₆ (SRM-660a o SRM-660), en el rang angular de 20 a 90° 2θ, obtinguts en l'equip *Alpha-1* en geometria Bragg-Brentano i radiació de Cu $K\alpha_{1+2}$ amb SS=0.02 i M='10', per quatre valors de DS fixes (arranjaments *A1_a12-13*, *-11*, *-4* i *-2*).

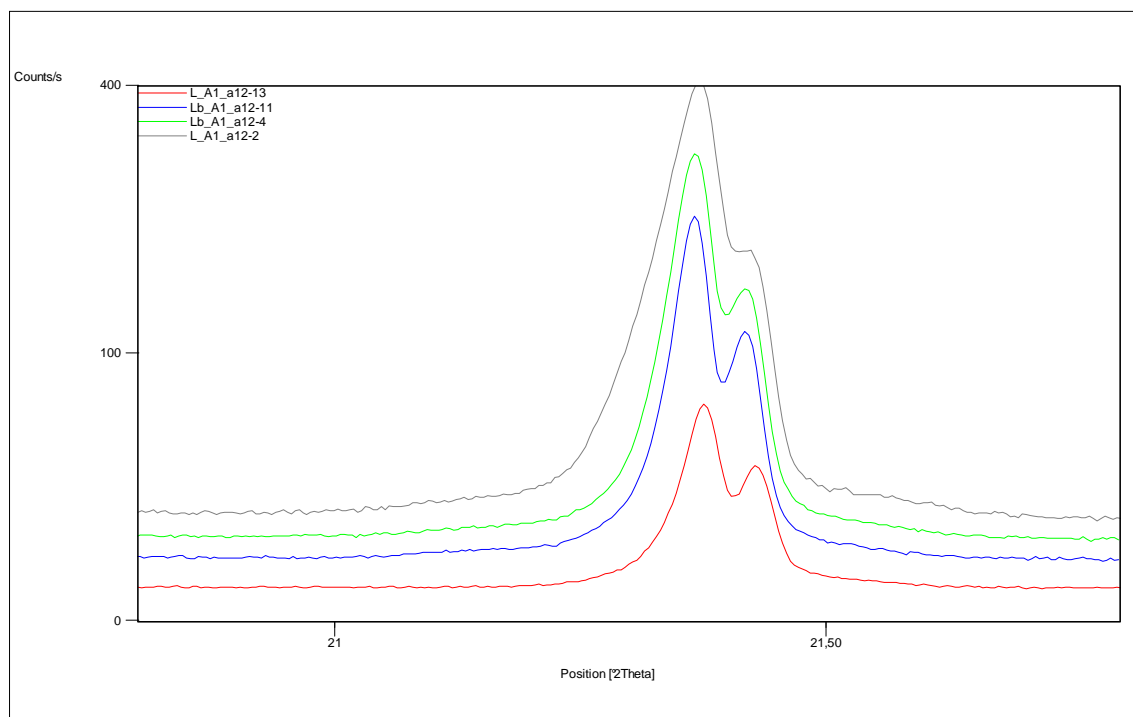


Figura V.30b. Reflexió 100 en els diagrames del LaB_6 (SRM-660a o SRM-660) obtinguts en l'equip *Alpha-1* en geometria Bragg-Brentano i radiació de $\text{Cu K}\alpha_{1+2}$ amb $\text{SS}=0.02$ i $M='10'$, per quatre valors de DS fixes (arranjaments $A1_a12-2, -4, -11$ i -13).

La figura V.31 compara els diagrames del LaB_6 SRM-660a de l'equip *Alpha-1* amb SS de 0.02 radiants i M de '10', de DS de 1.0° (arranjament $A1_a12-2$) amb els de DS variable per IL de 5 ($A1_a12-15$) i de 10 mil·límetres ($A1_a12-14$). Els punts de encreuament calculats són a 113.8 i 49.5° 2θ pels casos d'àrea il·luminada 5 i 10 respectivament i coincideixen molt bé amb els punts observats. En el cas de la mesura de IL 10 observem a més l'efecte de l'actuació de l'esclatxa d'antidifusió com a esclatxa de divergència fixa de 1.24° a partir de 62.6° 2θ , puix s'observa una inflexió en el fons a partir d'aquest valor de 2θ (vegeu subapartat IV.1.2.2).

L'efecte de la utilització dels dos tipus de SS disponibles es pot observar a les figures V.32a i b. El factor de pèrdua d'intensitat en passar de SS de 0.04 a 0.02 radiants és de 3.4. Les relacions pic/fons són lleugerament millors, especialment a angles baixos, quan s'utilitzen les SS de 0.02 radiants, i l'asimetria és reduïda molt quan es treballa amb les de 0.02 radiants (figura V.32b).

Tot i que en augmentar el valor de la màscara cal esperar un lleuger increment en l'asimetria, aquesta variació no és visualitzada de forma clara en les mesures de que disposem. Lògicament el que sí varia és la intensitat dels diagrames resultants, tal i com es pot observar a la figura V.33 on hem representat les mesures de configuració $A1_a12$ amb DS de 0.25° i SS de 0.02 radiants pels quatre possibles valors de la màscara (arranjaments $A1_a12-9, -10, -11$ i -12). Els factors d'intensitat són aproximadament de 3.9 per passar del valor de la màscara de '5' al de '10', de 1.4 per passar de '10' a '15' i de 1.1 per passar de '15' a '20'.

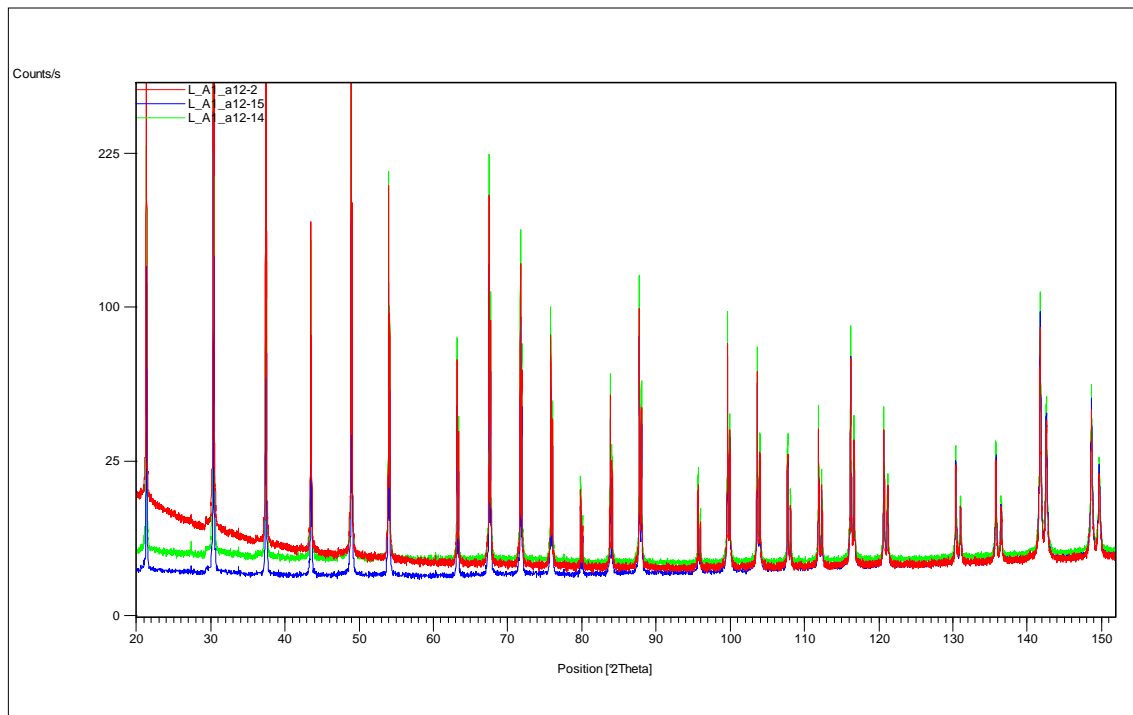


Figura V.31. Diagrames experimentals resultat de les mesures amb el LaB₆ SRM-660a en la configuració A1_a12 (difractòmetre *Alpha-1* en configuració Bragg-Brentano i filtre de Níquel), pels arranjaments de SS=0.02 i M='10', amb DS fixa de 1.0° (A1_a12_2) i variables per IL de 5 (A1_a12-15) i 10 mil·límetres (A1_a12-14).

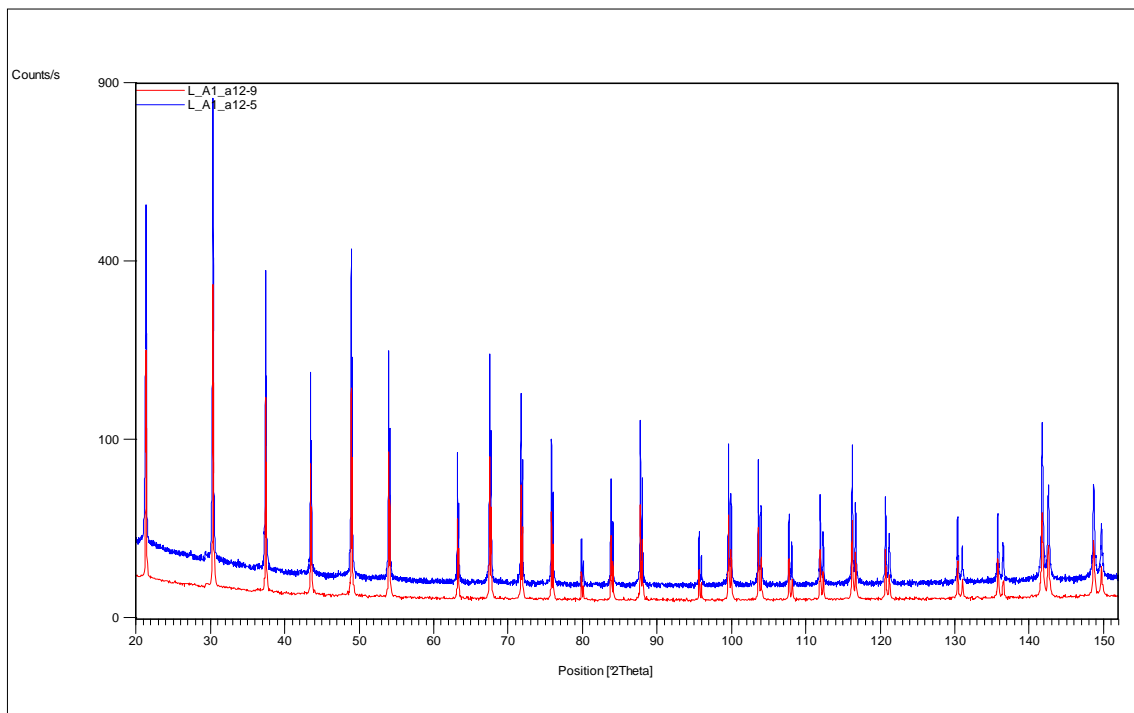


Figura V.32a. Diagrames del LaB₆ SRM-660a en configuració A1_a12 (equip *Alpha-1* en geometria Bragg-Brentano i radiació de Cu Kα₁₊₂) amb DS=0.25 i M='20', amb SS de 0.02 i 0.04 radians (arranjaments A1_a12-9 i A1_a12-5).

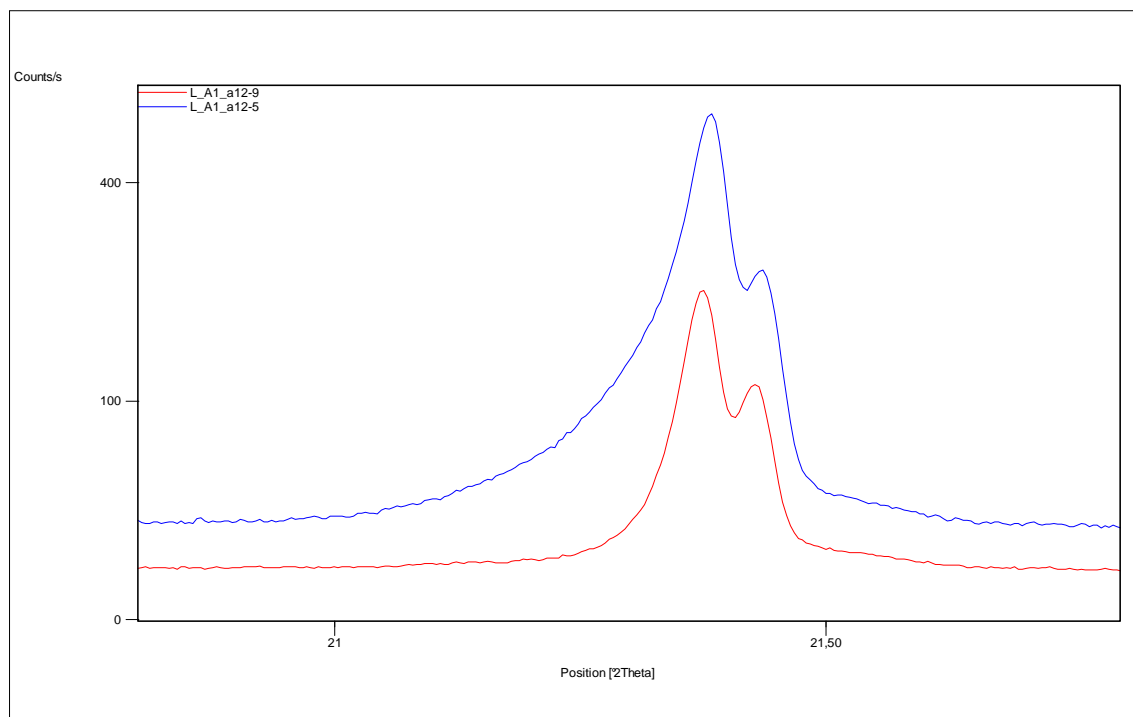


Figura V.32b. Reflexió 100 en els diagrames del LaB_6 SRM-660a en configuració $A1_a12$ (equip $Alpha-1$ en geometria Bragg-Brentano i radiació de $\text{Cu K}\alpha_{1+2}$) amb $DS=0.25^\circ$ i $M=20'$, amb SS de 0.02 i 0.04 radians (arranjaments $A1_a12-9$ i $A1_a12-5$).

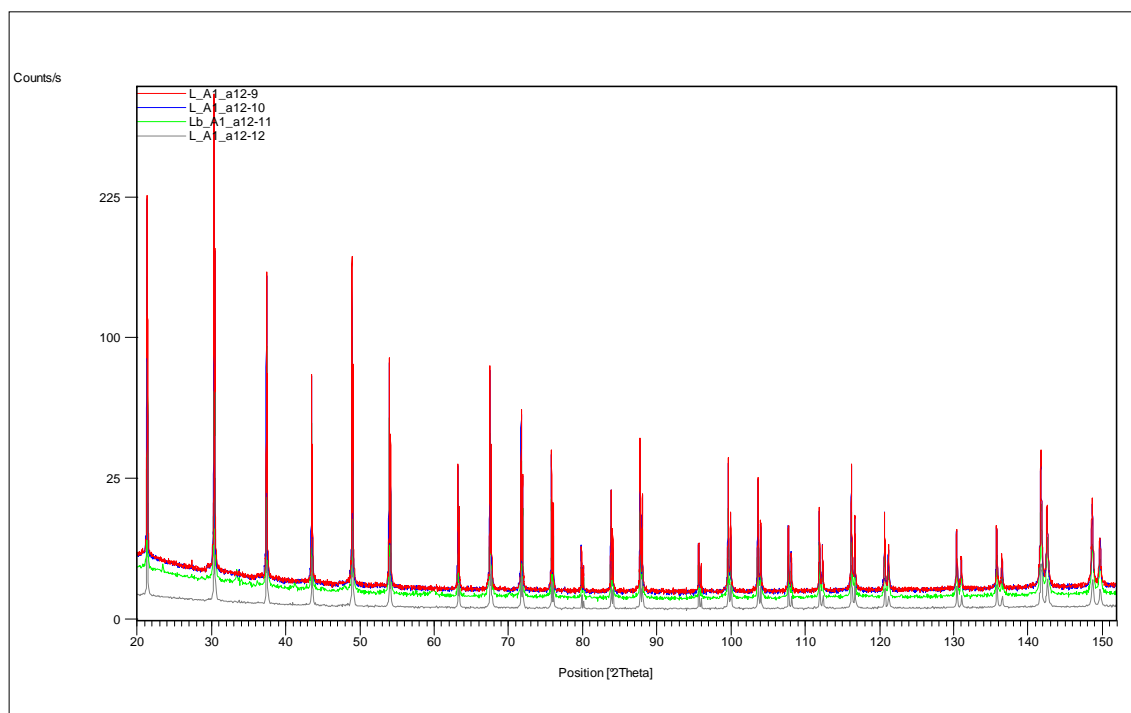


Figura V.33. Diagrames experimentals per les mesures amb els LaB_6 (SRM-660 o SRM-660a) en la configuració $A1_a12$ (difractòmetre $Alpha-1$ en geometria Bragg-Brentano i filtre de Níquel), amb $DS=0.25$, $SS=0.02$ i $M=10'$ pels quatre possibles valors de la màscara (arranjaments $A1_a12-9$, -10 , -11 i -12). El diagrama de $M=10'$ (arranjament $A1_a12-11$) està dividit per un factor d'intensitat de 1.54 que dona conta de les variacions d'intensitat per l'envelliment del tub de raigs X.

Resultats dels afinaments

Com en general en el cas de les mesures en el LaB₆ amb geometria Bragg-Brentano (vegeu subcapítol IV-2) considerem els ajustos Rietveld anomenats d'estructura. Els paràmetres afinats i el procediment d'ajust estan descrits al subcapítol IV.2. La taula 5.24 relaciona, pel conjunt dels vint-i-dos afinaments realitzats, el número de paràmetres ajustats i els valors dels paràmetres per la correcció d'asimetria per divergència axial segons FINGER, COX i JEPHCOAT [2] obtinguts després dels ajustos amb el programa XRFit i introduïts fixats en els afinaments Rietveld.

Fitxers FullProf	Nº de paràmetres ajustats	S_L	D_L
L_A1_a12-9.*	18	0.01545	0.01520
L_A1_a12-10.*	18	0.01536	0.01510
Lb_TT_BBf-5.*	18	0.01525	0.01493
L_TT_BBf-5.*	18	0.01495	0.01495
Lb_A1_a12-11.*	18	0.01499	0.01499
L_A1_a12-12.*	18	0.01506	0.01500
L_TT_BBf-6.*	18	0.01521	0.01493
L_A1_a12-13.*	18	0.01511	0.01500
L_TT_BBf-2.*	18	0.01608	0.02773
L_A1_a12-2.*	18	0.02100	0.02200
Lb_TT_BBf-4.*	18	0.01751	0.01549
Lb_A1_a12-4.*	18	0.01537	0.01500
L_A1_a12-14.*	18	0.01491	0.01491
L_A1_a12-15.*	18	0.01477	0.01500
Lb_TT_BBf-1.*	18	0.02500	0.04000
L_A1_a12-1.*	18	0.03400	0.03400
L_A1_a12-3.*	18	0.03200	0.03200
Lb_TT_BBf-3.*	18	0.03000	0.03000
L_A1_a12-5.*	18	0.03400	0.03300
L_A1_a12-6.*	18	0.03300	0.03200
Lb_A1_a12-7.*	18	0.03050	0.03050
Lb_A1_a12-8.*	18	0.03300	0.03300

Taula 5.24. Número de paràmetres ajustats i paràmetres S_L i D_L per la correcció d'asimetria pels afinaments del LaB₆, SRM-660a o SRM-660, en les configuracions $A1_a12$ i TT_BBf (geometria Bragg-Brentano i radiació de Cu $K\alpha_{1+2}$ monocromatitzant amb filtre de Níquel en els difractòmetres $Alpha-1$ i θ/θ).

S'observa clarament la correlació entre l'obertura de les esclatxes Soller i els valors dels paràmetres d'asimetria. Així quan les SS són de 0.02 l'asimetria és relativament menor i els valors de S_L i D_L més petits, en general podem dir que iguals a 0.015. I quan les SS són de 0.04 (8 darreres files de la taula 5.24) l'asimetria és relativament major i S_L i D_L més grans, en general iguals a 0.03. Quan les DS són les més grans de les utilitzades, de 1°, els valors de S_L i D_L són lleugerament més grans als valors generals de 0.015 i 0.03.

L'avaluació visual de les gràfiques Rietveld es pot considerar satisfactòria en els vint-i-dos afinaments realitzats. Les figures V.34, V.35 i V.36 són gràfiques Rietveld representatives del conjunt. Les V.34 i V.35 amb el LaB₆ SRM-660a en l'equip $Alpha-1$ i amb SS de 0.02 radiants i M de '10', la primera amb DS estreta de 0.125° (arranjament $A1_a12-13$) i la segona amb DS variable per IL de 5 mil·límetres (arranjament $A1_a12-15$). I la gràfica Rietveld de la figura V.36 és del LaB₆ SRM-660 en l'equip θ/θ i DS ample de 1°, SS de 0.04 radiants i M de '10' (arranjament TT_BBf-1).

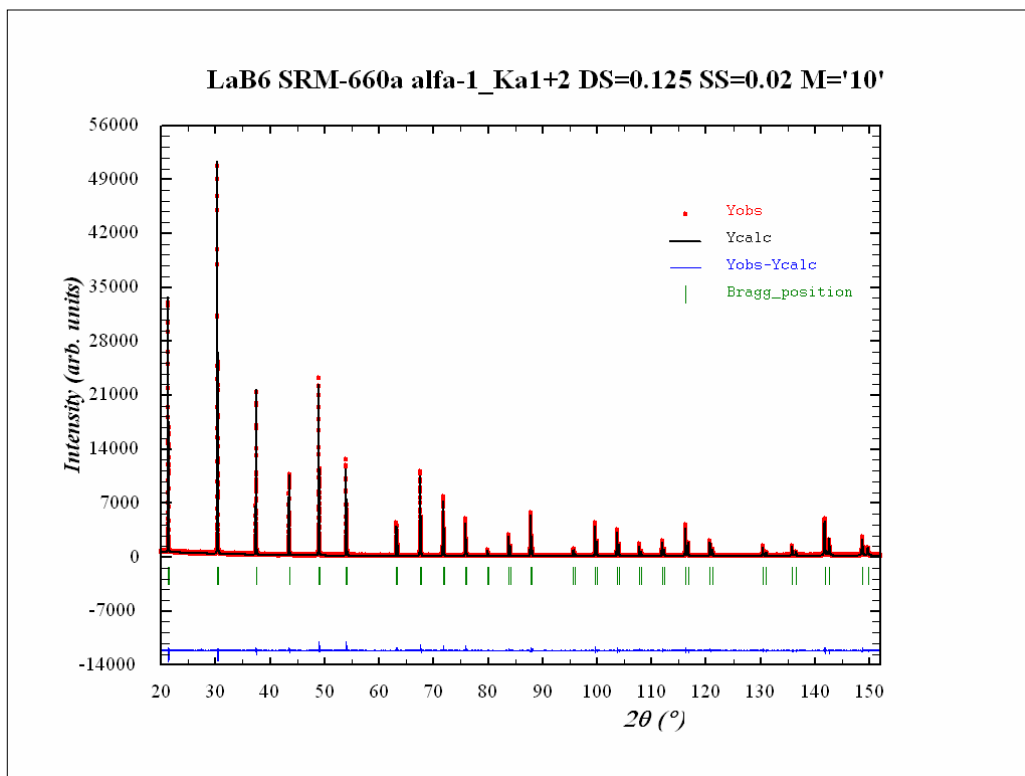


Figura V.34. Gràfica Rietveld corresponent a l'ajust amb el LaB_6 SRM-660a en l'arranjament experimental A1_a12-13 (geometria Bragg-Brentano monocromatitzant amb filtre de Níquel en l'equip *Alpha-1*, amb DS=0.125, SS=0.02 i M='10').

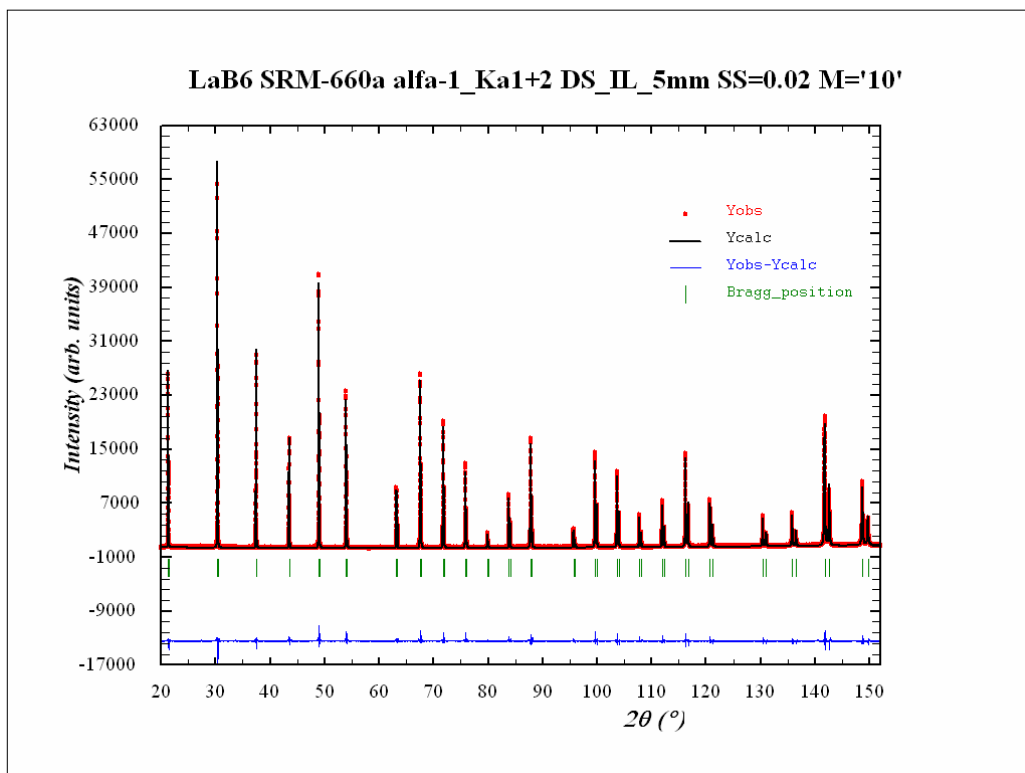


Figura V.35. Gràfica Rietveld corresponent a l'ajust amb el LaB_6 SRM-660a en l'arranjament experimental A1_a12-15 (geometria Bragg-Brentano monocromatitzant amb filtre de Níquel en l'equip *Alpha-1*, amb DS per IL 5, SS=0.02 i M='10').

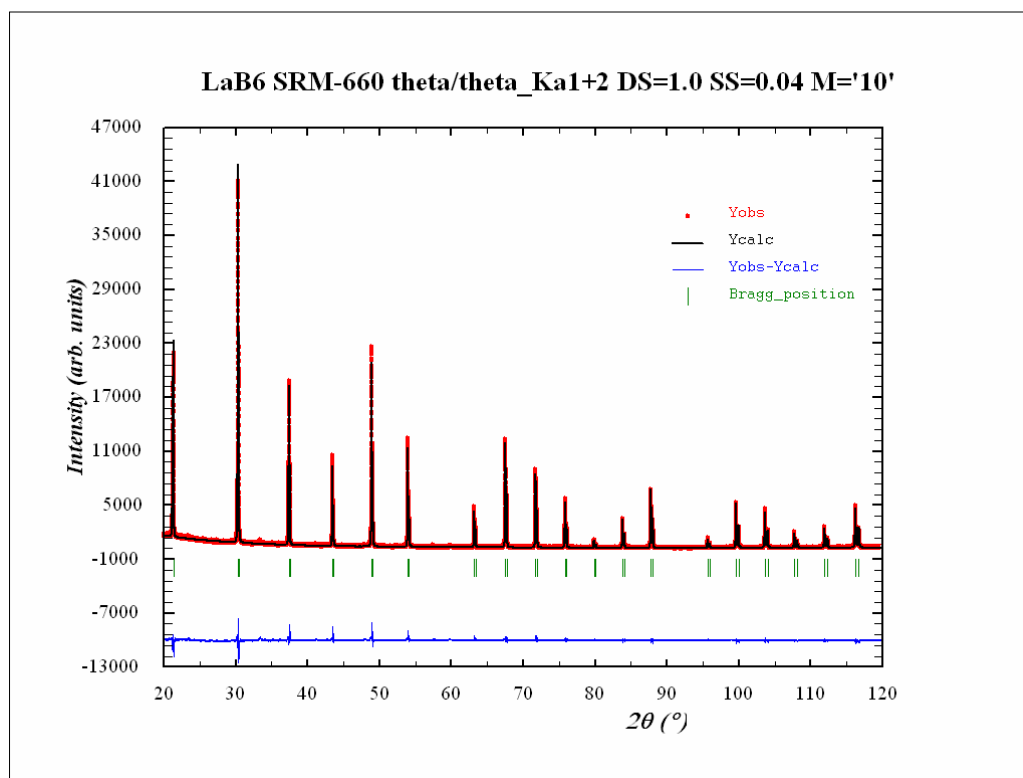


Figura V.36. Gràfica Rietveld corresponent a l'ajust amb el LaB₆ SRM-660 en l'arranjament experimental *TT_BBf-1* (geometria Bragg-Brentano monocromatitzant amb filtre de Níquel en l'equip θ/θ , amb DS=1.0, SS=0.04 i M='10').

La taula 5.25 relaciona els factors d'acord obtinguts dels ajustos Rietveld.

Fitxers Rietveld	R _p	R _{wp}	R _B	R _F	R _E	Chi ²	Nº paràmetres ajustats
L_A1_a12-9.*	5.48	6.95	3.54	2.23	4.42	2.47	18
L_A1_a12-10.*	5.47	7.07	3.34	2.09	4.38	2.61	18
Lb_TT_BBf-5.*	6.27	8.36	4.29	2.37	5.12	2.66	18
L_TT_BBf-5.*	6.23	8.04	3.07	1.90	5.81	1.91	18
Lb_A1_a12-11.*	5.65	7.54	3.24	1.63	4.43	2.90	18
L_A1_a12-12.*	6.33	8.06	4.78	2.74	5.58	2.09	18
L_TT_BBf-6.*	5.76	7.50	2.65	1.43	5.87	1.63	18
L_A1_a12-13.*	5.70	7.25	3.22	1.95	5.27	1.89	18
L_TT_BBf-2.*	6.15	7.87	3.97	2.23	4.76	2.73	18
L_A1_a12-2.*	6.01	7.68	4.21	2.63	4.25	3.26	18
Lb_TT_BBf-4.*	6.34	8.47	3.82	1.99	5.09	2.76	18
Lb_A1_a12-4.*	5.50	7.23	4.23	2.22	3.43	4.43	18
L_A1_a12-14.*	5.51	7.18	2.81	1.59	3.81	3.56	18
L_A1_a12-15.*	5.04	6.69	2.61	1.49	3.53	3.59	18
Lb_TT_BBf-1.*	6.04	7.82	4.47	2.56	3.85	4.14	18
L_A1_a12-1.*	5.46	6.94	4.85	2.77	3.72	3.48	18
L_A1_a12-3.*	5.71	7.44	3.45	2.30	4.00	3.47	18
Lb_TT_BBf-3.*	5.61	7.67	3.39	1.88	3.90	3.86	18
L_A1_a12-5.*	5.81	7.48	3.36	2.19	4.39	2.90	18
L_A1_a12-6.*	6.00	7.69	3.32	2.16	4.32	3.16	18
Lb_A1_a12-7.*	5.33	7.33	3.36	1.98	2.93	6.25	18
Lb_A1_a12-8.*	6.48	8.69	2.74	1.69	5.28	2.71	18

Taula 5.25. Número de paràmetres i residuals resultat dels afinaments pel LaB₆ SRM-660a i SRM-660 en les configuracions *A1_a12* i *TT_BBf* (geometria Bragg-Brentano i radiació de Cu K α_{1+2} monocromatitzant amb filtre de Níquel en els difractòmetres *Alpha-1* i θ/θ).

La taula V.26 relaciona els paràmetres estructurals obtinguts, segons el model de factors de temperatura isotròpics considerat, per cada afinament, i els de referència.

Fitxers Rietveld	a (Å)	x(B)	B(B)	B(La)
L_A1_a12-9.*	4.15702(1)	0.1956(11)	0.109(87)	0.025(11)
L_A1_a12-10.*	4.15693(1)	0.1957(12)	0.015(92)	0.037(13)
Lb_TT_BBf-5.*	4.15709(1)	0.2027(15)	0.287(170)	-0.062(21)
L_TT_BBf-5.*	4.15705(1)	0.1950(12)	0.110(132)	-0.030(17)
Lb_A1_a12-11.*	4.15702(1)	0.1995(12)	0.006(95)	0.133(12)
L_A1_a12-12.*	4.15692(1)	0.1966(12)	0.124(101)	0.071(11)
L_TT_BBf-6.*	4.15679(1)	0.1962(8)	0.392(90)	0.008(11)
L_A1_a12-13.*	4.15705(1)	0.1956(8)	0.146(64)	0.042(8)
L_TT_BBf-2.*	4.15697(1)	0.2022(14)	0.063(168)	-0.110(21)
L_A1_a12-2.*	4.15715(1)	0.1967(15)	0.051(119)	0.033(14)
Lb_TT_BBf-4.*	4.15721(1)	0.1999(15)	0.161(174)	-0.078(19)
Lb_A1_a12-4.*	4.15700(1)	0.1986(13)	-0.075(106)	0.082(14)
L_A1_a12-14.*	4.15695(1)	0.1961(11)	0.086(79)	0.026(11)
L_A1_a12-15.*	4.15698(1)	0.1967(12)	0.124(76)	0.085(9)
Lb_TT_BBf-1.*	4.15751(1)	0.2011(22)	-0.004(217)	-0.138(27)
L_A1_a12-1.*	4.15738(1)	0.1964(14)	0.058(115)	0.069(16)
L_A1_a12-3.*	4.15723(1)	0.1955(14)	0.085(109)	0.037(14)
Lb_TT_BBf-3.*	4.15744(1)	0.1967(18)	0.252(216)	-0.098(26)
L_A1_a12-5.*	4.15723(1)	0.1963(13)	0.063(98)	0.034(12)
L_A1_a12-6.*	4.15729(1)	0.1960(13)	0.078(102)	0.027(12)
Lb_A1_a12-7.*	4.15711(1)	0.1986(17)	0.038(136)	0.103(17)
Lb_A1_a12-8.*	4.15720(1)	0.1972(14)	0.079(12)	0.123(16)
Valors de referència	4.15692(1)	0.1975(1)	0.32	0.41

Taula 5.26. Paràmetre de cel·la, coordenada x del Bor i factors de temperatura isotròpics obtinguts dels afinaments Rietveld dels LaB₆ SRM-660a i SRM-660 en les configuracions A1_a12 i TT_BBf (radiació de Cu K α_{1+2} monocromatitzant amb filtre de Níquel, en els difractòmetres Alpha-1 i θ/θ). Els valors de referència són el del certificat NIST del patró SRM-660a en el cas del paràmetre de cel·la [4] i els de la determinació estructural en el cas de la coordenada fraccionària i dels factors de temperatura [5].

El paràmetre de cel·la és molt similar al de referència i no varia significativament entre la gran majoria dels afinaments. Considerant 4 xifres decimals significatives, podem situar el valor mínim a 4.1568 Å i el màxim a 4.1572 Å. Hi ha quatre valors que queden fora per massa grans d'aquesta finestra de variació. Els quatre valors corresponen a mesures amb SS de 0.04 radiants. Les aberracions que comporta la correcció quan l'asimetria és elevada provoquen un error sistemàtic en el paràmetre de cel·la. És el cas de les mesures amb SS de 0.04 radiants i DS de 1° i potser també de DS de 0.5°. Quan la DS és de 0.25° aquest error no sembla manifestar-se tot i que els valors estan molt al límit quan es treballa amb les màscares grans de '15' i '20', que introdueixen certa asimetria addicional.

Per altra banda hi ha una lleugera tendència a que el valor del paràmetre de cel·la del SRM-660 sigui major al del SRM-660a. En aquest sentit cal tenir present que el paràmetre certificat pel NIST en el cas del SRM-660 és de 4.15695(6) Å [18], molt lleugerament més gran que el del SRM-660a, tot i que la temperatura de certificació és també lleugerament diferent (vegeu subcapítol III.1).

La coordenada fraccionària x de l'àtom de Bor tendeix a valors lleugerament majors en el cas dels afinaments amb dades del difractòmetre θ/θ .

L'afinament dels factors isotròpics de temperatura és problemàtic. La correlació elevada entre el factor de temperatura de l'àtom pesant (el Lantà) i el factor d'escala resta fiabilitat al factor de temperatura. En el cas de pràcticament tots els ajustos en l'equip θ/θ (configuració TT_BBf) el factor de temperatura del Lantà esdevé negatiu i per tant sense sentit físic. Sols en el cas de l'afinament amb la DS més estreta de 0.125° (i amb SS de 0.02 radiants) el B del Lantà no és negatiu, tot i que és pràcticament zero. El rang angular fins a 120° 2 θ és insuficient si es volen afinar els factors de temperatura. En el cas de la mesura de pitjor resolució en l'equip θ/θ , la de DS=1.0 i SS=0.04, també el factor de temperatura del Bor resulta negatiu.

Els valors dels factors de temperatura en el cas de les mesures de rang angular fins 152° 2 θ en l'equip Alpha-1 (configuració A1_a12) són molt més correctes. Exceptuant el cas de la mesura

amb el LaB₆ SRM-660 amb DS de 0.5° i SS de 0.02 radiants (arranjament A1_a12-4) en que el factor del Bor resulta negatiu, tots els altres factors de temperatura són positius. Amb tot diversos d'aquests afinaments (6 dels 15) produeixen el resultat il·lògic del factor de temperatura del Lantà major al del Bor. En aquest sentit és remarcable que cap de les mesures amb el SRM-660 produeix factors de temperatura raonables.

Considerant globalment el conjunt dels paràmetres estructurals hi ha cinc afinaments, els subratllats en fosc a la taula V.26, amb resultats totalment coherents. Es tracta dels de les mesures de les que cal esperar millor resolució. I hi ha un altre grup de sis afinaments, els subratllats en clar a la taula V.26 i de resolucions intermèdies, amb resultats al límit pel que fa als paràmetres estructurals. Tant uns com els altres, exceptuant el cas de la mesura en l'equip θ/θ i DS de 0.125° (arranjament TT_BBf-6) inclosa en el segon grup, són de mesures en l'equip *Alpha-1* i amb el LaB₆ SRM-660a.

Les funcions d'amplada (WF)

Els pics resulten molt més lorentzians que en el cas de les mesures comentades anteriorment amb radiació Cu K α_1 en geometria Bragg-Brentano de l'equip *Alpha-1* (configuració A1_a1). El valor mínim de η és de 0.60 i el màxim és 1.0. En alguns casos a angles 2θ alts η vol fer-se superior a 1 quedant llavors fixat a 1.0 per programa (vegeu l'apartat IV.2.4). Les figures V.37, V.38 i V.39 representen les WF globals i les seves components gaussianes i lorentzianes de tres dels afinaments, considerats representatius del conjunt. La figura V.37 és la de l'afinament de la mesura amb el SRM-660a en l'equip *Alpha-1* amb DS de 0.125°, SS de 0.02 radiants i M de '10' (arranjament A1_a12-13). La V.38 la de la mesura amb el SRM-660 en l'equip θ/θ amb DS de 0.5°, SS de 0.02 radiants i M de '10' (arranjament TT_BBf-4). I la figura V.38 la del SRM-660a en l'*Alpha-1*, i amb DS de 0.25°, SS de 0.04 radiants i M de '15' (arranjament A1_a1-6).

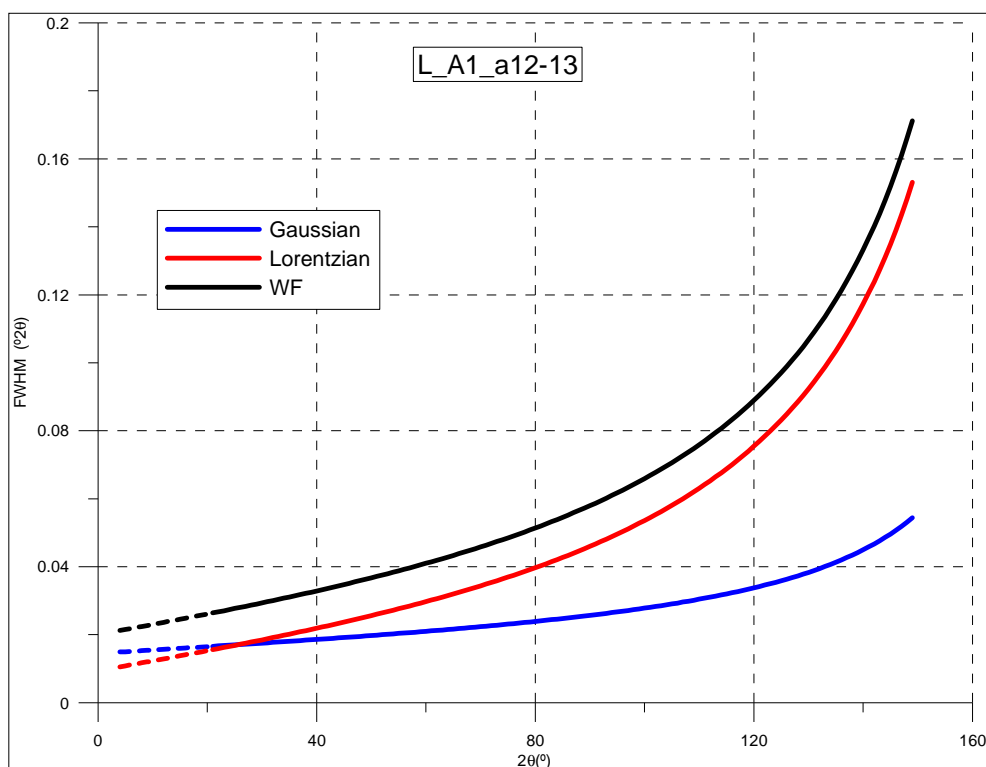


Figura V.37. WF i les seves contribucions gaussianes i lorentzianes resultat de l'afinament de la mesura amb el LaB₆ SRM-660a amb radiació Cu K α_{1+2} en geometria Bragg-Brentano monocromatitzant amb filtre de Níquel en l'equip *Alpha-1*, amb DS de 0.125°, SS de 0.02 radiants i M de '10' (arranjament A1_a12-13). El traç discontinu representa zones angulars no mesurades.

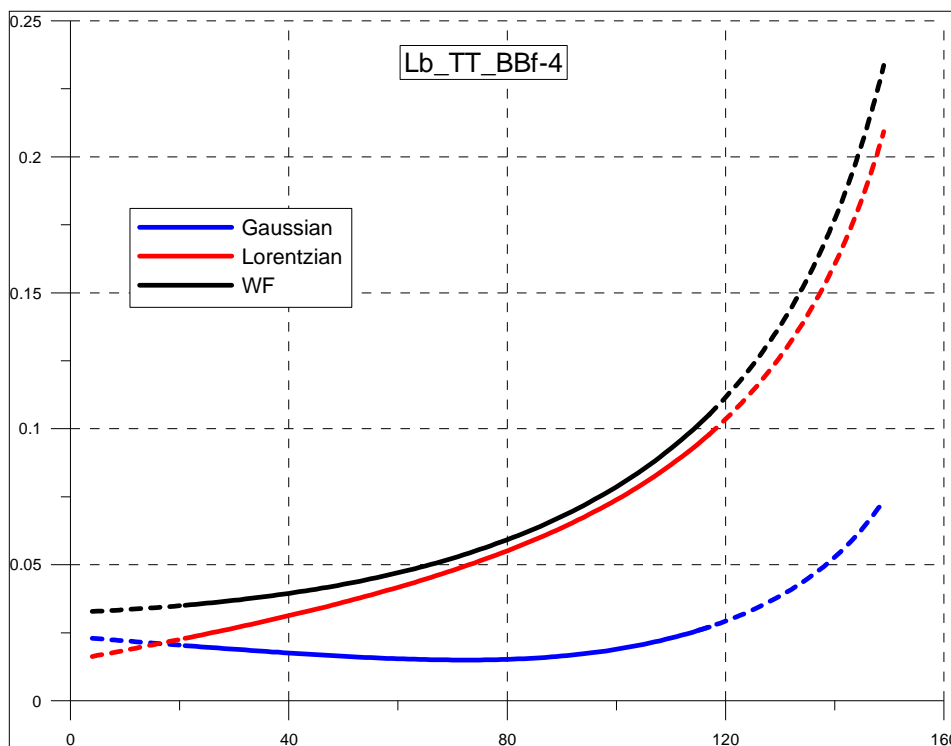


Figura V.38. WF i les seves contribucions gaussiana i lorentziana resultat de l'afinament de la mesura amb el LaB₆ SRM-660 amb radiació Cu $K\alpha_{1+2}$ en geometria Bragg-Brentano monocromatitzant amb filtre de Níquel en l'equip θ/θ , amb DS de 0.5°, SS de 0.02 radiants i M de '10' (arranjament TT_BBf-4). El traç discontinu representa zones angulars no mesurades.

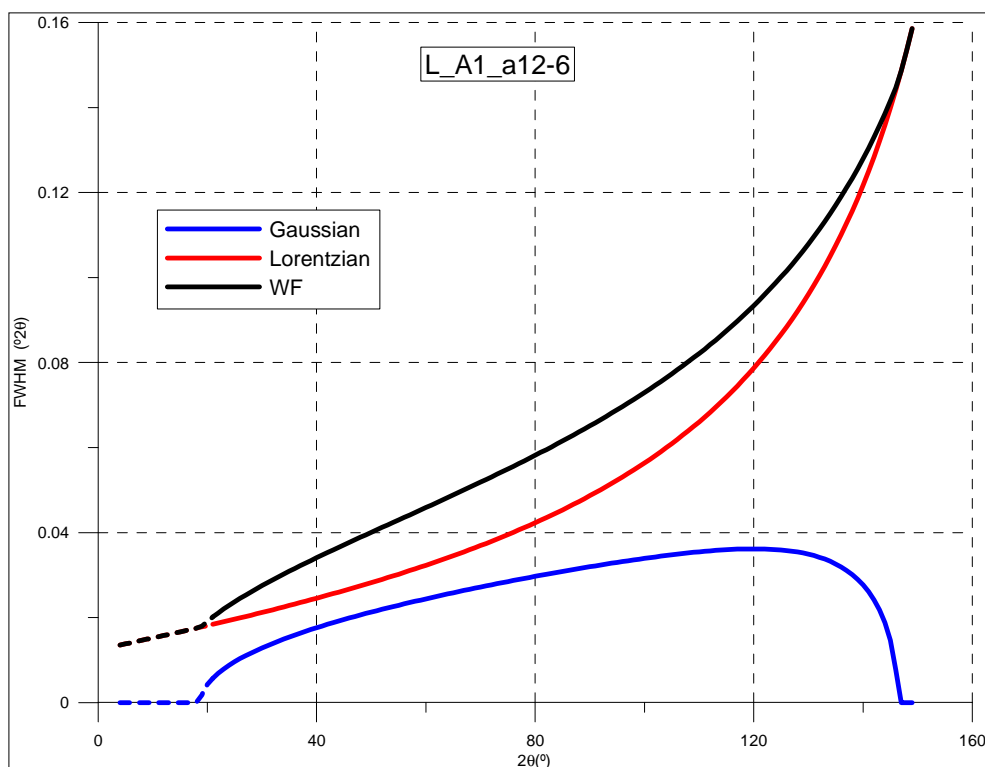


Figura V.39. WF i les seves contribucions gaussiana i lorentziana resultat de l'afinament de la mesura amb el LaB₆ SRM-660a amb radiació Cu $K\alpha_{1+2}$ en geometria Bragg-Brentano monocromatitzant amb filtre de Níquel en l'equip *Alpha-1*, amb DS de 0.25°, SS de 0.04 radiants i M de '15' (arranjament A1_a12-6). El traç discontinu representa zones angulars no mesurades.

Tenint en compte les cinc variables que determinen les vint-i-dues mesures efectuades podem fer les següents observacions pel que respecte a les WF:

1. S'observa una lleugera millor resolució en les mesures de l'equip *Alpha-1* que en les del θ/θ . Aquesta millor resolució és conseqüència quasi exclusivament d'una menor contribució de la component gaussiana de les WF. La figura V.40 compara les WF, i les seves components gaussiana i lorentziana, de les mesures dels dos equips amb el SRM-660a, DS=0.125°, SS=0.02 i M='10' (arranjaments *A1_a12-13* i *TT_BBf-6* respectivament).
2. Comparant les mesures del SRM-660a amb les del SRM-660, les del SRM-660a mostren millor resolució. En aquest cas la millor resolució és fonamentalment resultat d'una menor contribució de la component lorentziana. Probablement el LaB₆ SRM-660 presenta cert eixamplament per microestructura. La figura V.41 representa les WF, i les seves contribucions gaussiana i lorentziana, de les mesures en l'equip θ/θ amb DS=0.25°, SS=0.02 i M='10' (arranjament *TT_BBf-5*) amb el SRM-660a i amb el SRM-660.
3. En funció del valor de la màscara les WF pràcticament no varien. La figura V.42 representa les WF, i les seves components gaussiana i lorentziana, resultat dels afinaments de tres conjunts de dades obtingudes amb el SRM-660a en configuració *A1_a12*, amb DS=0.25° i SS=0.02 radianys, per tres valors diferents de la màscara, '5', '15' i '20' (arranjaments *A1_a12-12*, -10 i -9). Tan sols s'observa una petita variació en la component gaussiana, menor per màscara menor, que no té transcendència considerable a nivell de les WF.

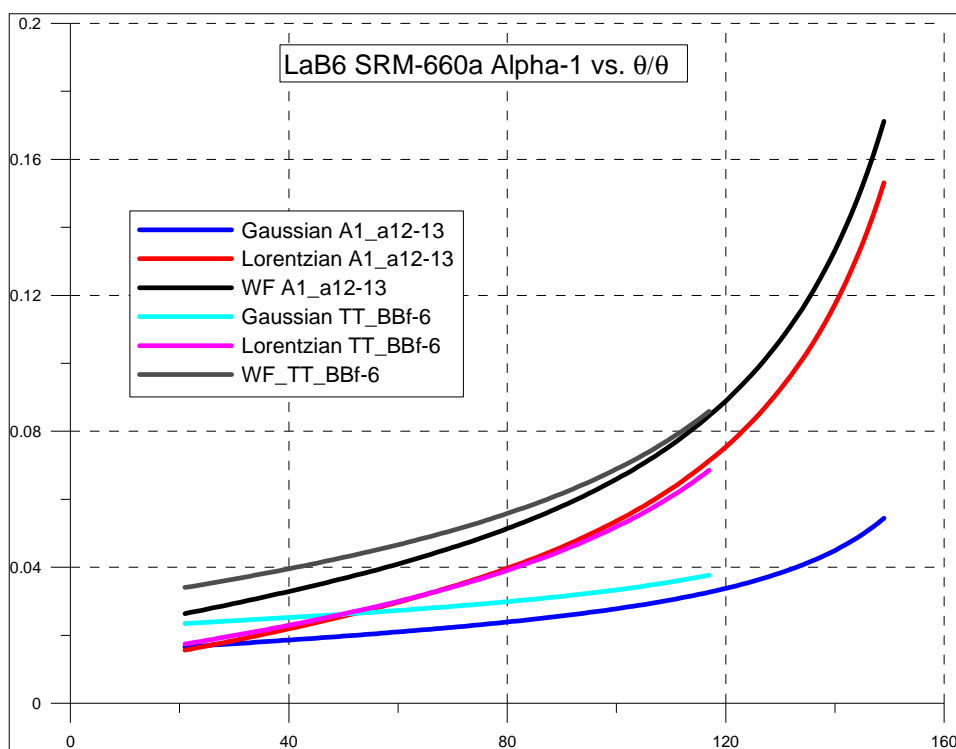


Figura V.40. WF, i les seves contribucions gaussiana i lorentziana, resultat dels afinaments de dues mesures equivalents en les configuracions *A1_a12* i *TT_BBf* (radiació Cu $K\alpha_{1+2}$ en geometria Bragg-Brentano monocromatitzant amb filtre de Níquel en els equips *Alpha-1* i θ/θ) amb el LaB₆ SRM-660a, amb DS de 0.125°, SS de 0.02 radianys i M de '10' (arranjaments *A1_a12-13* i *TT_BBf-6* respectivament).

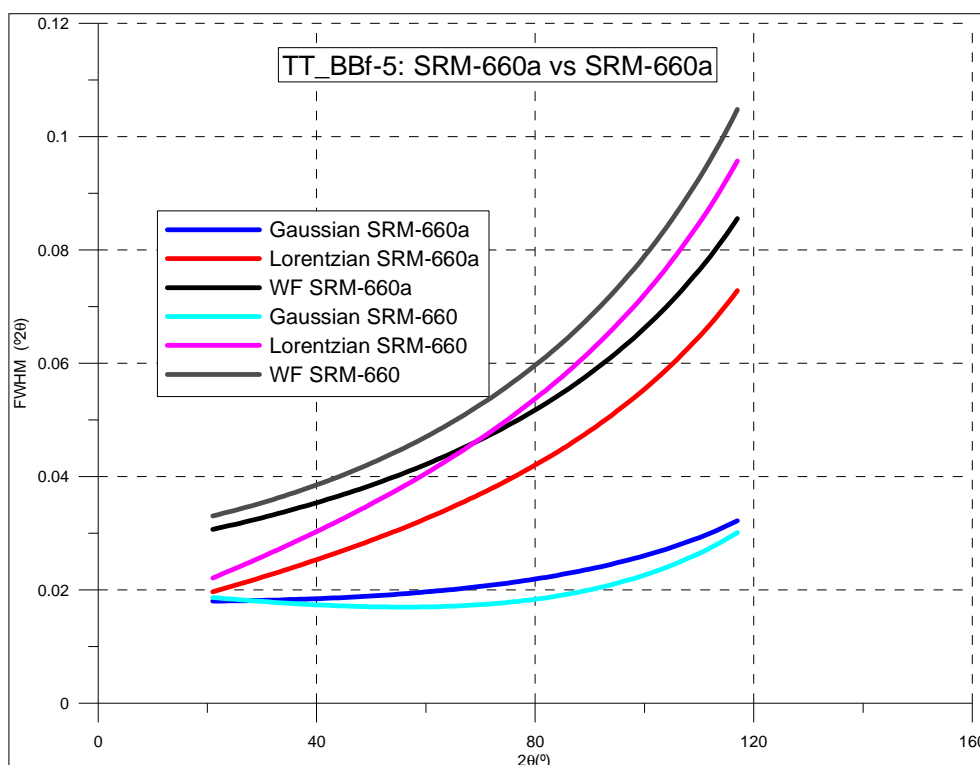


Figura V.41. WF, i les seves contribucions gaussiana i lorentziana, resultat dels afinaments de les mesures amb l'arranjament experimental *TT_BBf-5* (radiació $\text{Cu K}\alpha_{1+2}$ en geometria Bragg-Brentano monocromatitzant amb filtre de Níquel en l'equip θ/θ amb DS de 0.25° , SS de 0.02 radiants i M de '10') usant el LaB_6 SRM-660a i usant el SRM-660a.

- En general es pot afirmar que les variacions en les WF globals són molt menors quan canviem les finestres de divergència.

Les figures V.43 i V.44 representen les WF, i les seves components gaussiana i lorentziana, resultat de tres afinaments amb el SRM-660a en l'equip *Alpha-1*, amb SS=0.02 i M='10' ('15' en el cas de les dades amb DS=0.25°). En la figura V.43 per els valors de DS de 0.125, 0.25 i 1.0° (arranjaments *A1_a12-13*, -10 i -2), i en la figura V.44 per els valors de DS de 0.125° i per DS variables per IL de 5 i de 10 mil·límetres (arranjaments *A1_a12-13*, -15 i -14). En ambdós casos s'observen certes variacions de la component gaussiana i de la component lorentziana en sentit contrari, generant WF globals molt constants.

El cas que representa la figura V.45 on es comparen les WF, i les components gaussiana i lorentziana, corresponents a dades amb DS=0.25 i 0.5° del SRM-660a en l'equip θ/θ , SS=0.02 i M='10' (arranjaments *TT_BBf-5* i -4), és lleugerament diferent. Les variacions són pràcticament menyspreables tant de les components gaussiana i lorentziana com de la WF global.

Quan les SS són de 0.04 radiants, hi ha un xic més de variació de les WF en funció de les DS. Les WF de les mesures amb SS=0.04 mostren pitjor resolució a angle baix quan la DS és de 1° en relació a quan és de 0.5 o 0.25° . És el cas presentat a la figura V.46 on es presenten les WF del SRM-660a en configuració *A1_a12* per SS=0.04 i M='20' pels tres valors de DS (arranjaments *A1_a12-5*, -3 i -1).

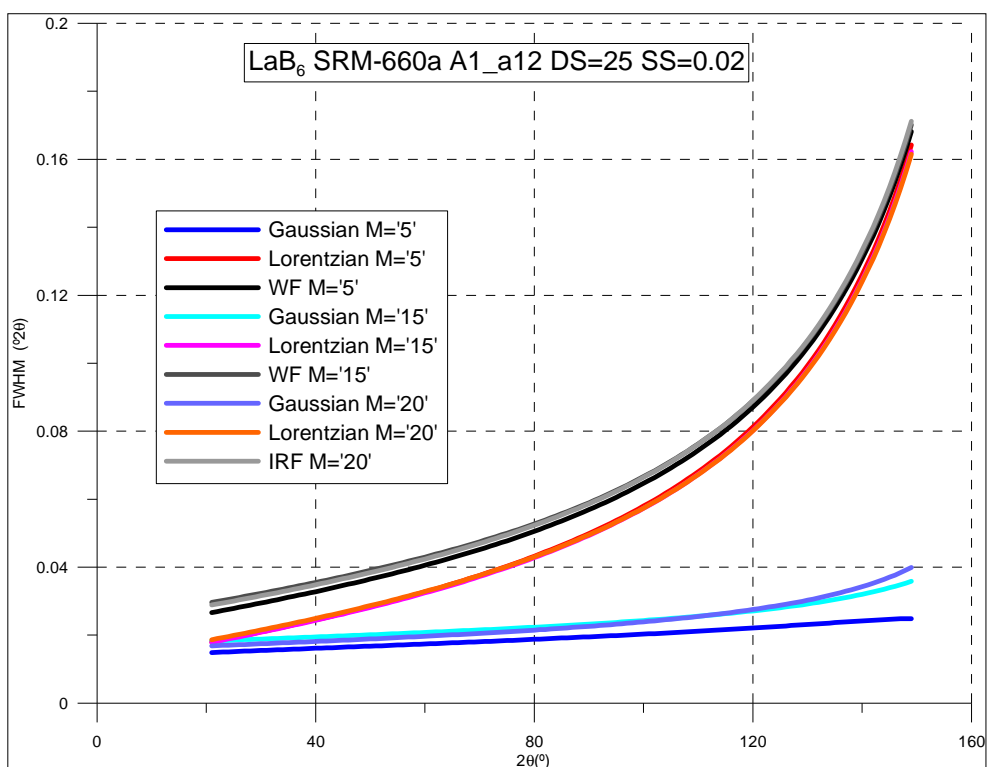


Figura V.42. WF, i contribucions gaussiana i lorentziana, resultat dels afinaments de les mesures amb el LaB₆ SRM-660a en configuració A1_a12 (radiació Cu K α_{1+2} en geometria Bragg-Brentano monocromatitzant amb filtre de Níquel en l'equip *Alpha-1*), amb DS de 0.25°, i SS de 0.02 radiants, per màscares de '5', '15' i '20' (arranjaments A1_a12-12, -10 i -9).

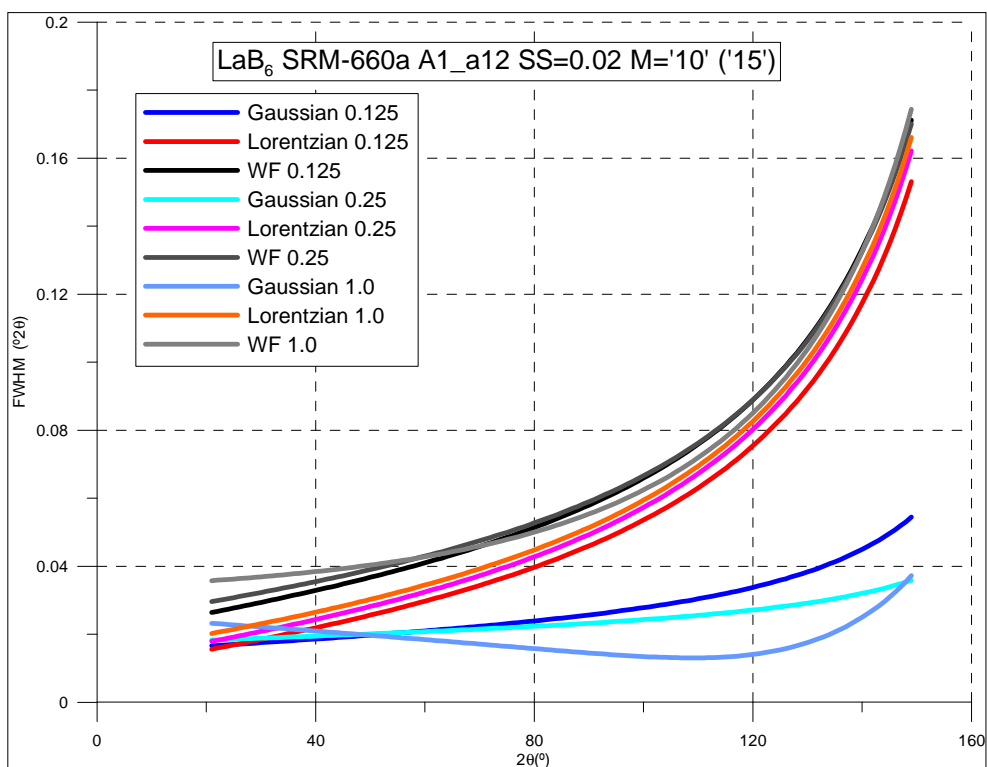


Figura V.43. WF, i contribucions gaussiana i lorentziana, dels afinaments de les mesures amb el LaB₆ SRM-660a en configuració A1_a12 (radiació Cu K α_{1+2} en geometria Bragg-Brentano monocromatitzant amb filtre de Níquel en l'equip *Alpha-1*), amb SS de 0.02 radiants i M de '10' (de '15' en el cas de la mesura amb DS=0.25°), per tres valors de finestres de divergència fixes, 0.125, 0.25 i 1.0° (arranjaments A1_a12-13, -10 i -2).

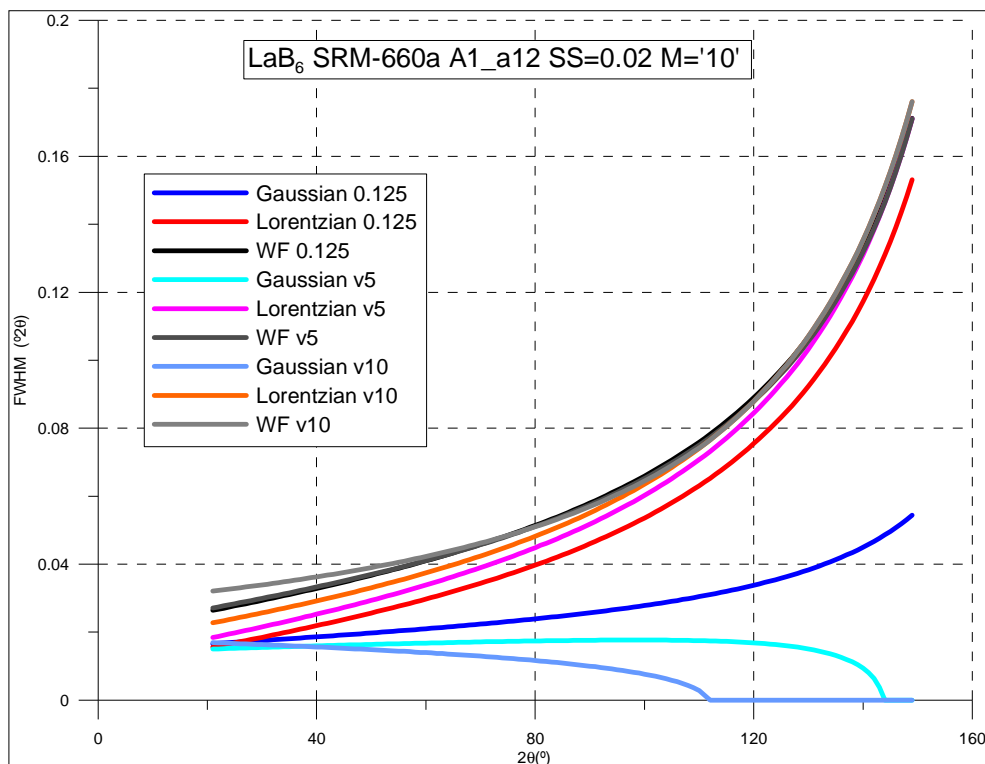


Figura V.44. WF, i contribucions gaussiana i lorentziana, dels afinaments de les mesures amb el LaB₆ SRM-660a en configuració A1_a12 (radiació Cu K α_{1+2} en geometria Bragg-Brentano monocromatitzant amb filtre de Níquel en l'equip Alpha-1), amb SS de 0.02 radianis i M de '10' per tres valors de finestres de divergència, fixa de 0.125° i variables per IL de 5 i de 10 mil·límetres (arranjaments A1_a12-13, -15 i -14).

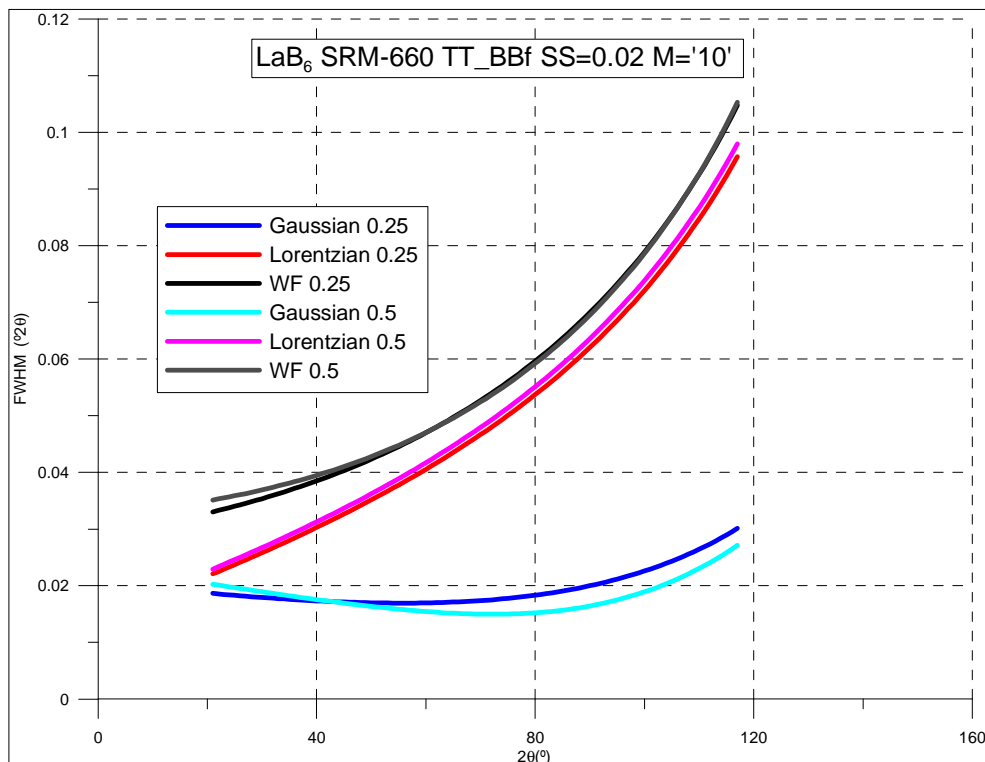


Figura V.45. WF, i contribucions gaussiana i lorentziana, dels afinaments de les mesures amb el LaB₆ SRM-660 en configuració TT_BBf (radiació Cu K α_{1+2} en geometria Bragg-Brentano monocromatitzant amb filtre de Níquel en l'equip θ/θ), amb SS de 0.02 radianis i M de '10', per finestres de divergència fixes de 0.25 i 0.5° (arranjaments TT_BBf-5 i -4).

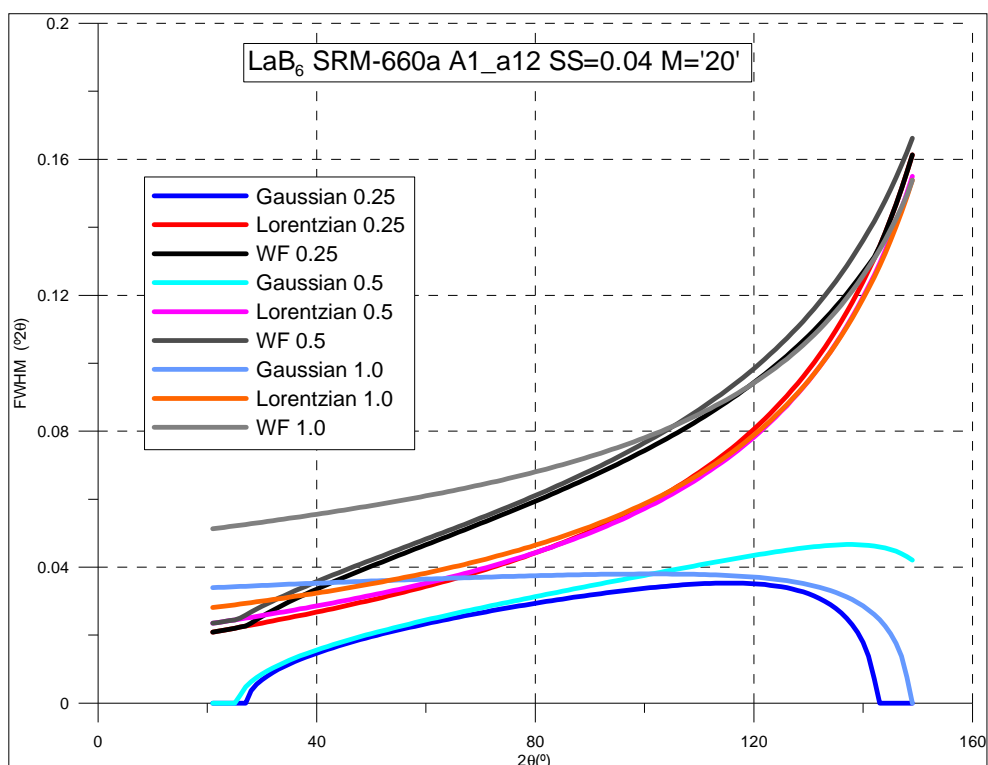


Figura V.46. WF, i contribucions gaussianes i lorentzianes, dels afinaments de les mesures amb el LaB₆ SRM-660a en configuració A1_a12 (radiació Cu K α_{1+2} en geometria Bragg-Brentano monocromatitzant amb filtre de Níquel en l'equip *Alpha-1*), amb SS de 0.04 radiants i M de '20', per tres valors de finestres de divergència fixes, 0.25, 0.5 i 1.0° (arranjaments A1_a12-5, -3 i -1).

- Les WF que s'obtenen de les mesures amb SS de 0.02 radiants indiquen lleugera millor resolució que quan les SS són de 0.04 radiants. Les figures V.47 i V.48 comparen les WF, i les seves components gaussianes i lorentzianes, de parelles de dades entre les que solament varien les esclatxes Soller. La figura V.47 pertoca a mesures de l'equip *Alpha-1* amb el SRM-660a, DS=0.25° i M='15' (arranjaments A1_a12-10 i A1_a12-6), i la V.48 mesures en el θ/θ amb el SRM-660, DS=0.5° i M='10' (arranjaments TT_BBf-4 i TT_BBf-3). En el cas de la figura V.47 varia més la component gaussianes, i en canvi en el cas de la figura V.48 varia més la component lorentziana. La variació de les WF global és similar en els dos casos.

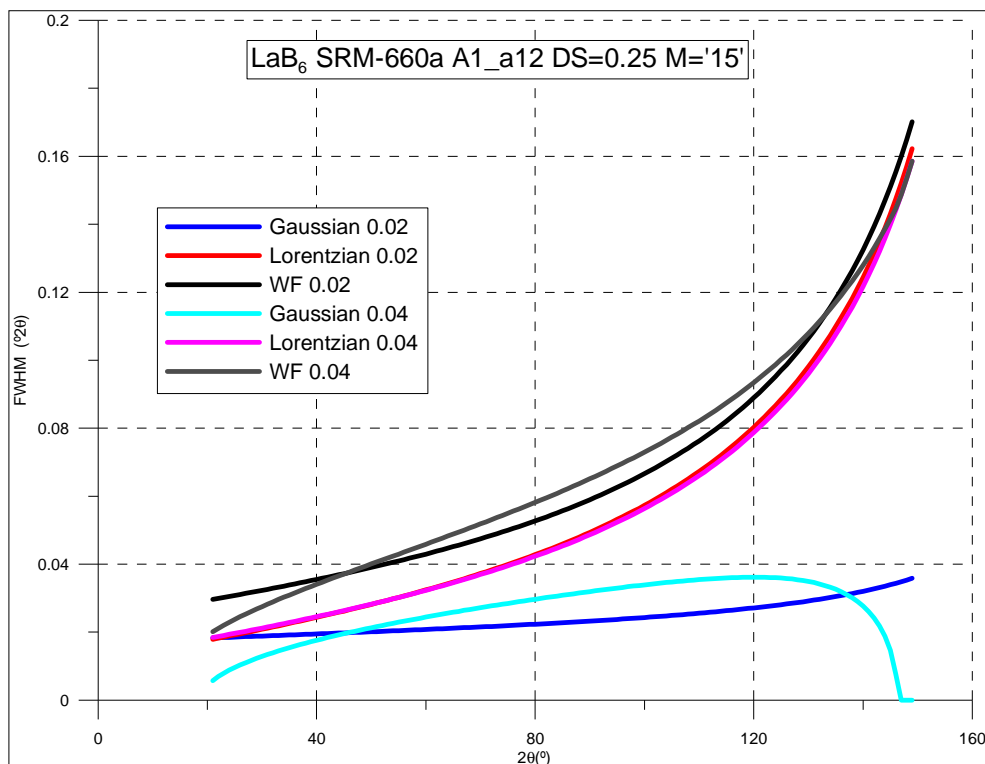


Figura V.47. WF, i contribucions gaussiana i lorentziana, dels afinaments de les mesures amb el LaB₆ SRM-660a en configuració A1_a12 (radiació Cu K α_{1+2} en geometria Bragg-Brentano monocromatitzant amb filtre de Níquel en l'equip Alpha-1), amb DS de 0.25° i M de '15', per esclatxes Soller de 0.02 i 0.04 radianis (arranjaments A1_a12-10 i A1_a12-6).

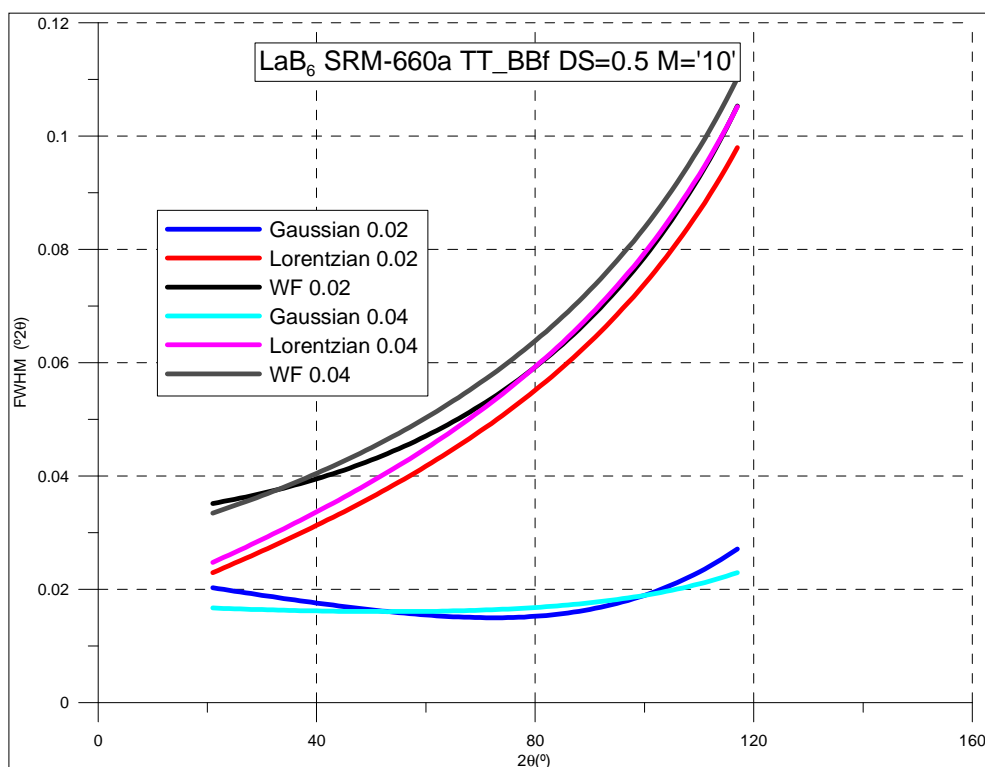


Figura V.48. WF, i contribucions gaussiana i lorentziana, resultat dels afinaments de les mesures amb el LaB₆ SRM-660 en configuració TT_BBf (radiació Cu K α_{1+2} en geometria Bragg-Brentano monocromatitzant amb filtre de Níquel en l'equip θ/θ), amb DS de 0.5° i M de '10', per esclatxes Soller de 0.02 i 0.04 radianis (arranjaments TT_BBf-4 i TT_BBf-3).

V.1.2.1.1.2 Mesures en l'equip S1 (configuració S1 Cuf)

Considerarem una única mesura, amb el SRM-660a, amb esclatxa de divergència (DS) de 1.0° i esclatxa de recepció (RS) de 0.05° (arranjament experimental *S1_Cuf-1*). Aquesta combinació de DS i RS és la més habitualment utilitzada en les mesures en aquest equip. La taula 5.27 és la taula de l'arranjament experimental corresponent a aquesta mesura.

Fitxer d'intensitats	L_S1_Cuf-1.uxd
Número de preparació de mostra	1
Codi arranjament experimental	S1_Cuf-1
Característiques distintives de l'arranjament	DS= 1° RS= 0.05°
Angle 2θ inicial / Angle 2θ final	20° / 152°
Mida de pas / Temps de mesura	0.01 $^\circ$ / 14 segons
Fitxers FullProf	L_S1_Cuf-1.*

Taula 5.27. Arranjament experimental i altres característiques de la mesura amb el LaB₆ SRM-660a en configuració *S1_Cuf* (geometria Bragg-Brentano i radiació de Cu K α_{1+2} monocromatitzant amb filtre de Níquel en el difractor S1). DS=esclatxa de divergència; RS=esclatxa de recepció

La figura V.49 representa el diagrama experimental obtingut. S'observen clarament les línies K β de les reflexions més intenses.

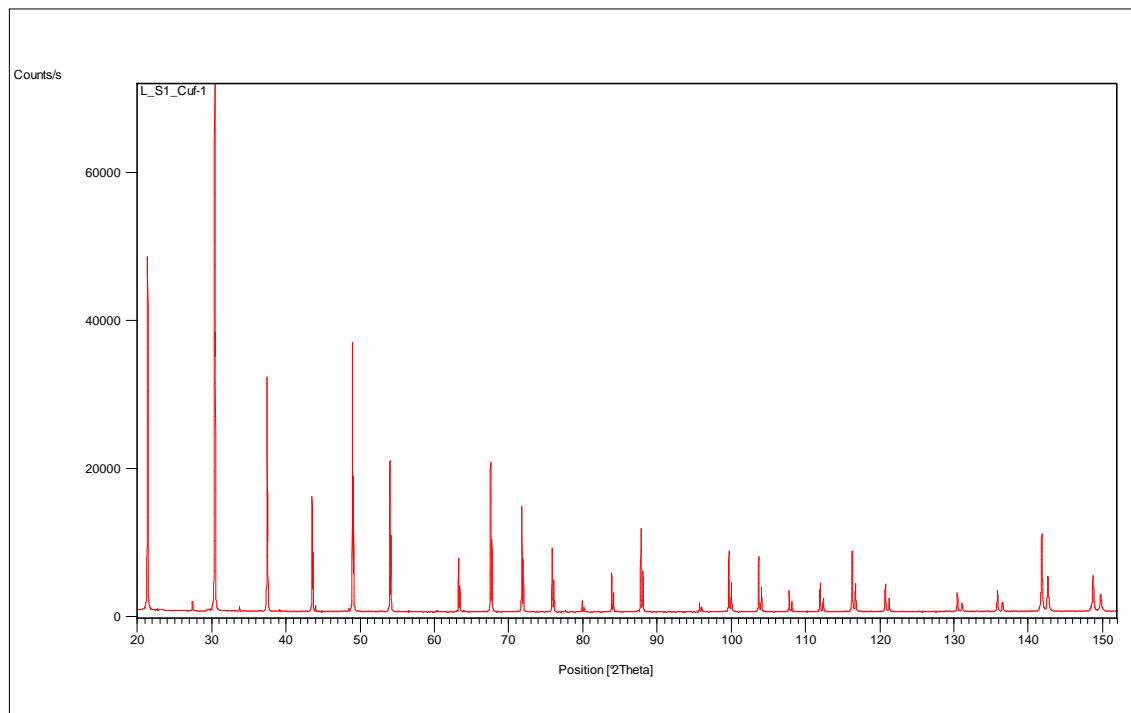


Figura V.49. Diagrama experimental de rang complet corresponent a la mesura amb el LaB₆ SRM-660a en configuració *S1_Cuf* (geometria Bragg-Brentano i radiació de Cu K α_{1+2} monocromatitzant amb filtre de Níquel en el difractor S1).

Resultats de l'afinament

Es presenta el resultat obtingut de l'ajust Rietveld anomenat d'estructura. La taula 5.28 relaciona el número de paràmetres ajustats i els valors dels paràmetres per la correcció d'asimetria per divergència axial segons FINGER, COX i JEPHCOAT [2], obtinguts després dels ajustos amb el programa XRFit i introduïts fixats en l'afinament Rietveld.

Fitxers FullProf	Nº de paràmetres ajustats	S_L	D_L
L_S1_Cuf-1.*	18	0.02047	0.02020

Taula 5.28. Número de paràmetres ajustats i paràmetres S_L i D_L per la correcció d'asimetria per l'afinament del LaB_6 SRM-660a en configuració $S1_Cuf$ (geometria Bragg-Brentano i radiació de $\text{Cu K}\alpha_{1+2}$ monocromatitzant amb filtre de Níquel en el difractòmetre $S1$).

Els valors de S_L i D_L estan a mig camí entre els obtinguts en els arranjaments de SS 0.02 radiants i els de SS 0.04 radiants en els equips *PANalytical* (taula 5.24). Recordem que en aquest cas les SS són de 0.04 radiants (2.3°) les del feix incident i de 0.035 radiants (2°) les del difractat (vegeu subcapítol II.1).

La figura V.50 és la de la gràfica Rietveld resultat de l'ajust. L'acord és en general satisfactori. S'observen de nou pics, no indexats, corresponents a les $K\beta$ de les línies més intenses.

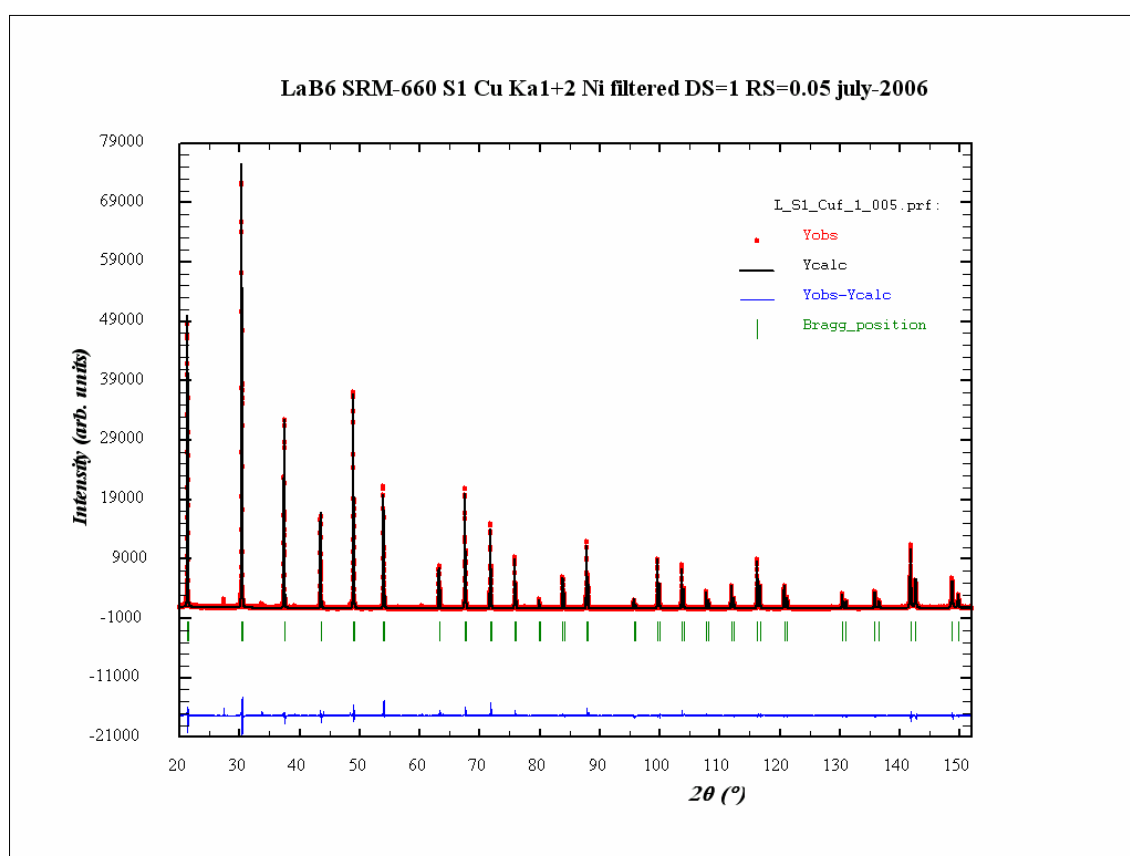


Figura V.50. Gràfica Rietveld corresponent a l'ajust de les dades del LaB_6 SRM-660a en configuració $S1_Cuf$ (geometria Bragg-Brentano i radiació de $\text{Cu K}\alpha_{1+2}$ monocromatitzant amb filtre de Níquel en el difractòmetre $S1$).

Els factors d'acord resultat de l'afinament es presenten a la taula 5.29.

Fitxers FullProf	R _p	R _{wp}	R _B	R _F	R _E	Chi ²	Nº paràmetres ajustats
L_S1_Cuf-1.*	4.48	6.32	3.22	2.31	3.90	4.18	18

Taula V.29. Número de paràmetres i residuals resultat de l'afinament pel LaB₆ SRM-660a en configuració S1_Cuf (geometria Bragg-Brentano i radiació de Cu K α_{1+2} monocromatitzant amb filtre de Níquel, en el difractòmetre S1).

A la taula V.30 es reporten els valors obtinguts i de referència del paràmetre de cel·la *a*, de la coordenada fraccionària *x* del Bor, i dels factors de temperatura *B* dels àtoms de Bor i de Lantà.

Fitxers FullProf / Valors de referència	<i>a</i> (Å)	<i>x</i> (B)	<i>B</i> (B)	<i>B</i> (La)
L_S1_Cuf-1.*	4.15661(1)	0.1974(14)	0.355(121)	0.069(16)
Valors de referència	4.15692(1)	0.1975(1)	0.324	0.411

Taula V.30. Paràmetre de cel·la, coordenada *x* del Bor i factors de temperatura isotròpics *B*, obtinguts de l'afinament Rietveld del LaB₆ SRM-660a en configuració S1_Cuf (radiació de Cu K α_{1+2} monocromatitzant amb filtre de Níquel en el difractòmetre S1). Els valors de referència són el del certificat NIST del patró SRM-660a en el cas del paràmetre de cel·la [4] i els de la determinació estructural en el cas de la coordenada fraccionària i dels factors de temperatura [5].

El paràmetre de cel·la és lleugerament menor al de referència. La coordenada atòmica fraccionària i els factors de temperatura obtinguts són perfectament raonables.

La funció d'amplada (WF)

El paràmetre η que dóna conta de la proporció gaussiana i lorentziana varia de 0.51 a 0.84. La figura V.51 representa la WF obtinguda i les seves components gaussiana i lorentziana.

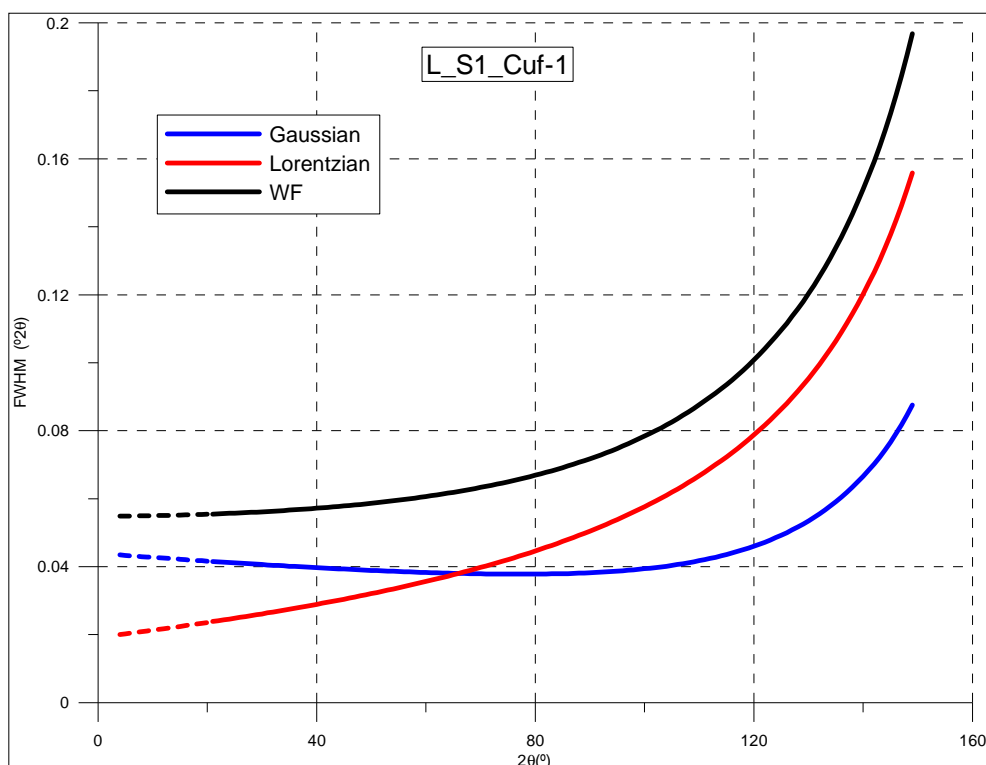


Figura V.51. WF resultat de l'afinament Rietveld del LaB₆ SRM-660a en configuració S1_Cuf (geometria Bragg-Brentano i radiació de Cu K α_{1+2} monocromatitzant amb filtre de Níquel en el difractòmetre S1). El traç discontinu representa zones angulars no mesurades.

V.1.2.1.1.3 Mesures en l'equip S2 amb PSD (configuració S2 PSD)

Es disposa d'una única mesura efectuada amb el SRM-660a. La taula V.31 és la taula de l'arranjament experimental.

La figura V.52 representa el diagrama experimental obtingut. Es veuen també les línies $K\beta$ de les reflexions més intenses. Per altra banda s'observa un fons ascendent per angles 2θ superiors a 90° .

Fitxer d'intensitats	L_S2_PSD-1.xy
Número de preparació de mostra	1
Codi arranjament experimental	S2_PSD-1
Característiques distintives de l'arranjament	DS=1 detector PSD
Angle 2θ inicial / Angle 2θ final	$20^\circ / 152^\circ$
Mida de pas / Temps de mesura	0.02 $^\circ$ / 400 segons
Fitxers Rietveld	L_S2_PSD-1.*

Taula 5.31. Arranjament experimental i altres característiques de la mesura amb el LaB_6 SRM-660a en configuració S2_PSD (geometria Bragg-Brentano amb radiació de $\text{Cu } K\alpha_{1+2}$ i PSD monocromatitzant amb filtre de Níquel). DS=esclatxa de divergència.

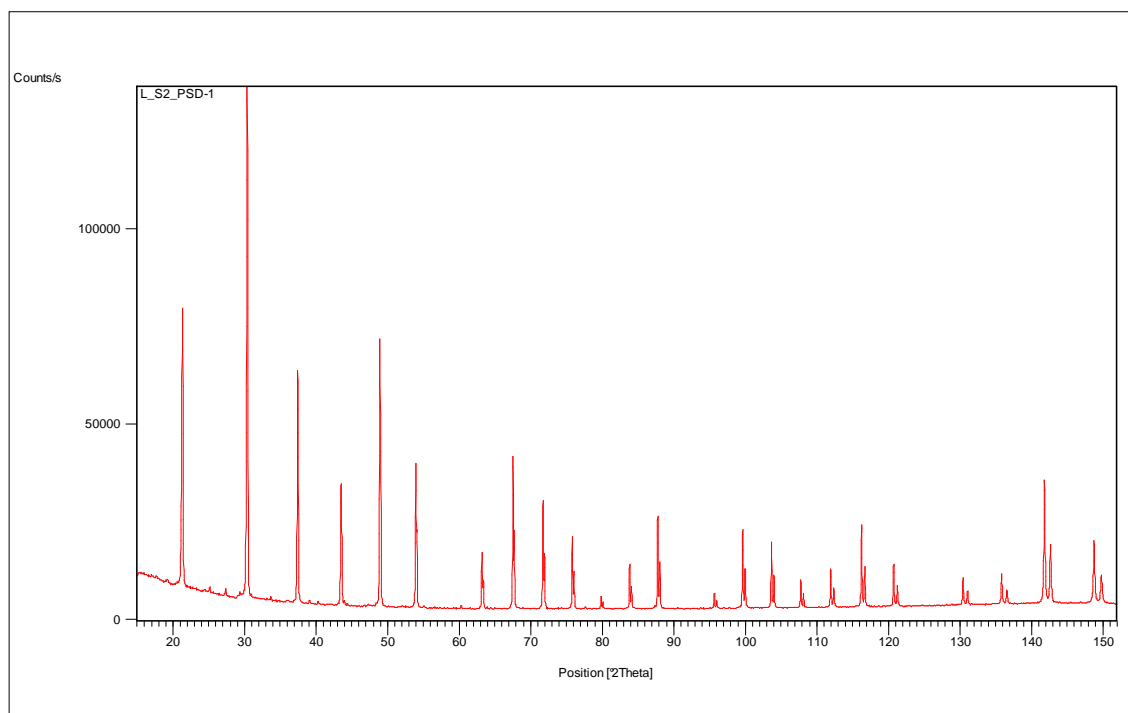


Figura V.52. Diagrama experimental de rang complet corresponent a la mesura amb el LaB_6 SRM-660a en configuració S2_PSD (geometria Bragg-Brentano amb radiació de $\text{Cu } K\alpha_{1+2}$ i PSD monocromatitzant amb filtre de Níquel).

Resultats de l'afinament

Excepcionalment, en aquest cas presentem els resultats de l'afinament tipus 'pattern- matching' (vegeu subcapítol IV.2). El motiu de no presentar l'afinament d'estructura és que d'ell en resulten ajustos insatisfactoris a la zona d'angles alts, per angles 2θ superiors a $110 / 120^\circ$. Aquest fet junt amb el de que el fons és ascendent a partir de $2\theta 90^\circ$ fa pensar en algun tipus d'anomalia en la detecció. Pensem que aquesta anomalia afecte a les intensitats dels pics d'angles alts, però no de manera significativa a la seva forma i amplada. La taula 5.32 relaciona el número de paràmetres ajustats i els valors dels paràmetres per la correcció d'asimetria per divergència axial segons FINGER, COX i JEPHCOAT [2], obtinguts després dels ajustos amb el programa XRFit i introduïts fixats en l'afinament Rietveld.

Fitxers FullProf	Nº de paràmetres ajustats	S_L	D_L
L_S2_PSD-1.*	7 ⁴⁴	0.02000	0.05413

Taula 5.32. Número de paràmetres ajustats i paràmetres S_L i D_L per la correcció d'asimetria per l'afinament del LaB₆ SRM-660a en geometria Bragg-Brentano, radiació de Cu $K\alpha_{1+2}$ monocromatitzant amb filtre de Níquel i detector PSD, en el difractor S2.

A més de per ser de tipus 'pattern-matching', l'afinament és peculiar respecte al global de tots els afinaments efectuats amb el LaB₆ en geometria Bragg-Brentano doncs hem utilitzat un fons interpolat, amb vuitanta-dos punts ben distribuïts en tot el rang angular. A més hem exclòs el rang angular de 2θ superior a 145° , doncs es tracta d'una zona angular de fons molt anòmal.

Els valors de S_L i D_L són clarament els més grans d'entre els de les mesures en geometria Bragg-Brentano i radiació de Cu $K\alpha_{1+2}$ monocromatitzant amb filtre de Níquel.

La figura V.53 representa la gràfica Rietveld resultat de l'ajust. L'acord, segons estimació visual, és en general satisfactori. S'observen els pics, no indexats, corresponents a les $K\beta$ de les línies més intenses.

Els factors d'acord resultat de l'afinament es presenten a la taula 5.33.

Fitxers FullProf	R _p	R _{wp}	R _E	Chi ²	Nº paràmetres ajustats
L_S2_PSD-1.*	3.25	4.72	1.43	10.9	6

Taula 5.33. Número de paràmetres i residuals resultat de l'afinament pel LaB₆ SRM-660a en configuració S2_PSD (geometria Bragg-Brentano amb radiació de Cu $K\alpha_{1+2}$ i PSD monocromatitzant amb filtre de Níquel).

La taula 5.34 reporta els valors obtinguts i de referència del paràmetre de cel·la a .

Fitxers Rietveld / Valor de referència	a (Å)
L_S2_PSD-1.*	4.15627(1)
Valor de referència	4.15692(1)

Taula 5.34. Paràmetre de cel·la resultat de l'afinament 'pattern matching' amb el LaB₆ SRM-660a en configuració S2_PSD (geometria Bragg-Brentano amb radiació de Cu $K\alpha_{1+2}$ i PSD monocromatitzant amb filtre de Níquel). El valor de referència és el del certificat NIST del patró SRM-660a [4].

El paràmetre de cel·la és, al igual que en el cas de la mesura precedent en l'equip S1, lleugerament menor al de referència.

⁴⁴ Ha estat necessari fixar el paràmetre X de la funció pseudo-Voigt de THOMSON, COX i HASTINGS [3] per aconseguir una afinament estable.

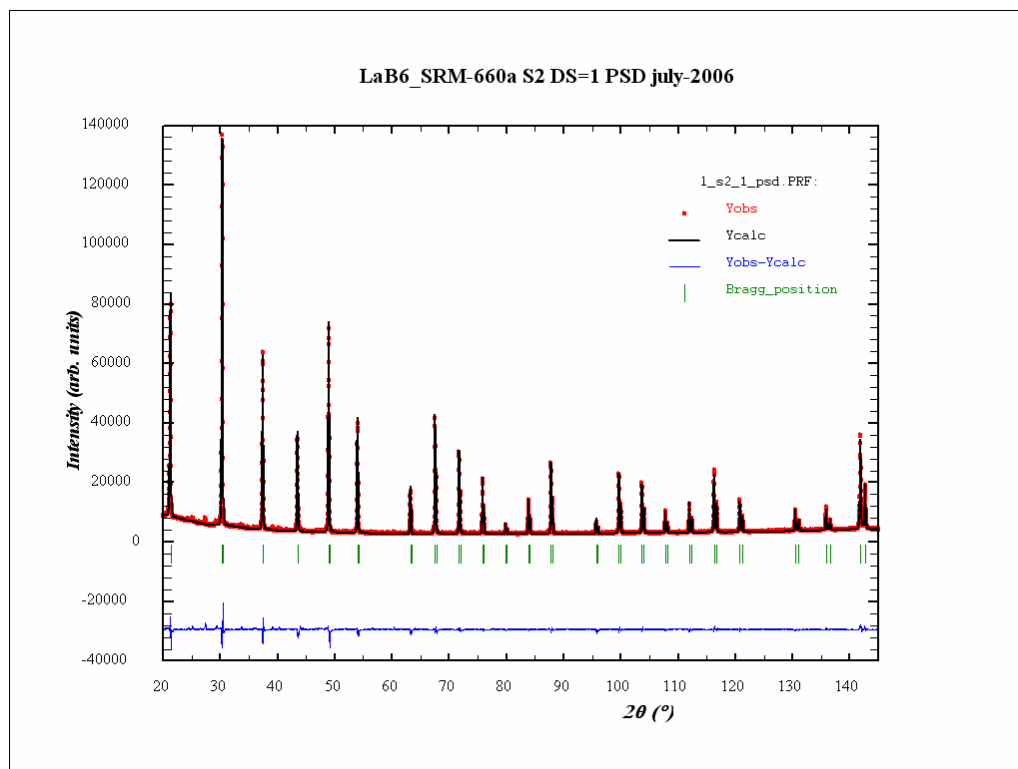


Figura V.53. Gràfica Rietveld corresponent a l'ajust de les dades del LaB₆ SRM-660a en configuració S2_PSD (geometria Bragg-Brentano amb radiació de Cu $K\alpha_{1+2}$ i PSD monocromatitzant amb filtre de Níquel).

La funció d'amplada (WF)

El paràmetre η que dóna conta de la proporció gaussiana i lorentziana varia de 0.51 a 1.00. La figura V.54 representa la IRF obtinguda i les seves components gaussiana i lorentziana.

Es tracta d'una WF peculiar doncs indica disminució de les FWHM per $2\theta > 130^\circ$. Aquesta peculiaritat és conseqüència de la forma de la component gaussiana.

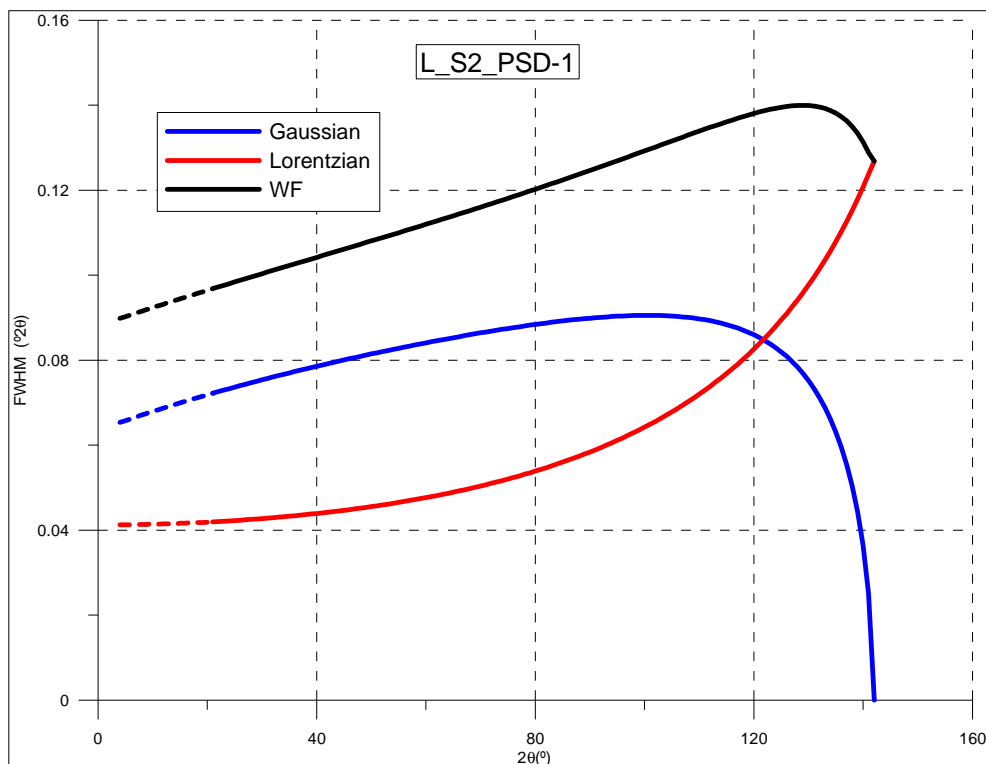


Figura V.54. WF resultat de l'afinament Rietveld del LaB₆ SRM-660a en configuració S2_PSD (geometria Bragg-Brentano amb radiació de Cu K α_{1+2} i PSD monocromatitzant amb filtre de Níquel). El traç discontinu representa zones angulars no mesurades.

V.1.2.1.1.4 Comparativa de les WF en els diferents equips

A la figura V.55 es comparen les WF de les mesures en els equips S1 i S2 amb PSD (arranjaments S1_Cuf-1 i S2_PSD-1), amb les dues mesures més equivalents dels equips PANalytical. Es tracta de dues mesures en l'equip Alpha-1 i amb el SRM-660a, ambdues amb DS=1°, doncs les mesures en els equips S1 i S2 són també amb DS de 1°, una amb SS=0.02 i M='10' i l'altre amb SS=0.04 i M='10' (arranjaments experimentals A1_a12-2 i A1_a12-1).

De l'observació de la figura V.53 podem concloure el següent:

1. La millor resolució és la de l'equip Alpha-1 amb SS=0.02.
2. La pitjor resolució és la de l'equip S2 i PSD.
3. Les WF obtingudes en l'equip Alpha 1 amb SS=0.04 i en l'equip S1 són molt iguals. Amb tot sembla que les FWHM són menors pel cas de l'equip Alpha-1 en les zones angulars extremes de $2\theta < 45^\circ$ i $2\theta > 95^\circ$.

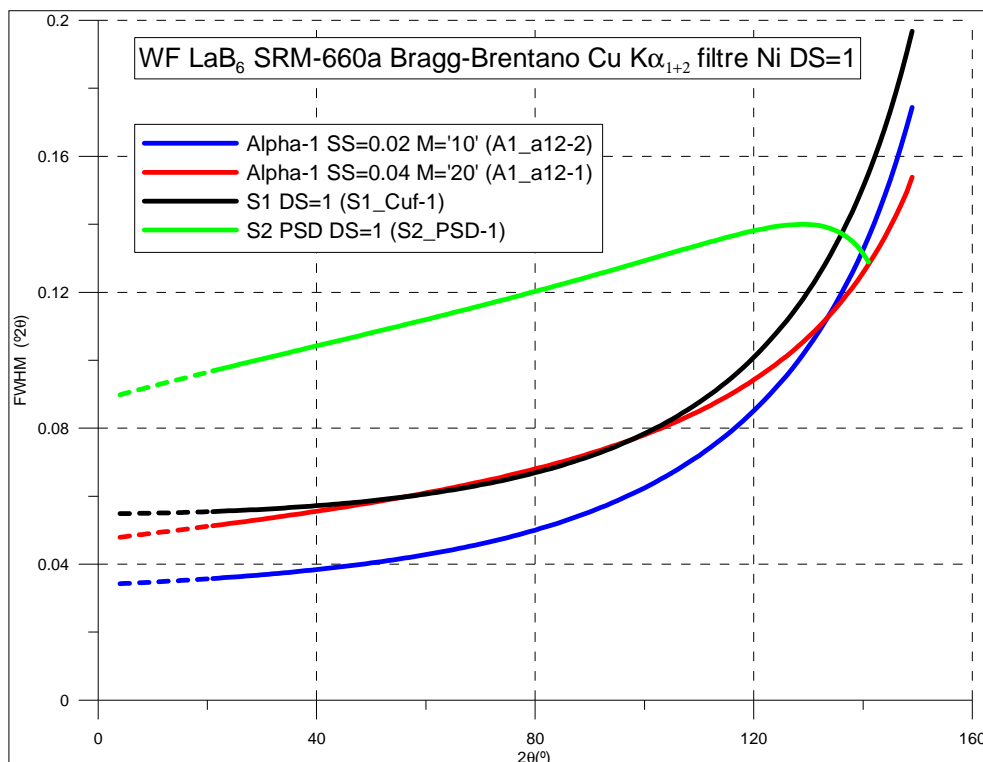


Figura V.55. WF pel LaB_6 SRM-660a en configuracions de geometria Bragg-Brentano, radiació de $\text{Cu K}\alpha_{1+2}$ monocromatitzant amb filtre de Níquel i $\text{DS}=1^\circ$, en l'equip *Alpha-1* amb $\text{SS}=0.02$ i $\text{M}'=10'$ (arranjament *A1_a12-2*) i amb $\text{SS}=0.04$ i $\text{M}'=20'$ (arranjament *A1_a12-1*), en l'equip *S1* (arranjament *S1_Cuf-1*) i en l'equip *S2* i *PSD* (arranjament *S2_PSD-1*). El traç discontinu representa zones angulars no mesurades.

V.1.2.1.2 MESURES AMB EL NAC. DIFRACTÒMETRE *Alpha-1* (configuració *A1_a12*)

Tindrem en consideració dues mesures. Una amb DS fixa de 0.25° (arranjament *A1_a12-11*), i una amb DS variable per IL de 3 mil·límetres (arranjament *A1_a12-16*). En el cas d'aquesta segona mesura la finestra d'antidispersió del feix incident utilitzada va ser de '0.5' (vegeu taula 4.10), el que de fet i com hem vist al subcapítol II.5 correspon a 0.31° . A efectes pràctics la finestra d'antidifusió actua com a finestra de divergència per $2\theta \geq 51.3^\circ$. Es tracta doncs d'una mesura de DS variable amb IL de 3 mil·límetres fins 51.3° 2θ i amb DS fixa de 0.31° per angles 2θ superiors. La taula 5.35 és la taula d'arranjaments experimentals d'aquestes dues mesures.

La figura V.56 compara els dos diagrames experimentals. El diagrama de DS variable per IL 3 mil·límetres (arranjament *A1_a12-16*) està multiplicat per un factor 1.5 que permet igualar les intensitats en el punt de encreuament, en aquest cas a 40.9° 2θ . S'observa l'esperada diferent distribució d'intensitats relatives. Per altra banda s'observa que la intensitat és constantment major pel cas de la mesura de DS variable per IL 3 mil·límetres a partir de 51.3° doncs la DS és constant i igual a 0.31° , major que 0.25° del cas de la mesura amb DS fixa (arranjament *A1_a12-11*).

Fitxer d'intensitats	N_A1_a12-11.xrdml	N_A1_a12-16.xrdml
Número de preparació de mostra	1	2
Codi de l'arranjament experimental	A1_a12-11	A1_a12-16
Característiques distintives de l'arranjament	DS=0.25	DS per IL 3
	SS=0.02	SS=0.02
	M='10'	M='10'
Angle 2θ inicial / Angle 2θ final	5° / 140°	10° / 120°
Mida de pas / Temps de mesura	0.004° / 200 segons	0.004° / 100 segons
Fitxers FullProf	N_A1_a12-11.*	N_a1_a12-16.*

Taula 5.35. Arranjaments experimentals i altres característiques de les mesures amb el NAC en configuració *A1_a12* (geometria Bragg-Brentano i radiació de Cu $K\alpha_{1+2}$ monocromatitzant amb filtre de Níquel en el difractòmetre *Alpha-1*). DS=escletxa de divergència; IL=longitud irradiada

Resultats dels afinaments

Com sempre en el cas del NAC considerarem els ajustos tipus 'pattern-matching'. La taula 5.36 relaciona el número de paràmetres ajustats i els valors dels paràmetres per la correcció d'asimetria per divergència axial segons FINGER, COX i JEPHCOAT [2], obtinguts després dels ajustos amb el programa XRFit i introduïts fixats en els afinaments. La taula inclou addicionalment els resultats de l'anàlisi semiquantitativa (% en pes de la impuresa de CaF_2) obtinguts dels ajustos Rietveld bàsics.

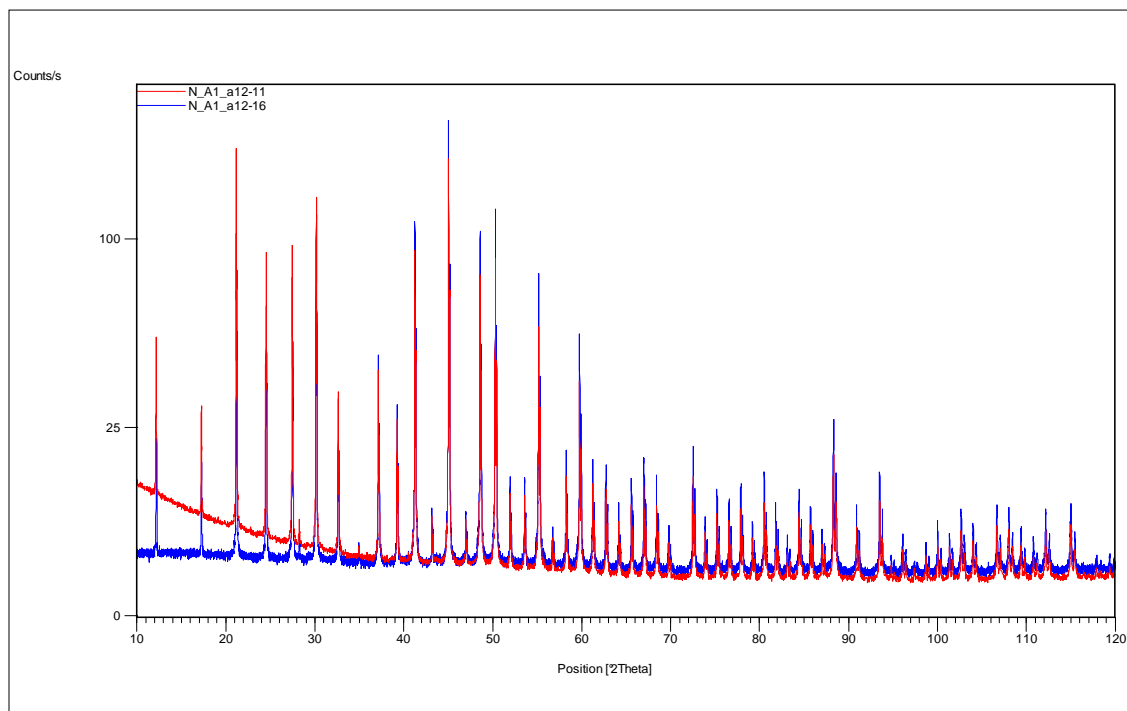


Figura V.56. Diagrames corresponents a les mesures en el NAC en configuració *A1_a12* (equip *Alpha-1* en geometria Bragg-Brentano i radiació de Cu $K\alpha_{1+2}$ monocromatitzant amb filtre de Níquel), amb DS de 0.25° i DS per IL 3 (arranjaments *A1_a12-11* i *A1_a12-16*), en el rang angular de 10 a 120° 2θ. El diagrama de l'arranjament *A1_a12-16* està multiplicat per 1.5.

Els valors de S_L i D_L són els habituals per aquesta geometria en els equips *PANalytical* i emprant SS de 0.02 radianys.

Fitxers FullProf	Nº de paràmetres ajustats	S_L	D_L	% CaF ₂
N_a1_a12-11.*	10 ⁴⁵	0.02000	0.01000	0.60(0.03)
N_a1_a12-16.*	10	0.0148	0.0148	0.54(0.06)

Taula 5.36. Número de paràmetres ajustats, paràmetres S_L i D_L per la correcció d'asimetria i percentatge en pes de *Fluorita*, pels afinament del NAC en configuració $A1_a12$ (geometria Bragg-Brentano i radiació de Cu $K\alpha_{1+2}$ monocromatitzant amb filtre de Níquel en el difractòmetre *Alpha-1*).

Segons estimació visual de les gràfiques Rietveld els ajustos són globalment satisfactoris. La figura V.57 és la gràfica Rietveld pel cas de la mesura amb DS variable per IL de 3 mil·límetres (arranjament $A1_a12-16$).

Els factors d'acord resultat dels afinaments es reporten a la taula 5.37.

Fitxers FullProf	R _p	R _{wp}	R _E	Chi ²	Nº paràmetres ajustats
N_a1_a12-11.*	4.55	6.13	3.86	2.53	10
N_a1_a12-16.*	7.28	9.36	6.65	1.98	10

Taula 5.37. Número de paràmetres ajustats i residuals resultat dels afinaments pel NAC en configuració $A1_a12$ (geometria Bragg-Brentano i radiació de Cu $K\alpha_{1+2}$ monocromatitzant amb filtre de Níquel en el difractòmetre *Alpha-1*).

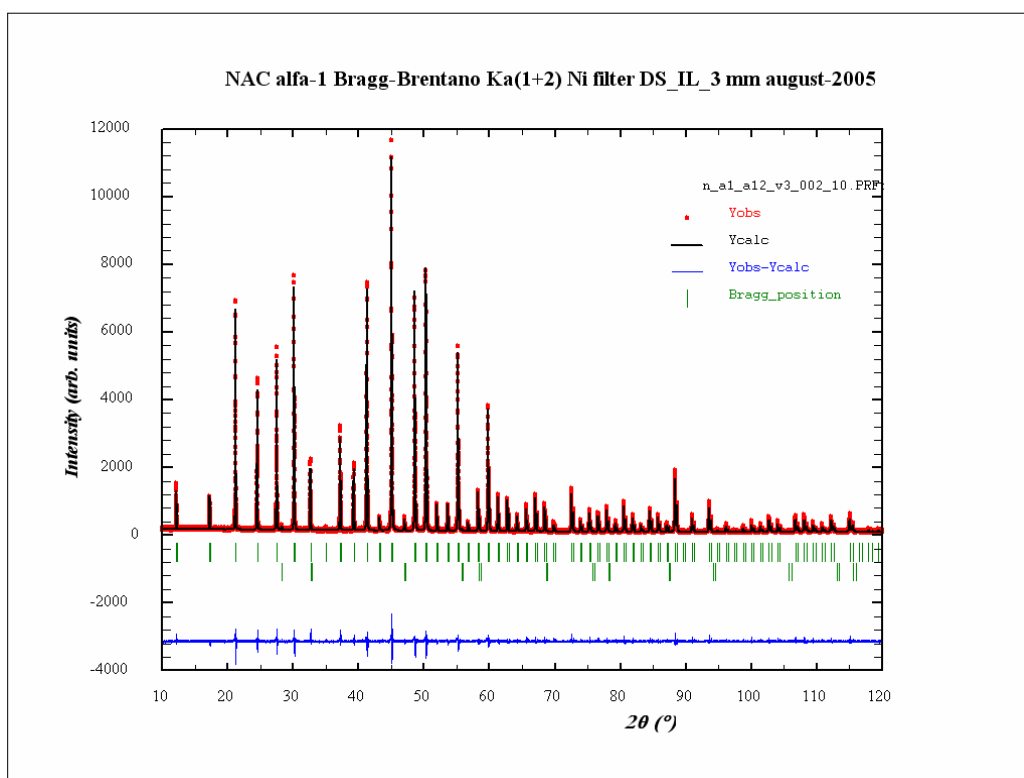


Figura V.57. Gràfica Rietveld corresponent a l'ajust 'pattern-matching' de les dades del NAC en l'arranjament experimental $A1_a12-16$ de la configuració $A1_a12$ (geometria Bragg-Brentano i radiació de Cu $K\alpha_{1+2}$ monocromatitzant amb filtre de Níquel en el difractòmetre *Alpha-1*).

A la taula 5.38 es relacionen els valors del paràmetre de cel·la a resultat dels ajustos juntament amb el valor de referència.

⁴⁵ Es va fixar el paràmetre η de la *Fluorita* a 1.00 doncs el seu afinament genera valors del tot aberrants.

Fitxers FullProf	a (Å)
N_a1_a12-11.*	10.25082(3)
N_a1_a12-16.*	10.25066(6)
Valor de referència	10.2504

Taula 5.38. Paràmetre de cel·la obtingut dels afinaments 'pattern-matching' del NAC en configuració A1_a12 (radiació de Cu $K\alpha_{1+2}$ monocromatitzant amb filtre de Níquel en el difractòmetre *Alpha-1*), i paràmetre de referència [8].

El valors del paràmetre de cel·la obtinguts són lleugerament majors als de referència.

La funció d'amplada (WF)

Els pics resulten molt lorentzians en els dos casos. I en els dos casos η vol fer-se superior a 1 (i llavors queda fixada a 1.0 per programa) a partir d'angles 2θ relativament baixos. En el cas de la mesura de DS de 0.25° η té un valor mínim de 0.93 i és 1.0 a partir de $85.8^\circ 2\theta$. En el cas de la mesura de DS per IL 3 mil·límetres η és 0.57 a $12^\circ 2\theta$ i és 1.0 a partir de $58.3^\circ 2\theta$.

La figura V.58 representa les WF obtingudes i les seves components gaussiana i lorentziana. En la gràfica queda clar que la importància de les components gaussianes és pràcticament menyspreable. Per altre banda la mesura amb DS fixa de 0.25° mostra una lleugera millor resolució.

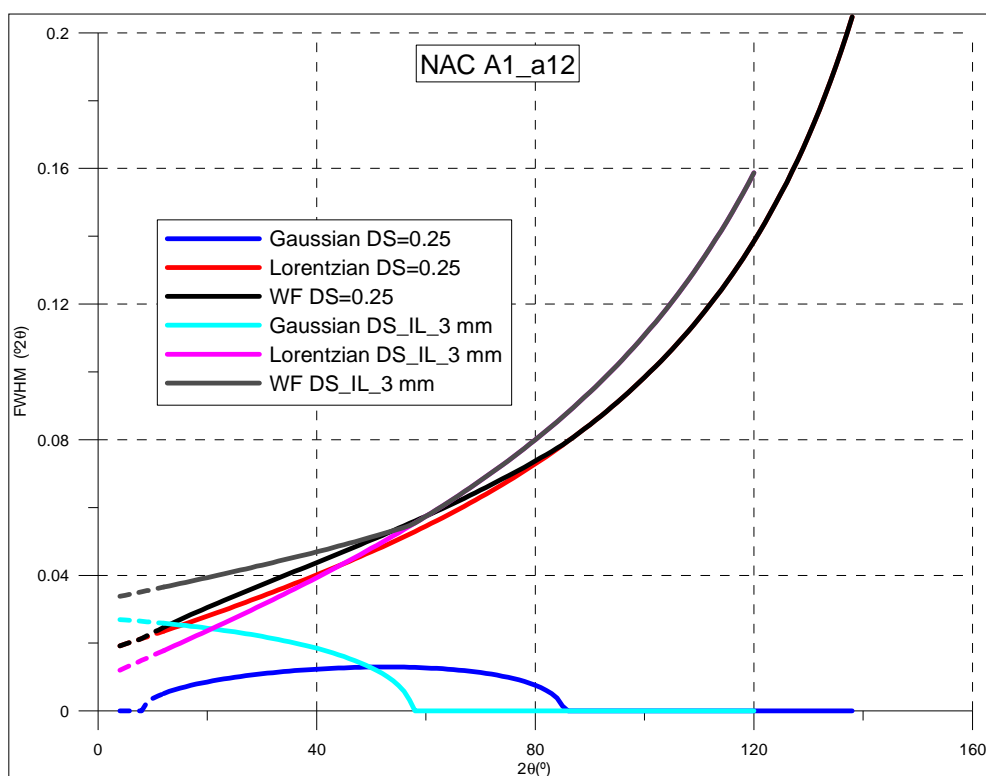


Figura V.58. WF resultat dels afinaments 'pattern-matching' amb el NAC en configuració A1_a12 (geometria Bragg-Brentano i radiació de Cu $K\alpha_{1+2}$ monocromatitzant amb filtre de Níquel en el difractòmetre *Alpha-1*). El traç discontinu representa zones angulars no mesurades.

V.1.2.1.3 MESURES AMB EL Silici. DIFRACTÒMETRE θ/θ (configuració *TT_BBf*)

Es disposa de dues mesures. Ambdues amb $SS=0.02$ i $M=10'$, una amb DS fixa de 0.125° (arranjament *TT_BBf-6*) i l'altre amb DS fixa de 0.250° (arranjament *TT_BBf-5*). La taula 5.39 és la taula d'arranjaments experimentals corresponent.

Fitxer d'intensitats	S_TT_BBf-6.xrdml	S_TT_BBf-5.xrdml
Número de preparació de mostra	1	1
Codi de l'arranjament experimental	TT_BBf-6	TT_BBf-5
Característiques distintives de l'arranjament	DS=0.125° SS=0.02 M=10'	DS=0.25° SS=0.02 M=10'
Angle 2 θ inicial / Angle 2 θ final	20° / 145°	20° / 145°
Mida de pas / Temps de mesura	0.004° / 250 segons	0.004° / 200 segons
Fitxers FullProf	S_TT_BBf-6.*	S_TT_BBf-5.*

Taula 5.39. Arranjaments experimentals i altres característiques de les mesures amb el Silici SRM-640c en configuració *TT_BBf* (difractòmetre θ/θ , en geometria Bragg-Brentano i radiació $K\alpha_{1+2}$ monocromatitzant amb filtre de Níquel). DS =esclatxa de divergència; IL =longitud irradiada.

El diagrama experimental de la mesura amb DS de 0.125° és lògicament menys intens que el de la mesura de 0.25° . El factor d'intensitat és exactament l'esperat de 2. La figura V.59 compara els dos diagrames experimentals havent multiplicat les intensitats del de DS de 0.125° per 2. Els diagrames són pràcticament idèntics.

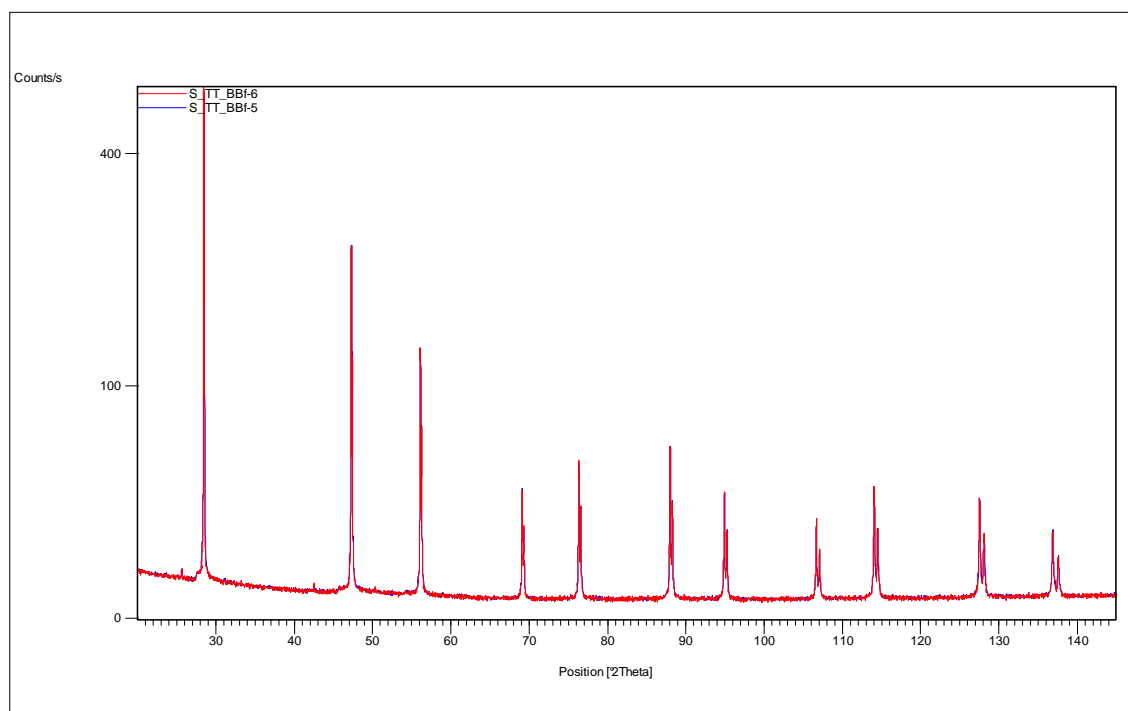


Figura V.59. Diagrames corresponents a les mesures en el Silici SRM-640c en configuració *TT_BBf* (equip θ/θ en geometria Bragg-Brentano i radiació de $Cu K\alpha_{1+2}$ monocromatitzant amb filtre de Níquel) amb DS de 0.125° i DS de 0.25° (arranjaments *TT_BBf-6* i *TT_BBf-5*). Les dades de DS de 0.125° estan multiplicades per 2.

Resultats de l'afinament

Considerarem els ajustos Rietveld anomenats d'estructura. La taula 5.40 relaciona el número de paràmetres ajustats i els valors dels paràmetres per la correcció d'asimetria per divergència axial segons FINGER, COX i JEPHCOAT [2], obtinguts després dels ajustos amb el programa XRFit i introduïts fixats en els afinaments. En relació a la correcció d'asimetria és remarcable que en aquest cas els ajustos aplicant altres correccions empíriques, implantades en el programa FullProf [19], són significativament millors. Malgrat això i per uniformitat presentem els resultats dels ajustos amb la funció d'asimetria per divergència axial segons FINGER, COX i JEPHCOAT.

Fitxers FullProf	Nº de paràmetres ajustats	S_L	D_L
S_TT_BBf-6.*	17	0.02000	0.02000
S_TT_BBf-5.*	17	0.01952	0.01998

Taula 5.40. Número de paràmetres ajustats i paràmetres S_L i D_L per la correcció d'asimetria pels afinament del Silici en configuració $A1_{a12}$ (geometria Bragg-Brentano i radiació de $\text{Cu } K\alpha_{1+2}$ monocromatitzant amb filtre de Níquel, en el difractòmetre θ/θ).

Tal i com passa en el cas de les mesures en els equips *PANalytical* amb radiació de $\text{Cu } K\alpha_1$, els valors de S_L i D_L són majors que en el cas dels afinaments equivalents amb el LaB_6 i amb el NAC, aproximadament 0.020 davant de 0.015.

Les gràfiques Rietveld mostren certa discordança en els dos pics d'angles més baixos conseqüència de la dificultat de descriure'n la seva asimetria. La figura V.60 representa la gràfica Rietveld pel cas de la mesura amb DS de 0.125° (arranjament TT_BBf-6).

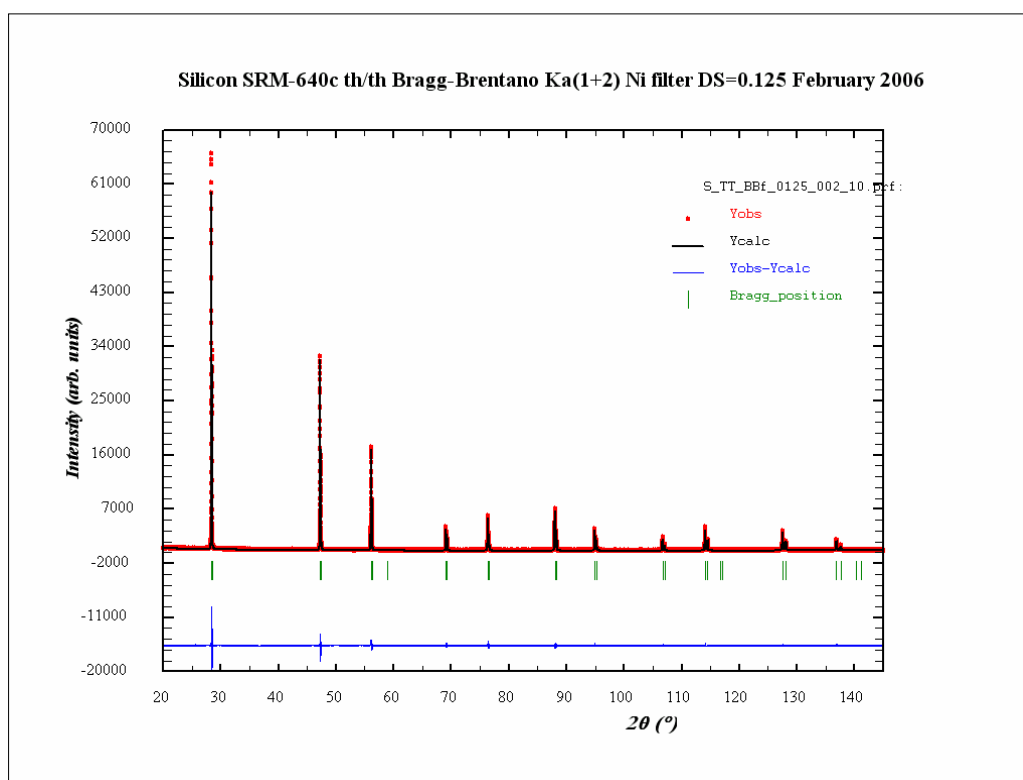


Figura V.60. Gràfica Rietveld corresponent a l'ajust de les dades del Silici SRM-640c en configuració TT_BBf (geometria Bragg-Brentano i radiació de $\text{Cu } K\alpha_{1+2}$ monocromatitzant amb filtre de Níquel en el difractòmetre θ/θ).

Els factors d'acord resultat dels afinaments es reporten a la taula V.41.

Fitxers FullProf	R _p	R _{wp}	R _B	R _F	R _E	Chi ²	N ^o paràmetres ajustats
S_TT_BBf-6.*	7.56	9.65	2.58	1.33	5.86	2.71	17
S_TT_BBf-5.*	6.81	8.72	2.19	1.03	4.58	3.62	17

Taula 5.41. Número de paràmetres ajustats i residuals resultat dels afinaments pel Silici SRM-640c en configuració *TT_BBf* (geometria Bragg-Brentano i radiació de Cu $K\alpha_{1+2}$ monocromatitzant amb filtre de Níquel en el difractòmetre θ/θ).

Els valors del paràmetre de cel·la *a* i del factor de temperatura isotròpic del Silici es relacionen a la taula 5.42 junt amb els valors de referència.

Fitxers Rietveld	<i>a</i> (Å)	B(Si)
S_TT_BBf-6.*	5.43139(1)	0.367(20)
S_TT_BBf-5.*	5.43139(1)	0.390(27)
Valors de referència	5.431120(9)	0.4

Taula 5.42. Paràmetre de cel·la i factor de temperatura isotròpic obtinguts dels afinaments Rietveld del Silici SRM-640c en configuració *TT_BBf* (radiació de Cu $K\alpha_{1+2}$ monocromatitzant amb filtre de Níquel en el difractòmetre θ/θ). Els valors de referència són el del certificat NIST del patró SRM-640c en el cas del paràmetre de cel·la [9] i el de [10] en el cas del factor de temperatura.

El paràmetre de cel·la resulta igual en els dos afinaments i és sensiblement major al de referència. S'observa la mateixa tendència que en el cas dels afinaments equivalents en l'equip *Alpha-1* amb radiació de Cu $K\alpha_1$.

El valor del factor de temperatura no varia de forma significativa ni entre els dos afinaments ni respecte al de referència.

La funció d'amplada (WF)

El paràmetre η de contribució lorentziana de la funció de pseudo-Voigt varia entre 0.47 i 1.0 (i és força a 1.0 a partir de $136.9^\circ 2\theta$) en el cas de la mesura amb DS de 0.125° (arranjament *TT_BB-6*), i de 0.63 a 1.0 (i és força a 1.0 a partir de $136.9^\circ 2\theta$) en la mesura de DS= 0.25° (arranjament *TT_BB-5*).

Les WF i les seves contribucions gaussiana i lorentziana es presenten, per les dues mesures, a la figura V.61. Globalment les WF resulten quasi iguals.

V.1.2.1.4 MESURES AMB EL CONJUNT DE PATRONS NIST D'INTENSITAT. DIFRACTÒMETRE *Alpha-1* (configuració *A1_a12*)

Com ja hem comentat en el capítol III es tracta del conjunt de cinc patrons NIST d'intensitat SRM-674a. En el cas del Al_2O_3 , i per raons de disponibilitat, hem utilitzat el patró equivalent NIST SRM-676 que es pot adquirir individualment. S'ha efectuat una única mesura per cada un dels cinc patrons, en idèntiques condicions experimentals. La taula 5.43 és la taula d'arranjaments experimentals d'aquestes mesures.

Les figures de la V.62 a la V.66 representen els diagrames experimentals en els que hem superposat patrons PDF del ICDD de les fases presents. En el cas del ZnO (figura V.63) la mostra presenta una (o varies) impureses que no ha estat possible identificar. El TiO_2 (figura V.64) està principalment en forma de *Rutil* però presenta com a fase menor *Anatasa*. En el diagrama del Cr_2O_3 (figura V.65) el fons elevat és degut a l'acusada senyal de fluorescència del Crom.

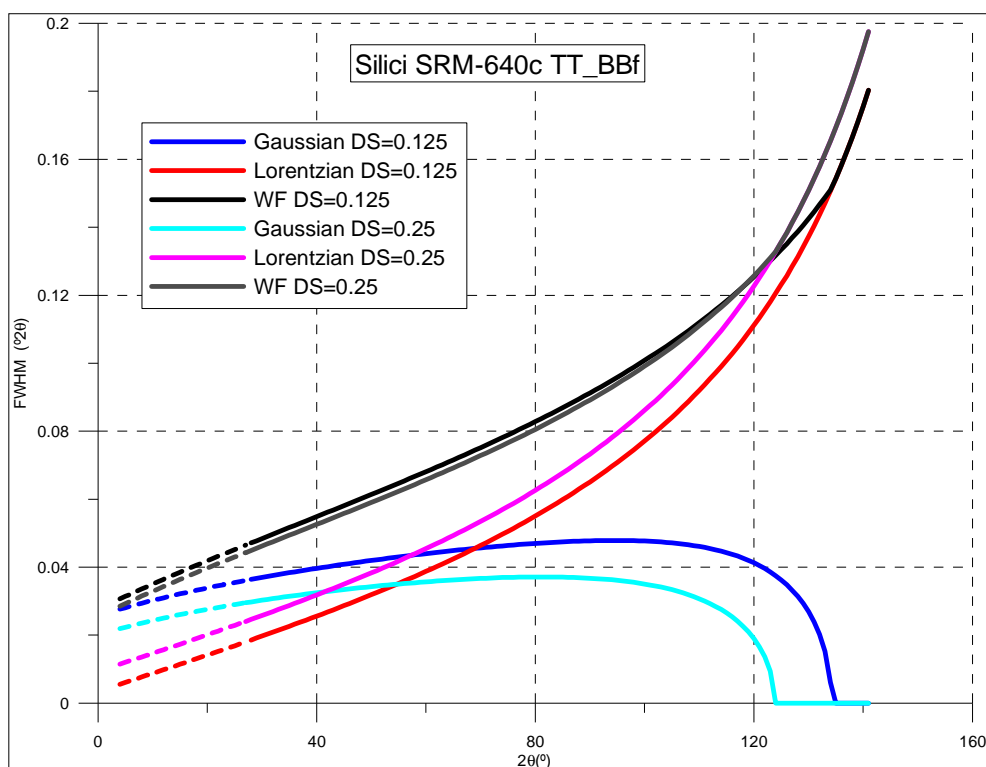


Figura V.61. WF resultat dels afinaments Rietveld amb el Silici SRM-640c en configuració *TT_BBf* (geometria Bragg-Brentano i radiació de Cu $K\alpha_{1+2}$ monocromatitzant amb filtre de Níquel en el difractòmetre θ/θ). El traç discontinu representa zones angulars no mesurades.

Fitxer d'intensitats	A_A1_a12-15.xrdml	Z_A1_a12-15.xrdml	T_A1_a12-15.xrdml	Cr_A1_a12-15.xrdml	Ce_A1_a12-15.xrdml
Número de preparació de mostra	1	2	3	4	5
Codi de l'arranjament experimental	A1_a12-15	A1_a12-15	A1_a12-15	A1_a12-15	A1_a12-15
Característica distintiva de la configuració	DS per IL 5 SS=0.02 M='10'	DS per IL 5 SS=0.02 M='10'	DS per IL 5 SS=0.02 M='10'	DS per IL 5 SS=0.02 M='10'	DS per IL 5 SS=0.02 M='10'
Angle 2θ inicial / Angle 2θ final	20° / 152°	20° / 152°	20° / 152°	20° / 152°	20° / 152°
Mida de pas / Temps de mesura	0.004° / 200 segons	0.004° / 200 segons	0.004° / 200 segons	0.004° / 200 segons	0.004° / 200 segons
Fitxers FullProf	A_A1_a12-15.*	Z_A1_a12-15.*	T_A1_a12-15.*	Cr_A1_a12-15.*	Ce_A1_a12-15.*

Taula 5.43. Arranjaments experimentals i altres característiques de les mesures en els cinc productes del conjunt de patrons NIST d'intensitat. Mesures efectuades en la configuració *A1_a12* (geometria Bragg-Brentano i radiació de Cu $K\alpha_{1+2}$ monocromatitzant amb filtre de Níquel en el difractòmetre *Alpha-1*). DS=esclatxa de divergència; IL=longitud irradiada; SS=esclatxes Soller; M=màscara.

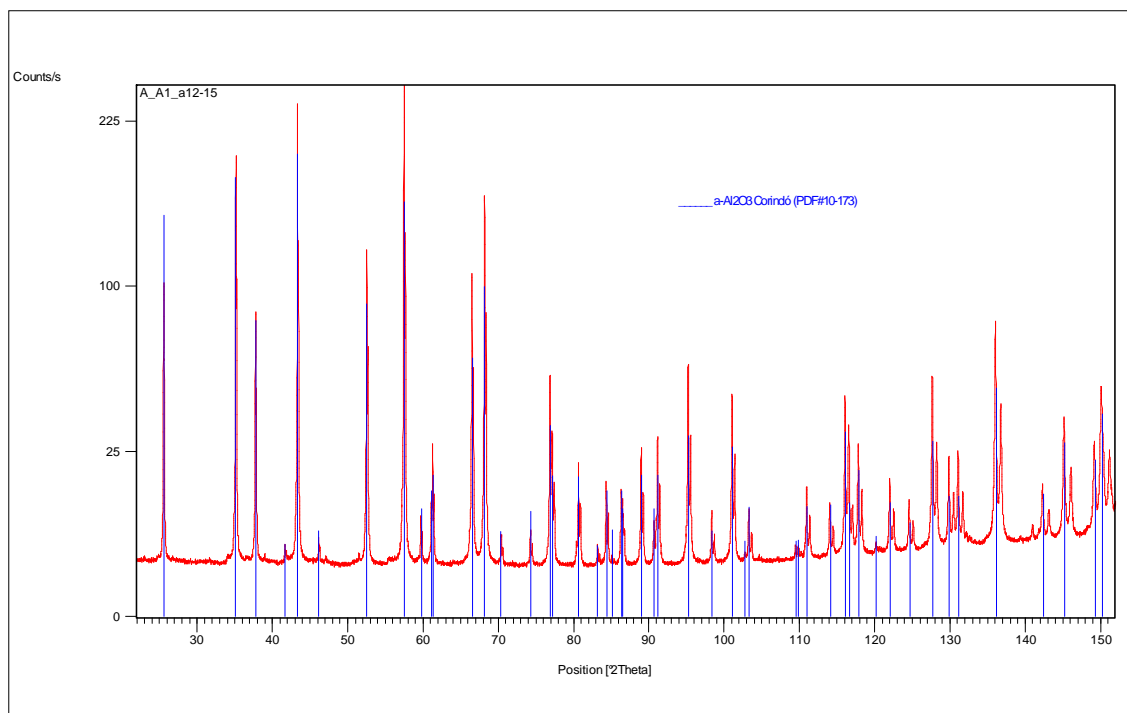


Figura V.62. Diagrama experimental del Al₂O₃ SRM-676 en configuració A1_a12 (equip *Alpha-1* en geometria Bragg-Brentano i radiació de Cu K α_{1+2} monocromatitzant amb filtre de Níquel). En diagrama de barres les posicions K α_1 d'un patró PDF del ICDD [20] del α -Al₂O₃ *Corindó*.

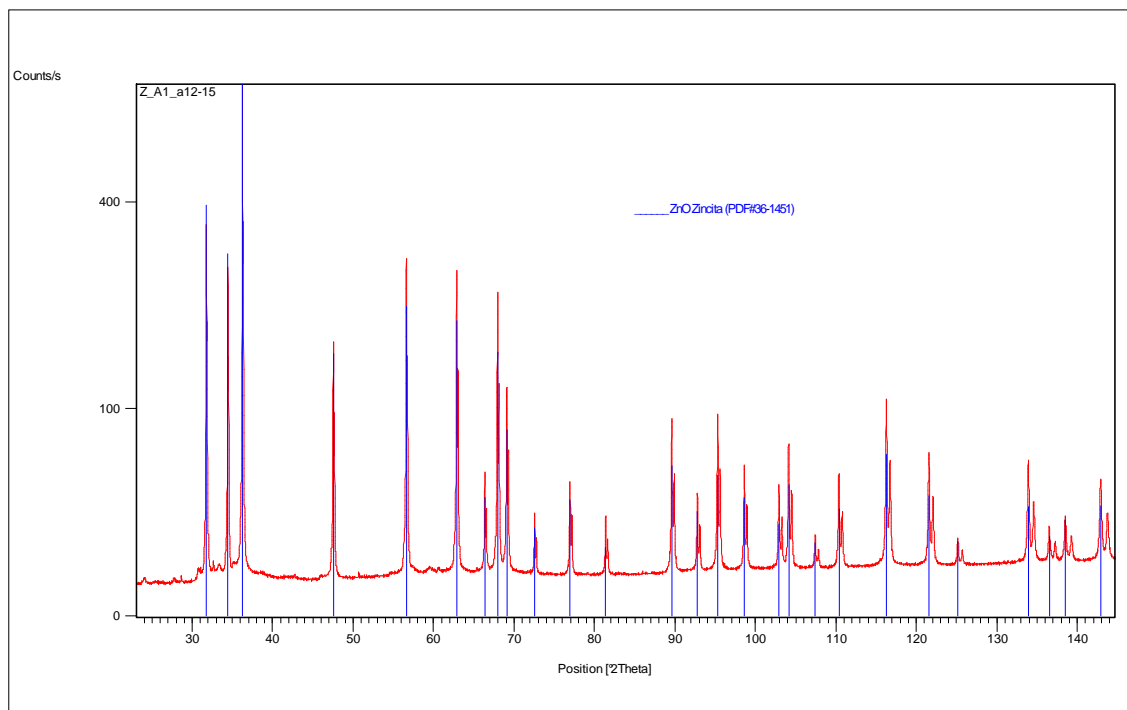


Figura V.63. Diagrama experimental del ZnO SRM-674a en configuració A1_a12 (equip *Alpha-1* en geometria Bragg-Brentano i radiació de Cu K α_{1+2} monocromatitzant amb filtre de Níquel). En diagrama de barres les posicions K α_1 d'un patró PDF del ICDD [21] del ZnO *Zincita*.

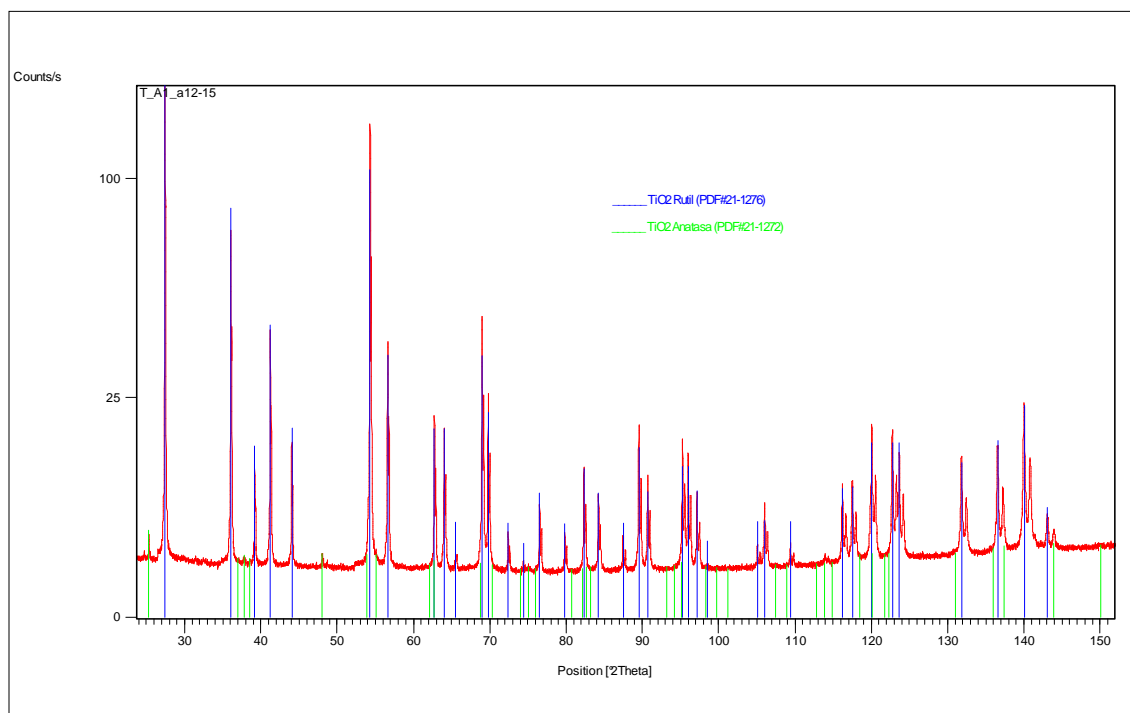


Figura V.64. Diagrama experimental del TiO₂ SRM-674a en configuració A1_a12 (equip *Alpha-1* en geometria Bragg-Brentano i radiació de Cu K α_{1+2} monocromatitzant amb filtre de Níquel). En diagrames de barres les posicions K α_1 de patrons PDF del ICDD de la fase principal TiO₂ *Rutil* [22], i de la fase minoritaria TiO₂ *Anatasa* [23].

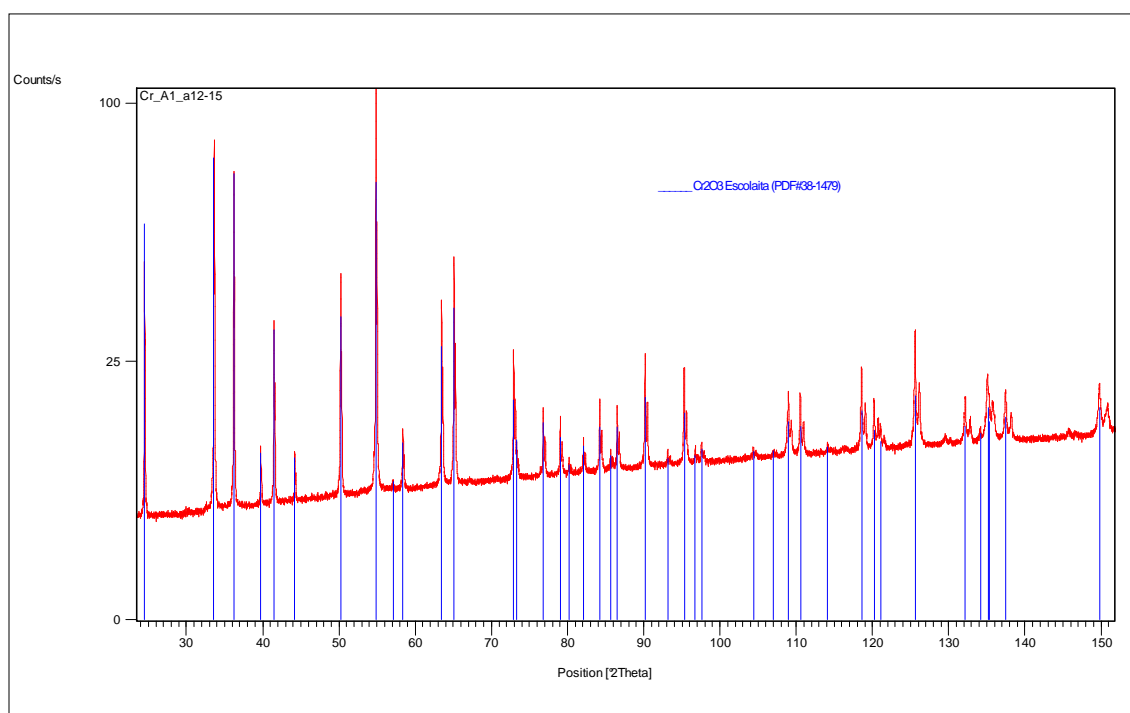


Figura V.65. Diagrama experimental del Cr₂O₃ SRM-674a en configuració A1_a12 (equip *Alpha-1* en geometria Bragg-Brentano i radiació de Cu K α_{1+2} monocromatitzant amb filtre de Níquel). En diagrama de barres les posicions K α_1 d'un patró PDF del ICDD [24] del Cr₂O₃ *Escolaita*.

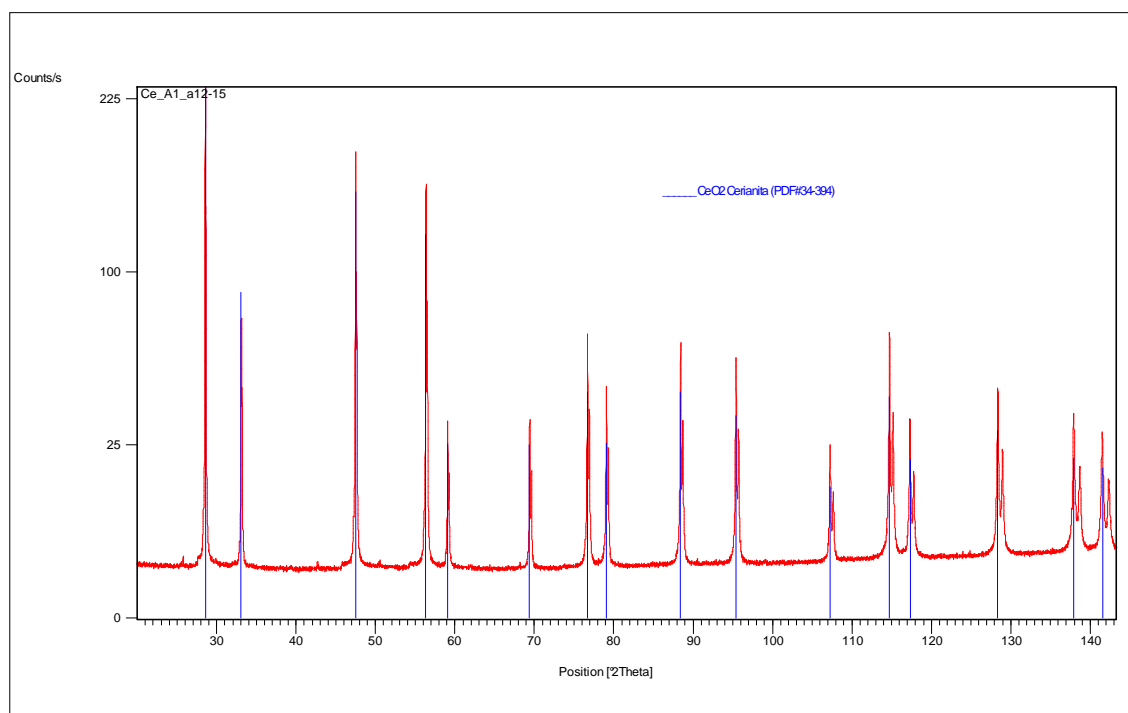


Figura V.66. Diagrama experimental del CeO₂ SRM-674a en configuració A1_a12 (equip *Alpha-1* en geometria Bragg-Brentano i radiació de Cu K α_{1+2} monocromatitzant amb filtre de Níquel). En diagrama de barres les posicions K α_1 d'un patró PDF del ICDD [25] del CeO₂ *Cerianita*.

Resultats dels afinaments

Es presenten els resultats dels afinaments Rietveld ajustant els paràmetres estructurals en base a un model de factors de temperatura isotròpics. La taula 5.44 relaciona el número de paràmetres ajustats i els valors dels paràmetres per la correcció d'asimetria per divergència axial segons FINGER, COX i JEPHCOAT [2], obtinguts després dels ajustos amb el programa XRFit i introduïts fixats en els afinaments.

En el ZnO s'han exclòs de l'afinament les zones angulars principals dels pics d'impureses no identificades.

En el cas del TiO₂ hem ajustat les dues fases observades, el *Rutil* i l'*Anatasa*. S'han semiquantificat obtenint un percentatge en pes relatiu d'*Anatasa* de 0.89 (0.02) %.

Fitxers FullProf	Nº de paràmetres ajustats	S_L	D_L
A_A1_a12-15.*	20	0.02070	0.02200
Z_A1_a12-15.*	19	0.01992	0.01992
T_A1_a12-15.*	22	0.01499	0.01496
Cr_A1_a12-15.*	21	0.00101	0.00087
Ce_A1_a12-15.*	17	0.01500	0.01500

Taula V.44. Número de paràmetres ajustats i paràmetres S_L i D_L per la correcció d'asimetria pels afinaments del cinc compostos del conjunt de patrons NIST d'intensitat en configuració A1_a12 (geometria Bragg-Brentano i radiació de Cu K α_{1+2} monocromatitzant amb filtre de Níquel en el difractòmetre *Alpha-1*).

Els valors dels paràmetres d'asimetria S_L i D_L són pel TiO₂ i pel CeO₂ del mateix ordre que en el LaB₆ i en el NAC. Pel Al₂O₃ i pel ZnO són majors i del mateix ordre que en el Silici. En el cas del Cr₂O₃ els pics són poc asimètrics i resulten valors de S_L i D_L molt petits.

Les figures de la V.67 a la V.71 representen les gràfiques Rietveld dels cinc patrons. En estimació visual es tracta d'ajustos en general satisfactoris.

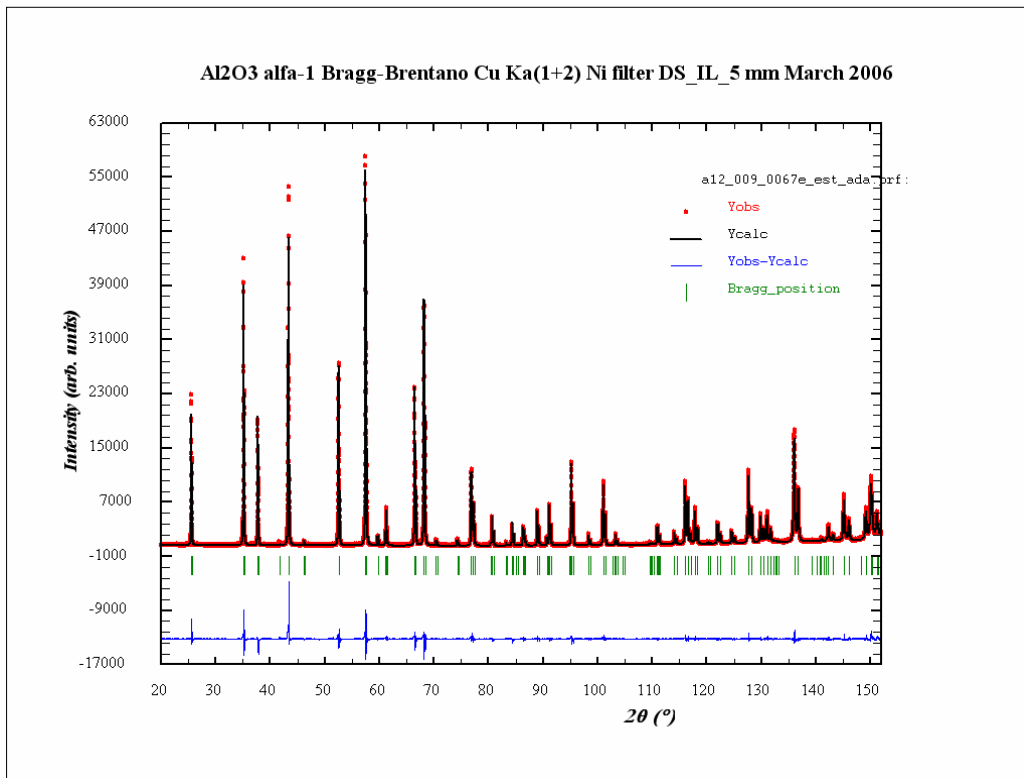


Figura V.67. Gràfica Rietveld corresponent a l'ajust de les dades del Al₂O₃ SRM-676 en configuració A1_a12 (geometria Bragg-Brentano i radiació de Cu K α ₁₊₂ monocromatitzant amb filtre de Níquel en el difractòmetre *Alpha-1*).

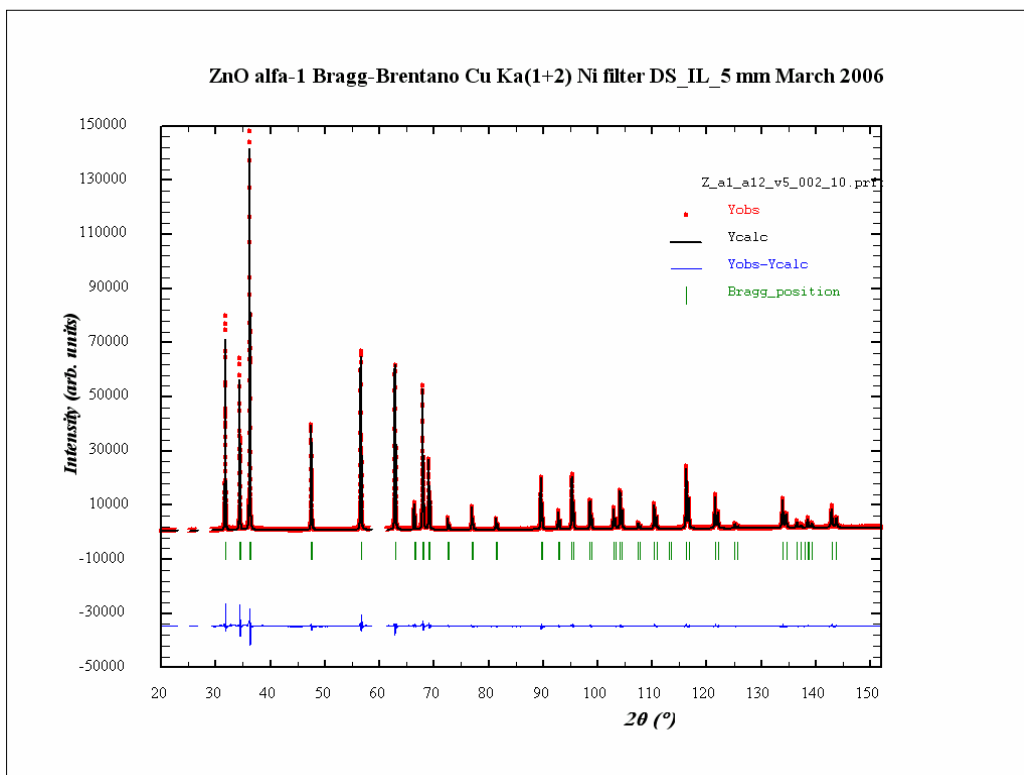


Figura V.68. Gràfica Rietveld corresponent a l'ajust de les dades del ZnO SRM-674a en configuració A1_a12 (geometria Bragg-Brentano i radiació de Cu K α ₁₊₂ monocromatitzant amb filtre de Níquel en el difractòmetre *Alpha-1*).

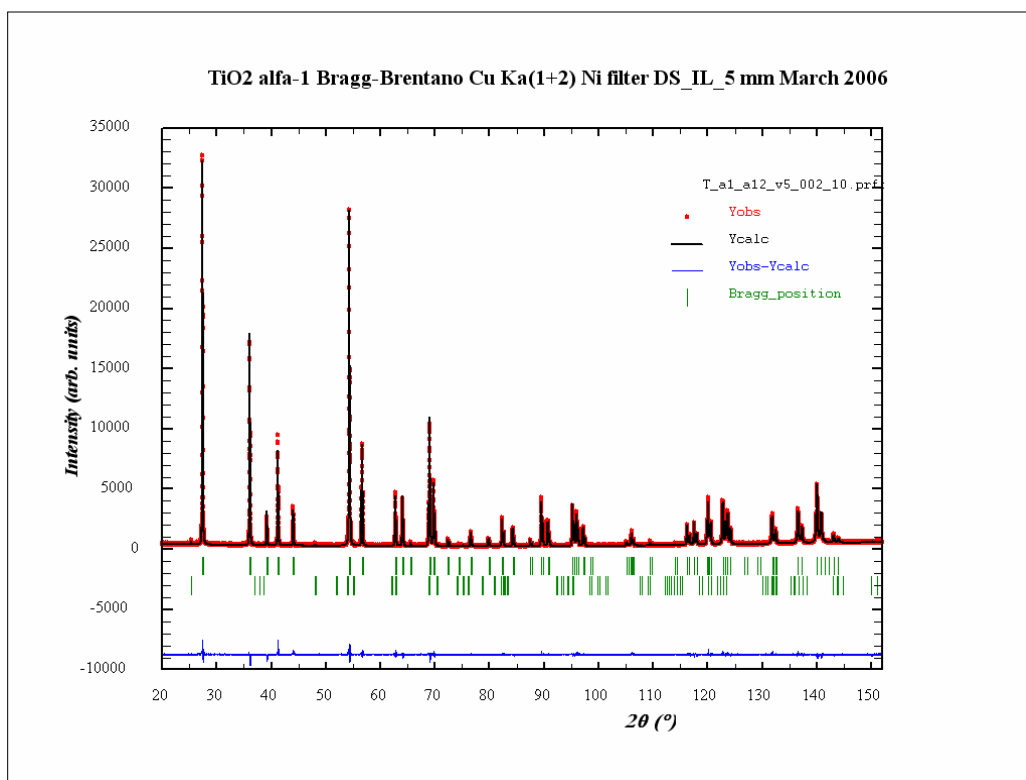


Figura V.69. Gràfica Rietveld corresponent a l'ajust de les dades del TiO₂ SRM-674a en configuració A1_a12 (geometria Bragg-Brentano i radiació de Cu K α_{1+2} monocromatitzant amb filtre de Níquel en el difractòmetre Alpha-1).

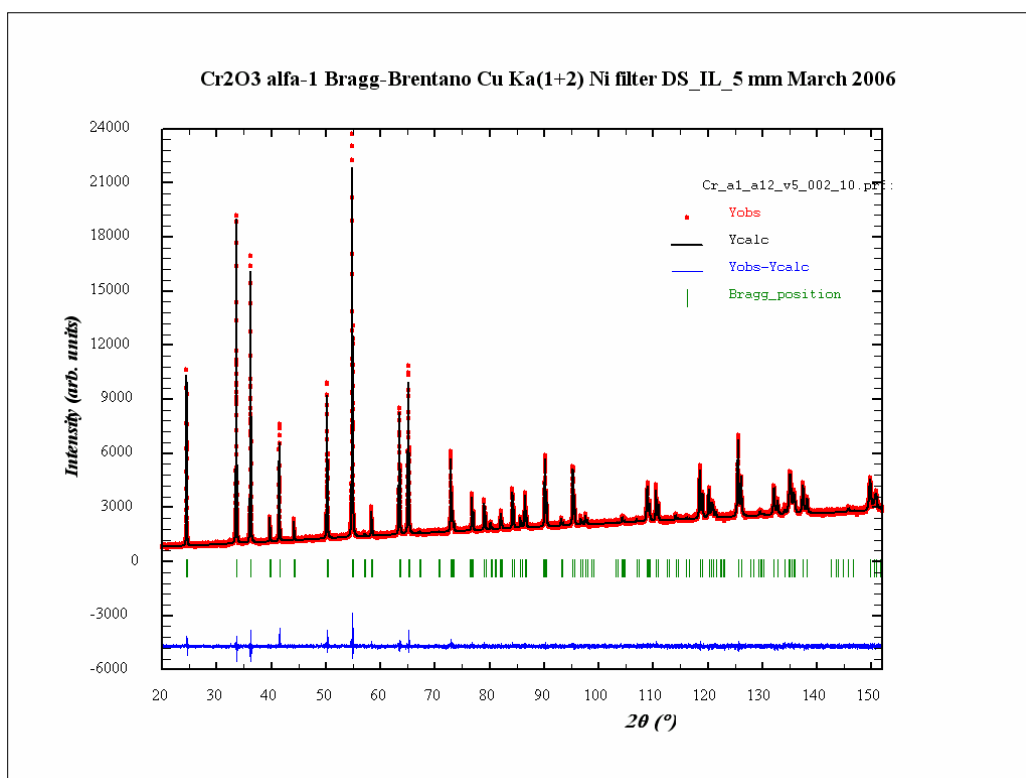


Figura V.70. Gràfica Rietveld corresponent a l'ajust de les dades del Cr₂O₃ SRM-674a en configuració A1_a12 (geometria Bragg-Brentano i radiació de Cu K α_{1+2} monocromatitzant amb filtre de Níquel en el difractòmetre Alpha-1).

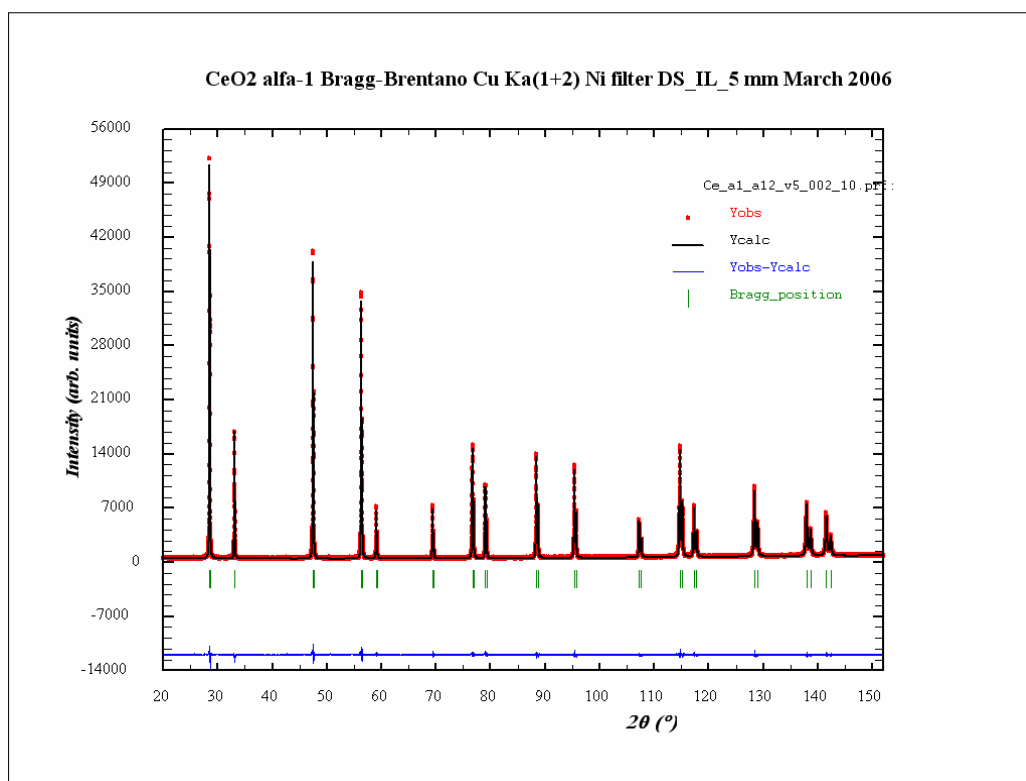


Figura V.71. Gràfica Rietveld corresponent a l'ajust de les dades del CeO_2 SRM-674a en configuració $A1_a12$ (geometria Bragg-Brentano i radiació de $\text{Cu K}\alpha_{1+2}$ monocromatitzant amb filtre de Níquel en el difractòmetre Alpha-1).

La taula 5.45 relaciona els factors d'acord obtinguts.

Fitxers FullProf	R_p	R_{wp}	R_B	R_F	R_E	Chi^2	Nº paràmetres ajustats
A_A1_a12-15.*	4.66	6.40	3.11	1.78	2.59	6.12	20
Z_A1_a12-15.*	4.67	6.71	4.16	2.58	2.20	9.32	19
T_A1_a12-15.*	4.43	5.87	3.38	2.02	4.02	2.13	22
Cr_A1_a12-15.*	2.08	2.74	2.66	2.04	2.18	1.58	21
Ce_A1_a12-15.*	3.55	4.84	2.00	1.25	3.15	2.36	17

Taula 5.45. Número de paràmetres i residuals resultat dels afinaments dels cinc patrons del conjunt NIST d'intensitat. Mesures en configuració $A1_a12$ (geometria Bragg-Brentano i radiació de $\text{Cu K}\alpha_{1+2}$ monocromatitzant amb filtre de Níquel en el difractòmetre Alpha-1).

Els valors dels paràmetres estructurals resultat dels afinaments es reporten a la taula 5.46. Es tracta, per una banda, dels paràmetres de cel·la a i c en el cas de les estructures hexagonals del Al_2O_3 , del ZnO i del Cr_2O_3 , dels paràmetres a i c de l'estructura tetragonal del TiO_2 *Rutil*, i del paràmetre a de l'estructura cúbica del CeO_2 . Per altra banda tenim les coordenades atòmiques fraccionàries no especials, i els factors de temperatura isotròpics.

En el Al_2O_3 obtenim, a l'igual que en cas de la mesura en la configuració $A1_a1$, una cel·la més gran que la de referència. Els valors de les coordenades i dels factors de temperatura són plausibles i les diferències respecte als valors de referència no significatives.

El cas del ZnO és similar en quan a paràmetres estructurals al del Al_2O_3 . La cel·la resulta més gran a la de referència, i les coordenades i factors de temperatura són raonables i equiparables als de referència.

En el TiO_2 *Rutil* tant la cel·la com les coordenades i els factors de temperatura són pràcticament iguals als de referència.

Fitxers FullPROF	a (Å)	c (Å)	Coordenada catió	Coordenada Oxigen	B catió	B Oxigen
Valors de referència						
A_A1_a12-15.*	4.75950(2)	12.99276(6)	z=0.35215(5)	x=0.30618(37)	0.327(19)	0.297(33)
Valors de referència	4.75919(44)	12.99183(17)	z=0.35222(4)	x=0.3066(2)	0.26(2)	0.14(2)
Z_A1_a12-15.*	3.25007(3)	5.20680(6)	-	z=0.38149(193)	0.533(42)	0.525(168)
Valors de referència	3.24907(6)	5.20636(10)	-	z=0.3825(14)	0.63(2)	0.68(7)
T_A1_a12-15.*	4.59395(1)	2.95894(1)	-	x=y=0.30546(20)	0.486(11)	0.332(23)
Valors de referència	4.59394(6)	2.95886(6)	-	x=y=0.3051(2)	0.46(1)	0.36(2)
Cr_A1_a12-15.*	4.95976(1)	13.59705(4)	z=0.34746(4)	x=0.30475(37)	0.123(9)	-0.020(33)
Valors de referència	4.95961(8)	13.59747(25)	z=0.34766(3)	x=0.3051(4)	0.25(1)	0.28(3)
Ce_A1_a12-15.*	5.41159(1)	-	-	-	0.196(9)	0.396(52)
Valors de referència	5.41110(10)	-	-	-	0.28(2)	0.50(2)

Taula 5.46. Paràmetres de cel·la, coordenades atòmiques fraccionaries no especials i factors de temperatura isotròpics, obtinguts dels afinaments Rietveld del cinc patrons del conjunt NIST d'intensitat. Dades obtingudes en configuració A1_a12 (geometria Bragg Brentano, radiació de Cu $K\alpha_{1+2}$ monocromatitzant amb filtre de Níquel en el difractòmetre *Alpha-1*). Els valors de referència són els dels certificats NIST en el cas dels paràmetres de cel·la [11, 26], i els de les determinacions estructurals en el cas de les coordenades i dels factors de temperatura [12, 27-30].

El paràmetre de cel·la del CeO_2 també és més gran al de referència. Els factors de temperatura són plausibles i equiparables als de referència.

En el cas del Cr_2O_3 els valors obtinguts dels factors de temperatura no són satisfactoris. En concret el de l'Oxigen que resulta negatiu. Probablement el fons elevat i les males relacions pic/fons a angles 2θ alts hi tenen a veure. La cel·la i les coordenades atòmiques són raonables.

Les funcions d'amplada (WF)

En els cinc casos els pics són pràcticament lorentzians. El valor més baix del paràmetre η , considerant els resultats dels cinc patrons globalment, és 0.91. El paràmetre η vol fer-se superior a 1.0, i llavors FullProf el fixa a 1.0, a partir de $140.8^\circ 2\theta$ en el Al_2O_3 , entre 24.5 i $86.5^\circ 2\theta$ en el Cr_2O_3 i entre 76.7 i $117.3^\circ 2\theta$ en el CeO_2 .

La figura V.72 representa les contribucions gaussianes de les WF dels cinc patrons. La figura V.73 representa les contribucions lorentzianes i la V.74 representa les WF globals.

Les contribucions gaussianes a la funció de resolució són variades i estranyes. No és important doncs la contribució és molt petita en tots els casos puix es tracta de pics quasi totalment lorentzians.

Les gràfiques que representen la contribució lorentziana indiquen que la contribució és lleugerament major en els casos del Cr_2O_3 i del CeO_2 .

Les WF globals són pràcticament iguals. Tan sols és remarcable que s'observa una lleugera pitjor resolució en el cas del Cr_2O_3 , sobretot per angles 2θ superiors a 80° .

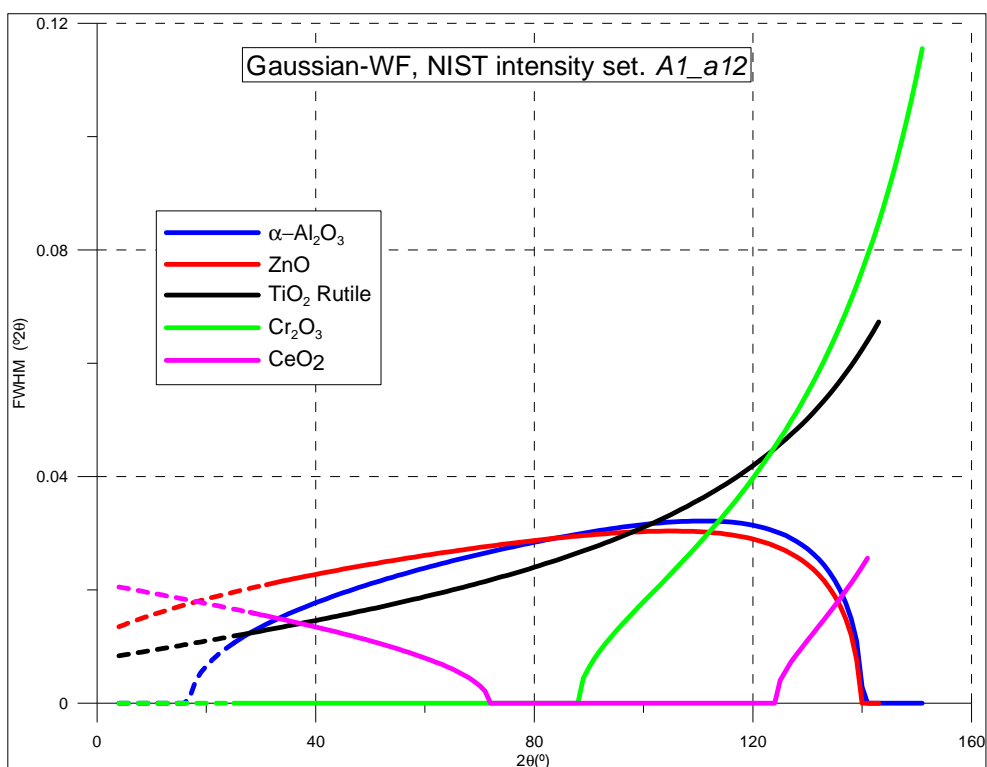


Figura V.72. Contribució gaussiana de les WF pel cinc patrons del conjunt NIST d'intensitat, resultat dels afinaments Rietveld de les dades en configuració A1_a12 (geometria Bragg-Brentano i radiació de Cu $K\alpha_{1+2}$ monocromatitzant amb filtre de Níquel en el difractòmetre *Alpha-1*). El traç discontinu representa zones angulars no mesurades.

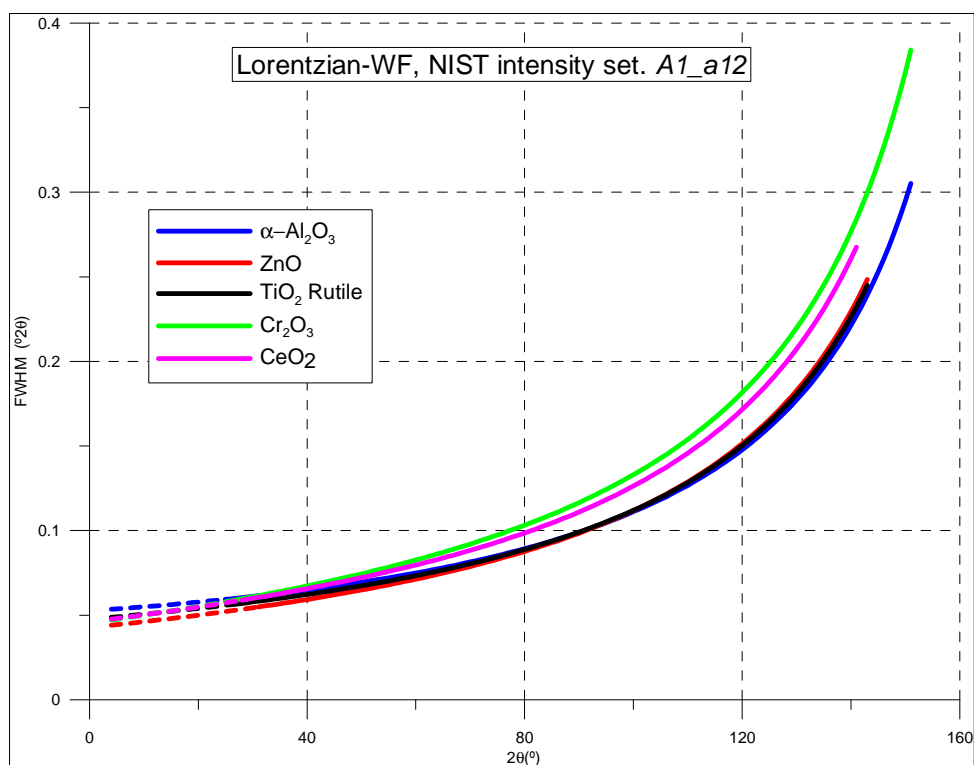


Figura V.73. Contribució lorentziana de les WF pel cinc patrons del conjunt NIST d'intensitat, resultat dels afinaments Rietveld de les dades en configuració A1_a12 (geometria Bragg-Brentano i radiació de Cu $K\alpha_{1+2}$ monocromatitzant amb filtre de Níquel en el difractòmetre *Alpha-1*). El traç discontinu representa zones angulars no mesurades.

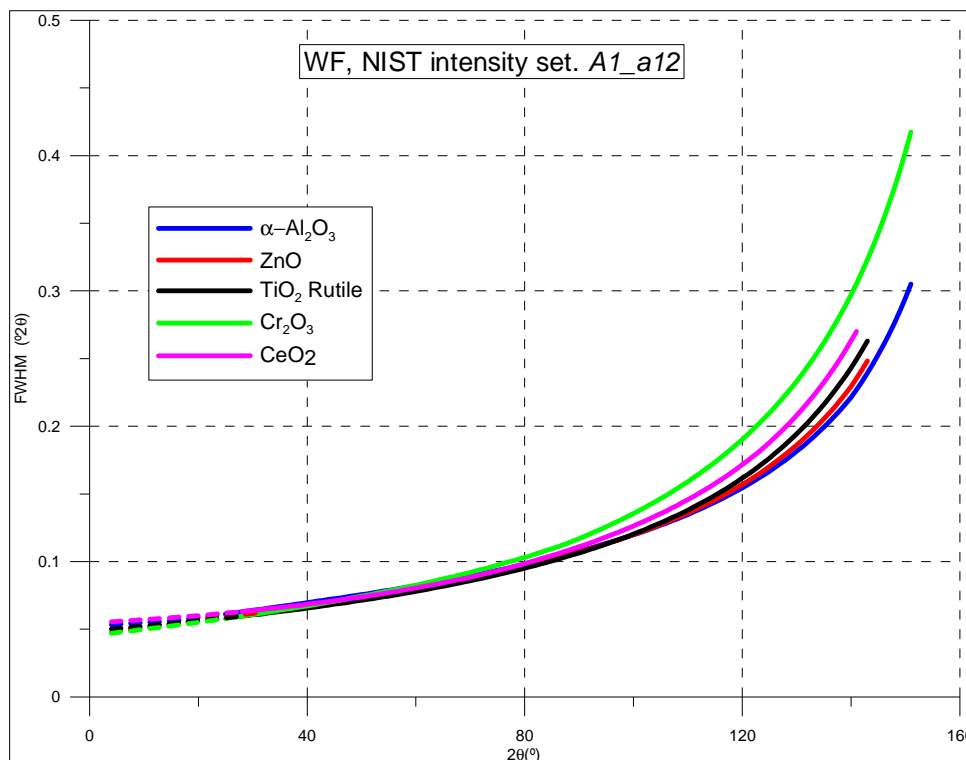


Figura V.74. WF pels cinc patrons del conjunt NIST d'intensitat, resultat dels afinaments Rietveld de les dades en configuració A1_a12 (geometria Bragg-Brentano i radiació de Cu $K\alpha_{1+2}$ monocromatitzant amb filtre de Níquel en el difractòmetre *Alpha-1*). El traç discontinu representa zones angulars no mesurades.

V.1.2.1.5 MESURES AMB EL SiO_2 I AMB EL Si_3N_4 . DIFRACTÒMETRE *Alpha-1* (configuració A1_a12)

Tal i com hem comentat en el capítol III, on a més també expliquem els motius de la seva inclusió en l'estudi de calibratges instrumentals, el SiO_2 (NIST SRM-1878a) i el Si_3N_4 (BAM ERM-ED101) són dos patrons relativament poc absorbents que completen l'estudi amb el conjunt de patrons NIST d'intensitat. Es disposa d'una única mesura per cada patró en les mateixes condicions experimentals que les mesures precedents amb el conjunt de patrons NIST d'intensitat (exceptuant el rang angular de mesura i el temps de mesura per pas). La taula 5.47 és la taula de configuracions d'aquestes mesures.

Fitxer d'intensitats	Q_A1_a12-15.xrdml	SN_A1_a12-15.xrdml
Número de preparació de mostra	1	2
Codi de l'arranjament experimental	A1_a12-15	A1_a12-15
Característica distintiva de l'arranjament	DS per IL 5 SS=0.02 M='10'	DS per IL 5 SS=0.02 M='10'
Angle 2θ inicial / Angle 2θ final	15° / 147°	10° / 142°
Mida de pas / Temps de mesura	0.004° / 220 segons	0.004° / 220 segons
Fitxers FullProf	Q_a1_a12-15.*	SN_a1_a12-15.*

Taula 5.47. Arranjament experimental i altres característiques de les mesures en el SiO_2 SRM-1878a i en el Si_3N_4 ERM-ED101 en configuració A1_a12 (geometria Bragg-Brentano i radiació de Cu $K\alpha_{1+2}$ monocromatitzant amb filtre de Níquel en el difractòmetre *Alpha-1*). DS=esclatxa de divergència; IL=longitud irradiada; SS=esclatxes Soller; M=màscara.

Les figures V.75 i V.76 representen els diagrames experimentals. En el cas del Si_3N_4 el diagrama és en el rang angular limitat de 10 a $90^\circ 2\theta$, i li hem superposat patrons PDF del ICDD de les dues fases polimòrfiques α i β , i de la fase de la impureza de $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ identificada.

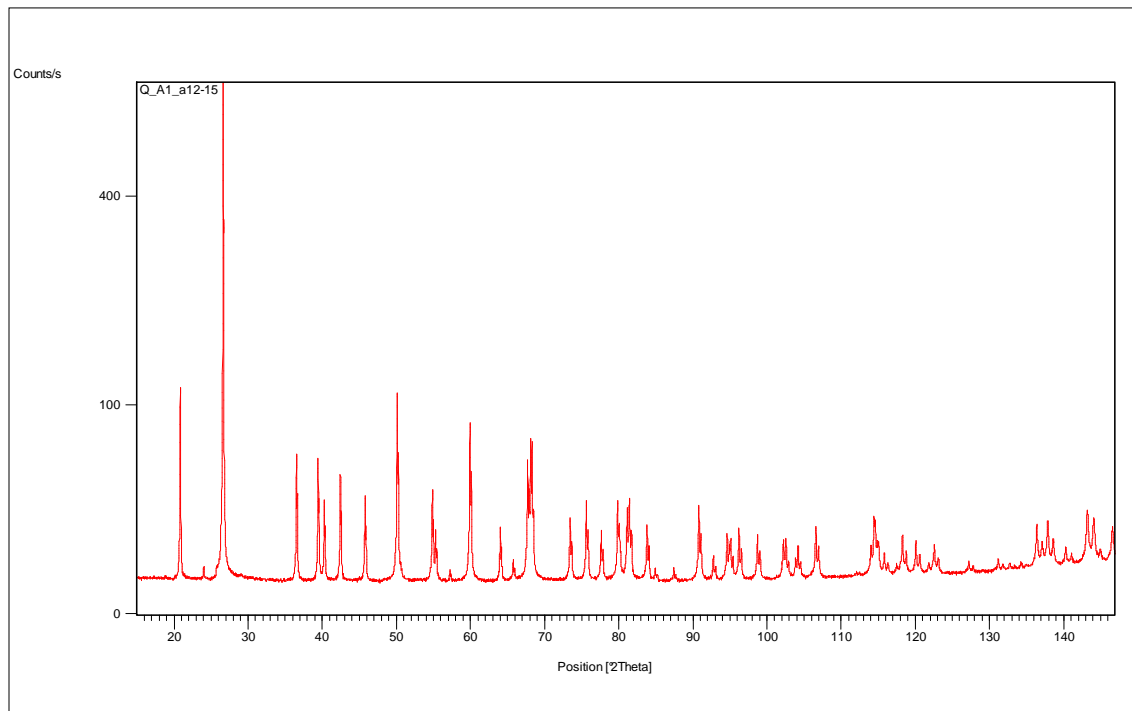


Figura V.75. Diagrama experimental del SiO_2 NIST SRM-1878a en configuració A1_a12 (equip *Alpha-1* en geometria Bragg-Brentano i radiació de $\text{Cu K}\alpha_{1+2}$ monocromatitzant amb filtre de Níquel).

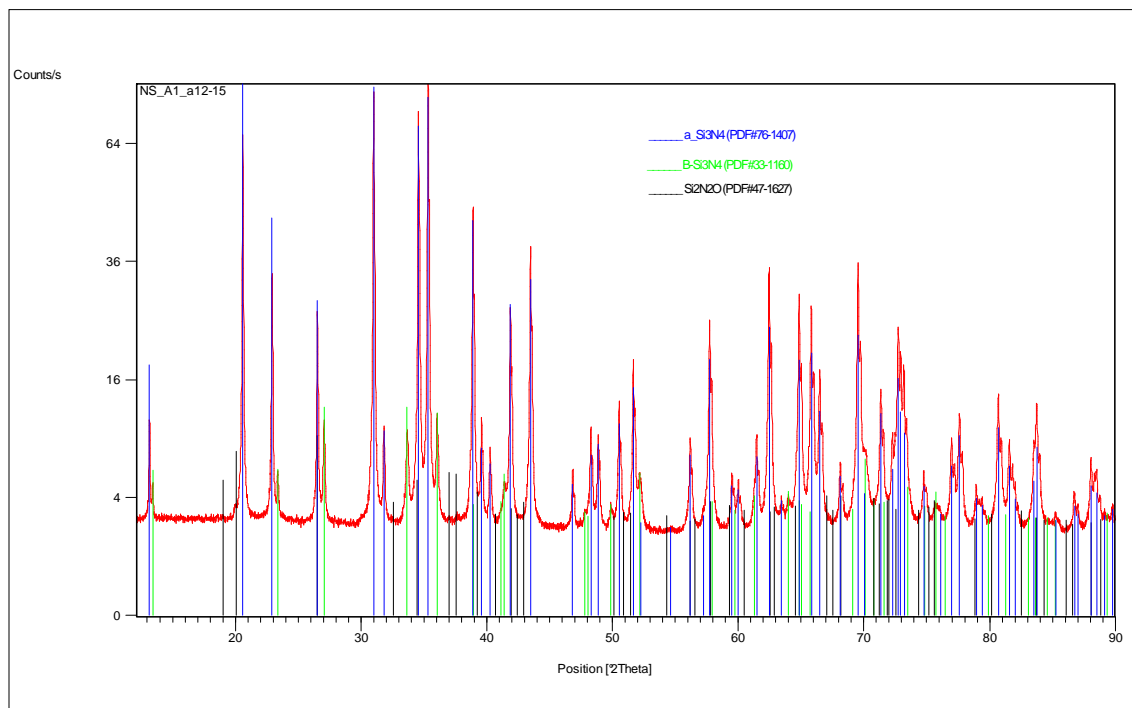


Figura V.76. Diagrama experimental, en el rang angular de 10 a $90^\circ 2\theta$, del Si_3N_4 BAM ERM-ED101 en configuració A1_a12 (equip *Alpha-1* en geometria Bragg-Brentano i radiació de $\text{Cu K}\alpha_{1+2}$ monocromatitzant amb filtre de Níquel). En diagrames de barres les posicions $\text{K}\alpha_1$ de patrons PDF del ICDD de les dues fases polimòrfiques α i β [31, 32], i de la fase d'impureza $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ [33].

Resultats dels afinaments

Presentem resultats dels afinaments Rietveld ajustant els paràmetres estructurals en base a models de factors de temperatura isotròpics. En els dos casos i excepcionalment, i com hem explicat en l'apartat IV.2.4, no hem utilitzat la funció de pseudo-Voigt de THOMSON, COX i HASTINGS [3]. Hem emprat la funció de pseudo-Voigt estàndard que no considera individualment les amplades de les contribucions gaussiana i lorentziana. El motiu és que els pics esdevenen super-lorentzians ja a angles molt baixos, i com que en el cas de la funció de THOMSON, COX i HASTINGS pseudo-Voigt el programa FullProf fixa η igual a 1, el càlcul no descriu adequadament el perfil observat: Els pics calculats són molt més amples que els observats. En canvi en la funció pseudo-Voigt estàndard el programa FullProf permet pics super-lorentzians ($\eta > 1$) i el càlcul descriu adequadament els perfils observats⁴⁶.

La taula 5.48 relaciona el número de paràmetres ajustats i els valors dels paràmetres per la correcció d'asimetria per divergència axial segons FINGER, COX i JEPHCOAT [2], obtinguts després dels ajustos amb el programa XRFit i introduïts fixats en els afinaments.

Fitxers FullProf	Nº de paràmetres ajustats	S_L	D_L
Q_A1_a12-15.*	22	0.01969	0.02000
NS_A1_a12-15.*	50	0.01768	0.01867

Taula 5.48. Número de paràmetres ajustats i paràmetres S_L i D_L per la correcció d'asimetria pels afinaments del SiO_2 i del Si_3N_4 , en configuració A1_a12 (geometria Bragg-Brentano i radiació de $\text{Cu K}\alpha_{1+2}$ monocromatitzant amb filtre de Níquel, en el difractòmetre *Alpha-1*).

Els valors de S_L i D_L són més grans que els obtinguts en les mesures equivalents amb en el LaB_6 i en el NAC.

Les figures V.77 i V.78 representen les gràfiques Rietveld dels dos afinaments. El nivell d'acord segons estimació visual és força satisfactori, tot i que el cas del Si_3N_4 el diagrama de diferències mostra no coincidències considerables.

La taula 5.49 relaciona els factors d'acord obtinguts.

Fitxers FullProf	R_p	R_{wp}	R_B	R_F	R_E	Chi^2	Nº paràmetres ajustats
Q_A1_a12-15.*	5.35	7.2	4.08	3.13	2.74	6.97	22
NS_A1_a12-15.*	3.84	5.01	2.38(α) 2.79(β)	1.38(α) 1.55(β)	2.97	2.84	50

Taula 5.49. Número de paràmetres i residuals resultat dels afinaments del SiO_2 i del Si_3N_4 en configuració A1_a12 (mesures en geometria Bragg-Brentano i radiació de $\text{Cu K}\alpha_{1+2}$ monocromatitzant amb filtre de Níquel en el difractòmetre *Alpha-1*).

A la taula 5.50 reportem els paràmetres de cel·la a i c de les estructures hexagonals del SiO_2 i de les fases α i β del Si_3N_4 , resultat dels afinaments i els de referència. La taula 5.51 relaciona els resultats de l'anàlisi semiquantitativa del Si_3N_4 i els valors certificats. Els resultats a nivell de coordenades atòmiques fraccionàries i paràmetres de temperatura són en general correctes en els dos afinaments.

Els paràmetres de cel·la obtinguts són en general significativament majors als certificats, tant en el cas del SiO_2 com en el cas del Si_3N_4 .

⁴⁶ En els afinaments per l'anàlisi de microestructura d'aquests dos materials hem utilitzat la funció pseudo-Voigt de THOMSON, COX i HASTINGS, considerant funcions de resolució instrumental, i els pics no esdevenen super-lorentzians (apèndix A).

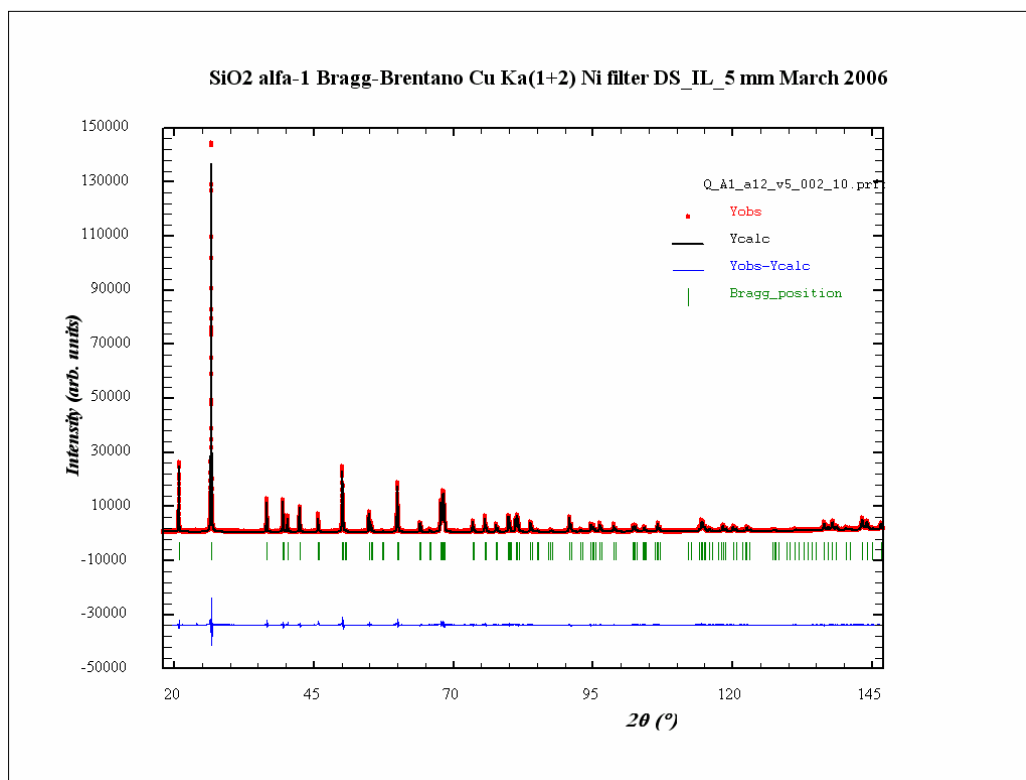


Figura V.77. Gràfica Rietveld corresponent a l'ajust de les dades del SiO₂ NIST SRM-1878a en configuració A1_a12 (geometria Bragg-Brentano i radiació de Cu K α_{1+2} monocromatitzant amb filtre de Níquel en el difractòmetre *Alpha-1*).

Fitxers FullProf	a (Å)	c (Å)
Valors de referència		
Q_a1_a12_v5_002_10.*	4.91400(4)	5.40574(6)
Valors de referència	4.91388(2)	5.40561(2)
SN_a1_a12_v5_002_10.*		
Fase α	7.75249(6)	5.61990(5)
Fase β	7.60507(26)	2.90748(16)
Valors de referència		
Fase α	7.75263(8)	5.61937(6)
Fase β	7.60229(7)	2.90683(3)

Taula 5.50. Paràmetres de cel·la obtinguts dels afinaments Rietveld del SiO₂ i del Si₃N₄. Mesures en configuració A1_a12 (geometria Bragg-Brentano i radiació de Cu K α_{1+2} monocromatitzant amb filtre de Níquel en l'equip *Alpha-1*). Els valors de referència són els dels certificats NIST, tant en el cas del SiO₂ [34] com en el del Si₃N₄ [35]. El patró BAM ERM-ED101 no certifica els paràmetres de cel·la.

	Aquest treball	BAM ERM-ED101
Fracció en pes de fase β en %	7.58(0.22)	7.43(0.09)
Fracció en pes d'impuresa Si₂N₂O en %	0.23(0.10)	-

Taula 5.51. Resultats de l'anàlisi semiquantitativa de fases en la mostra de Si₃N₄, obtinguts en aquest treball després de l'ajust Rietveld, i certificats pel BAM ERM [36]. La fracció en pes de fase β és respecte al total de Si₃N₄, [fracció de β / (fracció β + fracció α)]·100. Mesures en configuració A1_a12 (geometria Bragg-Brentano i radiació de Cu K α_{1+2} monocromatitzant amb filtre de Níquel en l'equip *Alpha-1*).

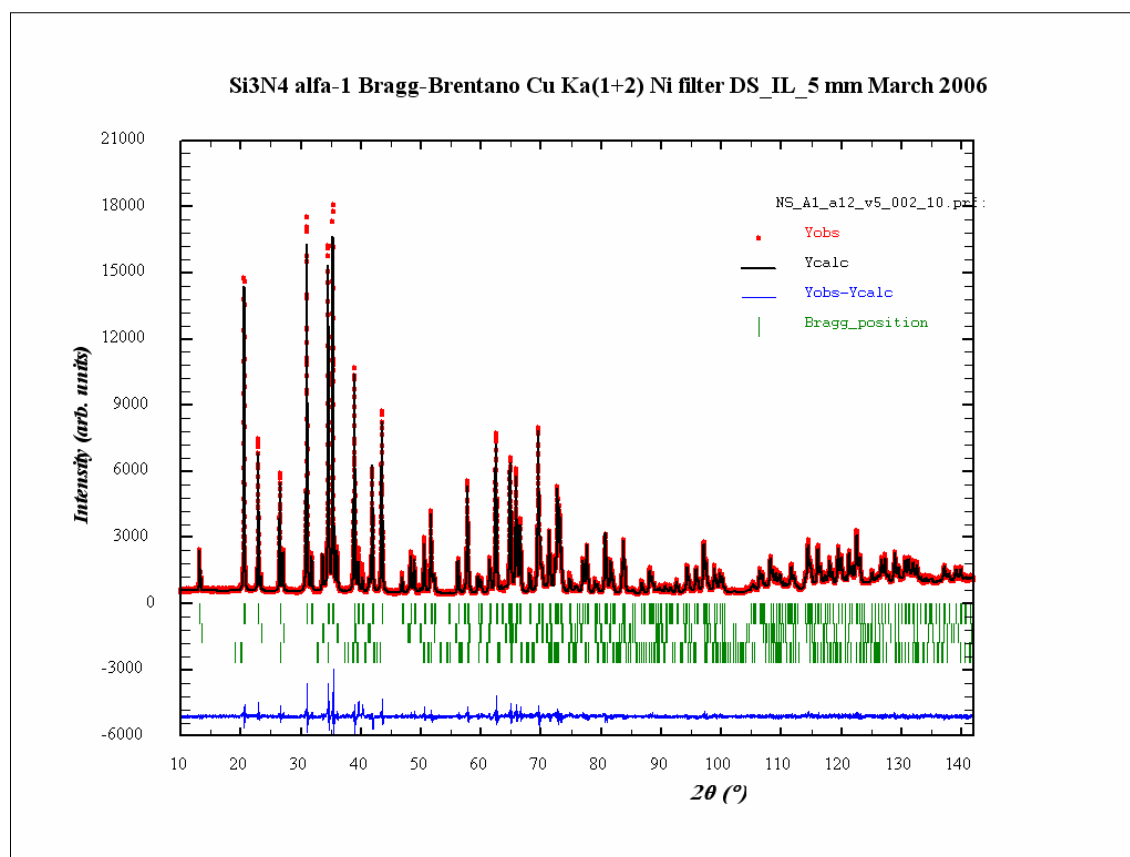


Figura V.78. Gràfica Rietveld corresponent a l'ajust de les dades del Si_3N_4 BAM ERM-ED101 en configuració A1_a12 (geometria Bragg-Brentano i radiació de $\text{Cu K}\alpha_{1+2}$ monocromatitzant amb filtre de Níquel en el difractòmetre *Alpha-1*).

Les funcions d'amplada (WF)

Com ja hem dit es tracta de pics superlorentzians, η varia de 1.14 a angle baix a 1.21 a angle alt en el cas del SiO_2 , i de 1.20 a 1.18 i de 1.24 a 1.08 en el cas de les fases α i β del Si_3N_4 . La figura V.79 representa les WF globals pel SiO_2 i per les fases α i β del Si_3N_4 .

S'observa lleugera millor resolució pel SiO_2 que per la fase α del Si_3N_4 . No prendrem en consideració la corba de resolució instrumental de la fase β del Si_3N_4 doncs es tracta d'una fase força minoritària i tots els seus pics per angles $2\theta > 40^\circ$ estan molt superposats.

V.1.2.1.6 MESURES AMB EL Fe_2O_3 I AMB EL Cr_2O_3 . DIFRACTÒMETRE *Alpha-1* (configuració A1_a12)

El Fe_2O_3 i el Cr_2O_3 són dos compostos que per la seva composició elemental produeixen elevada radiació de fluorescència si es treballa amb radiació de Coure. S'han pres en consideració com a grup per avaluar les diferències en funció del sistema de monocromatització (vegeu capítol III). Disposem d'una mesura per el Fe_2O_3 i d'una altre pel Cr_2O_3 . La del Cr_2O_3 és la mateixa que la presentada en l'apartat precedent V.1.2.1.4. La del Fe_2O_3 és una d'equivalent a nivell de condicions experimentals, tot i que per accident el rang útil de mesura és tan sols fins $125^\circ 2\theta$. La taula 5.52 és la taula d'arranjaments experimentals d'aquestes mesures.

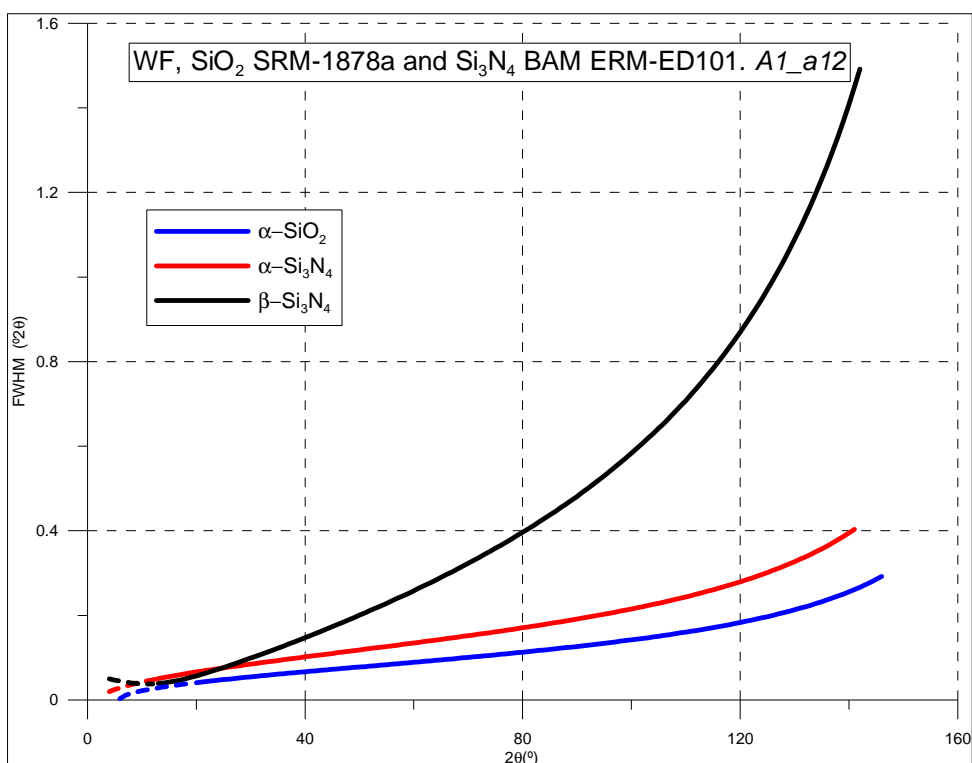


Figura V.79. WF del SiO_2 i de les fases α i β del Si_3N_4 . Resultat dels afinaments Rietveld de les dades en configuració A1_a12 (geometria Bragg-Brentano i radiació de $\text{Cu K}\alpha_{1+2}$ monocromatitzant amb filtre de Níquel en el difractòmetre *Alpha-1*). El traç discontinu representa zones angulars no mesurades.

Fitxer d'intensitats	F_A1_a12-15.xrdml	Cr_A1_a12-15.xrdml
Número de preparació de mostra	1	2
Codi de l'arranjament experimental	A1_a12-15	A1_a12-15
Característica distintiva de l'arranjament	DS per IL 5 SS=0.02 M='10'	DS per IL 5 SS=0.02 M='10'
Angle 2θ inicial / Angle 2θ final	20° / 125°	20° / 152°
Mida de pas / Temps de mesura	0.004° / 220 segons	0.004° / 200 segons
Fitxers FullProf	F_A1_a12-15.*	Cr_A1_a12-15.*

Taula 5.52. Arranjaments experimentals i altres característiques de les mesures en el Fe_2O_3 i en el Cr_2O_3 . Mesures efectuades en configuració A1_a12 (geometria Bragg-Brentano i radiació de $\text{Cu K}\alpha_{1+2}$ monocromatitzant amb filtre de Níquel en el difractòmetre *Alpha-1*). DS=escletxa de divergència; IL=longitud irradiada; SS=escletxes Soller; M=màscara.

El diagrama experimental del Cr_2O_3 és el de la figura V.65. La figura V.80 representa el diagrama experimental del Fe_2O_3 . La figura inclou addicionalment el diagrama corregit a valors d'intensitat per divergència fixa de 0.5^{047} . El fons elevat i la mala resolució pic/fons observats en el diagrames de la figura V.80 són conseqüència de la forta senyal de fluorescència del Ferro.

⁴⁷ La correcció a valors d'intensitat per divergència fixa s'ha realitzat per mitjà de l'algorisme inclòs en el software d'avaluació de diagrames Difracció de pols *X'Pert Highscore* de *PANalytical* [37].

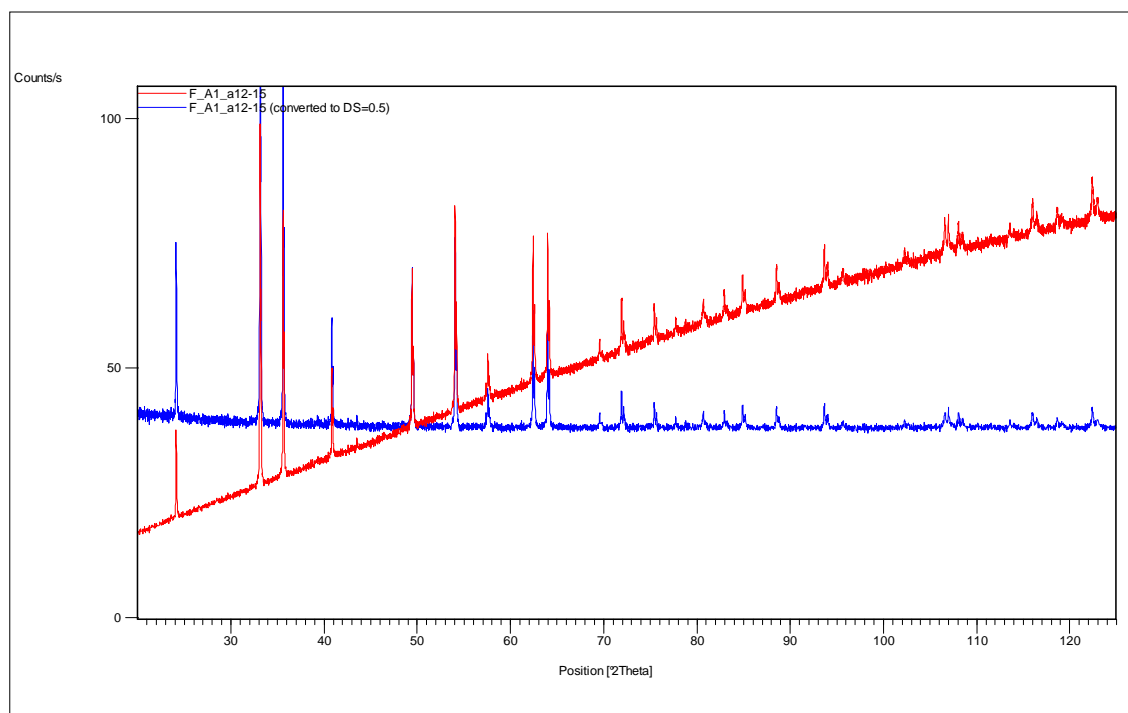


Figura V.80. Diagrama experimental, i diagrama corregit a valors d'intensitat per finestra de divergència fixa de 0.5° , del Fe_2O_3 (producte *Carlo Erba* comercial), obtingut en configuració *A1_a12* (equip *Alpha-1* en geometria Bragg-Brentano i radiació de $\text{Cu K}\alpha_{1+2}$ monocromatitzant amb filtre de Níquel).

Resultats dels afinaments

Es tracta d'afinaments Rietveld dels anomenats d'estructura. En el cas del Cr_2O_3 els resultats són els ja reportats a la secció V.1.2.1.4.

La taula 5.53 relaciona el número de paràmetres ajustats i els valors dels paràmetres per la correcció d'asimetria per divergència axial segons FINGER, COX i JEPHCOAT [2], obtinguts després dels ajustos amb el programa XRFit i introduïts fixats en els afinaments.

Fitxers FullProf	Nº de paràmetres ajustats	S_L	D_L
F_a1_a12_v5_002_10.*	20	0.01500	0.01500
Cr_a1_a12_v5_002_10.*	21	0.00101	0.00087

Taula 5.53. Número de paràmetres ajustats i paràmetres S_L i D_L per la correcció d'asimetria pels afinaments del Fe_2O_3 i del Cr_2O_3 , en configuració *A1_a12* (geometria Bragg-Brentano i radiació de $\text{Cu K}\alpha_{1+2}$ monocromatitzant amb filtre de Níquel, en el difractòmetre *Alpha-1*).

En el Fe_2O_3 obtenim pràcticament el mateix resultat amb i sense correcció d'asimetria. Aplicant la correcció amb S_L i D_L de 0.015 els resultats de l'ajust són lleugerament millors.

La figura V.81 és la de la gràfica Rietveld del Fe_2O_3 . L'ajust és aparentment excel·lent amb un diagrama de diferències pràcticament pla. Però el resultat és enganyós per causa del fons alt i de les males relacions pic fons, especialment a angles 2θ majors de 65° .

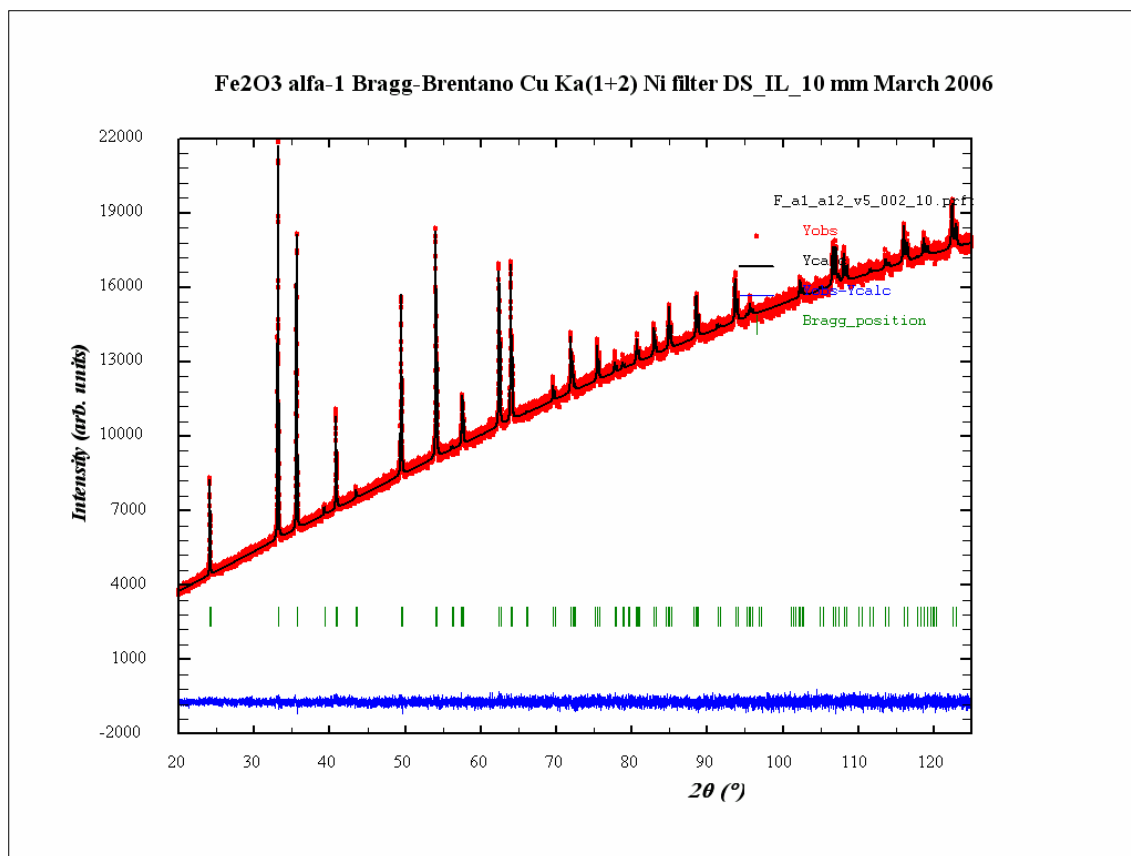


Figura V.81. Gràfica Rietveld corresponent a l'ajust de les dades del Fe_2O_3 (comercial *Carlo Erba*) en configuració *A1_a12* (geometria Bragg-Brentano i radiació de $\text{Cu K}\alpha_{1+2}$ monocromatitzant amb filtre de Níquel en el difractòmetre *Alpha-1*).

A la taula 5.54 relacionem els factors d'acord. Els factors R_p i R_{wp} són molt petits doncs les diferències observat calculat esdevenen molt petites per causa del fons elevat.

Fitxers FullProf	R_p	R_{wp}	R_B	R_F	R_E	Chi^2	Nº paràmetres ajustats
F_A1_a12-15.*	0.77	0.78	5.36	5.26	0.93	1.13	20
Cr_a1_a12-15.*	2.08	2.74	2.66	2.04	2.18	1.58	21

Taula 5.54. Número de paràmetres i residuals resultat dels afinaments del Fe_2O_3 i del Cr_2O_3 . Mesures en configuració *A1_a12* (geometria Bragg-Brentano i radiació de $\text{Cu K}\alpha_{1+2}$ monocromatitzant amb filtre de Níquel en el difractòmetre *Alpha-1*).

A la taula 5.55 trobem, pel Fe_2O_3 i pel Cr_2O_3 , els valors resultants dels afinaments dels paràmetres de cel·la a i c , de les coordenades atòmiques fraccionàries no especials i dels factors de temperatura isotròpics, i els respectius valors de referència.

En el Fe_2O_3 per una banda la cel·la obtinguda és major que la de referència. Per altre banda el factor de temperatura del Oxigen és aberrant doncs resulta negatiu. La causa cal buscar-la de nou en la mala qualitat de les dades per l'elevada senyal de fluorescència.

Fitxers Rietveld	a (Å)	c (Å)	Coordenada catió	Coordenada Oxigen	B catió	B Oxigen
Valors de referència						
F_a1_a12-15.*	5.03550(4)	13.7501(11)	z=0.35543(5)	x=0.30519(49)	0.068(26)	-0.399(66)
Valors de referència	5.0356	13.7489	z=0.35534(6)	x=0.3056(9)	0.32(3)	0.40(7)
Cr_a1_a12-15.*	4.95976(1)	13.59705(4)	z=0.34746(4)	x=0.30475(37)	0.123(9)	-0.020(33)
Valors de referència	4.95961(8)	13.59747(25)	0.34766(3)	0.3051(4)	0.25(1)	0.28(3)

Taula 5.55. Paràmetres de cel·la, coordenades atòmiques fraccionàries no especials i factors de temperatura isotròpics, obtinguts dels afinaments Rietveld del Fe_2O_3 (comercial *Carlo Erba*) i del Cr_2O_3 SRM-674a. Dades en configuració A1_a12 (geometria Bragg-Brentano, radiació de Cu $K\alpha_{1+2}$ monocromatitzant amb filtre de Níquel en el difractòmetre *Alpha-1*). Els valors de referència són els del certificat NIST en el cas dels paràmetres de cel·la del Cr_2O_3 [26], els del PDF#33-664 [38] en el cas dels paràmetres de cel·la del Fe_2O_3 , i els de les determinacions estructurals en el cas de les coordenades i dels factors de temperatura [29].

Les funcions d'amplada (WF)

En el Fe_2O_3 els pics són també força lorentzians: η varia de 0.81 a $24.1^\circ 2\theta$ a 0.96 a $124.8^\circ 2\theta$.

A la figura V.82 és comparen les WF del Fe_2O_3 i del Cr_2O_3 . Resulten molt similars entre si.

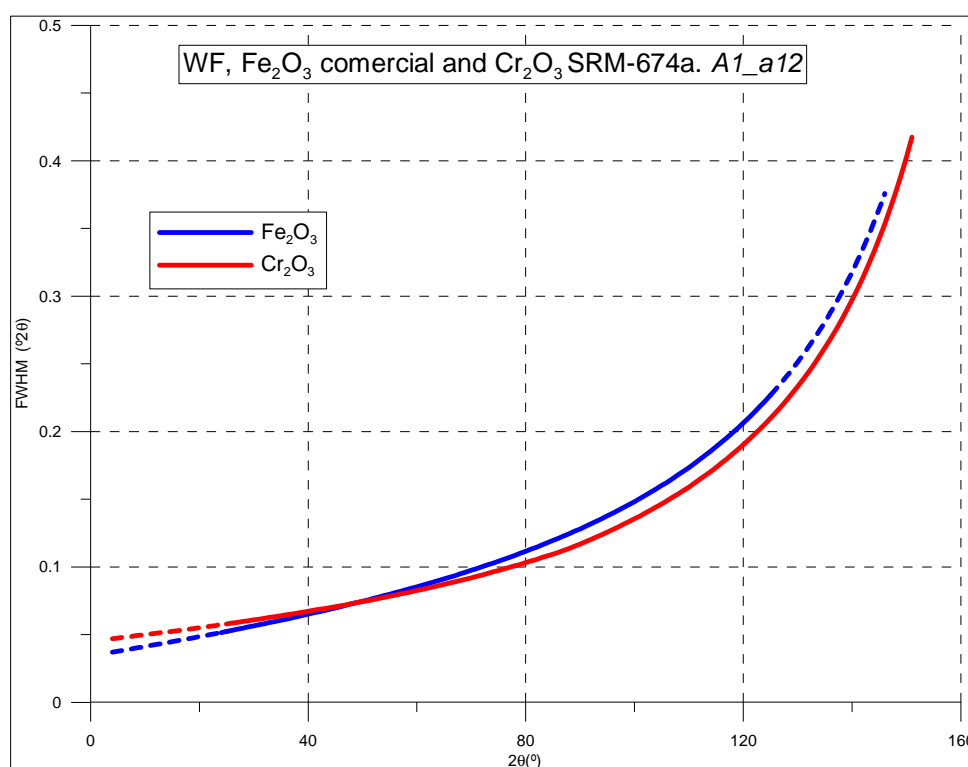


Figura V.82. WF del Fe_2O_3 i del Cr_2O_3 . Resultat dels afinaments Rietveld de les dades en configuració A1_a12 (geometria Bragg-Brentano i radiació de Cu $K\alpha_{1+2}$ monocromatitzant amb filtre de Níquel en el difractòmetre *Alpha-1*). El traç discontinu representa zones angulars no mesurades.

V.1.2.1.7 MESURA AMB L'AMOXICIL-INA TRIHIDRAT. DIFRACTÒMETRE *Alpha-1* (configuració A1_a12)

Es Tracta d'una mesura efectuada en condicions experimentals similars a la realitzada en configuració A1_a1 (mateix equip *Alpha-1* i en geometria Bragg-Brentano però amb la radiació $K\alpha_1$ del Coure). Amb tot en aquest cas la mesura és sense *beam-knife*, amb el valor màxim de longitud activa del detector i no es va reduir el gruix de la mostra analitzada (vegeu subapartat V.1.1.5).

La taula 5.56 descriu l'arranjament experimental i altres característiques de la mesura, i la figura V.83 representa el diagrama experimental.

Fitxer d'intensitats	TA_A1_a12-13.xrdml
Número de preparació de mostra	1
Codi de l'arranjament experimental	A1_a12-13
Característica distintiva de la configuració	DS = 0.125° SS=0.02 M='10'
Angle 2θ inicial / Angle 2θ final	5° / 55°
Mida de pas / Temps de mesura	0.008° / 500 segons
Fitxers Rietveld	TA_A1_a12-13.*

Taula 5.56. Configuració i altres característiques de la mesura amb l'Amoxicil·lina Trihidrat en configuració A1_a12 (geometria Bragg-Brentano i radiació de Cu $K\alpha_{1+2}$ monocromatitzant amb filtre de Níquel en el difractòmetre *Alpha-1*). DS=escletxa de divergència; SS=escletxes Soller; M=màscara.

Resultats de l'afinament

Com en el cas de la mesura en la configuració A1_a1 presentem els resultats de l'ajust tipus 'pattern-matching'.

La taula 5.57 relaciona el número de paràmetres ajustats i els valors dels paràmetres per la correcció d'asimetria per divergència axial segons FINGER, COX i JEPHCOAT [2], obtinguts després dels ajustos amb el programa XRFit i introduïts fixats en l'afinament Rietveld.

Fitxers FullProf	Nº de paràmetres ajustats	S_L	D_L
TA_A1_a12-13.*	10	0.01969	0.02000

Taula 5.57. Número de paràmetres ajustats i paràmetres S_L i D_L per la correcció d'asimetria per l'afinament amb l'Amoxicil·lina Trihidrat en configuració A1-a12 (geometria Bragg-Brentano i radiació de Cu $K\alpha_{1+2}$ monocromatitzant amb filtre de Níquel en el difractòmetre *Alpha-1*).

Els valors de S_L i D_L són majors que els obtinguts en els casos del LaB_6 i del NAC (0.015) i són del mateix ordre, per exemple, que els obtinguts pel Silici, pel Al_2O_3 i pel SiO_2 (0.020).

La figura V.84 és la de la gràfica Rietveld resultat de l'ajust. El diagrama de diferències mostra un grau de desacord considerable. No ha estat possible descriure prou adequadament la forma dels pics. Malgrat això les posicions dels pics estan ben determinades, i les intensitats i les FWHM obtingudes són probablement prou correctes.

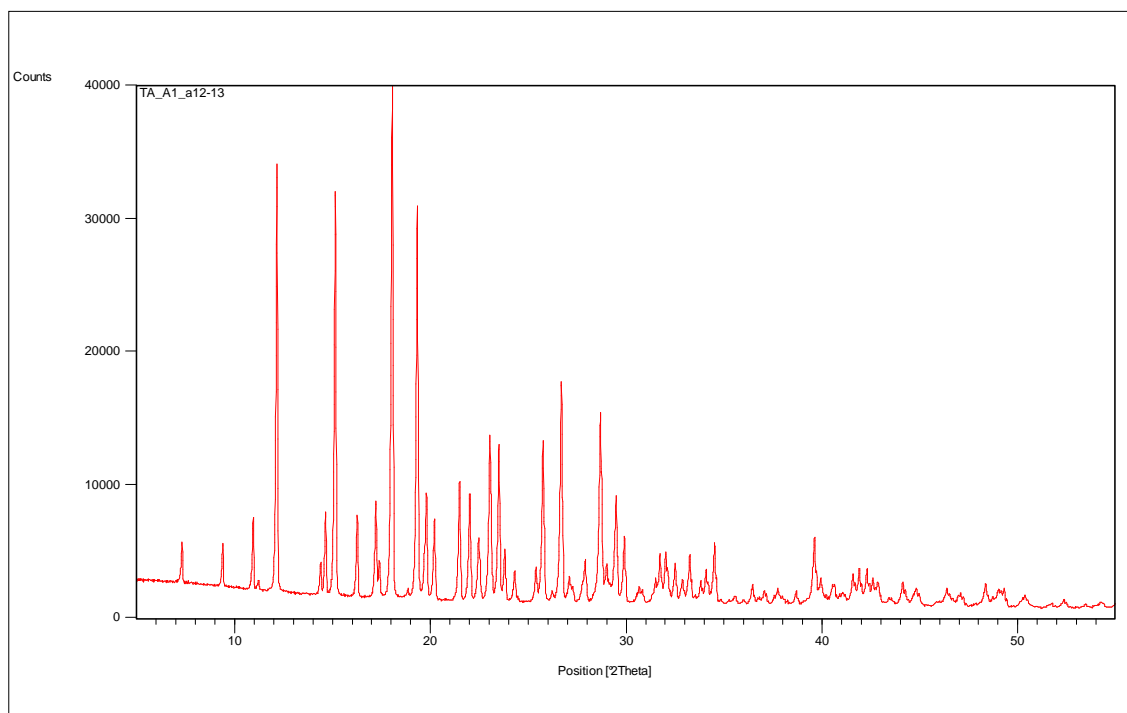


Figura V.83. Diagrama experimental corresponent a la mesura amb l'Amoxicil·lina Trihidrat en configuració A1_a12 (geometria Bragg-Brentano i radiació de Cu $K\alpha_{1+2}$ monocromatitzant amb filtre de Níquel en el difractòmetre *Alpha-1*).

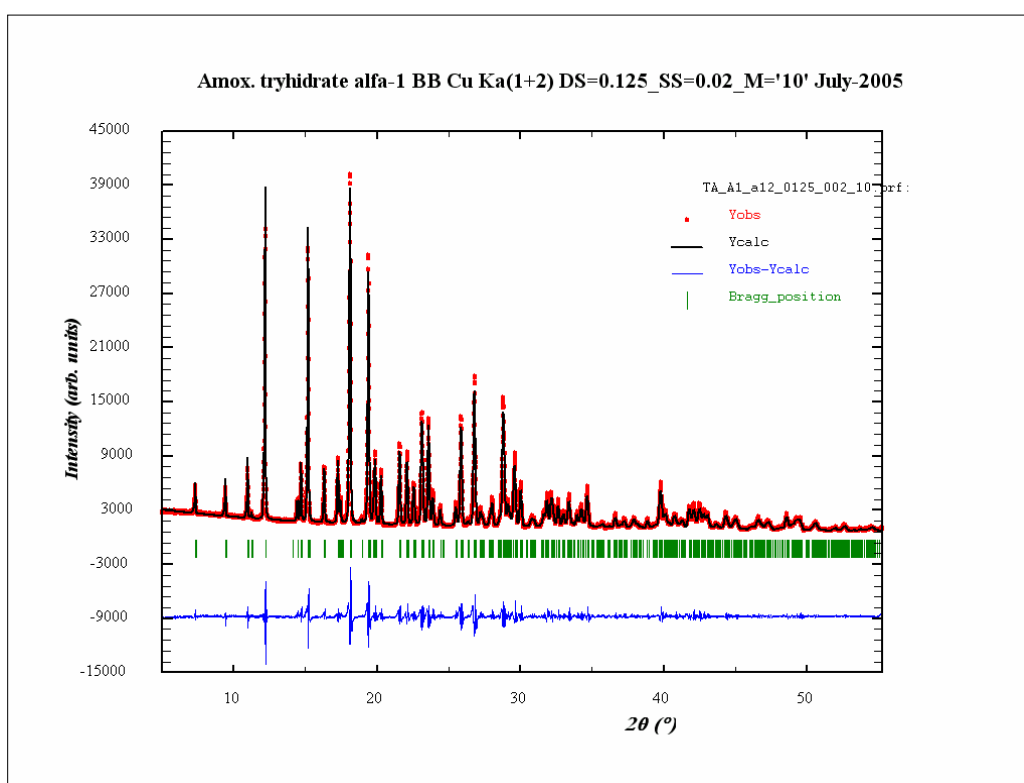


Figura V.82. Gràfica Rietveld corresponent a l'ajust de les dades de l'Amoxicil·lina Trihidrat en configuració A1_a12 (geometria Bragg-Brentano i radiació de Cu $K\alpha_{1+2}$ monocromatitzant amb filtre de Níquel en el difractòmetre *Alpha-1*).

Els índexs d'acord resultat de l'afinament es reporten a la taula 5.58.

Fitxers FullProf	R _p	R _{wp}	R _E	Chi ²	Nº paràmetres ajustats
TA_A1_a12-13.*	6.97	9.23	2.02	20.8	10

Taula 5.58. Número de paràmetres i residuals resultat de l'afinament amb l'Amoxicil·lina Trihidrat en configuració A1_a12 (geometria Bragg-Brentano i radiació de Cu K α_{1+2} monocromatitzant amb filtre de Níquel, en el difractòmetre Alpha-1).

Els índexs d'acord són alts en relació als dels afinaments fins ara presentats. Els residuals reflecteixen les imperfeccions de l'ajust.

La taula 5.59 relaciona els paràmetres de cel·la *a*, *b* i *c* de l'estructura ortoròmbica de l'Amoxicil·lina Trihidrat, els resultat de l'afinament i els de la referència bibliogràfica.

Fitxers FullProf	a (Å)	b (Å)	c (Å)
TA_A1_a12-13.*	15.706(10)	18.732(10)	6.653(3)
Valors de referència	15.622(17)	18.785(14)	6.645(9)

Taula 5.59. Paràmetres de cel·la obtinguts de l'afinament 'pattern-matching' en l'Amoxicil·lina Trihidrat en configuració A1_a12 (geometria Bragg-Brentano i radiació de Cu K α_{1+2} monocromatitzant amb filtre de Níquel, en el difractòmetre Alpha-1). Els valors de referència són els de la determinació estructural [13].

S'observen diferències importants entre els paràmetres de cel·la obtinguts i els de referència. El volum de cel·la amb els paràmetres resultat de l'afinament resulta lleugerament més gran que el de la cel·la de referència. Com ja hem comentat en l'subapartat V.1.1.5 probablement els paràmetres de cel·la de la referència no són prou correctes. Amb tot, i de forma similar a com passa amb les dades de geometria Bragg-Brentano i radiació de Coure K α_1 (configuració A1_a1), cal remarcar que s'observen correlacions altes entre els tres paràmetres de cel·la afinats i entre cada un d'ells i el paràmetre global SYCOS de correcció de la posició.

La funció d'amplada (WF)

Presentem la WF a títol orientatiu tot i ésser conscients de les limitacions de l'ajust. η vol ser superior a 1 i llavors és força per programa igual a 1.0 per valors 2θ inferiors a 15°. Per 2θ majors η esdevé 0.35 a 31.5 ° i és manté constant fins al final del diagrama. La figura V.85 representa la WF obtinguda.

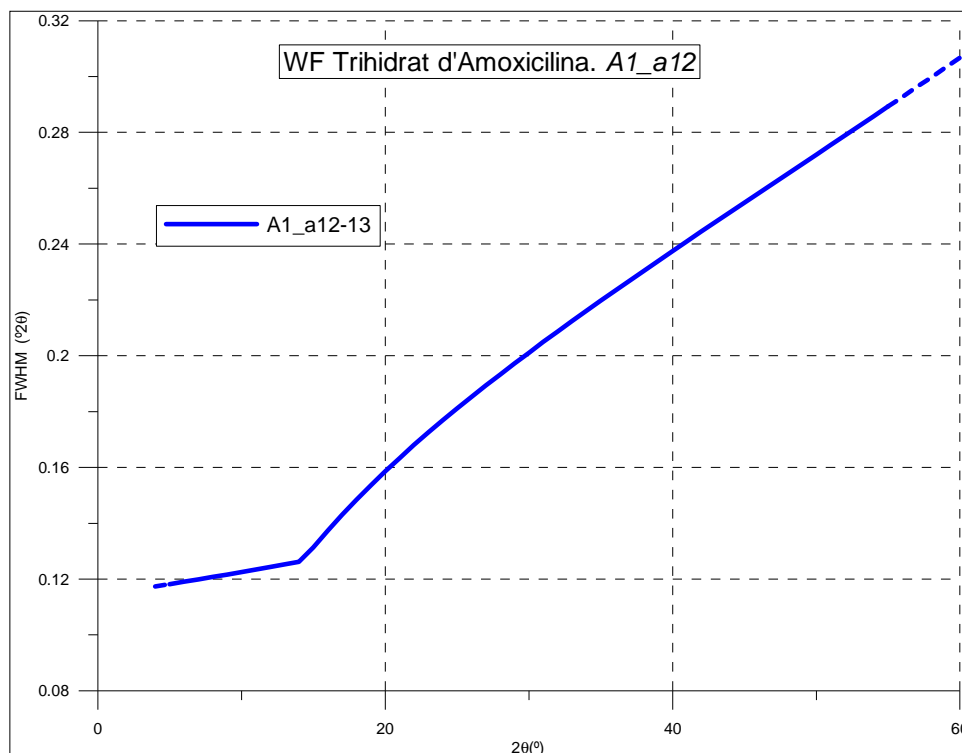


Figura V.85. WF resultat de l'afinament 'pattern-matching' en l'Amoxicil·lina Trihidrat en configuració *A1_a12* (geometria Bragg-Brentano i radiació de Cu $K\alpha_{1+2}$ monocromatitzant amb filtre de Níquel en el difractòmetre *Alpha-1*). El traç discontinu representa zones angulars no mesurades.

V.1.2.1.8 COMPARATIVA DE LES WF AMB ELS DIFERENTS PATRONS.

Compararem les WF pels diferents patrons dels que s'han efectuat mesures de calibratge instrumental en geometria Bragg-Brentano i radiació de Coure $K\alpha_{1+2}$ monocromatitzant amb filtre de Níquel. La gran majoria d'aquestes mesures s'han efectuat en els equips *PANalytical* (configuracions *A1_A12* i *TT_BBf*), totes a excepció de dues mesures amb el LaB_6 , una en el difractòmetre *S1* (configuració *S1_Cu*) i l'altre en el difractòmetre *S2* i amb *PSD* (configuració *S2_PSD*). No considerarem aquestes dues mesures en aquest apartat doncs ja hem efectuat comparacions amb les altres mesures amb el LaB_6 en la subsecció V.1.2.1.1.4. Tampoc considerarem les mesures en el LaB_6 SRM-660 ni les mesures amb els LaB_6 en el difractòmetre θ/θ doncs ja s'han comparat amb les del SRM-660a i amb les del difractòmetre *Alpha-1* en la subsecció V.1.2.1.1.1.

Menys en el cas del LaB_6 , de tots els patrons considerats hem efectuat tan sols una o dues mesures. En el cas del NAC i del Silici dues mesures i en la resta tan sols una. I totes les mesures s'han efectuat en les mateixes condicions experimentals a excepció de la DS, i del rang angular de mesura, la mida de pas i el temps. En el NAC i el Silici hem vist que hi havia molt poca diferència a nivell de les WF entre les dues mesures efectuades. Considerarem la mesura amb DS de 0.25° en el cas del NAC (arranjament *A1_a12-11*), i la mesura amb DS de 0.125° en el cas del Silici (arranjament *TT_BBf-6*). En el cas del conjunt de patrons NIST d'intensitat, del SiO_2 , del Si_3N_4 i del Fe_2O_3 la mesura és amb DS variable per IL de 5 mil·límetres (arranjament *A1_a12-15*). I en el cas de l'Amoxicil·lina Trihidrat la mesura és amb DS de 0.125° (arranjament *A1_a12-13*). Compararem aquestes mesures amb les del LaB_6 en els arranjaments experimentals equivalents de DS fixa de 0.125° (arranjament *A1_a12-13*) i de DS variable per IL de 5 mil·límetres (arranjament *A1_a12-15*).

La figura V.86 representa les WF de les mesures citades del LaB_6 , del NAC, del Silici, del Al_2O_3 i del CeO_2 . La figura V.87 representa la WF de la mesura de DS per IL de 5 mil·límetres del LaB_6 ,

i les de les mesures citades del Cr_2O_3 , del SiO_2 , del $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$, del Fe_2O_3 i de l'Amoxicil·lina Trihidrat. No representem les IRF del ZnO i del TiO_2 *Rutil* doncs com es pot veure a la figura V.74 són mol similars i estan a mig camí de les del Al_2O_3 i del CeO_2 .

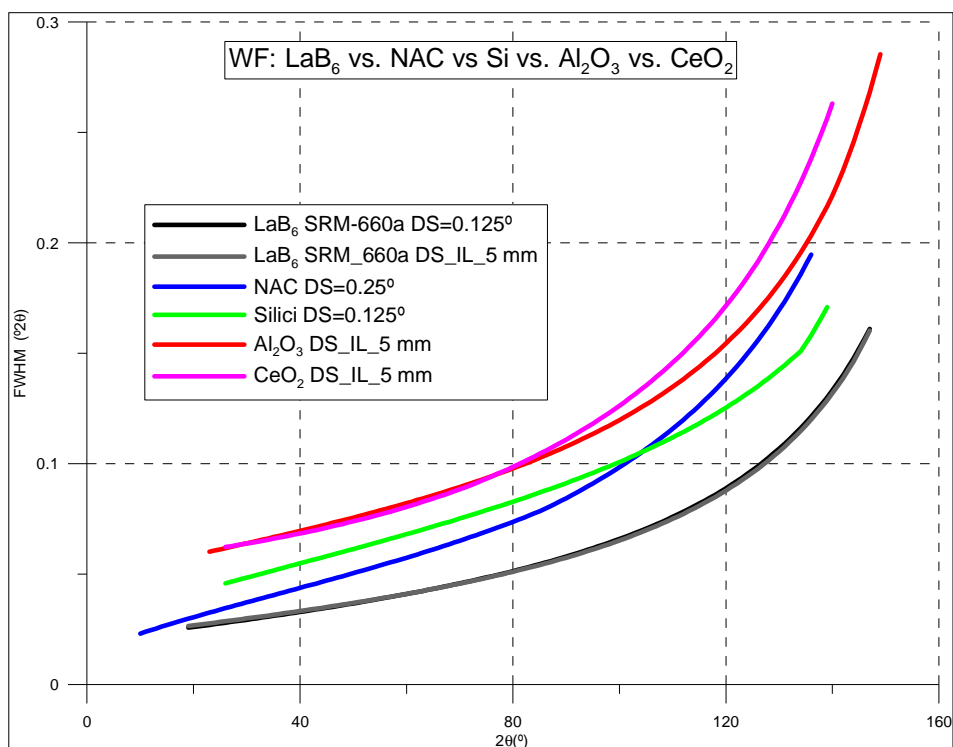


Figura V.86. WF resultat dels ajustos de dades de geometria Bragg-Brentano amb radiació de $\text{Cu K}\alpha_{1+2}$ monocromatitzant amb filtre de Níquel, SS de 0.02 radianys i M de '10'. Pel LaB_6 amb $\text{DS}=0.125^\circ$ (arranjament *A1_a12-13*) i DS per IL de 5 mil·límetres (arranjament *A1_a12-15*). Pel NAC amb DS de 0.25° (arranjament *A1_a12-11*). Pel Silici amb DS de 0.125° (arranjament *TT_BBf-6*). I pels Al_2O_3 i CeO_2 amb DS per IL de 5 mil·límetres (arranjament *A1_a12-15*).

Les figures V.86 i V.87 indiquen, com en el cas de les dades en configuració *A1_a1* (geometria Bragg-Brentano amb radiació de Coure $\text{K}\alpha_1$), que el LaB_6 és el millor patró de calibratge instrumental. Tots els altres patrons presenten eixamplament addicional. Caldrà veure, amb les mesures en geometria de transmissió, si l'eixamplament en el NAC i en el Silici és sols per efectes de transparència. En el cas del patrons del conjunt NIST d'intensitat, del SiO_2 , del Fe_2O_3 i especialment del $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$, hi ha eixamplament per microestructura.

Amb l'Amoxicil·lina Trihidrat podem dir el mateix que en el cas de les dades equivalents de geometria Bragg-Brentano amb radiació de Coure $\text{K}\alpha_1$ (configuració *A1_a1*). Els pics són molt més amples. Igualment les mesures en els dispositius experimentals de transmissió ens podran aportar informació, en principi, respecte a si l'eixamplament és o no solament degut a efectes de transparència.

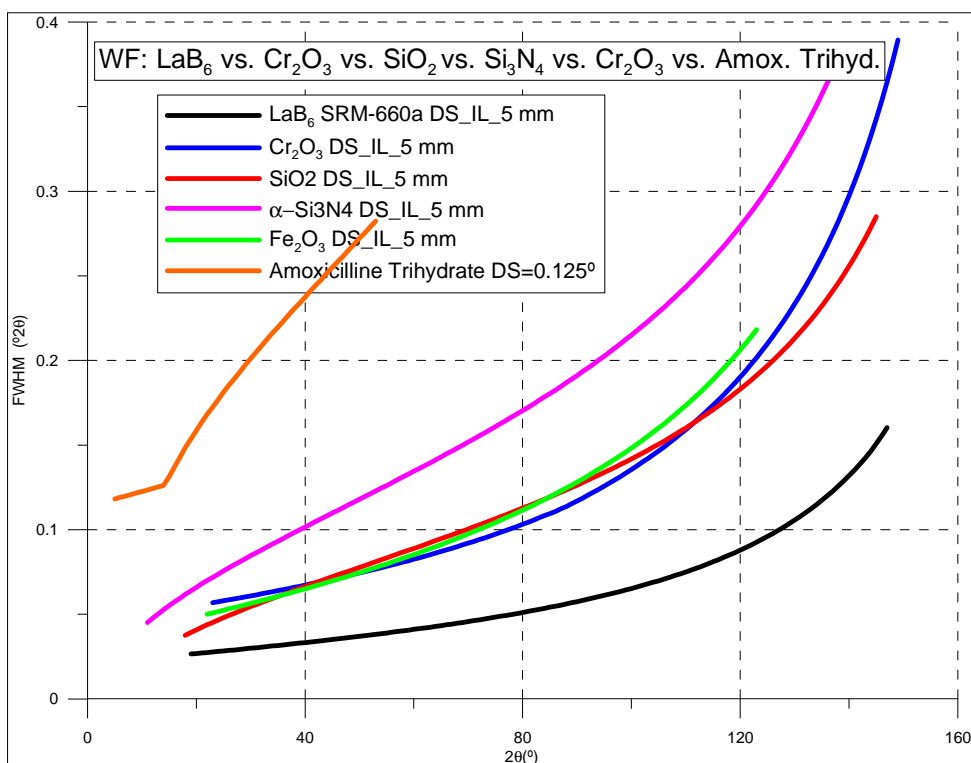


Figura V.87. WF resultat dels ajustos de dades de geometria Bragg-Brentano amb radiació de $\text{Cu K}\alpha_{1+2}$ monocromatitzant amb filtre de Níquel, SS de 0.02 radianis i M de '10'. Pel LaB_6 , pel Cr_2O_3 , pel SiO_2 pel $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ i pel Fe_2O_3 amb DS per IL de 5 mil·límetres (arranjament A1_a12-15). Per l'Amoxicil·lina Trihidrat amb DS de 0.125° (arranjament A1_a12-13).

V.1.2.2. MESURES AMB MONOCROMADOR SECUNDARI

S'han realitzat per una banda mesures en els equips *Siemens D-500 S1* i *S2* amb el monocromador corbat de grafit i detector puntual (configuracions *S1_Cum* i *S2_Cum*), i per altra banda mesures en l'equip *PANalytical X'Pert PRO MPD θ/θ* amb el monocromador pla de grafit específic pel detector *X'Ceerator*⁴⁸ (configuració *TT_BBm*). Hi ha mesures de tots els patrons utilitzats en el treball a excepció del patró orgànic Amoxicil·lina Trihidrat.

V.1.2.2.1 MESURES AMB EL LaB_6

Totes les mesures són amb el patró SRM-660a.

V.1.2.2.1.1 Mesures en el difractòmetre θ/θ (configuració *TT_BBm*)

Es disposa de dues mesures, una amb DS fixa de 0.25° i l'altre amb DS variable per IL de 5 mil·límetres. La resta de condicions experimentals són idèntiques en les dues mesures (subapartat IV.1.2.4). Un cop avaluats els resultats de les mesures amb geometria Bragg-Brentano i radiació de $\text{Cu K}\alpha_{1+2}$ monocromatitzant amb filtre de Níquel no hem considerat necessari efectuar mesures en altres condicions experimentals. La taula 5.60 és la d'arranjaments experimentals d'aquestes dues mesures.

La figura V.88 compara els dos diagrames experimentals en el rang angular de 20 a $90^\circ 2\theta$. S'observa clarament l'esperada diferent distribució d'intensitats relatives doncs el volum difractant és constant en el cas de la mesura de DS fixa mentre augmenta amb l'angle en el cas

⁴⁸ Com ja hem comentat al subapartat IV.1.2.4 en aquestes mesures a més del monocromador secundari s'ha col·locat un filtre de Níquel en el feix incident.

de la mesura de DS variable. El punt de encreuament segons resulta d'aplicar l'equació (2.3) és a $24.2^\circ 2\theta$ i coincideix bé amb el punt observat.

Fitxer d'intensitats	L_TT_BBm-1.xrdml	L_TT_BBm-2.xrdml
Número de preparació de mostra	1	1
Codi de l'arranjament experimental	TT_BBm-1	TT_BBm-2
Característica distintiva de l'arranjament	DS=0.25° SS=0.02 M='10'	DS per IL 5mm SS=0.02 M='10'
Angle 2θ inicial / Angle 2θ final	20° / 152°	20° / 152°
Mida de pas / Temps de mesura	0.008° / 500 segons	0.008° / 500 segons
Fitxers FullProf	L_TT_BBm-1.*	L_TT_BBm-2.*

Taula 5.60. Arranjament experimental i altres característiques de les mesures en el LaB_6 SRM-660a en la configuració *TT_BBm* (geometria Bragg-Brentano i radiació de $\text{Cu K}\alpha_{1+2}$ amb monocromador secundari en l'equip θ/θ). DS=escletxa de divergència; IL=longitud irradiada; SS=escletxes Soller; M=màscara.

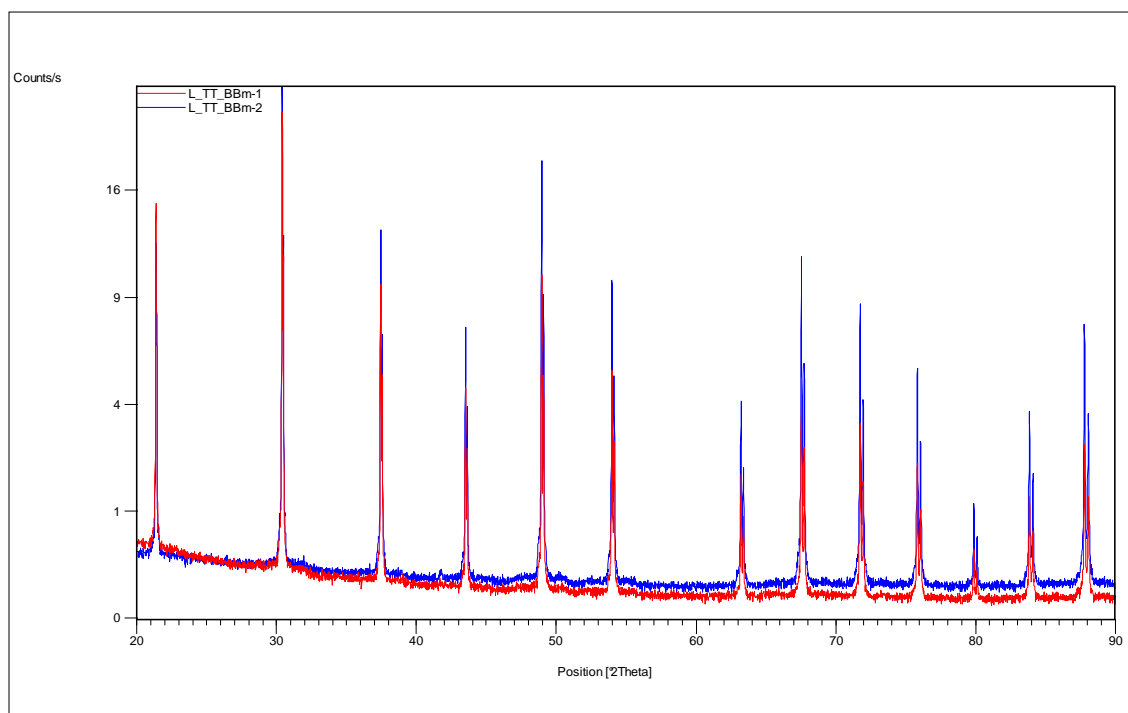


Figura V.88. Diagrames en el rang angular de 20 a $90^\circ 2\theta$ corresponents a les mesures en el LaB_6 SRM-660a en configuració *TT_BBm* (equip θ/θ en geometria Bragg-Brentano i radiació de $\text{Cu K}\alpha_{1+2}$ amb monocromador secundari), amb DS de 0.25° (arranjament *TT_BBm-1*) i amb DS per IL de 5 mil·límetres (arranjament *TT_BBm-2*).

Resultats dels afinaments

Com en general en el cas de les mesures amb el LaB_6 en geometria Bragg-Brentano (vegeu subcapítol IV.2) considerem els ajustos Rietveld anomenats d'estructura. La taula 5.61 relaciona el número de paràmetres ajustats i els valors dels paràmetres per la correcció d'asimetria per divergència axial segons FINGER, COX i JEPHCOAT [2] obtinguts després dels ajustos amb el programa XRFit i introduïts fixats en els afinaments Rietveld.

Fitxers FullProf	Nº de paràmetres ajustats	S_L	D_L
L_TT_BBm-1.*	18	0.01000	0.0100
L_TT_BBm-2.*	18	0.01000	0.0100

Taula 5.61. Número de paràmetres ajustats i paràmetres S_L i D_L per la correcció d'asimetria pels afinaments del LaB_6 SRM-660a en configuració TT_BBm (geometria Bragg-Brentano i radiació de $Cu K\alpha_{1+2}$ amb monocromador secundari en el difractòmetre θ/θ).

Els paràmetres S_L i D_L esdevenen més petits que en el cas de les mesures del LaB_6 en geometria Bragg-Brentano i radiació de Coure $K\alpha_1$ (configuració $A1_a1$), i que en radiació de Coure $K\alpha_{1+2}$ monocromatitzant amb filtre de Níquel (configuracions $A1_a12$ i TT_BBf).

Les gràfiques Rietveld obtingudes són satisfactòries segons estimació visual. La figura V.89 representa la de l'afinament amb DS de 0.25° (arranjament TT_BBm-1).

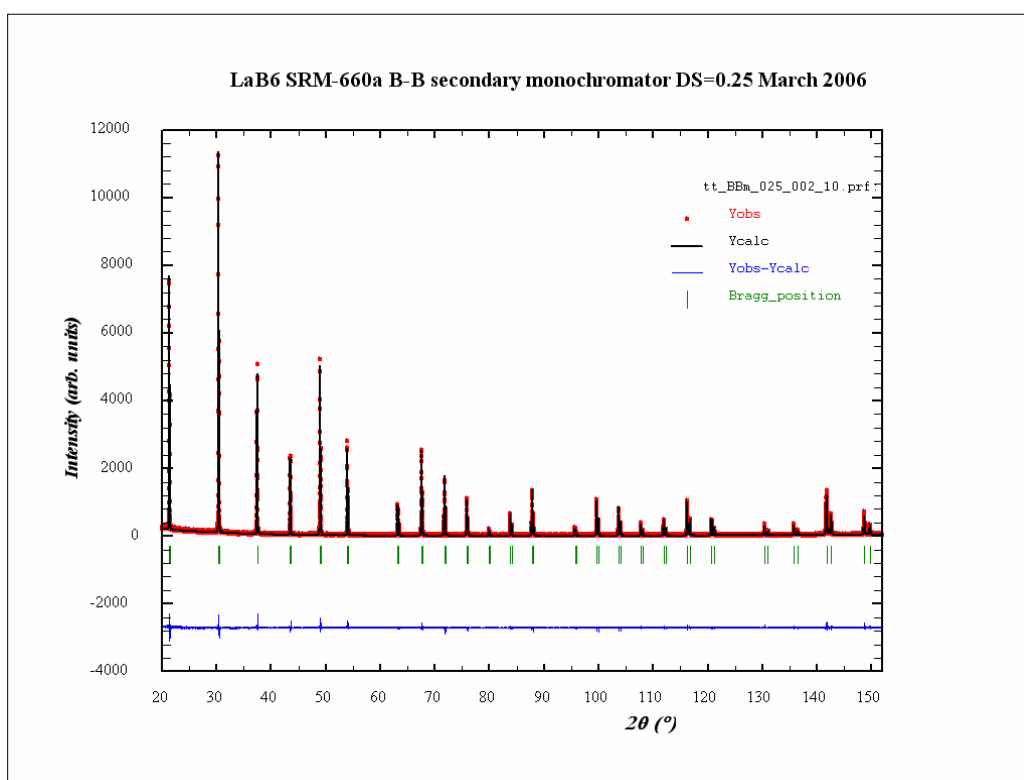


Figura V.89. Gràfica Rietveld corresponent a l'ajust del LaB_6 SRM-660a en l'arranjament experimental TT_BBm-1 (equip θ/θ en geometria Bragg-Brentano, radiació de $Cu K\alpha_{1+2}$, monocromador secundari i DS de 0.25°).

A la taula 5.62 es reporten els factors d'acord obtinguts.

Fitxers FullProf	R_p	R_{wp}	R_B	R_F	R_E	χ^2	Nº paràmetres ajustats
L_TT_BBm-1.*	9.54	13.7	4.92	2.13	10.8	1.58	18
L_TT_BBm-2.*	7.62	10.3	3.43	1.60	7.48	1.88	18

Taula 5.62. Número de paràmetres i residuals resultat dels afinaments pel LaB_6 SRM-660a en configuració TT_BBm (geometria Bragg-Brentano i radiació de $Cu K\alpha_{1+2}$ amb monocromador secundari en el difractòmetre θ/θ).

A la taula 5.63 es relacionen, junt amb els valors de referència, els valors del paràmetre de cel·la a i dels tres paràmetres estructurals afinables (els dos factors de temperatura isotròpics i la coordenada fraccionària x de l'àtom de Bor) resultat de cada afinament.

El paràmetre de cel·la resulta el mateix en els dos afinaments, i es pot considerar igual al de referència. Els valors obtinguts de la coordenada fraccionària x del Bor són plausibles. Per

contra els resultats a nivell de factor de temperatura no són satisfactoris doncs en els dos casos en resulta un factor negatiu per l'àtom de Bor.

Fitxers Rietveld	a (Å)	x(B)	B(B)	B(La)
TT_BBm-1.*	4.15697(1)	0.1957(12)	-0.119(92)	0.173(13)
TT_BBm-2.*	4.15699(1)	0.1980(10)	-0.061(63)	0.136(11)
Valors de referència	4.15692(1)	0.1975(1)	0324	0.411

Taula 5.63. Paràmetre de cel·la, coordenada x del Bor i factors de temperatura isotròpics obtinguts dels afinaments Rietveld del LaB₆ SRM-660a en configuració TT_BBm (radiació de Cu K α_{1+2} i monocromador secundari en el difractòmetre θ/θ). Els valors de referència són el del certificat NIST del patró SRM-660a en el cas del paràmetre de cel·la [4] i els de la determinació estructural en el cas de la coordenada fraccionària i dels factors de temperatura [5].

Les funcions d'amplada (WF)

Els pics resulten força lorentzians: η varia de 0.61/0.64 a angle baix (21.4° 2 θ) a 0.94/1.00 a angle alt (148.7° 2 θ).

La figura V.90 representa les dues WF obtingudes, i les seves contribucions gaussiana i lorentziana.

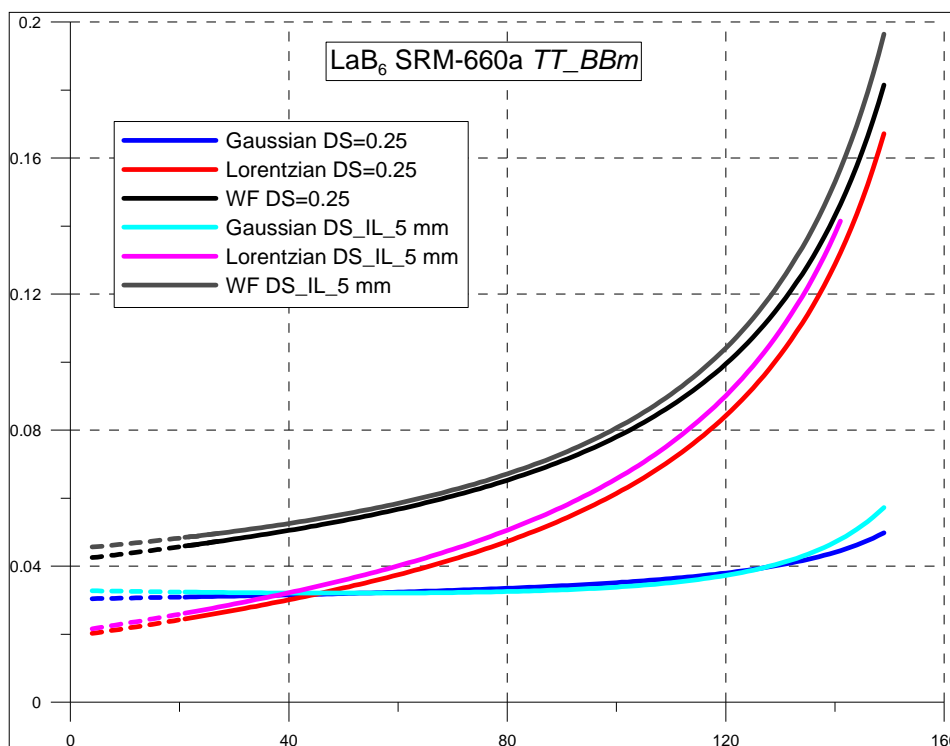


Figura V.90. WF i contribucions gaussiana i lorentziana resultat dels afinaments Rietveld del LaB₆ SRM-660a en configuració TT_BBm (geometria Bragg-Brentano i radiació de Cu K α_{1+2} amb monocromador secundari en el difractòmetre θ/θ). El traç discontinu representa zones angulars no mesurades.

Tant les dues WF globals com les contribucions gaussiana i lorentziana són quasi iguals, observant-se una lleugera pitjor resolució en el cas de les dades de DS variable.

V.1.2.2.1.2 Mesures en els equips Siemens (configuracions S1 Cum i S2 Cum)

Prendrem en consideració cinc mesures, quatre en l'equip S1 i una en l'equip S2. L'arranjament experimental de la mesura en el S2 (S2_Cum-1) és equivalent al S1_Cum-3 del difractòmetre S1. Entre les mesures del S1 varien l'esclatxa de divergència (DS), la presència o no d'esclatxes

Soller (SS) en el feix incident, i la finestra de recepció (RS). La taula 5.64 és la taula d'arranjaments experimentals d'aquestes mesures.

Fitxer d'intensitats	L_S1_Cum-1.uxd	L_S1_Cum-2.uxd	L_S1_Cum-3.uxd	L_S2_Cum-1.uxd	L_S1_Cum-4.uxd
Número de preparació de mostra	1	1	1	3	2
Codi de l'arranjament experimental	S1_Cum-1	S1_Cum-2	S1_Cum-3	S2_Cum-1	S1_Cum-4
Característica distintiva de l'arranjament	DS=1.0° RS=0.15	DS=1.0 RS=0.05 No SS feix incident	DS=1.0 RS=0.05	DS=1.0 RS=0.05	DS=0.3 RS=0.05
Angle 2θ inicial / Angle 2θ final	20° / 152°	20° / 152°	20° / 152°	20° / 152°	20° / 152°
Mida de pas / Temps de mesura	0.01° / 7 segons	0.01° / 14 segons	0.01° / 14 segons	0.01° / 15 segons	0.01° / 30 segons
Fitxers FullProf	L_S1_Cum-1.*	L_S1_Cum-2.*	L_S1_Cum-3.*	L_S2_Cum-1.*	L_S1_Cum-4.*

Taula 5.64. Arranjaments experimentals i altres característiques de les mesures amb el LaB₆ SRM-660a en les configuracions *S1_Cum* i *S2_Cum* (mesures en geometria Bragg-Brentano i radiació de Cu K α_{1+2} amb monocromador secundari en els equips *Siemens D-500*). DS=escletxa de divergència; SS=escletxes Soller; RS=escletxa de recepció.

Els diagrames experimentals presenten diferències clares. Si agafem el diagrama de l'arranjament experimental *S1_Cum-3* de referència podem fer els següents comentaris:

- Respecte al diagrama equivalent del S2 (arranjament *S2_Cum-1*), en estimació visual observem tan sols diferència clara a nivell de factor de escala per diferent rendiment dels tubs de raigs X. Cal multiplicar el diagrama del S2 per 1.7 aproximadament. La figura V.91 compara aquests dos diagrames després de la normalització en el rang angular de 20 a 90° 2θ.
- El diagrama obtingut amb RS de 0.15 (arranjament *S1_Cum-1*) és més intens. Cal dividir-lo per dos per obtenir fons iguals en comptes per segon. Aquest és el factor de normalització d'intensitat aproximat entre treballar amb RS de 0.15 i de 0.05. Per altra banda és molt evident que el diagrama amb RS de 0.15 és de pitjor resolució doncs els pics són clarament més amples. La figura V.92 compara les reflexions 111, a 37.5° 2θ aproximadament, dels dos diagrames.
- De la mesura sense SS en el feix incident (arranjament *S1_Cum-2*) en resulta un diagrama amb pics clarament més asimètrics, especialment per angles 2θ inferiors a 50°. Per altra banda el diagrama és clarament més intens. El factor de normalització és 2.25. La figura V.93 compara els dos diagrames en la zona d'angles baixos de 20 a 40° 2θ.
- Finalment respecte al diagrama amb DS de 0.3 (arranjament *S1_Cum-4*) observem que aquest és menys intens en un factor 3.33, igual a l'esperat per àrea il·luminada. El diagrama de DS 0.3 sembla mostrar millors relacions pic/fons a angle baix. A la figura V.94 es comparen els dos diagrames normalitzats en el rang angular de 20 a 90° 2θ.

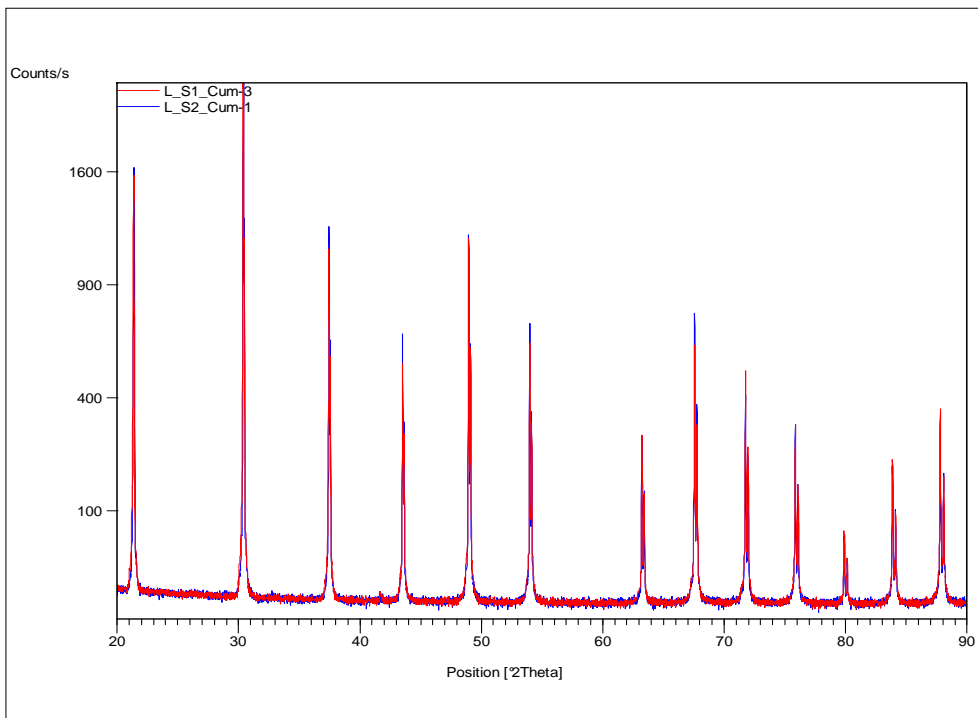


Figura V.91. Comparativa dels diagrames experimentals, en el rang angular de 20 a 90° 2θ, resultat de les mesures en el LaB₆ SRM-660a en els arranjaments experimentals S1_Cum-3 i S2_Cum-1 (geometria Bragg-Brentano i radiació de Cu Kα₁₊₂ amb monocromador secundari, amb DS de 1.0° i RS de 0.05°, en els equips Siemens D-500 S1 i S2). El diagrama de l'arranjament S2_Cum-1 està multiplicat per un factor 1.7.

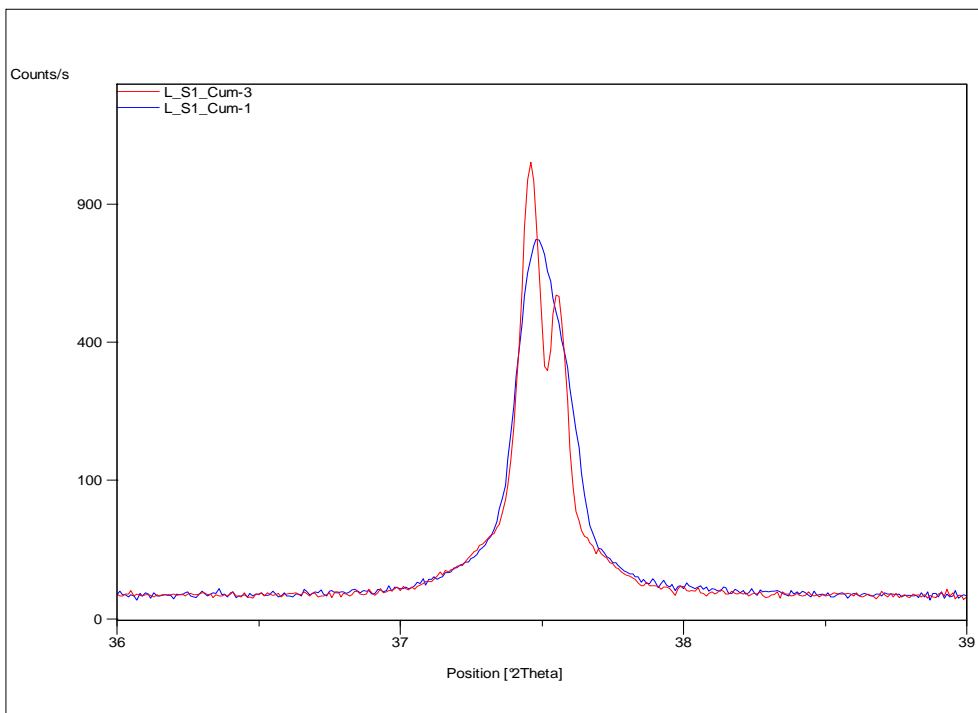


Figura V.92. Reflexions 111 del LaB₆ SRM-660a corresponents a les mesures en els arranjaments experimentals S1_Cum-3 i S1_Cum-1 (geometria Bragg-Brentano i radiació de Cu Kα₁₊₂ amb monocromador secundari en l'equip S1, amb DS de 1.0° i RS de 0.05° i 0.15°). El diagrama de l'arranjament S1_Cum-1 està multiplicat per un factor 0.5.

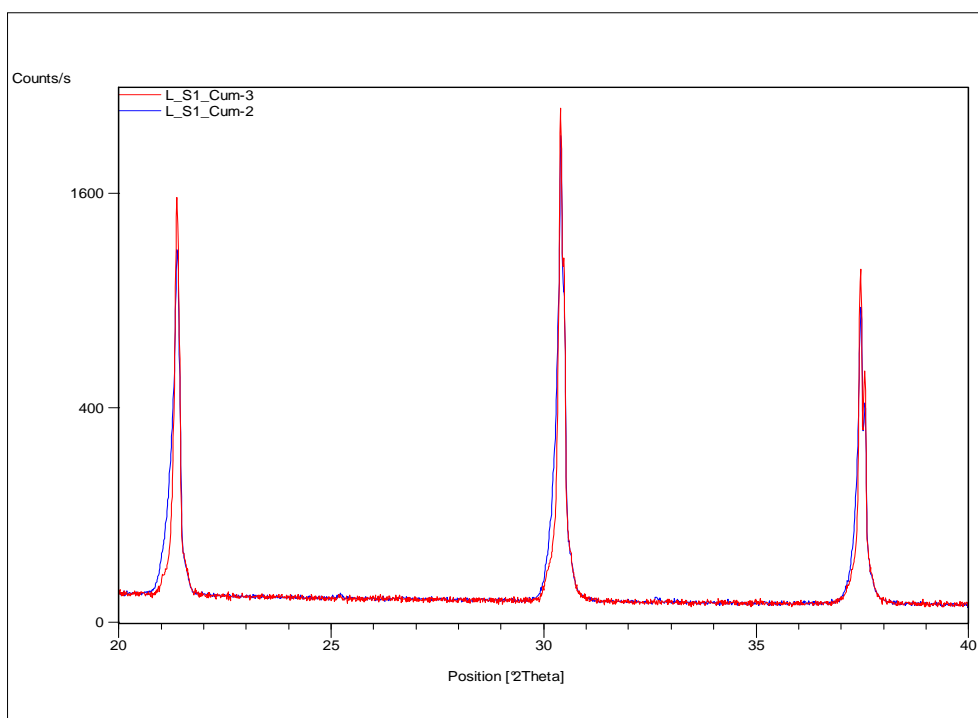


Figura V.93. Diagrames experimentals, en el rang angular de 20 a 40° 2θ, resultat de les mesures en el LaB₆ SRM-660a en els arranjaments experimentals *S1_Cum-3* i *S1_Cum-2* (geometria Bragg-Brentano i radiació de Cu K α_{1+2} amb monocromador secundari, amb DS de 1.0° i RS de 0.05°, amb i sense SS en el feix incident, en l'equip *S1*). El diagrama de l'arranjament *S1_Cum-2* està multiplicat per un factor 0.44.

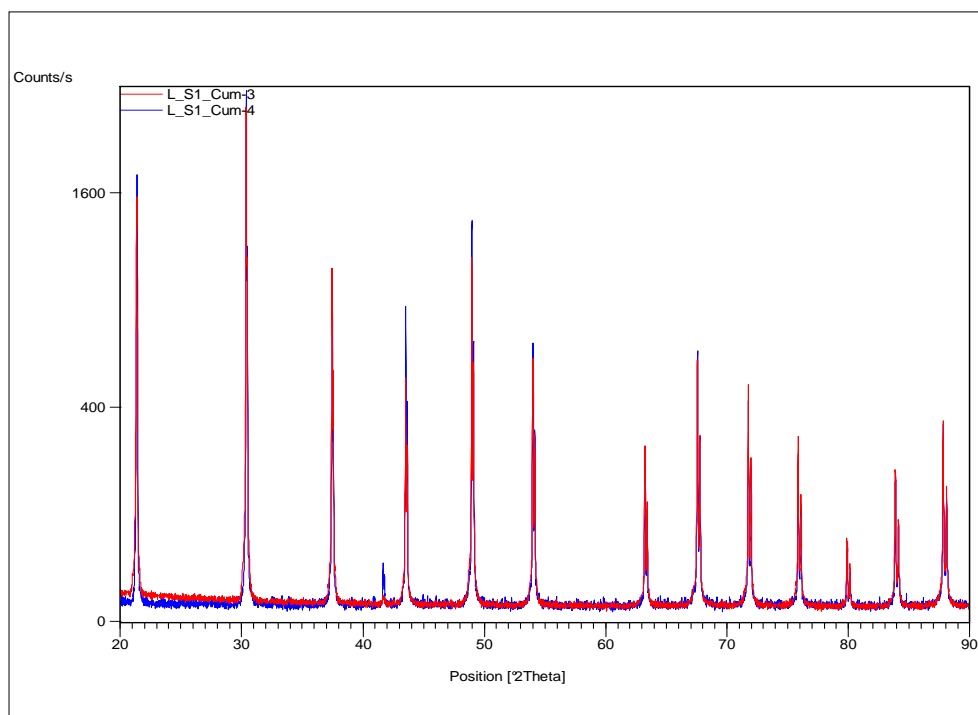


Figura V.94. Comparativa dels diagrames experimentals, en el rang angular de 20 a 90° 2θ, resultat de les mesures en el LaB₆ SRM-660a en els arranjaments experimentals *S1_Cum-3* i *S1_Cum-4* (geometria Bragg-Brentano i radiació de Cu K α_{1+2} amb monocromador secundari, amb RS de 0.05° i amb DS de 1.0 i 0.3°, en l'equip *S1*). El diagrama de l'arranjament *S1_Cum-4* està multiplicat per un factor 3.33.

Resultats dels afinaments

La taula 5.65 relaciona el número de paràmetres ajustats i els valors dels paràmetres per la correcció d'asimetria per divergència axial segons FINGER, COX i JEPHCOAT [2] obtinguts després dels ajustos amb el programa XRFit i introduïts fixats en els afinaments Rietveld.

Fitxers FullProf	Nº de paràmetres ajustats	S_L	D_L
L_S1_Cum-1.*	18	0.02466	0.02466
L_S1_Cum-2.*	18	0.03871	0.03871
L_S1_Cum-3.*	18	0.02388	0.02388
L_S2_Cum-1.*	18	0.02286	0.02286
L_S1_Cum-4.*	18	0.02037	0.02037

Taula 5.65. Número de paràmetres ajustats i paràmetres S_L i D_L per la correcció d'asimetria pels afinaments del LaB_6 SRM-660a en les configuracions $S1_Cum$ i $S2_Cum$ (geometria Bragg-Brentano i radiació de $\text{Cu K}\alpha_{1+2}$ amb monocromador secundari en els equips *Siemens D-500 S1* i *S2*).

La variació dels valors de S_L i D_L entre les diferents mesures és la que cal esperar. Els paràmetres més grans s'obtenen quan no hi ha SS en el feix incident. Els paràmetres són lleugerament menors quan la DS és de 0.3 i lleugerament majors quan la RS és de 0.15. En general, es tracta de valors majors que en el cas de les altres mesures en geometria Bragg Brentano amb el LaB_6 , amb radiació de $\text{Cu K}\alpha_1$ i amb radiació de $\text{Cu K}\alpha_{1+2}$ monocromatitzant amb filtre de Níquel (tant en els equips *PANalytical* com en els *Siemens*). I els valors són també majors i encara amb major diferència respecte als de les mesures en geometria Bragg Brentano i $\text{Cu K}\alpha_{1+2}$ amb el monocromador pla de *Grafit* pirolític específic pel detector *X'Ceerator*.

En conjunt i per estimació visual es pot dir que les gràfiques Rietveld obtingudes són satisfactòries. Amb tot cal indicar desacords observat calculat més grans en el cas de la mesura en l'equip S2 per una banda, i en el cas de la mesura amb DS de 0.3º per l'altre. Probablement el major desacord en el cas de la mesura del S2 respecte a l'equivalent en el S1 és conseqüència de coneguts problemes mecànics en el goniòmetre del difractòmetre S2, lleus però perceptibles. Respecte a la mesura amb DS de 0.3 no sabem de cap causa que pugui justificar directament el major desacord. Potser el menor volum difractant i una possible mala preparació del pla de la mostra poden tenir-hi a veure. Les figures V.95 i V.96 representen les gràfiques Rietveld dels afinaments amb DS de 1.0 i RS de 0.05 en el S1 (arranjament $S1_Cum-3$) i en el S2 (arranjament $S2_Cum-1$) respectivament. La figura V.97 representa la gràfica Rietveld en el cas de l'afinament de les dades amb DS de 1.0 i RS de 0.15 (arranjament $S1_Cum-1$).

Els factors d'acord resultat dels afinaments es reporten a la taula 5.66.

Fitxers FullProf	R_p	R_{wp}	R_B	R_F	R_E	Chi^2	Nº paràmetres ajustats
L_S1_Cum-1.*	7.17	10.2	2.78	1.64	6.83	2.23	18
L_S1_Cum-2.*	6.71	9.40	2.47	1.60	4.48	4.40	18
L_S1_Cum-3.*	7.33	10.6	2.31	1.60	6.91	2.37	18
L_S2_Cum-1.*	12.8	16.5	4.95	3.04	9.00	3.37	18
L_S1_Cum-4.*	11.2	15.4	6.98	3.92	8.81	3.07	18

Taula 5.66. Número de paràmetres i residuals resultat dels afinaments pel LaB_6 SRM-660a en les configuracions $S1_Cum$ i $S2_Cum$ (geometria Bragg-Brentano i radiació de $\text{Cu K}\alpha_{1+2}$ amb monocromador secundari en els difractòmetres *Siemens D-500 S1* i *S2*).

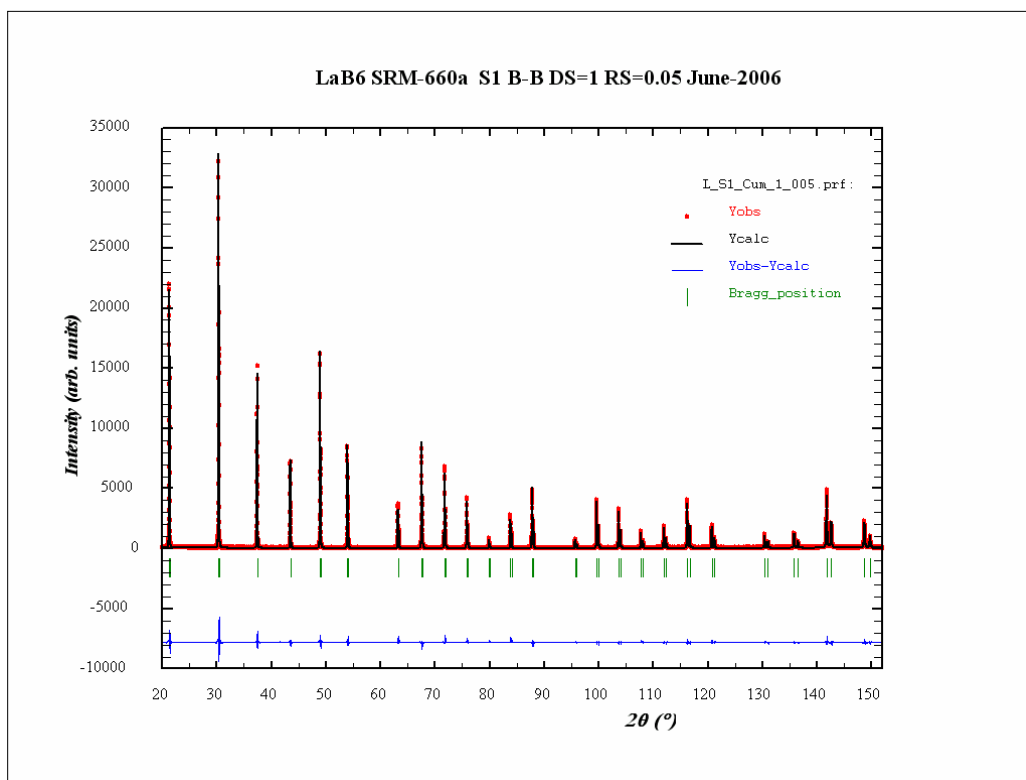


Figura V.95. Gràfica Rietveld corresponent a l'ajust del LaB₆ SRM-660a en l'arranjament experimental *S1_Cum-3* (geometria Bragg-Brentano, radiació de Cu K α_{1+2} , monocromador secundari, DS de 1.0 $^\circ$ i RS de 0.05 $^\circ$, en l'equip S1).

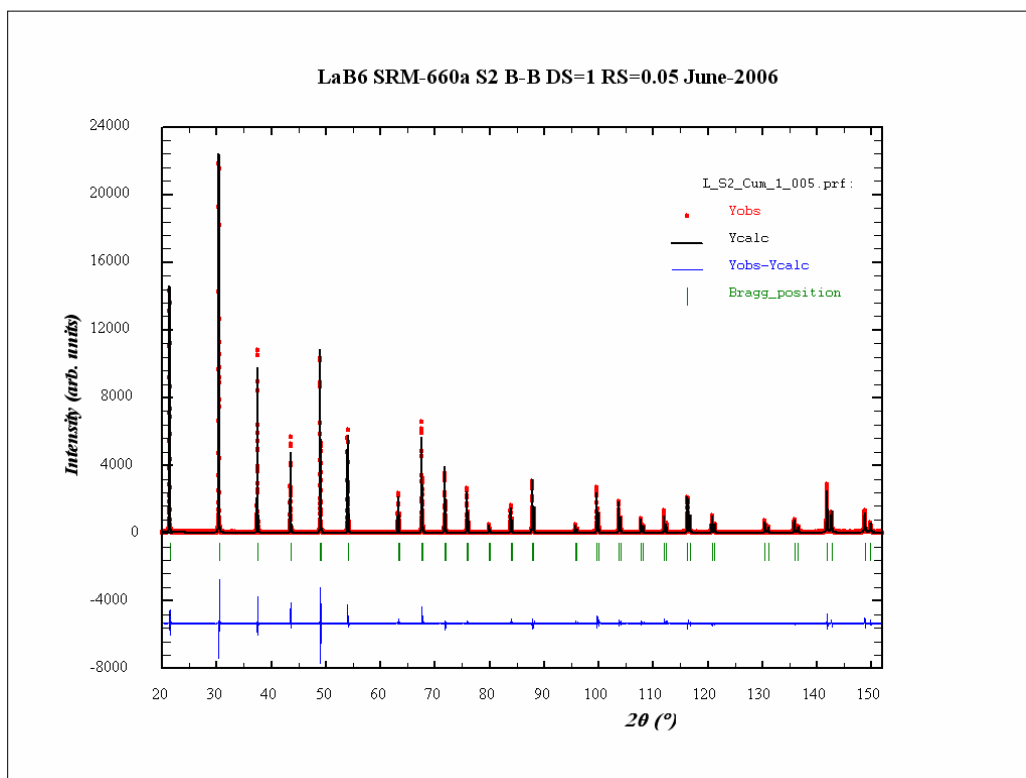


Figura V.96. Gràfica Rietveld corresponent a l'ajust del LaB₆ SRM-660a en l'arranjament experimental *S2_Cum-1* (geometria Bragg-Brentano, radiació de Cu K α_{1+2} , monocromador secundari, DS de 1.0 $^\circ$ i RS de 0.05 $^\circ$, en l'equip S2).

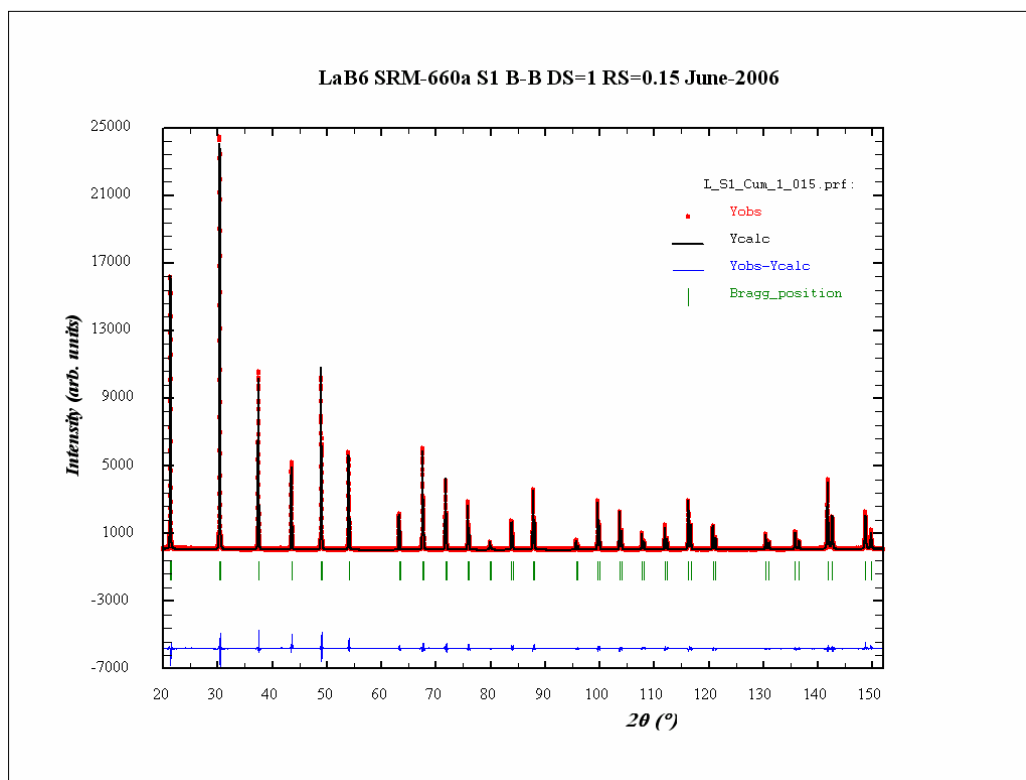


Figura V.97. Gràfica Rietveld corresponent a l'ajust del LaB_6 SRM-660a en l'arranjament experimental $S1_Cum-1$ (geometria Bragg-Brentano, radiació de $\text{Cu K}\alpha_{1+2}$, monocromador secundari, DS de 1.0° i RS de 0.15° , en l'equip S1).

Els desacords citats en el cas de les mesures del S2 amb DS=1 i RS=0.05 (arranjament $S2_Cum-1$) i del S1 amb DS=0.3 i RS=0.05 (arranjament $S1_Cum-4$) es reflecteixen, a nivell de residuals, sobretot en els factors R_B i R_F que són clarament majors que en els altres tres afinaments.

A la taula 5.67 es relacionen, junt amb els valors de referència, els valors del paràmetre de cel·la a i dels tres paràmetres estructurals afinables (els dos factors de temperatura isotròpics i la coordenada fraccionària x de l'àtom de Bor) per cada mesura.

Fitxers FullProf	a (Å)	$x(\text{Bor})$	$B(\text{Bor})$	$B(\text{Lantà})$
L_S1_Cum-1.*	4.15676(1)	0.1922(10)	-0.011(74)	0.100(10)
L_S1_Cum-2.*	4.15693(1)	0.2003(14)	0.489(119)	0.121(14)
L_S1_Cum-3.*	4.15672(1)	0.1924(13)	0.272(96)	0.106(11)
L_S2_Cum-1.*	4.15591(1)	0.1919(19)	0.750(156)	0.221(17)
L_S1_Cum-4.*	4.15667(1)	0.1965(14)	0.191(11)	0.253(16)
Valors de referència	4.15692(1)	0.1975(1)	0.32	0.41

Taula 5.67. Paràmetre de cel·la, coordenada x del Bor i factors de temperatura isotròpics obtinguts dels afinaments Rietveld del LaB_6 SRM-660a en les configuracions $S1_Cum$ i $S2_Cum$ (radiació de $\text{Cu K}\alpha_{1+2}$ i monocromador secundari en els difractòmetres *Siemens D-500 S1* i *S2*). Els valors de referència són el del certificat NIST del patró SRM-660a en el cas del paràmetre de cel·la [4] i els de la determinació estructural en el cas de la coordenada fraccionària i dels factors de temperatura [5].

Considerant quatre xifres decimals, els paràmetres de cel·la obtinguts són en general lleugerament menors als de referència, exceptuant el cas de l'afinament de les dades sense SS. El paràmetre de cel·la resultat de la mesura en el S2 és anòmalament petit. La coordenada fraccionària x del Bor es pot considerar correcte en el cinc casos. Els factors de temperatura són raonables en els afinaments de les dades en els arranjaments $S1_Cum-2$, -3 i -4. En el cas de les dades amb RS de 0.15° (arranjament $S1_Cum-1$) el factor de temperatura del Bor resulta negatiu. En el cas de les dades del S2, probablement, el factor del Bor és anòmalament gran.

Els afinaments amb DS=1 i RS=0.05 del S1 (arranjaments $S1_Cum-3$) són els més satisfactoris. Els de DS=1 i RS=0.15 (arranjament $S1_Cum-1$) i especialment el de DS=1 i RS=0.05 del S2

(arranjament *S2_Cum-1*) presenten certs problemes, a nivell de residuals i a nivell de paràmetres estructurals.

Les funcions d'amplada (WF)

El valor del paràmetre η de contribució gaussiana i lorentziana en la funció de pseudo-Voigt varia de 0.30 a 1.0 considerant globalment els cinc afinaments. η vols ser superior a 1.0 i llavors es fixa igual a 1.0 per programa per angles 2θ superiors a 141.8° en el cas de la mesura sense SS en el feix incident, i per angles superiors a 148.8° en el cas de la mesura del S2.

Les figures V.98, V.99 i V.100 representen respectivament les contribucions gaussiana i lorentziana i les WF globals pels cinc afinaments.

La RS determina la resolució instrumental. Així les dades amb RS de 0.15° són de clara pitjor resolució que les de 0.05° . Entre els quatre afinaments amb RS de 0.05° les diferències són menors i segurament no prou significatives. Amb tot sembla que entre les WF de dades equivalents del S1 i del S2, les del S2 mostren una lleugera millor resolució, el que sembla raonable tenint en compte que el radi del difractòmetre S2 és 15 mil·límetres major al del S1.

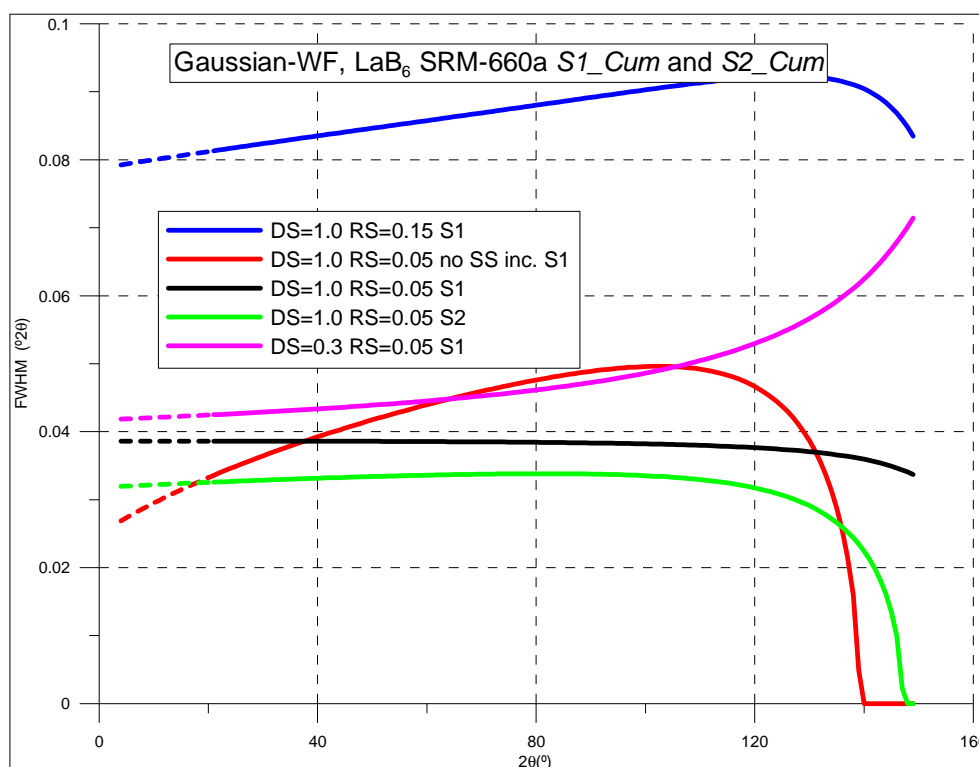


Figura V.98. Contribucions gaussianes de les WF obtingudes dels afinaments Rietveld del LaB₆ SRM-660a en les configuracions *S1_Cum* i *S2_Cum* (geometria Bragg-Brentano i radiació de Cu K α_{1+2} amb monocromador secundari, en el difractòmetres *Siemens D-500 S1* i *S2*). El traç discontinu representa zones angulars no mesurades.

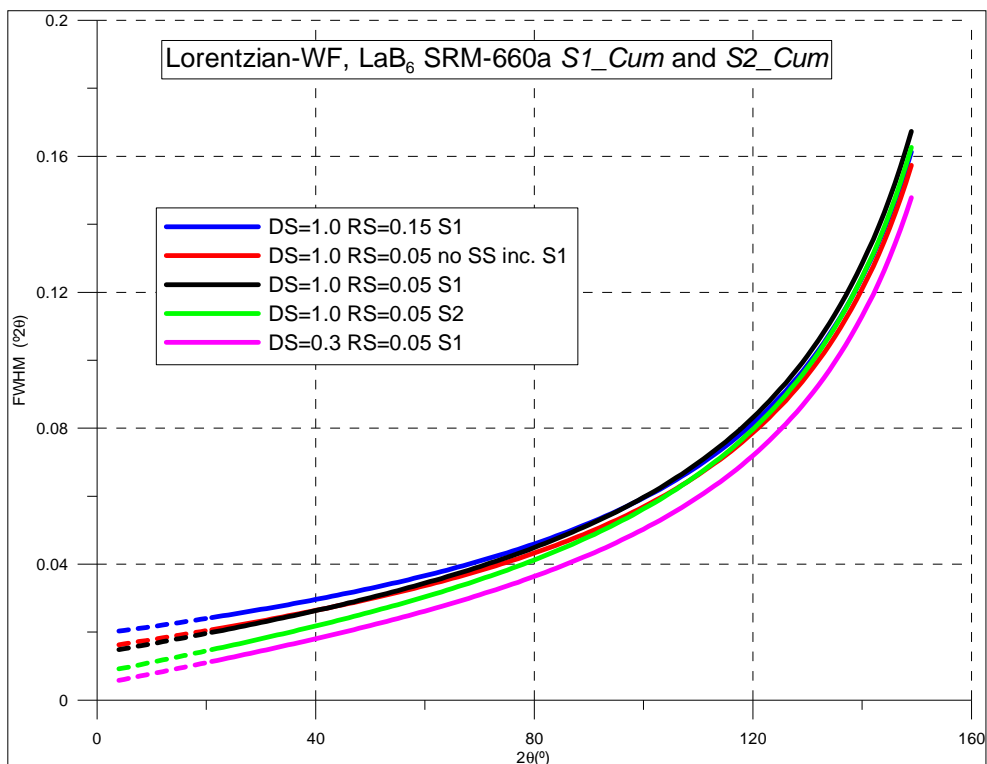


Figura V.99. Contribucions lorentzianes de les WF obtingudes dels afinaments Rietveld del LaB_6 SRM-660a en les configuracions $S1_Cum$ i $S2_Cum$ (geometria Bragg-Brentano i radiació de $\text{Cu K}\alpha_{1+2}$ amb monocromador secundari, en el difractòmetre *Siemens D-500 S1* i *S2*). El traç discontinu representa zones angulars no mesurades.

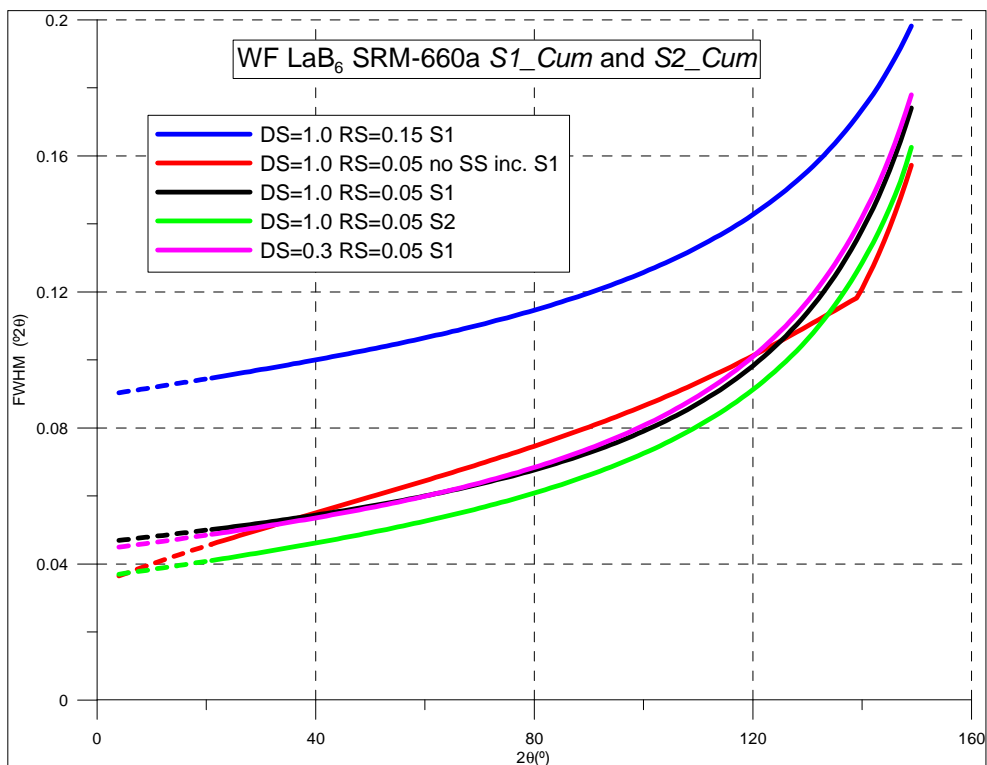


Figura V.100. WF obtingudes dels afinaments Rietveld del LaB_6 SRM-660a en les configuracions $S1_Cum$ i $S2_Cum$ (geometria Bragg-Brentano i radiació de $\text{Cu K}\alpha_{1+2}$ amb monocromador secundari, en el difractòmetre *Siemens D-500 S1* i *S2*). El traç discontinu representa zones angulars no mesurades.

V.1.2.2.1.3 Comparativa de les WF en els diferents equips

La figura V.101 compara la WF de la mesura en l'equip *PANalytical* θ/θ amb DS de 0.25° (arranjament experimental *TT_BBm-1*), amb les de les mesures en l'equip *Siemens S1* amb DS de 1° i RS de 0.05° i 0.15° (arranjaments *S1_Cum-3* i *S1_Cum-1*).

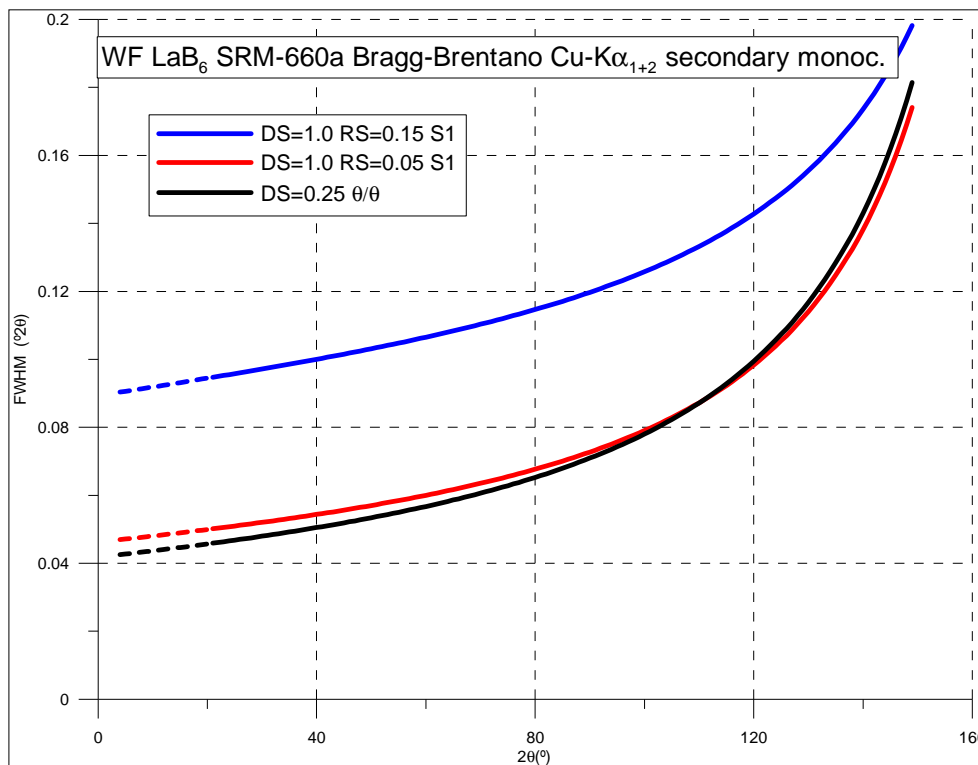


Figura V.101. Comparativa de WF obtingudes amb el LaB₆ SRM-660a en geometries Bragg-Brentano i radiació de Cu Kα₁₊₂ amb monocromador secundari, en els arranjaments *TT_BBm-1* (equip θ/θ amb DS= 0.25°), *S1_Cum-3* (equip *S1* amb RS= 0.05°) i *S1_Cum-1* (equip *S1* amb RS= 0.15°). El traç discontinu representa zones angulars no mesurades.

Les WF en els equip *Siemens* i RS de 0.05° són iguals a les de l'equip *PANalytical* θ/θ . Com ja hem vist en l'apartat precedent si la RS pel detector puntual dels equips *Siemens* augmenta la resolució és clarament pitjor.

V.1.2.2.2. MESURES AMB EL NAC. DIFRACTÒMETRES SIEMENS (configuracions *S1_Cum* i *S2_Cum*)

Disposem d'una mesura en l'equip *S1* i d'una altra en l'equip *S2*. Es tracta de mesures amb DS de 1° i RS de 0.05° . La mesura de l'equip *S1* és de clara millor estadística de comptatge i amb mida de pas inferior (0.01° i 0.03° 2θ respectivament). A més per aquesta mesura del *S1* es va preparar la mostra en un portamostres específic (vegeu el subapartat IV.1.3.1), i compactant al màxim el material amb l'objectiu de reduir al màxim el possible eixamplament per transparència de la mostra. Es va determinar la compacitat de la mostra analitzada (pesant el portamostres amb i sense mostra) resultant ser del 72.4 %. De fet en el cas del *S1* es disposa d'una altra mesura prèvia efectuada en les mateixes condicions de mida de pas i amb estadística de comptatge similar a les del *S2* (0.03° 2θ i 14 segons), en el portamostres estàndard de l'equip i compactant menys i sense control, la mostra. En presentar les funcions de resolució es compara l'obtinguda amb la mesura definitiva (amb les condicions millorades comentades) amb l'obtinguda amb la mesura prèvia. La taula 5.68 és la taula d'arranjaments experimentals d'aquestes mesures.

Fitxer d'intensitats	N_S1_Cum-3.uxd	N_S1_Cum-3p.uxd	N_S2_Cum-1.uxd
Número de preparació de mostra	3	2	1
Codi de l'arranjament experimental	S1_Cum-3	S1_Cum-3	S2_Cum-1
Característica distintiva de l'arranjament	DS=1.0 RS=0.05	DS=1.0 RS=0.05	DS=1.0 RS=0.05
Angle 2θ inicial / Angle 2θ final	10° / 120°	10° / 120°	11° / 120°
Mida de pas / Temps de mesura	0.01° / 44 segons	0.03° / 14 segons	0.025° / 15 segons
Fitxers FullProf	N_S1_Cum-3.*	N_S1_Cum-3p.*	N_S2_Cum-1.*

Taula 5.68. Arranjaments experimentals i altres característiques de les mesures amb el NAC en configuracions *S1_Cum* i *S2_Cum* (geometria Bragg-Brentano i radiació de Cu $K\alpha_{1+2}$ amb monocromador secundari en els equips *Siemens*). DS=esclatxa de divergència; RS=esclatxa de recepció.

La figura V.102 compara els diagrames experimentals de la mesura del S2 amb el de la mesura definitiva del S1, en el rang angular ampliat de 11 a 61° 2θ, i amb patrons PDF del ICDD de les dues fases presents superposats, el NAC ($\text{Na}_2\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{F}_{14}$) com a fase principal i la impureza de CaF_2 *Fluorita*. A més de la diferència a nivell de factor d'escala, s'observa clarament el desplaçament sistemàtic dels pics en el cas del diagrama del S1 doncs el pla de la mostra esdevé lleugerament alt en el portamostres utilitzat (vegeu el subapartat IV.1.3.1).

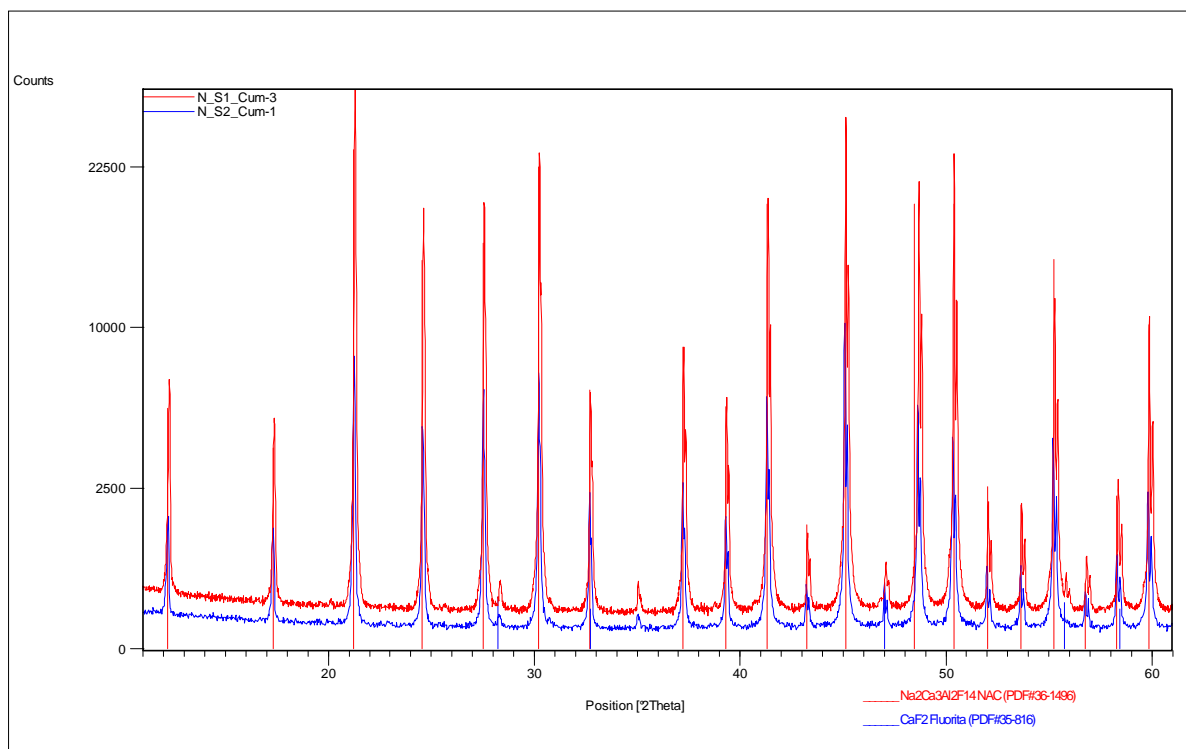


Figura V.102. Comparativa dels diagrames experimentals, en el rang angular ampliat de 11 a 61° 2θ, resultat de les mesures en el NAC en els arranjaments experimentals *S1_Cum-3* i *S2_Cum-1* (geometria Bragg-Brentano i radiació de Cu $K\alpha_{1+2}$ amb monocromador secundari, amb DS de 1.0° i RS de 0.05°, en els equips *Siemens D-500 S1* i *S2*). En diagrames de barres les posicions $K\alpha_1$ dels patrons PDF del ICDD de la fases presents [39, 40]. El pic a 35.1° 2θ correspon a la reflexió 400 del NAC malgrat no estar tabulat en el patró PDF superposat.

Resultats dels afinaments

Com sempre en el cas del NAC considerarem els ajustos tipus 'pattern-matching'. La taula 5.69 relaciona el número de paràmetres ajustats, els valors dels paràmetres per la correcció d'asimetria per divergència axial segons FINGER, COX i JEPHCOAT [2], obtinguts després dels ajustos amb el programa XRFit i introduïts fixats en els afinaments, i els resultats de l'anàlisi semiquantitativa després de l'ajust Rietveld bàsic.

Fitxers FullProf	Nº de paràmetres ajustats	S_L	D_L	% CaF ₂
N_S1_Cum-3.*	11	0.02099	0.02000	0.48(0.04)
N_S1_Cum-3p.*	10 ⁴⁹	0.02286	0.02210	0.59(0.07)
N_S2_Cum-1.*	11	0.02094	0.02108	0.32(0.11)

Taula 5.69. Número de paràmetres ajustats, paràmetres *S_L* i *D_L* per la correcció d'asimetria i percentatge en pes de *Fluorita* pels afinament del NAC en les configuracions *S1_Cum* i *S2_Cum* (geometria Bragg-Brentano i radiació de Cu $K\alpha_{1+2}$ amb monocromador secundari en els difractòmetres *S1* i *S2*).

Els valors de *S_L* i *D_L* són del mateix ordre que en el cas de les mesures equivalents amb el LaB₆.

En el cas de les dades prèvies del *S1* s'ha exclòs de l'afinament la zona d'angles 2θ inferior a 16° doncs la senyal del portamostres (pic ample que s'estén de 10 a $15^\circ 2\theta$) dificulta la definició del fons.

Els factors d'acord resultat dels afinaments es reporten a la taula 5.70.

Fitxers FullProf	R _p	R _{wp}	R _E	Chi ²	Nº paràmetres ajustats
N_S1_Cum-3.*	6.79	8.91	4.34	4.22	11
N_S1_Cum-3p.*	8.77	11.7	7.12	2.69	10
N_S2_Cum-1.*	10.3	14.3	7.79	3.37	11

Taula 5.70. Número de paràmetres ajustats i residuals resultat dels afinaments pel NAC en les configuracions *S1_Cum* i *S2_Cum* (geometria Bragg-Brentano i radiació de Cu $K\alpha_{1+2}$ amb monocromador secundari en els difractòmetres *S1* i *S2*).

Les figures V.103 i V.104 representen les gràfiques Rietveld resultats dels ajustos 'pattern-matching' en els casos de les dades definitives del *S1* i dels *S2*. S'observa un desacord lleugerament més gran en el cas de les dades del *S2* degut de nou al problema mecànic en el goniòmetre d'aquest equip.

A la taula 5.71 es relacionen els valors del paràmetre de cel·la *a* resultat dels ajustos juntament amb el valor de referència.

Fitxers Rietveld	a (Å)
N_S1_Cum-3.*	10.24975(10)
N_S2_Cum-1.*	10.24765(8)
Valor de referència	10.2504

Taula 5.71. Paràmetre de cel·la obtingut dels afinaments 'pattern-matching' del NAC en les configuracions *S1_Cum* i *S2_Cum* (radiació de Cu $K\alpha_{1+2}$ i monocromador secundari en els difractòmetres *S1* i *S2*), i paràmetre de referència [8].

El paràmetre de cel·la obtingut amb les dades del *S2* és significativament menor al del *S1* i al de referència. S'observa la mateixa tendència que en el cas de les dades equivalents amb el LaB₆.

⁴⁹ Ha estat necessari fixar el paràmetre *Y* de la funció de THOMSON, COX, HASTINGS pseudo-Voigt [3] per aconseguir un afinament estable.

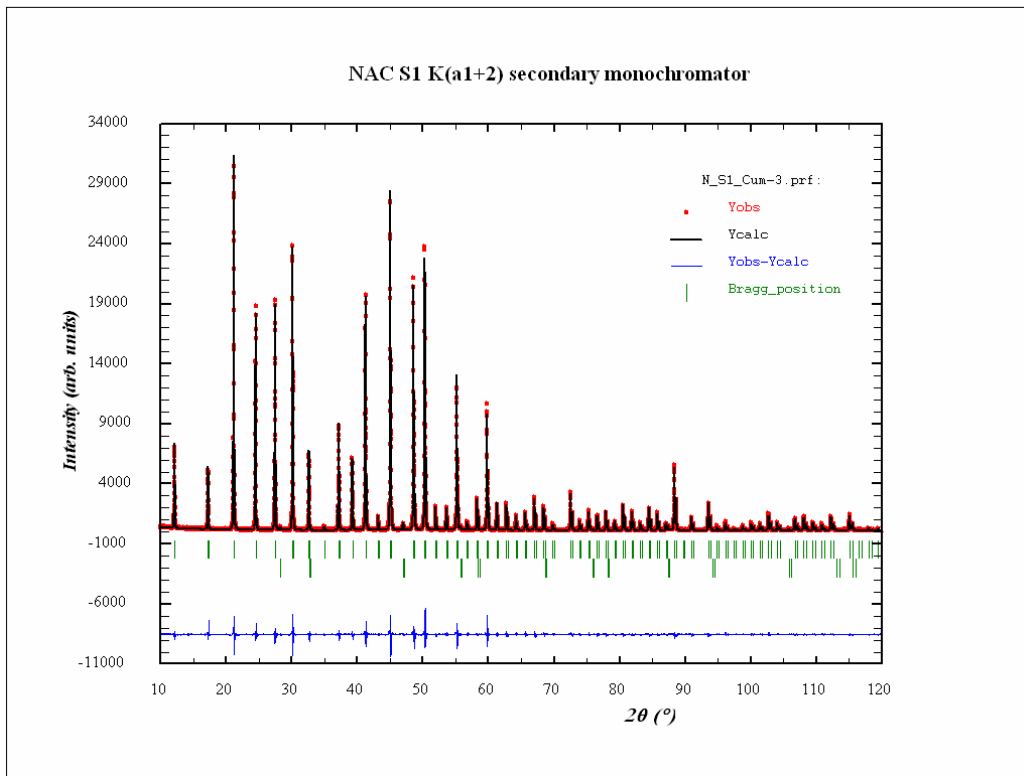


Figura V.103. Gràfica Rietveld corresponent a l'ajust del NAC de les dades de l'arranjament *S1_Cum-3* (geometria Bragg-Brentano, radiació de Cu $K\alpha_{1+2}$, monocromador secundari, DS de 1.0° i RS de 0.05° , en l'equip S1).

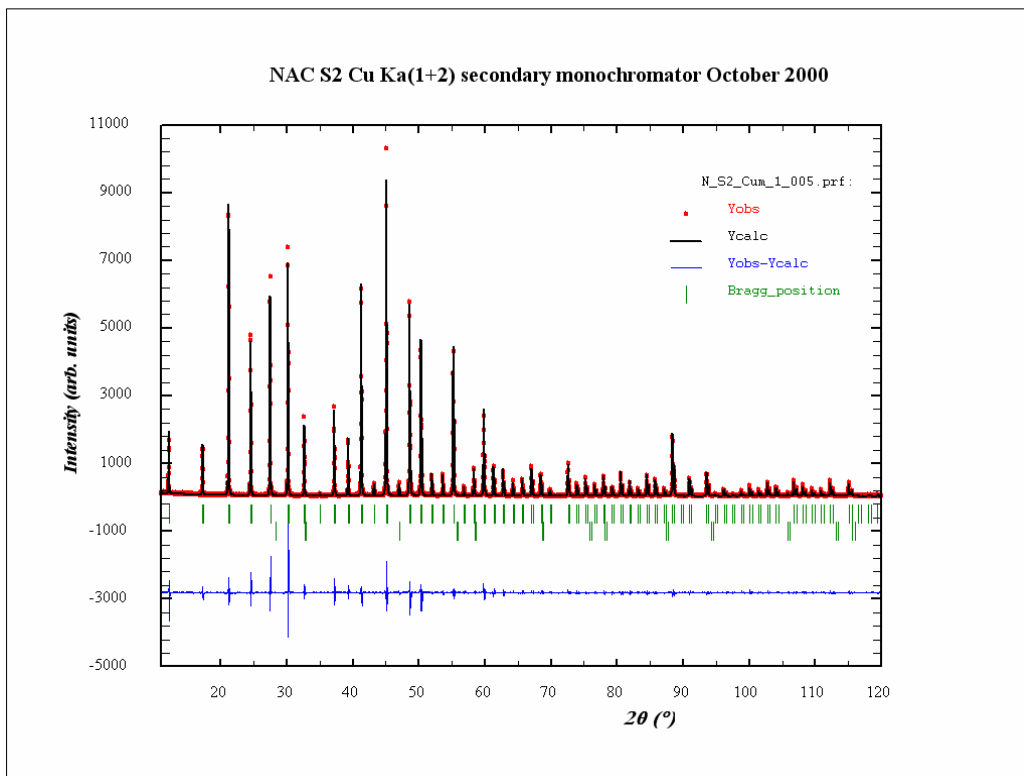


Figura V.104. Gràfica Rietveld corresponent a l'ajust del NAC de les dades de l'arranjament *S2_Cum-1* (geometria Bragg-Brentano, radiació de Cu $K\alpha_{1+2}$, monocromador secundari, DS de 1.0° i RS de 0.05° en l'equip S2).

Les funcions d'amplada (WF)

Els pics resulten en general força lorentzians. En els dos casos η vol fer-se superior a 1 (i llavors queda fixat a 1.0 per programa) a partir de determinats valors de 2θ . En el cas de la mesura definitiva del S1 η és 0.72 a $12.2^\circ 2\theta$ i és 1.0 a partir de $116.5^\circ 2\theta$. En el cas de la mesura del S2 η és 0.51 a $12.2^\circ 2\theta$ i és 1.0 a partir de $93.6^\circ 2\theta$. En el cas de la mesura provisional del S1 η és 1.0 ja a partir de $62.8^\circ 2\theta$.

La figura V.105 representa les WF obtingudes i les seves components gaussiana i lorentziana en els tres casos: dades definitives i prèvies del S1; i dades del S2. Les corbes són atípiques en els casos de les dades del S2 i especialment de les provisionals del S1, doncs les components gaussianes són relativament importants a angles baixos i evolucionen ràpidament cap a zero. S'observa clarament l'efecte de la transparència de la mostra. En el cas de les dades definitives del S1 l'efecte és mínim i les corbes són raonables i poden representar la resolució instrumental. En el cas de les dades del S2 i especialment de les dades provisionals del S1 l'efecte de transparència és important, les funcions de resolució voldrien ser super-lorentzianes i les corbes representades són anòmales. Amb tot, les corbes del S2 poden considerar-se encara aprofitables tenint en compte que la mostra analitzada és menys absorbent que la definitiva del S1 i que la mesura és clarament de menys qualitat.

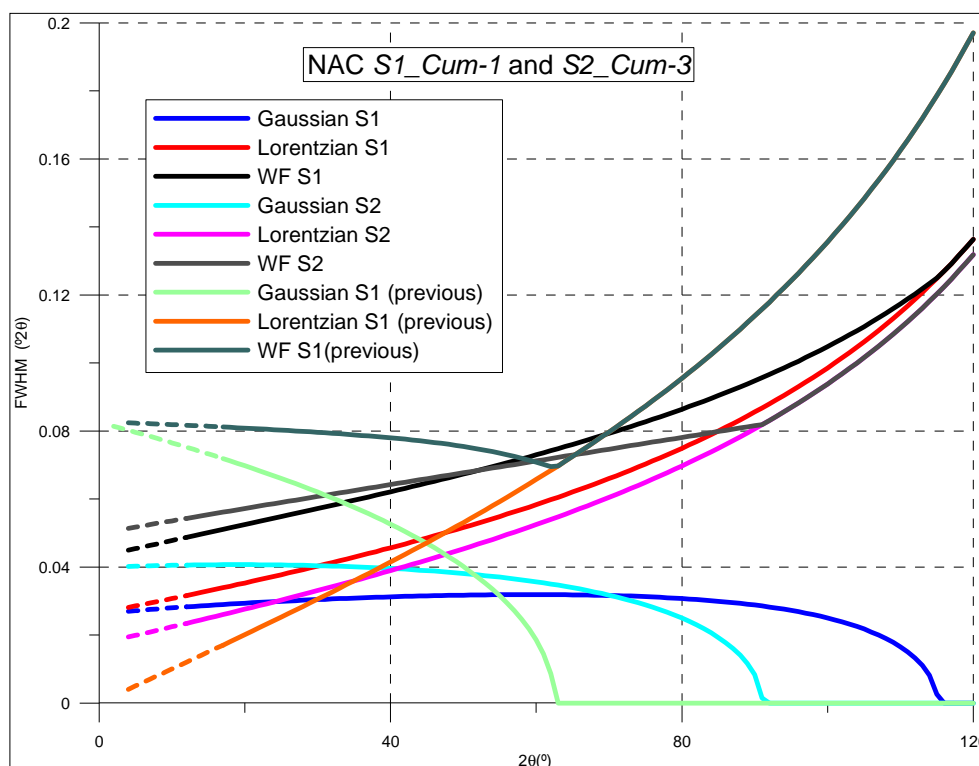


Figura V.105. WF i components gaussiana i lorentziana dels afinaments amb el NAC en les configuracions S1_Cum i S2_Cum (geometria Bragg-Brentano i radiació de Cu $K\alpha_{1+2}$ amb monocromador secundari en els difractòmetres Siemens D-500 S1 i S2). El traç discontinu representa zones angulars no mesurades.

V.1.2.2.3 MESURES AMB el Silici

Reportem els resultats d'una mesura en l'equip θ/θ (configuració *TT_BBm*) i d'una altre en l'equip S1 (configuració *S1_Cum*), en condicions experimentals de les que caldria esperar resolucions instrumentals similars donats els resultats de les mesures amb el LaB₆ (apartat V.1.2.2.1).

V.1.2.2.3.1 Mesura en el difractòmetre θ/θ (configuració *TT BBm*)

Es tracta d'una mesura de DS variable per IL de 5 mil·límetres. A La taula 5.72 se'n detalla l'arranjament experimental. La figura V.106 representa el diagrama experimental.

Fitxer d'intensitats	L_TT_BB-2.xrdml
Número de preparació de mostra	1
Codi de l'arranjament experimental	TT_BBm-2
Característica distintiva de l'arranjament experimental	DS per IL 5mm SS=0.02 M='10'
Angle 2θ inicial / Angle 2θ final	20° / 145°
Mida de pas / Temps de mesura	0.004° / 250 segons
Fitxers FullProf	S_TT_BBm-2.*

Taula 5.72. Arranjament experimental i altres característiques de la mesura del Silici SRM-640c en configuració *TT_BBm* (geometria Bragg-Brentano i radiació de Cu $K\alpha_{1+2}$ amb monocromador secundari en l'equip θ/θ). DS=esclatxa de divergència; IL=longitud irradiada; SS=esclatxes Soller; M=màscara.

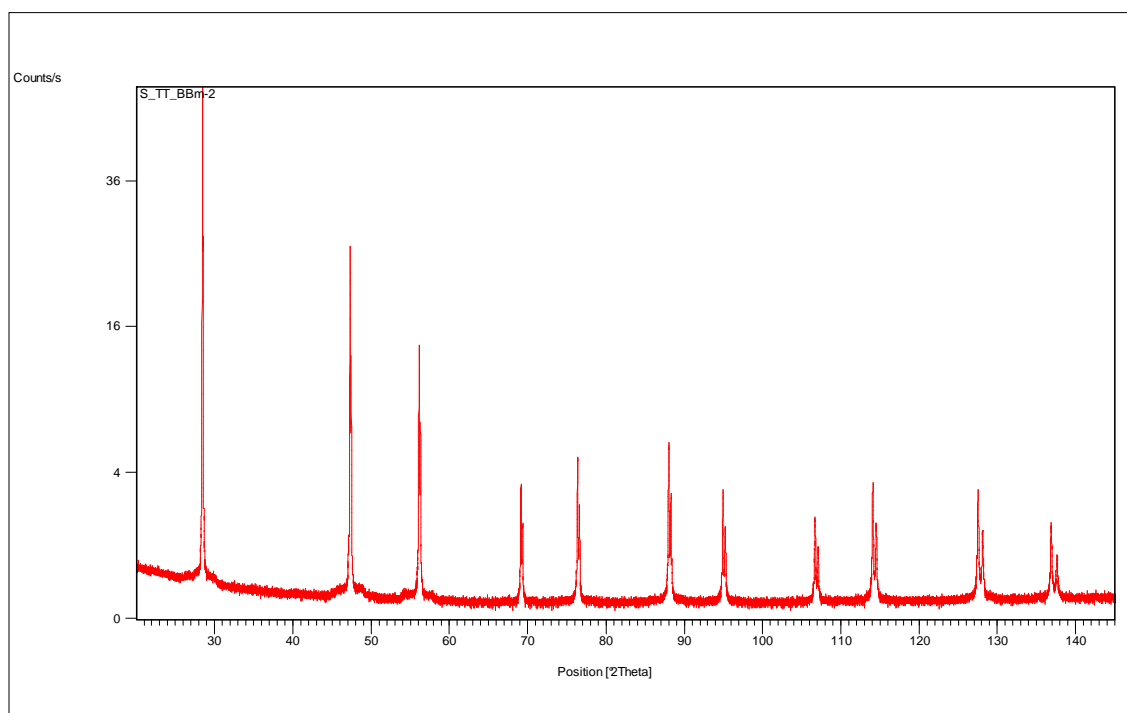


Figura V.106. Diagrama experimental de la mesura del Silici SRM-640c en configuració *TT_BBm* (equip θ/θ en geometria Bragg-Brentano i radiació de Cu $K\alpha_{1+2}$ amb monocromador secundari).

Resultats de l'afinament

A la taula 5.73 es reporten el número de paràmetres ajustats i els valors dels paràmetres per la correcció d'asimetria per divergència axial segons FINGER, COX i JEPHCOAT [2] obtinguts després dels ajustos amb el programa XRFit i introduïts fixats en els afinaments Rietveld.

Fitxers FullProf	Nº de paràmetres ajustats	S_L	D_L
S_TT_BBm-2.*	17	0.02000	0.0200

Taula 5.73. Número de paràmetres ajustats i paràmetres S_L i D_L per la correcció d'asimetria per l'afinament del Silici SRM-640c en configuració TT_BBm (geometria Bragg-Brentano i radiació de Cu $K\alpha_{1+2}$ amb monocromador secundari en el difractòmetre θ/θ).

Els paràmetres S_L i D_L són del mateix ordre que en el casos de les mesures equivalents de geometria Bragg-Brentano en radiació de Coure $K\alpha_1$ (configuració $A1_a1$) i en radiació de Coure $K\alpha_{1+2}$ monocromatitzant amb filtre de Níquel (configuració TT_BBf).

La taula 5.74 relaciona els factors d'acord. La figura V.107 representa la gràfica Rietveld obtinguda. El nivell d'acord és satisfactori.

Fitxers FullProf	R_p	R_{wp}	R_B	R_F	R_E	Chi ²	Nº paràmetres ajustats
S_TT_BBm-2.*	11.7	17.1	4.35	2.02	13.0	1.73	17

Taula 5.74. Número de paràmetres i residuals resultat de l'afinament amb el Silici SRM-640c en configuració TT_BBm (geometria Bragg-Brentano i radiació de Cu $K\alpha_{1+2}$ amb monocromador secundari en el difractòmetre θ/θ).

Els valors del paràmetre de cel·la a i del factor de temperatura isotròpic del Silici es relacionen a la taula 5.75 junt amb els valors de referència.

Fitxers Rietveld	a (Å)	B(Si)
S_TT_BBm-2.*	5.43138(3)	0.504(33)
Valors de referència	5.431120(9)	0.4

Taula 5.75. Paràmetre de cel·la i factor de temperatura isotròpic obtingut de l'afinament Rietveld del Silici SRM-640c en configuració TT_BBm (geometria Bragg-Brentano i radiació de Cu $K\alpha_{1+2}$ amb monocromador secundari en el difractòmetre θ/θ). Els valors de referència són el del certificat NIST del patró SRM-640c en el cas del paràmetre de cel·la [9] i el de [10] en el cas del factor de temperatura.

El paràmetre de cel·la és lleugerament major al de referència. S'observa la mateixa tendència que en el casos dels afinaments equivalents en les configuracions $A1_A1$ i TT_BBf (geometria Bragg-Brentano amb radiació de Cu $K\alpha_1$ i amb radiació de Cu $K\alpha_{1+2}$ monocromatitzant amb filtre de Níquel). El valor del factor de temperatura és plausible.

La funció d'amplada (WF)

El paràmetre η de contribució lorentziana de la funció de pseudo-Voigt varia entre 0.57 i 1.0, i és força igual a 1.0 a partir de $127.5^\circ 2\theta$. La figura V.108 representa la WF i les seves contribucions gaussiana i lorentziana.

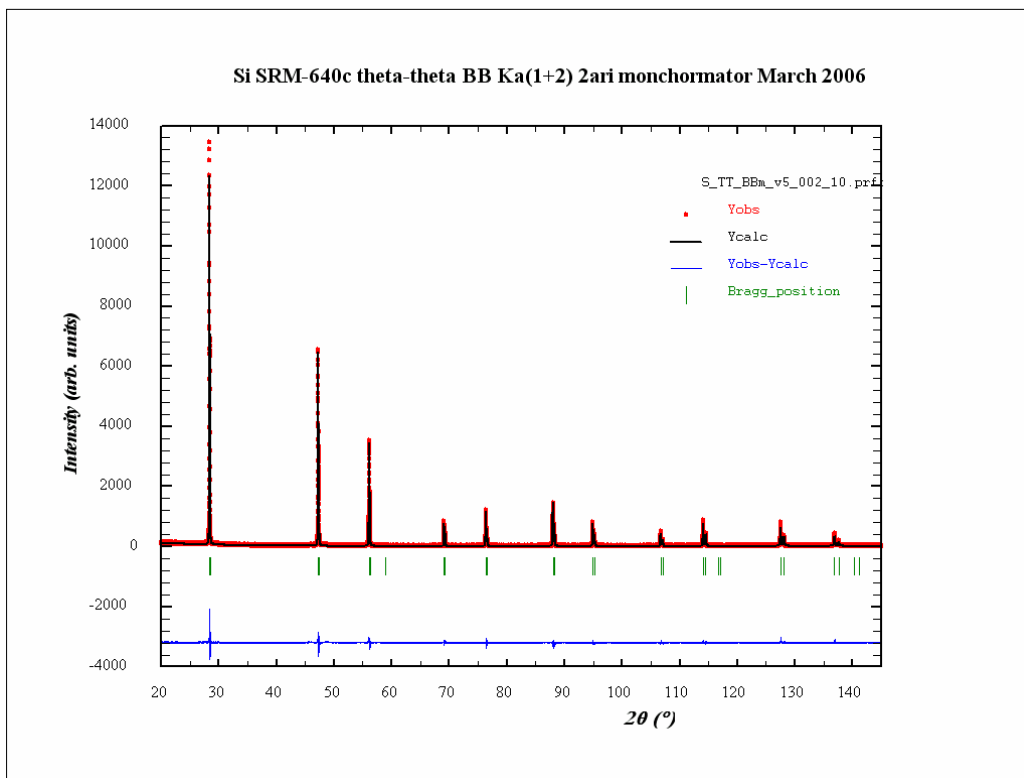


Figura V.107. Gràfica Rietveld corresponent a l'ajust del Silici SRM-640c en l'arranjament experimental *TT_BBm-2* (equip θ/θ en geometria Bragg-Brentano, radiació de $\text{Cu K}\alpha_{1+2}$, monocromador secundari i amb DS per IL de 5 mil·límetres).

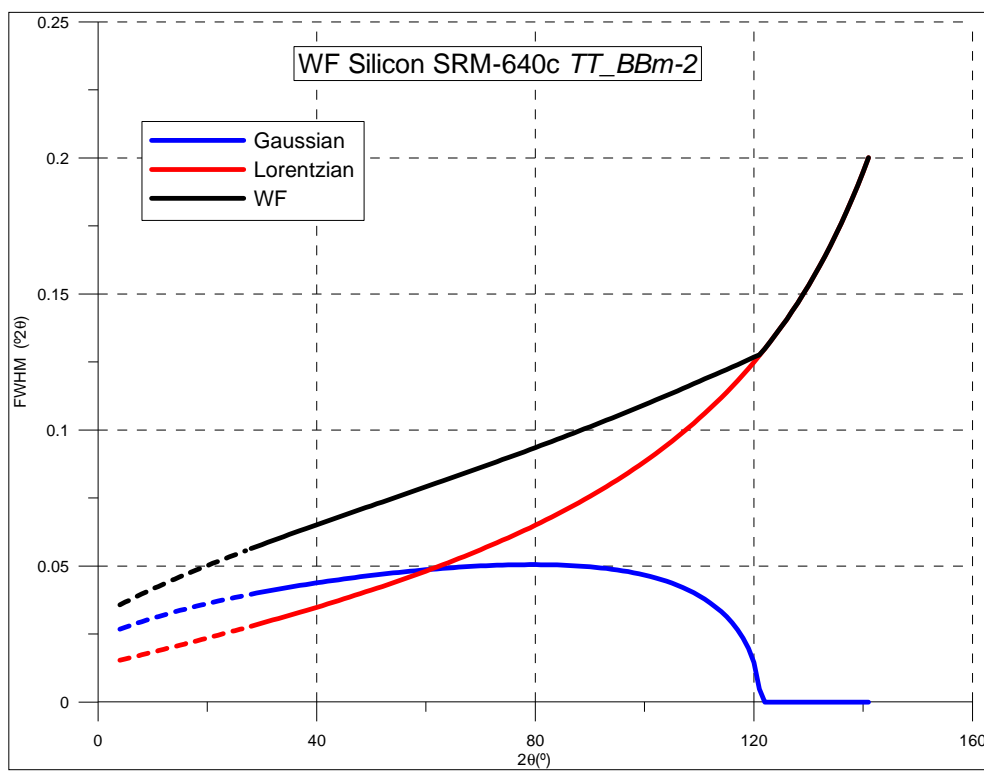


Figura V.108. WF i contribucions gaussiana i lorentziana pel Silici SRM-640c en l'arranjament experimental *TT_BBm-2* (geometria Bragg-Brentano i radiació de $\text{Cu K}\alpha_{1+2}$ amb monocromador secundari i DS per IL de 5 mil·límetres, en el difractòmetre θ/θ). El traç discontinu representa zones angulars no mesurades.

V.1.2.2.3.2 Mesura en el difractòmetre S1 (configuració S1 Cum)

La mesura és amb DS de 1.0° i RS de 0.05° . La taula 5.76 descriu l'arranjament experimental. La figura V.109 representa el diagrama experimental.

Fitxer d'intensitats	S_S1_Cum-3.uxd
Número de preparació de mostra	1
Codi de l'arranjament experimental	S1_Cum-3
Característica distintiva de l'arranjament experimental	DS=1.0 RS=0.05
Angle 2θ inicial / Angle 2θ final	20° / 145°
Mida de pas / Temps de mesura	0.03° / 8 segons
Fitxer FullProf	S_S1_Cum-3.*

Taula 5.76. Arranjament experimental i altres característiques de la mesura del Silici SRM-640c en configuració S1_Cum (geometria Bragg-Brentano i radiació de Cu $K\alpha_{1+2}$ amb monocromador secundari en l'equip S1). DS=esclatxa de divergència; RS=esclatxa de recepció.

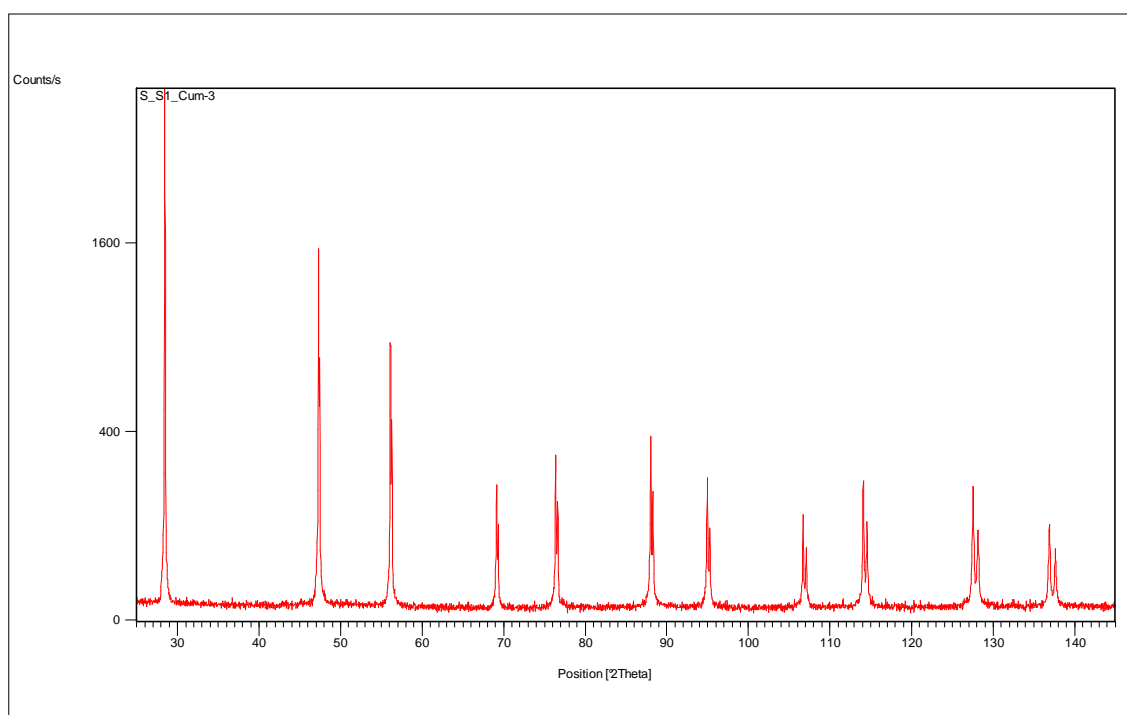


Figura V.109. Diagrama experimental de la mesura del Silici SRM-640c en configuració S1_Cum (equip S1 en geometria Bragg-Brentano i radiació de Cu $K\alpha_{1+2}$ amb monocromador secundari).

Resultats de l'afinament

A la taula 5.77 trobem el número de paràmetres ajustats i els valors dels paràmetres per la correcció d'asimetria per divergència axial segons FINGER, COX i JEPHCOAT [2] obtinguts després dels ajustos amb el programa XRFit i introduïts fixats en els afinaments Rietveld.

Fitxer FullProf	Nº de paràmetres ajustats	S_L	D_L
S_S1_Cum-3.*	17	0.02460	0.02500

Taula 5.77. Número de paràmetres ajustats i paràmetres S_L i D_L per la correcció d'asimetria per l'afinament del Silici SRM-640c en configuració $S1_Cum$ (geometria Bragg-Brentano i radiació de Cu $K\alpha_{1+2}$ amb monocromador secundari en el difractòmetre $S1$).

Els valors de S_L i D_L són lleugerament majors als de les dades equivalents amb el LaB₆, i també més grans que els del mateix Silici amb dades de geometria Bragg-Brentano radiació de Cu $K\alpha_{1+2}$ i monocromador secundari en l'equip θ/θ (configuració TT_BBm).

La taula 5.78 relaciona els factors d'acord. La figura V.110 representa la gràfica Rietveld obtinguda. El nivell d'acord és satisfactori.

Fitxers FullProf	R_p	R_{wp}	R_B	R_F	R_E	Chi ²	Nº paràmetres ajustats
S_S1_Cum-3.*	9.59	14.6	2.90	1.60	10.1	2.11	17

Taula 5.78. Número de paràmetres i residuals resultat de l'afinament amb el Silici SRM-640c en configuració $S1_Cum$ (geometria Bragg-Brentano i radiació de Cu $K\alpha_{1+2}$ amb monocromador secundari en el difractòmetre $S1$).

La taula 5.79 reporta el paràmetre de cel·la a i el factor de temperatura isotròpic obtinguts i els de referència.

Fitxers FullProf	a (Å)	$B(Si)$
S_S1_Cum-3.*	5.43095(3)	0.507(29)
Valors de referència	5.431120(9)	0.4

Taula 5.79. Paràmetre de cel·la i factor de temperatura isotròpic obtingut de l'afinament Rietveld del Silici SRM-640c en configuració $S1_Cum$ (geometria Bragg-Brentano i radiació de Cu $K\alpha_{1+2}$ amb monocromador secundari en el difractòmetre $S1$). Els valors de referència són el del certificat NIST del patró SRM-640c en el cas del paràmetre de cel·la [9] i el de [10] en el cas del factor de temperatura.

El factor de temperatura obtingut és del tot raonable. Amb el paràmetre de cel·la s'observa la mateixa tendència que en el cas de les mesures equivalents amb el LaB₆: és sensiblement menor al de referència.

La funció d'amplada (WF)

El paràmetre η de contribució lorentziana de la funció de pseudo-Voigt és 0.40 a $28.4^\circ 2\theta$ i augmenta progressivament sent a 1.0 a partir de 136.9° . La figura V.111 representa la WF i les seves contribucions gaussiana i lorentziana.

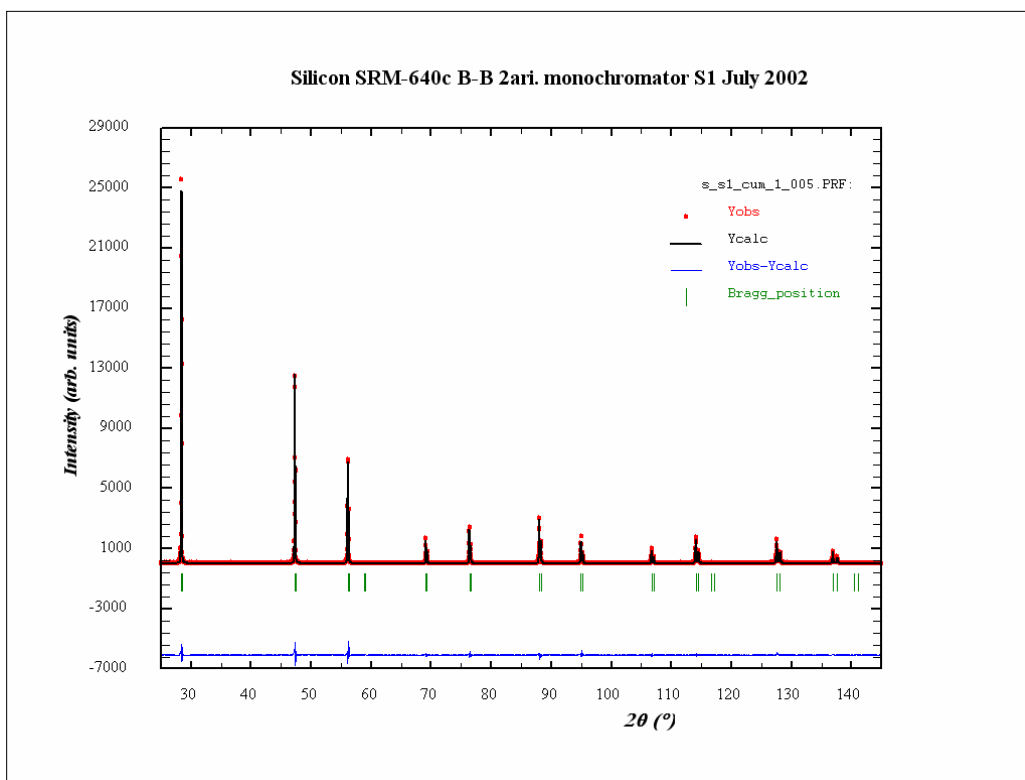


Figura V.110. Gràfica Rietveld corresponent a l'ajust del Silici SRM-640c, en l'equip S1, en l'arranjament experimental S1_Cum-3 (geometria Bragg-Brentano, radiació de Cu $K\alpha_{1+2}$, monocromador secundari i amb DS de 1° i RS de 0.05°).

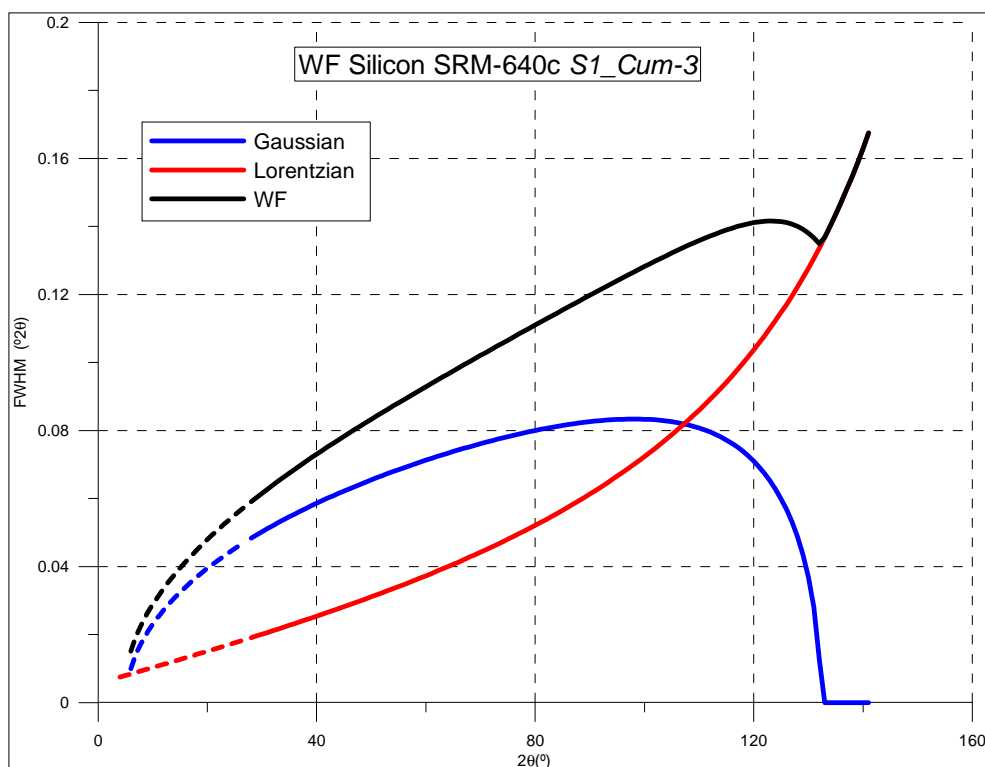


Figura V.111. WF i contribucions gaussiana i lorentziana pel Silici SRM-640c en l'arranjament experimental S1_Cum-3 (geometria Bragg-Brentano i radiació de Cu $K\alpha_{1+2}$ amb monocromador secundari i DS de 0.05° , en el difractòmetre θ/θ). El traç discontinu representa zones angulars no mesurades.

V.1.2.2.3.3 Comparativa de les WF en els diferents equips

La figura V.112 compara la WF obtinguda de les dades en l'equip *PANalytical X'Pert PRO MPD* θ/θ (configuració *TT_BBm*) amb l'obtinguda en l'equip *Siemens D-500 S1* (configuració *S1_Cum*).

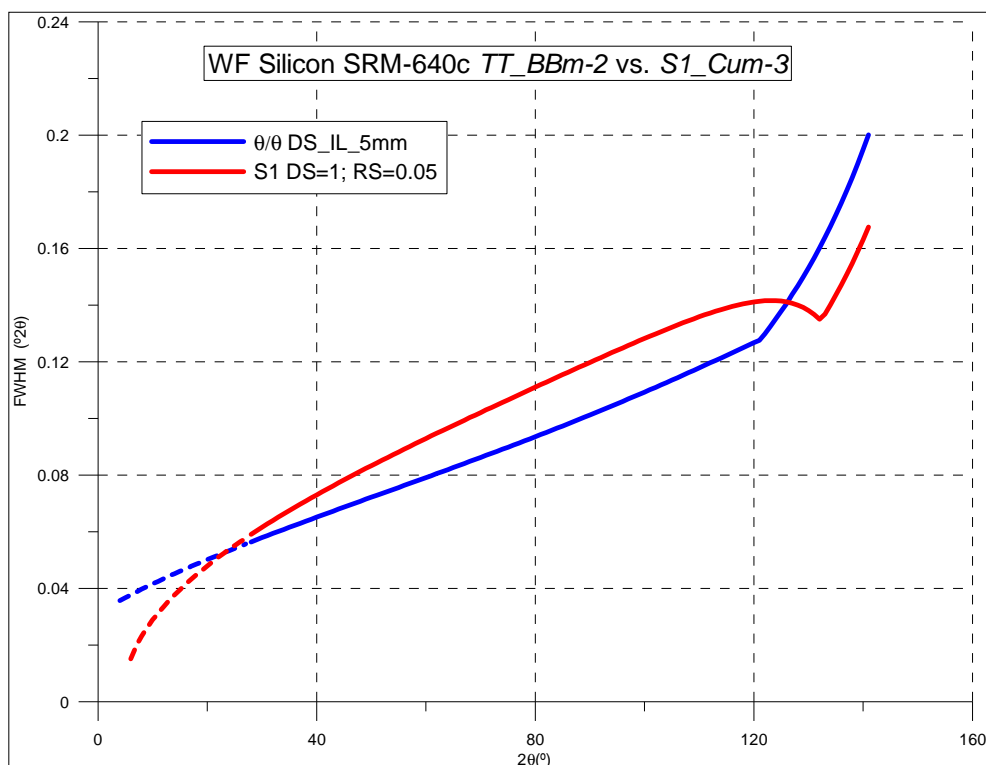


Figura V.112. Comparativa de les WF obtingudes amb el Silici SRM-640c en geometria Bragg-Brentano i radiació de $\text{Cu K}\alpha_{1+2}$ i monocromador secundari, en l'equip θ/θ i DS per IL de 5 mil·límetres (arranjament *TT_BBm-2*), i en l'equip *S1* i DS=1° i RS de 0.05 (arranjament *S1_Cum-3*). El traç discontinu representa zones angulars no mesurades.

Malgrat sembla apuntar-se una lleugera millor resolució en el cas de l'equip θ/θ , pensem que la variació no és significativa doncs les corbes són de forma atípica i s'encreuen dues vegades. La resolució en els dos equips per les condicions assajades pot considerar-se la mateixa, tal i com també es deduïa de les mesures equivalents amb el LaB_6 .

V.1.2.2.4 MESURES AMB EL CONJUNT DE PATRONS NIST D'INTENSITAT. DIFRACTÒMETRE *S1* (configuració *S1_Cum*).

Com en el cas de les mesures en geometria Bragg-Brentano amb radiació de $\text{Cu K}\alpha_{1+2}$ monocromatitzant amb filtre de Níquel (configuració *A1_a12*), s'ha realitzat una mesura per cada un dels cinc patrons del conjunt en idèntiques condicions experimentals. La taula 5.80 és la taula d'arranjaments experimentals. Les figures de la V.113 a la V.117 són les equivalents a les de la V.62 a V.66 per les citades mesures en configuració *A1_a12* reportades a l'apartat V.1.2.1.4.

Fitxer d'intensitats	A_S1_Cum-3.uxd	Z_S1_Cum-3.uxd	T_S1_Cum-3.uxd	Cr_S1_Cum-3.uxd	Ce_S1_Cum-3.uxd
Número de preparació de mostra	1	2	3	4	5
Codi de l'arranjament	S1_Cum_1_005	S1_Cum_1_005	S1_Cum_1_005	S1_Cum_1_005	S1_Cum_1_005
Característica distintiva de l'arranjament	DS=1 RS=0.05	DS=1 RS=0.05	DS=1 RS=0.05	DS=1 RS=0.05	DS=1 RS=0.05
Angle 2θ inicial / Angle 2θ final	20° / 152°	20° / 152°	20° / 152°	20° / 152°	20° / 152°
Mida de pas / Temps de mesura	0.02° / 10 segons	0.02° / 10 segons	0.02° / 10 segons	0.02° / 10 segons	0.02° / 10 segons
Fitxers FullProf	A_S1_Cum-3.*	Z_S1_Cum-3.*	T_S1_Cum-3.*	Cr_S1_Cum-3.*	Ce_S1_Cum-3.*

Taula 5.80. Arranjament experimental i altres característiques de les mesures en els cinc productes del conjunt de patrons NIST d'intensitat en configuració *S1_Cum* (geometria Bragg-Brentano i radiació de Cu $K\alpha_{1+2}$ amb monocromador secundari en el difractòmetre S1). DS=esclatxa de divergència; RS=esclatxa de recepció.

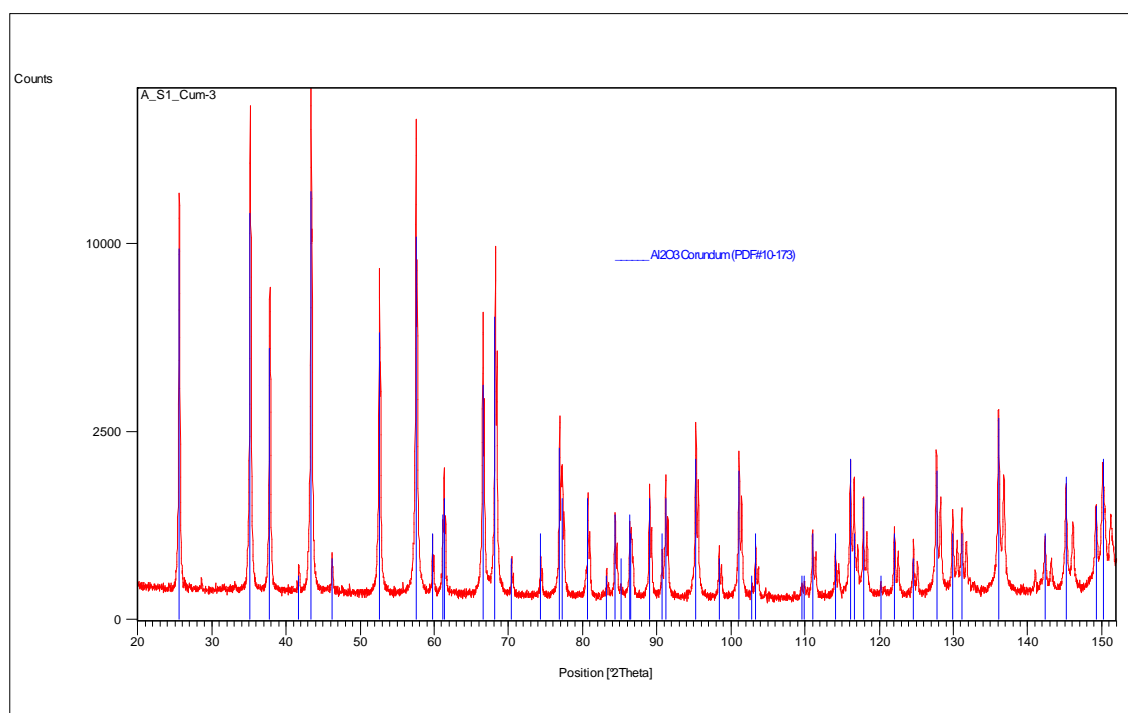


Figura V.113. Diagrama experimental del Al_2O_3 SRM-676 obtingut en configuració *S1_Cum* (geometria Bragg-Brentano i radiació de Cu $K\alpha_{1+2}$ amb monocromador secundari en l'equip S1). En diagrama de barres les posicions $K\alpha_1$ d'un patró PDF del ICDD del $\alpha-Al_2O_3$ Corindó [20].

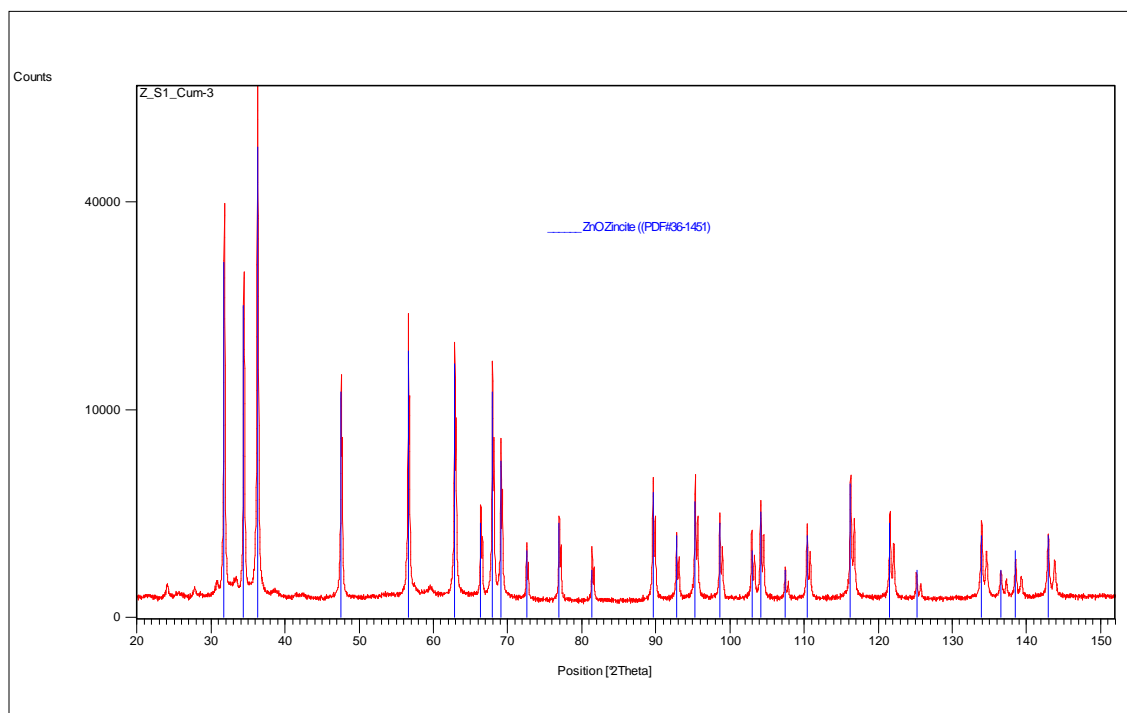


Figura V.114. Diagrama experimental del ZnO SRM-674a en configuració *S1_Cum* (geometria Bragg-Brentano i radiació de Cu $K\alpha_{1+2}$ amb monocromador secundari en l'equip *S1*). En diagrama de barres les posicions $K\alpha_1$ d'un patró PDF del ICDD del ZnO *Zincita* [21].

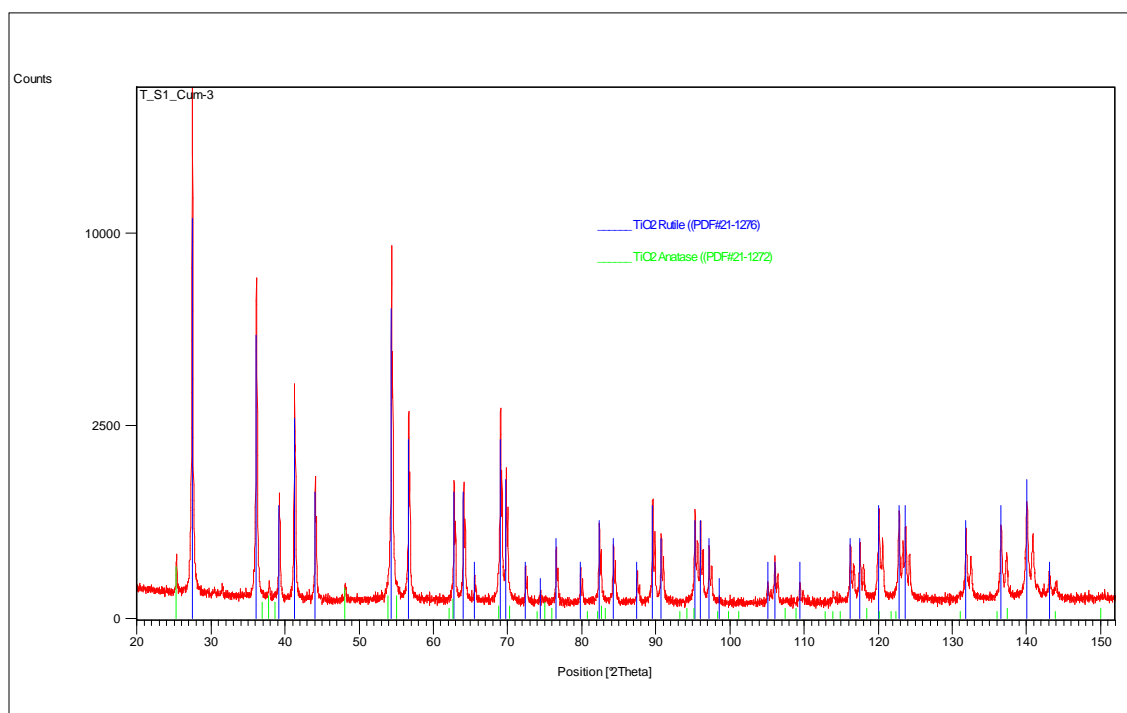


Figura V.115. Diagrama experimental del TiO₂ SRM-674a en configuració *S1_Cum* (geometria Bragg-Brentano i radiació de Cu $K\alpha_{1+2}$ amb monocromador secundari en l'equip *S1*). En diagrames de barres les posicions $K\alpha_1$ de patrons PDF del ICDD de la fase principal TiO₂ *Rutil* [22], i de la fase minoritària TiO₂ *Anatasa* [23].

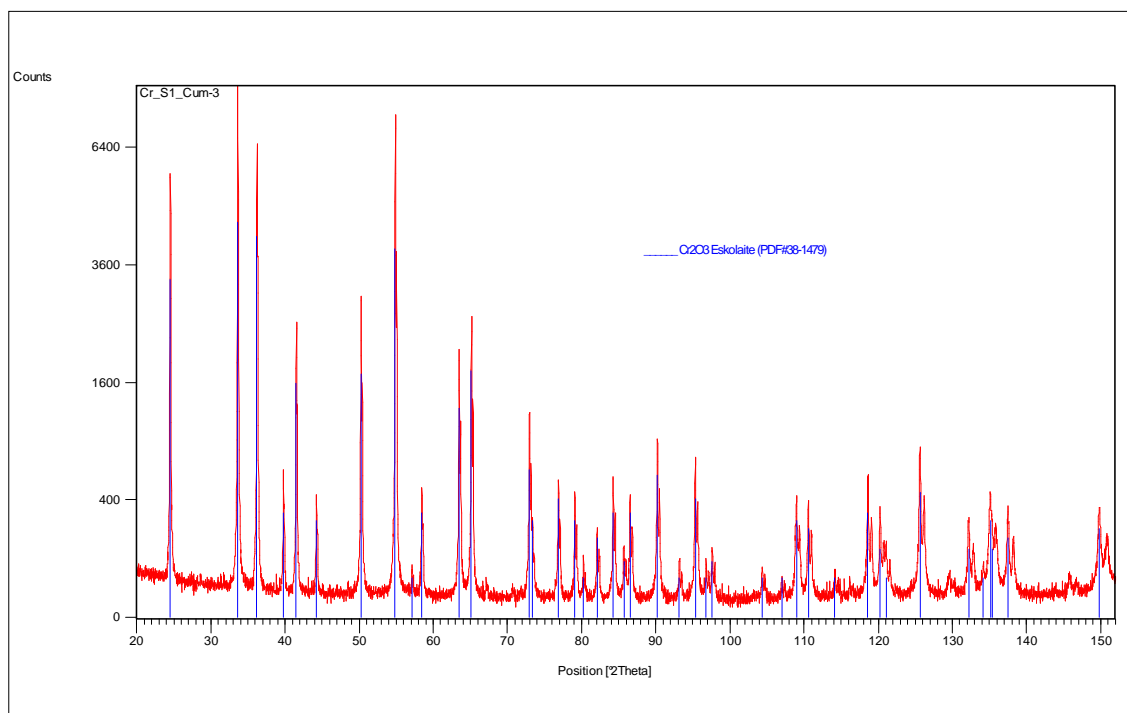


Figura V.116. Diagrama experimental del Cr₂O₃ SRM-674a en configuració *S1_Cum* (geometria Bragg-Brentano i radiació de Cu K α_{1+2} amb monocromador secundari en l'equip *S1*). En diagrama de barres les posicions K α_1 d'un patró PDF del ICDD del Cr₂O₃ *Eskolaite* [24].

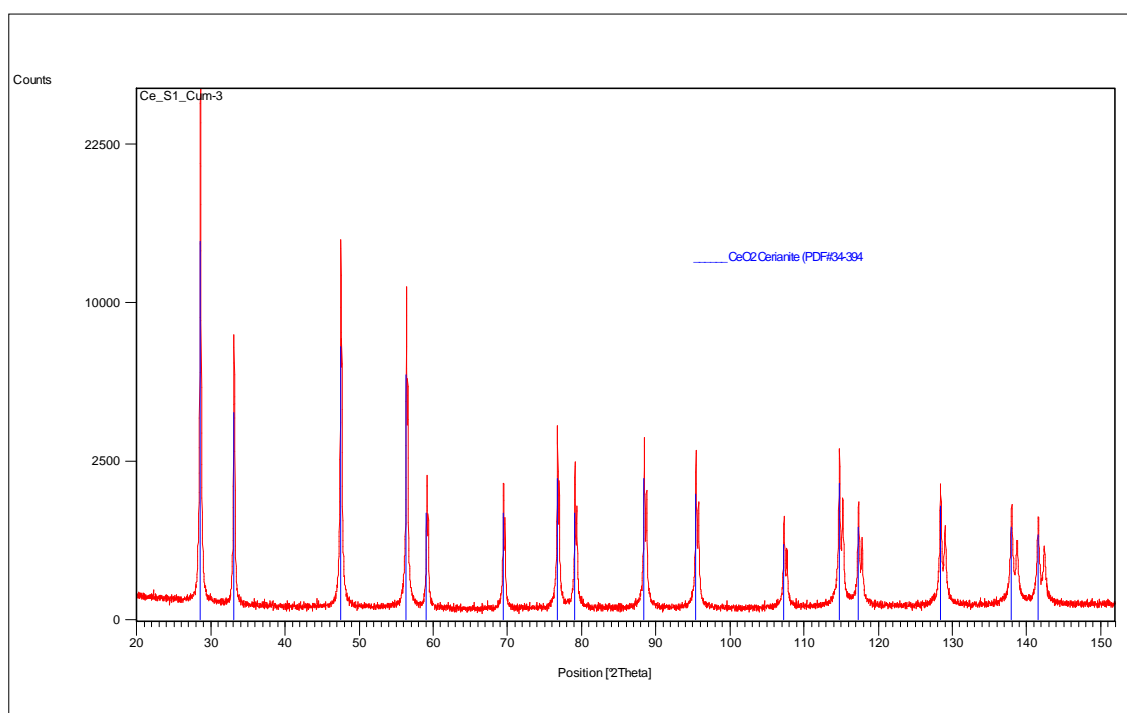


Figura V.117. Diagrama experimental del CeO₂ SRM-674a en configuració *S1_Cum* (geometria Bragg-Brentano i radiació de Cu K α_{1+2} amb monocromador secundari en l'equip *S1*). En diagrama de barres les posicions K α_1 d'un patró PDF del ICDD del CeO₂ *Ceriantite* [25].

Resultats dels afinaments

Es presenten els resultats dels afinaments Rietveld ajustant els paràmetres estructurals en base a models de factors de temperatura isotròpics. La taula V.81 relaciona el número de paràmetres ajustats i els valors dels paràmetres per la correcció d'asimetria per divergència axial segons FINGER, COX i JEPHCOAT [2], obtinguts després dels ajustos amb el programa XRFit i introduïts fixats en els afinaments.

En el ZnO s'han exclòs de l'afinament les zones angulars principals dels pics d'impureses no identificades.

En el cas del TiO₂ hem ajustat les dues fases observades, el *Rutil* i l'*Anatasa*. S'han semiquantificat obtenint un percentatge en pes relatiu d'*Anatasa* del 0.94 (0.08) %.

Fitxers FullProf	Nº de paràmetres ajustats	S_L	D_L
A_ S1_Cum-3.*	20	0.02813	0.02964
Z_ S1_Cum-3.*	19	0.02616	0.02641
T_ S1_Cum-3.*	24	0.02496	0.02412
Cr_ S1_Cum-3.*	20	0.02444	0.02478
Ce_ S1_Cum-3.*	17	0.02502	0.02502

Taula 5.81. Número de paràmetres ajustats i paràmetres *S_L* i *D_L* per la correcció d'asimetria pels afinaments del cinc compostos del conjunt de patrons NIST d'intensitat, en configuració *S1_Cum* (geometria Bragg-Brentano i radiació de Cu K α_{1+2} amb monocromador secundari en el difractòmetre S1).

Els valors de *S_L* i *D_L* són lleugerament majors als de les dades equivalents amb LaB₆, i són clarament més grans que els obtinguts amb els mateixos productes en la configuració *A1_a12* (geometria Bragg-Brentano i radiació de Cu K α_{1+2} monocromatitzant amb filtre de Níquel en l'equip *Alpha-1*).

Les figures de la V.118 a la V.122 representen les gràfiques Rietveld dels cinc patrons. En estimació visual es tracta d'ajustos en general satisfactoris.

La taula 5.82 relaciona els factors d'acord obtinguts.

Fitxers Rietveld	R _p	R _{wp}	R _B	R _F	R _E	Chi ²	Nº paràmetres ajustats
A_ S1_Cum_1_005.*	7.70	10.4	3.76	2.04	5.93	3.07	20
Z_ S1_Cum_1_005.*	5.96	8.89	3.31	2.18	4.67	3.62	19
T_ S1_Cum_1_005.*	7.78	11.8	3.33	2.08	9.09	1.69	24
Cr_ S1_Cum_1_005.*	8.03	12.7	3.25	2.31	10.1	1.57	20
Ce_ S1_Cum_1_005.*	6.21	10.5	4.17	2.12	7.86	2.00	17

Taula 5.82. Número de paràmetres i residuals resultat dels afinaments dels cinc patrons del conjunt NIST d'intensitat en configuració *S1_Cum* (geometria Bragg-Brentano i radiació de Cu K α_{1+2} amb monocromador secundari en el difractòmetre S1).

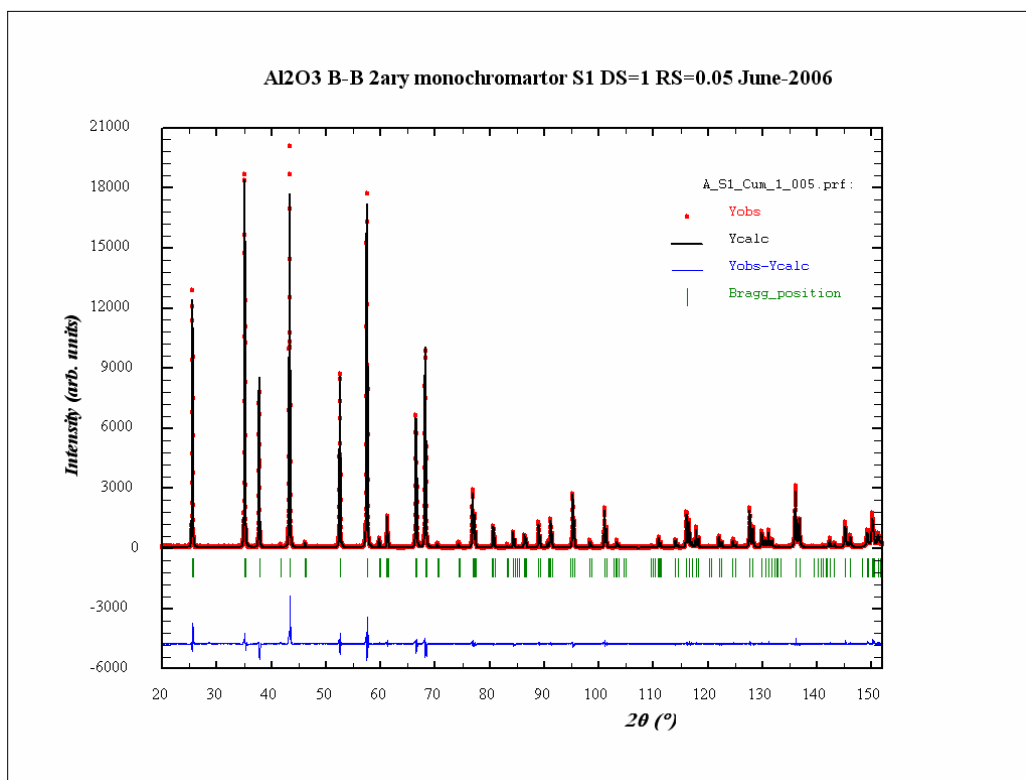


Figura V.118. Gràfica Rietveld corresponent a l'ajust de les dades del Al₂O₃ SRM-676 en configuració S1_Cum (geometria Bragg-Brentano i radiació de Cu K α_{1+2} amb monocromador secundari en el difractòmetre S1).

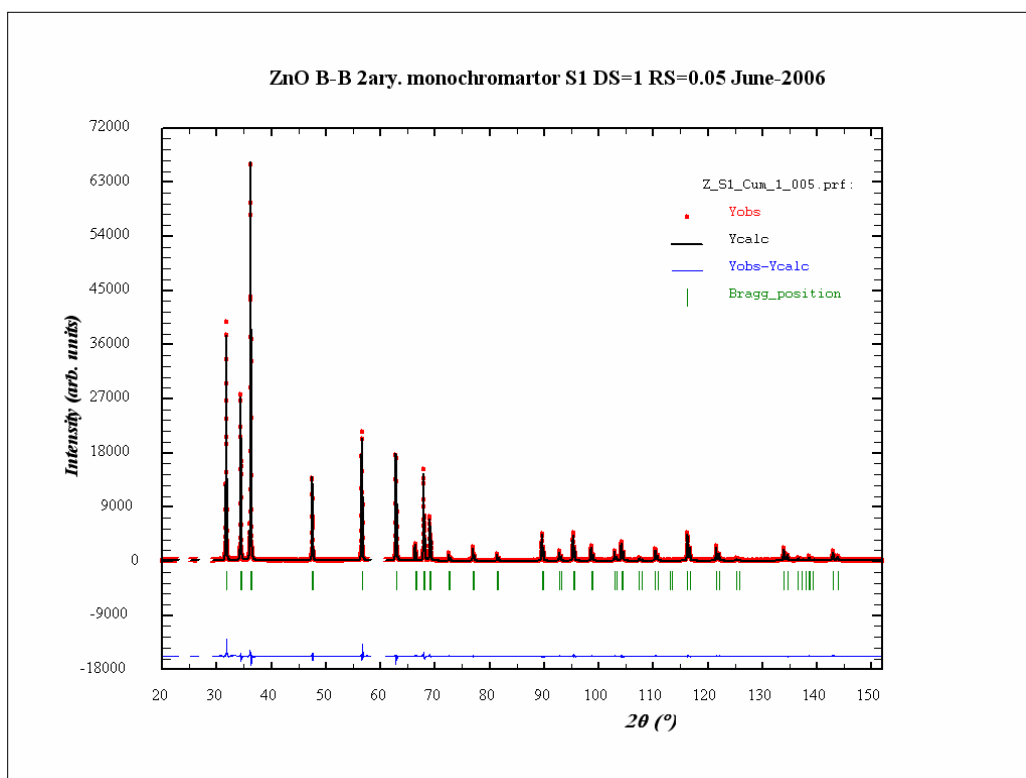


Figura V.119. Gràfica Rietveld corresponent a l'ajust de les dades del ZnO SRM-674a en configuració S1_Cum (geometria Bragg-Brentano i radiació de Cu K α_{1+2} amb monocromador secundari en el difractòmetre S1).

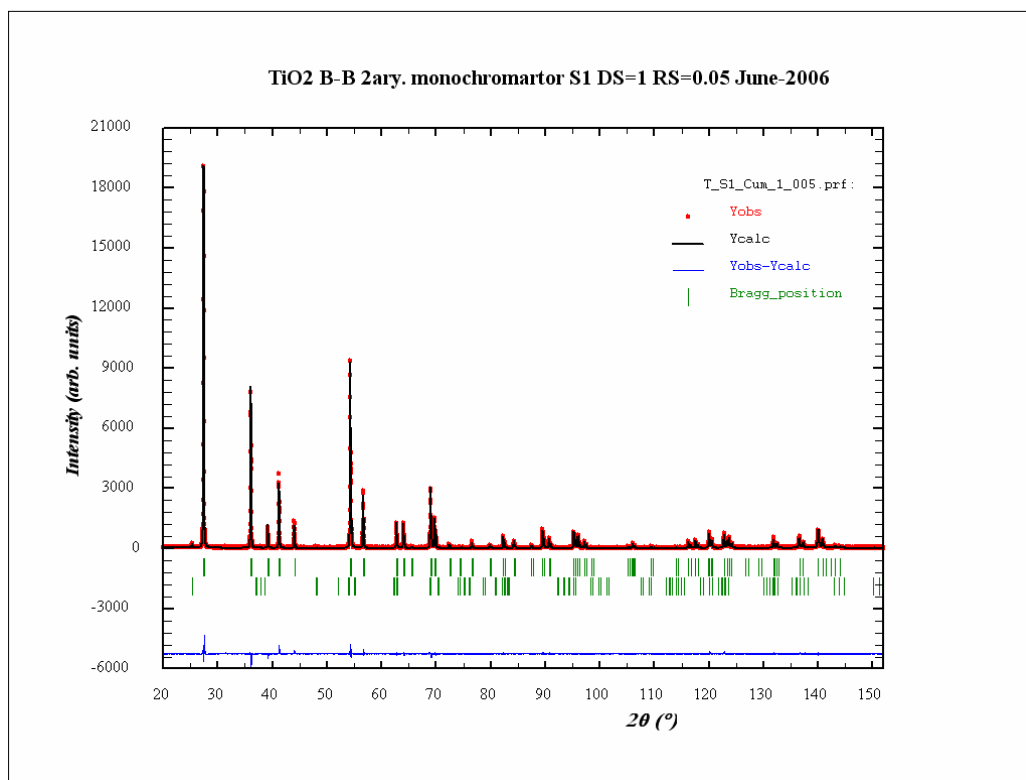


Figura V.120. Gràfica Rietveld corresponent a l'ajust de les dades del TiO₂ SRM-674a en configuració S1_Cum (geometria Bragg-Brentano i radiació de Cu K α_{1+2} amb monocromador secundari en el difractor S1).

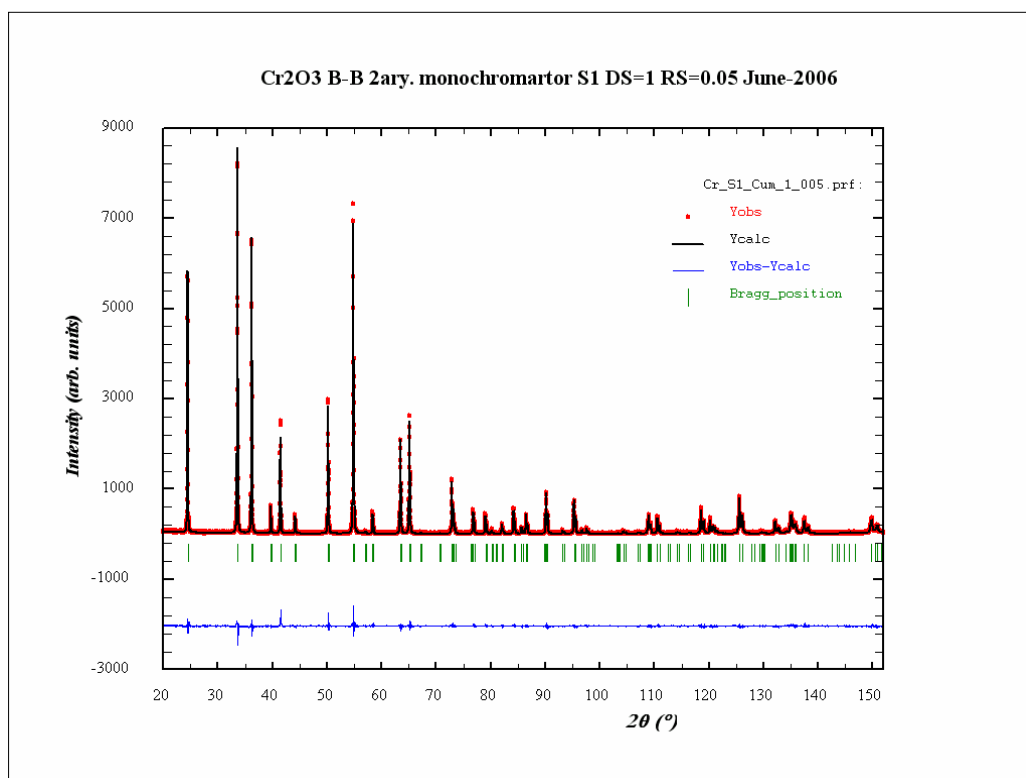


Figura V.121. Gràfica Rietveld corresponent a l'ajust de les dades del Cr₂O₃ SRM-674a en configuració S1_Cum (geometria Bragg-Brentano i radiació de Cu K α_{1+2} amb monocromador secundari en el difractor S1).

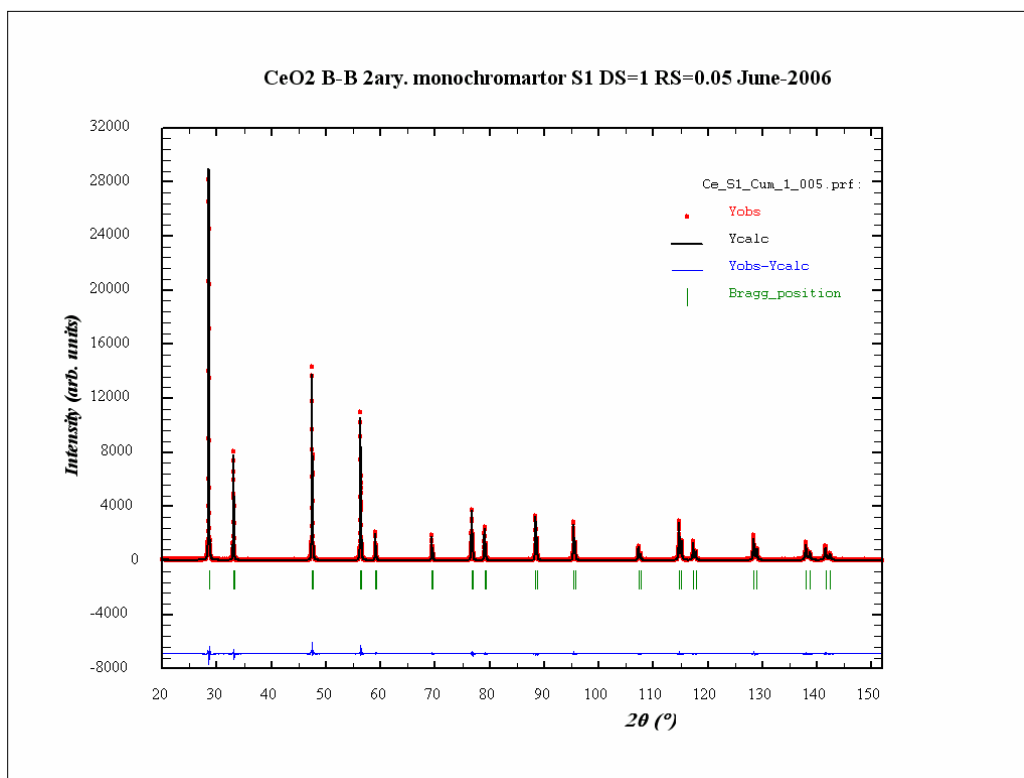


Figura V.122. Gràfica Rietveld corresponent a l'ajust de les dades del CeO₂ SRM-674a en configuració S1_Cum (geometria Bragg-Brentano i radiació de Cu K α_{1+2} amb monocromador secundari en el difractòmetre S1).

Els valors dels paràmetres estructurals resultat dels afinaments es reporten a la taula 5.83.

Fitxers FullProf Valors de referència	a (Å)	c (Å)	Coordenada catió	Coordenada Oxigen	B catió	B Oxigen
A_S1_Cum-3.*	4.75937(2)	12.99231(8)	z=0.35219(9)	x=0.30643(39)	0.302(21)	0.233(39)
Valors de referència	4.75919(44)	12.99183(17)	z=0.35222(4)	x=0.3066(2)	0.26(2)	0.14(2)
Z_S1_Cum-3.*	3.24992(2)	5.20671(5)		z=0.38092(145)	0.561(33)	0.388(145)
Valors de referència	3.24907(6)	5.20636(10)	-	z=0.3825(14)	0.63(2)	0.68(7)
T_S1_Cum-3.*	4.59365(2)	2.95876(2)		x=y=0.30559(30)	0.511(17)	0.271(38)
Valors de referència	4.59394(6)	2.95886(6)	-	x=y=0.3051(2)	0.46(1)	0.36(2)
Cr_S1_Cum-3.*	4.95966(1)	13.59706(5)	z=0.34739(3)	x=0.30436(31)	0.077(8)	0.040(27)
Valors de referència	4.95961(8)	13.59747(25)	z=0.34766	x=0.3051(4)	0.25(1)	0.28(3)
Ce_S1_Cum-3.*	5.41161(2)				0.098(14)	0.288(95)
Valors de referència	5.41110(10)	-	-	-	0.28(2)	0.50(2)

Taula 5.83. Paràmetres de cel·la, coordenades atòmiques fraccionàries no especials i factors de temperatura isotròpics, obtinguts dels afinaments Rietveld del cinc patrons del conjunt NIST d'intensitat en configuració S1_Cum (geometria Bragg-Brentano i radiació de Cu K α_{1+2} amb monocromador secundari en el difractòmetre S1). Els valors de referència són els dels certificats NIST en el cas dels paràmetres de cel·la [11, 26], i els de les determinacions estructurals en el cas de les coordenades i dels factors de temperatura [12, 27-30].

En el Al₂O₃, i com en les altres mesures en geometria Bragg-Brentano i radiació de Cu K α_{1+2} , la cel·la obtinguda és més gran que la de referència. Els valors de les coordenades i dels factors de temperatura són plausibles i les diferències respecte als valors de referència no significatives.

En el cas del ZnO la cel·la resulta també més gran a la de referència. Les coordenades i factors de temperatura són raonables i equiparables als de referència, tot i que el factor de temperatura de l'Oxigen resulta clarament més petit que el del Zinc.

En el TiO₂ Rutil s'observa el mateix que en el ZnO pel que respecte als factors de temperatura, sent el del Zinc major al de l'Oxigen. Els paràmetres de cel·la i la coordenada atòmica fraccionària afinada no són significativament diferents als de la referència.

En aquest cas els factors de temperatura del Cr_2O_3 no resulten negatius tot i que són segurament massa petits. La cel·la i les coordenades atòmiques són raonables.

En el cas CeO_2 el paràmetre de cel·la és també més gran al de referència. Els factors de temperatura són plausibles tot i que el del Ceri és major al del Oxigen.

Les funcions d'amplada (WF)

Com en el cas de les mesures equivalents en configuració $A1_a12$ (geometria Bragg-Brentano i radiació de $\text{Cu } K\alpha_{1+2}$ monocromatitzant amb filtre de Níquel en el difractòmetre *Alpha-1*), en els cinc casos els pics són molt lorentzians. El paràmetre η és de l'ordre de 0.75 en les primeres reflexions i puja progressivament fins a 0.96 en el cas del TiO_2 , i fins a 1.0 a partir d'angles 2θ de 139.5, 142.9, 129.3 i 137.9 pels Al_2O_3 , ZnO , Cr_2O_3 i CeO_2 respectivament.

La figura V.123 representa les contribucions gaussianes de les WF dels cinc patrons. La figura V.124 representa les contribucions lorentzianes i la V.125 representa les WF globals.

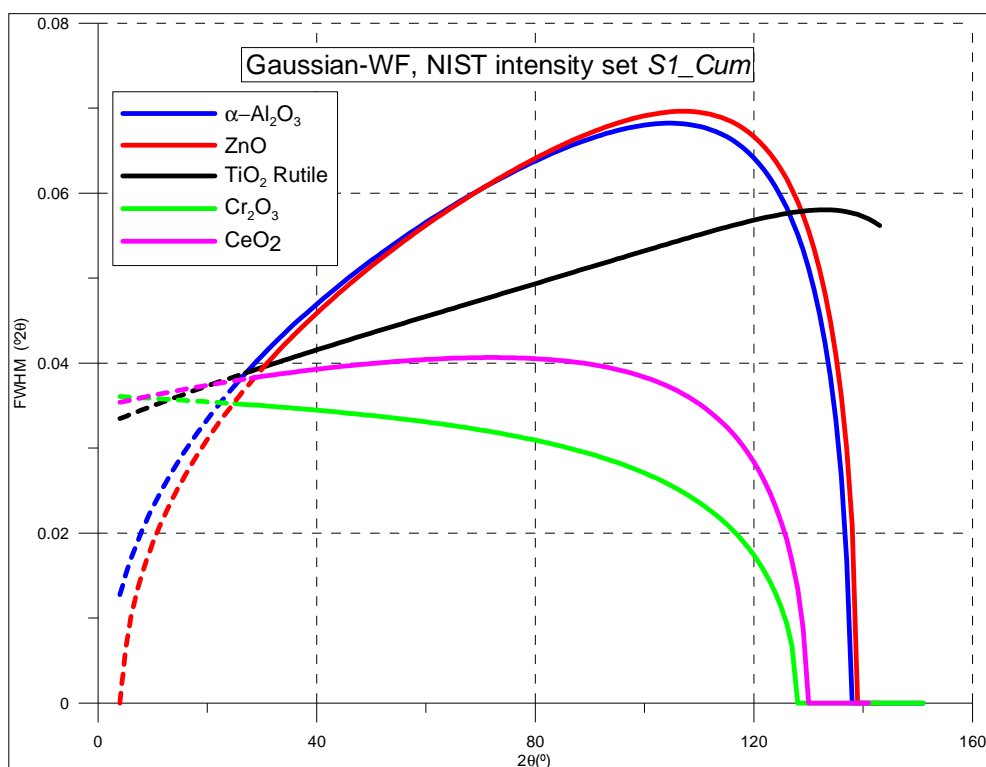


Figura V.123. Contribucions gaussianes a les WF pels cinc patrons del conjunt NIST d'intensitat, resultat dels afinaments Rietveld en configuració $S1_Cum$ (geometria Bragg-Brentano i radiació de $\text{Cu } K\alpha_{1+2}$ amb monocromador secundari en el difractòmetre $S1$). El traç discontinu representa zones angulars no mesurades.

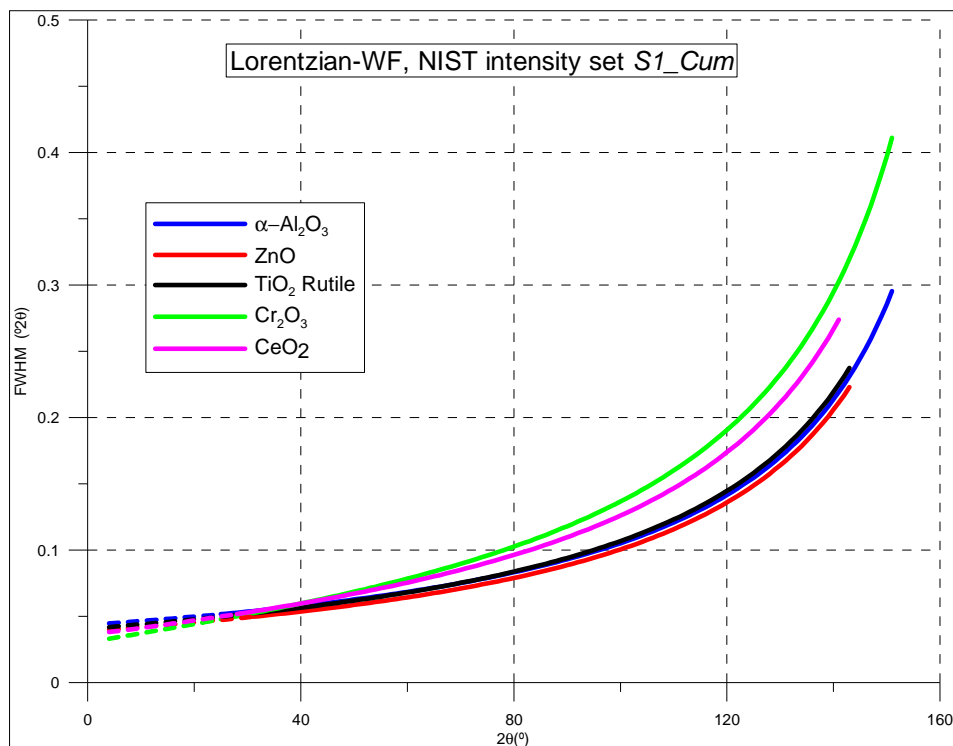


Figura V.124. Contribució lorentziana a les WF pels cinc patrons del conjunt NIST d'intensitat, resultat dels afinaments Rietveld en configuració *S1_Cum* (geometria Bragg-Brentano i radiació de Cu $K\alpha_{1+2}$ amb monocromador secundari en el difractòmetre *S1*). El traç discontinu representa zones angulars no mesurades.

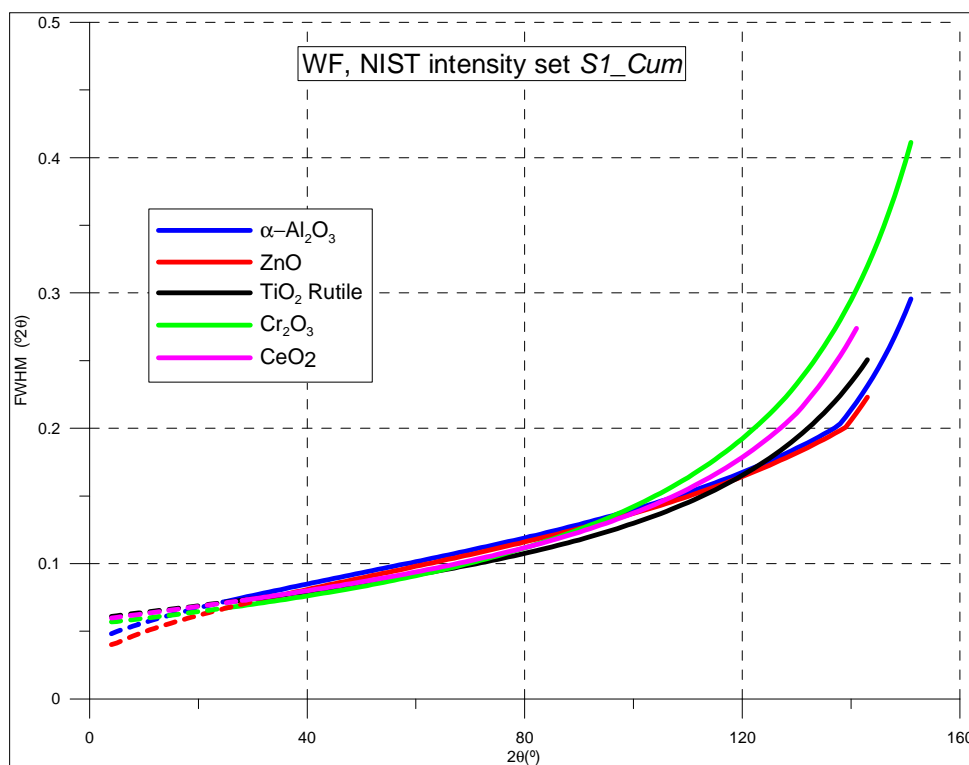


Figura V.125. WF pels cinc patrons del conjunt NIST d'intensitat, resultat dels afinaments Rietveld en configuració *S1_Cum* (geometria Bragg-Brentano i radiació de Cu $K\alpha_{1+2}$ amb monocromador secundari en el difractòmetre *S1*). El traç discontinu representa zones angulars no mesurades.

Les formes de les corbes de les contribucions gaussianes són variades i estranyes. La contribució gaussiane és molt menor a la lorentziana. En els casos del Cr_2O_3 i del CeO_2 la contribució gaussiane és menor que en els altres tres patrons.

La contribució lorentziana és molt similar en els cinc patrons tot i que és significativament major en els casos del Cr_2O_3 i del CeO_2 .

Les WF globalment són pràcticament iguals pels cinc patrons. La variació en sentit contrari de la contribució gaussiana i de la lorentziana en el Cr_2O_3 i del CeO_2 respecte als altres tres patrons, es compensa i les WF resulten molt similars. Amb tot és remarcable la tendència a WF majors per angles 2θ grans (per sobre de 100°) pel CeO_2 i pel Cr_2O_3 .

V.1.2.2.5 MESURES AMB EL SiO_2 I AMB EL Si_3N_4 . DIFRACTÒMETRES SIEMENS

Es disposa d'una mesura del α - SiO_2 *Quars* NIST SRM-1878a del difractòmetre S1 (configuració S1_Cum), i d'una altra del Si_3N_4 (mescla de fases α i β) BAM ERM-ED101 del difractòmetre S2 (configuració S2_Cum). La taula 5.84 és la taula d'arranjaments experimentals d'aquestes mesures.

Fitxer d'intensitats	Q_S1_Cum-3.uxd	SN_S2_Cum-2.uxd
Número de preparació de mostra	1	2
Codi de l'arranjament experimental	S1_Cum-3	S2_Cum-2
Característica distintiva de l'arranjament	DS=1 RS=0.05	DS=0.3 RS=0.05
Angle 2θ inicial / Angle 2θ final	$18^\circ / 80^\circ$	$10^\circ / 140^\circ$
Mida de pas / Temps de mesura	$0.03^\circ / 9$ segons	$0.02^\circ / 230$ segons
Fitxers FullProf	Q_S1_Cum-3.*	SN_S2_Cum-2.*

Taula 5.84. Arranjament experimental i altres característiques de les mesures en el SiO_2 SRM-1878a i en el Si_3N_4 ERM-ED101, en les configuracions S1_Cum i S2_Cum respectivament (geometria Bragg-Brentano i radiació de $\text{Cu K}\alpha_{1+2}$ amb monocromador secundari en els difractòmetres *Siemens D-500*, S1 i S2 respectivament). DS=escletxa de divergència; RS=escletxa de recepció.

La mesura del SiO_2 és tan sols de 18 a $80^\circ 2\theta$, rang angular més curt que en la resta de mesures del treball.

Les dades del Si_3N_4 provenen de l'estudi *Round Robin* per l'anàlisi quantitativa de les fases α i β d'aquest material mitjançant el mètode de Rietveld [42]. Les dades experimentals ara utilitzades són la suma de cinc mesures independents amb cinc mostres diferents considerades en l'estudi *Round Robin*. Es tracta d'una mesura d'una estadística excepcionalment gran. Per altra banda la mesura és atípica respecte al que és habitual en les dades dels equips *Siemens* d'aquest treball doncs és amb escletxa de divergència de 0.3° .

Les figures V.126 i V.127 representen els diagrames experimentals. En el cas del Si_3N_4 el diagrama és en el rang angular ampliat de 10 a $90^\circ 2\theta$, i li hem superposat patrons PDF del ICDD de les dues fases polimòrfiques α i β , i de la fase de la impuresa de $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ identificada.

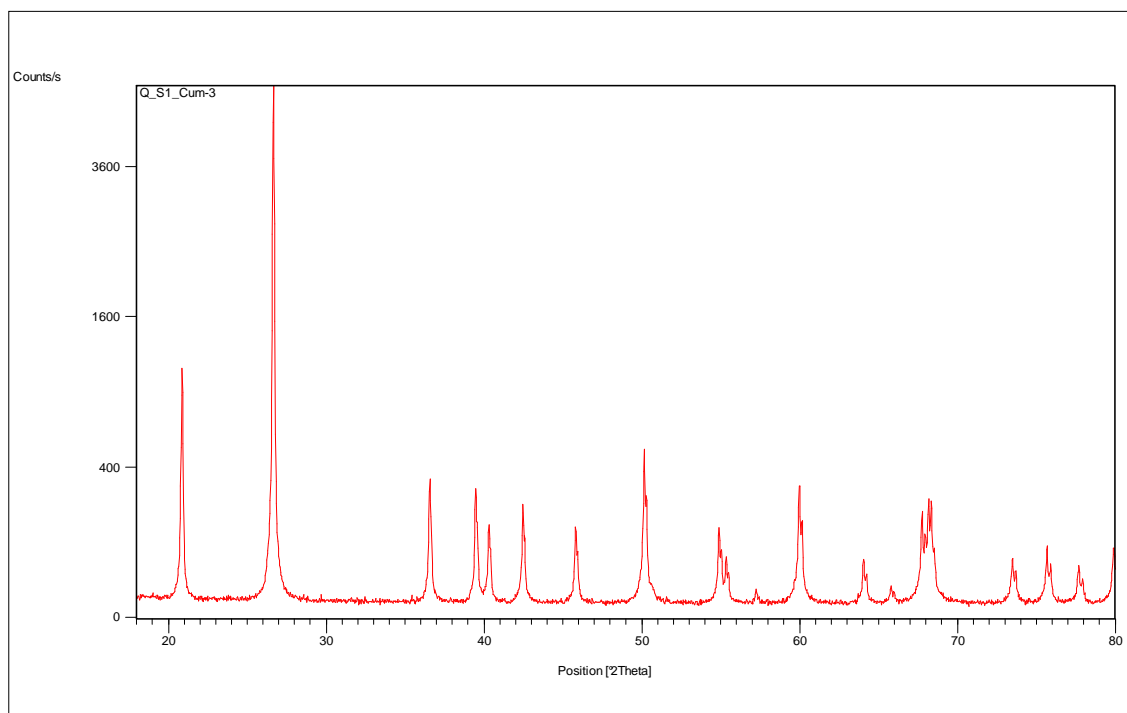


Figura V.126. Diagrama experimental del SiO_2 NIST SRM-1878a obtingut en configuració *S1_Cum* (geometria Bragg-Brentano i radiació de $\text{Cu K}\alpha_{1+2}$ amb monocromador secundari en l'equip *S1*).

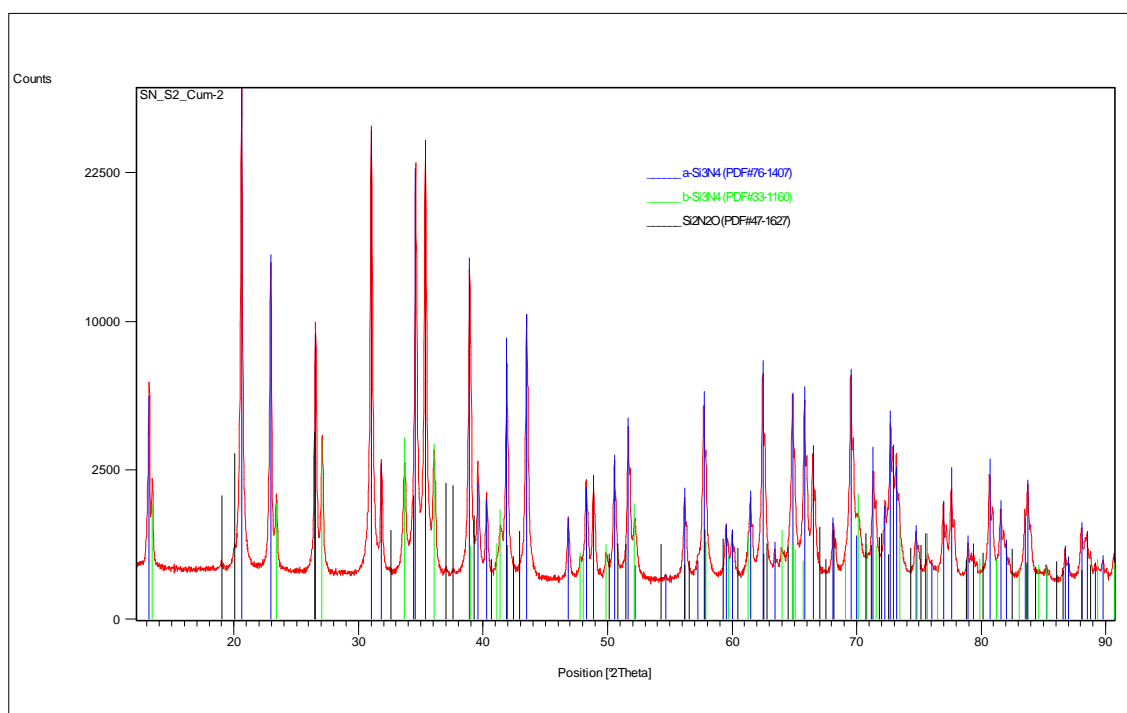


Figura V.127. Diagrama experimental, en el rang angular de 10 a 90° 2θ , del Si_3N_4 BAM ERM-ED101 obtingut en configuració *S2_Cum-2* (geometria Bragg-Brentano i radiació de $\text{Cu K}\alpha_{1+2}$ amb monocromador secundari en l'equip *S2*). En diagrames de barres les posicions $\text{K}\alpha_1$ de patrons PDF del ICDD de les dues fases polimòrfiques α i β [31, 32], i de la fase d'impuresa $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ [33].

Resultats dels afinaments

Presentem els resultats d'afinaments Rietveld ajustant els paràmetres estructurals en base a models de factors de temperatura isotròpics. D'igual forma que en el cas de les dades dels mateixos patrons en la configuració *A1_a12* (geometria Bragg-Brentano i radiació de $\text{Cu K}\alpha_{1+2}$

monocromatitzant amb filtre de Níquel en l'equip *Alpha-1*) (vegeu secció V.1.2.1.5), excepcionalment (vegeu apartat IV.2) no hem utilitzat la funció de THOMSON, COX i HASTINGS pseudo-Voigt [3]. Hem emprat la funció de pseudo-Voigt estàndard que no considera individualment les amplades de les contribucions gaussiana i lorentziana.

La taula 5.85 relaciona el número de paràmetres ajustats i els valors dels paràmetres per la correcció d'asimetria per divergència axial segons FINGER, COX i JEPHCOAT [2], obtinguts després dels ajustos amb el programa XRFit i introduïts fixats en els afinaments.

Fitxers FullProf	Nº de paràmetres ajustats	S_L	D_L
Q_S1_Cum-3.*	22	0.02462	0.02500
NS_S2_Cum-2.*	53	0.02169	0.02135

Taula 5.85. Número de paràmetres ajustats i paràmetres S_L i D_L per la correcció d'asimetria pels afinaments del SiO_2 i del Si_3N_4 , en les configuracions $S1_Cum$ i $S2_Cum$ respectivament (geometria Bragg-Brentano i radiació de $\text{Cu K}\alpha_{1+2}$ amb monocromador secundari en els difractòmetres *Siemens D-500*, $S1$ i $S2$ respectivament).

Els valors de S_L i D_L són més grans que els obtinguts en les mesures dels mateixos patrons en configuració $A1_a12$ (geometria Bragg-Brentano i radiació de $\text{Cu K}\alpha_{1+2}$ monocromatitzant amb filtre de Níquel en l'equip *Alpha-1*).

Les figures V.128 i V.129 representen les gràfiques Rietveld dels dos afinaments. El nivell d'acord segons estimació visual és força satisfactori. Amb tot s'observen algunes diferències observat-calcultat relativament elevades en el cas del Si_3N_4 .

La taula 5.86 relaciona els factors d'acord obtinguts.

Fitxers FullProf	R_p	R_{wp}	R_B	R_F	R_E	Chi^2	Nº paràmetres ajustats
Q_S1_Cum-3.*	7.07	10.1	1.77	1.51	6.02	2.81	22
NS_S2_Cum-2.*	6.02	7.66	3.37(α) 2.06(β)	3.56(α) 2.25(β)	3.53	4.71	53

Taula 5.86. Número de paràmetres i residuals resultat dels afinaments del SiO_2 i del Si_3N_4 en les configuracions $S1_Cum$ i $S2_Cum$ respectivament (geometria Bragg-Brentano i radiació de $\text{Cu K}\alpha_{1+2}$ amb monocromador secundari en els difractòmetres *Siemens D-500*, $S1$ i $S2$ respectivament).

A la taula 5.87 reportem els paràmetres de cel·la a i c de les estructures hexagonals del SiO_2 i de les fases α i β del Si_3N_4 , resultat dels afinaments i els de referència. I la taula 5.88 relaciona els resultats de l'anàlisi semiquantitativa del Si_3N_4 i els valors certificats. Els resultats a nivell de coordenades atòmiques fraccionàries i paràmetres de temperatura són en general correctes en els dos afinaments.

Fitxers FullProf	a (Å)	c (Å)
Valors de referència		
Q_S1_Cum-3.*	4.91337(39)	5.40485(44)
Valors de referència	4.91388(2)	5.40561(2)
SN_S2_Cum-2.*		
Fase α	7.75127(9)	5.61905(9)
Fase β	7.60358(31)	2.90679(20)
Valors de referència		
Fase α	7.75263(8)	5.61937(6)
Fase β	7.60229(7)	2.90683(3)

Taula 5.87. Paràmetres de cel·la obtinguts dels afinaments Rietveld del SiO_2 i del Si_3N_4 en les configuracions $S1_Cum$ i $S2_Cum$ respectivament (geometria Bragg-Brentano i radiació de $\text{Cu K}\alpha_{1+2}$ amb monocromador secundari en els difractòmetres *Siemens D-500*, $S1$ i $S2$ respectivament). Els valors de referència són els dels certificats NIST, tant en el cas del SiO_2 [34] com en el del Si_3N_4 [35]. El patró BAM ERM-ED101 [36] no certifica els paràmetres de cel·la.

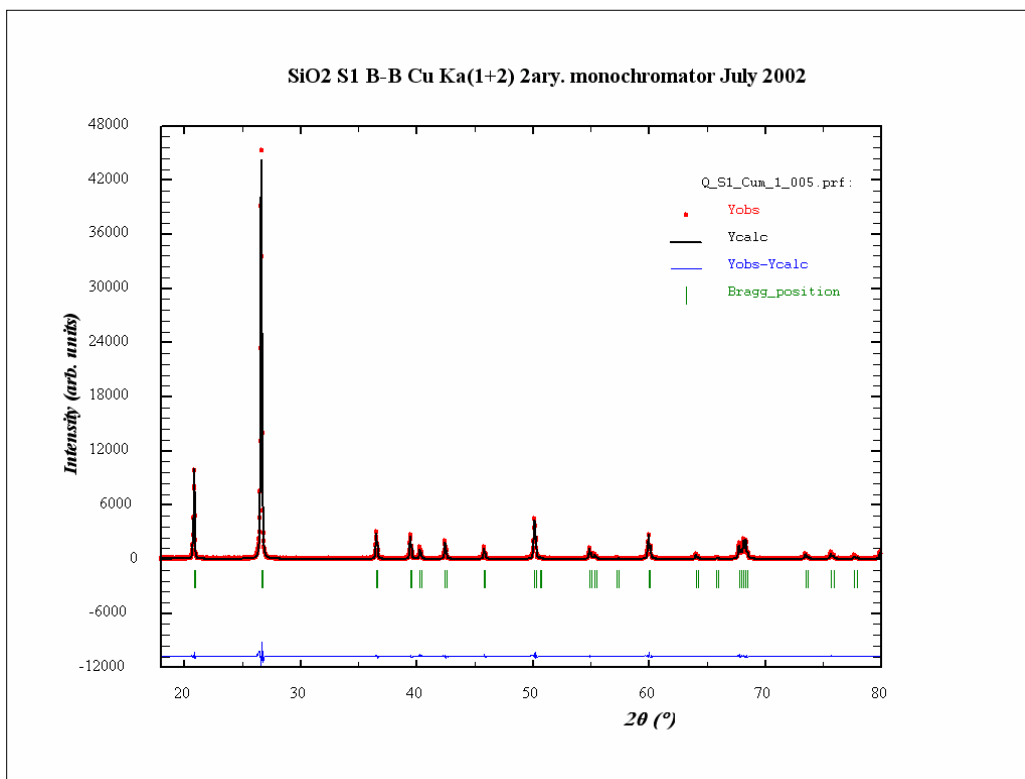


Figura V.128. Gràfica Rietveld corresponent a l'ajust de les dades del SiO₂ NIST SRM-1878a en configuració S1_Cum (geometria Bragg-Brentano i radiació de Cu K α_{1+2} amb monocromador secundari en el difractòmetre S1).

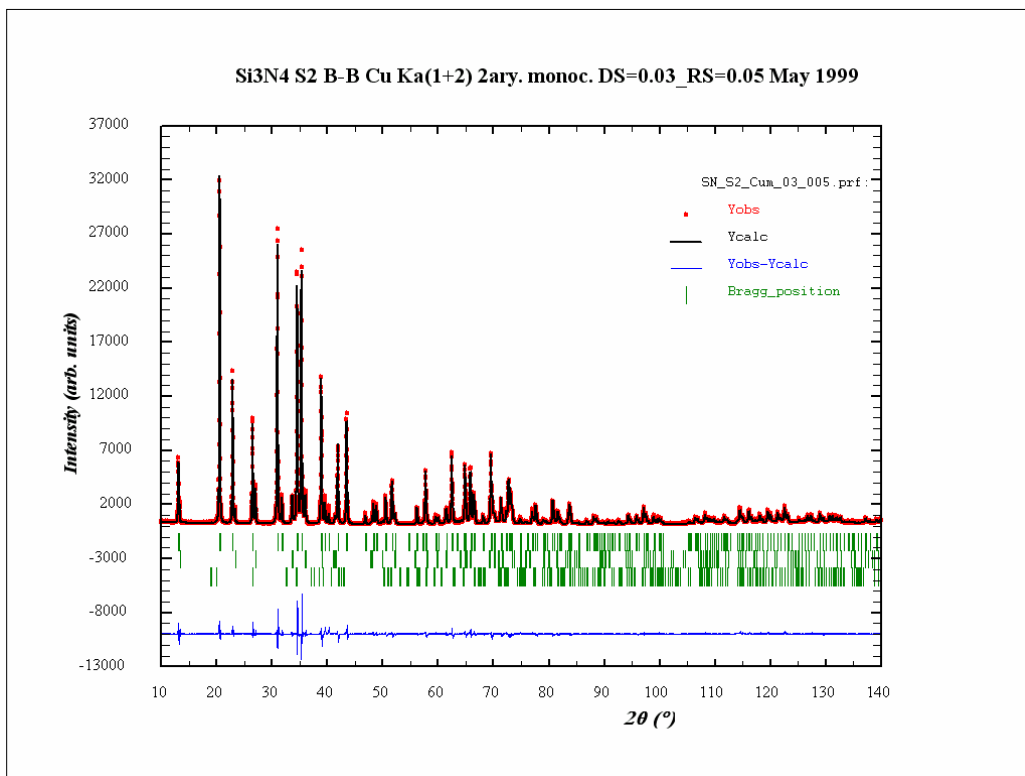


Figura V.129. Gràfica Rietveld corresponent a l'ajust de les dades del Si₃N₄ BAM ERM-ED101 en configuració S2_Cum (geometria Bragg-Brentano i radiació de Cu K α_{1+2} amb monocromador secundari en el difractòmetre S2).

Els paràmetres de cel·la obtinguts són en general significativament menors als certificats, tan en el cas del SiO_2 com en el cas del Si_3N_4 .

	Aquest treball	BAM ERM-ED101
Fracció en pes de fase β en %	8.03 (0.10)	7.43(0.09)
Fracció en pes d'impuresa $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ en %	0.16 (0.02)	-

Taula 5.88. Resultats de l'anàlisi semiquantitativa de fases en la mostra de Si_3N_4 analitzada en configuració *S2_Cum-2* (geometria Bragg-Brentano i radiació de $\text{Cu K}\alpha_{1+2}$ amb monocromador secundari en l'equip *S2*), obtinguts en aquest treball després de l'ajust Rietveld, i certificats pel BAM ERM [36]. La fracció en pes de fase β és respecte al total de Si_3N_4 , [fracció de β / (fracció β + fracció α)].100.

Les funcions d'amplada (WF)

El paràmetre η varia de 0.74 a $20.9^\circ 2\theta$ a 1.23 a $79.9^\circ 2\theta$ en el SiO_2 . En el $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ η és 0.90 a $13.2^\circ 2\theta$ i augmenta linealment fins 1.21 a $139.9^\circ 2\theta$. No considerarem la fase β doncs és fase minoritària i la gran majoria dels seus pics a angles 2θ per sobre de 40° estan superposats.

La figura V.130 representa les WF del SiO_2 i de la fase α del Si_3N_4 . El SiO_2 mostra millor resolució que la fase α del Si_3N_4 .

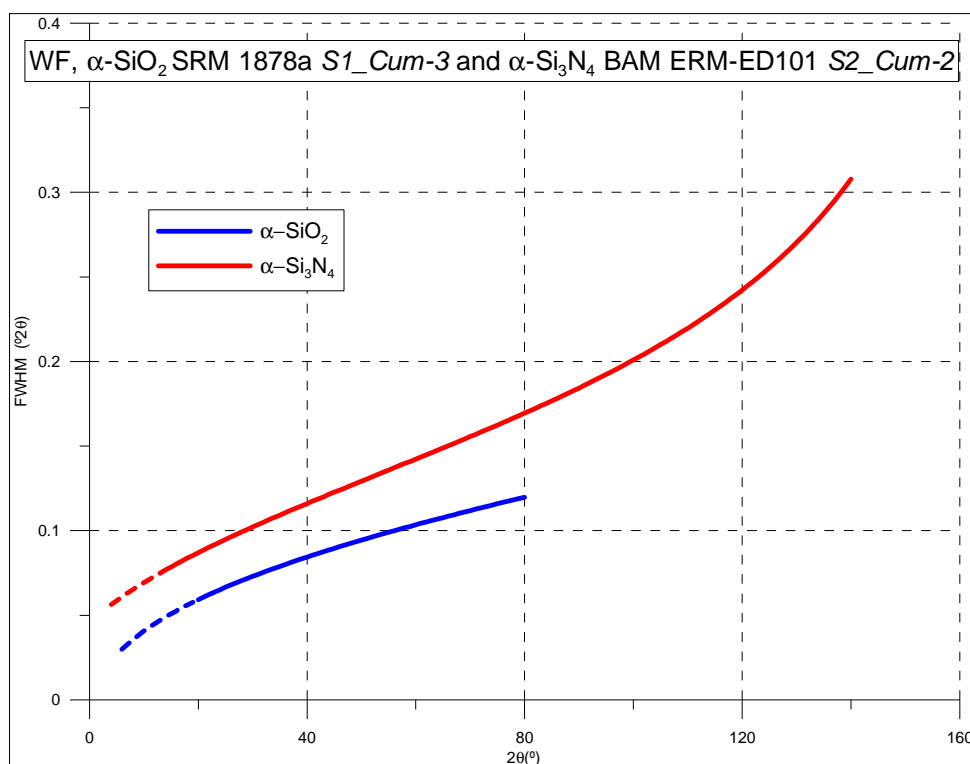


Figura V.130. WF pel SiO_2 i per la fase α del Si_3N_4 . Resultat dels afinaments Rietveld de les dades de en les configuracions *S1_Cum* i *S2_Cum* respectivament (geometria Bragg-Brentano i radiació de $\text{Cu K}\alpha_{1+2}$ amb monocromador secundari en els difractòmetres *Siemens D-500*, *S1* i *S2* respectivament).

V.1.2.2.6 MESURES AMB EL Fe_2O_3 I AMB EL Cr_2O_3 . DIFRACTÒMETRE θ/θ (configuració *TT_BBm*)

Com ja s'ha comentat a l'apartat V.1.2.1.6, el Fe_2O_3 i el Cr_2O_3 s'han pres en consideració com a grup en l'estudi de les resolucions instrumentals doncs produeixen elevada radiació de fluorescència. Interessa en concret avaluar les diferències en funció del sistema de monocromatització. Disposem d'una mesura del Fe_2O_3 i d'una altra del Cr_2O_3 en iguals condicions experimentals. La taula 5.89 és la taula d'arranjaments d'aquestes mesures. Caldrà

comparar-les amb altres de geometria Bragg-Brentano i radiació de $\text{Cu K}\alpha_{1+2}$: les monocromatitzades amb filtre de Níquel en l'equip *Alpha-1* (configuració *A1_a12*, apartats V.1.2.1.4 i V.1.2.1.6); i les de monocromador secundari corbat de *Grafit* pirolític en l'equip *S1* tan sols en el cas del Cr_2O_3 (configuració *S1_Cum*, apartat V.1.2.2.4).

Fitxer d'intensitats	F_TT_BBm-2.xrdml	Cr_TT_BBm-2.xy
Número de preparació de mostra	1	2
Codi de l'arranjament experimental	TT_BBm-2	TT_BBm-2
Característica distintiva de l'arranjament	DS per IL 5mm SS=0.02 M='10'	DS per IL 5mm SS=0.02 M='10'
Angle 2θ inicial / Angle 2θ final	20° / 152°	20° / 152°
Mida de pas / Temps de mesura	0.008° / 500 segons	0.008° / 500 segons
Fitxers FullProf	F_TT_BBm-2.*	Cr_TT_BBm-2.*

Taula 5.89. Arranjament experimental i altres característiques de les mesures en el Fe_2O_3 i en el Cr_2O_3 en configuració *TT_BBm* (geometria Bragg-Brentano i radiació de $\text{Cu K}\alpha_{1+2}$ amb monocromador secundari en el difractòmetre θ/θ). DS=esclatxa de divergència; IL=longitud irradiada; SS=esclatxes Soller; M=màscara.

La figura V.131 compara els diagrames experimentals del Fe_2O_3 i el Cr_2O_3 .

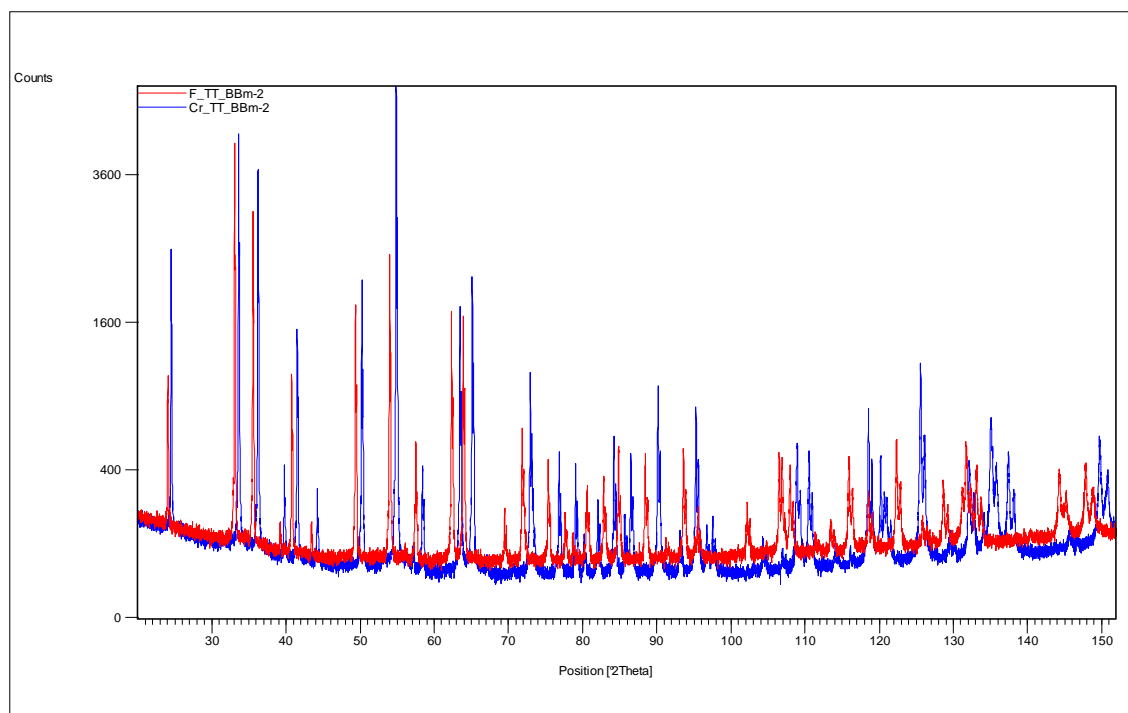


Figura V.131. Diagrames experimentals del Fe_2O_3 (producte *Carlo Erba* comercial) i del Cr_2O_3 SRM-674a obtinguts en configuració *TT_BBm* (geometria Bragg-Brentano i radiació de $\text{Cu K}\alpha_{1+2}$ amb monocromador secundari en l'equip θ/θ).

Resultats dels afinaments

Es tracta d'afinaments Rietveld dels anomenats d'estructura. La taula 5.90 relaciona el número de paràmetres ajustats i els valors dels paràmetres per la correcció d'asimetria per divergència axial segons FINGER, COX i JEPHCOAT [2], obtinguts després dels ajustos amb el programa XRFit i introduïts fixats en els afinaments.

Fitxers FullProf	Nº de paràmetres ajustats	S_L	D_L
F_TT_BBm_v5_002_10.*	20	0.01000	0.01000
Cr_TT_BBm_v5_002_10.*	21	0.00584	0.00581

Taula 5.90. Número de paràmetres ajustats i paràmetres S_L i D_L per la correcció d'asimetria pels afinaments del Fe_2O_3 i del Cr_2O_3 , en configuració TT_BBm (geometria Bragg-Brentano i radiació de $Cu\ K\alpha_{1+2}$ amb monocromador secundari en l'equip θ/θ).

Tant en el Fe_2O_3 com en el Cr_2O_3 els valors de S_L i D_L no tenen pràcticament transcendència en la bondat dels afinaments. Els resultats amb els valors utilitzats, reportats a la taula V.90, són pràcticament idèntics als que s'obtenen amb altres valors de S_L i D_L compresos entre 0.0 i 0.01.

Les figures V.132 i V.133 representen les gràfiques Rietveld del Fe_2O_3 i del Cr_2O_3 respectivament. Els ajustos són segons estimació visual molt satisfactoris.

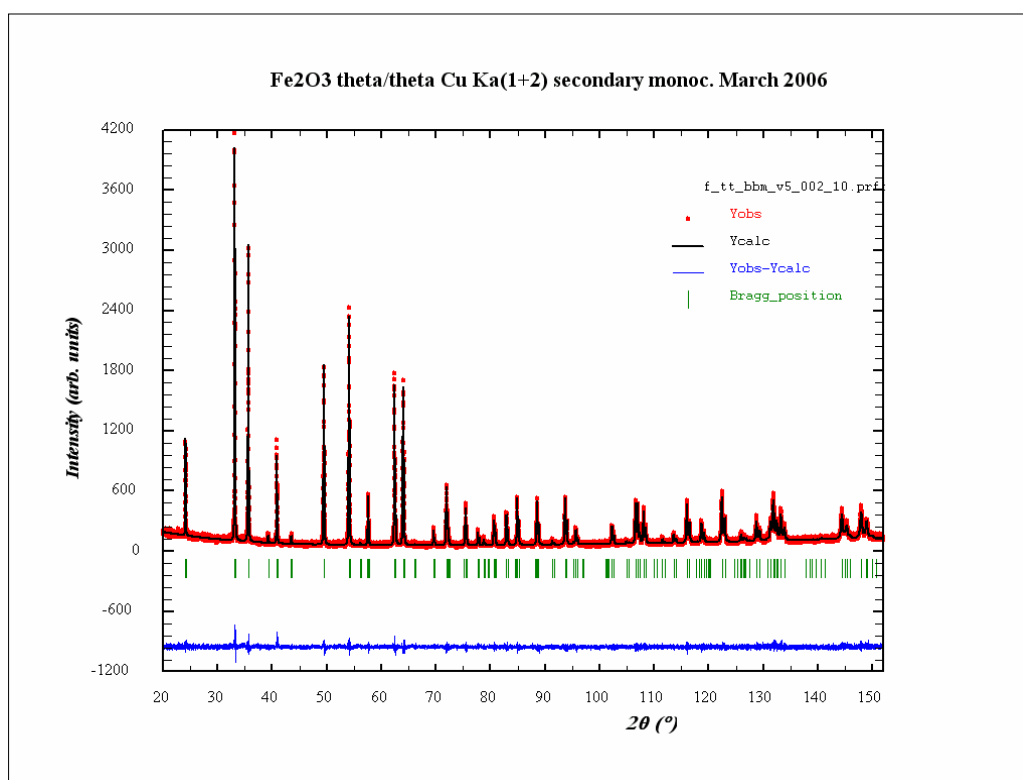


Figura V.132. Gràfica Rietveld corresponent a l'ajust de les dades del Fe_2O_3 (comercial *Carlo Erba*) en configuració TT_BBm (geometria Bragg-Brentano i radiació de $Cu\ K\alpha_{1+2}$ amb monocromador secundari en l'equip θ/θ).

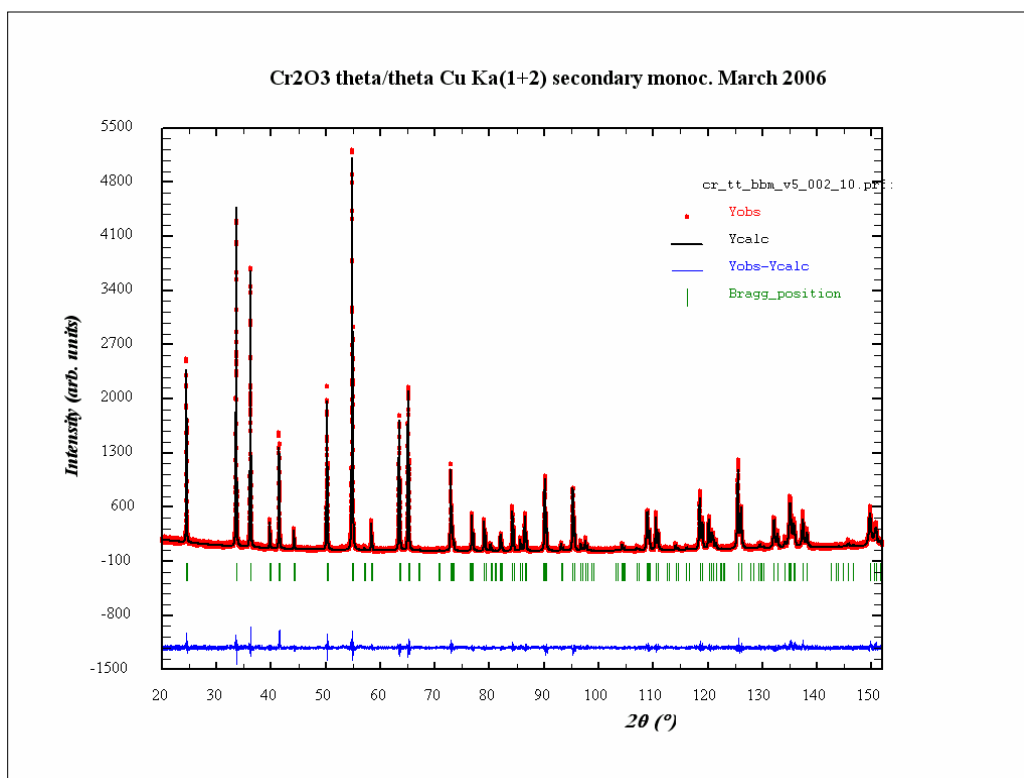


Figura V.133. Gràfica Rietveld corresponent a l'ajust de les dades del Cr_2O_3 SRM-674a en configuració TT_BBm (geometria Bragg-Brentano i radiació de $\text{Cu K}\alpha_{1+2}$ amb monocromador secundari en l'equip θ/θ).

La taula 5.91 relaciona els factors d'acord resultat dels afinaments.

Fitxers FullProf	R_p	R_{wp}	R_B	R_F	R_E	Chi^2	Nº paràmetres ajustats
F_TT_BBm-2.*	7.33	9.65	3.84	2.47	8.73	1.22	20
Cr_TT_BBm-2.*	7.81	10.5	3.35	1.99	8.86	1.41	21

Taula 5.91. Número de paràmetres i residuals resultat dels afinaments del Fe_2O_3 i del Cr_2O_3 , en configuració TT_BBm (geometria Bragg-Brentano i radiació de $\text{Cu K}\alpha_{1+2}$ amb monocromador secundari en l'equip θ/θ).

A la taula 5.92 trobem els valors obtinguts dels paràmetres de cel·la a i c , de les coordenades atòmiques fraccionàries no especials i dels factors de temperatura isotròpics, i els respectius valors de referència.

Fitxers Rietveld Valors de referència	a (Å)	c (Å)	Coordenada catió	Coordenada Oxigen	B catió	B Oxigen
F_TT_BBm-2.*	5.03574(2)	13.75092(6)	$z=0.35526(4)$	$x=0.30572(43)$	0.237(10)	0.229(39)
Valors de referència	5.0356	13.7489	$z=0.35534(6)$	$x=0.3056(9)$	0.32(3)	0.40(7)
Cr_TT_BBm-2.*	4.96008(2)	13.59691(6)	$z=0.34746(4)$	$x=0.30505(45)$	0.136(11)	0.150(36)
Valors de referència	4.95961(8)	13.59747(25)	0.34766(3)	0.3051(4)	0.25(1)	0.28(3)

Taula 5.92. Paràmetres de cel·la, coordenades atòmiques fraccionàries no especials i factors de temperatura isotròpics, obtinguts dels afinaments Rietveld del Fe_2O_3 (comercial *Carlo Erba*) i del Cr_2O_3 SRM-674a en configuració TT_BBm (geometria Bragg-Brentano i radiació de $\text{Cu K}\alpha_{1+2}$ amb monocromador secundari en l'equip θ/θ). Els valors de referència són els del certificat NIST en el cas dels paràmetres de cel·la del Cr_2O_3 [26], els del PDF#33-664 [38] en el cas dels paràmetres de cel·la del Fe_2O_3 , i els de les determinacions estructurals en el cas de les coordenades i dels factors de temperatura [29].

Tant els valors de les coordenades atòmiques com dels factors de temperatura són perfectament raonables. En el Fe_2O_3 la cel·la obtinguda és major que la de referència.

Les funcions d'amplada (WF)

En el Cr_2O_3 els pics resulten totalment lorentzians: η és 0.95 a $24.5^\circ 2\theta$ i esdevé 1.0 ja a $67.1^\circ 2\theta$. En el cas del Fe_2O_3 η varia de 0.79 a $24.1^\circ 2\theta$ a 0.98 a $150.7^\circ 2\theta$.

A la figura V.134 és comparen les WF del Fe_2O_3 i del Cr_2O_3 . Són fonamentalment iguals entre si.

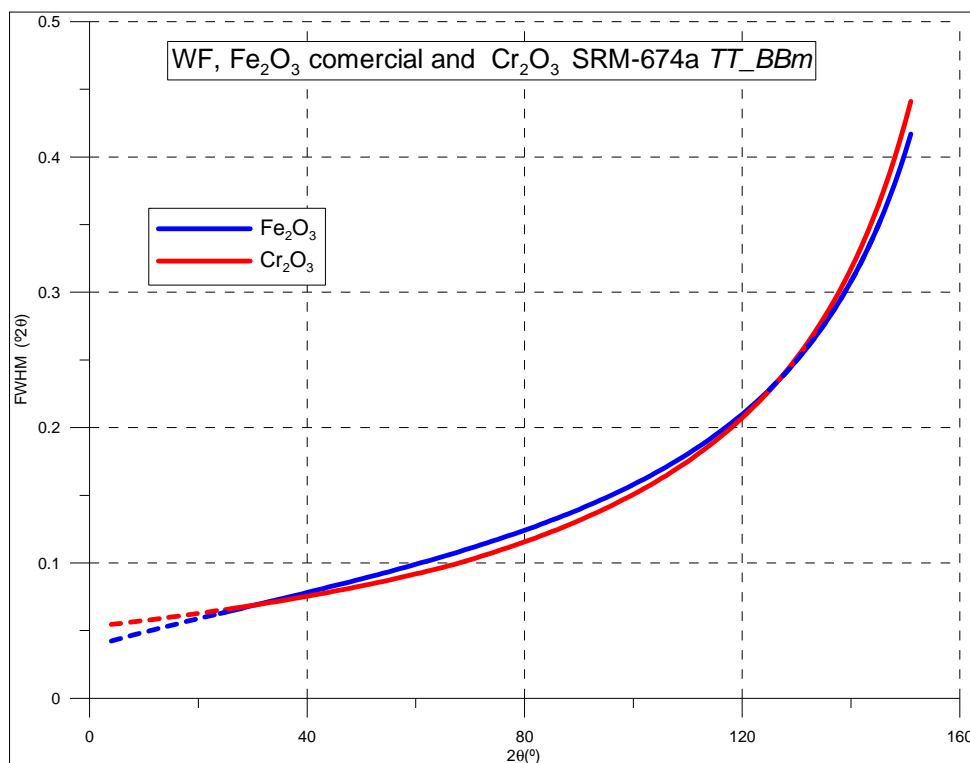


Figura V.134. WF del Fe_2O_3 i del Cr_2O_3 en configuració TT_BBm (geometria Bragg-Brentano i radiació de $\text{Cu } K\alpha_{1+2}$ amb monocromador secundari en l'equip θ/θ). El traç discontinu representa zones angulars no mesurades.

V.1.2.2.7 COMPARATIVA DE LES WF AMB ELS DIFERENTS PATRONS

Volem comparar les resolucions (funcions d'amplada) que ofereixen els diferents patrons analitzats en geometria Bragg-Brentano, radiació de $\text{Cu } K\alpha_{1+2}$ i monocromador secundari de *Grafit*.

Es disposa, per una banda, de mesures en els equips *Siemens D-500* on el monocromador de *Grafit* és corbat permeten focalitzar el feix difractat en el punt de detecció (configuracions $S1_Cum$ i $S2_Cum$), i per altre banda de mesures en l'equip *PANalytical X'Pert PRO MPD θ/θ* on el monocromador és pla i d'ús específic pel detector posicional *X'celerator* (configuració TT_BBm). Amb el LaB_6 i amb el Silici s'han efectuat mesures en els dos tipus de dispositius experimentals. Aquestes mesures ens permeten afirmar que les resolucions instrumentals de l'equip θ/θ són pràcticament les mateixes que les dels equips *Siemens* quan es treballa amb finestra de recepció de 0.05° (figures V.101 i V.112).

Hem vist també, per mitjà de mesures amb el LaB_6 i amb el NAC, que les resolucions instrumentals que ofereixen els equips *Siemens D-500 S1* i *S2* (configuracions $S1_Cum$ i $S2_Cum$) són similars. Amb tot, i sobretot si considerem els resultats amb el NAC (figura V.105) (és menys clar tot i que també perceptible en el cas del LaB_6 , figura V.100) sembla que amb l'equip *S2* la resolució és lleugerament millor. Aquest fet podria explicar-se tenint en compte que el radi del difractòmetre *S2* és superior en 15 mil·límetres al del *S1*.

Tenint en compte l'exposat en els dos paràgrafs precedents presentem dos gràfiques comparatives de les WF pels diferents patrons analitzats en configuracions de geometria Bragg-Brentano, radiació de Coure $K\alpha_{1+2}$ i monocromador secundari. La figura V.135 compara WF obtingudes de mesures en l'equip *S1*, amb DS de 1° i RS de 0.05° amb els següents patrons: LaB_6 , NAC, Silici, Al_2O_3 , Cr_2O_3 i SiO_2 . La figura V.136 compara les WF obtingudes de mesures en l'equip θ/θ amb els següents patrons: LaB_6 , Silici i Cr_2O_3 . En la figura V.135 falten el TiO_2 i el CeO_2 que presenten resolucions molt comparables a les del Al_2O_3 i Cr_2O_3 . Tampoc hi figura la fase α del Si_3N_4 de la que es pot afirmar que presenta clarament pitjor resolució que el SiO_2 , tot i que es disposa sols de dades en el difractòmetre *S2* (figura V.130). En la figura V.136, per altra banda, no hem representat la WF del Fe_2O_3 doncs és pràcticament idèntica a la del Cr_2O_3 (figura V.134).

Les conclusions de les comparatives de les WF dels diferents patrons són les mateixes que en el cas de les altres mesures en geometria Bragg-Brentano i radiació de Coure: el millor patró de resolució instrumental és el LaB_6 ; tots els altres patrons presenten eixamplament addicional. Caldrà veure, amb les mesures en geometria de transmissió, si l'eixamplament en el NAC i el Silici és sols per efectes de transparència. En el cas del patrons del conjunt NIST d'intensitat, del SiO_2 , del Fe_2O_3 i especialment del $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$, hi ha eixamplament per microestructura.

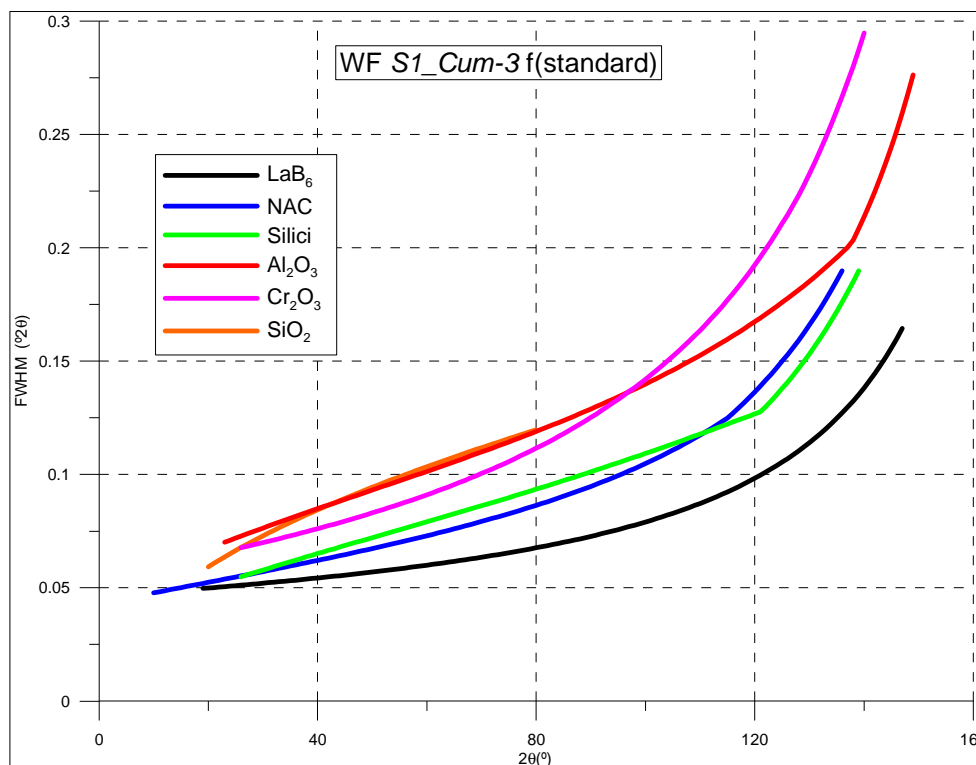


Figura V.135. WF resultat dels ajustos de dades dels diferents patrons en l'arranjament experimental *S1_Cum-3* (geometria Bragg-Brentano, radiació de Cu $K\alpha_{1+2}$ i monocromador secundari, en l'equip *Siemens D-500 S1* amb DS de 1° i RS de 0.05°).

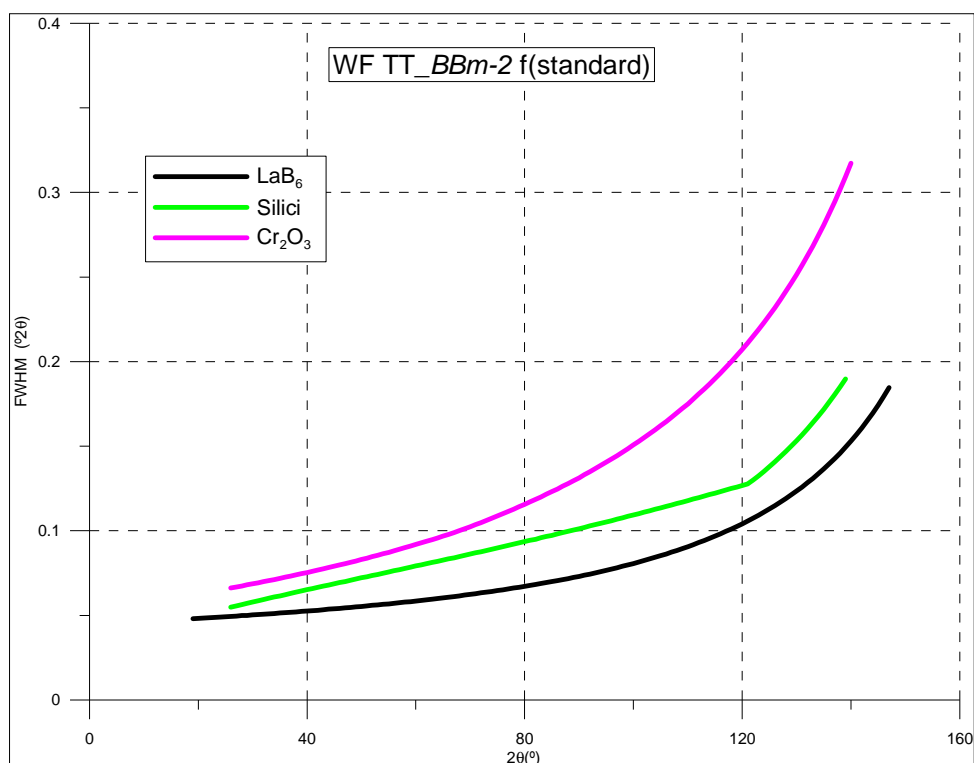


Figura V.136. WF resultat dels ajustos de dades del LaB₆, del Silici i del Cr₂O₃, en l'arranjament experimental TT_BBm-2 (geometria Bragg-Brentano, radiació de Cu K α_{1+2} i monocromador secundari, en l'equip PANalytical X'Pert PRO MPD θ/θ , amb DS per IL de 5 mil·límetres, SS de 0.02 radiants i M de '10').

V.1.3 COMPARATIVA DE LES WF AMB RADIACIÓ DE COURE

El subcapítol V.1 és sobre mesures en geometria Bragg-Brentano. En l'apartat V.1.1 hem presentat els resultats de mesures en radiació de Cu K α_1 i en l'apartat V.1.2 els de radiació de Cu K α_{1+2} . Les mesures de radiació K α_{1+2} s'han separat en dos subapartats en funció del sistema de monocromatització: en el subapartat V.1.2.1 hem presentat els resultats monocromatitzant amb filtre de Níquel; i en el V.1.2.2 els de monocromador secundari. Al final de l'apartat V.1.1 i dels subapartats V.1.2.1 i V.1.2.2, hem comparat els resultats a nivell de funcions d'amplada (WF) per cada patró. En aquest apartat compararem per cada patró les WF significatives dels tres grups de configuracions en geometria Bragg-Brentano i radiació de Coure: la de radiació K α_1 (configuració A1_a1); les de radiació K α_{1+2} monocromatitzant amb filtre de Níquel (configuracions A1_a12, TT_BBf, S1_Cuf i S2_PSD); i les de K α_{1+2} amb monocromador secundari (configuracions TT_BBm, S1_Cum i S2_Cum).

V.1.3.1 LES WF DEL LAB₆

La figura V.137 representa les WF de les següents nou configuracions considerades representatives del conjunt de mesures efectuades amb el LaB₆ SRM-660a amb geometria Bragg-Brentano i radiació de Cu:

1. Mesura amb radiació K α_1 en l'equip Alpha-1, amb DS de 0.25°, SS de 0.02 radiants i M de '10' (arranjament experimental A1_a1-2).
2. Mesura amb radiació K α_1 en l'equip Alpha-1, amb DS per IL de 10 mm, SS de 0.04 radiants sols en el feix difractat i M de '10' (arranjament experimental A1_a1-5).
3. Mesura amb radiació K α_{1+2} en l'equip Alpha-1 monocromatitzant amb filtre de Níquel, amb DS de 0.25°, SS de 0.02 radiants i M de '15' (arranjament A1_a12-10).

4. Mesura amb radiació $K\alpha_{1+2}$ en l'equip *Alpha-1* monocromatitzant amb filtre de Níquel, amb DS de 1.0° , SS de 0.04 radiants i M de '20' (arranjament *A1_a12-1*).
5. Mesura amb radiació $K\alpha_{1+2}$ en l'equip *S-1* monocromatitzant amb filtre de Níquel, amb DS de 1.0° i RS de 0.05° (arranjament *S1_Cuf-1*).
6. Mesura amb radiació $K\alpha_{1+2}$ en l'equip *S-2* monocromatitzant amb filtre de Níquel i detector *PSD*, amb DS de 1.0° (arranjament *S2-PSD-1*).
7. Mesura amb radiació $K\alpha_{1+2}$ en l'equip θ/θ amb monocromador secundari, amb DS de 0.25° , SS de 0.02 radiants i M de '10' (arranjament *TT_BBm-1*).
8. Mesura amb radiació $K\alpha_{1+2}$ en l'equip *S-1* amb monocromador secundari, amb DS de 1.0° i RS de 0.05° (arranjament *S1_Cum-3*).
9. Mesura amb radiació $K\alpha_{1+2}$ en l'equip *S-1* amb monocromador secundari, amb DS de 1.0° i RS de 0.15° (arranjament *S1_Cum-1*).

Les WF de 1) i de 2) representen les de la configuració de radiació $K\alpha_1$. La 1) representa el grup de quatre arranjaments experimentals que ofereixen aproximadament la mateixa resolució, i la 2) representa l'arranjament de pitjor resolució habitualment utilitzat en les mesures estàndard en l'equip *Alpha-1* amb $K\alpha_1$ (figura V.11).

En la subsecció V.1.2.1.1 hem vist per una banda que el LaB_6 SRM-660 ofereix lleugera pitjor resolució que els SRM-660a (figura V.41), i per l'altra que les mesures en l'equip θ/θ amb radiació $K\alpha_{1+2}$ monocromatitzant amb filtre de Níquel són quasi iguals però amb tendència a mostrar lleugera pitjor resolució que les equivalent en l'equip *Alpha-1* (figura V.40). No inclourem en aquesta comparació per una banda ni mesures amb el SRM-660 ni per l'altra mesures en l'equip θ/θ amb radiació $K\alpha_{1+2}$ monocromatitzant amb filtre de Níquel. Llavors, les WF de 3) i de 4) representen els extrems de millor i pitjor resolució de les mesures en els equips *PANalytical* amb radiació $K\alpha_{1+2}$ monocromatitzant amb filtre de Níquel.

Les WF de 5) i de 6) són úniques en les seves respectives configuracions.

La WF de 7) representa les dues obtingudes de mesures en geometria Bragg-Brentano, radiació $K\alpha_{1+2}$ i monocromador secundari en els equips *PANalytical*, que resulten pràcticament iguals (figura V.90 a la subsecció V.1.2.2.1.1).

Les WF de geometria Bragg-Brentano, radiació $K\alpha_{1+2}$ i monocromador secundari en els equips *Siemens D-500* queden representades amb les de 8) i 9). La resta de mesures efectuades generen WF pràcticament iguals a la de 8), tot i que cal mencionar que la mesura amb DS de 1° i RS de 0.05° en l'equip *S2* ofereix lleugera millor resolució que l'equivalent en l'equip *S1* (figura V.100, subsecció V.1.2.2.1.2).

Les FWHM dels arranjaments de millor resolució de les configuracions *A1_a1* i *A1_a12* (*A1_a1-2* i *A1_a12-10*) són les menors i són pràcticament iguals entre si, amb una tendència a menors amplades per $2\theta > 40^\circ$ en el cas de la configuració de $K\alpha_{1+2}$ monocromatitzant amb filtre de Níquel (*A1_a12*). La configuració amb el monocromador primari focalitzant no ofereix millor resolució respecte a l'equivalent sense el monocromador. Amb tot, en aquest sentit, cal tenir sempre present les avantatges de la configuració amb el monocromador primari on cada reflexió dóna lloc a un únic pic i no a doblets com en el cas de les configuracions amb radiació $K\alpha_{1+2}$.

La resolució en les configuracions *A1_a1* i *A1_a12* disminueix clarament en passar dels arranjaments *A1_a1-2* al *A1_a1-5* i del *A1_a12-10* al *A1_a12-1* respectivament. En el cas de la configuració *A1_a12*, com hem vist en la subsecció V.1.2.1.1.1, la disminució de resolució és clara tan sols quan la DS passa a ser de 1.0° i al mateix temps les SS passen a 0.04 radiants. L'augment de la màscara té un efecte pràcticament nul (figura V.42). Si augmentem la DS mantenint les SS de 0.02 radiants la variació en les WF és molt menor (figura V.43a). Igualment si variem les SS de 0.02 a 0.04 radiants per una mateixa DS l'efecte en la resolució és també inferior (figura V.47).

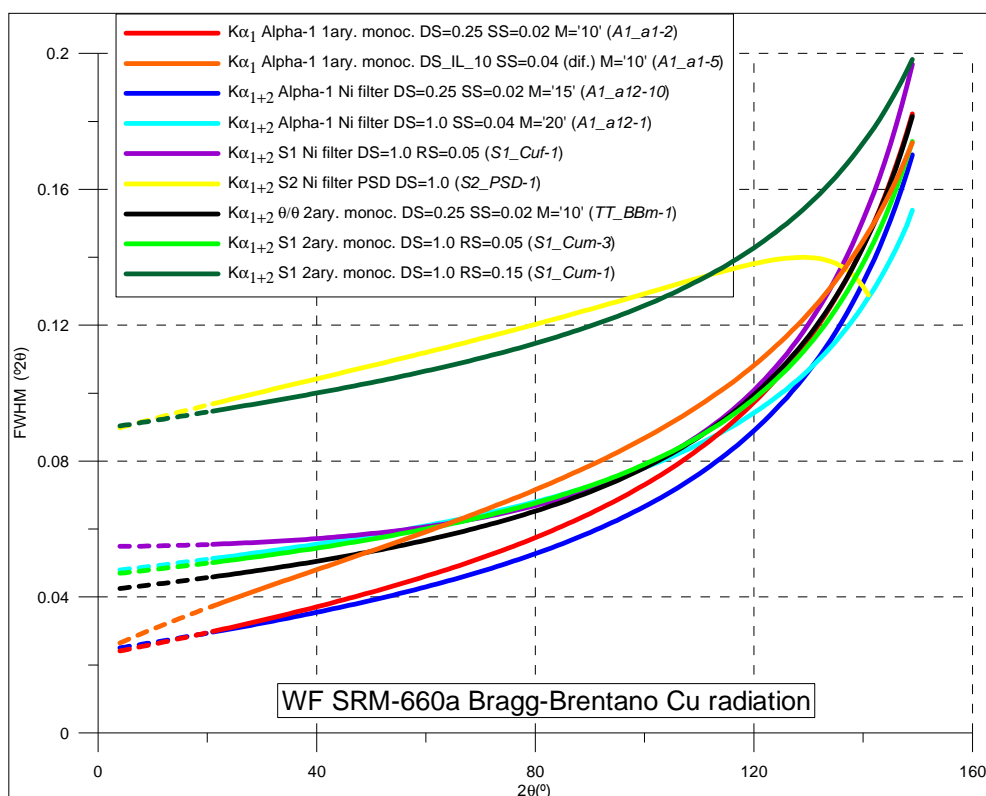


Figura V.137. WF del LaB₆ SRM-660a obtingudes de mesures amb geometria Bragg-Brentano i radiació de Cu. Configuracions i arranjaments representatius.

La WF de l'arranjament amb DS=1.0 i SS=0.04 de la configuració A1_a12 (A1_a12-1) és pràcticament igual a la que s'obté en l'equip S1 amb radiació K α_{1+2} i monocromador secundari (configuració S1_Cum) amb DS=1.0 i RS de 0.05° (arranjament S1_Cum-3). I la WF en l'equip S1 amb radiació K α_{1+2} monocromatitzant amb filtre de Níquel (configuració S1_Cuf), i igualment amb DS=1.0 i RS=0.05 (arranjament S1_Cuf-1), és tan sols lleugerament pitjor que l'equivalent amb monocromador secundari (arranjament S1_Cum-3). En aquestes mesures en els equips *Siemens D-500*, com hem explicat al subcapítol II.1, les SS són de 0.04 radiants en el feix incident i de 0.035 radiants en el feix difractat, pràcticament equivalents per tant a les de 0.04 radiants dels equips *PANalytical*. Els arranjaments experimentals de les mesures en els equips *Siemens D-500* amb DS de 1° i RS de 0.05° són força equivalents a les dels equips *PANalytical* amb la mateixa DS de 1.0° i SS de 0.04 radiants: les WF són molt similars, potser amb tendència a ser millors les dels equips *PANalytical* segurament per efecte de major radi del difractòmetre (240 mil·límetres en els equips *PANalytical* en front dels 200.5 mil·límetres en el cas de l'equip S1).

Si comparem la WF de la configuració de l'equip *PANalytical* θ/θ amb el monocromador pla de grafit específic del detector *X'Ceerator* (configuració TT_BBm), amb la de l'arranjament experimental de RS 0.05° de l'equip *Siemens D-500* S1 amb el monocromador corbat de grafit (S1_Cum-3), observem lleugera millor resolució en el cas de la mesura en l'equip θ/θ . Però la mesura en l'equip θ/θ és amb DS=0.25 i SS=0.02, i com hem comentat s'esperarien WF amb majors FWHM si la DS fos de 1.0 i les SS de 0.04. Segurament aquestes WF serien comparables o lleugerament pitjors a les obtingudes amb l'equip S1.

Les WF dels equips *Siemens D-500* en la configuració amb el detector PSD (S2_PSD) i en l'arranjament de RS de 0.15° (S1_Cum-1) de la configuració S1_Cum, indiquen clarament pitjors resolucions que en la resta de configuracions i arranjaments.

En resum podem dir, per una banda, que els equips *Siemens D-500* treballant amb RS de 0.05° ofereixen resolucions similars a les dels equips *PANalytical* amb RS de 1.0° i SS de 0.04°. Si en

els equips *PANalytical* s'utilitzen RS menors de 0.125, 0.25 o 0.5° o variables per IL de 5 mil·límetres i SS de 0.02 radiants, la resolució és millor. Segurament si es disposa de SS de menor obertura en els equips *Siemens D-500*, combinant-les amb RS de 0.3° obtindríem resolucions també millors. Però les condicions de temps de mesura que caldria seleccionar per obtenir estadístiques mínimament raonables serien en general del tot desorbitades. El sistema de detecció amb el detector *X'Ceerator* és en realitat el que permet efectuar mesures de resolució millorada amb temps de mesura del tot raonables. Si, per altra banda, es treballa amb la longitud d'ona $K\alpha_1$ estrictament monocromàtica ens estalviem els inconvenients de tenir dos pics per reflexió en els diagrames, tot i que a nivell de WF la resolució no és significativament millor a la que s'obté si es treballa amb el doblet de la $K\alpha_{1+2}$.

V.1.3.2 LES WF DEL NAC

Cal comparar les WF de mesures obtingudes amb radiació $K\alpha_1$ en l'equip *Alpha-1* (configuració *A1_a1*), amb les de mesures amb radiació $K\alpha_{1+2}$ monocromatitzant amb filtre de Níquel també en l'equip *Alpha-1* (configuració *A1_a12*) i amb les de mesures amb radiació $K\alpha_{1+2}$ i monocromador secundari en els equips *Siemens D-500* (configuracions *S1_Cum* i *S2_Cum*).

En el cas de les mesures en les configuracions *A1_a1* i *A1_a12*, pels diferents arranjaments assajats s'obtenen WF pràcticament iguals segons es pot veure a les figures V.15 i V.58 respectivament. Per la comparació considerarem en ambdós casos les WF de DS=0.25°, SS=0.02 i M='10' (arranjaments *A1_a1-2* i *A1_a12-11*). En el cas de les configuracions *S1_Cum* i *S2_Cum* hi ha una sola mesura per cada, ambdues amb DS de 1° i RS de 0.05° (arranjaments *S1_Cum-3* i *S2_Cum-1*). La mesura definitiva del *S1* és de millor qualitat que la del *S2* (secció V.1.2.2.2) i és la que prenem en consideració per la comparació. La figura V.138 compara les tres WF citades.

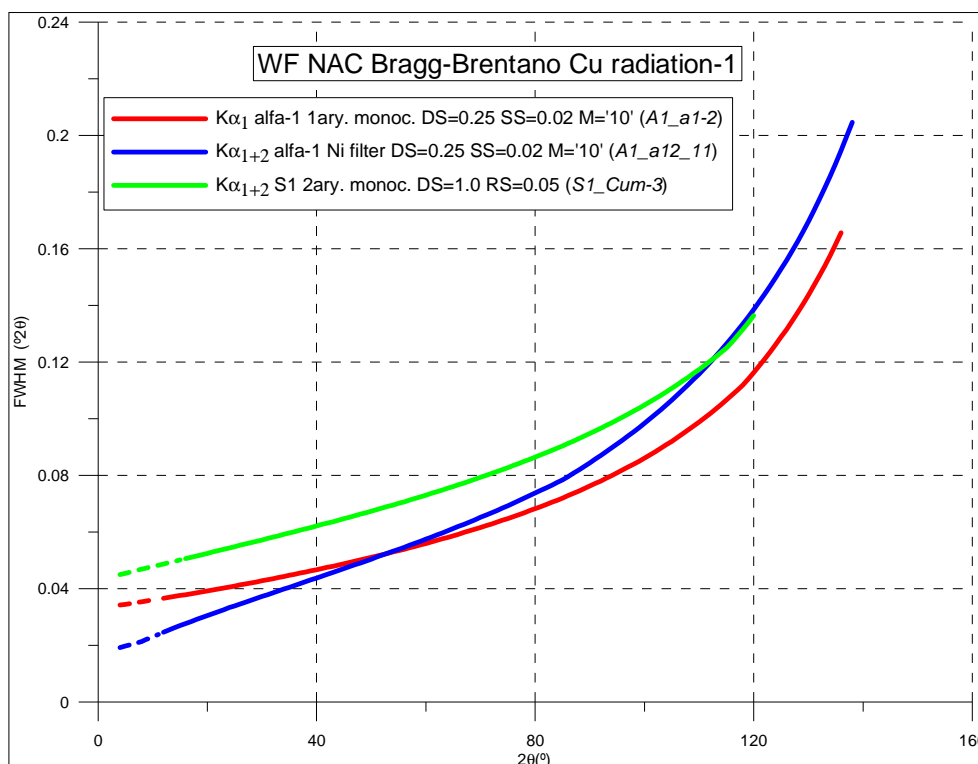


Figura V.138. WF del NAC obtingudes de mesures amb geometria Bragg-Brentano i radiació de Cu. Configuracions i arranjaments representatius.

En la figura V.138 s'observa que la WF de la configuració *A1_a1* ofereix lleugera pitjor resolució a angle baix ($2\theta < 50^\circ$) i lleugera millor resolució a angle alt ($2\theta > 50^\circ$) que la WF de la configuració

A1_a12. En el LaB_6 la tendència era l'oposada, de lleugera millor resolució a angle alt en el cas de la configuració *A1_a12*. Segurament les WF són molt similars i l'encreuament a $2\theta \approx 50^\circ$ és fictici.

La WF de la configuració de radiació $K\alpha_{1+2}$ i monocromador secundari (*S1_Cum*) indica pitjor resolució que en les altres dues configuracions, de forma similar el que s'observa amb el LaB_6 . El fet de que es tracti d'un arranjament amb RS de 1.0° (clarament més gran que la de 0.25° de les altres dues WF) i amb unes SS de major obertura, comporten aquesta pitjor resolució.

V.1.3.3 LES WF DEL Silici

La figura V.139 representa les WF obtingudes en l'equip *Alpha-1* amb radiació $K\alpha_1$ (configuració *A1_a1*), en l'equip θ/θ amb radiació $K\alpha_{1+2}$ monocromatitzant amb filtre de Níquel (configuració *TT_BBf*), ambdues amb DS=0.25, SS=0.02 i M='10' (arranjaments *A1_a1-2* i *TT_BBf-5*), en l'equip θ/θ amb radiació $K\alpha_{1+2}$ i monocromador secundari amb DS per IL de 5, SS=0.02 i M='10' (arranjament *TT_BBm-2*) i en l'equip *S1* amb DS=1.0 i RS=0.05 (arranjament *S1_Cum-3*).

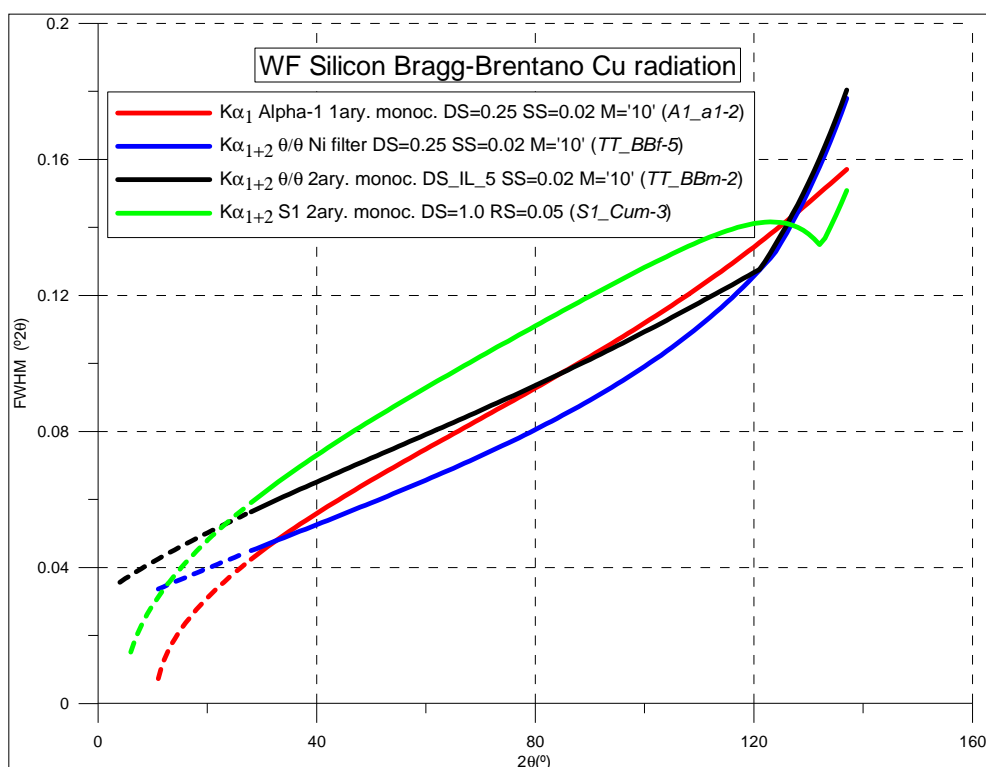


Figura V.139. WF del Silici SRM-640c obtingudes de mesures amb geometria Bragg-Brentano i radiació de Cu. Configuracions i arranjaments representatius.

En el Silici la WF amb radiació $K\alpha_{1+2}$ monocromatitzant amb filtre de Níquel (configuració *TT_BBf*) indica en general millor resolució que la de radiació $K\alpha_1$ (configuració *A1_a1*). La de radiació $K\alpha_{1+2}$ i monocromador secundari (configuració *TT_BBm*) és lleugerament pitjor a les altres dues, tot i que per angles 2θ superiors a 70° les corbes de les configuracions *A1_a1* i *TT_BBm* són quasi iguals. Les dades de l'equip *S1* de radiació $K\alpha_{1+2}$ i monocromador secundari (configuració *S1_Cum*) generen WF també de pitjor resolució per causa fonamentalment de les pitjors condicions experimentals a nivell de DS i de SS. Probablement l'efecte de transparència de la mostra fa que les corbes WF del Silici mostrin un comportament lleugerament diferent a les del LaB_6 i del NAC.

V.1.3.4 LES WF DEL CONJUNT DE PATRONS NIST D'INTENSITAT

En el cas del Al_2O_3 SRM-676 es disposa addicionalment de dades de radiació $K\alpha_1$ en l'equip *Alpha-1* (configuració *A1_a1*), de DS per IL de 5 mil·límetres, SS de 0.02 radiants i M de '10' (arranjament *A1_a1-6*). Dels altres quatre patrons tenim tan sols una mesura de radiació $K\alpha_{1+2}$ monocromatitzant amb filtre de Níquel en l'equip *Alpha-1* (configuració *A1_a12*), també amb DS per IL de 5; SS=0.02 i M='10' (arranjament *A1_a12-15*), i una altre de radiació $K\alpha_{1+2}$ i monocromador secundari en l'equip *S1* (configuració *S1_Cum*) amb DS=1.0 i RS=0.05 (arranjament *S1_Cum-3*). La figura V.140 compara les tres WF pel cas del Al_2O_3 . La figura V.141 compara les dues WF pel cas del ZnO i del CeO_2 . No hem representat les WF dels altres dos patrons per simplificar, i donat que les WF del cinc patrons del conjunt són molt similars (figures V.74 i V.125). Les WF del TiO_2 estan a mig camí entre les del ZnO i del CeO_2 , i la del Cr_2O_3 , és lleugerament pitjor que la del CeO_2 .

Les WF del Al_2O_3 de radiació $K\alpha_1$ (configuració *A1_a1*) i de radiació $K\alpha_{1+2}$ monocromatitzant amb filtre de Níquel (configuració *A1_a12*) són pràcticament iguals.

Les WF de les mesures en l'equip *S1* de radiació $K\alpha_{1+2}$ i monocromador secundari (configuració *S1_Cum*) mostren pitjor resolució degut bàsicament de nou a les condicions experimentals a nivell de DS i de SS.

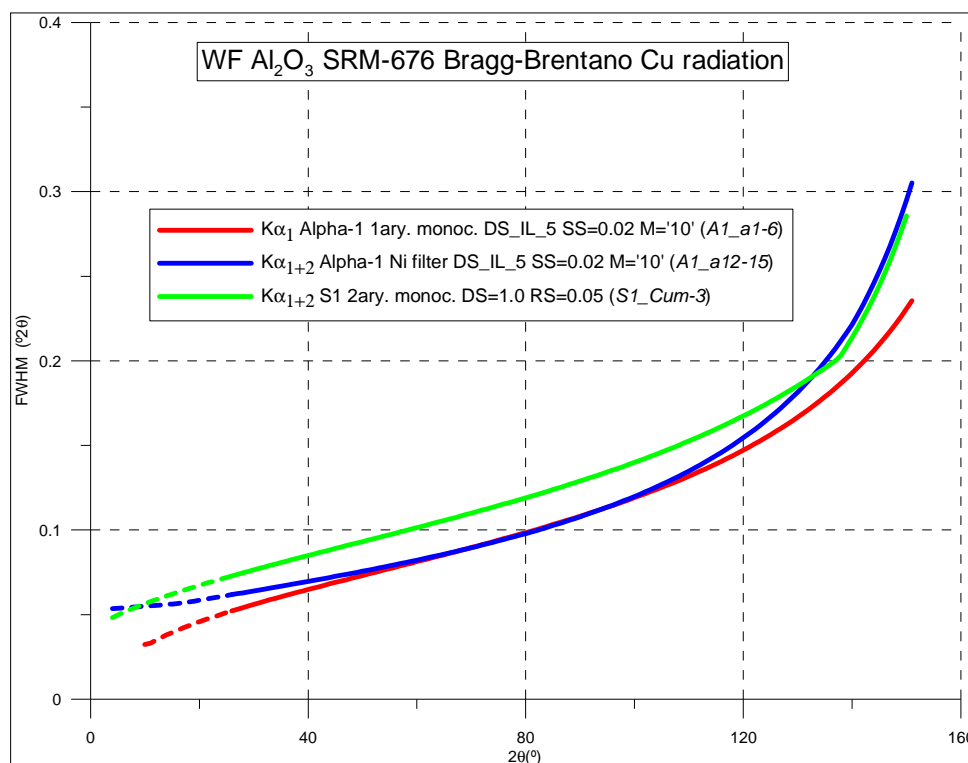


Figura V.140. WF del Al_2O_3 SRM-676 obtingudes de mesures amb geometria Bragg-Brentano i radiació de Cu.

V.1.3.5 LES WF DEL SiO_2 I DEL Si_3N_4

La figura V.142 compara les WF obtingudes de les dues mesures efectuades amb el SiO_2 , ambdues amb radiació $K\alpha_{1+2}$, una en l'equip *Alpha-1* monocromatitzant amb filtre de Níquel (configuració *A1_a12*), amb DS per IL de 5, SS=0.02 i M='10' (arranjament *A1_a12-15*), i l'altre en l'equip *S1* i monocromador secundari (configuració *S1_Cum*), DS=1.0 i RS=0.05 (arranjament *S1_Cum-3*). La resolució en la mesura de l'equip *S1* i monocromador secundari mostra pitjor resolució degut a les pitjors condicions de DS i SS.

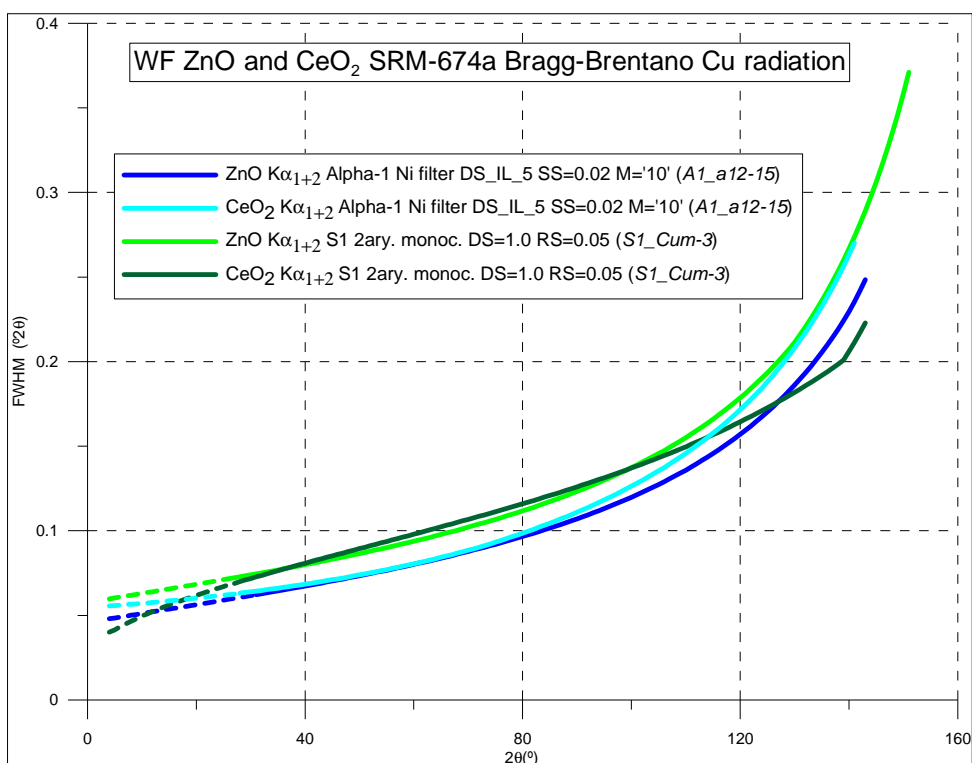


Figura V.141. WF del ZnO i del CeO₂ SRM-674a obtingudes de mesures amb geometria Bragg-Brentano i radiació de Cu.

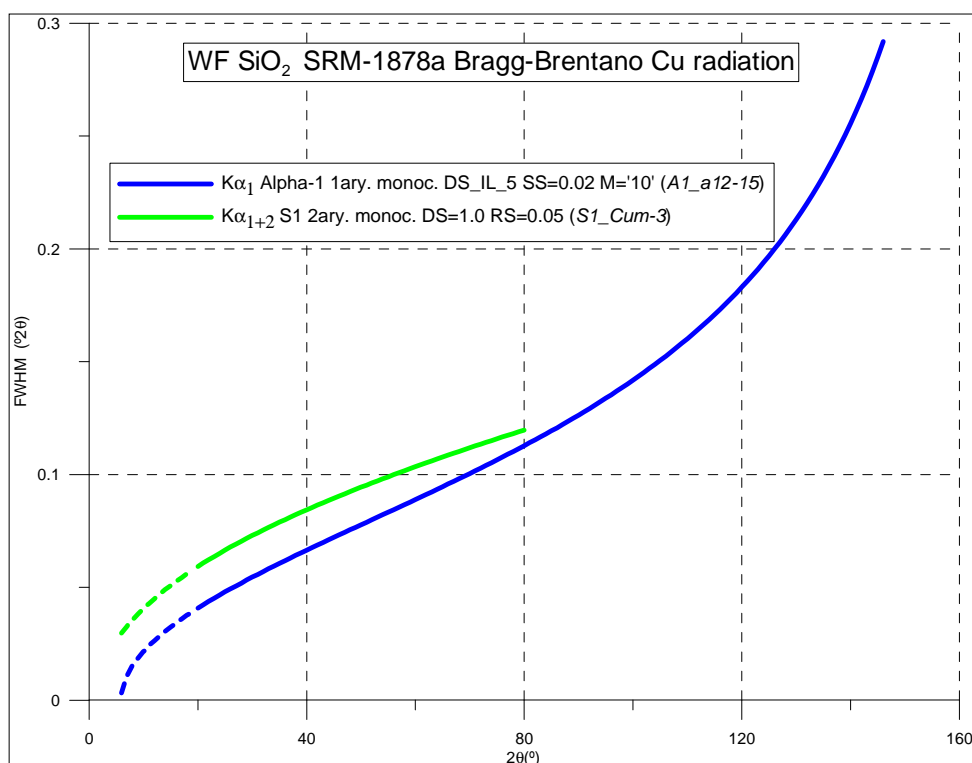


Figura V.142. WF del SiO₂ SRM-1878a obtingudes de mesures amb geometria Bragg-Brentano i radiació de Cu.

En el cas del Si₃N₄ disposem igualment de dues mesures de radiació $K\alpha_{1+2}$, una en l'equip *Alpha-1* monocromatitzant amb filtre de Níquel (configuració A1_a12), amb DS per IL de 5, SS=0.02 i M='10' (arranjament A1_a12-15), i l'altre en l'equip S2 i monocromador secundari (configuració S2_Cum), amb DS=0.3 i RS=0.05 (arranjament S2_Cum-2). La figura V.143 compara les WF de la fase α del Si₃N₄ corresponents.

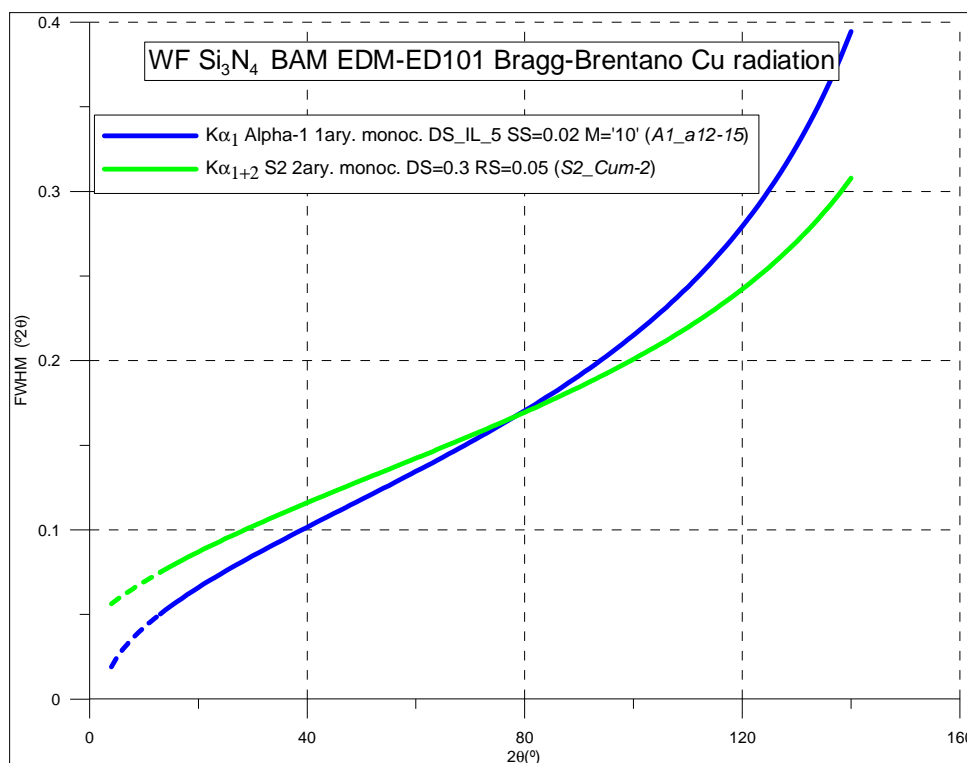


Figura V.143. WF del Si_3N_4 BAM EDM-ED101 obtingudes de mesures amb geometria Bragg-Brentano i radiació de Cu.

Les WF de la fase α del Si_3N_4 mostren resolucions molt similars. La de l'equip S2 no és significativament pitjor. Potser el fet d'utilitzar una DS petita, de 0.3° (la DS habitual en els equips *Siemens* és de 1°), combinat amb l'excel·lent estadística de comptatge de la mesura fan millorar significativament la resolució.

V.1.3.6 LES WF DEL Cr_2O_3 I DEL Fe_2O_3

En el cas del Cr_2O_3 disposem de tres mesures amb radiació $\text{K}\alpha_{1+2}$, una monocromatitzant amb filtre de Níquel en l'equip *Alpha-1* (configuració *A1_a12*) amb DS per IL de 5, $\text{SS}=0.02$ i $\text{M}'10'$ (arranjament *A1_a12-15*), i dues amb monocromador secundari, una en l'equip θ/θ (configuració *TT_BBm*) amb DS per IL de 5, $\text{SS}=0.02$ i $\text{M}'10'$ (arranjament *TT_BBm-2*), i l'altre en l'equip *S1* (configuració *S1_Cum*) amb $\text{DS}=1.0$ i $\text{RS}=0.05$ (arranjament *S1_Cum-3*). En el cas del Fe_2O_3 es disposa únicament de mesures en les configuracions *A1_a12* i *TT_BBm* i en els mateixos arranjaments experimentals que en cas del Cr_2O_3 (*A1_a12-15* i *TT_BBm-2*). La figura V.144 compara les tres WF corresponents del Cr_2O_3 , i la V.145 les dues del Fe_2O_3 .

Tant en el Cr_2O_3 com en el Fe_2O_3 les diferències entre les WF per les diferents configuracions són menors i segurament no significatives. Les WF indiquen que en la configuració *A1_a12* els pics són molt lleugerament més estrets que en la configuració *TT_BBm*. La WF del Cr_2O_3 en configuració *A1_a12* no indica millor resolució que en els cas de les configuració *S1_Cum*, malgrat les millors condicions a nivell de DS i de SS, per causa, probablement, de l'efecte de la radiació de fluorescència.

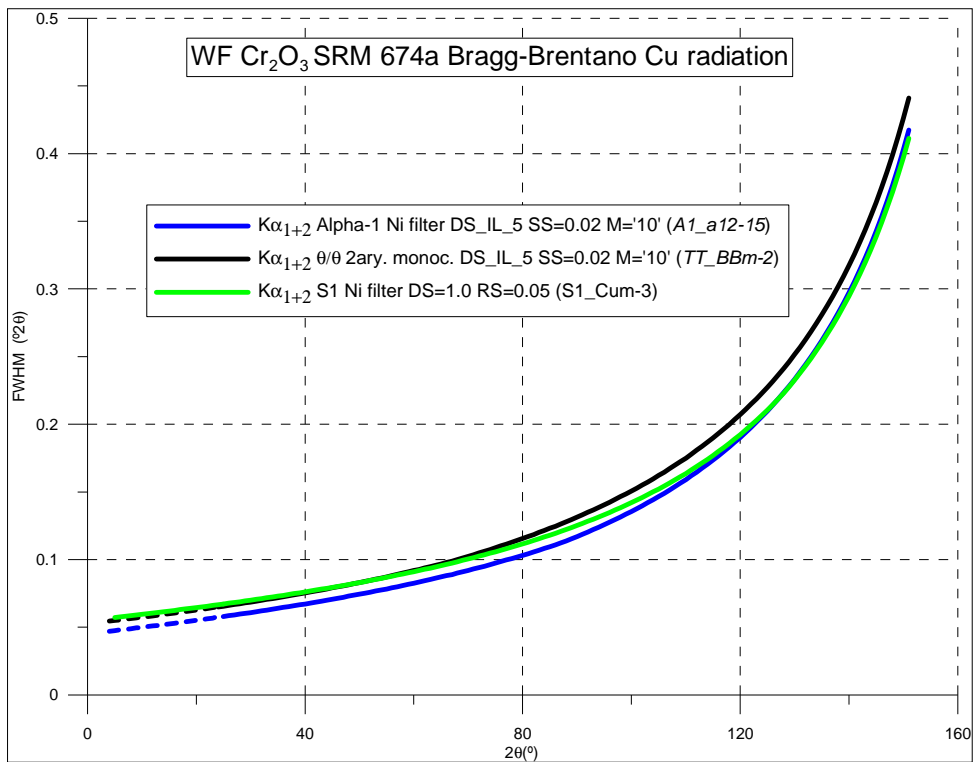


Figura V.144. WF del Cr₂O₃ SRM-674a obtingudes de mesures en geometria Bragg-Brentano i radiació de Cu.

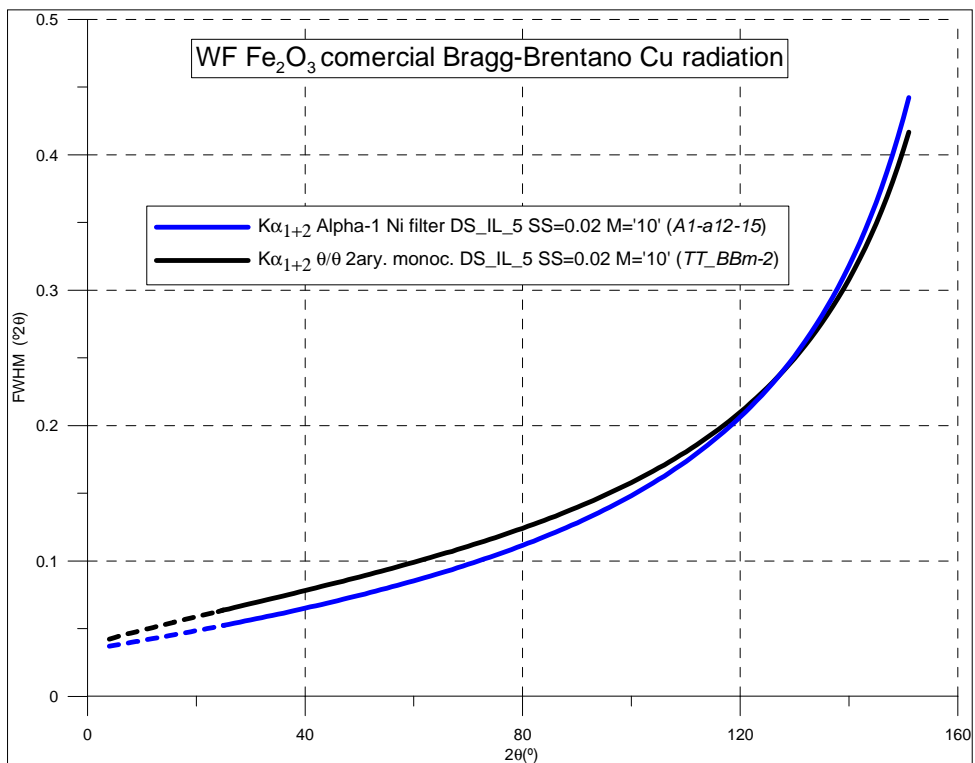


Figura V.145. WF del Fe₂O₃ comercial *Carlo-Erba* obtingudes de mesures amb geometria Bragg-Brentano i radiació de Cu.

V.1.3.7 LES WF DE L'AMOXICIL·LINA TRIHIDRAT

La figura V.146 representa les WF corresponents a les dues mesures efectuades amb l'Amoxicil·lina Trihidrat: amb radiació $K\alpha_1$ i amb radiació $K\alpha_{1+2}$ monocromatitzant amb filtre de Níquel, ambdues en l'equip *Alpha-1* (configuracions *A1_a1* i *A1_a12*) i amb DS de 0.125° , SS de 0.02 radiants i màscara de '10' (arranjaments *A1_a1-4* i *A1_a12-13*). La mesura amb radiació $K\alpha_1$, recordem (taula 5.17), es va realitzar en les condicions anomenades de màxima resolució. Respecte a la de radiació $K\alpha_{1+2}$ es van efectuar les següents modificacions: reducció del gruix de la mostra a 1.3 mil·límetres; longitud activa del detector X'celerator mínima de 0.518° ; ús del *beam-knife*; i càrrega dorsal intentant la màxima compactació.

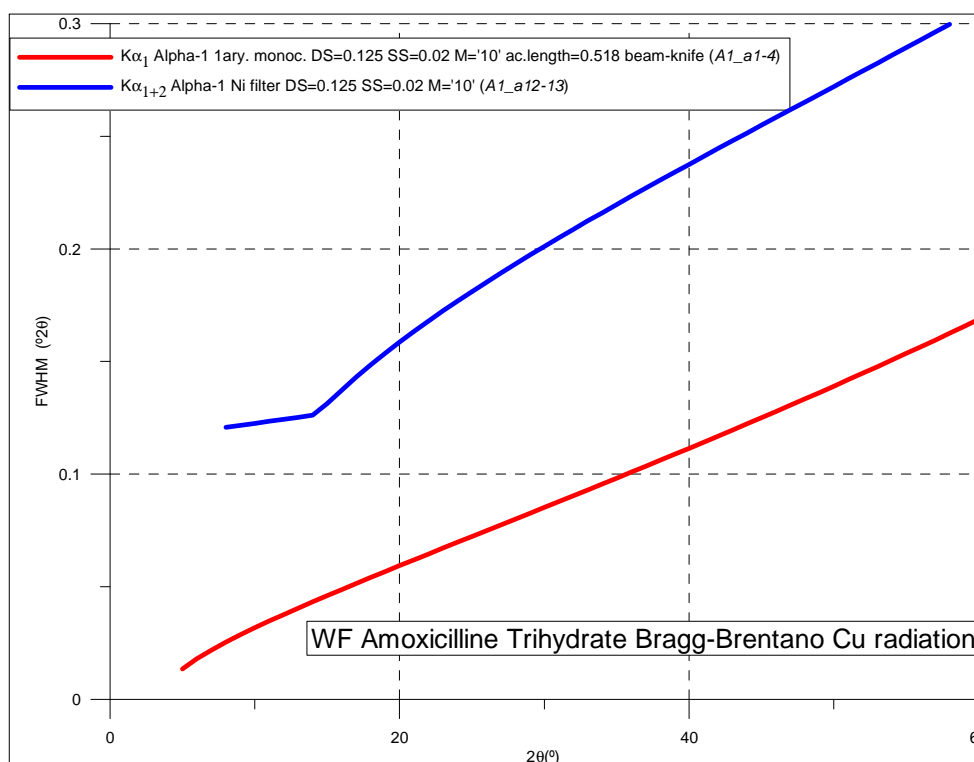


Figura V.146. WF de l'Amoxicil·lina Trihidrat obtingudes de mesures amb geometria Bragg-Brentano i radiació de Cu.

Amb les condicions de màxima resolució de la configuració *A1_a1* el guany en resolució és molt significatiu.

V.1.4 MESURES AMB ALTRES RADIACIONS. DIFRACTÒMETRE S1

La longitud d'ona λ és condicionant en experiències de Difracció de Raigs X de laboratori doncs la seva elecció determina els següents paràmetres:

1. El número de pics de difracció per rang angular de 2θ . Per un mateix rang angular, el rang d'espais mesurable, i per tant el nombre de pics, augmenta en disminuir la longitud d'ona.
2. La separació angular $\delta\theta$ entre dos pics determinats:

$$\delta\theta = \frac{-2 \cdot \sin \theta \cdot \delta d \cdot \tan \theta}{\lambda} = \frac{-\delta d \cdot \tan \theta}{d} \quad (5.1)$$

on δd representa la diferència entre els espais reticulars.

Quan major és λ més gran resulta $\delta\theta$ per uns δd i d determinats. Pics d'espaiats reticulars propers es separen millor com més gran és la longitud d'ona.

3. L'absorció i per tant la penetració de la radiació en el material analitzat.
4. La radiació de fluorescència emesa per la mostra analitzada i per tant el fons dels diagrames.
5. La intensitat del pic de difracció. Major intensitat per menor longitud d'ona. (per efecte del factor de Lorentz-polarització).

Les longituds d'ona a emprar en experiències de difracció han de ser, en principi, del mateix ordre que els espaiats reticulars que es mesuren. El rang entre 50 i 0.5 Å inclou la gran majoria dels espaiats de la gran majoria de materials. Les longituds d'ona superiors a 3 Å no són útils doncs generen massa pocs pics en el rang angular 2θ mesurable. A efectes pràctics en experiències de Difracció de Raigs X de laboratori en mostres policristal·lines les longituds d'ona límit són la de la $K\alpha$ del Molibdè ($\lambda=0.71$ Å) en el límit baix i la de la $K\alpha$ del Crom ($\lambda=2.29$ Å) en el límit alt. Longituds d'ona inferiors a les del Mo generen diferències angulars massa petites per poder separar adequadament els pics de difracció en els dispositius de raigs X de laboratori. L'ús de la radiació $K\alpha$ de Coure és absolutament majoritari, doncs ofereix bon nivell d'intensitat, un rang d'espaiats mesurables ampli i separacions angulars raonables per la gran majoria de materials cristal·lins. A la pràctica s'efectuen experiències en altres radiacions en relació als paràmetres de penetració i de radiació de fluorescència, i amb menor mesura i pel cas de les longituds d'ona més llargues per disposar de millor resolució en la determinació de les posicions dels pics, per determinar paràmetres de cel·la per exemple. D'entre les altres radiacions que s'utilitzen les més habituals són per ordre de menor a major longitud d'ona la de Molibdè, la de Cobalt, la de Ferro i la de Crom.

En aquest apartat presentem els resultats dels afinaments obtinguts de mesures efectuades amb una mateixa mostra de LaB_6 SRM-660a, que a més és la mateixa que la utilitzada en l'experiència equivalent amb radiació de Coure, en el difractòmetre *Siemens D-500 S1* en geometria Bragg-Brentano amb radiacions de Molibdè, Cobalt i Crom. Són mesures de radiació $K\alpha_{1+2}$ monocromatitzant amb filtre. Constitueixen les configuracions *S1_Mof*, *S1_Cof* i *S1_Crf*. Les longituds d'ona de la línia $K\alpha$ del Mo és més curta que la del Cu, $\lambda(K\alpha_1(\text{Mo}))=0.70932$ Å, i les de les línies $K\alpha$ del Co i del Cr són més llargues, $\lambda(K\alpha_1(\text{Co}))=1.78901$ Å i $\lambda(K\alpha_1(\text{Cr}))=2.28975$ Å. Els filtres utilitzats són de Zr per la radiació de Mo, de Fe per la radiació de Co i de V per la radiació de Cr. Les experiències s'han efectuat amb finestra de divergència (DS) de 1.0° i finestra de recepció (RS) de 0.05° . La taula 5.93 és la taula d'arranjaments experimentals d'aquestes tres mesures, i inclou l'equivalent amb radiació de Cu (configuració *S1_Cuf*) de la que s'han presentat els resultats a la subsecció V.1.2.1.1.2.

V.1.4.1 MESURA AMB RADIACIÓ DE MOLIBDÈ (configuració *S1_Mof*)

La figura V.147a representa el diagrama experimental en el rang complet de mesura. A angles baixos, per 2θ inferiors a 25° , s'observa molt clarament la imperfecció del sistema de monocromatització mitjançant filtre. Així, per sota de 25° 2θ cada pic mostra un fons propi, per els angles immediatament inferiors i sobretot per els angles immediatament superiors, degut a la difracció per les longituds d'ona del fons continu de l'espectre d'emissió del Molibdè properes a la de la línia $K\alpha$ i no filtrades per la làmina de Zr. En canvi la monocromatització resulta molt efectiva a nivell de la línia $K\beta$, doncs no s'observen pics associables a la seva longitud d'ona. La figura V.147b és una ampliació del diagrama experimental en el rang angular de 8 a 29° 2θ .

Fitxer d'intensitats	L_S1_Mof-1.uxd	L_S1_Cuf-1.uxd	L_S1_Cof-1.uxd	L_S1_Crf-1.uxd
Número de preparació de mostra	1	1	1	1
Codi de l'arranjament experimental	S1_Mof-1	S1_Cuf-1	S1_Cof-1	S1_Crf-1
Característica distintiva de l'arranjament	DS=1 RS=0.05	DS=1 RS=0.05	DS=1 RS=0.05	DS=1 RS=0.05
Angle 2θ inicial / Angle 2θ final	5° / 100°	20° / 152°	20° / 152°	20° / 152°
Mida de pas / Temps de mesura	0.01° / 24 segons	0.01° / 14 segons	0.01° / 23 segons	0.01° / 30 segons
Fitxers FullProf	L_S1_Mof-1.*	L_S1_Cuf-1.*	L_S1_Cof-1.*	L_S1_Crf-1.*

Taula 5.93. Configuració i altres característiques de les mesures amb una mostra de LaB₆ SRM-660a en les configuracions *S1_Mof*, *S1_Cuf*, *S1_Cof* i *S1_Crf* (geometria Bragg-Brentano i radiació K α_{1+2} de Mo, de Cu, de Co i de Cr monocromatitzant amb filtre, de Zr, Ni, Fe i V respectivament, en l'equip *S1*). DS=esclatxa de divergència; RS=esclatxa de recepció

Resultats de l'afinament

Es presenten els resultats de l'afinament anomenat d'estructura considerant les dades en el rang angular de 18 a 100° 2θ. És dir, excloent els tres primers pics. S'han exclòs degut a l'elevada asimetria que presenten i sobretot degut a la dificultat de descriure el fons per causa de la senyal de difracció per les longituds d'ona de l'espectre continu properes a la de la línia K α .

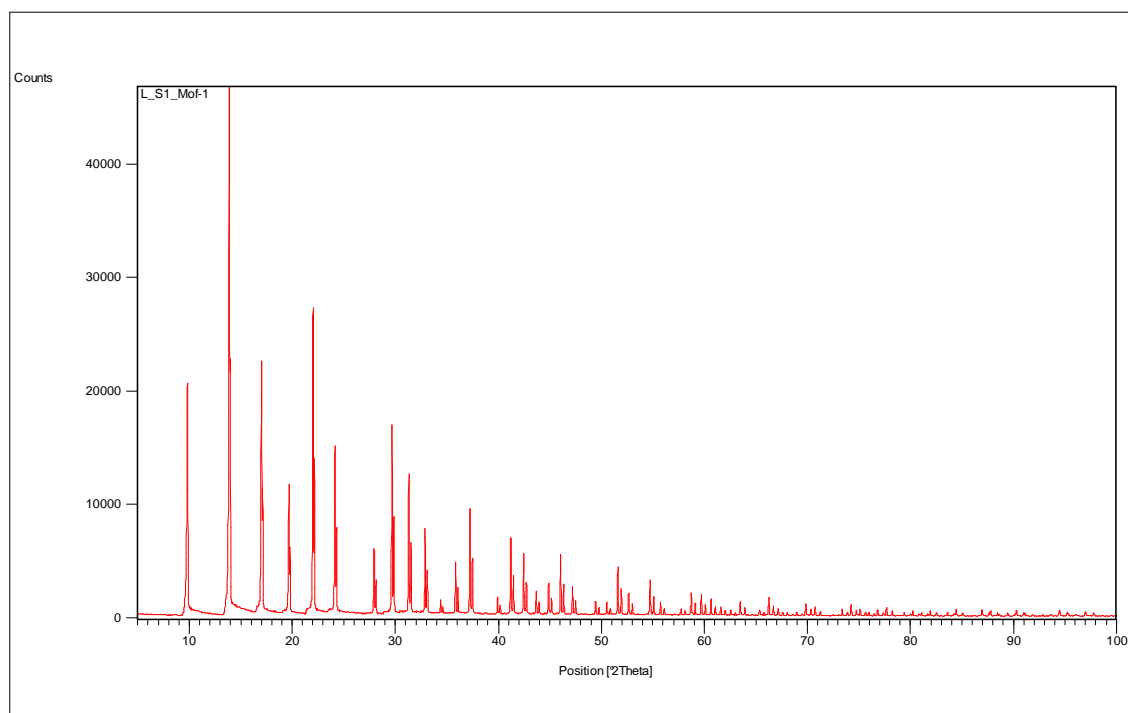


Figura V.147a. Diagrama experimental de rang complet corresponent a la mesura amb el LaB₆ SRM-660a en configuració *S1_Mof* (geometria Bragg-Brentano i radiació de Mo K α_{1+2} monocromatitzant amb filtre de Zirconi en el difractòmetre *S1*).

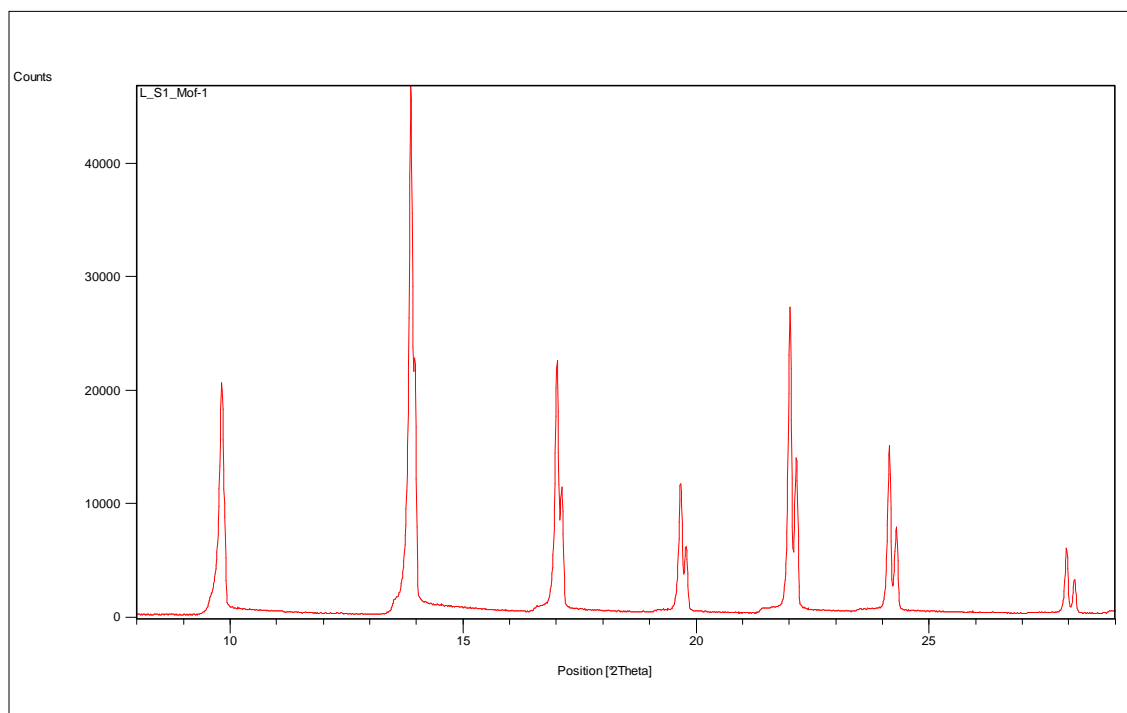


Figura V.147b. Diagrama experimental en el rang angular ampliat de 8 a 29° 2θ, corresponent a la mesura amb el LaB₆ SRM-660a en configuració *S1_Mof* (geometria Bragg-Brentano i radiació de Mo K α_{1+2} monocromatitzant amb filtre de Zircó en el difractor S1).

La taula 5.94 relaciona el número de paràmetres ajustats i els valors dels paràmetres per la correcció d'asimetria per divergència axial segons FINGER, COX i JEPHCOAT [2], obtinguts després dels ajustos amb el programa XRFit i introduïts fixats en l'afinament Rietveld.

Fitxers FullProf	Nº de paràmetres ajustats	S_L	D_L
L_S1_Mof-1.*	18	0.02000	0.02000

Taula 5.94. Número de paràmetres ajustats i paràmetres *S_L* i *D_L* per la correcció d'asimetria per l'afinament del LaB₆ SRM-660a en configuració *S1_Mof* (geometria Bragg-Brentano i radiació de Mo K α_{1+2} monocromatitzant amb filtre de Zircó en el difractor S1).

Els valors de *S_L* i *D_L* són aproximadament els mateixos que en el cas de la mesura equivalent amb radiació de Cu (taula 5.28).

La figura V.148 és la de la gràfica Rietveld resultat de l'ajust. L'acord és en general satisfactori. Els factors d'acord resultat de l'afinament es presenten a la taula 5.95.

Fitxers FullProf	R _p	R _{wp}	R _B	R _F	R _E	Chi ²	Nº paràmetres ajustats
L_S1_Mof-1.*	6.51	9.06	3.89	1.78	4.12	4.85	18

Taula 5.95. Número de paràmetres i residuals resultat de l'afinament pel LaB₆ SRM-660a en configuració *S1_Mof* (geometria Bragg-Brentano i radiació de Mo K α_{1+2} monocromatitzant amb filtre de Zircó en el difractor S1).

A la taula 5.96 es reporten els valors obtinguts del paràmetre de cel·la *a*, de la coordenada fraccionària *x* del Bor, i dels factors de temperatura *B* dels àtoms de Bor i de Lantà, juntament amb els obtinguts en la mesura equivalent amb radiació de Cu i els de referència,.

Fitxers FullProf / Valors de referència	a (Å)	x(B)	B(B)	B(La)
L_S1_Mof-1.*	4.15623(17)	0.1998(35)	0.256(167)	0.426(35)
L_S1_Cuf-1.*	4.15661(1)	0.1974(14)	0.355(121)	0.069(16)
Valors de referència	4.15692(1)	0.1975(1)	0.32	0.41

Taula 5.96. Paràmetre de cel·la, coordenada x del Bor i factors de temperatura isotròpics B , obtinguts dels afinaments Rietveld del LaB_6 SRM-660a en les configuracions $S1_Mof$ i $S1_Cuf$ (geometria Bragg-Brentano i radiacions de Mo i de Cu $K\alpha_{1+2}$ monocromatitzant amb filtre de Zirconi i de Níquel respectivament, en el difractòmetre $S1$). Els valors de referència són el del certificat NIST del patró SRM-660a en el cas del paràmetre de cel·la [4] i els de la determinació estructural en el cas de la coordenada fraccionària i dels factors de temperatura [5].

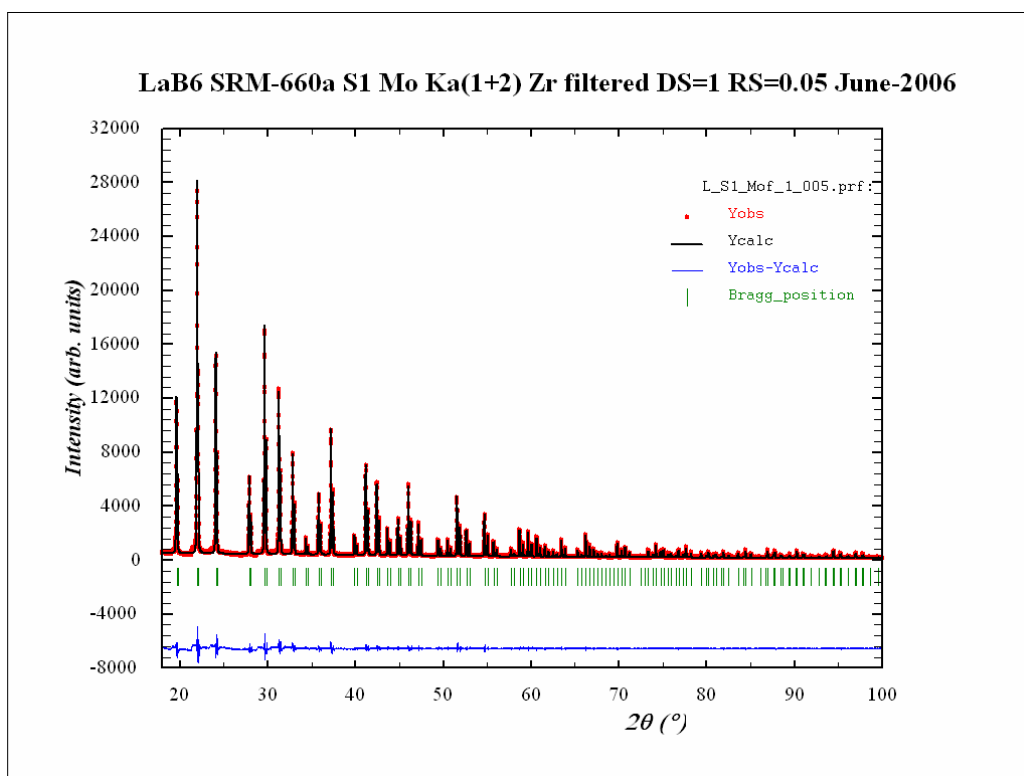


Figura 5.148. Gràfica Rietveld corresponent a l'ajust de les dades del LaB_6 SRM-660a en configuració $S1_Mof$ (geometria Bragg-Brentano i radiació de Mo $K\alpha_{1+2}$ monocromatitzant amb filtre de Zirconi en el difractòmetre $S1$).

El paràmetre de cel·la és lleugerament més petit a l'obtingut amb radiació de Cu, i encara menor al de referència. El valor de la coordenada atòmica fraccionària de l'àtom de Bor és plausible. Els valors dels factors de temperatura no són del tot satisfactoris doncs el del La és massa gran i major al del Bor.

La funció d'amplada (WF)

El paràmetre η que dona conta de la proporció lorentziana de la funció de pseudo-Voigt és pràcticament constant en l'interval angular avaluat: És 0.54 en el primer pic a 19.7° 2θ i baixa fins ser 0.50 a la darrera reflexió a 99.5° 2θ . La figura V.149 representa la WF obtinguda i les seves components gaussiana i lorentziana.

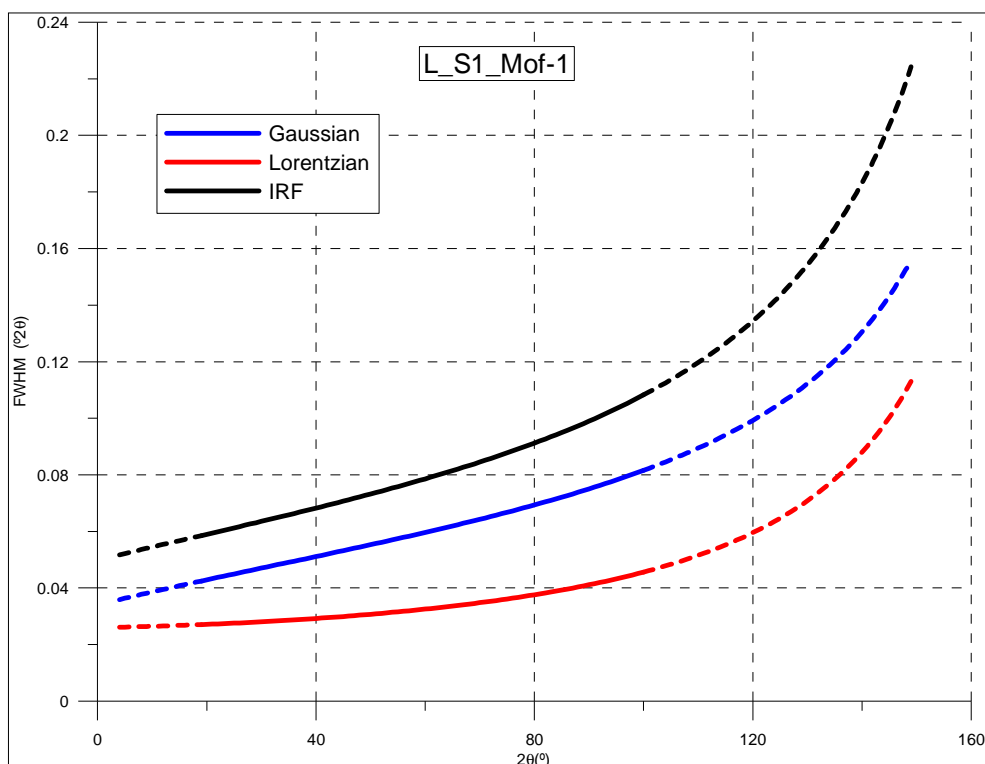


Figura V.149. WF resultat de l'afinament Rietveld del LaB₆ SRM-660a en configuració *S1_Mof* (geometria Bragg-Brentano i radiació de Mo K α_{1+2} monocromatitzant amb filtre de Zircó en el difractòmetre S1).

V.1.4.2 MESURA AMB RADIACIÓ DE COBALT (configuració *S1_Cof*)

La figura V.150a representa el diagrama experimental en el rang complet de mesura. En aquest cas no s'aprecien pràcticament els efectes de la difracció per longituds d'ona de l'espectre continu. En canvi s'observen clarament els pics corresponents a la línia K β de les reflexions més intenses. La figura V.150b és una ampliació del diagrama experimental en el rang angular de 20 a 60° 2 θ .

Resultats de l'afinament

Es presenten els resultats de l'afinament anomenat d'estructura.

La taula 5.97 relaciona el número de paràmetres ajustats i els valors dels paràmetres per la correcció d'asimetria per divergència axial segons FINGER, COX i JEPHCOAT [2], obtinguts després dels ajustos amb el programa XRFit i introduïts fixats en l'afinament Rietveld.

Fitxers FullProf	Nº de paràmetres ajustats	S_L	D_L
L_S1_Cof-1.*	18	0.02000	0.02000

Taula 5.97. Número de paràmetres ajustats i paràmetres *S_L* i *D_L* per la correcció d'asimetria per l'afinament del LaB₆ SRM-660a en configuració *S1_Cof* (geometria Bragg-Brentano i radiació de Co K α_{1+2} monocromatitzant amb filtre de Ferro en el difractòmetre S1).

Els valors de *S_L* i *D_L* són els mateixos que en el cas de la mesura equivalent amb radiació de Mo i aproximadament els mateixos que en el cas de la de Cu (taula 5.28).

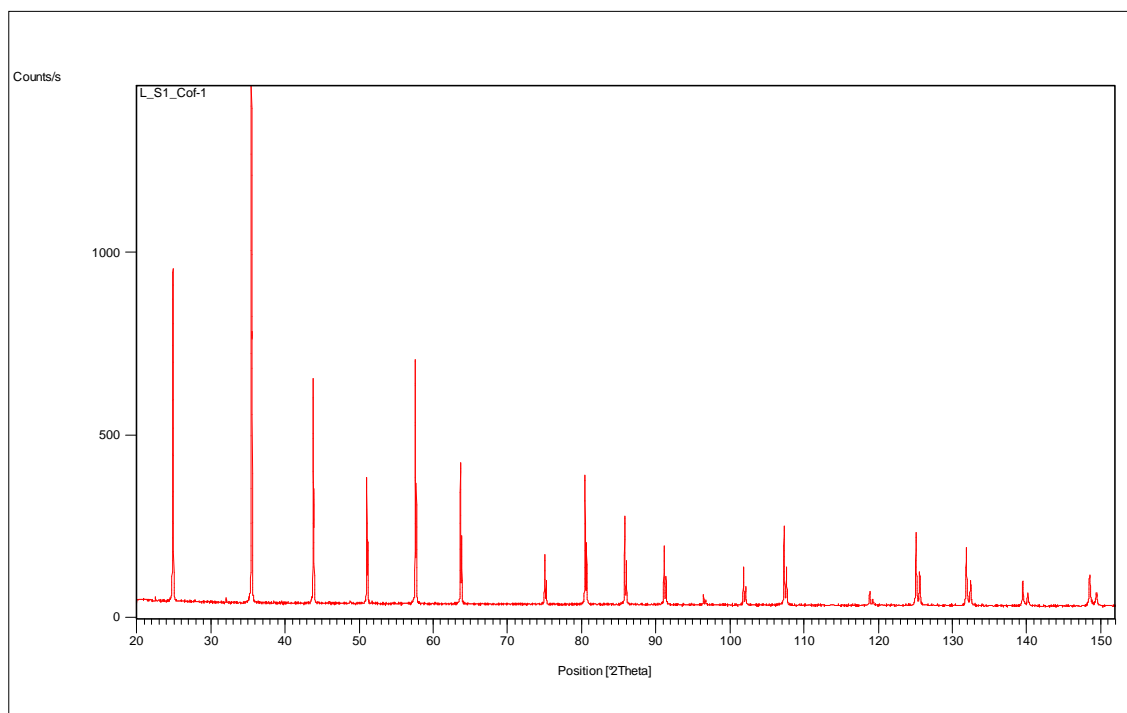


Figura V.150a. Diagrama experimental de rang complet corresponent a la mesura amb el LaB₆ SRM-660a en configuració *S1_Cof* (geometria Bragg-Brentano i radiació de Co K α_{1+2} monocromatitzant amb filtre de Ferro en el difractòmetre *S1*).

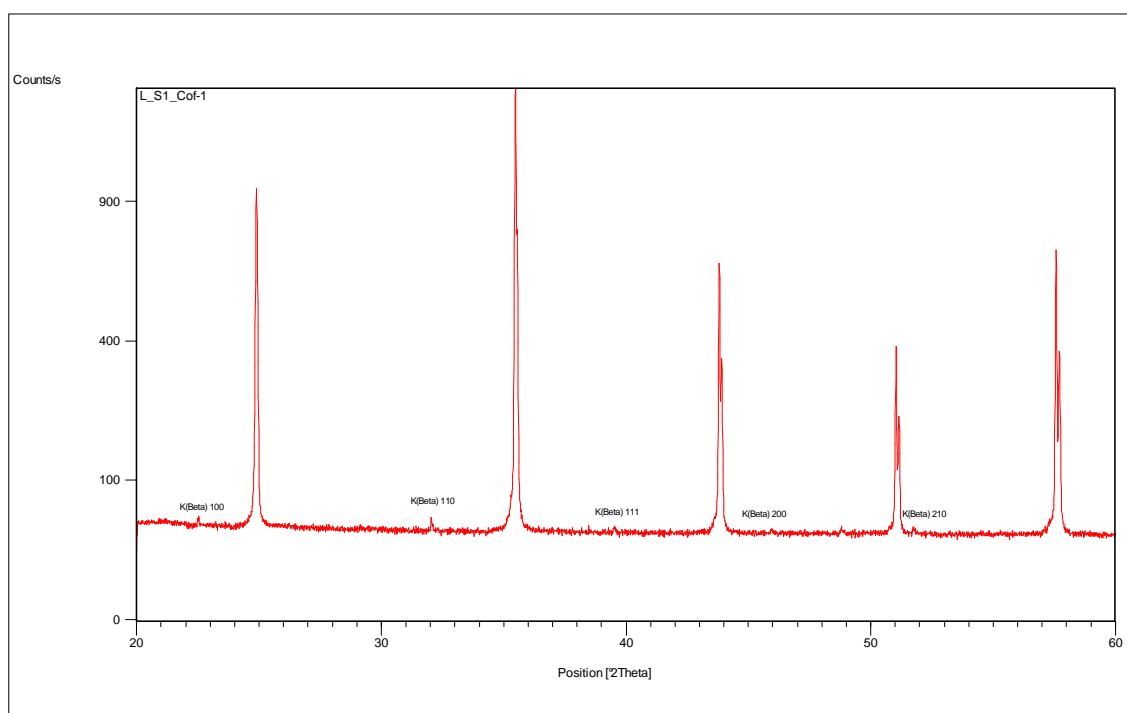


Figura V.150b. Diagrama experimental en el rang angular ampliat de 20 a 60° 2θ, corresponent a la mesura amb el LaB₆ SRM-660a en configuració *S1_Cof* (geometria Bragg-Brentano i radiació de Co K α_{1+2} monocromatitzant amb filtre de Ferro en el difractòmetre *S1*).

La figura V.151 és la de la gràfica Rietveld resultat de l'ajust. L'acord és en general satisfactori.

Els factors d'acord resultat de l'afinament es presenten a la taula 5.98.

Fitxers FullProf	R_p	R_{wp}	R_B	R_F	R_E	χ^2	Nº paràmetres ajustats
L_S1_Cof-1.*	4.48	6.32	3.22	2.31	3.90	4.18	18

Taula 5.98. Número de paràmetres i residuals resultat de l'afinament pel LaB_6 SRM-660a en configuració $S1_Cof$ (geometria Bragg-Brentano i radiació de $\text{Co K}\alpha_{1+2}$ monocromatitzant amb filtre de Ferro en el difractòmetre $S1$).

A la taula 5.99 es reporten els valors obtinguts del paràmetre de cel·la a , de la coordenada fraccionària x del Bor, i dels factors de temperatura B dels àtoms de Bor i de Lantà, juntament amb els obtinguts en la mesura equivalent amb radiació de Cu i els de referència.

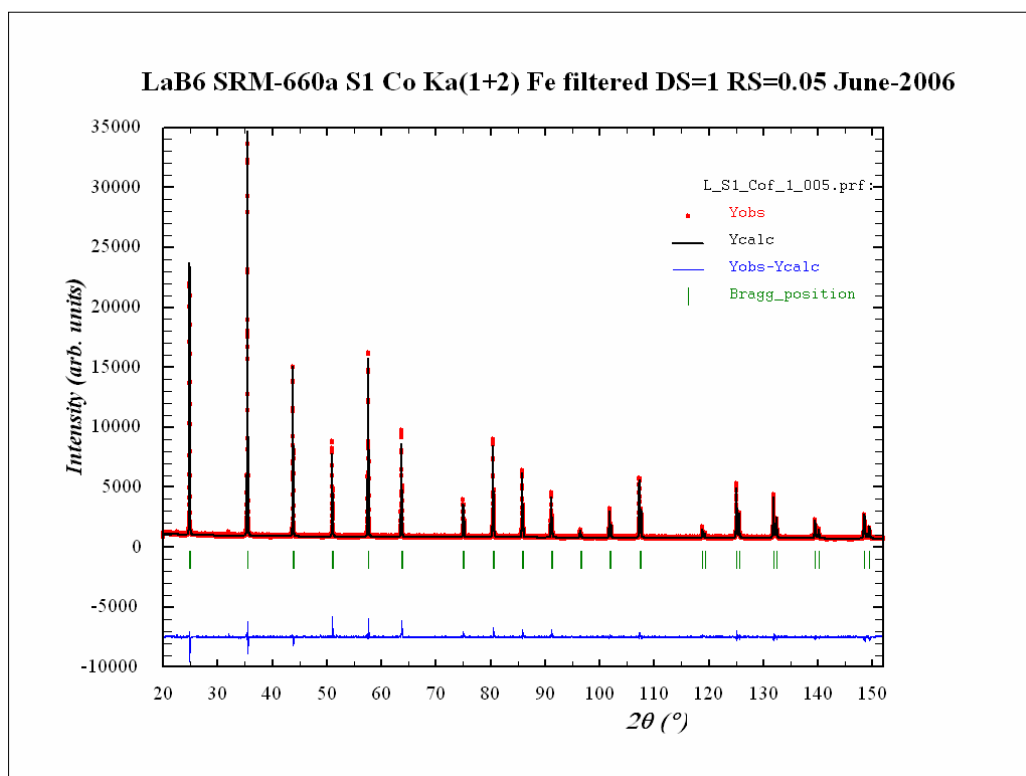


Figura V.151. Gràfica Rietveld corresponent a l'ajust de les dades del LaB_6 SRM-660a en configuració $S1_Cof$ (geometria Bragg-Brentano i radiació de $\text{Co K}\alpha_{1+2}$ monocromatitzant amb filtre de Ferro en el difractòmetre $S1$).

Fitxers FullProf / Valors de referència	a (Å)	$x(\text{B})$	$B(\text{B})$	$B(\text{La})$
L_S1_Cof-1.*	4.15642(3)	0.1961(19)	0.446(231)	0.161(29)
L_S1_Cuf-1.*	4.15661(1)	0.1974(14)	0.355(121)	0.069(16)
Valors de referència	4.15692(1)	0.1975(1)	0.32	0.41

Taula 5.99. Paràmetre de cel·la, coordenada x del Bor i factors de temperatura isotròpics B , obtinguts dels afinaments Rietveld del LaB_6 SRM-660a a en les configuracions $S1_Cof$ i $S1_Cuf$ (geometria Bragg-Brentano i radiacions de Co i de Cu $\text{K}\alpha_{1+2}$ monocromatitzant amb filtre de Ferro i de Níquel respectivament, en el difractòmetre $S1$). Els valors de referència són el del certificat NIST del patró SRM-660a en el cas del paràmetre de cel·la [4] i els de la determinació estructural en el cas de la coordenada fraccionària i dels factors de temperatura [5].

El paràmetre de cel·la és lleugerament més petit a l'obtingut amb radiació de Cu i al de referència. El valors de la coordenada atòmica fraccionària de l'àtom de Bor i dels factors de temperatura són del tot raonables.

La funció d'amplada (WF)

El paràmetre η que dona conta de la proporció lorentziana de la funció de pseudo-Voigt varia de 0.46 a angles baixos ($24.9^\circ 2\theta$) a 0.82 a angles alts ($148.5^\circ 2\theta$). La figura V.152 representa la WF obtinguda i les seves components gaussiane i lorentziana.

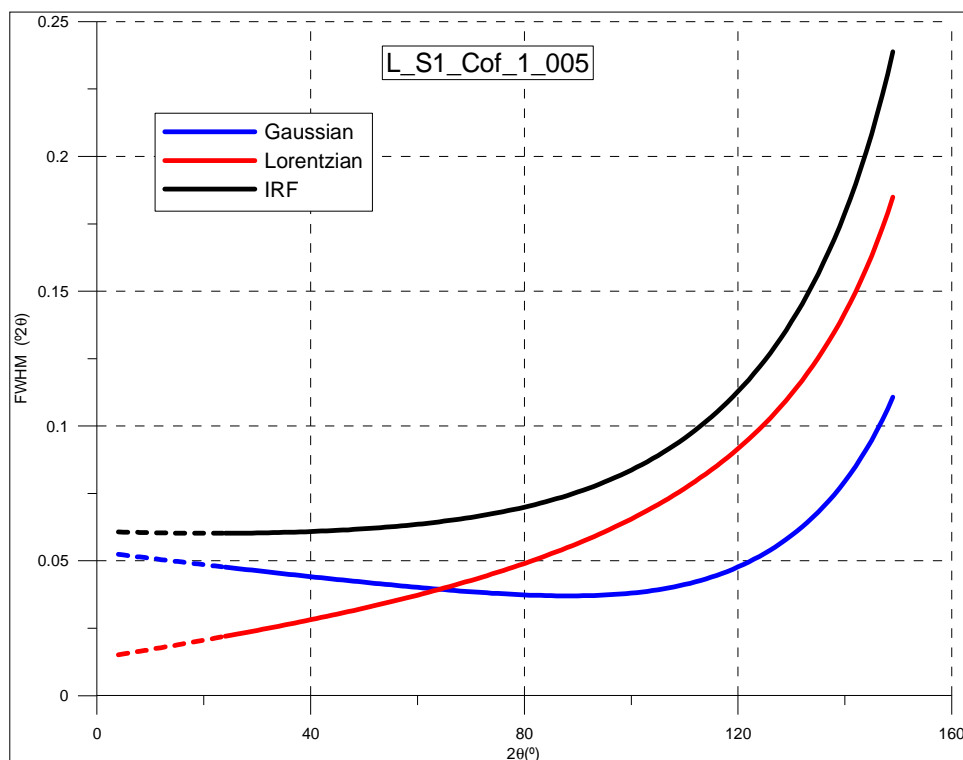


Figura V.152. WF resultat de l'afinament Rietveld del LaB_6 SRM-660a en configuració *S1_Cof* (geometria Bragg-Brentano i radiació de $\text{Co K}\alpha_{1+2}$ monocromatitzant amb filtre de Ferro en el difractòmetre *S1*). El traç discontinu representa zones angulars no mesurades.

V.1.4.3 MESURA AMB RADIACIÓ DE CROM (configuració *S1_Crf*)

La figura V.153 representa el diagrama experimental en el rang complet de mesura. En aquest cas tampoc s'aprecien els efectes de la difracció per longituds d'ona de l'espectre continu, i a més els pics corresponents a la línia $K\beta$ de les reflexions més intenses són pràcticament menyspreables.

Resultats de l'afinament

Es presenten els resultats de l'afinament anomenat d'estructura.

La taula 5.100 relaciona el número de paràmetres ajustats i els valors dels paràmetres per la correcció d'asimetria per divergència axial segons FINGER, COX i JEPHCOAT [2], obtinguts després dels ajustos amb el programa XRFit i introduïts fixats en l'afinament Rietveld.

Fitxers FullProf	Nº de paràmetres ajustats	S_L	D_L
L_S1_Crf-1.*	15	0.02000	0.02000

Taula 5.100. Número de paràmetres ajustats i paràmetres S_L i D_L per la correcció d'asimetria per l'afinament del LaB_6 SRM-660a en configuració *S1_Crf* (geometria Bragg-Brentano i radiació de $\text{Cr K}\alpha_{1+2}$ monocromatitzant amb filtre de Vanadi en el difractòmetre *S1*).

El nombre de paràmetres és 15 i no 18 com el cas dels afinaments equivalents amb radiacions de Cu, Mo i Co, doncs el fons s'ajusta millor amb un polinomi de segon grau que en l'habitual de cinquè grau.

Els valors de S_L i D_L són de nou iguals a 0.02, i per tant iguals als dels afinaments amb les dades de les mesures equivalents amb Cu, Mo i Co.

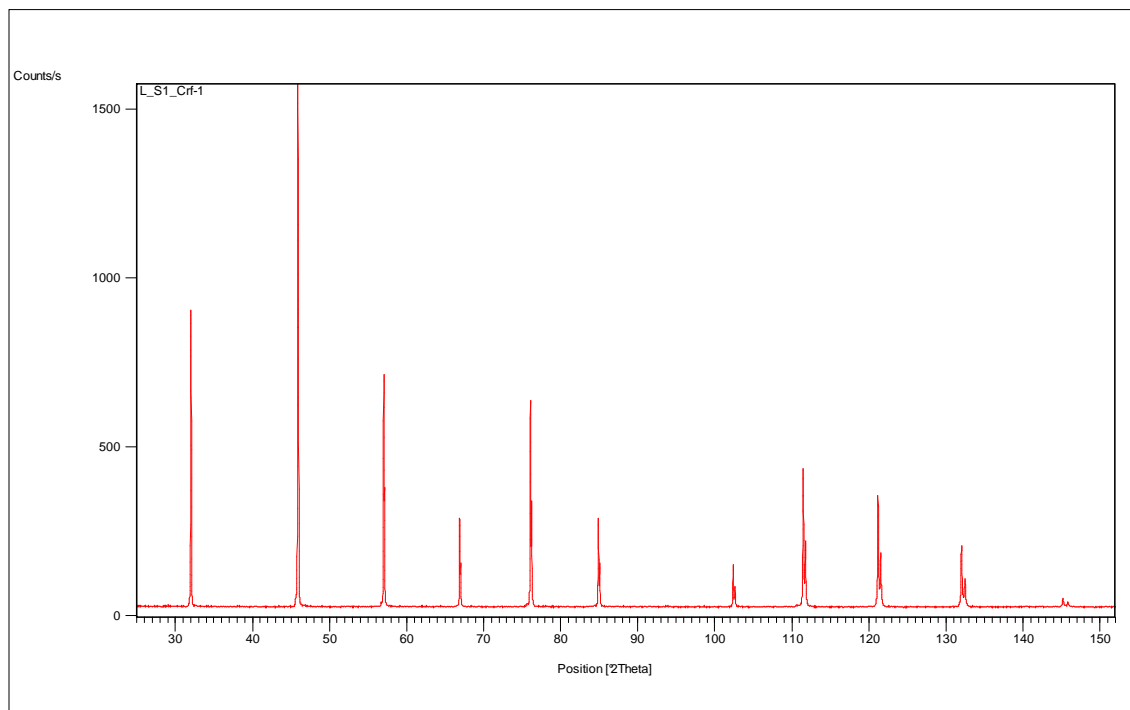


Figura V.153. Diagrama experimental de rang complet corresponent a la mesura amb el LaB₆ SRM-660a en configuració $S1_Crf$ (geometria Bragg-Brentano i radiació de Cr $K\alpha_{1+2}$ monocromatitzant amb filtre de Vanadi en el difractòmetre $S1$).

La figura V.154 és la de la gràfica Rietveld resultat de l'ajust. L'acord és en general satisfactori.

Els factors d'acord resultat de l'afinament es presenten a la taula 5.101.

Fitxers FullProf	R_p	R_{wp}	R_B	R_F	R_E	χ^2	Nº paràmetres ajustats
L_S1_Crf-1.*	4.11	5.53	6.28	3.70	3.17	3.05	15

Taula 5.101. Número de paràmetres i residuals resultat de l'afinament pel LaB₆ SRM-660a en configuració $S1_Crf$ (geometria Bragg-Brentano i radiació de Cr $K\alpha_{1+2}$ monocromatitzant amb filtre de Vanadi en el difractòmetre $S1$).

A la taula 5.102 es reporten els valors obtinguts del paràmetre de cel·la a , de la coordenada fraccionària x del Bor, i dels factors de temperatura B dels àtoms de Bor i de Lantà, juntament amb els obtinguts en la mesura equivalent amb radiació de Cu i els de referència.

Fitxers Rietveld / Valors de referència	a (Å)	$x(B)$	$B(B)$	$B(La)$
L_S1_Crf_1_005.*	4.15649(2)	0.1951(17)	-0.596(189)	-0.215(60)
L_S1_Cuf_1_005.*	4.15661(1)	0.1974(14)	0.355(121)	0.069(16)
Valors de referència	4.15692(1)	0.1975(1)	0.32	0.41

Taula 5.102. Paràmetre de cel·la, coordenada x del Bor i factors de temperatura isotròpics B , obtinguts dels afinaments Rietveld del LaB₆ SRM-660a en les configuracions $S1_Crf$ i $S1_Cuf$ (geometria Bragg-Brentano i radiacions de Cr i de Cu $K\alpha_{1+2}$ monocromatitzant amb filtre de Vanadi i de Níquel respectivament, en el difractòmetre $S1$). Els valors de referència són el del certificat NIST del patró SRM-660a en el cas del paràmetre de cel·la [4] i els de la determinació estructural en el cas de la coordenada fraccionària i dels factors de temperatura [5].

Com en el cas de les dades amb radiació de Co, el paràmetre de cel·la és lleugerament més petit a l'obtingut amb radiació de Cu i al de referència. El valor de la coordenada x del Bor és plausible tot i que sensiblement menor al de referència. Els factors de temperatura obtinguts són negatius i per tant sense sentit físic. Probablement el número de reflexions és insuficient (sols onze pics en el rang angular de mesura) per poder ajustar satisfactòriament els paràmetres estructurals.

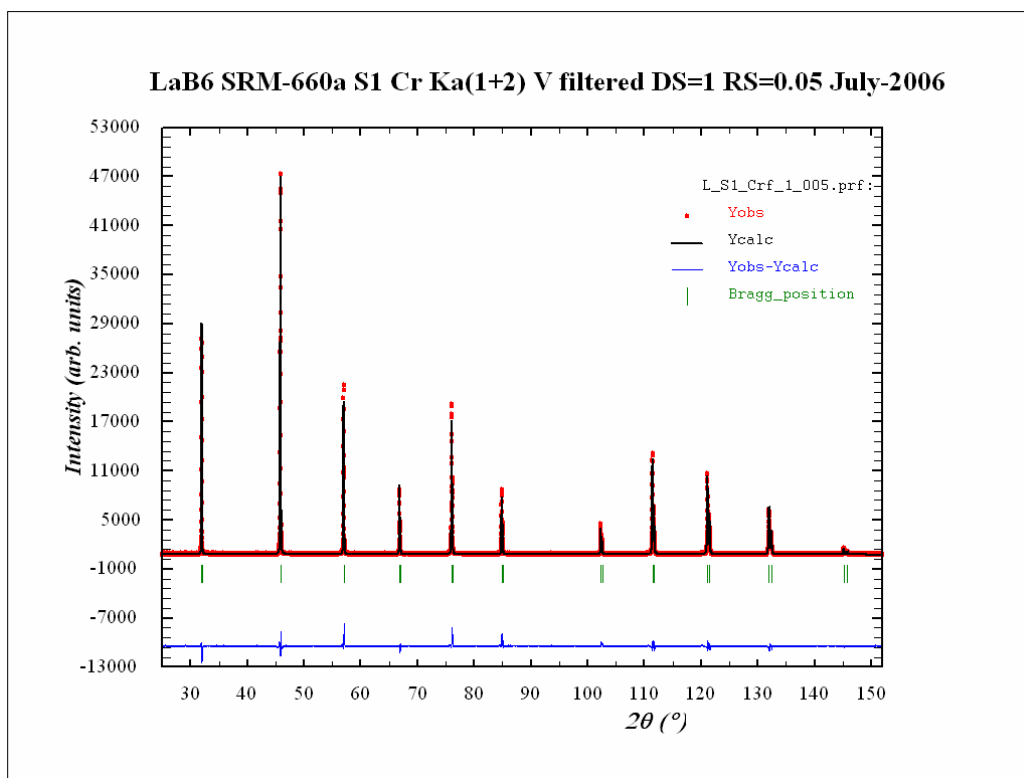


Figura 5.154. Gràfica Rietveld corresponent a l'ajust de les dades del LaB₆ SRM-660a en configuració *S1_Crf* (geometria Bragg-Brentano i radiació de Cr $K\alpha_{1+2}$ monocromatitzant amb filtre de Vanadi en el difractòmetre S1).

La funció d'amplada (WF)

El paràmetre η que dóna conta de la proporció lorentziana de la funció de pseudo-Voigt varia de 0.39 a angles baixos (32.0° 2θ) a 0.98 a angles alts (145.2° 2θ). La figura V.155 representa la WF obtinguda i les seves components gaussiana i lorentziana.

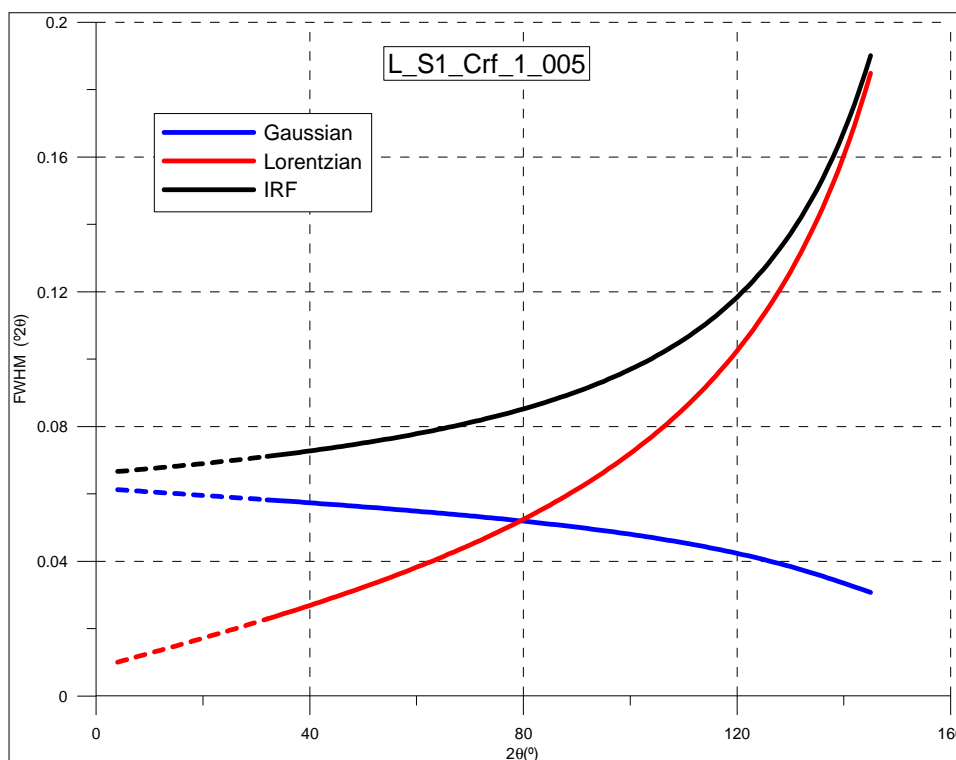


Figura V.155. WF resultat de l'afinament Rietveld del LaB_6 SRM-660a en configuració *S1_Crf* (geometria Bragg-Brentano i radiació de Cr $K\alpha_{1+2}$ monocromatitzant amb filtre de Vanadi en el difractòmetre S1). El traç discontinu representa zones angulars no mesurades.

V.1.4.4 COMPARATIVA DE LES WF AMB LES DIFERENTS RADIACIONS

Les figures V.156 i V.157 comparen les WF de les quatre mesures en l'equip S1 en geometria Bragg-Brentano monocromatitzant amb filtre, amb DS de 1° i RS de 0.05° , en una mostra de LaB_6 SRM-660a amb radiacions de Mo, Cu, Co i Cr (arranjaments experimentals *S1_Mof-1*, *S1_Cuf-1*, *S1_Cof-1* i *S1_Crf-1*). La figura V.156 és la representació habitual on a l'eix d'abscisses figura l'angle 2θ . A la figura V.157 la variació de les FWHM s'ha representat en funció de l'espaiat reticular en Å.

Angularment (figura V.156) la WF de radiació de Cu és la que presenta millor resolució. La resolució és, en general, lleugerament pitjor progressivament pel Co, pel Mo i pel Cr.

A menor longitud d'ona més rang d'espaiats reticulars per un mateix rang angular. Així, globalment en funció de l'espaiat (figura V.157) la millor resolució la presenta la radiació de Molibdè, clarament més curta que les altres tres. Els pics són clarament més estrets amb Mo que amb les altres longituds d'ona per espaiats inferiors a 1 Å. Malgrat això, a la pràctica aquesta millor resolució és poc aprofitable en la majoria dels casos doncs els pics estan superposats puix per un rang ampli d'espaiats el rang angular és petit.

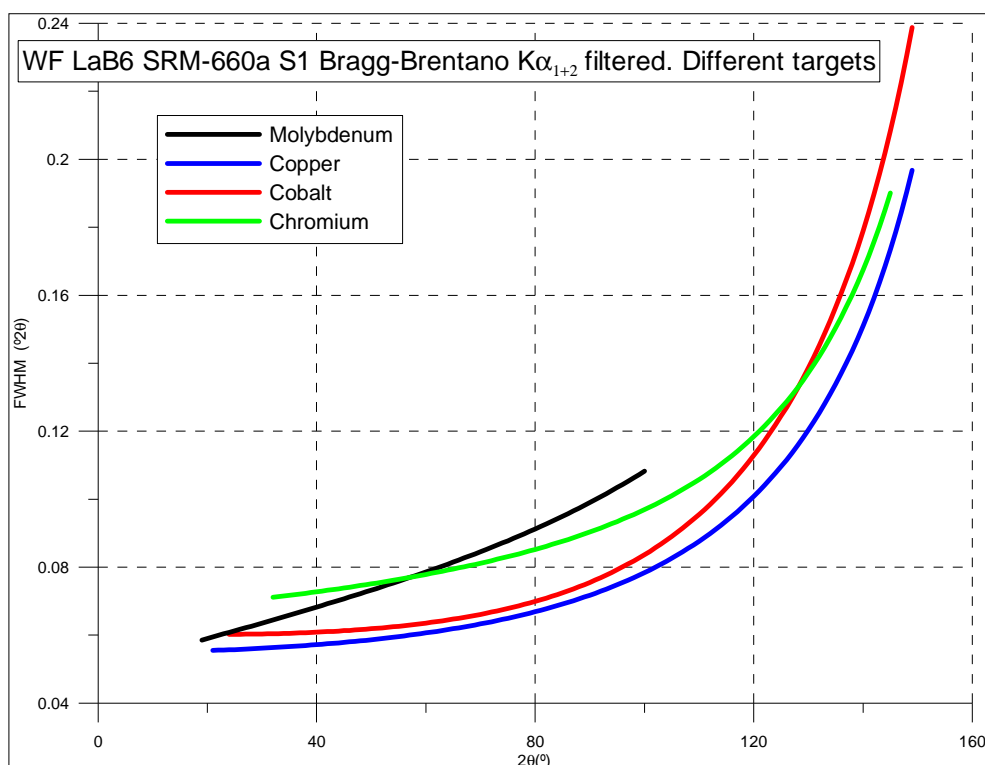


Figura V.156. WF resultat dels afinaments Rietveld d'una mateixa mostra de LaB₆ SRM-660a en les configuracions *S1_Mof*, *S1_Cuf*, *S1_Cof* i *S1_Crf* (geometria Bragg-Brentano monocromatitzant amb filtre en el difractòmetre S1, amb radiacions de Mo, Cu, Co i Cr).

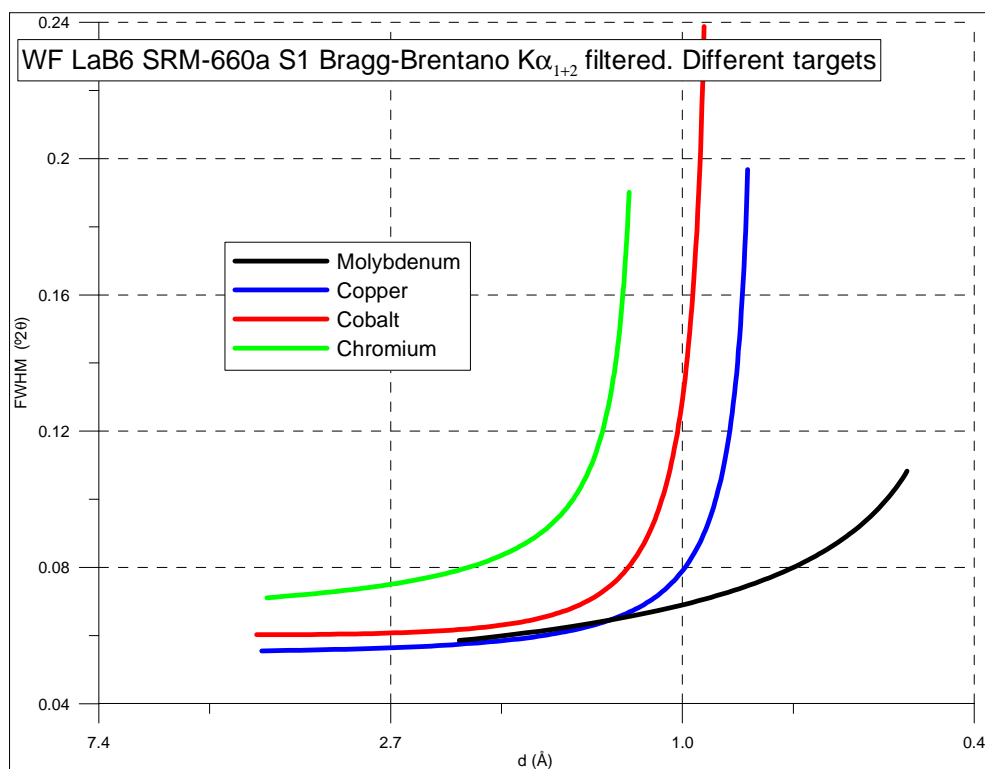


Figura V.157. WF, en funció de l'espaiat reticular en Å, resultat dels afinaments Rietveld d'una mateixa mostra de LaB₆ SRM-660a en les configuracions *S1_Mof*, *S1_Cuf*, *S1_Cof* i *S1_Crf* (geometria Bragg-Brentano monocromatitzant amb filtre en el difractòmetre S1, amb radiacions de Mo, Cu, Co i Cr).

V.2 MESURES EN GEOMETRIA D'ÒPTICA PARAL·LELA

La major gran part de mesures s'han efectuat per transmissió amb les mostres introduïdes en capil·lars de diàmetres compresos entre 0.1 i 0.7 mil·límetres. En transmissió s'ha treballat amb la radiació $K\alpha_1$ del Coure, bé en l'equip *PANalytical θ/θ* (configuració *TT_HM*) o bé en l'*INEL CPS-120* (configuracions *I_MM* i *I_M*).

Adicionalment s'han realitzat unes poques mesures per reflexió amb mostra plana sols amb el LaB_6 , i amb la radiació $K\alpha_{1+2}$ del Coure, en els difractòmetres *Siemens D-500 S2* (configuració *S2_op*) i *Philips MRD* (configuració *MRD*).

V.2.1 MESURES EN TRANSMISSIÓ. RADIACIÓ $K\alpha_1$ DEL CU

Aquest apartat esta dividit en dos, un per cada equip utilitzat. El primer, més important, presenta els resultats de les mesures en el difractòmetre *PANalytical X'Pert PRO MPD θ/θ* en la seva configuració d'òptica paral·lela amb el monocromador híbrid (configuració *TT_HM*) (subcapítol II.6). El segon és el de les mesures en l'equip *INEL CPS-120* en les dues configuracions utilitzades, la de tan sols mirall (configuració *I_M*) i la de mirall i monocromador (configuració *I_MM*) (subcapítol II.4). En el cas de les mesures en l'equip θ/θ s'ha treballat fonamentalment amb el NAC, però també amb el LaB_6 , el Silici, el Al_2O_3 i l'Amoxicil·lina Trihidrat. En el cas de les mesures en l'*INEL CPS-120* tan sols s'ha treballat amb el NAC. Com s'anirà veient, el coeficient d'absorció i el grau de compactació de la pols analitzada juguen, juntament amb el diàmetre del capil·lar, un paper fonamental en les mesures de transmissió

V.2.1.1 DIFRACTÒMETRE *PANalytical θ/θ* AMB MONOCROMADOR HÍBRID (configuració *TT_HM*)

Hem treballat amb cinc patrons diferents. En els dos primers subapartats es presenten els resultats amb el NAC i el LaB_6 respectivament. En el tercer es presenten conjuntament els resultats pels altres tres patrons. En el quart i darrer subapartat es comparen els resultats dels cinc patrons.

V.2.1.1.1 MESURES AMB EL NAC

Amb aquest patró, el NAC, i amb aquest dispositiu experimental, el difractòmetre θ/θ amb el monocromador híbrid, s'ha efectuat un estudi exhaustiu a nivell de resolució instrumental en geometria d'òptica paral·lela i en transmissió, en funció del diàmetre del capil·lar i en funció de la mida del feix. La mida del feix es determina amb les esclatxes del braç primari (subcapítol II.6). Hi ha un total d'onze mesures amb diferents combinacions dels cinc diàmetres de capil·lars i de les quatre mides de feix utilitzats. La taula 5.103 és la taula d'arranjaments experimentals corresponent a aquestes mesures. En el cas de les mesures en transmissió en l'equip θ/θ en les taules d'arranjaments s'hi relaciona el següent:

- L'arranjament experimental utilitzat en cada mesura, segons descrit al subcapítol IV-1.
- La característica o característiques distintives de cada arranjament.
- El rang angular de mesura, la mida de pas i el temps de mesura per pas.
- Els noms dels fitxers d'intensitat i FullProf corresponents.
- La compacitat, el coeficient d'absorció lineal efectiu i l'índex d'absorció mesurats. Obtinguts, segons s'ha explicat al subapartat IV.1.3.2, a partir de la massa de producte i del volum ocupat en els capil·lars utilitzats.

Codi de l'arranjament experimental	Característiques distintives de l'arranjament	Fitxers d'intensitat i Rietveld	Angle 2θ inicial / Angle 2θ final	Mida de pas / Temps de mesura	Compacitat mesurada (C_m)	Coefficient d'absorció lineal efectiu mesurat (μ_m (cm ⁻¹))	Índex d'absorció mesurat (I_m)
TT_HM-1	DC=0.1 BH=0.10	N_TT_HM_01_010*.*	10 120	0.008 1000	1.10	146.38	0.73
TT_HM-2	DC=0.1 BH=0.19	N_TT_HM_01_019*.*	10 120	0.008 1100	1.10	146.38	0.73
TT_HM-3	DC=0.2 BH=0.19	N_TT_HM_02_019*.*	10 120	0.008 1200	0.87	116.28	1.16
TT_HM-4	DC=0.3 BH=0.10	N_TT_HM_03_010*.*	10 120	0.008 1000	0.64	85.08	1.28
TT_HM-5	DC=0.3 BH=0.19	N_TT_HM_03_019*.*	10 120	0.008 600	0.64	85.08	1.28
TT_HM-6	DC=0.3 BH=0.38	N_TT_HM_03_038*.*	10 120	0.008 600	0.64	85.08	1.28
TT_HM-7	DC=0.3 BH=0.38 SS=0.04	N_TT_HM_03_038_004*.*	10 120	0.008 500	0.64	85.08	1.28
TT_HM-8	DC=0.5 BH=0.19	N_TT_HM_05_019*.*	10 120	0.008 1400	0.52	69.40	1.74
TT_HM-9	DC=0.5 BH=0.38	N_TT_HM_05_038*.*	10 120	0.008 1000	0.52	69.40	1.74
TT_HM-10	DC=0.5 BH=0.76	N_TT_HM_05_076*.*	10 120	0.008 600	0.52	69.40	1.74
TT_HM-11	DC=0.7-dil BH=0.76	N_TT_HM_07d_076*.*	10 120	0.008 2100	0.49	64.80	2.27

Taula 5.103. Arranjaments experimentals i altres característiques dels afinaments amb el NAC en configuració *TT_HM* (geometria d'òptica paral·lela i transmissió, en l'equip θ/θ amb el monocromador híbrid i amb la radiació $K\alpha_1$ del Coure). DC=diàmetre del capil·lar; BH=alçada del feix; SS=escletxes Soller.

Les mides de capil·lar utilitzades, diàmetres entre 0.1 i 0.7 mil·límetres, són les que s'utilitzen en la gran majoria d'experiències de difracció de pols en geometria de transmissió amb raigs X de laboratori. El diàmetre del capil·lar determina la resolució de la mesura [42, 43]. Tot i que és relativament habitual emprar capil·lars de diàmetres superior a 0.7 mil·límetres (1.0, 1.5 o fins i tot 2.0 mil·límetres) quan es treballa amb materials poc absorbents amb morfologies cristal·lines que dificulten la introducció en capil·lars més estrets (és el cas d'alguns materials orgànics, polimèrics especialment), s'obtenen generalment diagrames de baixa resolució i les possibilitats d'avaluació dels resultats a nivell d'anàlisi de perfil són limitades. Per aquest motiu no s'han considerat en aquest estudi de resolucions instrumentals.

La compacitat del capil·lar de 0.1 mil·límetres utilitzat resulta superior a 1. Aquest valor anòmal és conseqüència de la indeterminació en la mesura del volum ocupat (V_{oc}) en capil·lars tan estrets. Hem suposat que el diàmetre és exactament de 0.1 mil·límetres quan probablement en molts casos és lleugerament superior. Si el diàmetre és superior, el volum ocupat també i la compacitat mesurada (C_m) resultaria inferior. Així, per exemple, en aquest cas si el diàmetre fos un 10 % més gran (de 0.11 mil·límetres) la compacitat mesurada resultaria 0.90.

De l'observació dels valors de les compacitats mesurades queda clar que els capil·lars més petits es compacten millor. El coeficient d'absorció lineal del NAC és de 133.65 cm⁻¹. El coeficient d'absorció lineal efectiu mesurat (μ_m) és resultat del producte de la compacitat mesurada i el coeficient d'absorció lineal (subapartat IV.1.3.2). Aquest coeficient μ_m determina l'absorció real de les mostres analitzades, i caldrà comparar-lo amb el coeficient d'absorció

lineal efectiu calculat (μ_c), que s'obté de l'ajust Rietveld en aplicar la correcció d'absorció (apartat IV.2.4). L'absorció de les mostres (capil·lars) s'avalua amb el producte entre aquest coeficient μ_m i el radi del capil·lar, que anomenem índex d'absorció mesurat (Ia_m) (vegeu apartat IV.1.3.2). Igualment de l'ajust Rietveld obtindrem un índex d'absorció calculat (Ia_c). La correcció d'absorció és del tot menyspreable per valors de l'índex d'absorció inferiors a 0.1 i és important per valors superiors a 0.5.

La figura V.158 compara els diagrames experimentals, en el rang angular principal de 10 a 90° 2θ , de les quatre mesures amb BH de 0.19 mil·límetres, amb capil·lars de diàmetres 0.1, 0.2, 0.3 i 0.5 mil·límetres (arranjaments *TT_HM-2*, -3, -5 i -8). En el cas de la mesura amb el capil·lar de 0.1 mil·límetres, i amb molta menys mesura en el cas de la mesura amb el de 0.2 mil·límetres, s'observa la contribució en el fons del diagrama de la senyal amorfa del vidre del capil·lar. Aquesta senyal amorfa no s'observa pràcticament en el cas de les mesures de capil·lars relativament amples, de 0.3 i especialment de 0.5 mil·límetres, doncs la mida del feix és clarament inferior al diàmetre del capil·lar. S'observa igualment la variació esperada en la distribució d'intensitats relatives entre les mostres, conseqüència de les diferències en els índexs d'absorció: els pics d'angles baixos són relativament menys intensos, en relació als d'angles alts, en els diagrames obtinguts de les mesures amb capil·lars de diàmetres grans que en els obtinguts amb els de diàmetres petits.

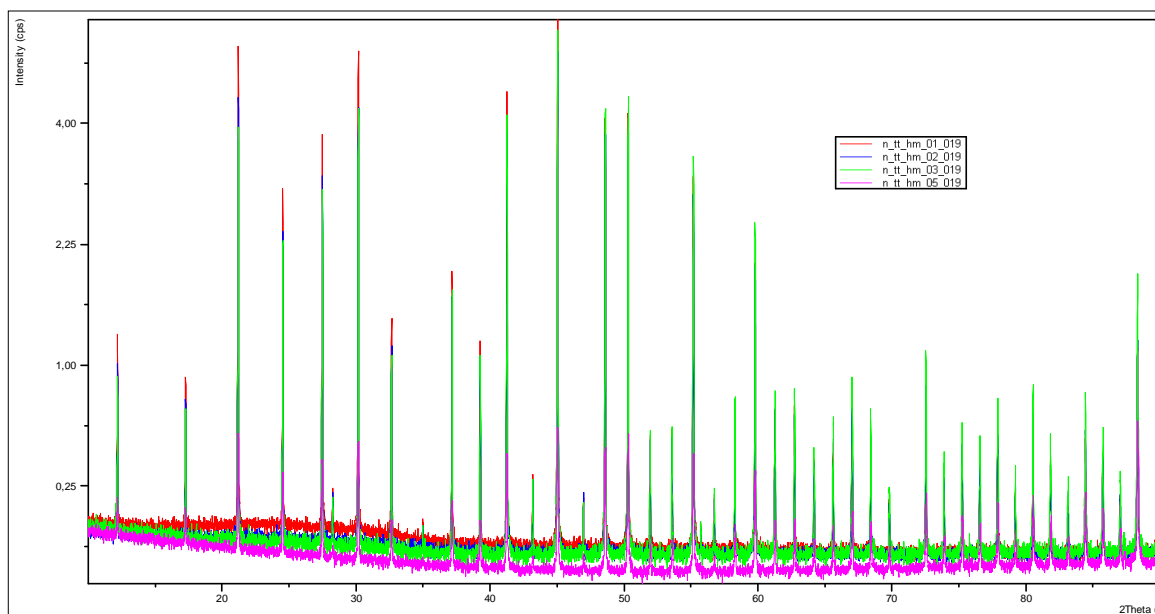


Figura V.158. Diagrames experimentals, en el rang angular de 10 a 90° 2θ , corresponents a les mesures del NAC en configuració *TT_HM* (geometria de transmissió d'òptica paral·lela amb radiació $\text{Cu K}\alpha_1$ amb el monocromador híbrid), i BH de 0.19 mil·límetres amb capil·lars de diàmetres 0.1, 0.2, 0.3 i 0.5 mil·límetres (arranjaments *TT_HM-2*, -3, -5 i -8).

En comparar els diagrames experimentals entre mesures per un mateix diàmetre de capil·lar variant l'alçada del feix BH, es poden fer les següents observacions:

- Els dos diagrames obtinguts de les mesures amb el capil·lar de 0.1 mil·límetres (arranjaments *TT_HM-1* i -2) es representen conjuntament en el rang angular principal de 10 a 90° 2θ a la figura V.159. Observem menys fons en el cas de la mesura amb BH igual al diàmetre del capil·lar, de 0.1 mil·límetres. El fons més alt en la mesura amb BH de 0.19 mil·límetres és resultat de la major senyal de difusió de l'aire i de la millor visualització de la senyal amorfa del vidre del capil·lar. La relació pic/fons resulta lleugerament millor en el cas de la mesura amb BH de 0.1 mil·límetres.

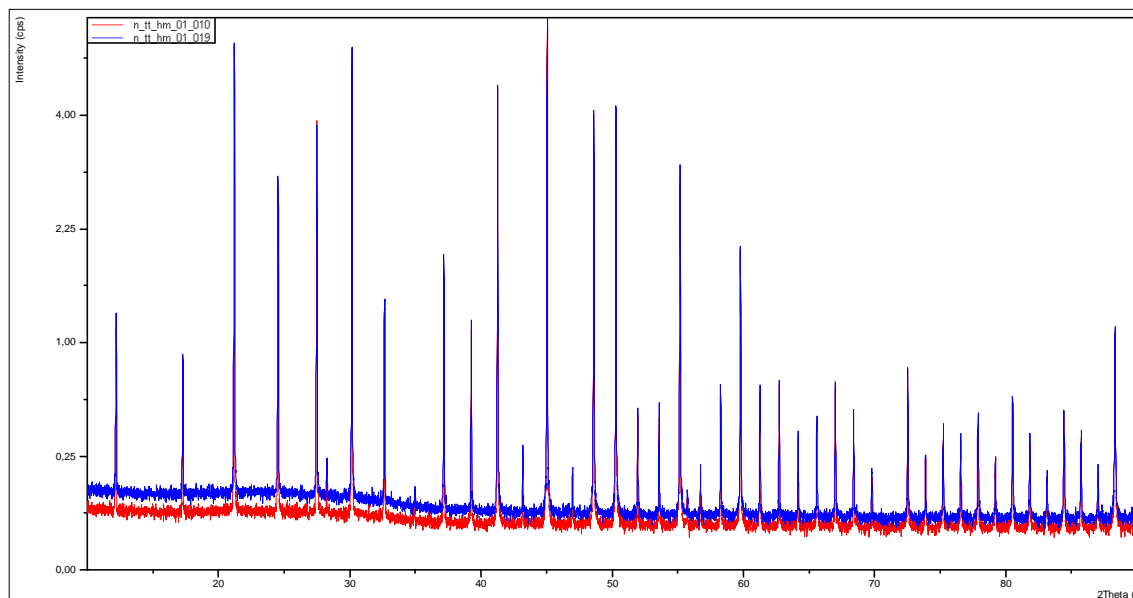


Figura V.159. Diagrames experimentals, en el rang angular de 10 a 90° 2 θ , corresponents a les mesures del NAC en configuració *TT_HM* (geometria de transmissió d'òptica paral·lela amb radiació Cu K α_1 amb el monocromador híbrid), i diàmetre de capil·lar de 0.1 mil·límetres amb BH de 0.10 i 0.19 mil·límetres (arranjaments *TT_HM-1* i *-2*).

- La figura V.160a compara els diagrames de les mesures amb el capil·lar de 0.3 mil·límetres amb BH de 0.1, 0.19 i 0.38 mil·límetres (arranjaments *TT_HM-4*, *-5* i *-6*). El fons augmenta igualment en augmentar el BH, sent visible la senyal de l'amorf del vidre en el cas de la mesura de BH 0.38 mil·límetres, major al diàmetre del capil·lar. Tot i que amb diferències molt menors la millor relació pic fons s'obté en el cas de la mesura amb BH de 0.19 mil·límetres, la de valor de BH més proper al DC d'entre les dues amb BH menor a DC. Per altre banda és clarament visible en el cas de la mesura amb BH de 0.38 mil·límetres l'asimetria dels pics a angles baixos. La figura V.160b representa els mateixos tres diagrames en el rang angular per la primera reflexió del NAC, la 110 entre 11.8 i 12.5° 2 θ , observant-se l'elevada asimetria en el cas de la mesura amb BH de 0.38 mil·límetres.
- Els diagrames amb DC 0.3 i BH 0.38, amb SS de 0.02 i 0.04 radiants (arranjaments *TT_HM-6* i *-7*) es comparen normalitzats en intensitat a la figura V.161, en el rang angular de 10 a 50° 2 θ . El diagrama de SS 0.04 és 3.11 vegades més intens, però la relació pic/fons és pitjor i els pics són clarament més amples i asimètrics.
- En les mesures amb capil·lar de 0.5 mil·límetres quan el BH és de 0.76 mil·límetres (arranjament *TT_HM-10*) el fons és molt elevat i s'observa la senyal amorfa del vidre del capil·lar i també pics amples corresponents a la peça d'acer del *beam-stop*⁵⁰. La figura V.162a compara els diagrames amb DC 0.5 i BH de 0.19, 0.38 i 0.76 mil·límetres (arranjaments *TT_HM-8*, *-9* i *-10*), en el rang angular principal de 10 a 90° 2 θ . La millor relació pic/fons és la de la mesura amb BH de 0.38 mil·límetres. La figura V.162b representa el rang angular de les dues reflexions de més angle baix del NAC, la 110 i la 200 entre 11 i 18° 2 θ . L'asimetria és molt manifesta pel cas de les mesures amb BH de 0.38 i 0.76.

⁵⁰ El *beam-stop* (veure figura II.6.4) està habitualment col·locat per tal de poder aprofitar al màxim la senyal difractada a angles baixos (per angles 2 θ superiors a 3°). Quan l'alçada del feix és de 0.76 mil·límetres i sobrepassa amb esqueix la mida del capil·lar, el feix incideix en el *beam-stop* i se'n detecta la seva senyal de difracció.

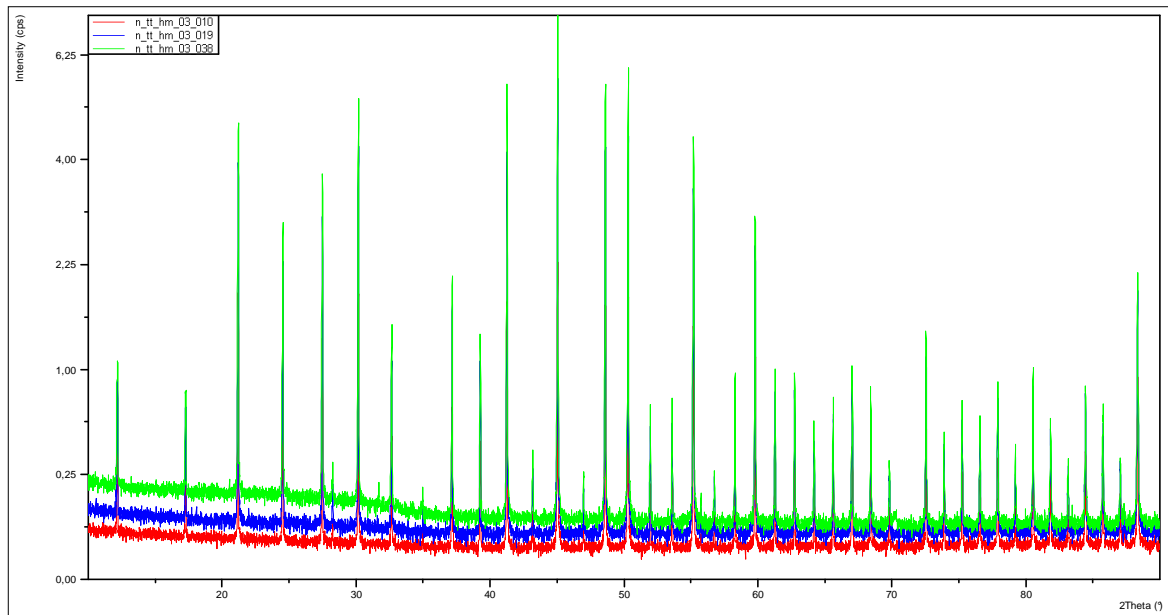


Figura V.160a. Diagrames experimentals, en el rang angular de 10 a 90° 2θ, corresponents a les mesures del NAC en configuració *TT_{HM}* (geometria de transmissió d'òptica paral·lela amb radiació Cu Kα₁ amb el monocromador híbrid), i diàmetre de capil·lar de 0.3 mil·límetres amb BH de 0.10, 0.19 i 0.38 mil·límetres (arranjaments *TT_{HM}-4*, -5 i -6).

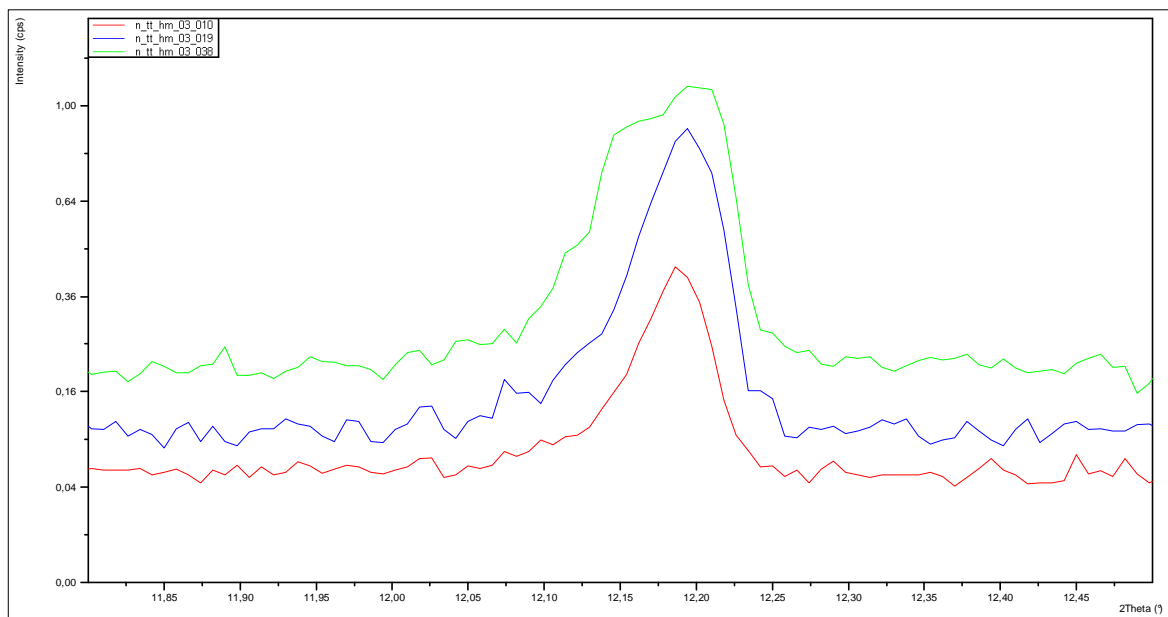


Figura V.160b. Diagrames experimentals, en el rang angular de la reflexió 110 de 11.8 a 12.5° 2θ, corresponents a les mesures del NAC en configuració *TT_{HM}* (geometria de transmissió d'òptica paral·lela amb radiació Cu Kα₁ amb el monocromador híbrid), i diàmetre de capil·lar de 0.3 mil·límetres amb BH de 0.10, 0.19 i 0.38 mil·límetres (arranjaments *TT_{HM}-4*, -5 i -6).

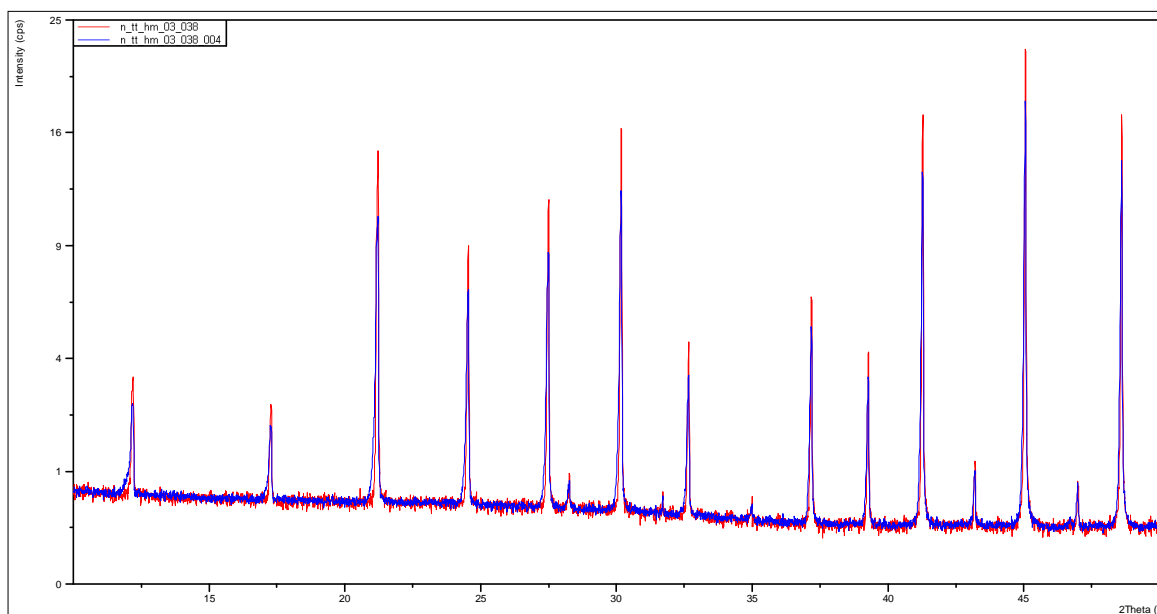


Figura V.161. Diagrames experimentals, en el rang angular de 10 a 50° 2 θ , corresponents a les mesures del NAC en configuració *TT_HM* (geometria d'òptica paral·lela i transmissió amb radiació Cu $K\alpha_1$ amb el monocromador híbrid), amb diàmetre de capil·lar de 0.3 mil·límetres, BH de 0.38 mil·límetres i SS de 0.02 i 0.04 radiants (arranjaments *TT_HM-6* i -7). Els diagrames estan normalitzats en intensitat: El de SS 0.02 està multiplicat per 3.11.

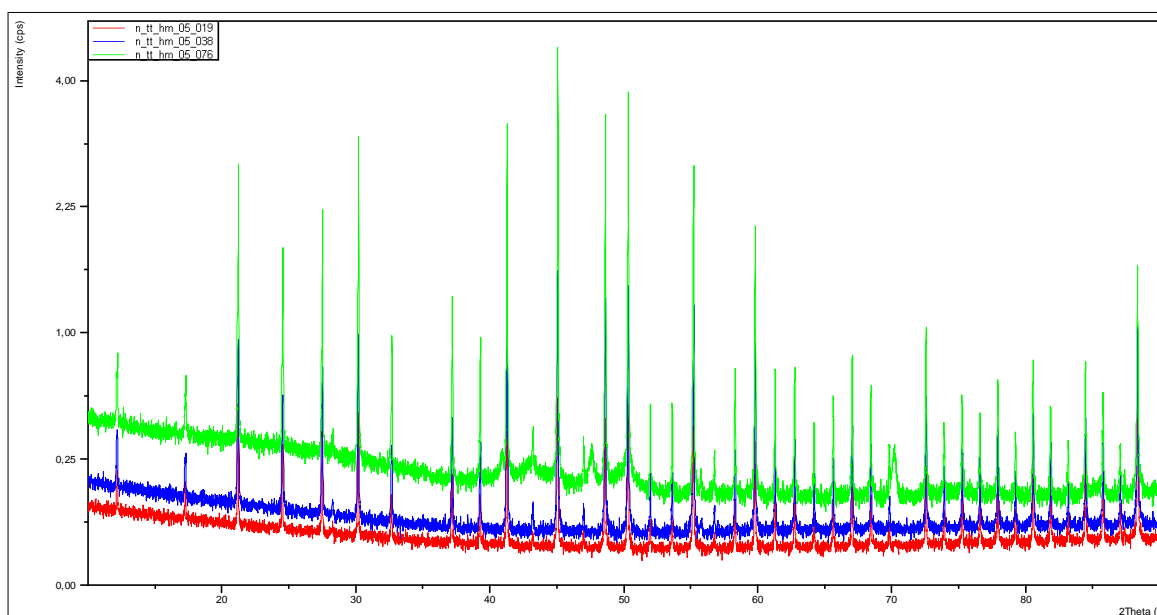


Figura V.162a. Diagrames experimentals, en el rang angular de 10 a 90° 2 θ , corresponents a les mesures del NAC en configuració *TT_HM* (geometria d'òptica paral·lela i transmissió amb radiació Cu $K\alpha_1$ amb el monocromador híbrid), i diàmetre de capil·lar de 0.5 mil·límetres amb BH de 0.19, 0.38 i 0.76 mil·límetres (arranjaments *TT_HM-8*, -9 i -10).

El diagrama de la mesura amb el capil·lar de 0.7 mil·límetres de diàmetre (arranjament *TT_HM-11*) és d'una barreja de NAC amb pols de vidre *glass number 140*, obtinguda triturant capil·lars iguals als utilitzats per les mesures. El coeficient d'absorció lineal de la pols de vidre *glass number 140* és de 97.4 cm⁻¹. La proporció en pes de la barreja és 47.5 % de NAC i 52.5 % de pols de vidre. D'aquesta manera es redueix l'absorció del capil·lar i en resulta un coeficient d'absorció lineal efectiu mesurat (μ_m) aproximadament igual al del capil·lar de 0.5 mil·límetres de diàmetre (taula 5.103). La dilució és necessària en el cas del NAC i pel capil·lar de 0.7 mil·límetres de diàmetre: si l'anàlisi s'efectua en mostres sense diluir la senyal difractada és pràcticament nul·la. Amb tot en resulta un diagrama relativament poc intens i amb la senyal de l'amorf del vidre molt manifesta. La figura V.163 compara el diagrama amb el de DC 0.5 i mateix

BH de 0.76, en el rang angular principal de 10 a $90^\circ 2\theta$. La senyal del *beam-stop* no s'observa en el cas de la mesura amb el capil·lar de 0.7 mil·límetres de diàmetre doncs el propi capil·lar n'hi fa ombra.

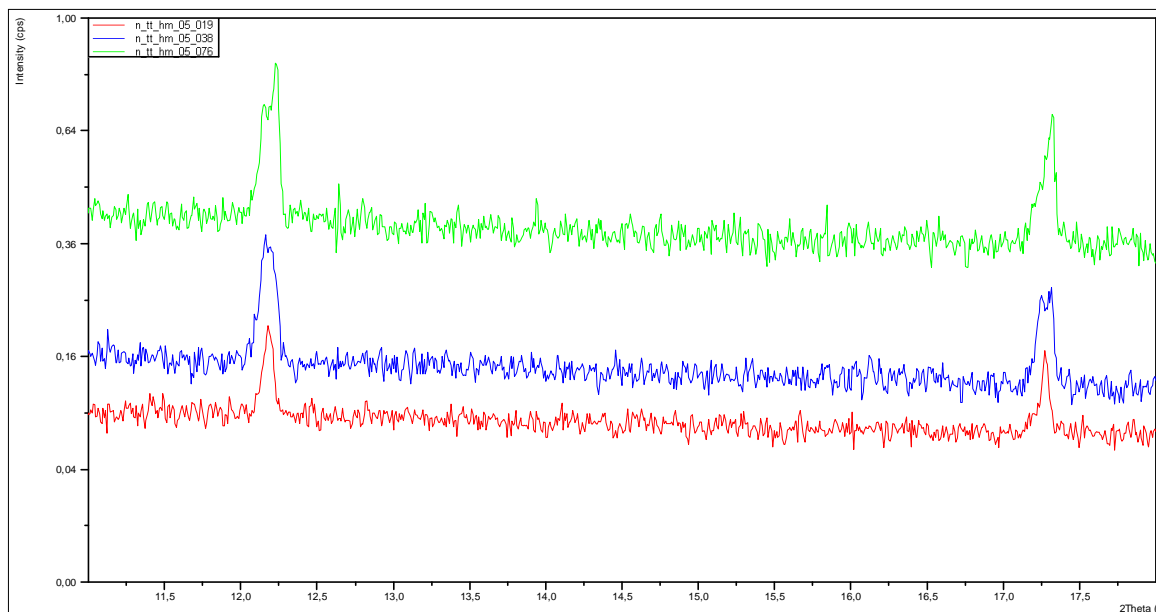


Figura V.162b. Diagrames experimentals, en el rang angular de les reflexions 110 i 200 de 11 a $18^\circ 2\theta$, corresponents a les mesures del NAC en configuració *TT_HM* (geometria de transmissió d'òptica paral·lela amb radiació $\text{Cu K}\alpha_1$ amb el monocromador híbrid), i diàmetre de capil·lar de 0.5 mil·límetres amb BH de 0.19, 0.38 i 0.76 mil·límetres (arranjaments *TT_HM-8*, -9 i -10).

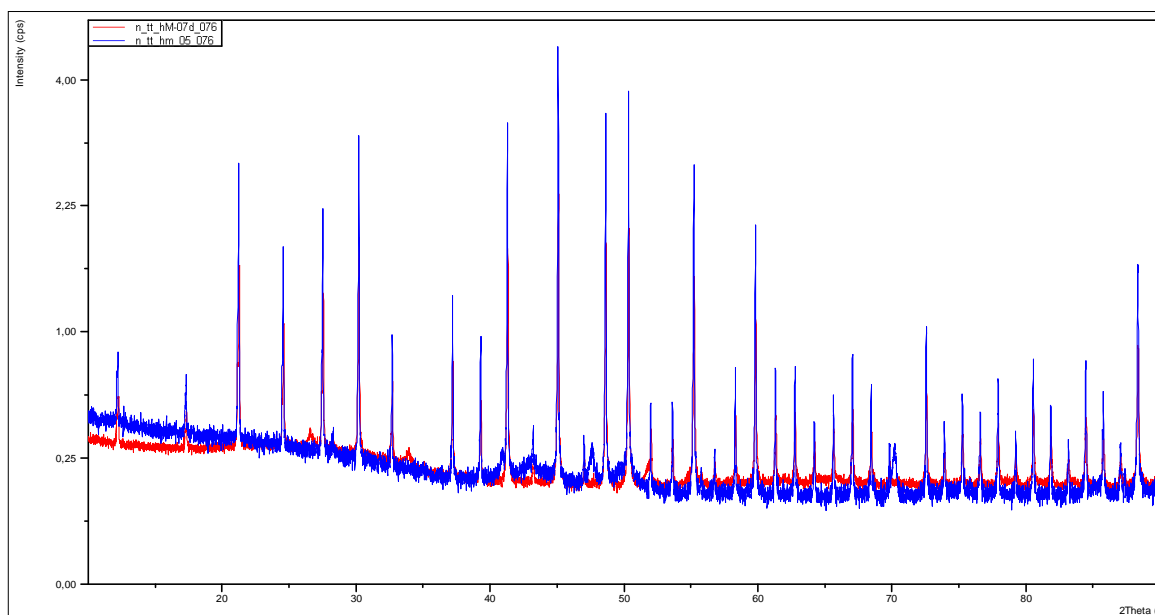


Figura V.163. Diagrames experimentals, en el rang angular de 10 a $90^\circ 2\theta$, corresponents a les mesures del NAC en configuració *TT_HM* (geometria de transmissió d'òptica paral·lela amb radiació $\text{Cu K}\alpha_1$ amb el monocromador híbrid), i BH de 0.76 mil·límetres. Comparació entre la mesura del capil·lar diluït de 0.7 mil·límetres i la del capil·lar de 0.5 (arranjaments *TT_HM-10* i -11).

Resultats dels afinaments

Els resultats dels afinaments bàsic i de 'pattern-matching' resulten en general molt similars. Considerarem els dos tipus d'afinaments. De l'afinament bàsic n'hem extret, a més del resultat de l'anàlisi semiquantitativa determinant el contingut de la impuresa de CaF_2 *Fluorita*, els valors

dels factors de temperatura globals que utilitzarem, segons explicat a l'apartat IV.2.4, per calcular el valor del factor ($\mu_c \cdot r$) que defineix l'índex d'absorció calculat (I_a). Aquest índex d'absorció calculat I_a ens permetrà obtenir el coeficient d'absorció lineal efectiu calculat μ_c i la compacitat calculada C_c . La resta de resultats que utilitzem són els obtinguts dels afinaments 'pattern-matching'. El procediment, els paràmetres ajustats i els càlculs associats als afinaments s'han detallat al subcapítol IV.2.

La taula 5.104 relaciona el número de paràmetres ajustats, els valors dels paràmetres per la correcció d'asimetria per divergència axial segons FINGER, COX i JEPHCOAT [2] obtinguts després dels ajustos amb el programa XRFit i introduïts fixats en els afinaments Rietveld, i els resultats de l'anàlisi semiquantitativa després de l'ajust Rietveld bàsic.

Fitxers d'intensitat i FullProf	Nº de paràmetres ajustats Afinament bàsic	Nº de paràmetres ajustats 'Pattern-matching'	S_L	D_L	% CaF ₂
N_TT_HM_01_010*.*	20	9	0.01589	0.01527	0.62(0.03)
N_TT_HM_01_019*.*	20	9	0.01580	0.01537	0.68(0.05)
N_TT_HM_02_019*.*	20	9	0.01671	0.01874	0.75(0.03)
N_TT_HM_03_010*.*	20	9	0.01569	0.01535	0.62(0.05)
N_TT_HM_03_019*.*	20	9	0.01696	0.01947	0.64(0.05)
N_TT_HM_03_038*.*	20	9	0.03072	0.01335	0.66(0.05)
N_TT_HM_03_038_004*.*	20	9	0.04255	0.01800	0.68(0.07)
N_TT_HM_05_019*.*	20	9	0.01925	0.01995	0.83(0.07)
N_TT_HM_05_038*.*	20	9	0.02353	0.02551	0.77(0.08)
N_TT_HM_05_076*.*	111 ⁵¹	9	0.01552	0.03837	0.79(0.08)
N_TT_HM_07d_076*.*	112 ⁵¹	8	0.03856 ⁵²	0.04000 ⁵²	0.97(0.17)

Taula 5.104. Número de paràmetres ajustats (en els afinaments bàsic i 'pattern-matching'), paràmetres S_L i D_L per la correcció d'asimetria i resultats de l'anàlisi semiquantitativa pels afinaments del NAC en configuració TT_HM (equip θ/θ amb geometria de transmissió d'òptica paral·lela amb el monocromador híbrid i radiació de Cu K α_1).

La taula 5.105 relaciona els factors d'acord obtinguts, tant els dels ajustos Rietveld bàsics com els dels ajustos 'pattern-matching'. En cinc dels onze casos presentats l'ajust Rietveld bàsic és lleugerament millor a nivell de residuals que l'ajust 'pattern-matching'. En els altres sis els residuals del afinaments 'pattern-matching' són lleugerament menors. Els factors d'acord reflecteixen la pràctica equivalència entre uns i altres afinaments. Per un mateix DC els χ^2_v menors són els de les dades obtingudes amb el BH més petit. En canvi, els R_B de les dades de menor BH per un mateix DC no són sistemàticament els menors, i s'observa tendència a obtenir

⁵¹ El número de paràmetres afinats en aquests afinaments és molt més alt que en la resta doncs s'han considerat fons interpolats de 97 punts i se'n ha ajustat la seva intensitat.

⁵² Com ja s'ha comentat en el capítol IV, en el cas de la mesura amb el capil·lar de 0.7 mil·límetres de diàmetre diluït amb pols de vidre, els paràmetres S_L i D_L s'han obtingut d'ajustos amb el programa XRFit de pics a angles més alts (5 pics entre 36.4 i 46.5° 2 θ) dels habituals, donada la gran dificultat per tractar a nivell d'ajust de perfil els pics habituals d'angle més baix.

els millors R_B per el valor de BH més proper al DC corresponent. Per una mateixa BH els factors d'acord mostren certa tendència a disminuir en augmentar el DC.

Fitxers d'intensitat i FullProf	R_p	R_{wp}	R_B	R_F	R_E	χ^2	Nº paràmetres ajustats
N_TT_HM_01_010*.*	8.68	11.5	3.89	2.53	11.7	0.970	20
	8.79	11.6	-	-		0.984	9
N_TT_HM_01_019*.*	7.58	9.89	5.86	4.28	9.47	1.09	20
	8.13	10.4	-	-		1.20	9
N_TT_HM_02_019*.*	7.37	9.53	3.86	2.59	9.56	0.995	20
	7.38	9.60	-	-		1.01	9
N_TT_HM_03_010*.*	11.0	14.2	6.07	3.22	14.6	0.951	20
	10.5	13.9	-	-		0.904	9
N_TT_HM_03_019*.*	10.3	13.2	6.21	2.99	13.0	1.03	20
	9.64	12.6	-	-		0.939	9
N_TT_HM_03_038*.*	9.26	11.9	5.08	3.00	10.5	1.28	20
	9.35	12.1	-	-		1.32	9
N_TT_HM_03_038_004*.*	7.14	9.24	4.84	2.84	6.48	2.03	20
	7.34	9.55	-	-		2.17	9
N_TT_HM_05_019*.*	9.00	11.6	5.66	3.09	12.3	0.888	20
	8.61	11.5	-	-		0.866	9
N_TT_HM_05_038*.*	8.50	10.8	5.17	2.98	10.7	1.04	20
	8.44	10.8	-	-		1.03	9
N_TT_HM_05_076*.*	6.59	8.49	5.31	3.17	8.53	0.990	111
	6.37	8.29	-	-		0.937	9
N_TT_HM_07d_076*.*	4.61	6.54	3.57	2.00	4.62	2.01	112
	4.57	6.44	-	-		1.93	8

Taula 5.105. Factors d'acord i número de paràmetres ajustats, pels afinaments Rietveld bàsic (subfila superior) i 'pattern-matching' (subfila inferior), del NAC en configuració *TT_HM* (equip θ/θ amb geometria de transmissió d'òptica paral·lela amb el monocromador híbrid i radiació de Cu $K\alpha_1$).

L'observació de les gràfiques Rietveld ens permet avaluar satisfactòriament el conjunt dels afinaments. Amb tot les corbes de diferències indiquen un millor acord en el cas de les dades de DC més petits. Els afinaments amb DC de 0.1 i 0.2 mil·límetres i els de DC 0.3 amb BH de 0.10 i 0.19 mil·límetres són els millors. Les figures V.164 i V.165 representen els afinaments Rietveld bàsic pel cas de DC 0.1 i BH 0.10 i 'pattern-matching' pel cas de DC 0.3 i BH 0.19 respectivament. En els casos de DC 0.3 i BH igual o superior a 0.38 i DC 0.5 i 0.7 mil·límetres, les corbes de diferència mostren pitjor acord. Les figures V.166 i V.167 representen les gràfiques Rietveld de l'afinament bàsic amb DC 0.3 i BH 0.38 i de l'afinament 'pattern-matching' amb DC 0.5 i BH 0.76.

En els afinaments de les dades amb BH de 0.76 mil·límetres s'ha treballat amb fons interpolat donada la dificultat de descriure'l adequadament amb una funció polinòmica. Llavors s'ha aprofitat per escollir punts d'interpolació que descriguin la forma dels pics amples deguts a la difracció de la peça metàl·lica del *beam-stop*.

La taula V.106 presenta els resultats obtinguts a nivell de la correcció d'absorció. S'hi relacionen el factor de temperatura global, B_{ov} , resultat dels afinaments Rietveld bàsics, els índex d'absorció calculats la_c obtinguts dels B_{ov} aplicant l'expressió (4.17), i els coeficients d'absorció lineals efectius i compacitats calculades, μ_c i C_c . A la taula s'inclouen, per facilitar-ne la comparació, les compacitats, els coeficients d'absorció lineal efectius i els índex d'absorció mesurats (C_m , μ_m i la_m).

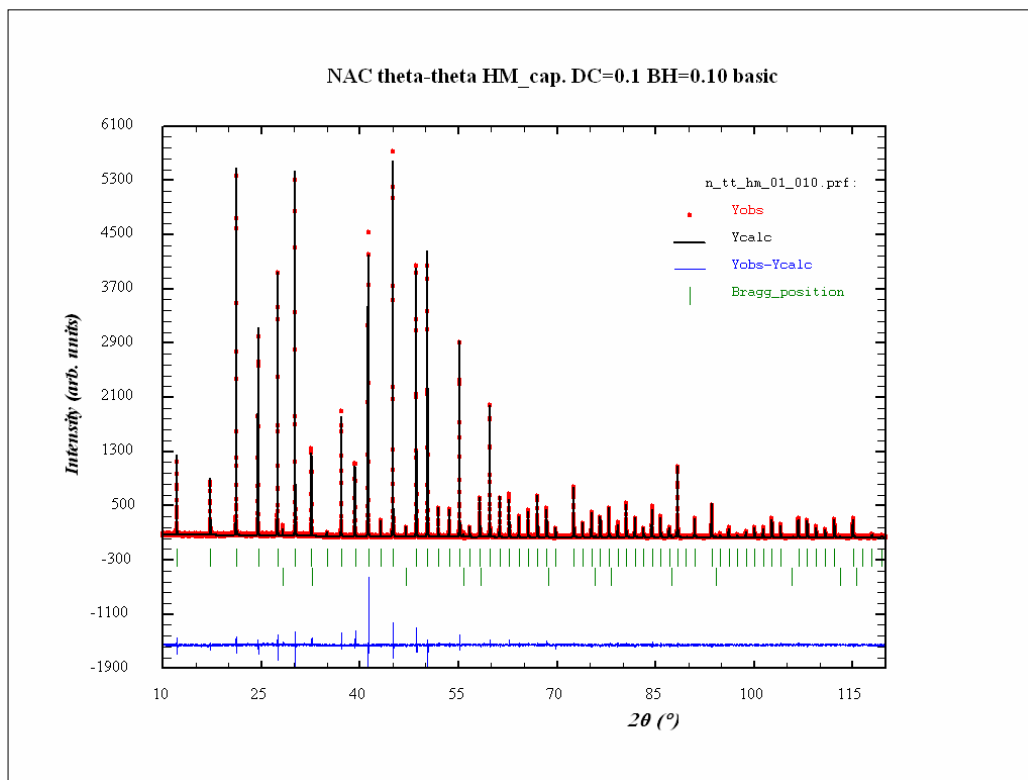


Figura V.164. Gràfica corresponent a l'ajust Rietveld bàsic del NAC en l'arranjament experimental TT_HM-1 (equip θ/θ amb geometria de transmissió d'òptica paral·lela amb el monocromador híbrid, radiació de $\text{Cu K}\alpha_1$, DC de 0.1 i BH de 0.10).

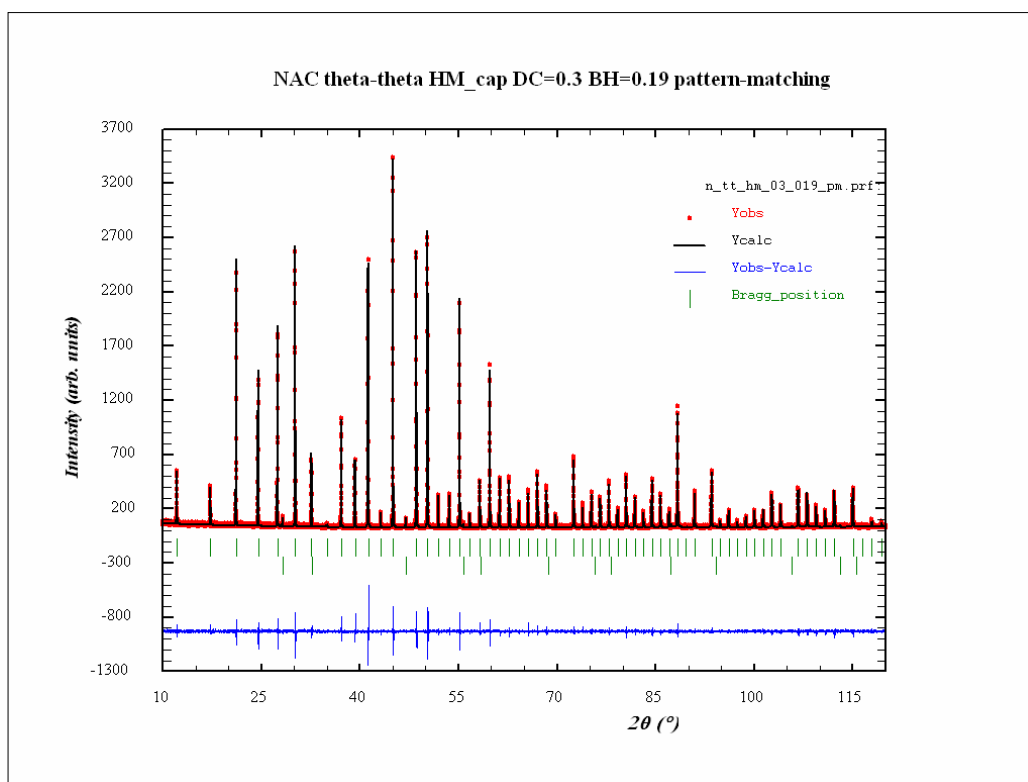


Figura V.165. Gràfica corresponent a l'ajust 'pattern-matching' del NAC en l'arranjament experimental TT_HM-5 (equip θ/θ amb geometria de transmissió d'òptica paral·lela amb el monocromador híbrid, radiació de $\text{Cu K}\alpha_1$, DC de 0.3 i BH de 0.19).

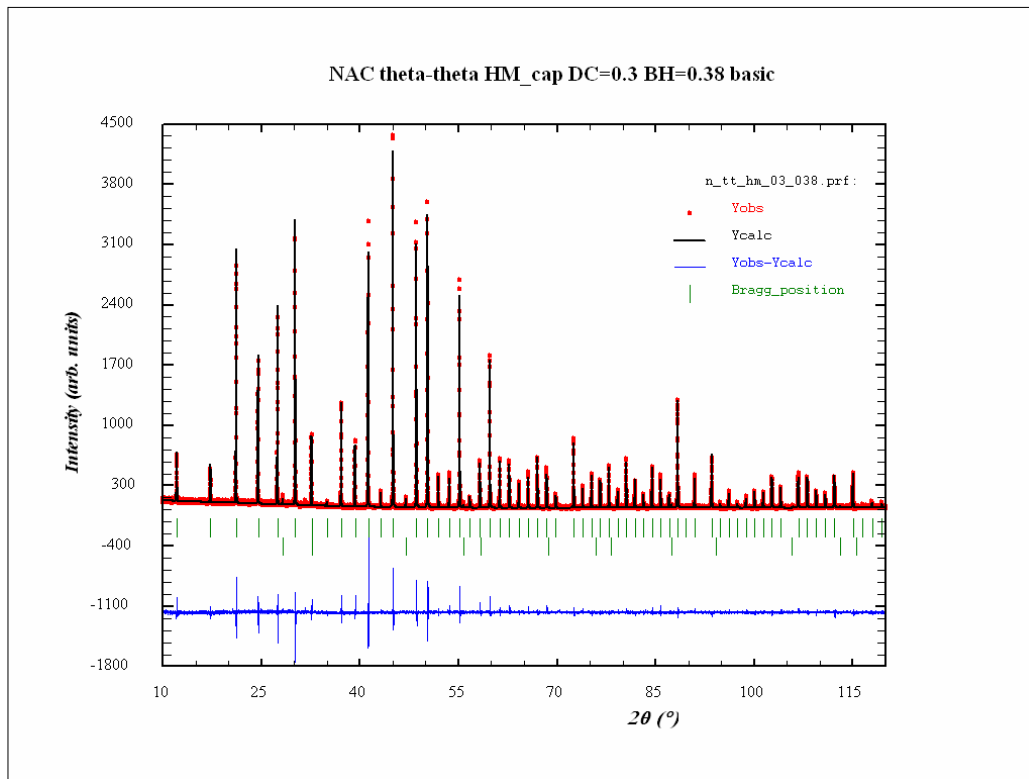


Figura V.166. Gràfica corresponent a l'ajust Rietveld bàsic del NAC en l'arranjament experimental *TT_HM-6* (equip θ/θ amb geometria de transmissió d'òptica paral·lela amb el monocromador híbrid, radiació de $\text{Cu K}\alpha_1$, DC de 0.3 i BH de 0.38).

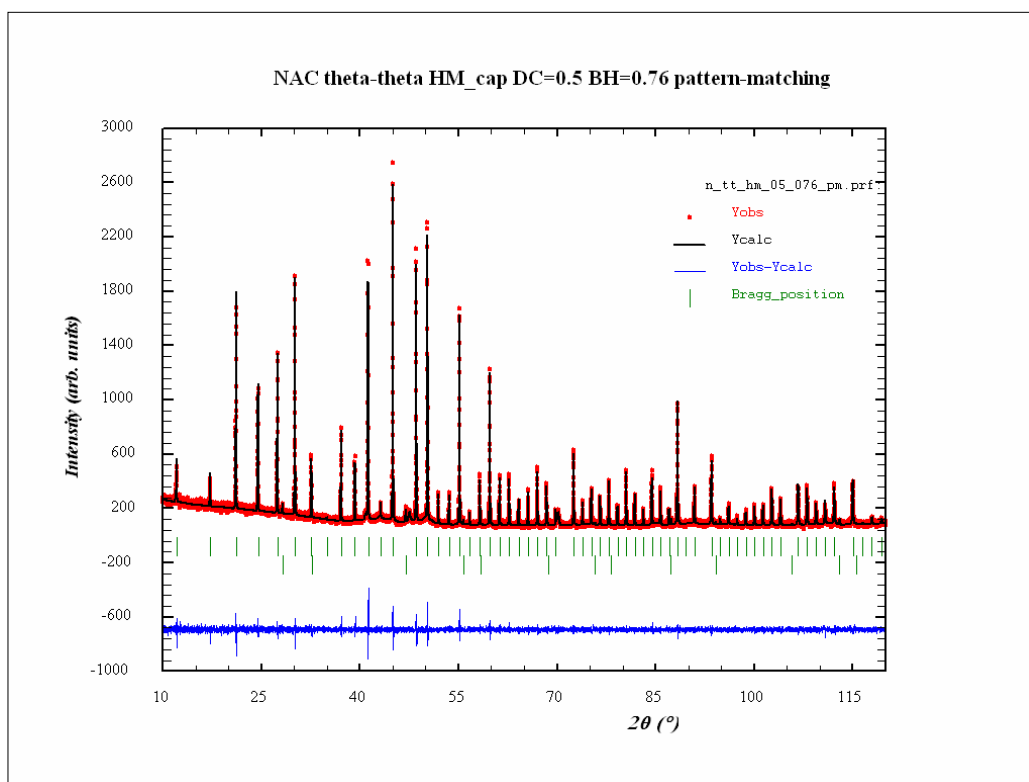


Figura V.167. Gràfica corresponent a l'ajust 'pattern-matching' del NAC en l'arranjament experimental *TT_HM-10* (equip θ/θ amb geometria de transmissió d'òptica paral·lela amb el monocromador híbrid, radiació de $\text{Cu K}\alpha_1$, DC de 0.5 i BH de 0.76).

Fitxers d'intensitat i FullProf	B_{ov}	Índex d'absorció calculat (I_{ac})	Índex d'absorció mesurat (I_{am})	Coefficient d'absorció lineal efectiu calculat (μ_c)	Coefficient d'absorció lineal efectiu mesurat (μ_m)	Compacitat calculada (C_c)	Compacitat mesurada (C_m)
N_TT_HM_01_010.*	-0.289(22)	0.76	0.73	151.66	146.38	1.13	1.10
N_TT_HM_01_019.*	-0.167(25)	0.57	0.73	113.10	146.38	0.85	1.10
N_TT_HM_02_019.*	-0.721(19)	1.22	1.16	122.47	116.28	0.92	0.87
N_TT_HM_03_010.*	-2.059(15)	2.10	1.28	140.17	85.08	1.05	0.64
N_TT_HM_03_019.*	-1.745(21)	1.93	1.28	128.78	85.08	0.96	0.64
N_TT_HM_03_038.*	-1.334(24)	1.68	1.28	112.20	85.08	0.84	0.64
N_TT_HM_03_038_004.*	-1.370(26)	1.71	1.28	113.75	85.08	0.85	0.64
N_TT_HM_05_019.*	-4.065(28)	2.97	1.74	118.95	69.40	0.89	0.52
N_TT_HM_05_038.*	-3.219(20)	2.64	1.74	105.63	69.40	0.79	0.52
N_TT_HM_05_076.*	-2.240(27)	2.20	1.74	87.80	69.40	0.66	0.52
N_TT_HM_07d_076.*	-2.116(34)	2.13	2.27	60.92	64.80	0.46	0.49

Taula 5.106. Paràmetres en relació a la correcció d'absorció mesurats i calculats en base als ajustos Rietveld bàsics, pel NAC en configuració *TT_HM* (equip θ/θ amb geometria de transmissió d'òptica paral·lela amb el monocromador híbrid i radiació de Cu $K\alpha_1$).

Com cal esperar, la correcció d'absorció augmenta amb el diàmetre dels capil·lars. Per un mateix diàmetre la correcció és major quan l'alçada del feix és menor. Aquest resultat també és lògic doncs quan BH és menor que DC el feix sols il·lumina la part més central del capil·lar, on el gruix de mostra és major. La millor coincidència entre els paràmetres lligats a l'absorció calculats i mesurats s'observa pels DC més petits i quan BH és igual (o molt proper) a DC. És el cas de DC 0.1 i 0.2 per BH de 0.10 i 0.19 respectivament. En canvi per DC 0.3 i 0.5 els paràmetres calculats resulten sensiblement majors als mesurats. La mesura amb el capil·lar diluït de diàmetre 0.7 trenca la tònica doncs s'observa una excel·lent coincidència entre els paràmetres calculats i mesurats.

Els valors del paràmetre de cel·la *a* obtinguts dels afinaments 'pattern-matching' es relacionen a la taula 5.107 junt amb el valor de referència. Per la majoria dels afinaments s'obté el mateix paràmetre de cel·la i és coincident amb el de referència. Amb tot en els casos de DC 0.3 amb BH 0.38 i SS 0.04, i en els casos de DC 0.5 i BH 0.38 i 0.76, s'obté un paràmetre significativament major. Molt probablement aquests paràmetres són anòmalament grans com a conseqüència de la dificultat en el control de la correcció d'asimetria en aquests afinaments.

Fitxers d'intensitat i FullProf	a (Å)
N_TT_HM_01_010_pm.*	10.25070(3)
N_TT_HM_01_019_pm.*	10.25084(4)
N_TT_HM_02_019_pm.*	10.25056(3)
N_TT_HM_03_010_pm.*	10.24999(3)
N_TT_HM_03_019_pm.*	10.25090(3)
N_TT_HM_03_038_pm.*	10.25054(3)
N_TT_HM_03_038_004_pm.*	10.25167(5)
N_TT_HM_05_019_pm.*	10.25076(4)
N_TT_HM_05_038_pm.*	10.25196(5)
N_TT_HM_05_076_pm.*	10.25187(4)
N_TT_HM_07d_076_pm.*	10.25085(12)
Valor de referència	10.2504

Taula 5.107. Paràmetre de cel·la resultat dels ajustos 'pattern-matching' pel NAC en configuració *TT_HM* (equip θ/θ amb geometria de transmissió d'òptica paral·lela amb el monocromador híbrid i radiació de Cu $K\alpha_1$), i paràmetre de referència [8].

Les funcions d'amplada (WF)

Es presenten les WF resultat dels afinaments 'pattern-matching'. Les que s'obtenen dels afinament bàsics són fonamentalment iguals.

En els casos de les mesures amb DC 0.1, 0.2 i 0.3 el paràmetre de contribució η varia de 0.25-0.45 a angles baixos a 0.76-0.80 a angles alts. Dels ajustos de les dades amb DC 0.5 i 0.7 en resulten en general pics molt més lorentzians, amb η forçades iguals a 1 en determinats rangs angulars, el que genera corbes WF anòmales. Les figures V.168, V.169 i V.170 representen respectivament les WF i les seves components gaussiana i lorentziana pels casos de DC 0.1 i BH 0.10, DC 0.3 i BH 0.19 i DC 0.5 i BH 0.19. No s'observa cap tendència clara de variació d'importància relativa de la component gaussiana i lorentziana amb funció de DC. En el cas de DC 0.5 i BH 0.19 els pics són totalment lorentzians per 2θ superiors a 110° (FullProf fixa $\eta=1.0$ per $2\theta \geq 110.8^\circ$).

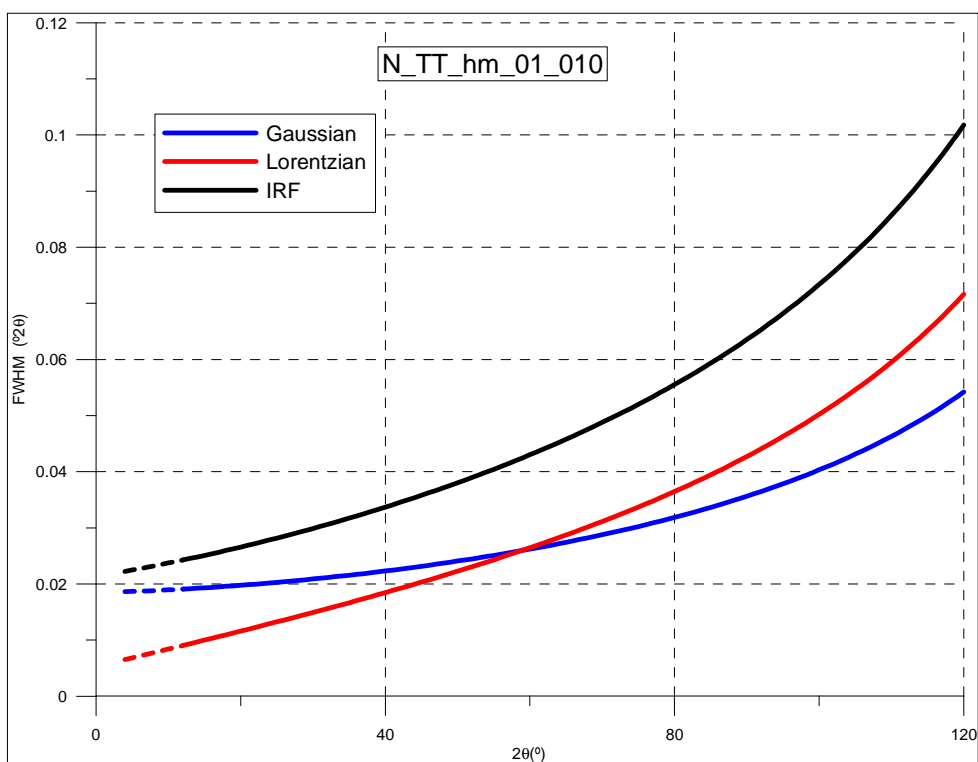


Figura V.168. WF i components gaussiana i lorentziana corresponents a l'afinament del NAC en configuració *TT_HM* (equip θ/θ amb geometria de transmissió d'òptica paral·lela amb el monocromador híbrid i radiació de $\text{Cu K}\alpha_1$), DC 0.1 i BH 0.10 (arranjament experimental *TT_HM-1*).

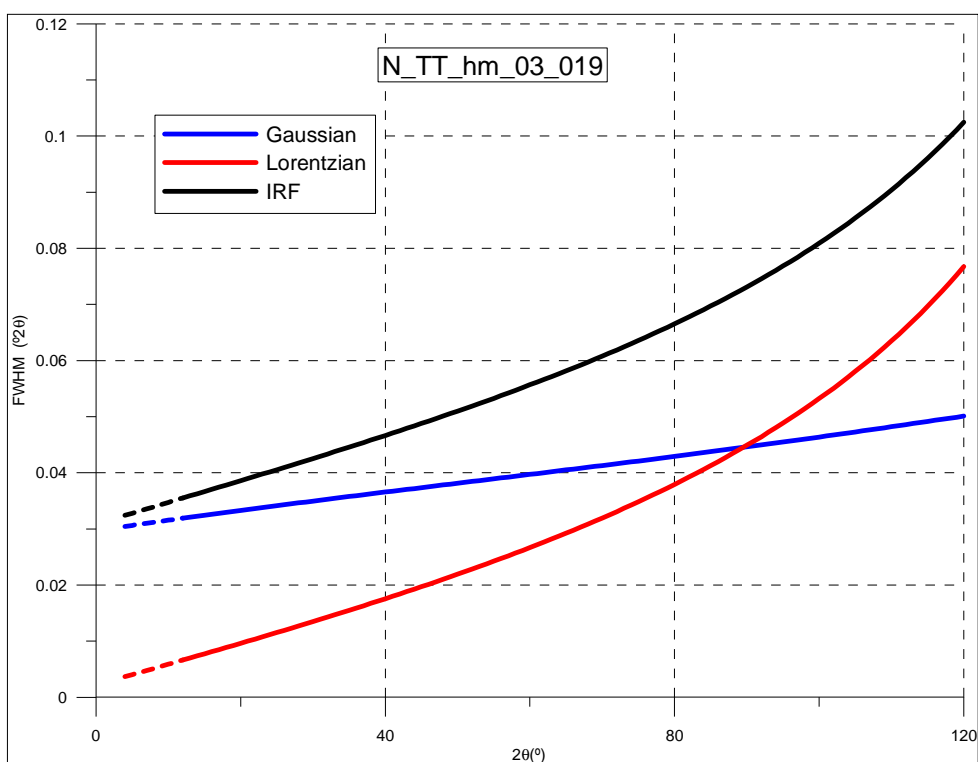


Figura V.169. WF i components gaussiana i lorentziana corresponents a l'afinament del NAC en configuració *TT_HM* (equip θ/θ amb geometria de transmissió d'òptica paral·lela amb el monocromador híbrid i radiació de $\text{Cu K}\alpha_1$) DC 0.3 i BH 0.19 (arranjament experimental *TT_HM-5*).

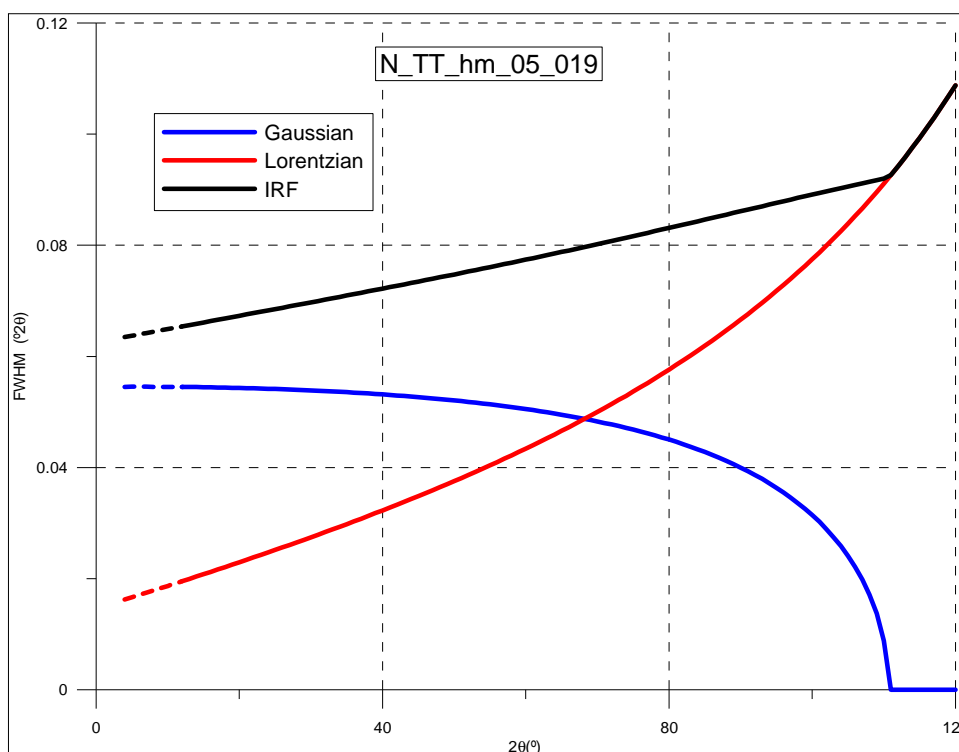


Figura V.170. WF i components gaussianes i lorentzianes corresponents a l'afinament del NAC en configuració *TT_HM* (equip θ/θ amb geometria de transmissió d'òptica paral·lela amb el monocromador híbrid i radiació de $\text{Cu K}\alpha_1$), DC 0.5 i BH 0.19 (arranjament experimental *TT_HM-8*).

S'observa l'esperada millor resolució en disminuir DC. En funció de BH la resolució no varia de forma important tot i que la tendència és de millor resolució per BH menors. Aquestes conclusions són clares si tenim en compte les WF obtingudes de les dades amb DC de 0.1, 0.2 i 0.3 mil·límetres. Si incloïem les dades de DC 0.5 alguns resultats, com veurem a continuació, són problemàtics. Les WF amb DC de 0.5 i BH de 0.38 i 0.76 són al menys en part incongruents. Les causes estan relacionades, molt probablement, en la dificultat de control de la correcció d'asimetria en els afinaments d'aquestes dades.

Les figures V.171, V.172, V.173 i V.174 representen les WF en funció de DC per BH de 0.10, 0.19, 0.38 i 0.76 respectivament. En tots els casos s'observa millor resolució en disminuir DC. Cal remarcar la forma anòmala de la corba WF per DC 0.5 i BH 0.38. La figura V.175 representa les WF per DC de 0.1 a 0.7d amb els BH respectius iguals al valor en principi òptim, igual o proper al propi valor de DC. En aquest cas la corba per DC 0.5 i BH 0.76 representa una incongruència doncs indica millor resolució a angle baix ($2\theta < 50^\circ$) que per dades amb DC inferiors.

Les figures V.176, V.177 i V.178 representen les WF per DC 0.1, 0.3 i 0.5 en funció de BH, respectivament. En el cas de DC 0.1 s'observa una lleugera millor resolució en disminuir BH. Per DC 0.3 les variacions són igualment menors però no s'observa cap tendència clara, i hi ha variacions depenen del rang de 2θ considerat. Sols cal remarcar que per BH 0.38 quan s'utilitzen SS de 0.04 la WF mostra una lògica lleugera pitjor resolució. Finalment, per DC 0.5 les WF anòmales pels casos de BH 0.38 i 0.76 invaliden la comparativa doncs les tres WF mostren evolucions del tot diferents i s'encreuen repetidament.

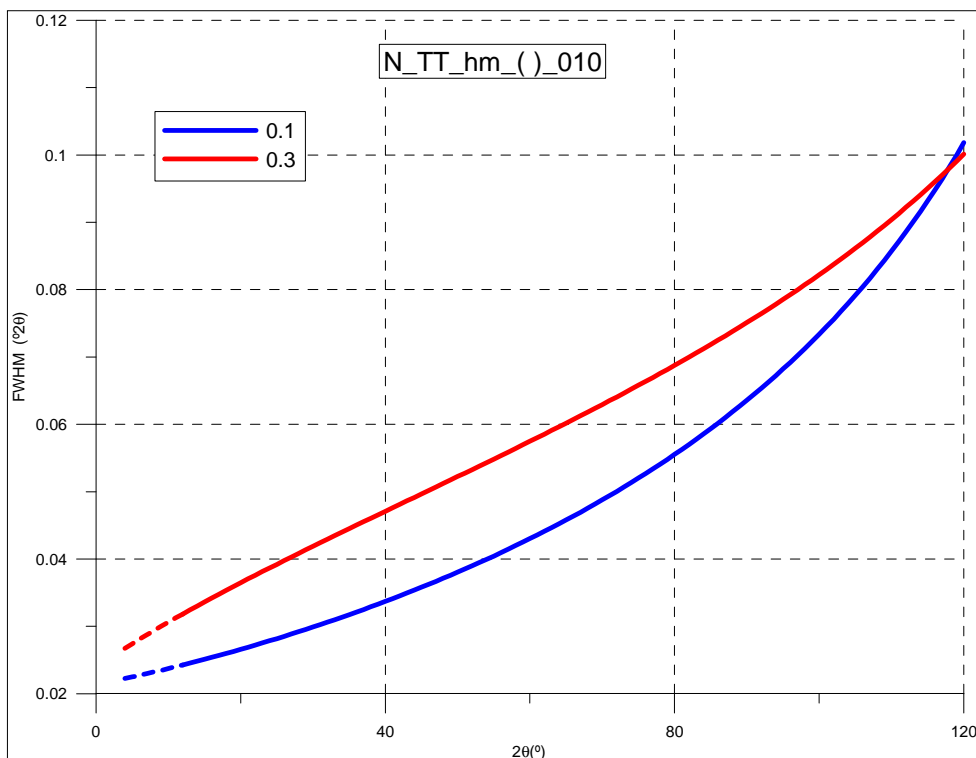


Figura V.171. WF del NAC en configuració *TT_HM* (equip θ/θ amb geometria de transmissió d'òptica paral·lela amb el monocromador híbrid i radiació de $\text{Cu K}\alpha_1$) i BH 0.10, per DC de 0.1 i 0.3 (arranjaments experimentals *TT_HM-1* i *TT_HM-4*).

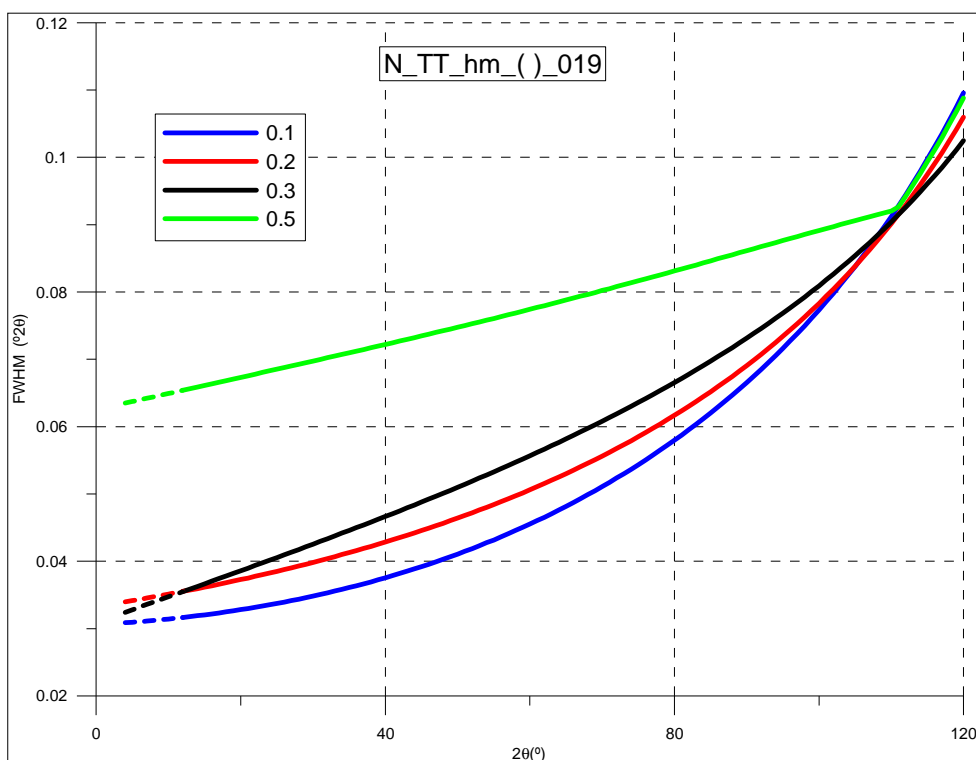


Figura V.172. WF del NAC en configuració *TT_HM* (equip θ/θ amb geometria de transmissió d'òptica paral·lela amb el monocromador híbrid i radiació de $\text{Cu K}\alpha_1$) i BH 0.19, per DC de 0.1, 0.2, 0.3 i 0.5 (arranjaments experimentals *TT_HM-2*, -3, -5 i -8).

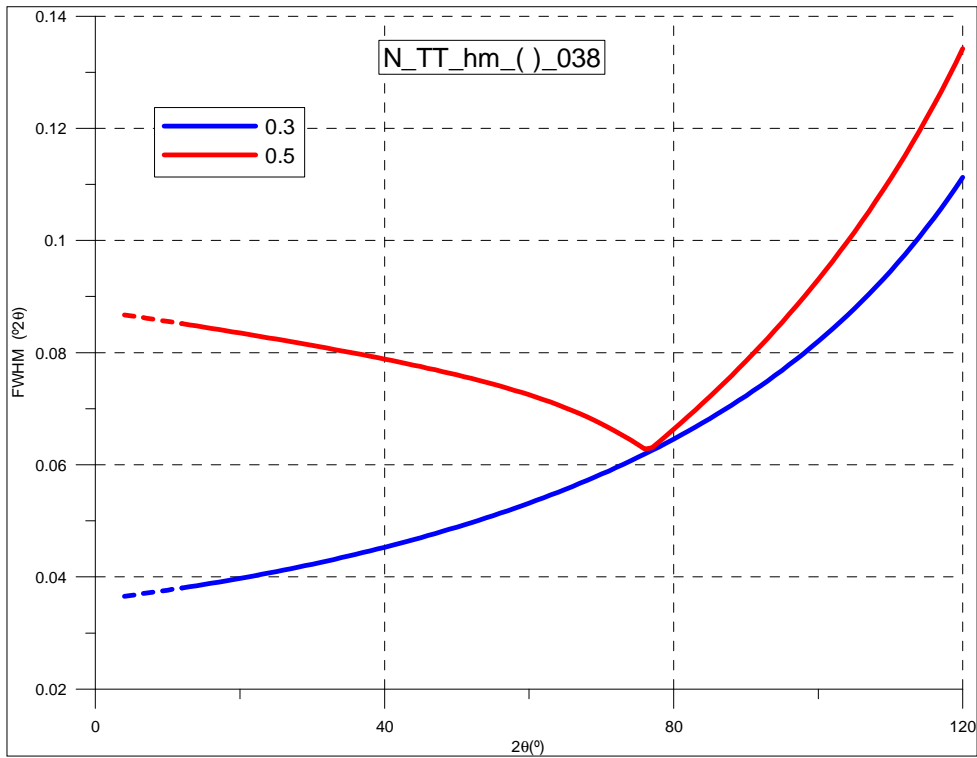


Figura V.173. WF del NAC en configuració *TT_HM* (equip θ/θ amb geometria de transmissió d'òptica paral·lela amb el monocromador híbrid i radiació de $\text{Cu K}\alpha_1$) i BH 0.38, per DC de 0.3 i 0.5 (*TT_HM-6* i *TT_HM-9*).

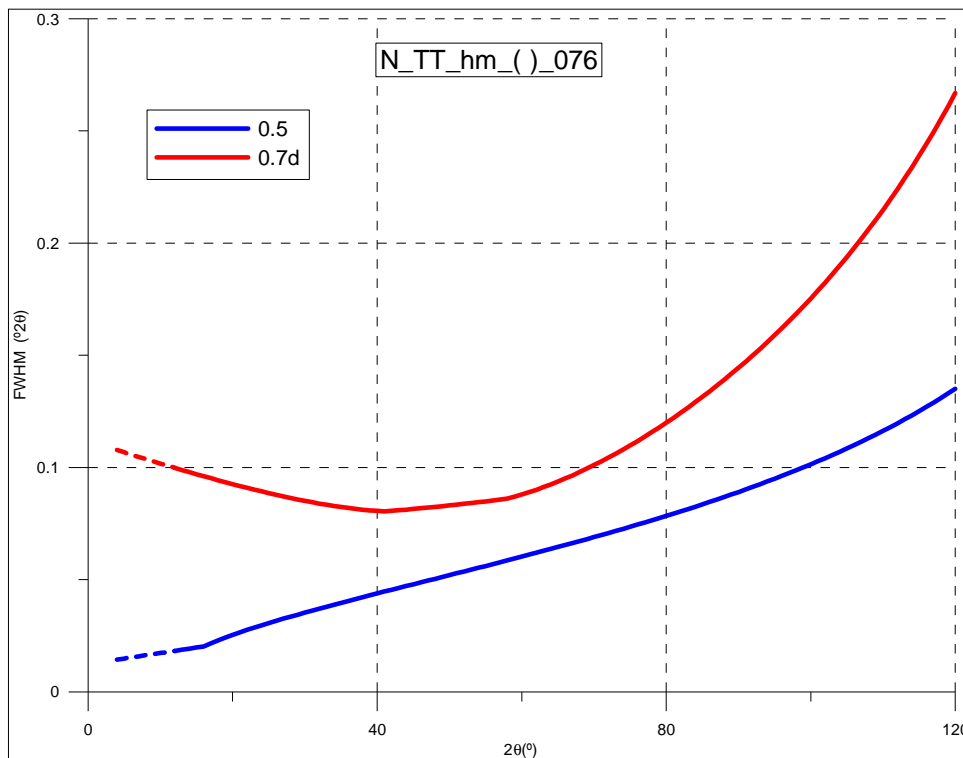


Figura V.174. WF del NAC en configuració *TT_HM* (equip θ/θ amb geometria de transmissió d'òptica paral·lela amb el monocromador híbrid i radiació de $\text{Cu K}\alpha_1$) i BH 0.76, per DC de 0.5 i 0.7d (arranjaments experimentals *TT_HM-10* i *TT_HM-11*).

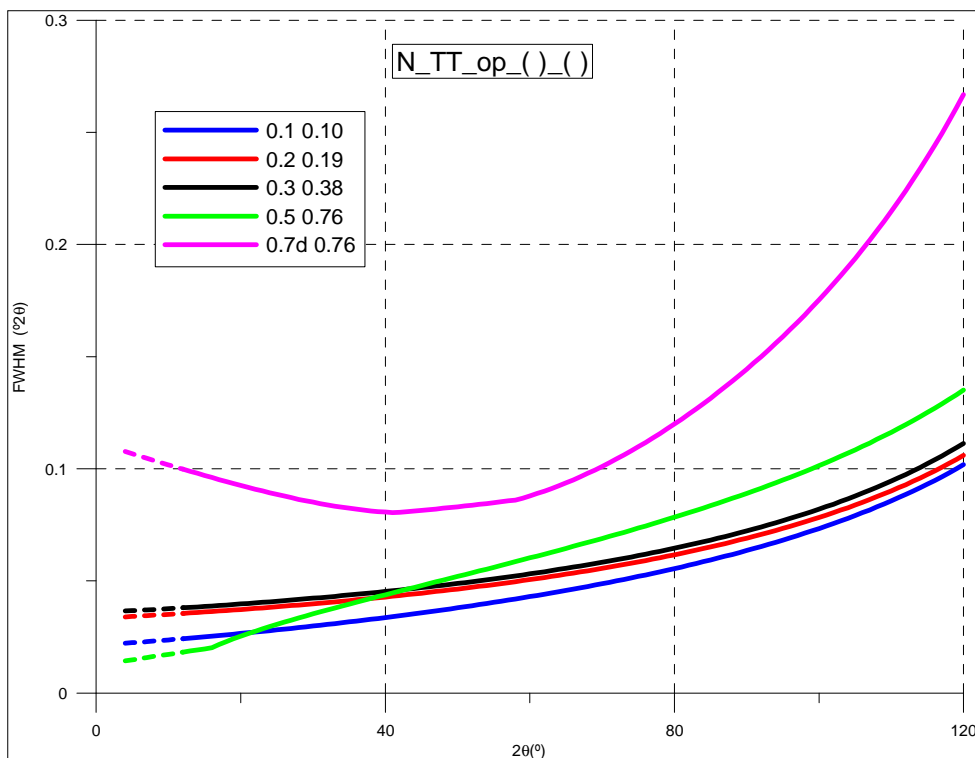


Figura V.175. WF del NAC en configuració *TT_HM* (equip θ/θ amb geometria de transmissió d'òptica paral·lela amb el monocromador híbrid i radiació de $\text{Cu K}\alpha_1$). Combinacions òptimes de DC i BH (arranjaments experimentals *TT_HM-1*, -3, -6, -10 i -11).

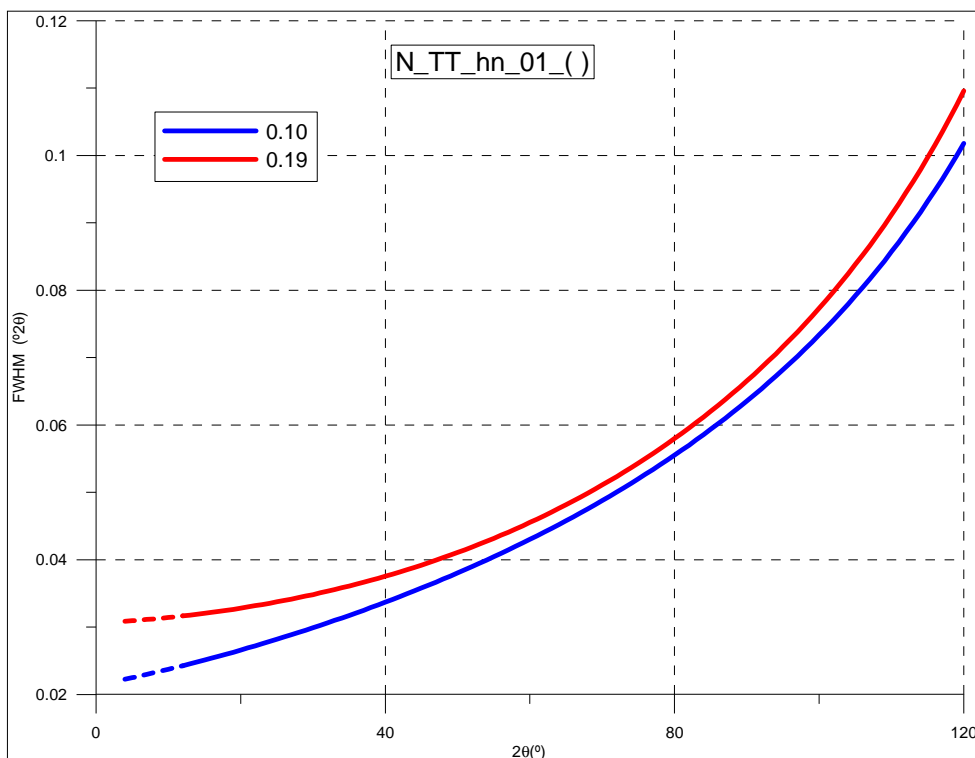


Figura V.176. WF del NAC en configuració *TT_HM* (equip θ/θ amb geometria de transmissió d'òptica paral·lela amb el monocromador híbrid i radiació de $\text{Cu K}\alpha_1$) i DC 0.1, per BH de 0.10 i 0.19 (arranjaments experimentals *TT_HM-1* i *TT_HM-2*).

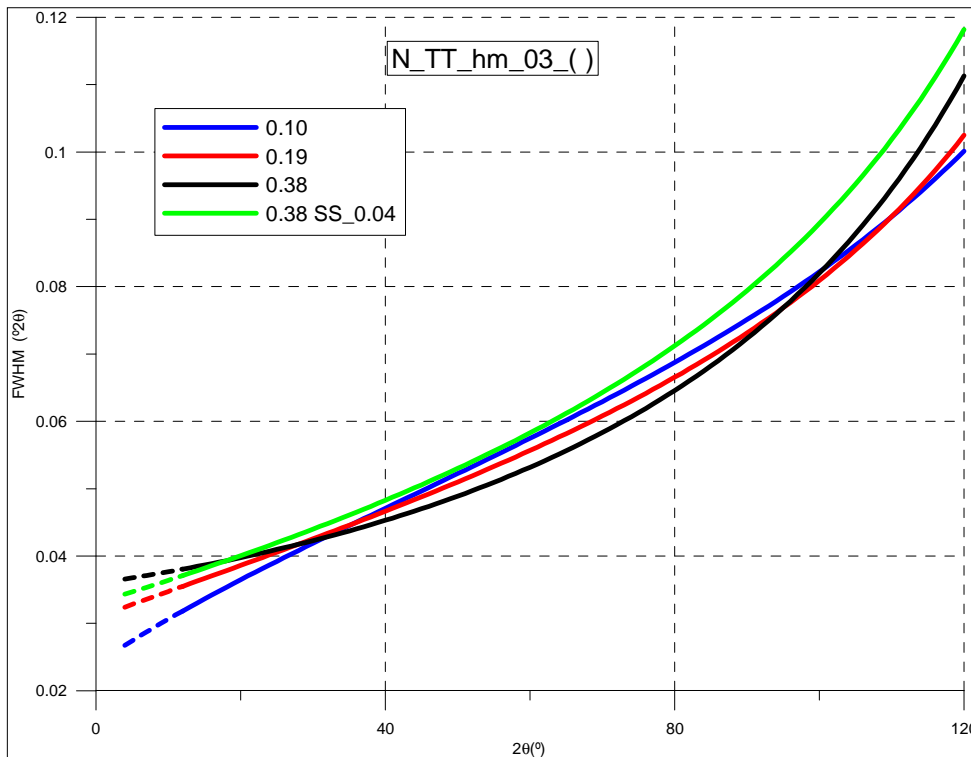


Figura V.177. WF del NAC en configuració *TT_HM* (equip θ/θ amb geometria de transmissió d'òptica paral·lela amb el monocromador híbrid i radiació de $\text{Cu K}\alpha_1$) i DC 0.3, per BH de 0.10, 0.19, 0.38 i 0.38 amb SS 0.04 (arranjaments experimentals *TT_HM-4*, -5, -6 i -7).

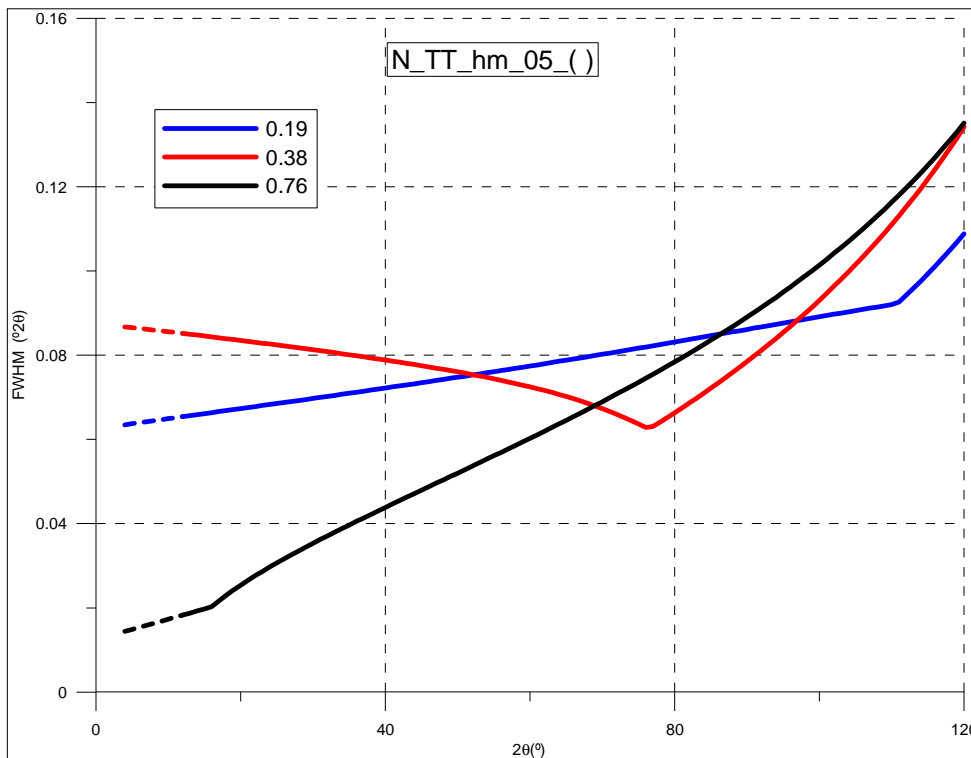


Figura V.178. WF del NAC en configuració *TT_HM* (equip θ/θ amb geometria de transmissió d'òptica paral·lela amb el monocromador híbrid i radiació de $\text{Cu K}\alpha_1$) i DC 0.5, per BH de 0.19, 0.38 i 0.76 (arranjaments experimentals *TT_HM-8*, -9 i -10).

V.2.1.1.2 MESURES AMB EL LaB₆

Les mesures s'han efectuat amb el patró NIST SRM-660a. S'han realitzat quatre mesures, cada una amb un diferent DC, de 0.1, 0.2, 0.3 i 0.5 mil·límetres. Per cada DC el BH escollit és el considerat òptim, igual o proper al DC: per DC 0.1 BH de 0.10; per DC 0.2 BH 0.19; per DC 0.3 BH 0.38; i per DC 0.5 BH 0.76. La taula 5.108 és la taula d'arranjaments experimentals corresponent a aquestes mesures. La informació que hi figura és la mateixa que en el cas del NAC en la secció precedent.

Codi de l'arranjament experimental	Característiques distintives de l'arranjament	Fitxers d'intensitat i FullProf	Angle 2θ inicial / Angle 2θ final	Mida de pas / Temps de mesura	Compacitat mesurada (C _m)	Coefficient d'absorció lineal efectiu mesurat μ _m (cm ⁻¹)	Índex d'absorció mesurat (I _m)
TT_HM-1	DC=0.1 BH=0.10	L_TT_HM_01_010*.*	20 122	0.008 1400	0.88	1039.19	5.20
TT_HM-3	DC=0.2 BH=0.19	L_TT_HM_02_019*.*	10 122	0.008 1400	0.83	983.56	9.84
TT_HM-6	DC=0.3 BH=0.38	L_TT_HM_03_038*.*	10 122	0.008 1300	0.45	534.65	8.02
TT_HM-10	DC=0.5 BH=0.76	L_TT_HM_05_076*.*	10 122	0.008 2200	0.33	392.65	9.82

Taula 5.108. Arranjaments experimentals i altres característiques dels afinaments amb el LaB₆ SRM-660a en configuració *TT_HM* (geometria d'òptica paral·lela i transmissió en l'equip θ/θ amb el monocromador híbrid i amb la radiació K α_1 del Coure). DC=diàmetre del capil·lar; BH=alçada del feix.

S'observa, com en el cas del NAC, millor compactació per capil·lar més petits. Les compacitats mesurades per un mateix diàmetre de capil·lar són menors que en el cas del NAC: el LaB₆ es compacta pitjor. Lògicament donat el seu elevat índex d'absorció lineal i malgrat la mala compactació els índex d'absorció són molt elevats. Destaca l'elevat índex d'absorció en el cas del capil·lar de 0.2 mil·límetres de diàmetre (major al de DC 0.3 i igual al de DC 0.5) conseqüència de la relativa elevada compacitat aconseguida amb la preparació.

La figura V.179 compara els quatre diagrames experimentals en el rang angular complet de mesura. El fons més elevat en el cas de la mesura amb DC 0.3 i especialment en el cas de la mesura amb DC 0.5 és per causa principalment de la difusió de l'aire. La difusió de l'aire està directament lligada al BH (que augmenta en aquest cas amb DC). A més, en el cas de la mesura amb DC 0.3 i encara més en el cas de la mesura amb DC 0.5, el BH sobrepassa el diàmetre del capil·lar. Els pics addicionals en el diagrama amb DC 0.5 i BH 0.76 són deguts a la difracció del *beam-stop*.

L'efecte de l'absorció es pot apreciar en les figures V.180a i V.180b. En la V.180a hem representat la reflexió 111 a $2\theta \approx 37.5^\circ$ i en la V.180b la reflexió 421 a aproximadament 116.2° 2θ , per les quatre mesures efectuades. Les representacions són normalitzant el fons i s'han multiplicat els altres tres diagrames per un factor determinat en cada cas per tal de fer-los iguals al de la mesura de DC 0.1 i BH 0.10. Cal comparar la variació en la intensitat entre les mesures d'una a altre reflexió. Així per la reflexió 111, d'angle baix, les intensitats corresponents a les mesures de DC 0.2 i 0.5 són clarament les menors, mentre que per la reflexió 421, d'angle alt, les intensitats són molt més similars. Les mesures en les mostres de major índex d'absorció, les de DC 0.2 i 0.5, veuen molt disminuïda la intensitat dels pics d'angles baixos. Per altre banda s'observa igualment l'efecte de l'absorció en la posició dels pics, a diferents posicions en relació a l'índex d'absorció i al DC en el cas de la reflexió d'angles baixos, i en les mateixes posicions en la reflexió d'angles alts.

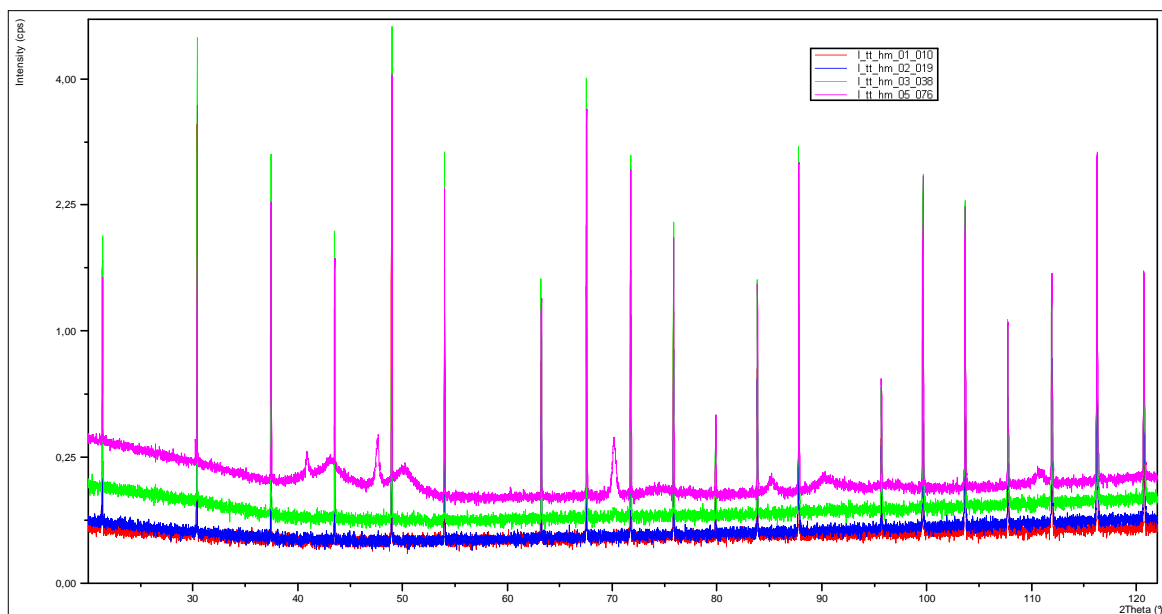


Figura V.179. Diagrames experimentals en el rang complet de mesura, corresponents a les quatre mesures amb el LaB₆ SRM-660a en configuració *TT_HM* (equip θ/θ amb geometria de transmissió d'òptica paral·lela amb el monocromador híbrid i radiació de Cu $K\alpha_1$).

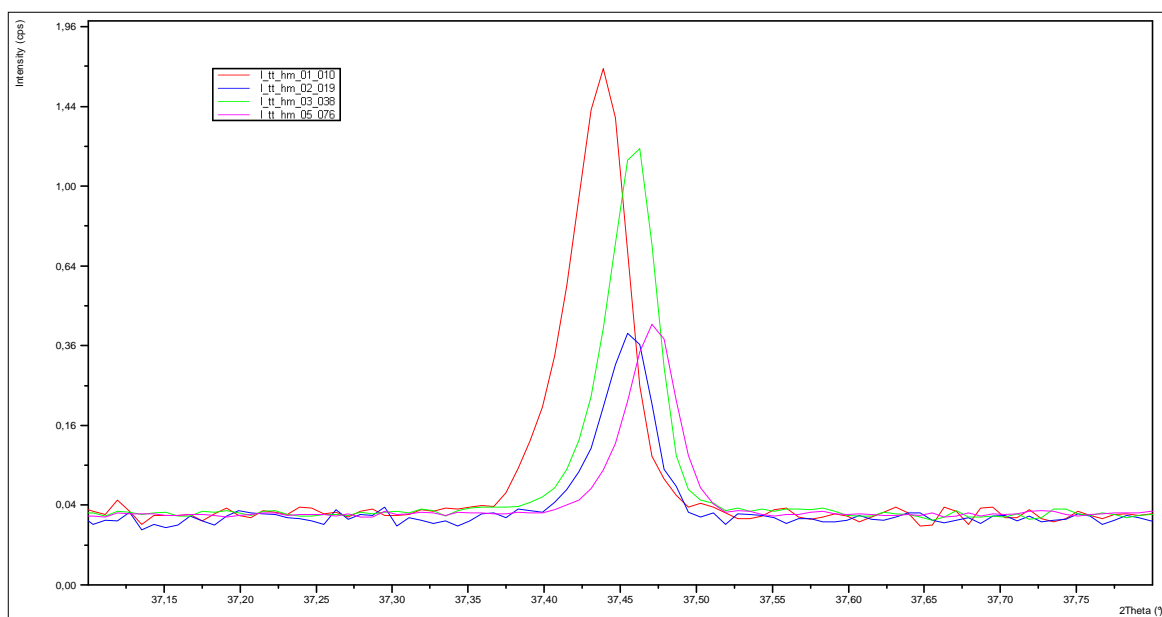


Figura V.180a. Diagrames experimentals, en el rang angular de la reflexió 111, corresponents a les quatre mesures amb el LaB₆ SRM-660a en configuració *TT_HM* (equip θ/θ amb geometria de transmissió d'òptica paral·lela amb el monocromador híbrid i radiació de Cu $K\alpha_1$). Les mesures de DC 0.2, 0.3 i 0.5 (arranjaments experimentals *TT_HM*-3, -6 i -10) estan multiplicades respectivament per 0.84, 0.41 i 0.19 per tal de fer els fons iguals al de la mesura amb DC 0.1 (arranjament *TT_HM*-1).

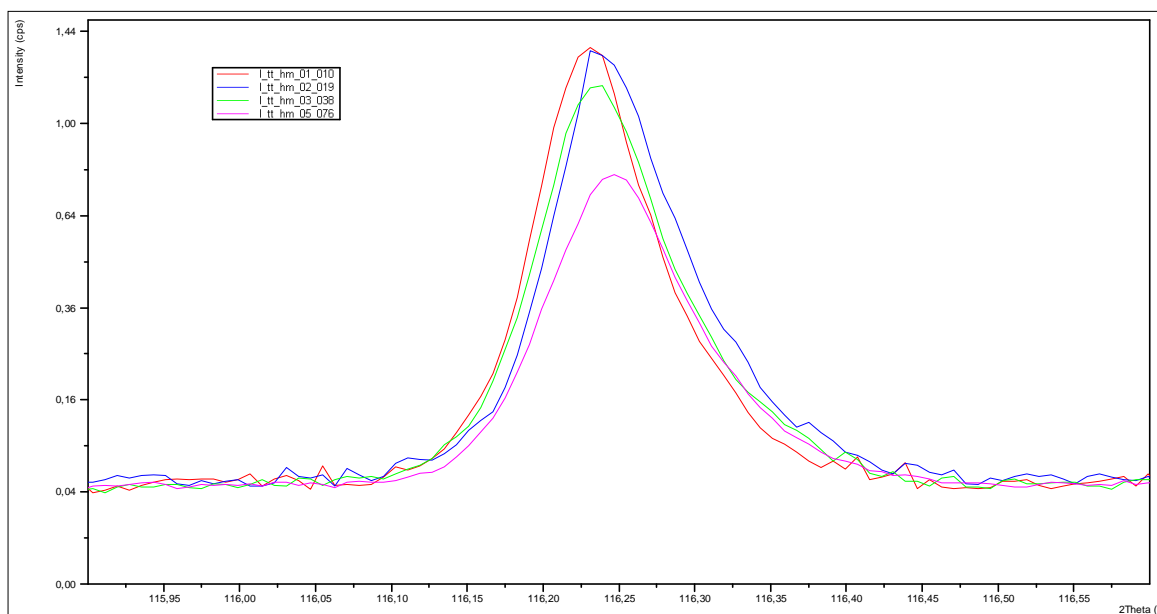


Figura V.180b. Diagrames experimentals, en el rang angular de la reflexió 421, corresponents a les quatre mesures amb el LaB₆ SRM-660a en configuració *TT_HM* (equip θ/θ amb geometria de transmissió d'òptica paral·lela amb el monocromador híbrid i radiació de Cu K α_1). Les mesures de DC 0.2, 0.3 i 0.5 (arranjaments experimentals *TT_HM-3*, -6 i -10) estan multiplicades respectivament per 0.84, 0.41 i 0.27 per tal de fer els fons iguals al de la mesura amb DC 0.1 (arranjament *TT_HM-1*).

Resultats dels afinaments

Amb el LaB₆, i a diferència del cas del NAC, els afinaments 'pattern-matching' resulten clarament millors que els afinaments Rietveld bàsic o d'estructura. Els afinaments Rietveld bàsic i d'estructura són insatisfactoris, i ho són més quan més alt és l'índex d'absorció⁵³. Aquest fet indica una limitació clara a nivell d'aplicació del mètode de Rietveld per extreure informació estructural en el cas de mostres molt absorbents i en mesures amb geometria de transmissió. Per transmissió no es pot ajustar del tot satisfactòriament l'estructura del LaB₆ la qual no presenta, en general, problemes en el cas de mesures en geometria de reflexió. La causa està molt probablement relacionada amb la dificultat en controlar adequadament la correcció d'absorció. Amb tot i al igual que en el cas del NAC considerarem els dos tipus d'afinaments. De l'afinament Rietveld bàsic obtindrem la informació necessària per calcular els paràmetres d'absorció. Dels resultats dels afinaments 'pattern-matching' utilitzarem els valors del paràmetre de cel·la, per una banda, i els paràmetres relacionats amb la forma dels pics que ens permeten determinar les WF, per l'altra.

La taula 5.109 relaciona el número de paràmetres ajustats i els valors dels paràmetres per la correcció d'asimetria per divergència axial segons FINGER, COX i JEPHCOAT [2] obtinguts després dels ajustos amb el programa XRFit i introduïts fixats en els afinaments. No observem variacions importants en els paràmetres S_L i D_L . A diferència del cas del NAC en que per valors de BH relativament alts els pics esdevenen, en principi, més asimètrics, amb el LaB₆ els pics són fonamentalment igual d'asimètrics en les quatre mesures. Cal destacar, per altre banda, l'elevada asimetria inversa (pics amb la meitat d'angles alts més ample, apartat IV.2.1) observada en els quatre diagrames de LaB₆ (vegeu la figura V.180b).

⁵³ El desacord és tant a nivell de la corba de diferències entre els diagrames observat i calculat, com a nivell dels valors obtinguts de la coordenada fraccionària x de l'àtom de Bor i dels factors de temperatura atòmics individuals en el cas dels afinaments d'estructura. Amb tot cal indicar que el grau de desacord és feble pel que respecte als paràmetres estructurals.

Fitxers d'intensitat i FullProf	Nº de paràmetres ajustats Afinament bàsic	Nº de paràmetres ajustats 'Pattern-matching'	S_L	D_L
L_TT_HM_01_010*.*	16	8	0.01594	0.01632
L_TT_HM_02_019*.*	16	8	0.01864	0.01848
L_TT_HM_03_038*.*	16	8	0.01683	0.01623
L_TT_HM_05_076*.*	109 ⁵⁴	8	0.01616	0.01557

Taula 5.109. Número de paràmetres ajustats (en els afinaments bàsic i 'pattern-matching'), i paràmetres S_L i D_L per la correcció d'asimetria pels afinaments del LaB₆ SRM-660a en configuració TT_{HM} (equip θ/θ amb geometria de transmissió d'òptica paral·lela amb el monocromador híbrid i radiació de Cu $K\alpha_1$).

La taula 5.110 relaciona els factors d'acord obtinguts després dels ajustos 'pattern-matching'. A títol comparatiu la taula inclou els factors d'acord dels afinaments Rietveld d'estructura. Els ajustos d'estructura milloren els bàsics però molt lleugerament. El número de paràmetres ajustats en els afinaments d'estructura és superior en dos unitats als afinaments bàsics: s'inclouen els factors de temperatura individuals del Bor i del Lantà i la coordenada atòmica fraccionària x del Bor; i cal fixar el factor de temperatura global. Els residuals són sempre millors els de 'pattern-matching'.

Fitxers d'intensitat i FullProf	R_p	R_{wp}	R_B	R_F	R_E	χ^2	Nº paràmetres ajustats
L_TT_HM_01_010*.*	9.87	12.4	8.61	4.44	-	1.05	18
	8.76	11.4	-	-	12.1	0.893	8
L_TT_HM_02_019*.*	11.4	15.6	20.51	11.08	-	1.75	18
	8.89	11.3	-	-	11.8	0.915	8
L_TT_HM_03_038*.*	9.17	12.3	14.48	6.84	-	2.15	18
	7.02	9.00	-	-	8.38	1.15	8
L_TT_HM_05_076*.*	5.55	8.61	13.79	6.83	-	3.11	111 ¹
	4.19	5.56	-	-	4.90	1.29	8

Taula 5.110. Factors d'acord i número de paràmetres ajustats, pels afinaments Rietveld d'estructura (subfila superior) i 'pattern-matching' (subfila inferior), del LaB₆ SRM-660a en configuració TT_{HM} (equip θ/θ amb geometria de transmissió d'òptica paral·lela amb el monocromador híbrid i radiació de Cu $K\alpha_1$).

Les figures de la V.181 a la V.184 representen les gràfiques Rietveld dels afinaments 'pattern-matching' de les mesures amb DC 0.1, 0.2, 0.3 i 0.5 respectivament. Els ajustos són satisfactoris. S'observen els efectes de l'absorció. En concret en el cas de l'ajust de les dades amb DC 0.2 les intensitats dels pics de més angle baix estan especialment penalitzades. En el cas de les dades amb DC 0.5 i BH 0.76 s'ha treballat amb fons interpolat donada la dificultat de descriure'l adequadament amb una funció polinòmica. Llavors s'ha aprofitat per escollir punts d'interpolació que descriguin la forma dels pics amples deguts a la difracció de la peça metàl·lica del *beam-stop*.

⁵⁴ El número de paràmetres ajustats en aquest afinament és molt més alt que en la resta doncs s'han considerat un fons interpolat de 99 punts i se'n ha ajustat la seva intensitat.

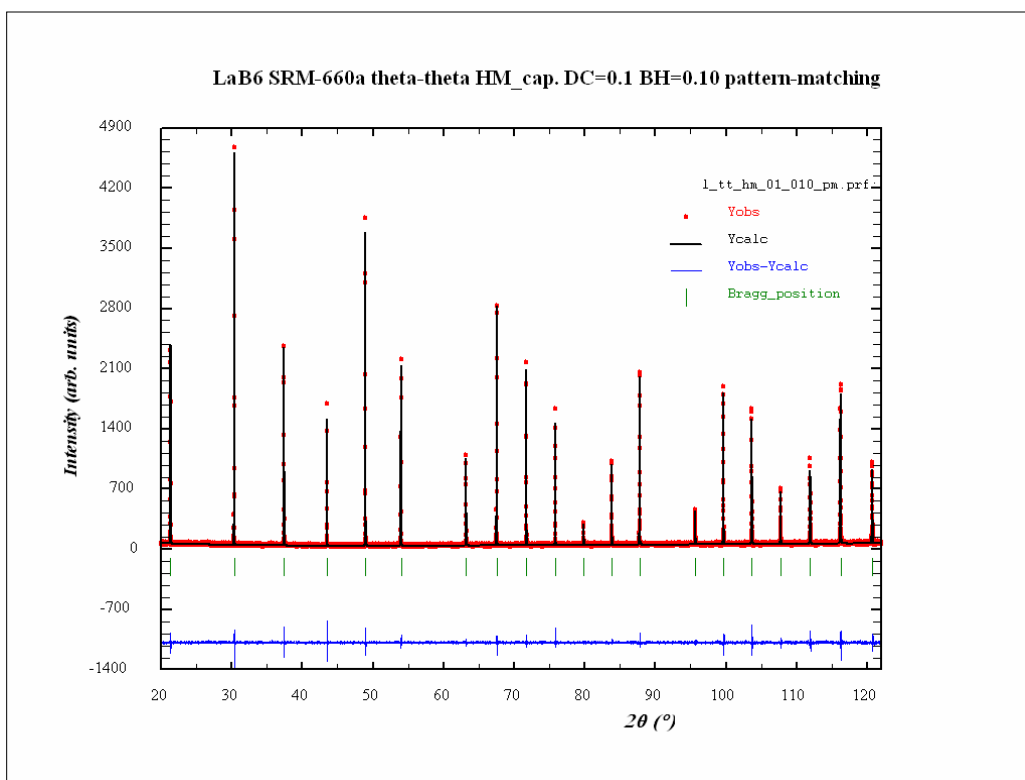


Figura V.181. Gràfica corresponent a l'ajust 'pattern-matching' del LaB₆ SRM-660a en l'equip θ/θ en l'arranjament experimental *TT_HM-1* (equip θ/θ en geometria de transmissió d'òptica paral·lela amb el monocromador híbrid, radiació de Cu $K\alpha_1$, DC de 0.1 i BH de 0.10).

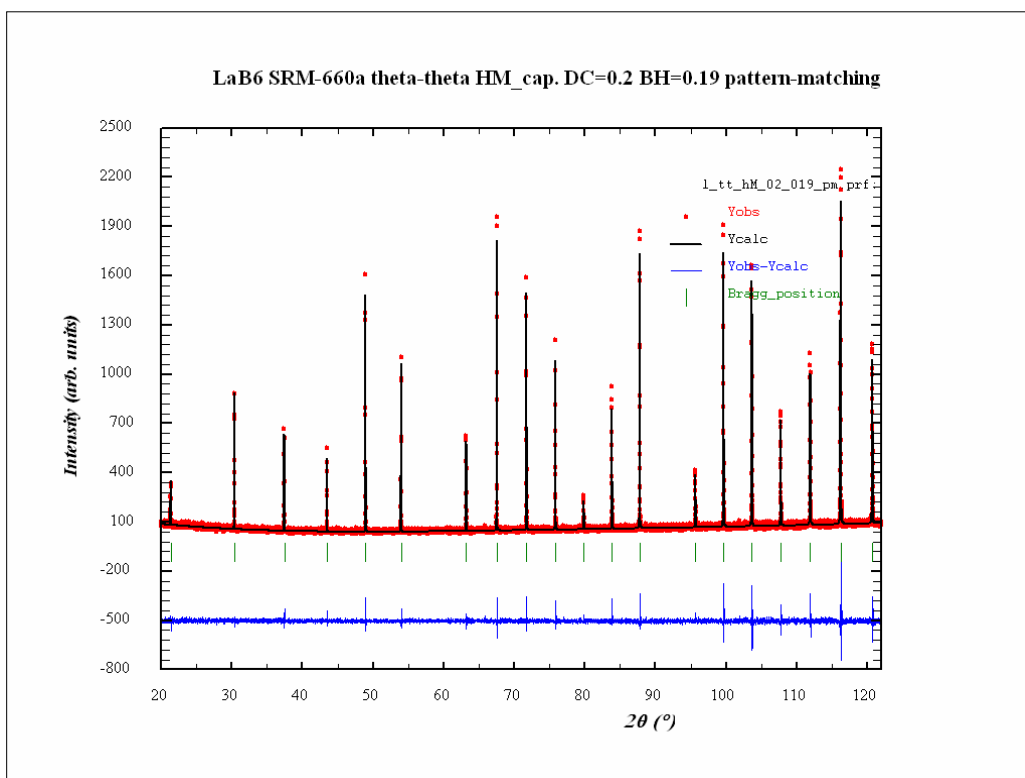


Figura V.182. Gràfica corresponent a l'ajust 'pattern-matching' del LaB₆ SRM-660a en l'arranjament experimental *TT_HM-3* (equip θ/θ en geometria de transmissió d'òptica paral·lela amb el monocromador híbrid, radiació de Cu $K\alpha_1$, DC de 0.2 i BH de 0.19).

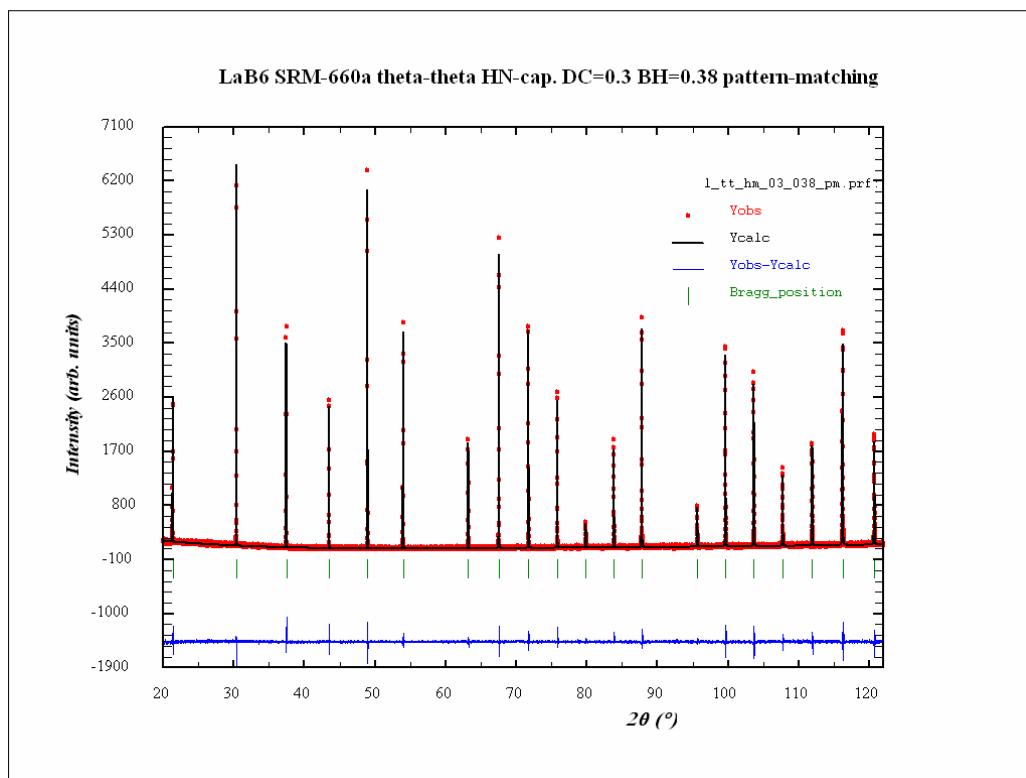


Figura V.183. Gràfica corresponent a l'ajust 'pattern-matching' del LaB₆ SRM-660a en l'arranjament experimental *TT_HM-6* (equip θ/θ en geometria de transmissió d'òptica paral·lela amb el monocromador híbrid, radiació de Cu $K\alpha_1$, DC de 0.3 i BH de 0.38).

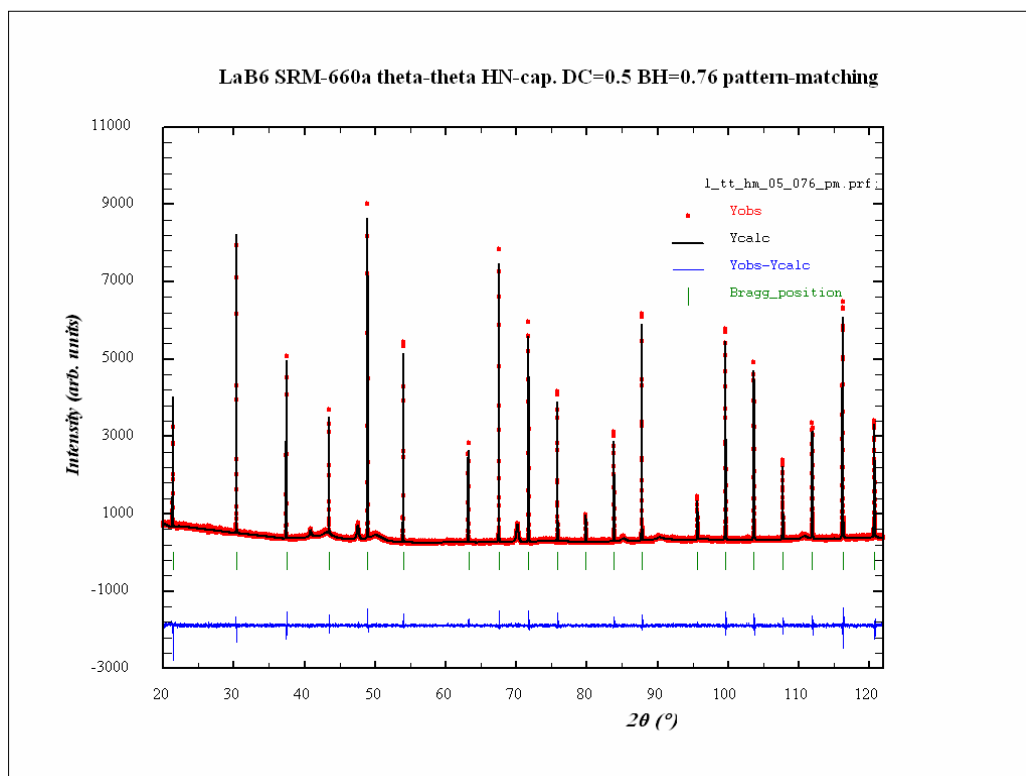


Figura V.184. Gràfica corresponent a l'ajust 'pattern-matching' del LaB₆ SRM-660a en l'arranjament experimental *TT_HM-10* (equip θ/θ en geometria de transmissió d'òptica paral·lela amb el monocromador híbrid, radiació de Cu $K\alpha_1$, DC de 0.5 i BH de 0.76).

La taula V.111 relaciona els valors dels paràmetres en relació a la correcció d'absorció calculats a partir dels B_{ov} obtinguts dels afinaments Rietveld bàsics (expressió (4.17)), i es comparen amb els paràmetres d'absorció mesurats.

L'acord entre els paràmetres d'absorció observats i calculats és clarament pitjor que en el cas del NAC. Els paràmetres calculats són sempre molt menors. Els millors ajustos s'obtenen per valors de B_{ov} que determinen índex d'absorció calculats clarament menors als reals (mesurats) i, a més, l'ajust (afinaments Rietveld d'estructura) no és prou satisfactori. Si s'efectuen afinaments Rietveld amb l'índex d'absorció fixa i igual al mesurat, els ajustos resulten encara més insatisfactoris, i en el cas de l'afinament Rietveld d'estructura els paràmetres estructurals resultants no tenen sentit físic. Queda clar, en conseqüència, que la correcció d'absorció aplicada no descriu adequadament l'absorció real en el cas de mostres tant absorbents com el LaB_6 .

Fitxers d'intensitat i FullProf	B_{ov}	Índex d'absorció calculat (I_{ac})	Índex d'absorció mesurat (I_{am})	Coefficient d'absorció lineal efectiu calculat (μ_c)	Coefficient d'absorció lineal efectiu mesurat (μ_m)	Compacitat calculada (C_c)	Compacitat mesurada (C_m)
L_TT_HM_01_010.*	-2.902(32)	2.50	5.20	501.01	1039.19	0.42	0.88
L_TT_HM_02_019.*	-5.614(77)	3.50	9.84	350.30	983.56	0.30	0.83
L_TT_HM_03_038.*	-3.802(47)	2.87	8.02	191.62	534.65	0.16	0.45
L_TT_HM_05_076.*	-4.262(49)	3.05	9.82	121.84	392.65	0.10	0.33

Taula 5.111. Paràmetres en relació a la correcció d'absorció mesurats, i calculats en base als ajustos Rietveld bàsics pel LaB_6 SRM-660a en configuració TT_{HM} (equip θ/θ amb geometria de transmissió d'òptica paral·lela amb el monocromador híbrid i radiació de $Cu K\alpha_1$).

La taula 5.112 relaciona els valors del paràmetre de cel·la a obtinguts dels afinaments 'pattern-matching', junt amb el valor de referència. No hi ha diferències entre els valors obtinguts pels diferents afinaments. La coincidència amb el valor de referència és excel·lent malgrat la lleugera tendència a un valor lleugerament major.

Fitxers d'intensitat i FullProf	a (Å)
L_TT_HM_01_010_pm.*	4.15702(1)
L_TT_HM_02_019_pm.*	4.15696(1)
L_TT_HM_03_038_pm.*	4.15702(1)
L_TT_HM_05_076_pm.*	4.15699(1)
Valor de referència	4.15692(1)

Taula 5.112. Paràmetre de cel·la resultat dels ajustos 'pattern-matching' pel LaB_6 SRM-660a en configuració TT_{HM} (equip θ/θ amb geometria de transmissió d'òptica paral·lela amb el monocromador híbrid i radiació de $Cu K\alpha_1$), i paràmetre de referència. El paràmetre de referència és el del certificat NIST del patró SRM-660a [4].

Les funcions d'amplida (WF)

Es presenten les WF resultat dels afinaments 'pattern-matching'.

Els pics resulten molt gaussians. Els valors mínim i màxim de η en el conjunt dels quatre afinaments són 0.16 i 0.37 respectivament. Les figures de la V.185 a la V.188 representen les WF i les seves components gaussiana i lorentziana obtingudes dels quatre afinaments.

La figura V.189 compara les WF dels quatre afinaments. L'esperada millor resolució quan més petit és DC es compleix, però tan sols a la zona d'angles 2θ alts, superiors a 60° . Per angles 2θ menors les corbes es comencen a creuar i la millor resolució no correspon a les dades de menor DC. Aquest fet està, segurament, lligat a la correcció d'absorció, tot i que possibles imperfeccions en la correcció d'asimetria poden també influir-hi. Globalment cal remarcar que les diferències de resolució són menors. Pràcticament es pot parlar de resolució quasi independent del diàmetre del capil·lar. En certa manera l'elevada absorció condiciona també la resolució.

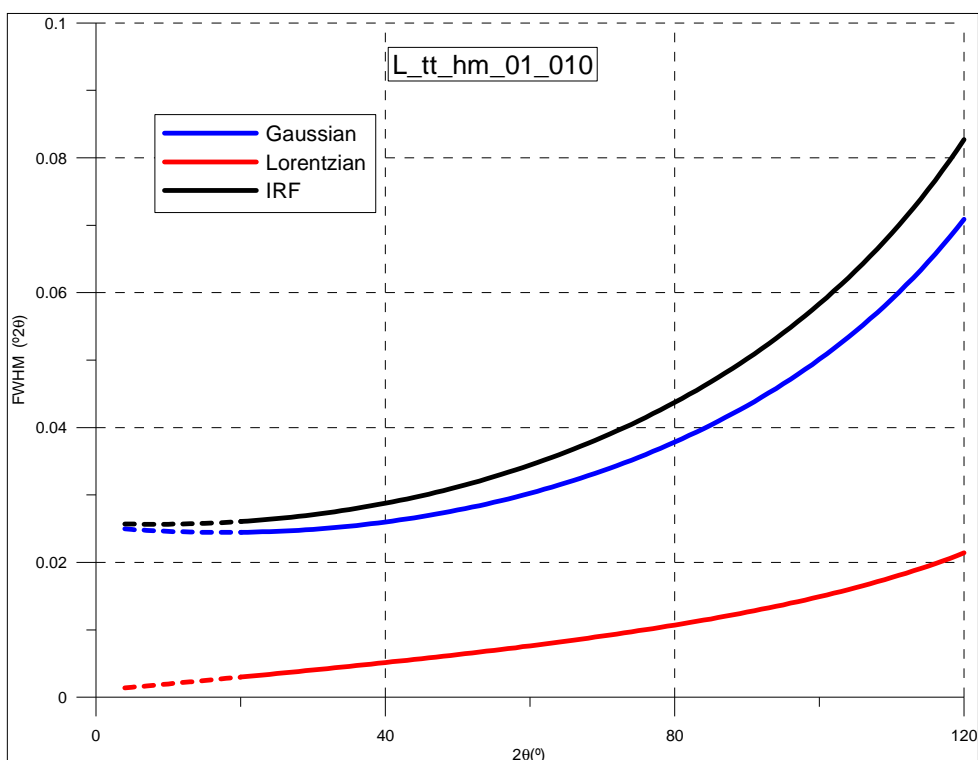


Figura V.185. WF i components gaussiana i lorentziana corresponents a l'afinament del LaB_6 SRM-660a en l'arranjament experimental *TT_HM-1* (equip θ/θ amb geometria de transmissió d'òptica paral·lela amb el monocromador híbrid, radiació de $\text{Cu K}\alpha_1$, DC 0.1 i BH 0.10).

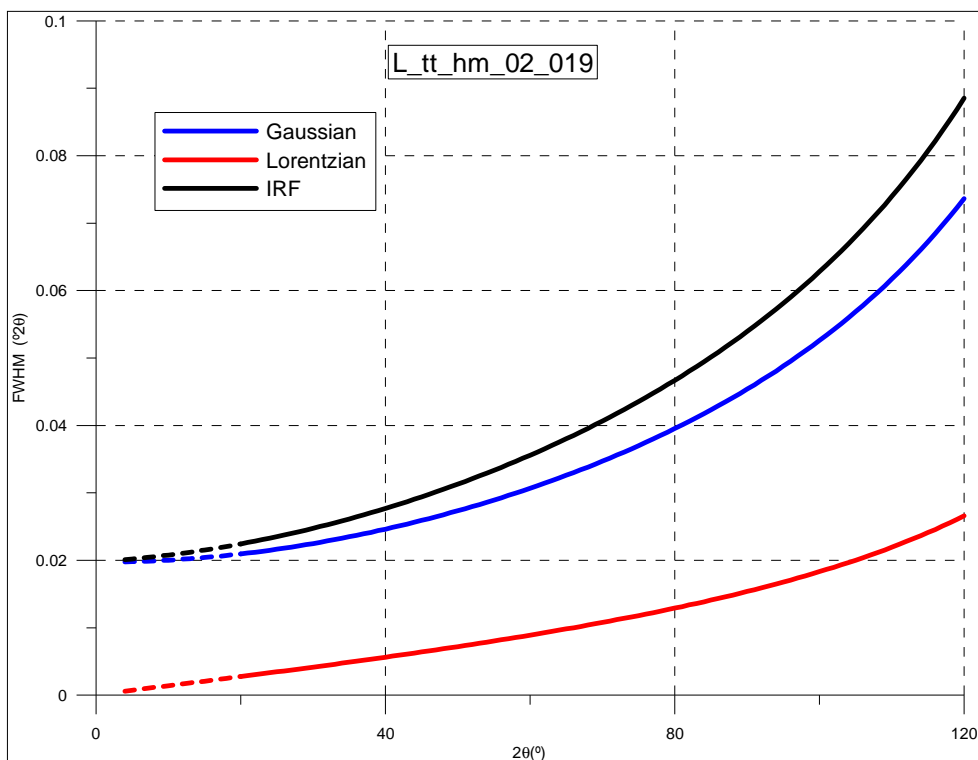


Figura V.186. WF i components gaussiana i lorentziana corresponents a l'afinament del LaB₆ SRM-660a en l'arranjament experimental *TT_HM-3* (equip θ/θ amb geometria de transmissió d'òptica paral·lela amb el monocromador híbrid, radiació de Cu K α_1 , DC 0.2 i BH 0.19).

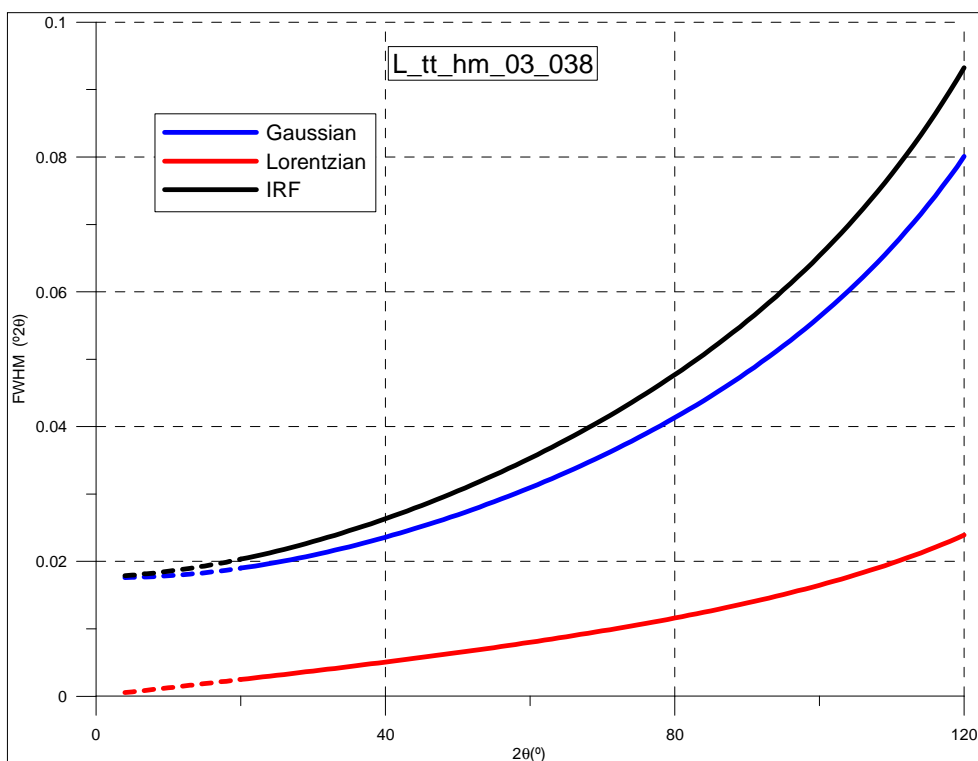


Figura V.187. WF i components gaussiana i lorentziana corresponents a l'afinament del LaB₆ SRM-660a en l'arranjament experimental *TT_HM-6* (equip θ/θ amb geometria de transmissió d'òptica paral·lela amb el monocromador híbrid, radiació de Cu K α_1 , DC 0.3 i BH 0.38).

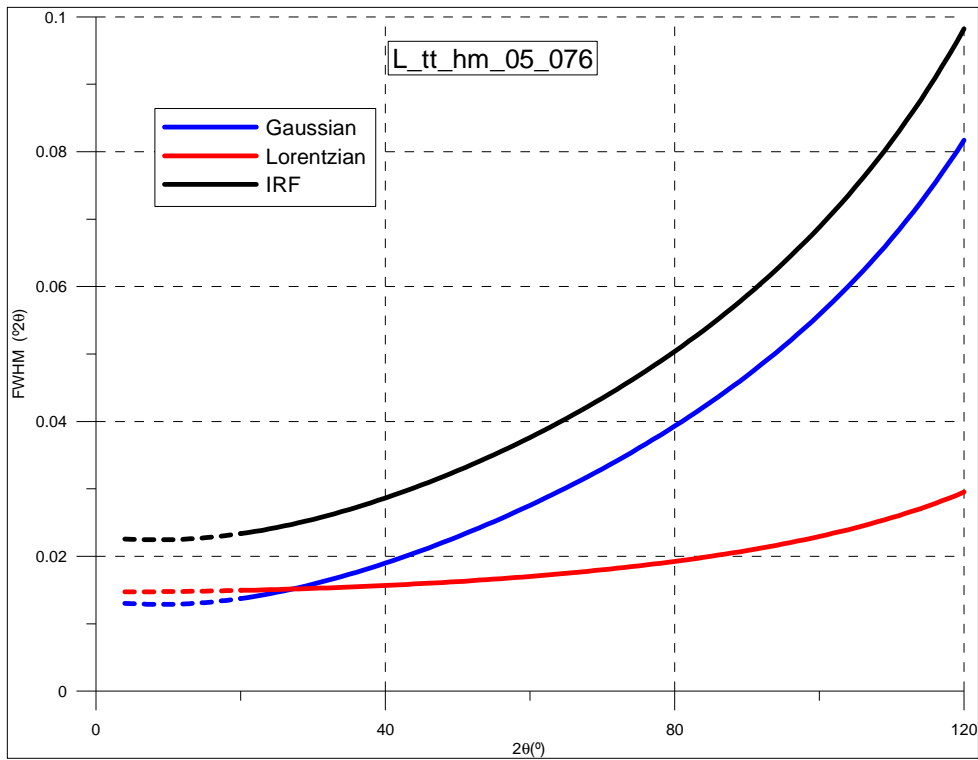


Figura V.188. WF i components gaussiana i lorentzina corresponents a l'afinament del LaB₆ SRM-660a en l'arranjament experimental *TT_HM-10* (equip θ/θ amb geometria de transmissió d'òptica paral·lela amb el monocromador híbrid, radiació de Cu K α_1 , DC 0.5 i BH 0.76).

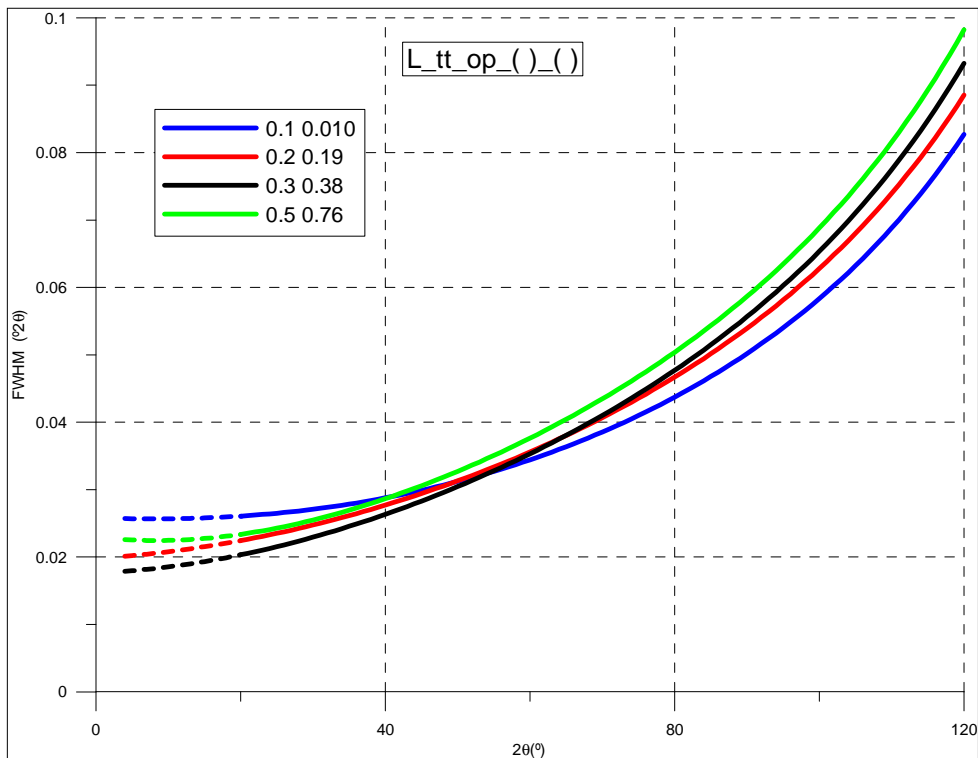


Figura V.189. WF obtingudes dels afinaments 'pattern-matching', del LaB₆ SRM-660a en configuració *TT_HM* (equip θ/θ amb geometria de transmissió d'òptica paral·lela amb el monocromador híbrid i radiació de Cu K α_1).

V.2.1.1.3 MESURES AMB EL SILICI, AMB EL Al_2O_3 I AMB L'AMOXICIL·LINA TRIHIDRAT

S'ha efectuat una mesura en cada un dels tres patrons. En els tres casos utilitzant un capil·lar de 0.3 mil·límetres de diàmetre i una alçada de feix de 0.19 mil·límetres (arranjament experimental *TT_HM-5*). Malgrat amb un BH de 0.38 mil·límetres el volum difractant és major doncs s'aprofita tot el disponible, la utilització d'un BH no superior al DC és recomanable per millorar la relació pic/fons. La parella DC 0.3 BH 0.19 és molt habitual en aquesta geometria de transmissió quan es pretén utilitzar les dades per ajust de perfil. La taula 5.113 és la taula d'arranjaments experimentals corresponent a aquestes tres mesures.

Codi de l'arranjament experimental	Característiques distintives de l'arranjament	Fitxers d'intensitat i FullProf	Angle 2 θ inicial / Angle 2 θ final	Mida de pas / Temps de mesura	Compacitat mesurada (C_m)	Coefficient d'absorció lineal efectiu mesurat μ_m (cm^{-1})	Índex d'absorció mesurat (I_{am})
TT_HM-5	DC=0.3 BH=0.19	S_TT_HM_03_010*.*	25 120	0.008 600	0.39	55.73	0.84
TT_HM-5	DC=0.3 BH=0.19	A_TT_HM_03_019*.*	22 126	0.008 800	0.32	39.84	0.60
TT_HM-5	DC=0.3 BH=0.19	TA_TT_HM_03_019*.*	6.7 54.7	0.008 1400	0.48	8.76	0.13

Taula 5.113. Arranjaments experimentals i altres característiques dels afinaments amb el Silici SRM-640c (segona fila), el Al_2O_3 SRM-676 (tercera fila) i l'Amoxicil·lina Trihidrat (quarta fila), en configuració *TT_HM* (geometria d'òptica paral·lela i transmissió, en l'equip θ/θ amb el monocromador híbrid i amb la radiació $K\alpha_1$ del Coure). DC=diàmetre del capil·lar; BH=alçada del feix.

En l'Amoxicil·lina Trihidrat l'índex d'absorció és molt baix conseqüència del seu baix coeficient d'absorció lineal (18.2 cm^{-1}), en tractar-se d'una fase orgànica amb sols elements lleugers. La correcció d'absorció no és necessària.

Tot i que Silici i el Al_2O_3 son fases amb coeficients d'absorció força elevats, 144.6 i 123.3 cm^{-1} respectivament, les mostres analitzades tenen índex d'absorció baixos doncs les compacitats són baixes. Malgrat els coeficients d'absorció són del mateix ordre que el del NAC (133.6 cm^{-1}), els índex d'absorció són menors àdhuc que en la mostra de NAC de DC 0.1. Les correccions d'absorció seran poc importants.

Les figures V.190, V.191 i V.192 representen els diagrames experimentals obtinguts. En el cas de l'Amoxicil·lina Trihidrat s'observa molt clarament la senyal amorfa deguda al vidre del capil·lar.

Resultats dels afinaments

En el casos del Silici i del Al_2O_3 s'han efectuat afinaments Rietveld d'estructura i afinaments 'pattern-matching'. Els resultats són satisfactoris amb els dos tipus d'afinament en els dos patrons. En el cas del Silici l'afinament d'estructura és equivalent al bàsic doncs l'únic paràmetre estructural afinable és el factor de temperatura individual del Silici que queda fixat en aplicar la correcció d'absorció per mitjà del factor de temperatura global. En el cas del Al_2O_3 , en canvi, en l'afinament d'estructura s'ajusten dues coordenades atòmiques fraccionaris i els factors de temperatura individuals dels àtoms d'Alumini i d'Oxigen. Aquests paràmetres estructurals afinats resulten satisfactoris. A nivell de factors d'acord els ajustos 'pattern-matching' resulten lleugerament millors. Presentem els resultats dels paràmetres d'absorció obtinguts dels afinaments bàsics, els paràmetres estructurals obtinguts dels afinaments d'estructura en el cas del Al_2O_3 , i els paràmetres de cel·la i les funcions de resolució en base als resultats dels afinaments 'pattern-matching'.

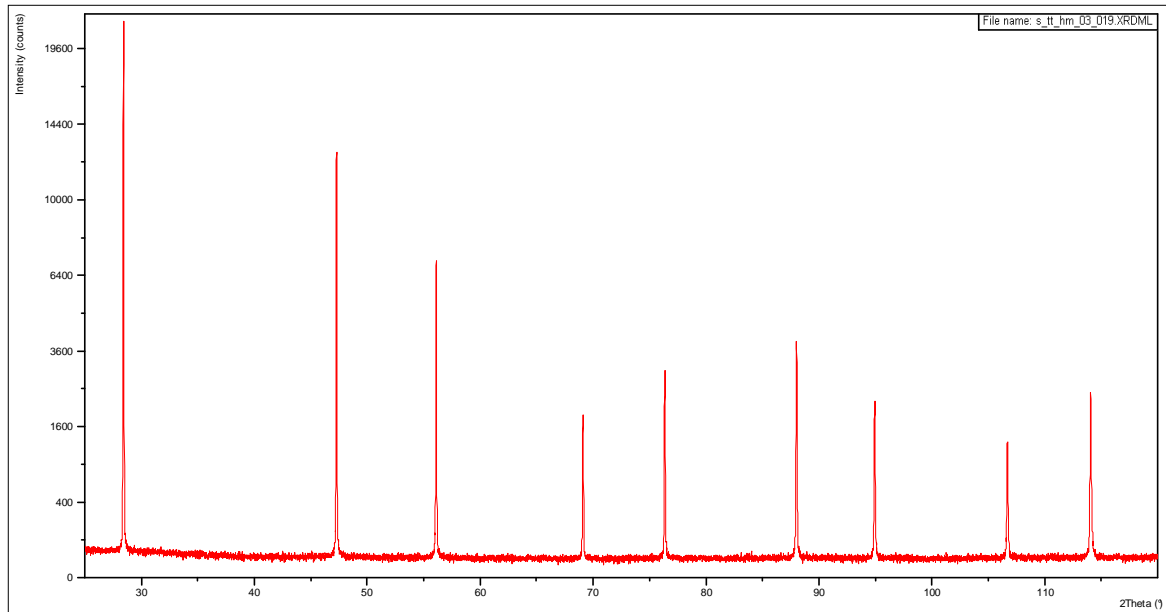


Figura V.190. Diagrama experimental, en el rang complet de mesura, del Silici SRM-640c en l'arranjament experimental *TT_HM-5* (equip θ/θ amb geometria de transmissió d'òptica paral·lela amb el monocromador híbrid, radiació de $\text{Cu K}\alpha_1$, DC 0.3 i BH 0.19).

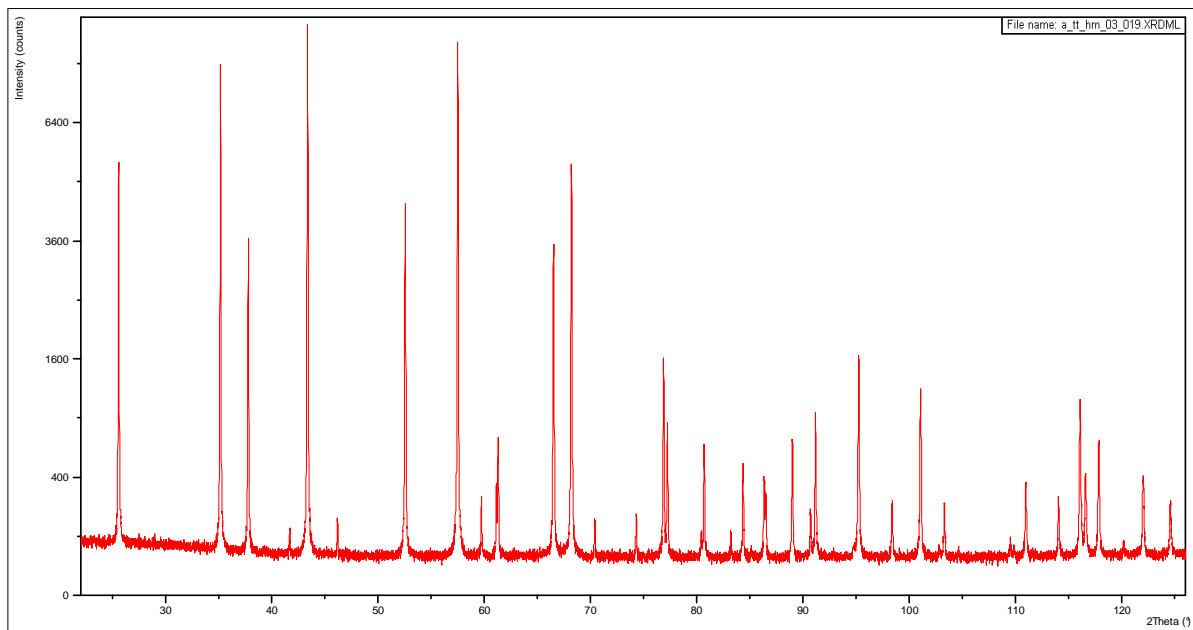


Figura V.191. Diagrama experimental, en el rang complet de mesura, del Al_2O_3 SRM-676 en l'arranjament experimental *TT_HM-5* (equip θ/θ amb geometria de transmissió d'òptica paral·lela amb el monocromador híbrid, radiació de $\text{Cu K}\alpha_1$, DC 0.3 i BH 0.19).

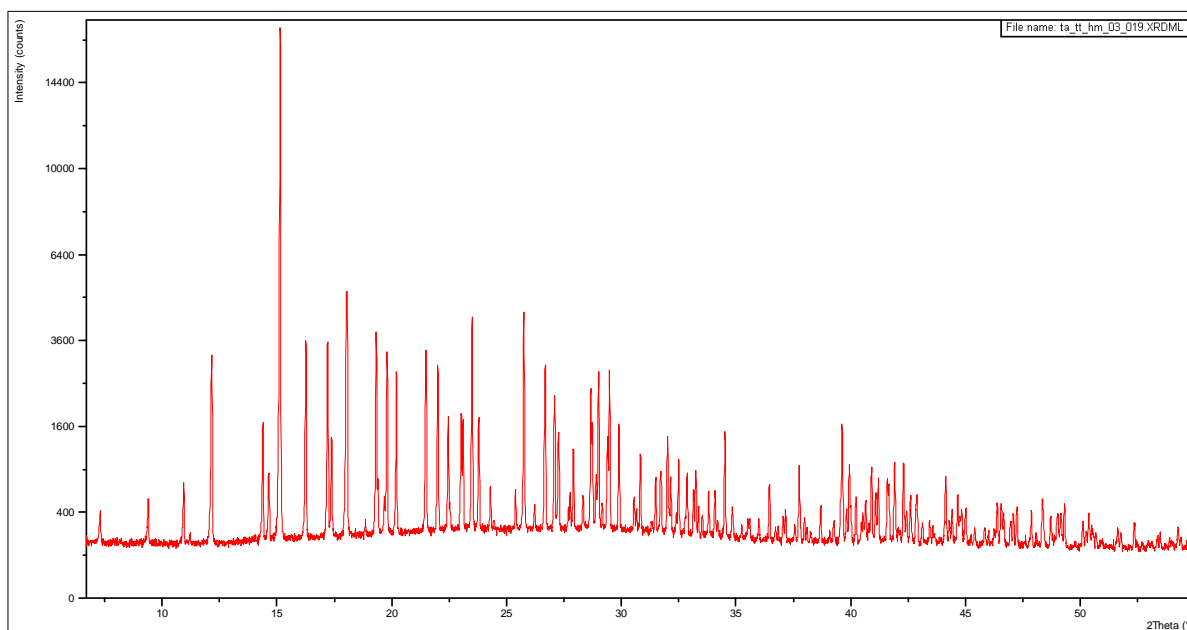


Figura V.192. Diagrama experimental, en el rang complet de mesura, de l'Amoxicil·lina Trihidrat en l'arranjament experimental *TT_HM-5* (equip θ/θ amb geometria de transmissió d'òptica paral·lela amb el monocromador híbrid, radiació de $\text{Cu K}\alpha_1$, DC 0.3 i BH 0.19).

En el cas de l'Amoxicil·lina Trihidrat hem realitzat l'afinament Rietveld bàsic i el 'pattern-matching'. El resultat és satisfactori després de l'afinament Rietveld bàsic però és sensiblement millor en el cas de l'afinament 'pattern-matching'. No s'ha efectuat correcció d'absorció. Els resultats, paràmetres de cel·la i funcions de resolució, són els obtinguts dels afinaments 'pattern-matching'.

La taula 5.114 relaciona el número de paràmetres ajustats i els valors dels paràmetres per la correcció d'asimetria per divergència axial segons FINGER, COX i JEPHCOAT [2] obtinguts després dels ajustos amb el programa XRFit i introduïts fixats en els afinaments. Els paràmetres d'asimetria són del mateix ordre en els tres casos. Amb tot els del Al_2O_3 són significativament majors i els de l'Amoxicil·lina Trihidrat significativament menors.

Fitxers d'intensitat i FullProf	Nº de paràmetres ajustats Afinament bàsic	Nº de paràmetres ajustats 'Pattern-matching'	S_L	D_L
S_TT_HM_03_019*.*	16	8	0.01894	0.01500
A_TT_HM_03_019*.*	17	9	0.01972	0.01999
TA_TT_HM_03_019*.*	18	9	0.01540	0.01517

Taula 5.114. Número de paràmetres ajustats (en els afinaments bàsic i 'pattern-matching'), i paràmetres S_L i D_L per la correcció d'asimetria, en les mesures amb el Silici SRM-640c, el Al_2O_3 SRM-676 i l'Amoxicil·lina Trihidrat en la configuració *TT_HM* (equip θ/θ amb geometria de transmissió d'òptica paral·lela amb el monocromador híbrid i radiació de $\text{Cu K}\alpha_1$).

La taula 5.115 relaciona els factors d'acord obtinguts després dels ajustos 'pattern-matching'. A títol comparatiu la taula inclou els factors d'acord dels afinaments Rietveld bàsic en els casos del Silici i de l'Amoxicil·lina Trihidrat i d'estructura en el cas del Al_2O_3 . Els residuals són sempre millors els de 'pattern-matching'.

Fitxers d'intensitat i FullProf	R _p	R _{wp}	R _B	R _F	R _E	Chi ²	Nº paràmetres ajustats
S_TT_HM_03_019*.*	8.75	11.9	2.98	1.23	11.6	1.07	16
	8.16	11.6	-	-		1.00	8
A_TT_HM_03_019*.*	6.90	9.31	3.48	2.17	9.36	0.990	20
	6.04	8.71	-	-		0.866	9
TA_TT_HM_03_019*.*	6.10	7.94	6.27	6.00	5.35	2.20	18
	4.59	6.22	-	-		1.35	9

Taula 5.115. Factors d'acord i número de paràmetres ajustats, pels afinaments Rietveld bàsic (Silici i Amoxicil·lina Trihidrat) i d'estructura (Al₂O₃) (subfila superior) i 'pattern-matching' (subfila inferior), del Silici SRM-640c, Al₂O₃ SRM-676 i Amoxicil·lina Trihidrat, en configuració TT_HM (equip θ/θ amb geometria de transmissió d'òptica paral·lela amb el monocromador híbrid i radiació de Cu K α_1).

Les gràfiques Rietveld corresponents als tres afinaments 'pattern-matching' es presenten a les figures V.193, V.194 i V.195. Les diferències observat-calculat són molt menors en els tres casos.

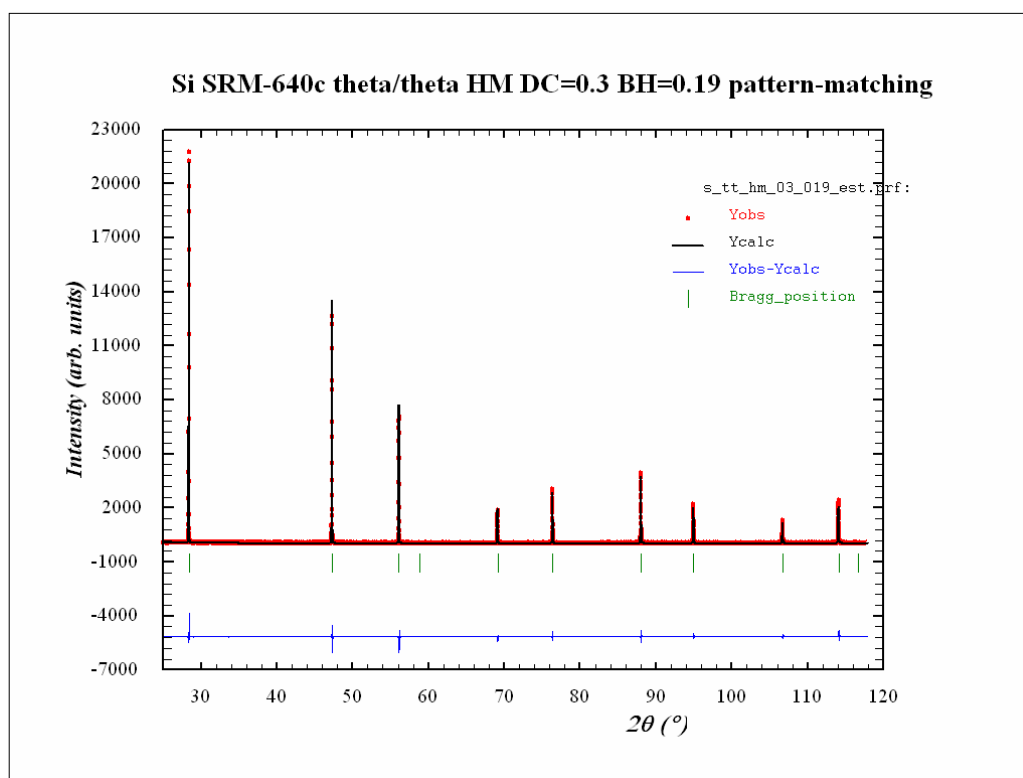


Figura V.193. Gràfica corresponent a l'ajust 'pattern-matching' del Silici SRM-640c en l'equip θ/θ en l'arranjament experimental TT_HM-5 (geometria de transmissió d'òptica paral·lela amb el monocromador híbrid, radiació de Cu K α_1 , DC de 0.3 i BH de 0.19).

Els valors dels paràmetres d'absorció del Silici i del Al₂O₃ calculats en base als B_{ov} obtinguts dels afinaments Rietveld bàsics (expressió (4.17)) es reporten a la taula 5.116, i es comparen amb els paràmetres d'absorció mesurats. S'observa una bona coincidència entre els paràmetres d'absorció observats i calculats. Els resultats són coherents amb els obtinguts en el casos del NAC i del LaB₆: quan els índex d'absorció són relativament petits s'observa un bon acord entre els paràmetres d'absorció mesurats i calculats i la correcció d'absorció és satisfactòria; quan els índex d'absorció són relativament grans l'acord és dolent i la correcció insuficient. L'índex d'absorció límit sembla estar a la vora de 1.0.

La taula 5.117 relaciona els valors dels paràmetres de cel·la resultat dels afinaments 'pattern-matching' pels tres patrons, junt amb els valors de referència. En el Al₂O₃ i especialment en l'Amoxicil·lina Trihidrat la cel·la resulta més gran a la de referència. Es confirmen les tendències ja observades considerant els resultats de les mesures en geometria Bragg-Brentano.

Probablement la cel·la real del Al_2O_3 és lleugerament més gran que la de referència, i la de l'Amoxicil·lina Trihidrat clarament més gran que la de la de la determinació estructural, presa de referència. En el cas del Silici la variació és menor i en el sentit invers en relació als altres dos patrons.

Fitxers d'intensitat i FullProf	B_{ov}	Índex d'absorció calculat (I_{ac})	Índex d'absorció mesurat (I_{am})	Coefficient d'absorció lineal efectiu calculat (μ_c)	Coefficient d'absorció lineal efectiu mesurat (μ_m)	Compacitat calculada (C_c)	Compacitat mesurada (C_m)
S_TT_HM_03_019.*	-0.170(2)	0.57	0.84	38.12	55.73	0.26	0.39
A_TT_HM_03_019.*	-0.230(3)	0.45	0.60	29.67	39.84	0.24	0.32

Taula 5.116. Paràmetres en relació a la correcció d'absorció mesurats, i calculats en base als ajustos Rietveld bàsics del Silici SRM-640c i del Al_2O_3 SRM-676 en configuració *TT_HM* (equip θ/θ amb geometria de transmissió d'òptica paral·lela amb el monocromador híbrid i radiació de $\text{Cu K}\alpha_1$).

Fitxers d'intensitat i FullProf	a (Å)	b (Å)	c (Å)
S_TT_HM_03_019_pm.*	5.43080(2)	-	-
Valor de referència	5.43120(9)	-	-
A_TT_HM_03_019_pm.*	4.75925(2)	-	12.99206(3)
Valors de referència	4.75919(44)	-	12.99183(17)
TA_TT_HM_03_019_pm.*	15.7663(9)	18.8068(11)	6.6778(4)
Valors de referència	15.622(17)	18.785(14)	6.645(9)

Taula 5.117. Paràmetres de cel·la resultat dels ajustos 'pattern-matching' pel Silici SRM-640c, pel Al_2O_3 SRM-676 i per l'Amoxicil·lina Trihidrat, en configuració *TT_HM* (equip θ/θ amb geometria de transmissió d'òptica paral·lela amb el monocromador híbrid i radiació de $\text{Cu K}\alpha_1$), i paràmetres de referència. Els paràmetres de referència són els del certificat NIST en els casos dels patrons SRM-640c [9] i SRM-676 [11], i els de la determinació estructural en el cas de l'Amoxicil·lina Trihidrat [13].

La taula 5.118 relaciona els valors dels paràmetres estructurals resultat de l'afinament Rietveld d'estructura en el Al_2O_3 . S'observa un bon acord amb els valors de referència.

Fitxers Rietveld	z (Al)	x (O)	B(Al)	B(O)
A_TT_HM_03_019_est.*	0.35213(4)	0.30589(21)	0.332(17)	0.234(26)
Valors de referència	0.35222(4)	0.3066(2)	0.26(2)	0.14(2)

Taula 5.118. Coordenades atòmiques fraccionàries i factors de temperatura isotròpics obtinguts de l'afinament Rietveld del Al_2O_3 SRM-676 en configuració *TT_HM* (equip θ/θ amb geometria de transmissió d'òptica paral·lela amb el monocromador híbrid i radiació de $\text{Cu K}\alpha_1$). Els valors de referència són els de la determinació estructural [12].

Les funcions d'amplada (WF)

Es presenten resultats derivats dels afinaments 'pattern-matching'. Les figures V.196, V.197 i V.198 representen les funcions de resolució i les seves components gaussiana i lorentziana, pel Silici SRM-640c, pel Al_2O_3 SRM-676 i per l'Amoxicil·lina Trihidrat.

En els casos del Silici i de l'Amoxicil·lina Trihidrat els pics són fonamentalment gaussians. En canvi en el cas del Al_2O_3 la component lorentziana esdevé molt important.

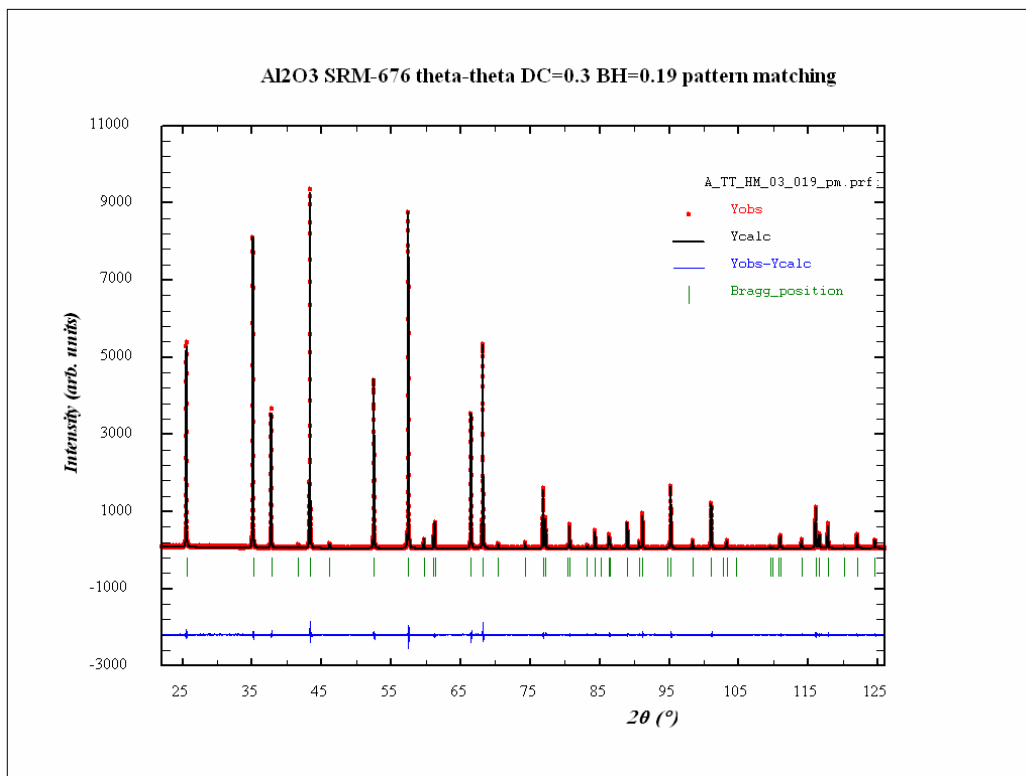


Figura V.194. Gràfica corresponent a l'ajust 'pattern-matching' del Al₂O₃ SRM-676 en l'arranjament experimental *TT_HM-5* (geometria de transmissió d'òptica paral·lela amb el monocromador híbrid, radiació de Cu K α_1 , DC de 0.3 i BH de 0.19).

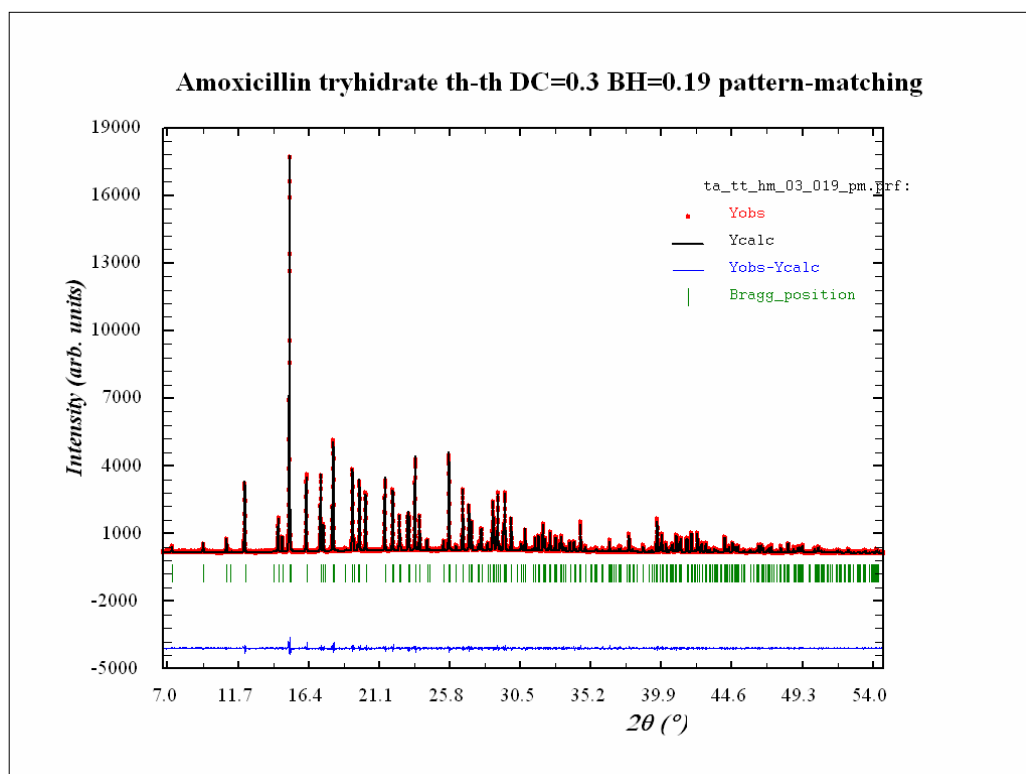


Figura V.195. Gràfica corresponent a l'ajust 'pattern-matching' de l'Amoxicil·lina Trihidrat en l'arranjament experimental *TT_HM-5* (geometria de transmissió d'òptica paral·lela amb el monocromador híbrid, radiació de Cu K α_1 , DC de 0.3 i BH de 0.19).

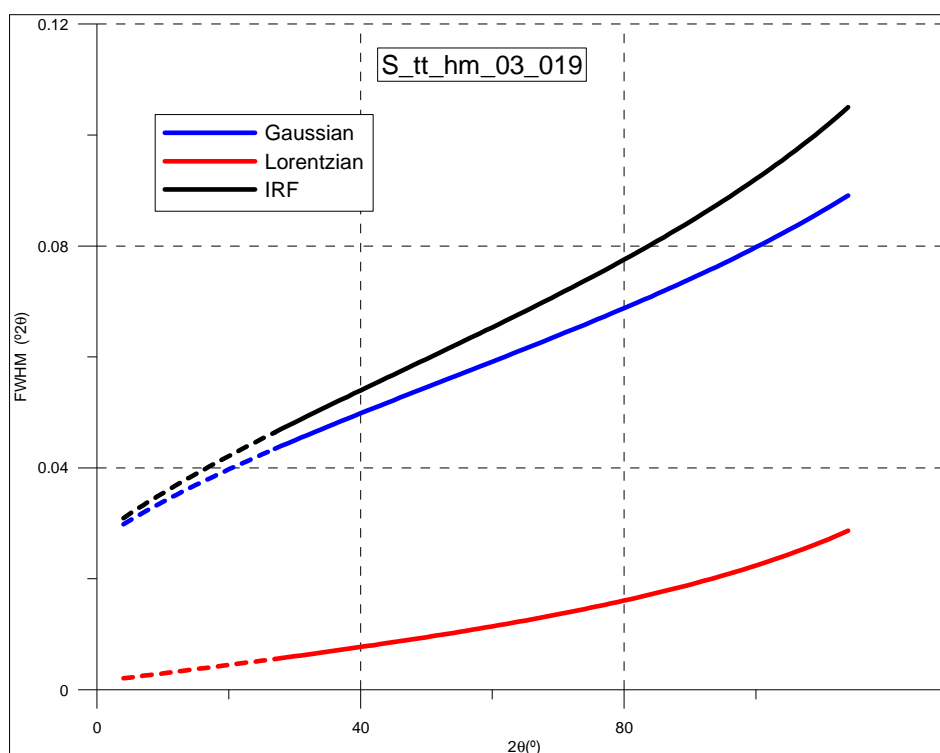


Figura V.196. WF i components gaussiana i lorentzina corresponents a l'afinament del Silici SRM-640c en l'equip θ/θ en l'arranjament experimental *TT_HM-5* (geometria de transmissió d'òptica paral·lela amb el monocromador híbrid, radiació de Cu $K\alpha_1$, DC 0.3 i BH 0.19).

V.2.1.1.4 COMPARATIVA DE LES WF AMB ELS DIFERENTS PATRONS

Compararem les funcions de resolució dels cinc patrons assajats. En quatre dels cinc, en tots a excepció del LaB_6 , s'han efectuat mesures amb DC 0.3 i BH 0.19 (arranjament experimental *TT_HM-5*). La comparació serà amb aquesta configuració de DC 0.3 i BH 0.19 i amb la configuració de DC 0.3 i BH 0.38 (arranjament experimental *TT_HM-6*) pel cas del LaB_6 . Hem vist amb el NAC que les WF obtingudes per aquestes dues configuracions són pràcticament les mateixes (figura V.174). Cal esperar la mateixa equitat en el cas del LaB_6 . La figura V.199 representa les WF dels cinc patrons.

La comparativa mostra clarament que els pics del LaB_6 són més estrets que els del NAC. Aquest resultat, junt amb l'observat en comparar les WF obtingudes de les mesures en geometria Bragg-Brentano de reflexió, semblaria indicar que el LaB_6 és, en general, millor patró de calibratge instrumental que el NAC (al menys que el NAC utilitzat en aquest treball). Amb tot, cal considerar els efectes de transparència, que pot fer augmentar l'amplada dels pics del NAC en geometries de reflexió, i d'absorció, que pot fer disminuir l'amplada dels pics de LaB_6 en geometries de transmissió. Al capítol VI, el de conclusions, presentem una discussió en relació a si al NAC i el LaB_6 poden considerar-se o no patrons vàlids de calibratge instrumental i en quines configuracions.

La WF de l'Amoxicil·lina Trihidrat és pràcticament igual a la del NAC. Probablement l'Amoxicil·lina Trihidrat és un patró amb possibilitats de ser utilitzat com de calibratge instrumental per compostos orgànics en geometries de transmissió.

El Silici i especialment el Al_2O_3 presenten cert eixamplament per microestructura, tal i com també indiquen els resultats de les mesures en geometria Bragg-Brentano.

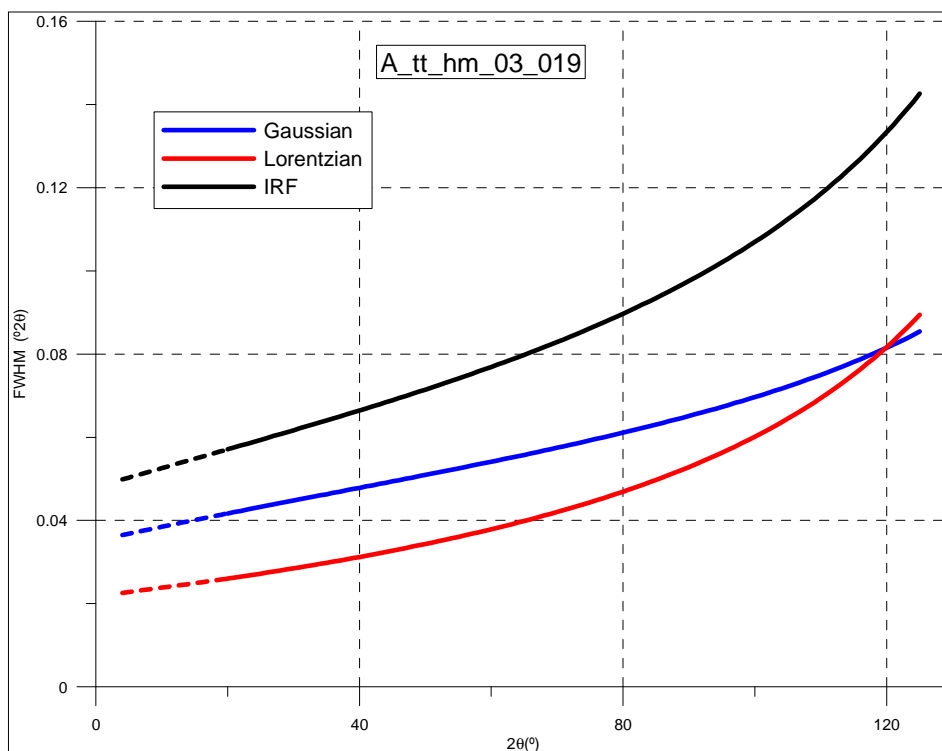


Figura V.197. WF i components gaussiana i lorentzina corresponents a l'afinament del Al₂O₃ SRM-676 en l'arranjament experimental *TT_HM-5* (geometria de transmissió d'òptica paral·lela amb el monocromador híbrid, radiació de Cu Kα₁, DC 0.3 i BH 0.19).

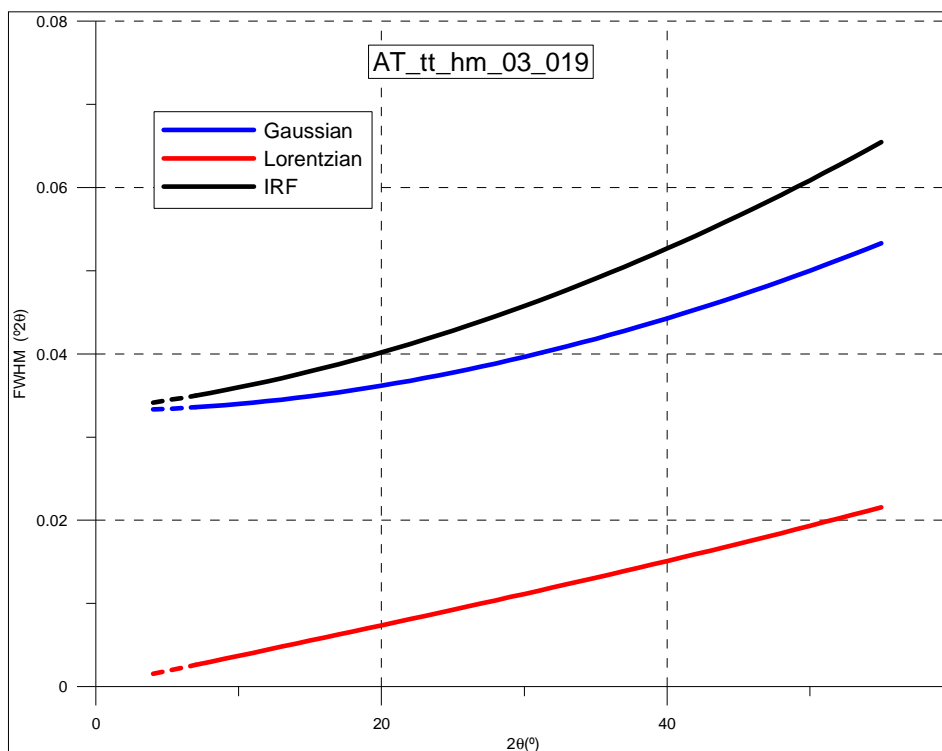


Figura V.198. WF i components gaussiana i lorentzina corresponents a l'afinament de l'Amoxicilina Trihidrat en l'arranjament experimental *TT_HM-5* (geometria de transmissió d'òptica paral·lela amb el monocromador híbrid, radiació de Cu Kα₁, DC 0.3 i BH 0.19).

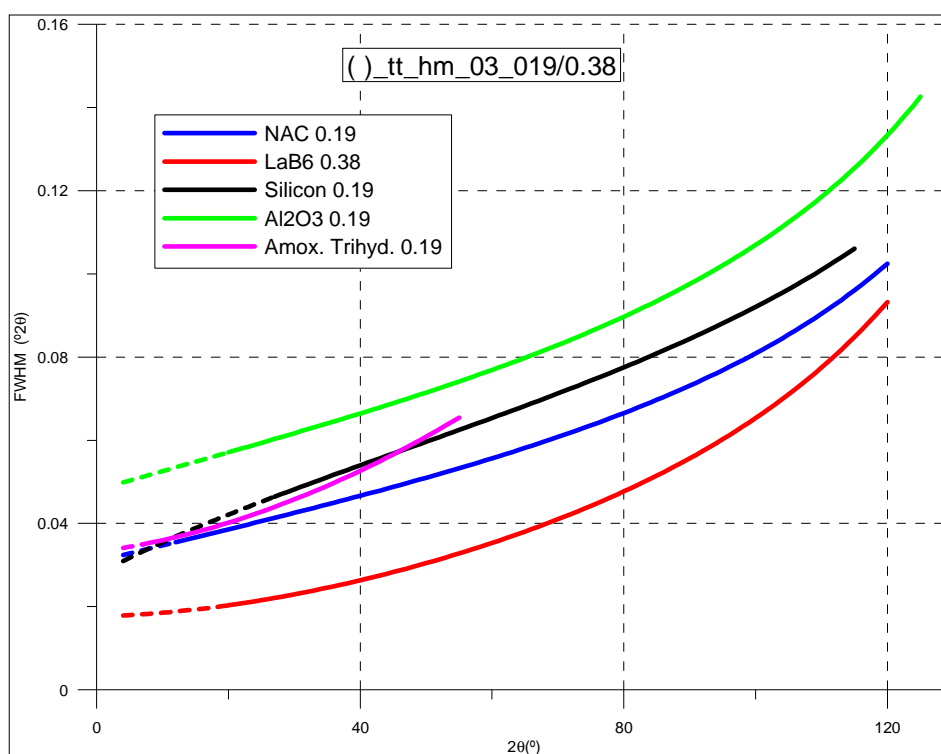


Figura V.199. WF resultat dels afinament del NAC, del LaB₆ SRM-660a, del Silici SRM-640c, del Al₂O₃ SRM-676 i de l'Amoxicil·lina Trihidrat en l'equip θ/θ en l'arranjament experimental *TT_HM-5* (*TT_HM-6* en el cas del LaB₆) (geometria de transmissió d'òptica paral·lela amb el monocromador híbrid, radiació de Cu K α_1 , DC 0.3 i BH 0.19 - DC 0.38 en el cas del LaB₆-).

V.2.1.2 DIFRACTÒMETRE *INEL CPS-120*

S'han efectuat únicament mesures amb el NAC. El NAC, a més de ser un potencial patró de calibratge instrumental en geometria de transmissió, és el patró de calibratge angular d'aquest difractòmetre (apartat II.3.6). Per una banda i en primer lloc es presenten els resultats de les mesures en la configuració habitual de mirall i monocromador (*I_MM*) amb les combinacions de DC i BH utilitzades en la gran majoria de les mesures que s'efectuen en l'equip. Per altra banda i en el segon subapartat es presenten els resultats per la configuració molt menys habitual de sols monocromador (*I_M*) per les dues combinacions principals de DC i BH.

No s'han mesurat els pesos dels capil·lars emprats en les mesures. En conseqüència no hi ha valors mesurats dels paràmetres d'absorció.

V.2.1.2.1 MESURES AMB MIRALL I MONOCROMADOR (configuració *I_MM*)

La taula 5.119 és la taula d'arranjaments experimentals de les mesures amb el NAC en aquesta configuració.

La figura V.200 compara els tres diagrames experimentals. Les mesures amb DC 0.1 i DC 0.3 es van efectuar correlativament. La data de la mesura amb DC 0.5 està separada 18 mesos de les altres dues. El factor d'escala de la mesura amb DC 0.5 és del tot diferent doncs la intensitat oferta pel tub de raigs X era molt diferent. La relació pic/fons és millor amb DC 0.3 que amb DC 0.5 i lleugerament millor amb DC 0.1 que amb DC 0.3. És pot observar el diferent efecte de l'absorció especialment en la mesura amb DC 0.5 respecte a les altres dues.

Codi de l'arranjament experimental	Característiques distintives de l'arranjament	Fitxers d'intensitat i FullProf	Angle 2 θ inicial / Angle 2 θ final	Mida de pas / Temps de mesura
TT_HM-1	DC=0.1 BH=0.10	N_I_MM_01_010*.*	0 114	0.029 46303
TT_HM-2	DC=0.3 BH=0.30	N_I_MM_03_030*.*	0 114	0.029 50755
TT_HM-3	DC=0.5 BH=0.30	N_I_MM_05_050*.*	0 114	0.029 81150

Taula 5.119. Arranjaments experimentals i altres característiques dels afinaments amb el NAC en configuració *I_MM* (geometria d'òptica paral·lela i transmissió amb radiació $K\alpha_1$ del Coure, en l'equip *INEL CPS-120* amb mirall i monocromador). DC=diàmetre del capil·lar; BH=alçada del feix.

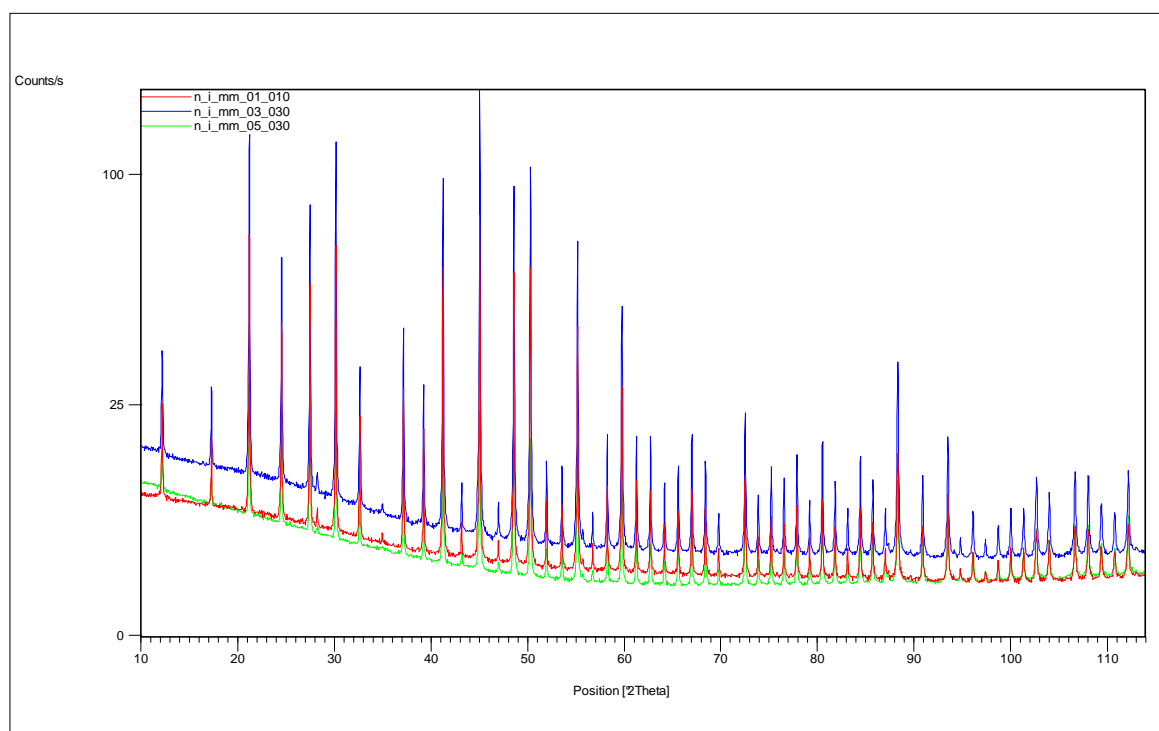


Figura V.200. Diagrames experimentals, en el rang angular de 10 a 114° 2 θ , corresponents a les mesures del NAC en configuració *I_MM* (geometria d'òptica paral·lela i transmissió amb radiació $K\alpha_1$ del Coure, en l'equip *INEL CPS-120* amb mirall i monocromador). En vermell DC 0.1 i BH 0.10. En blau DC 0.3 i BH 0.3. En verd DC 0.5 i BH 0.3.

Resultats dels afinaments

Com en el cas de les mesures amb el NAC en l'equip θ/θ , els resultats dels afinaments bàsic i 'pattern-matching' són molt similars. Utilitzarem igualment els dos tipus d'afinaments. De l'afinament bàsic n'extraurem els paràmetres d'absorció calculats i el resultat de l'anàlisi semiquantitativa determinant el contingut de la impureza de CaF_2 *Fluorita*. Els paràmetres de cel·la i les WF reportades s'han obtingut dels afinaments 'pattern-matching'. El procediment, els paràmetres ajustats i els càlculs associats als afinaments es troben detallats al subcapítol IV.2.

La taula 5.120 relaciona el número de paràmetres ajustats, els valors dels paràmetres per la correcció d'asimetria per divergència axial segons FINGER, COX i JEPHCOAT [2] obtinguts després dels ajustos amb el programa XRFit i introduïts fixats en els afinaments Rietveld i 'pattern-matching', i els resultats de l'anàlisi semiquantitativa després de l'ajust Rietveld bàsic.

Els pics són lleugerament més asimètrics que en el cas de les dades equivalents de l'equip θ/θ . S'observa una lleu tendència a increment dels paràmetres S_L i D_L en augmentar el diàmetre del capil·lar.

Fitxers d'intensitat i FullProf	Nº de paràmetres ajustats Afinement bàsic	Nº de paràmetres ajustats 'Pattern-matching'	S_L	D_L	% CaF_2
N_I_MM_01_010*.*	20	11	0.01826	0.01929	0.59(0.09)
N_I_MM_03_030*.*	20	10	0.02006	0.02006	0.71(0.11)
N_I_MM_05_050*.*	74 ⁵⁵	10	0.02037	0.02008	0.69(0.11)

Taula 5.120. Número de paràmetres ajustats (en els afinaments bàsic i 'pattern-matching'), i paràmetres S_L i D_L per la correcció d'asimetria pels afinaments del NAC en configuració L_{MM} (geometria d'òptica paral·lela i transmissió amb radiació $K\alpha_1$ del Coure, en l'equip *INEL CPS-120* amb mirall i monocromador).

A la taula 5.121 es reporten els factors d'acord obtinguts dels afinaments Rietveld bàsic i 'pattern-matching'. Les diferències entre els valors per uns i altres afinaments són menors.

Les figures V.201 i V.202 representen les gràfiques Rietveld dels afinaments bàsics de les dades amb DC 0.1 i DC 0.3 respectivament. La figura V.203 representa la gràfica per l'ajust 'pattern-matching' amb DC 0.5.

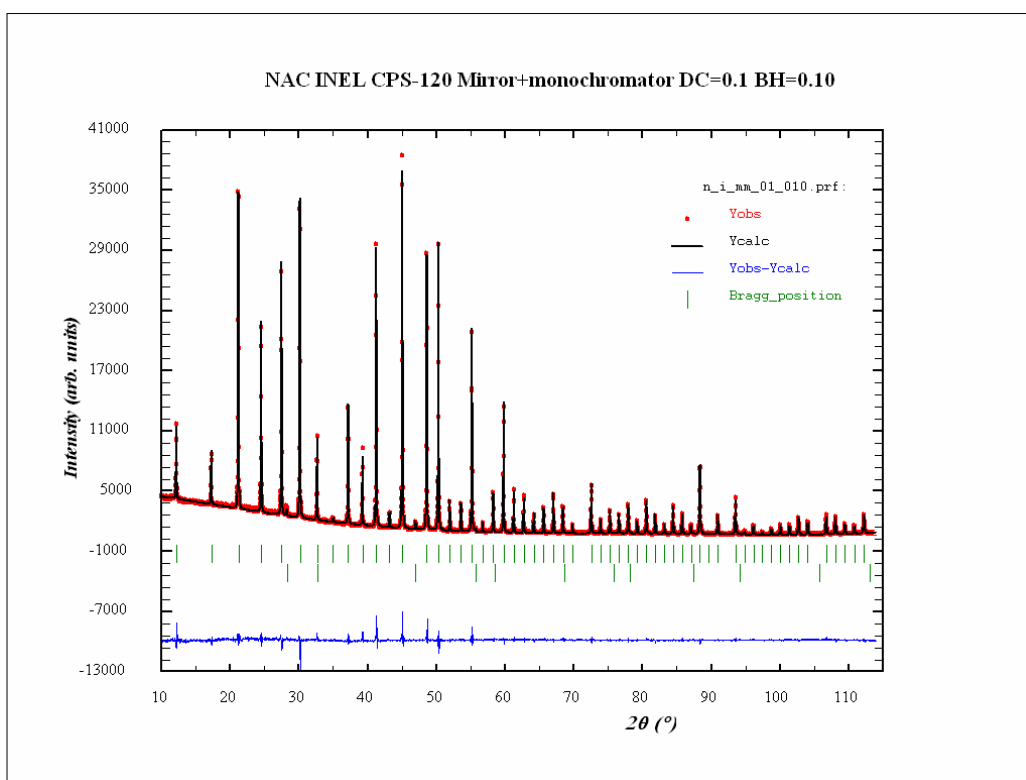


Figura V.201. Gràfica corresponent a l'ajust Rietveld bàsic del NAC en l'arranjament experimental L_{MM-1} (geometria d'òptica paral·lela i transmissió amb radiació $K\alpha_1$ del Coure, en l'equip *INEL CPS-120* amb mirall i monocromador, DC 0.1 i BH 0.10).

⁵⁵ El número de paràmetres ajustats en aquest afinament és molt més alt que en la resta doncs s'ha considerat un fons interpolat de 61 punts i se n'ha ajustat la seva intensitat.

Fitxers d'intensitat i FullProf	R_p	R_{wp}	R_B	R_F	R_E	χ^2	Nº paràmetres ajustats
N_I_MM_01_010*.*	3.48	4.57	5.73	3.17	2.28	4.01	20
	3.78	5.11	-	-	2.29	4.99	11
N_I_MM_03_030*.*	3.15	4.02	4.72	2.77	1.61	6.22	20
	3.29	4.31	-	-	1.61	7.16	10
N_I_MM_05_050*.*	2.54	3.63	3.88	1.67	1.91	3.61	74
	2.25	3.01	-	-	1.93	2.44	10

Taula 5.121. Factors d'acord i número de paràmetres ajustats, pels afinaments Rietveld bàsic (subfila superior) i 'pattern-matching' (subfila inferior), del NAC en configuració L_{MM} (geometria d'òptica paral·lela i transmissió amb radiació $K\alpha_1$ del Coure, en l'equip *INEL CPS-120* amb mirall i monocromador).

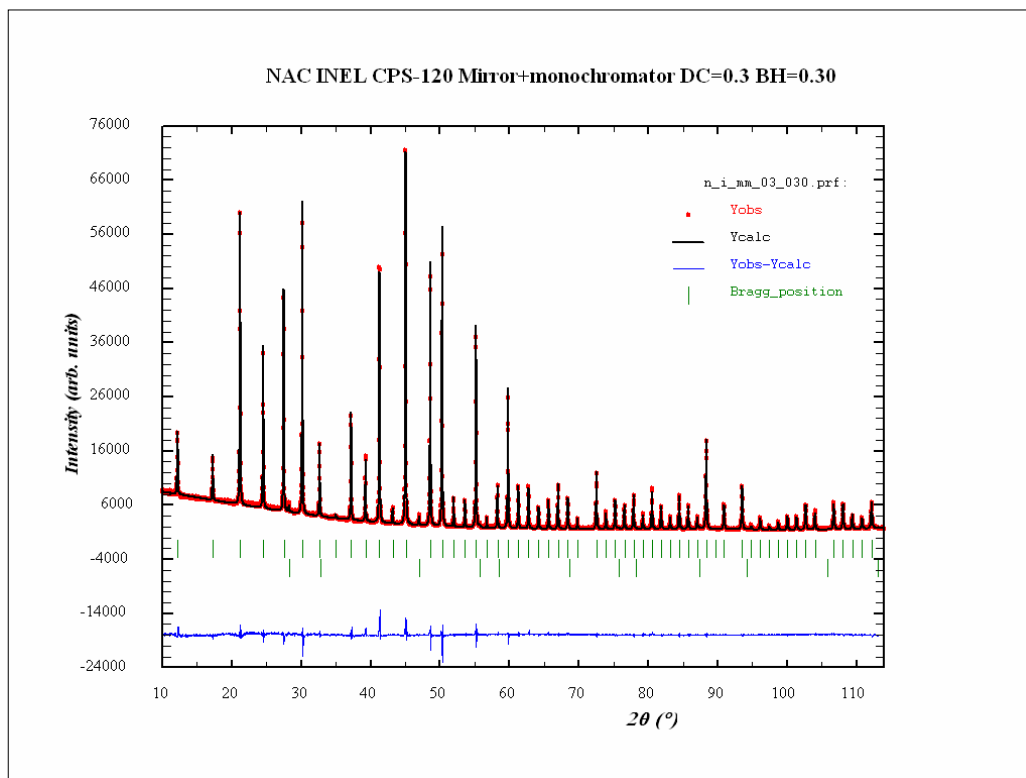


Figura V.202. Gràfica corresponent a l'ajust Rietveld bàsic del NAC en l'arranjament experimental L_{MM-2} (geometria d'òptica paral·lela i transmissió amb radiació $K\alpha_1$ del Coure, en l'equip *INEL CPS-120* amb mirall i monocromador, DC 0.3 i BH 0.30).

La taula 5.122 presenta els resultats obtinguts a nivell de correcció d'absorció. S'hi relacionen el factor de temperatura global, B_{ov} , resultat dels afinaments Rietveld bàsics, els índex de absorció calculats (I_a) obtinguts dels B_{ov} aplicant l'expressió (4.17), i els coeficients d'absorció lineals efectius (μ_c) i compacitats calculades (C_c).

Com en el cas de les mesures en l'equip θ/θ s'obté millor compacitat per capil·lars més estrets. En el cas de la mesura amb DC de 0.1 la compacitat calculada és clarament superior a 1. Probablement el capil·lar utilitzat era de DC sensiblement major. Per altra banda, s'observa la tendència lògica de major índex d'absorció per major DC.

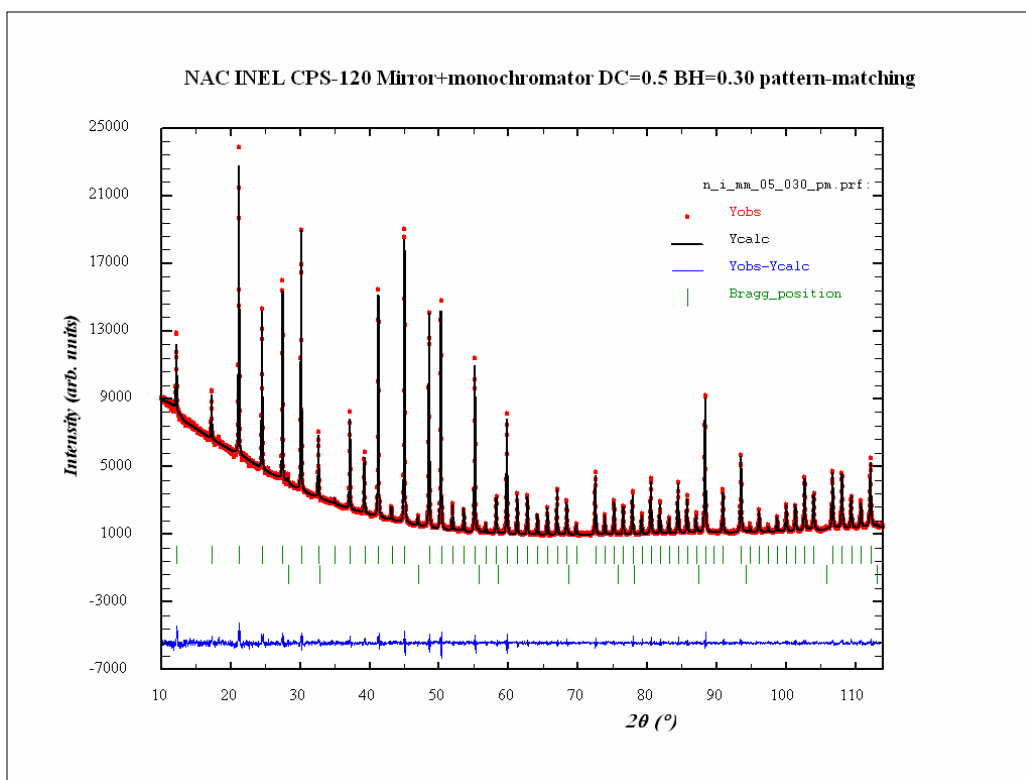


Figura V.203. Gràfica corresponent a l'ajust 'pattern-matching' del NAC en l'arranjament experimental *I_MM-3* (geometria d'òptica paral·lela i transmissió amb radiació $K\alpha_1$ del Coure, en l'equip *INEL CPS-120* amb mirall i monocromador, DC 0.5 i BH 0.30).

Fitxers d'intensitat i FullProf	B_{ov}	Índex d'absorció calculat (I_{ac})	Coefficient d'absorció lineal efectiu calculat (μ_c)	Compacitat calculada (C_c)
N_I_MM_01_010.*	-0.366(20)	0.86	171.83	1.29
N_I_MM_03_030.*	-1.061(15)	1.50	99.72	0.75
N_I_MM_05_050.*	-2.758(20)	2.44	97.64	0.73

Taula 5.122. Paràmetres en relació a la correcció d'absorció, calculats en base als ajustos Rietveld bàsics pel NAC en configuració *I_MM* (geometria d'òptica paral·lela i transmissió amb radiació $K\alpha_1$ del Coure, en l'equip *INEL CPS-120* amb mirall i monocromador).

La taula 5.123 relaciona els valors del paràmetre de cel·la *a* obtinguts dels afinaments 'pattern-matching'. El paràmetre de cel·la ajustat és en els tres casos inferior al de referència i en el cas de DC 0.1 sensiblement menor als de DC 0.3 i 05.

Fitxers d'intensitat i FullProf	a (Å)
N_I_MM_01_010_pm.*	10.24912(13)
N_I_MM_03_030_pm.*	10.24987(14)
N_I_MM_05_050_pm.*	10.24982(10)
Valor de referència	10.2504

Taula 5.123. Paràmetre de cel·la resultat dels ajustos 'pattern-matching' pel NAC en configuració *L_MM* (geometria d'òptica paral·lela i transmissió amb radiació $K\alpha_1$ del Coure, en l'equip *INEL CPS-120* amb mirall i monocromador), i paràmetre de referència [8].

Les funcions d'amplada (WF)

Es presenten les WF resultat dels afinaments 'pattern-matching'. Les figures V.204, V.205 i V.206 representen les WF i les seves components gaussiana i lorentziana pels tres afinaments.

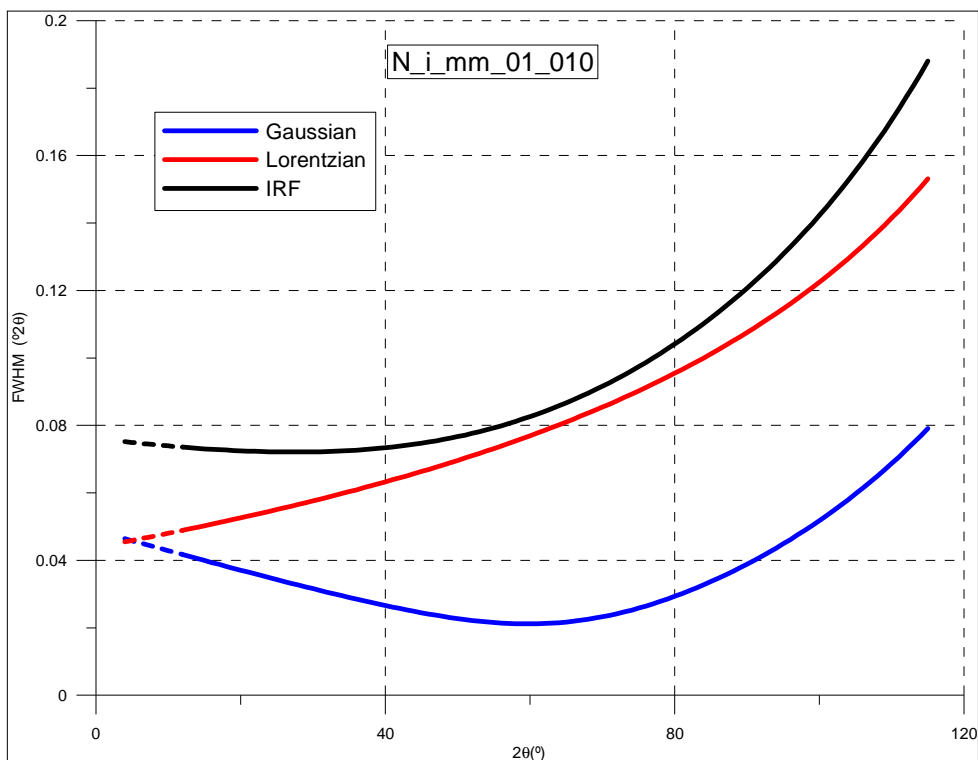


Figura V.204. WF i components gaussiana i lorentziana corresponents a l'afinament del NAC en l'arranjament experimental *L_MM-1* (geometria d'òptica paral·lela i transmissió amb radiació $K\alpha_1$ del Coure, en l'equip *INEL CPS-120* amb mirall i monocromador, DC 0.1 i BH 0.10).

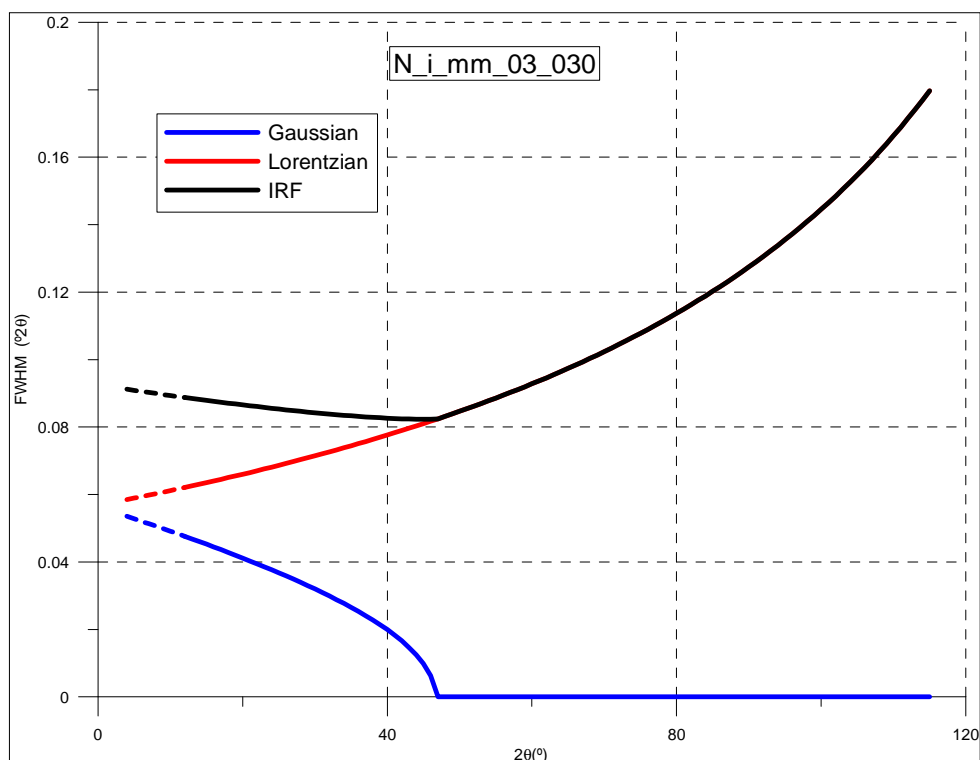


Figura V.205. WF i components gaussiana i lorentziana corresponents a l'afinament del NAC en l'arranjament experimental *I_MM-2* (geometria d'òptica paral·lela i transmissió amb radiació $K\alpha_1$ del Coure, en l'equip *INEL CPS-120* amb mirall i monocromador, DC 0.3 i BH 0.30).

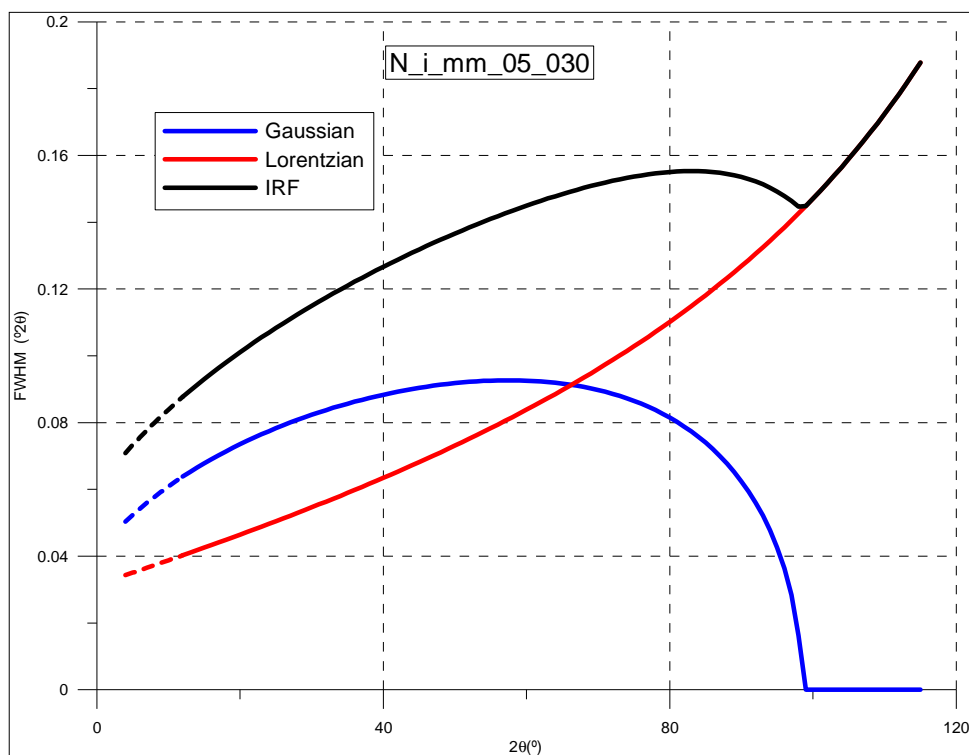


Figura V.206. WF i components gaussiana i lorentziana corresponents a l'afinament del NAC en l'arranjament experimental *I_MM-3* (geometria d'òptica paral·lela i transmissió amb radiació $K\alpha_1$ del Coure, en l'equip *INEL CPS-120* amb mirall i monocromador, DC 0.5 i BH 0.30).

Es tracta, en general, de pics predominantment lorentzians. En els casos de DC 0.3 i 0.5 la contribució gaussiana resulta nul·la per 2θ superiors a 48.6 i 98.8 respectivament.

La figura V.207 compara les tres WF obtingudes. S'observa l'esperada millor resolució en disminuir DC. Les corbes de DC 0.3 (arranjament I_{MM-2}) i especialment la de DC 0.5 (I_{MM-3}) són anòmales.

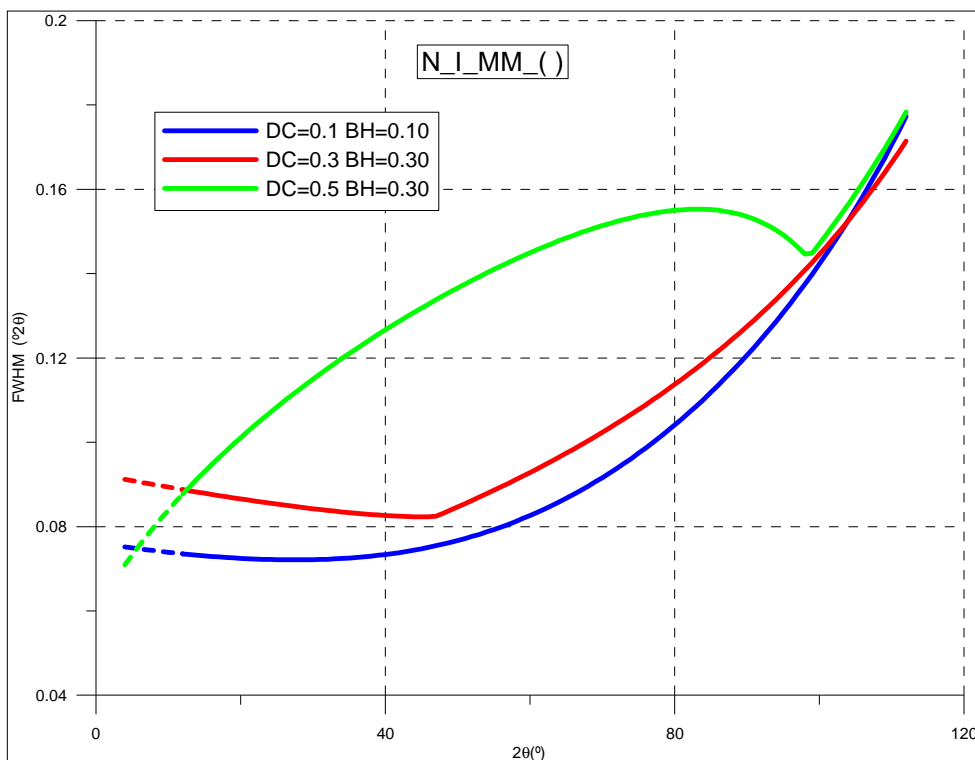


Figura V.207. WF del NAC en configuració I_{MM} (equip *INEL CPS-120* amb geometria de transmissió d'òptica paral·lela i radiació de $\text{Cu K}\alpha_1$ del Cu amb mirall i monocromador). En blau BH 0.10 i BH 0.10 (arranjament experimental I_{MM-1}). En vermell DC 0.3 i BH 0.30 (arranjament experimental I_{MM-2}). En verd DC 0.5 i BH 0.30 (arranjament experimental I_{MM-3}).

V.2.1.2.2 MESURES AMB MONOCROMADOR (configuració I_M)

S'han efectuat dues mesures, una amb DC 0.1 i l'altre amb DC 0.3. La taula 5.124 és la taula d'arranjaments experimentals d'aquestes mesures.

Codi de l'arranjament experimental	Característiques distintives de l'arranjament	Fitxers d'intensitat i FullProf	Angle 2θ inicial / Angle 2θ final	Mida de pas / Temps de mesura
TT_M-1	DC=0.1 BH=0.10	N_I_M_01_010*.*	0 111.5	0.029 57300
TT_M-2	DC=0.3 BH=0.30	N_I_M_03_030*.*	0 117	0.029 66866

Taula 5.124. Arranjaments experimentals i altres característiques dels afinaments amb el NAC en configuració I_M (geometria d'òptica paral·lela i transmissió amb radiació $\text{K}\alpha_1$ del Coure, en l'equip *INEL CPS-120* amb monocromador). DC=diàmetre del capil·lar; BH=alçada del feix.

La figura V.208 compara els dos diagrames experimentals. S'observa l'efecte del major grau d'absorció en la mostra de DC 0.3 respecte a la de DC 0.1.

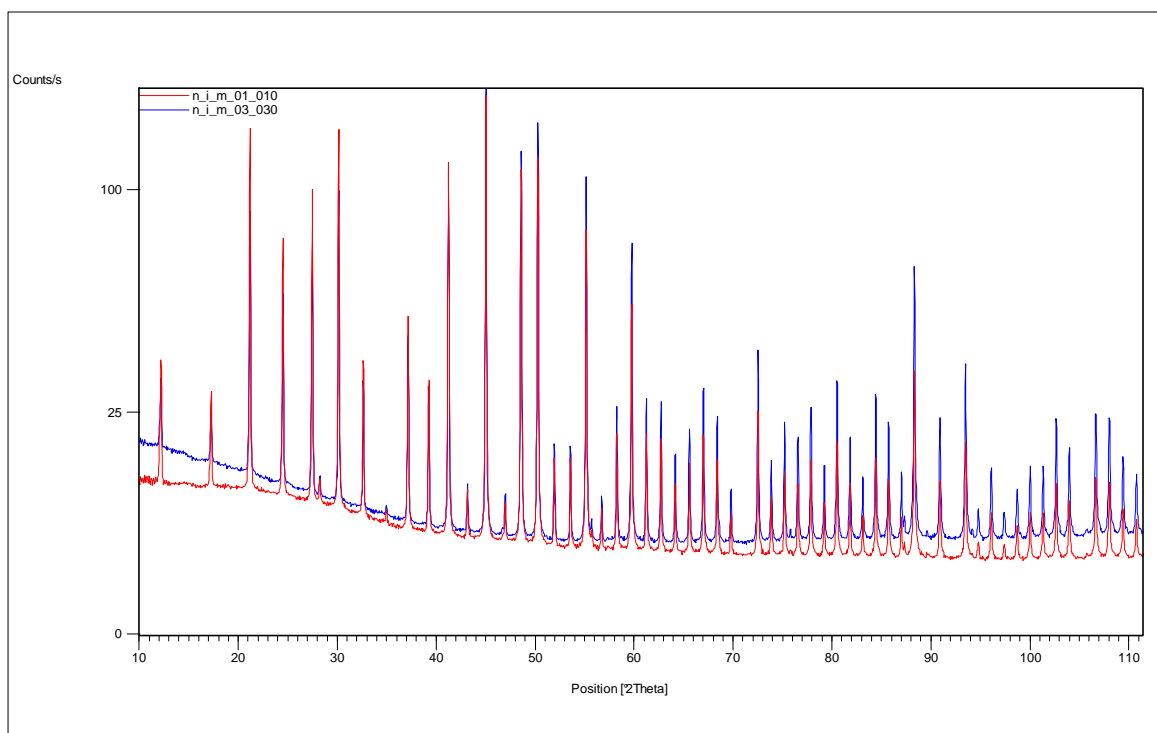


Figura V.208. Diagrames experimentals, en el rang angular de 10 a 111.5° 2θ, corresponents a les mesures del NAC en configuració *L**M* (geometria d'òptica paral·lela i transmissió amb radiació $K\alpha_1$ del Coure, en l'equip *INEL CPS-120* amb monocromador). En vermell DC 0.1 i BH 0.10. En blau DC 0.3 i BH 0.3.

Resultats dels afinaments

A l'igual que en el cas de les mesures precedents amb mirall i monocromador els afinaments Rietveld bàsic i 'pattern-matching' resulten molt similars i ambdós satisfactoris. Els utilitzarem tant uns com els altres.

La taula 5.125 relaciona el número de paràmetres ajustats, els valors dels paràmetres per la correcció d'asimetria per divergència axial segons FINGER, COX i JEPHCOAT [2] obtinguts després dels ajustos amb el programa XRFit i introduïts fixats en els afinaments Rietveld i 'pattern-matching', i els resultats de l'anàlisi semiquantitativa després de l'ajust Rietveld bàsic.

Els pics són més asimètrics que en el cas de les mesures precedents obtingudes amb l'òptica de mirall i monocromador.

Els percentatges en pes de *Fluorita* obtinguts són lleugerament majors (de l'ordre de 2 dècimes) en relació als valors obtinguts en altres mesures amb el NAC en aquest treball.

Fitxers d'intensitat i FullProf	Nº de paràmetres ajustats Afinament bàsic	Nº de paràmetres ajustats 'Pattern-matching'	S_L	D_L	% CaF ₂
N_I_M_01_010*.*	19	10	0.03051	0.02000	0.86(0.13)
N_I_M_03_030*.*	19	10	0.03065	0.02004	0.86(0.21)

Taula 5.125. Número de paràmetres ajustats (en els afinaments bàsic i 'pattern-matching'), i paràmetres *S_L* i *D_L* per la correcció d'asimetria pels afinaments del NAC en configuració *L**M* (geometria d'òptica paral·lela i transmissió amb radiació $K\alpha_1$ del Coure, en l'equip *INEL CPS-120* amb monocromador).

Els factors d'acord resultat dels afinaments Rietveld bàsic i 'pattern-matching' són els relacionats a la taula 5.126. Els valors són clarament més grans que els dels afinaments precedents amb òptica de mirall i monocromador (configuració I_{MM}).

Fitxers d'intensitat i Rietveld	R_p	R_{wp}	R_B	R_F	R_E	χ^2	Nº paràmetres ajustats
N_I_M_01_010*.*	3.52	4.43	5.20	4.33	1.52	8.48	19
	3.79	4.84	-	-	1.53	10.1	10
N_I_M_03_030*.*	4.79	6.73	6.59	3.41	-	28.7	19
	4.05	5.41	-	-	1.26	18.5	10

Taula 5.126. Factors d'acord i número de paràmetres ajustats, pels afinaments Rietveld bàsic (subfila superior) i 'pattern-matching' (subfila inferior), del NAC en configuració I_M (geometria d'òptica paral·lela i transmissió amb radiació $K\alpha_1$ del Coure, en l'equip *INEL CPS-120* amb monocromador).

La figura V.209 és la gràfica Rietveld de l'afinament bàsic de la mesura amb DC 0.1, i la figura V.210 la de l'afinament 'pattern-matching' de la mesura amb DC 0.3.

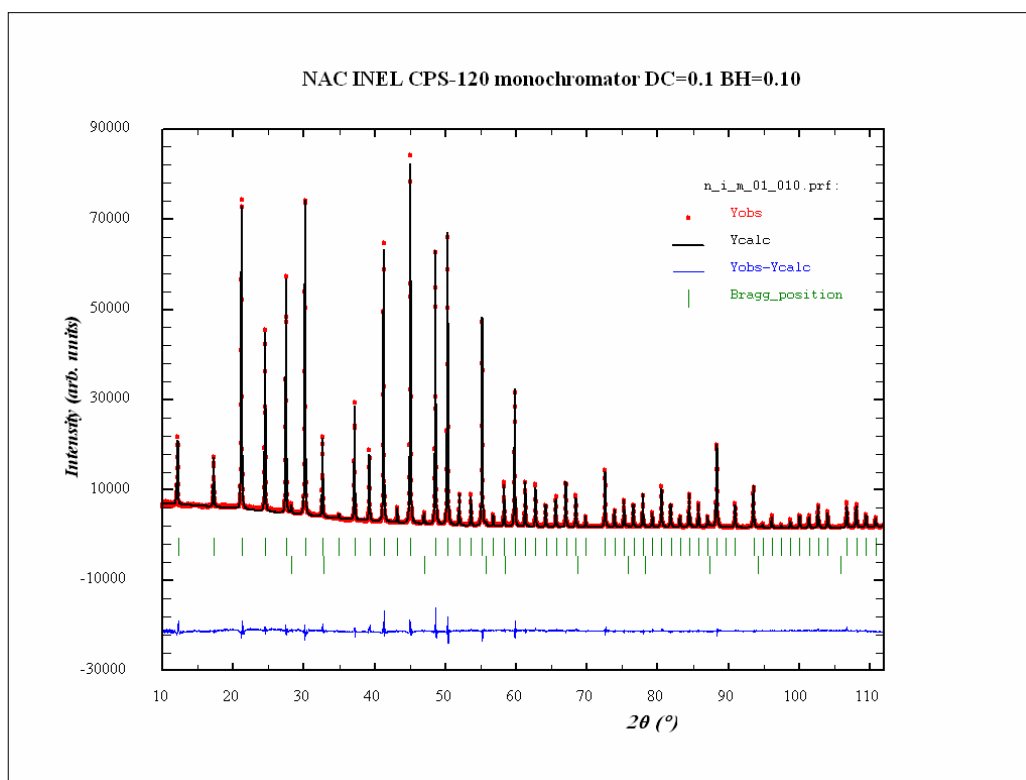


Figura V.209. Gràfica corresponent a l'ajust Rietveld bàsic del NAC en l'arranjament experimental I_M-1 (geometria d'òptica paral·lela i transmissió amb radiació $K\alpha_1$ del Coure, en l'equip *INEL CPS-120* amb monocromador, DC 0.1 i BH 0.10).

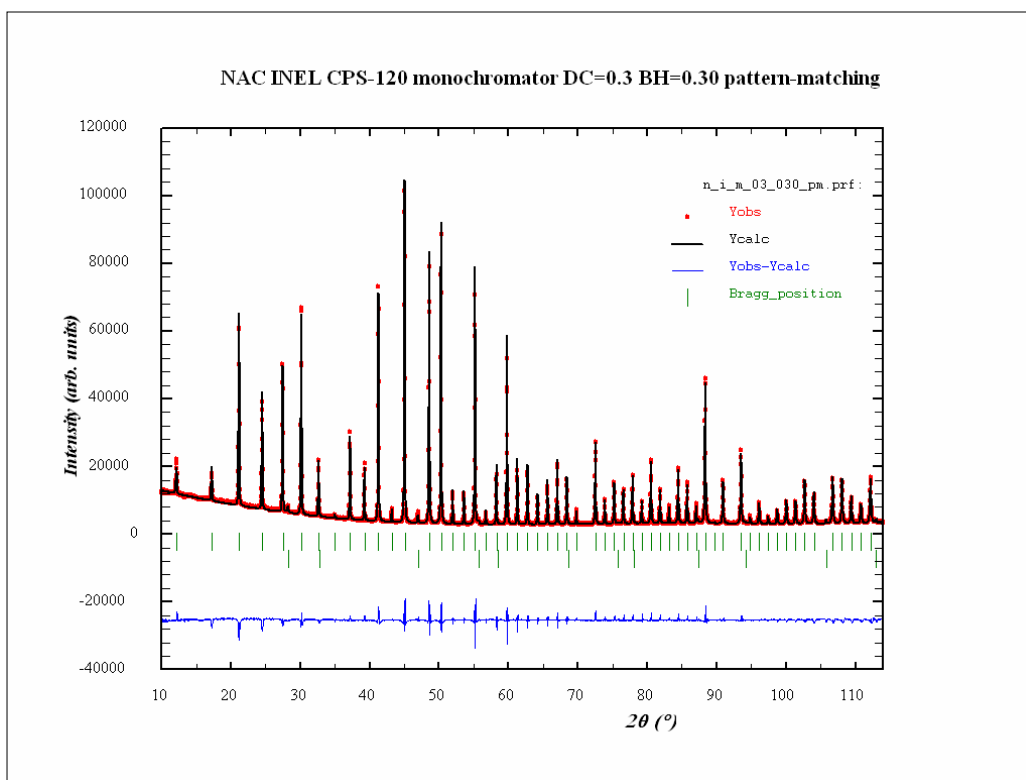


Figura V.210. Gràfica corresponent a l'ajust 'pattern-matching' del NAC en l'arranjament experimental *I_M-2* (geometria d'òptica paral·lela i transmissió amb radiació $K\alpha_1$ del Coure, en l'equip *INEL CPS-120* amb monocromador, DC 0.3 i BH 0.30).

La taula 5.127 presenta els paràmetres calculats en relació a la correcció d'absorció. En aquest cas l'índex d'absorció indica que el capil·lar de 0.3 mil·límetres de diàmetre estava excepcionalment ben compactat. Tant per DC 0.1 com per DC 0.3 la compacitat calculada resulta superior a 1. Suposadament en ambdós casos els capil·lars estaven molt ben compactats i eren lleugerament més amples.

Fitxers d'intensitat i FullProf	$B_{\text{global}} \text{ ajustat}$	Índex d'absorció calculat	Coefficient d'absorció lineal efectiu calculat	Compacitat calculada
N_I_MM_01_010.*	-0.309 (78)	0.79	157.13	1.18
N_I_MM_03_030.*	-2.743(70)	2.43	162.27	1.21

Taula 5.127. Paràmetres en relació a la correcció d'absorció, calculats en base als ajustos Rietveld bàsics pel NAC en configuració *I_M* (geometria d'òptica paral·lela i transmissió amb radiació $K\alpha_1$ del Coure, en l'equip *INEL CPS-120* amb monocromador).

Els valors del paràmetre de cel·la obtingut dels afinaments 'pattern-matching' és relacionen a la taula 5.128. Com en el cas dels afinaments precedents amb òptica de mirall i monocromador el paràmetre resulta inferior al de referència i el de la mesura amb DC 0.1 és inferior al de la mesura amb DC 0.3.

Fitxers d'intensitat i FullProf	a (Å)
N_I_M_01_010_pm.*	10.24928(26)
N_I_M_03_030_pm.*	10.24996(18)
Valor de referència	10.2504

Taula 5.128. Paràmetre de cel·la resultat dels ajustos 'pattern-matching' pel NAC en configuració L_M (geometria d'òptica paral·lela i transmissió amb radiació $K\alpha_1$ del Coure, en l'equip *INEL CPS-120* amb monocromador), i paràmetre de referència [8].

Les funcions d'amplada (WF)

Es presenten les funcions de resolució obtingudes dels afinaments 'pattern-matching'. Les figures V.211 i V.212 representen les WF i les seves components gaussiana i lorentziana dels dos afinaments. S'observa predomini de la component lorentziana. En els cas de DC 0.3 la contribució gaussiana resulta nul·la per 2θ majors a 62.8.

La figura V.213 compara les dues WF. Els pics resulten més amples per DC 0.3 excepte pel rang angular entre 50 i 90° 2θ en que, anòmalament, resulten més estrets. La corba de DC 0.3 és anòmala.

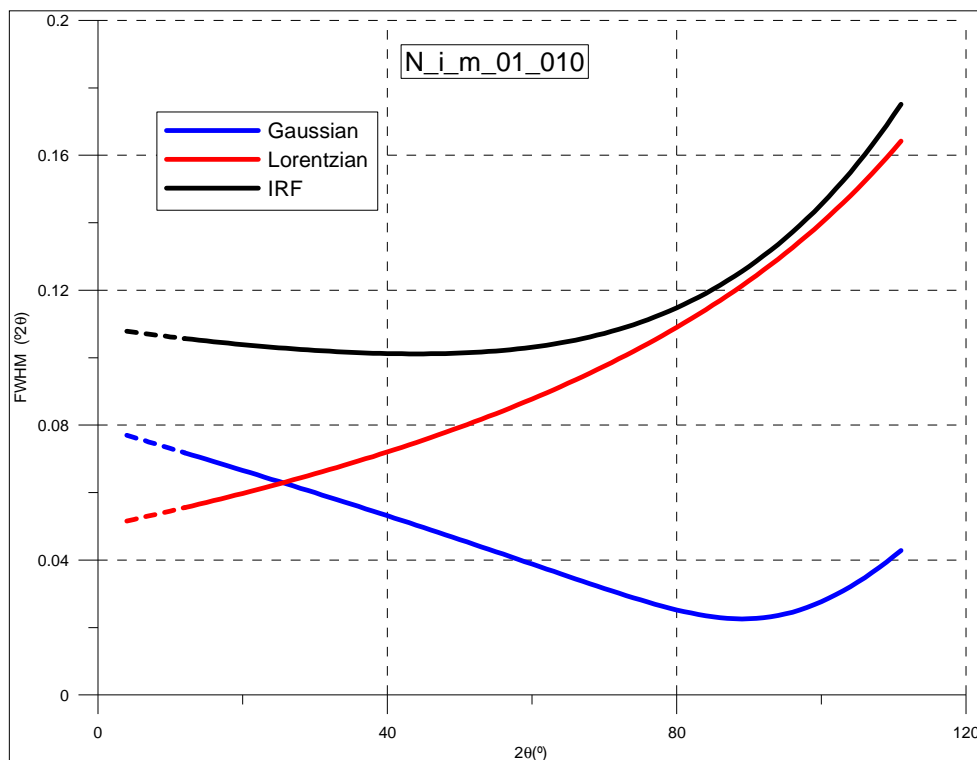


Figura V.211. WF i components gaussiana i lorentziana corresponents a l'afinament del NAC en l'arranjament experimental L_M-1 (geometria d'òptica paral·lela i transmissió amb radiació $K\alpha_1$ del Coure, en l'equip *INEL CPS-120* amb monocromador, DC 0.1 i BH 0.10).

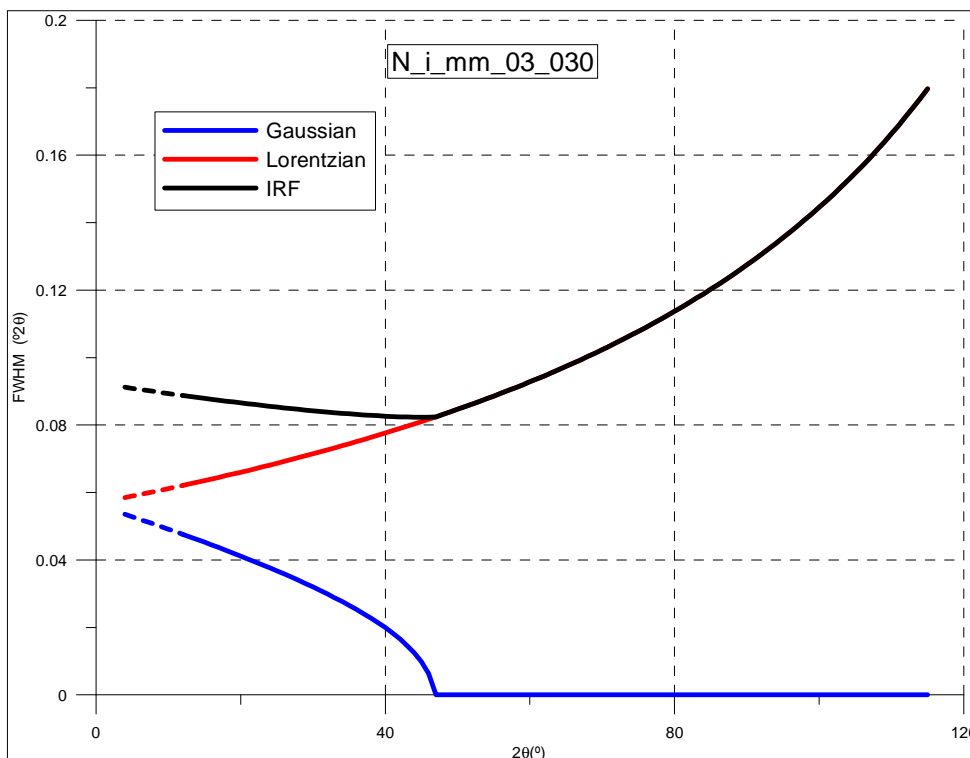


Figura V.212. WF i components gaussiana i lorentzina corresponents a l'afinament del NAC en l'arranjament experimental *I*_M-2 (geometria d'òptica paral·lela i transmissió amb radiació $K\alpha_1$ del Coure, en l'equip *INEL CPS-120* amb monocromador, DC 0.3 i BH 0.30).

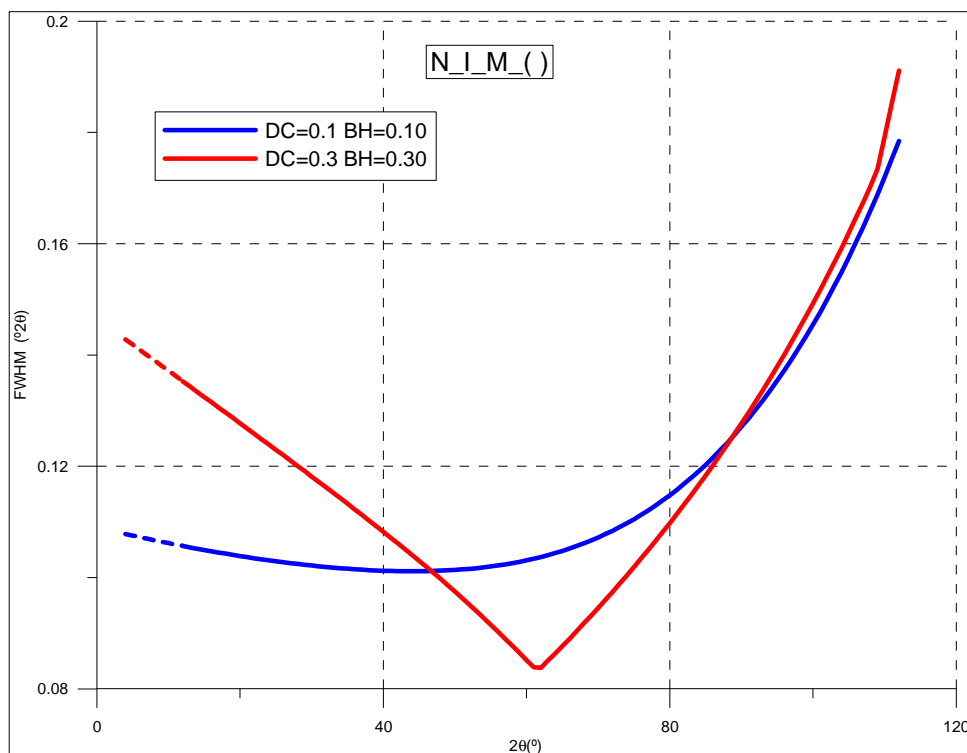


Figura V.213. WF del NAC en configuració *I*_M (equip *INEL CPS-120* amb geometria de transmissió d'òptica paral·lela i radiació de $K\alpha_1$ del Cu amb monocromador). En blau BH 0.10 i BH 0.10 (arranjament experimental *I*_{MM}-1). En vermell DC 0.3 i BH 0.30 (arranjament experimental *I*_{MM}-2).

V.2.1.2.3 COMPARATIVA ENTRE LES WF DE MIRALL I MONOCROMADOR I LES DE MIRALL

Les figures V.214 i V.215 comparen les WF de la configuració d'òptica de mirall i monocromador (I_{MM}) amb la d'òptica de sols mirall (I_M), per les mesures amb DC 0.1 i BH 0.10 (arranjaments I_{MM-1} i I_{M-1}) i DC 0.3 i BH 0.30 (arranjaments I_{MM-2} i I_{M-2}) respectivament, obtingudes amb el NAC amb geometria d'òptica paral·lela de transmissió en l'equip *INEL CPS-120*.

Observant els resultats de les mesures amb DC 0.1 es veu que els pics són més estrets amb la configuració de mirall i monocromador. Les mesures de DC 0.3 no són tan concloents doncs les corbes s'encreuen, i en el rang angular entre 60 i 90° 2 θ aproximadament indiquen menor amplada en el cas de les mesures de sols mirall. Amb tot i tenint en compte que la mesura de DC 0.3 amb la configuració de sols mirall és anòmala creiem que es pot afirmar que amb mirall i monocromador s'ofereix millor resolució.

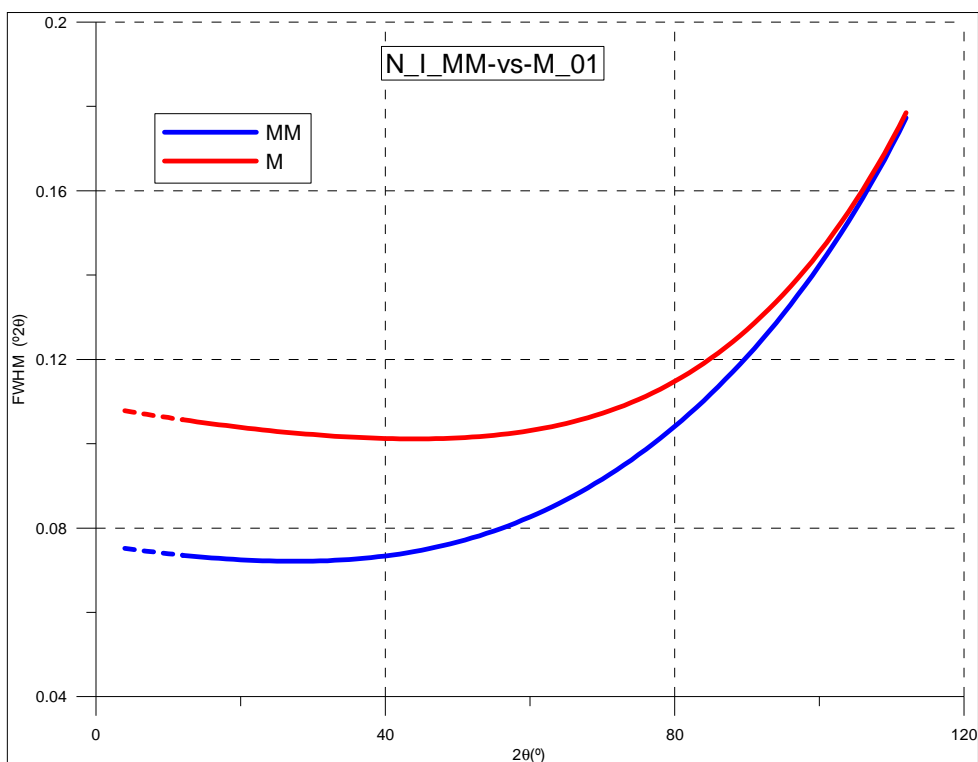


Figura V.214. Comparativa de les WF del NAC en l'equip *INEL CPS-120* en configuracions I_{MM} i I_M (geometria de transmissió d'òptica paral·lela i radiació de $\text{Cu K}\alpha_1$) amb DC 0.1 i BH 0.10 (arranjaments I_{MM-1} i I_{M-1}). En blau WF de la configuració de mirall i monocromador. En vermell WF de la configuració de sols mirall.

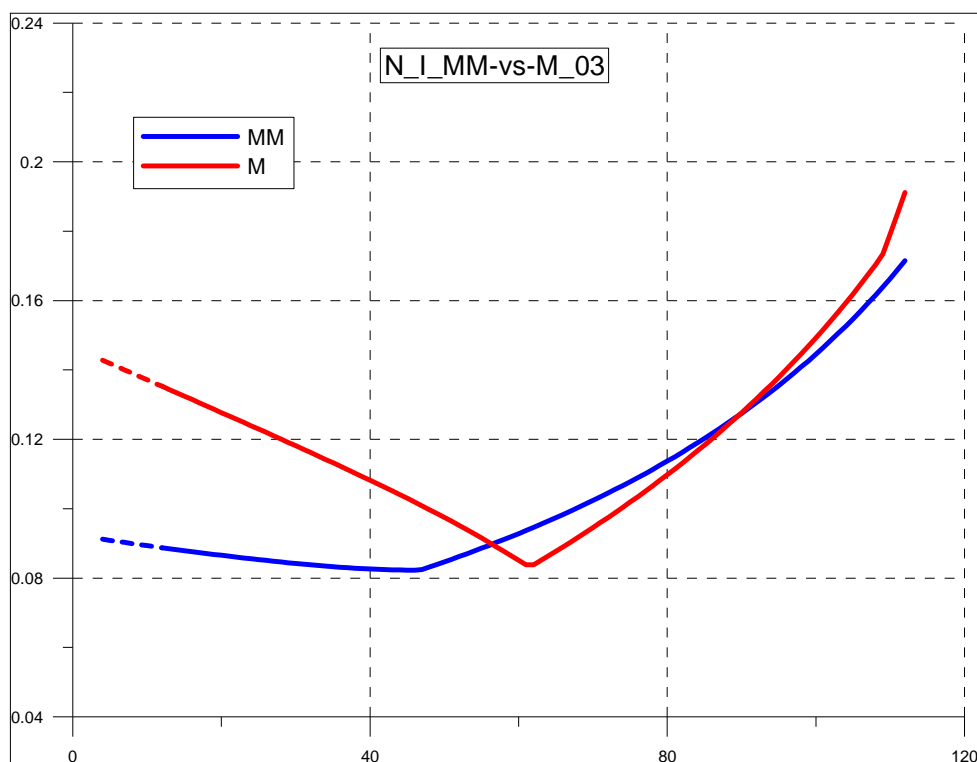


Figura V.215. WF del NAC en l'equip *INEL CPS-120* en configuracions *I_MM* i *I_M* (geometria de transmissió d'òptica paral·lela i radiació de $\text{Cu K}\alpha_1$) amb DC 0.3 i BH 0.30 (arranjaments *I_MM-2* i *I_M-2*). En blau WF de la configuració de mirall i monocromador. En vermell WF de la configuració de sols mirall.

V.2.1.3 COMPARATIVA DE LES WF AMB GEOMETRIA DE TRANSMISSIÓ

Es comparen les resolucions instrumentals obtingudes amb el NAC amb les òptiques paral·leles de transmissió: en l'equip *PANalytical X'Pert PRO MPD θ/θ* amb monocromador híbrid (configuració *TT_HM*); i en l'equip *INEL CPS-120* amb mirall i monocromador (configuració *I_MM*) i amb sols mirall (configuració *I_M*).

La figura V.216 compara les WF de les tres configuracions obtingudes de les mesures amb DC 0.1 i BH 0.10 (arranjaments experimentals *TT_HM-1*, *I_MM-1* i *I_M-1*). La figura V.217 compara les WF de les mateixes tres configuracions i DC 0.3, amb BH 0.19 i 0.38 pel cas de l'equip θ/θ (arranjaments *TT_HM-5* i *TT_HM-6*), i amb BH 0.30 pel cas de l'equip *INEL* (arranjaments *I_MM-2* i *I_M-2*). La figura V.218 compara les WF amb DC 0.5, amb BH 0.38 en l'equip θ/θ (arranjament *TT_HM-9*) i amb BH 0.30 per l'equip *INEL* i òptica de mirall i monocromador (arranjament *I_MM-3*).

La resolució que ofereix l'equip θ/θ és clarament superior a la que ofereix l'equip *INEL*.

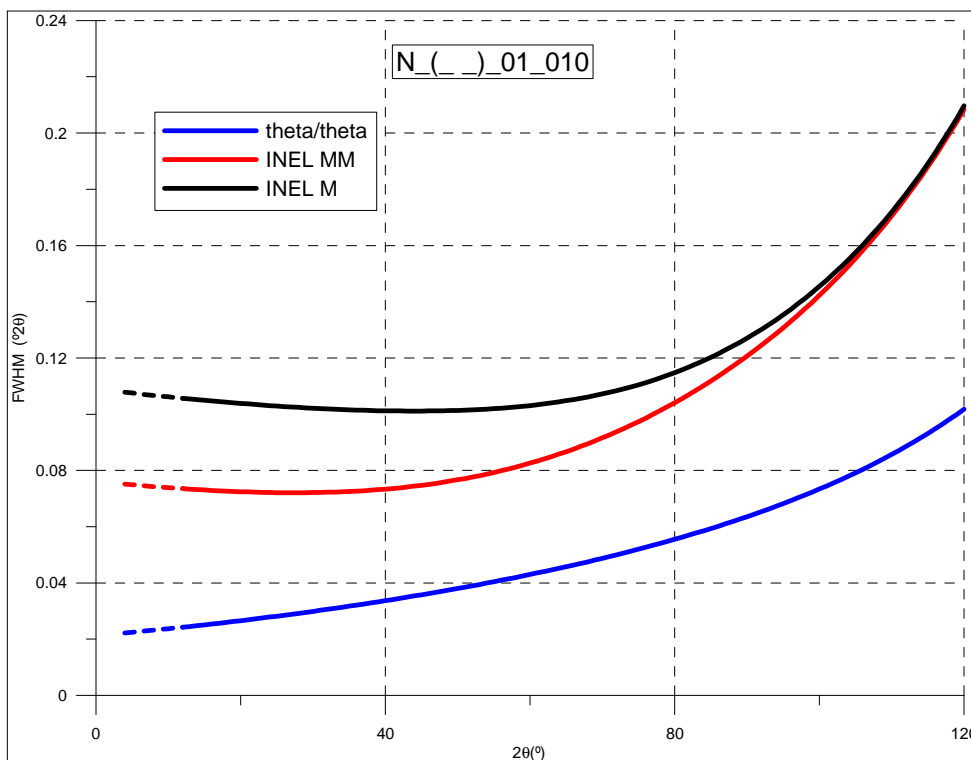


Figura V.216. WF obtingudes amb el NAC en geometries de transmissió d'òptica paral·lela, radiació de $\text{Cu K}\alpha_1$, DC 0.1 i BH 0.10. Comparativa entre equips: en blau en el θ/θ (configuració TT_{HM}); en vermell en l'equip *INEL* amb mirall i monocromador (configuració I_{MM}); i en negre en l'*INEL* i sols mirall (configuració I_M).

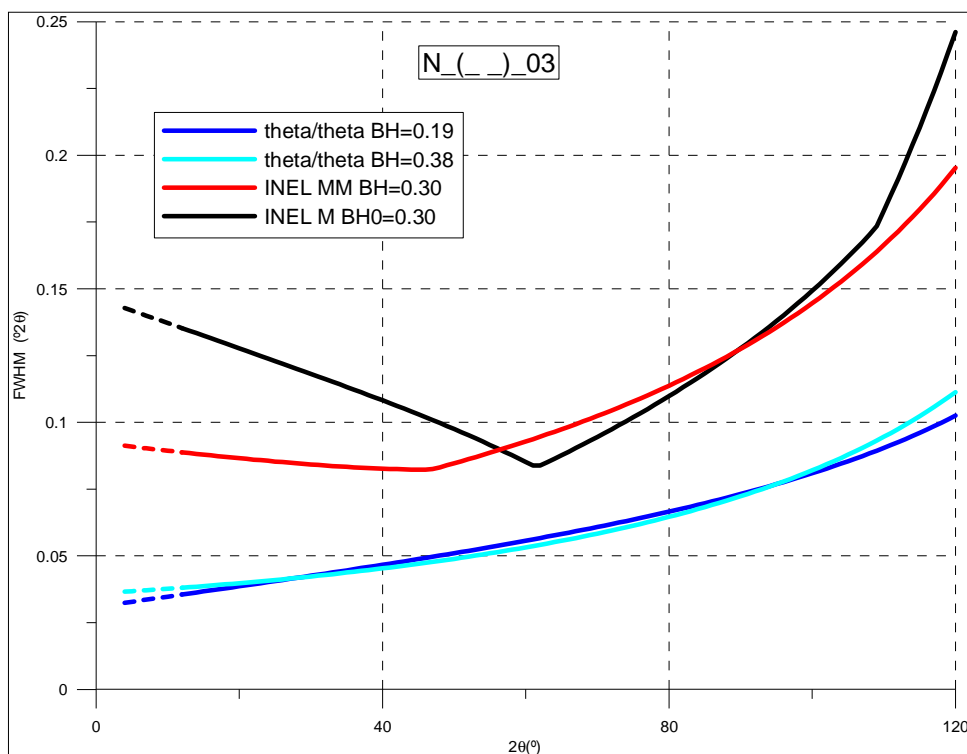


Figura V.217. WF obtingudes amb el NAC en geometries de transmissió d'òptica paral·lela, radiació de $\text{Cu K}\alpha_1$ i DC 0.3. Comparativa entre equips: en blau en el θ/θ i BH 0.19 i 0.38 (configuració TT_{HM}); en vermell en l'equip *INEL* amb mirall i monocromador i BH 0.30 (configuració I_{MM}); i en negre en l'*INEL* i sols mirall i BH 0.30 (configuració I_M).

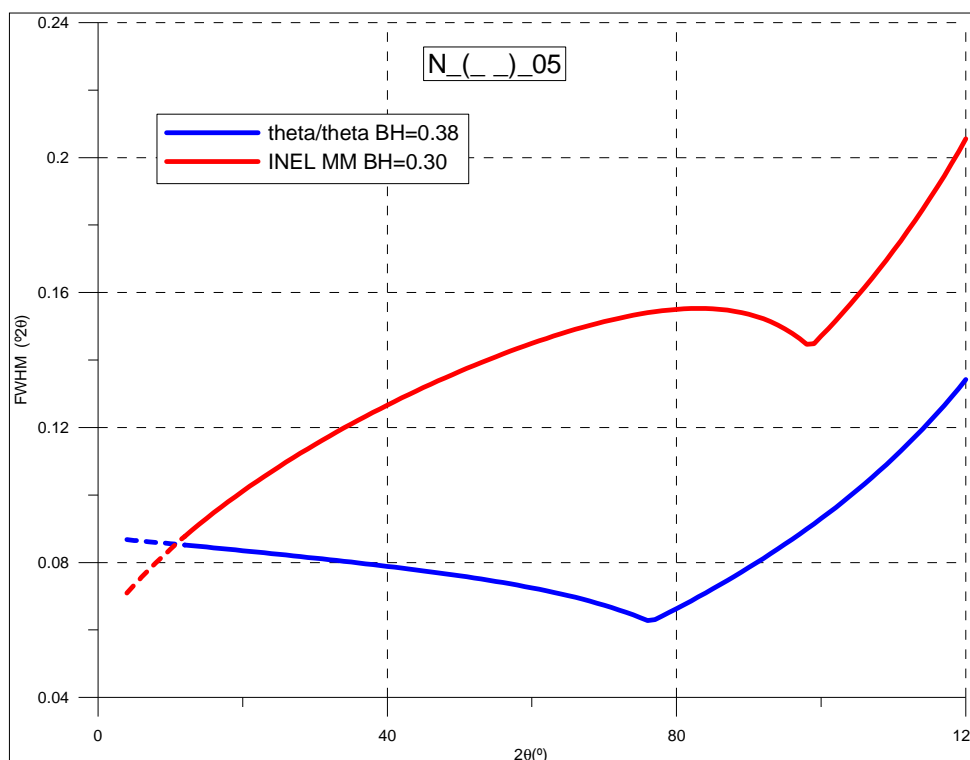


Figura V.218. WF obtingudes amb el NAC en geometries de transmissió d'òptica paral·lela, radiació de $\text{Cu K}\alpha_1$ i DC 0.5. Comparativa entre equips: en blau en el θ/θ i BH 0.38 (configuració *TT_HM*); en vermell en l'equip *INEL* amb mirall i monocromador i BH 0.30 (configuració *I_MM*).

V.2.2 MESURES EN GEOMETRIA DE REFLEXIÓ. RADIACIÓ $\text{K}\alpha_{1+2}$ DEL CU

Es presenten els resultats de dos parelles de mesures amb el LaB_6 SRM-660a. Una parella corresponent a la geometria d'òptica paral·lela de l'equip *Siemens D-500 S2* (vegeu el subcapítol II.2), i l'altre parella a la configuració d'òptica paral·lela i baixa resolució de l'equip *Philips MRD* (subcapítol II.4)

V.2.2.1 DIFRACTÒMETRE *SIEMENS D-500 S2* I ÒPTICA PER ANÀLISIS EN INCIDÈNCIA RASANT

Tal i com hem vist al subcapítol II.2 aquesta geometria, d'òptica paral·lela, és idònia per realitzar anàlisis d'incidència rasant, en els que l'angle d'incidència és fixa i es fan escombrats movent únicament el braç del feix difractat (escombrats 2θ). Malgrat tot en aquest treball considerem únicament escombrats convencionals $2\theta/\theta$, equivalents als que s'efectuen en configuracions d'òptica divergent Bragg-Brentano. S'han efectuant dues mesures variant entre elles el valor de la finestra de divergència (DS). La taula V.129 és la d'arranjaments experimentals d'aquestes dues mesures.

La mesura amb DS de 0.3° és del tot desaprofitable des del punt de vista d'anàlisi de perfil. Les formes dels pics són anòmales en qualsevol rang angular. S'observen asimetries i desdoblaments no sistematitzables. Cal treballar amb obertures angulars menors. A efectes pràctiques sols amb DS de 0.1° hi ha, en principi, possibilitats d'efectuar ajustos de perfil. Les figures V.219a i V.219b representen i comparen el diagrames experimentals de DS 0.3° (arranjament *S2_op-1*) i DS 0.1° (arranjament *S2_op-2*) en els rangs angulars de 20 a 32 i de 102 a $122^\circ 2\theta$.

Fitxer d'intensitats	L_S2_op-1.xrdml	L_S2_op-2.xrdml
Número de preparació de mostra	1	1
Codi de l'arranjament experimental	S2_op-1	S2_op-2
Característica distintiva de l'arranjament	DS=0.3°	DS=0.1°
Angle 2θ inicial / Angle 2θ final	20° / 152°	20° / 152°
Mida de pas / Temps de mesura	0.01° / 17 segons	0.01° / 17 segons
Fitxers FullProf	-	-

Taula 5.129. Arranjaments experimentals i altres característiques de les mesures en el LaB₆ SRM-660a en la configuració S2_op (geometria d'òptica paral·lela per incidència rasant i radiació de Cu K α_{1+2} en l'equip S2). DS=escletxa de divergència.

Amb les dades de DS de 0.1° és possible efectuar ajustos de perfil dels pics considerats individualment (o de diversos pics en un rang angular reduït, no superior a 10° 2 θ). Però, en canvi, els ajustos globals considerant el rang angular complet de mesura (o rangs angulars amplis) no són de cap manera aprofitables. Les causes són diverses:

- L'asimetria dels pics és variable en funció de 2 θ sent els pics més asimètrics a angles alts.
- La diferència angular entre els pics corresponents a les radiacions K α_1 i K α_2 no varia en funció de 2 θ com correspon a valors constants de les respectives longituds d'ona. És dir les dades indiquen valors lleugerament diferents de les longituds d'ona en funció de 2 θ . La diferència entre les dues longituds d'ona és inferior a l'esperada i disminueix en disminuir l'angle 2 θ .
- La relació d'intensitats entre els pics corresponents a la K α_1 i a la K α_2 està lluny de la teòrica del 50 % i no és constant en funció de 2 θ . La relació és inferior a la teòrica i tendeix a disminuir en augmentar 2 θ .
- Els pics corresponents a la K α_2 són, en general, un xic més estrets que els corresponents a la K α_1 .

Tot aquest conjunt de factors generen ajustos, tant si s'efectuen pel mètode de Rietveld com pel mètode de 'pattern-matching' de Le Bail, completament insatisfactoris. Es pot concloure en conseqüència que les dades amb aquesta configuració d'òptica paral·lela (S2_op) no són vàlides per efectuar estudis que requereixen anàlisi de perfil. En aquest sentit cal remarcar, tot i que no s'ha estudiat en aquest treball, que les dades que s'obtenen d'escombrats 2 θ amb valors fixos de l'angle d'incidència (generalment angles petits per efectuar estudis d'incidència rasant) són, en principi, igualment no vàlides per anàlisi de perfil.

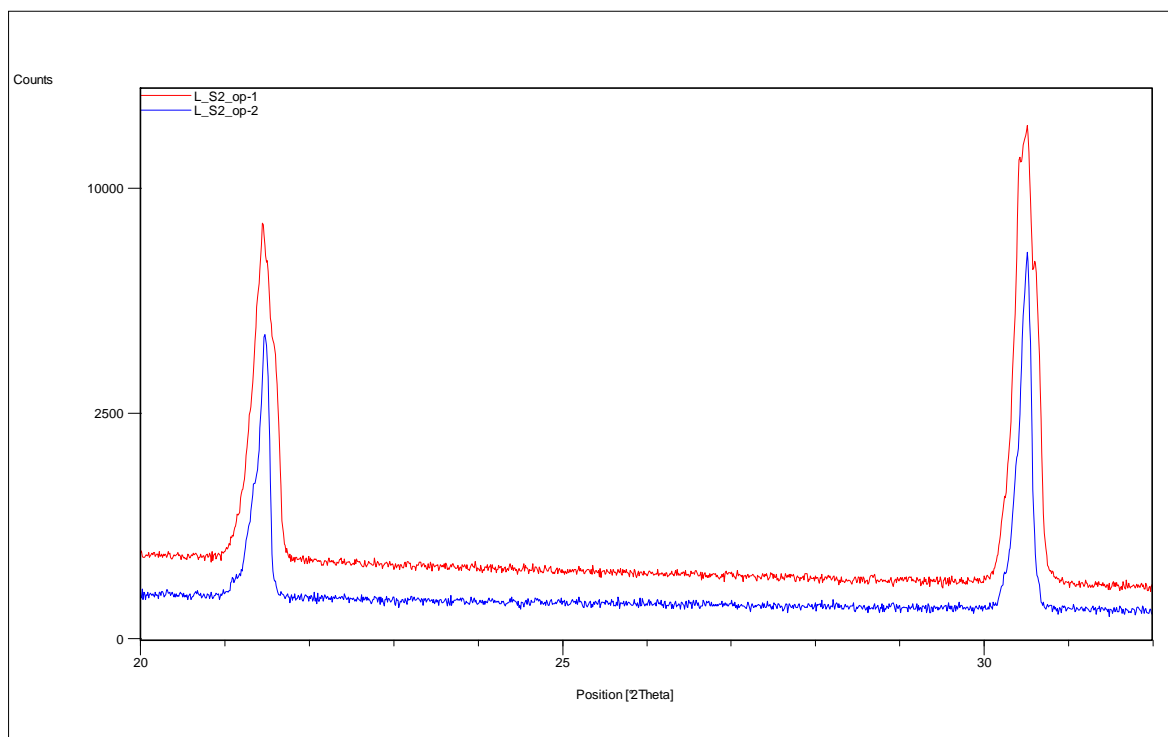


Figura V.219a. Diagrames experimentals, en el rang angular de 20 a 32° 2θ, corresponents a les mesures amb el LaB₆ SRM-660a en la configuració S2_op (equip S2 en geometria d'òptica paral·lela i radiació de Cu Kα₁₊₂) amb DS de 0.3° i 0.1° (arranjaments S2_op-1 i S2_op-2 respectivament).

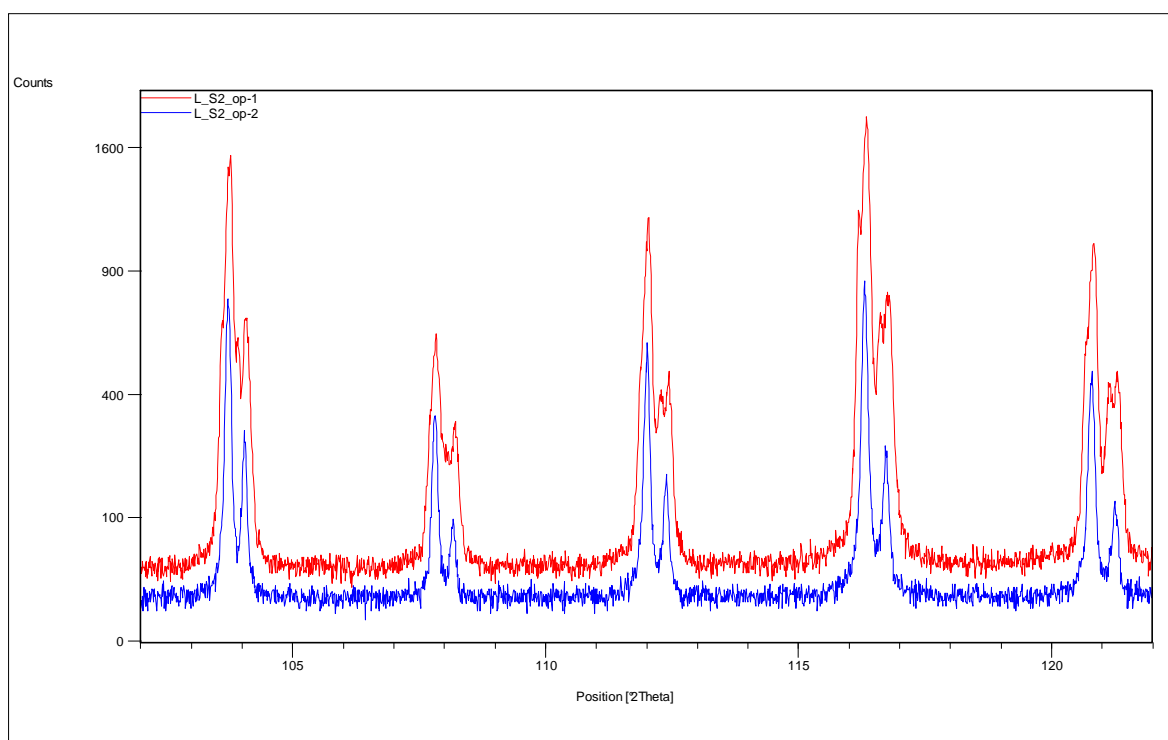


Figura V.219b. Diagrames experimentals, en el rang angular de 102 a 122° 2θ, corresponents a les mesures amb el LaB₆ SRM-660a en la configuració S2_op (equip S2 en geometria d'òptica paral·lela i radiació de Cu Kα₁₊₂) amb DS de 0.3° i 0.1° (arranjaments S2_op-1 i S2_op-2 respectivament).

V.2.2.2 DIFRACTÒMETRE *PHILIPS MRD* I ÒPTICA DE BAIXA RESOLUCIÓ

La taula V.130 és la taula d'arranjaments experimentals corresponents a les dues mesures efectuades en aquesta configuració⁵⁶, amb el LaB6 SRM-660a.

Fitxer d'intensitats	L_MRD-1.xrdml	L_MRD-2.xrdml
Número de preparació de mostra	1	2
Codi de l'arranjament experimental	MRD	MRD
Característica distintiva de l'arranjament	BH=1 BW=4 No RS	BH=1 BW=2 RS=0.45
Angle 2θ inicial / Angle 2θ final	20° / 152°	20° / 152°
Mida de pas / Temps de mesura	0.03° / 15 segons	0.02° / 35 segons
Fitxers FullProf	L_MRD-1_est.*	L_MRD-1_pm.*

Taula 5.130. Arranjaments experimentals i altres característiques de les mesures en el LaB₆ SRM-660a en la configuració *MRD* (geometria d'òptica paral·lela de baixa resolució, amb radiació de Cu K α_{1+2} en l'equip *MRD*). BH=alçada del feix; BW=amplada del feix; RS=finestra de recepció.

La figura V.220 compara els diagrames experimentals obtinguts en el rang angular de 20 a 90° 2θ. Com cal esperar el diagrama de l'arranjament sense l'anomenada finestra de recepció (arranjament *MRD-1*) (vegeu subcapítol II.4), és molt més intens al de l'arranjament amb la finestra de recepció de 0.45° (arranjament *MRD-2*). Per altra banda queda clar que l'arranjament *MRD-1* és de menys resolució doncs els pics són molt més amples.

A diferència del cas de la configuració d'òptica paral·lela i reflexió de l'equip *Siemens D-500 S2* (*S2_op*), en aquest cas les dades són utilitzables, tot i que amb limitacions, per anàlisis globals de perfil.

Resultats dels afinaments

Malgrat en els dos casos els resultats dels afinaments 'pattern-matching' són lleugerament millors als afinaments Rietveld d'estructura, aquest segons es poden igualment considerar vàlids. Amb tot, en el cas de l'arranjament de RS de 0.45° (*MRD-2*) la gràfica Rietveld mostra alguns desajustos en alguns pics difícils de justificar. Presentem els resultats de l'afinament Rietveld d'estructura en el cas de l'arranjament sense RS (*MRD-1*), i de l'afinament 'pattern-matching' en el cas de l'arranjament amb RS (*MRD-2*).

En el cas de l'arranjament sense RS (*MRD-1*) el valor dels paràmetres *S_L* i *D_L*, per la correcció d'asimetria per divergència axial segons FINGER, COX i JEPHCOAT [2], utilitzat en els ajustos ha estat de 0.04 (obtingut després d'ajust amb el programa XRFit del pic corresponent a la reflexió 110 a 30.4° 2θ). En canvi, en el cas de les dades amb RS de 0.45° (*MRD-2*) no s'ha aplicat correcció doncs no s'observa asimetria.

Les figures V.221 i V.222 representen les gràfiques Rietveld obtingudes. Les corbes de diferències reflecteixen la dificultat de modelar amb precisió els perfils observats.

⁵⁶ Tal i com s'ha comentat en el subcapítol II.4 aquesta configuració d'òptica paral·lela és també adequada per anàlisis d'incidència rasant. Amb tot les dades en les que s'ha treballat corresponen a escombrats 2θ/θ.

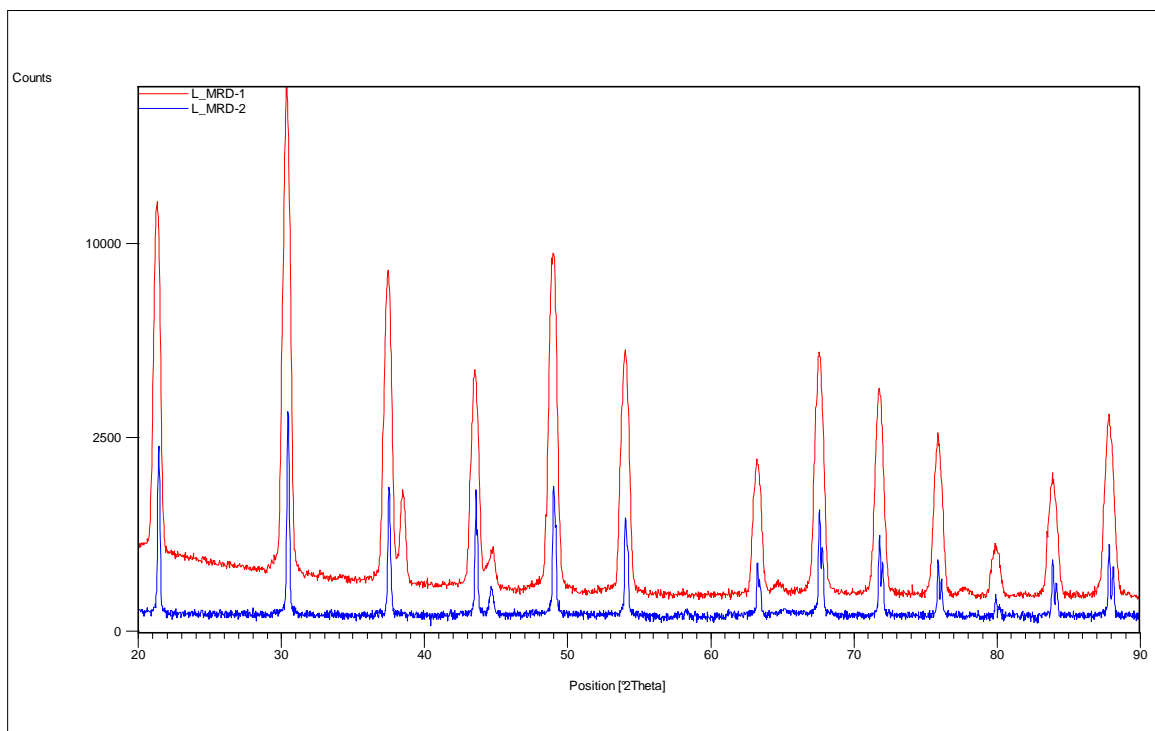


Figura V.220. Diagrames experimentals, en el rang angular de 20 a 90° 2 θ , corresponents a les mesures amb el LaB₆ SRM-660a en la configuració MRD (equip MRD en configuració d'òptica paral·lela de baixa resolució, amb radiació de Cu K α_{1+2}), amb i sense RS de 0.45° en el feix difractat (arranjaments MRD-1 i MRD-2 respectivament). Els pics a 38.5, 44.8, 64.8 i 77.8° 2 θ són d'impureses d'Alumini del portamostres.

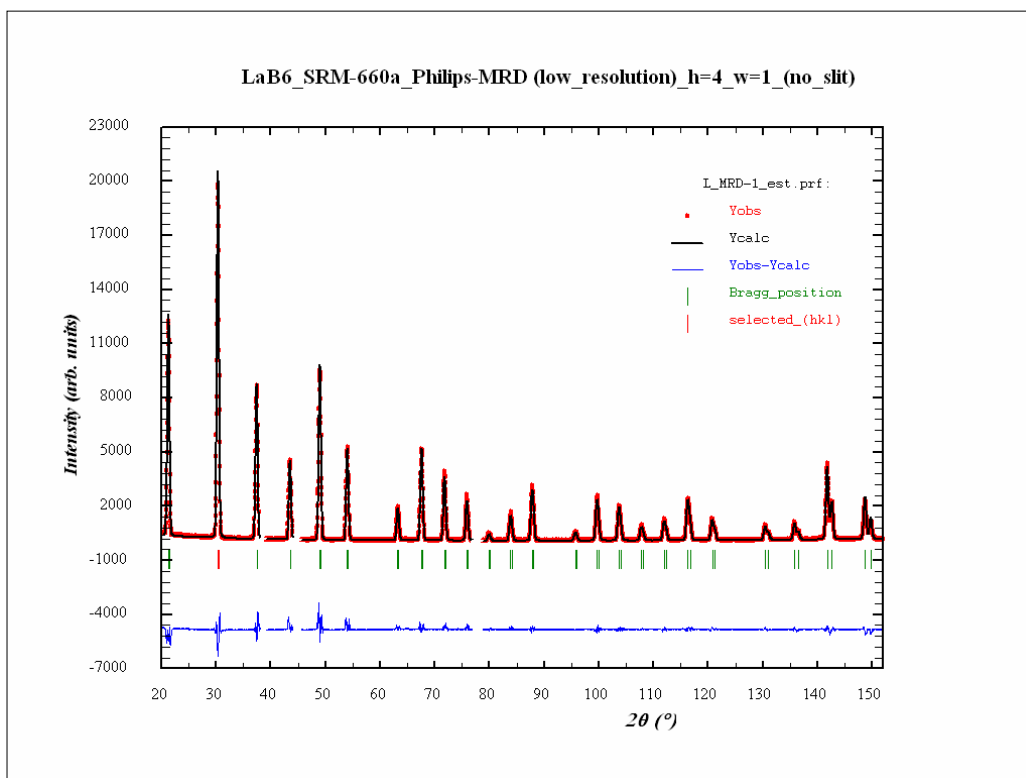


Figura V.221. Gràfica corresponent a l'ajust Rietveld d'estructura del LaB₆ SRM-660a en l'arranjament experimental MRD-1 (equip MRD en geometria d'òptica paral·lela de baixa resolució, radiació de Cu K α_{1+2} , sense RS). Les zones angulars dels pics d'Alumini del portamostres s'han exclòs de l'afinament.

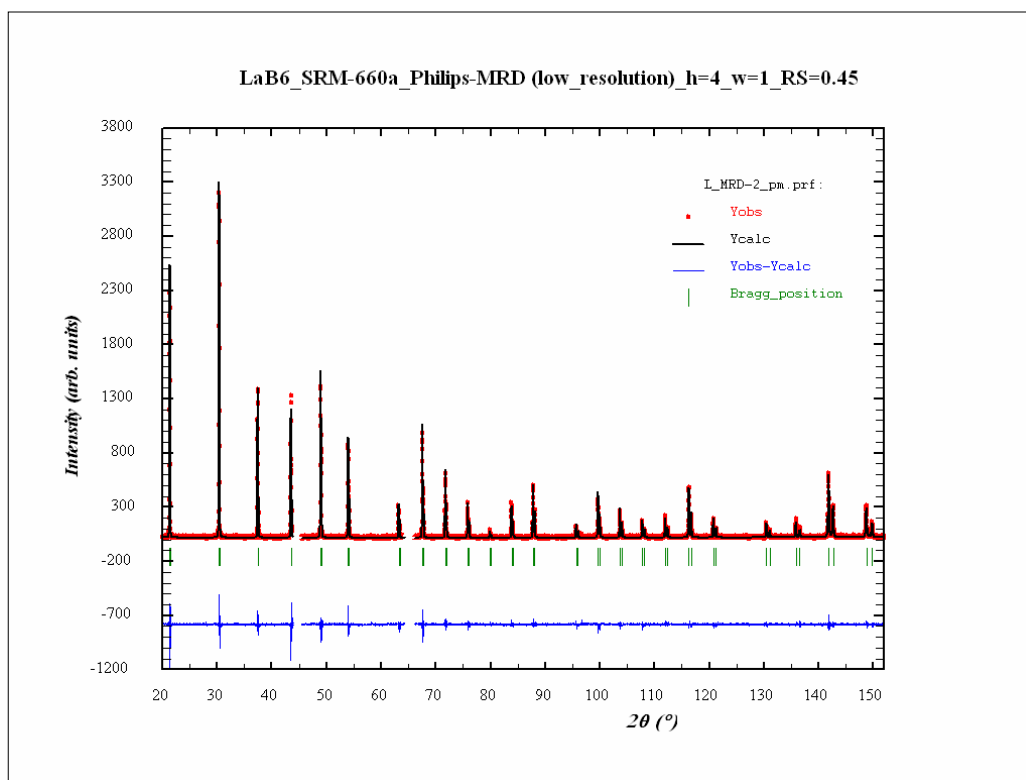


Figura V.222. Gràfica Rietveld corresponent a l'ajust 'pattern-matching' del LaB_6 SRM-660a en l'arranjament experimental *MRD-2* (equip *MRD* en geometria d'òptica paral·lela de baixa resolució, radiació de $\text{Cu K}\alpha_{1+2}$, amb RS de 0.45°). Les zones angulars dels pics d'Alumini del portamostres s'han exclòs de l'afinament.

La taula 5.131 reporta els índex d'acord obtinguts, i la taula 5.132 els paràmetres de cel·la i els paràmetres estructurals afinables junt amb els de referència. Els paràmetres de cel·la esdevenen significativament menors als de referència. La coordenada atòmica i els factors de temperatura (afinament Rietveld d'estructura de l'arranjament *MRD-1* sense RS) són raonables.

Fitxers FullProf	R_p	R_{wp}	R_B	R_F	R_E	Chi^2	Nº paràmetres ajustats
L_MRD-1_est.*	6.87	9.75	4.82	2.29	4.27	5.20	17^{57}
L_MRD-2_pm.*	13.3	18.5	-	-	15.0	1.52	18

Taula 5.131. Número de paràmetres i residuals resultat dels afinaments pel LaB_6 SRM-660a en configuració *MRD* (geometria d'òptica paral·lela de baixa resolució i radiació de $\text{Cu K}\alpha_{1+2}$ en l'equip *MRD*).

Fitxers FullProf	a (Å)	x(B)	B(B)	B(La)
L_MRD-1_est.*	4.15637(3)	0.1998(21)	0.152(161)	0.120(21)
L_MRD-2_pm.*	4.15615(2)	-	-	-
Valors de referència	4.15692(1)	0.1975(1)	0324	0.411

Taula 5.132. Paràmetre de cel·la, coordenada x del Bor i factors de temperatura isotròpics obtinguts dels afinaments Rietveld del LaB_6 SRM-660a en configuració *MRD* (geometria d'òptica paral·lela de baixa resolució i radiació de $\text{Cu K}\alpha_{1+2}$ en l'equip *MRD*). Els valors de referència són el del certificat NIST del patró SRM-660a en el cas del paràmetre de cel·la [4] i els de la determinació estructural en el cas de la coordenada fraccionària i dels factors de temperatura [5].

⁵⁷ Ha estat necessari fixar el paràmetre X de la funció de THOMSON, COX, HASTINGS pseudo-Voigt [3] a un valor molt proper a zero per aconseguir la convergència dels afinaments.

Les funcions de resolució (WF)

En el cas de l'afinament de la configuració sense RS els pics són molt gaussians: η varia de 0.10 a angle baix a 0.26 a angle alt. En canvi en l'arranjament MRD-2 amb RS de 0.45° els pics són més lorentzians: η varia de 0.17 a angle baix a 0.71 a angle alt.

La figura V.223 representa les dues WF obtingudes. La resolució és clarament inferior en el cas de l'arranjament sense RS (*MRD-1*). A més la WF d'aquest arranjament sense RS és atípica per quan les FWHM disminueixen per angles 2θ superiors a 135° . La figura V.224 compara les dues WF de la configuració *MRD* d'òptica paral·lela i reflexió amb algunes de les més característiques de configuracions de geometria Bragg-Brentano i radiació de $\text{Cu K}\alpha_{1+2}$. La resolució millor de la configuració *MRD*, la de l'arranjament *MRD-2* sense RS, és pitjor àdhuc que l'oferta per la configuració de l'equip S1 amb RS de 0.15.

Com a resum es pot dir que amb dades d'escombrats $2\theta/\theta$ de la configuració *MRD*, es pot treballar a nivell d'anàlisi de perfil, però amb limitacions doncs les formes dels pics són difícils de modelar i les resolucions instrumentals són relativament dolentes. Per aquest motiu, i tenint en compte que en aquest treball no hi ha altres mesures aprofitables a nivell d'anàlisi de perfil en configuracions d'òptica paral·lela i reflexió, no considerarem aquestes WF en les comparacions globals.

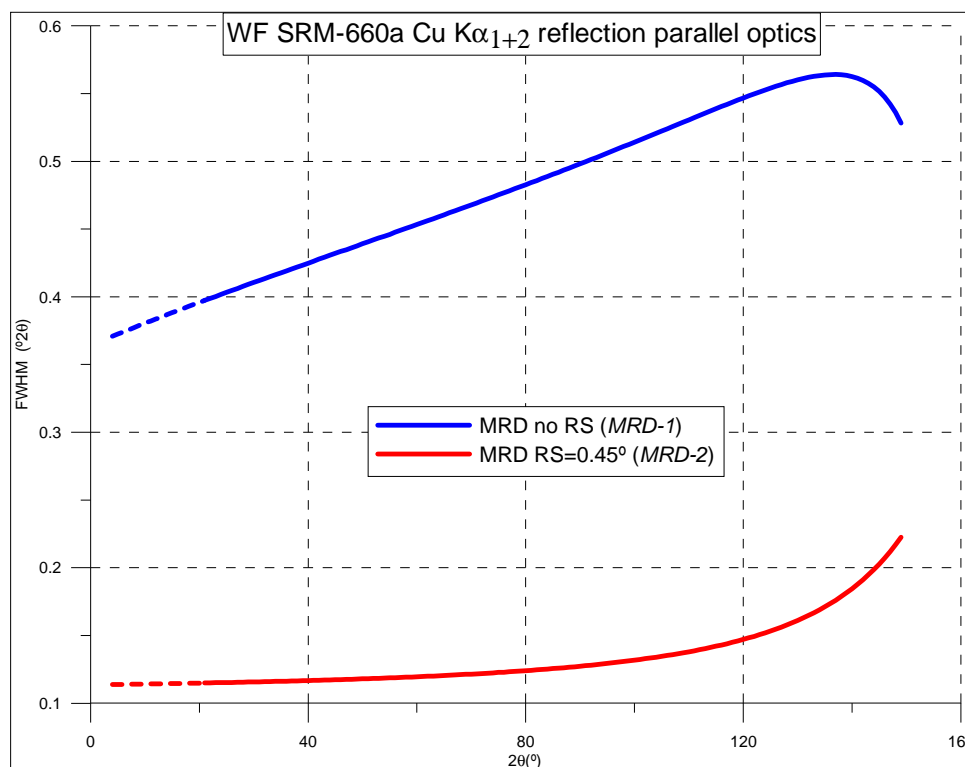


Figura V.223. WF dels afinaments amb el LaB_6 SRM-660a en les configuracions *MRD* (difractòmetre *MRD* en òptica paral·lela de baixa resolució i radiació de $\text{Cu K}\alpha_{1+2}$): Rietveld d'estructura en el cas de l'arranjament sense RS (*MRD-1*); 'pattern-matching' en el cas de l'arranjament amb RS de 0.45° (*MRD-2*).

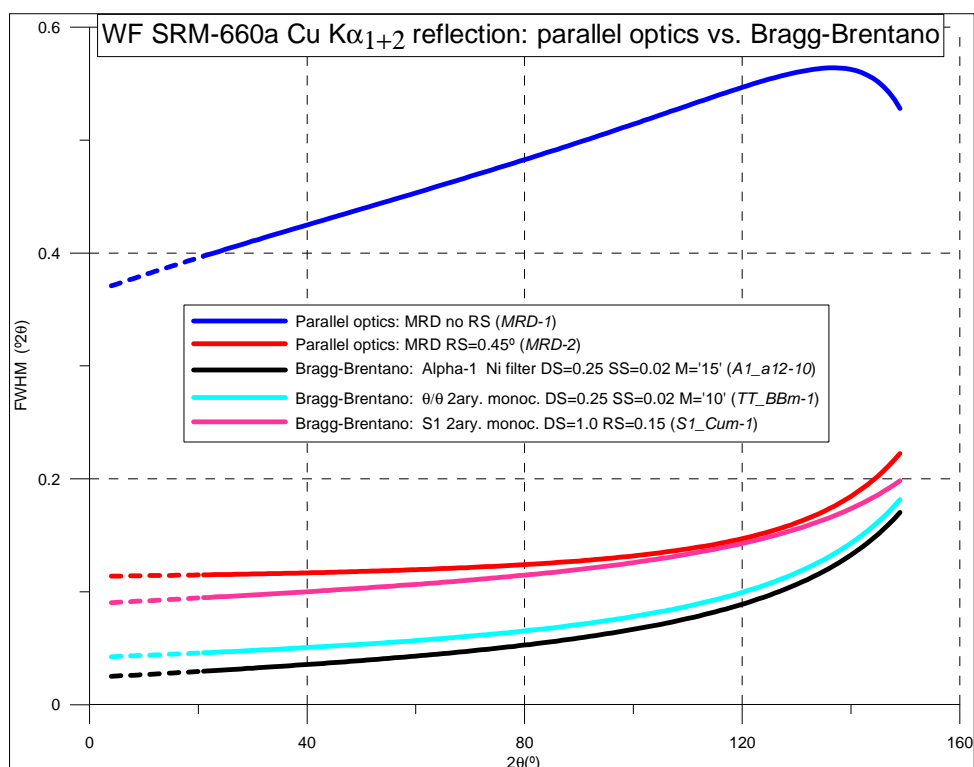


Figura V.224. WF d'afinaments amb el LaB_6 SRM-660a, radiació de $\text{Cu } K\alpha_{1+2}$ i reflexió. Comparativa entre les WF de la configuració MRD d'òptica paral·lela, i algunes de les més característiques de configuracions de geometria Bragg-Brentano.

V.3 COMPARATIVA DE LES WF DE GEOMETRIA BRAGG-BRENTANO I REFLEXIÓ AMB LES DE GEOMETRIA D'ÒPTICA PARAL·LELA I TRANSMISSIÓ

Es comparen les WF de mesures amb radiació $\text{Cu } K\alpha$ ($K\alpha_1$ o $K\alpha_{1+2}$) dels patrons utilitzats en les dues configuracions. És el cas del LaB_6 SRM-660a, del NAC, del Silici SRM-640c, del Al_2O_3 SRM-676 i de l'Amoxicil·lina Trihidrat. Es comparen les WF considerades representatives de cada patró i de cada geometria.

V.3.1 LES WF DEL LaB_6

De geometria Bragg-Brentano, i en base a la comparativa presentada al subapartat V.1.3.1, considerarem quatre WF, corresponents a les següents mesures entre les quals s'observen variacions significatives:

1. Mesura amb radiació $K\alpha_1$ en l'equip *Alpha-1*, amb DS de 0.25° , SS de 0.02 radiants i M de '10' (arranjament experimental *A1_a1-2*).
2. Mesura amb radiació $K\alpha_{1+2}$ en l'equip *Alpha-1* monocromatitzant amb filtre de Níquel, amb DS de 1.0° , SS de 0.04 radiants i M de '20' (arranjament *A1_a12-1*).
3. Mesura amb radiació $K\alpha_{1+2}$ en l'equip *S-1* amb monocromador secundari, amb DS de 1.0° i RS de 0.05° (arranjament *S1_Cum-3*).
4. Mesura amb radiació $K\alpha_{1+2}$ en l'equip *S-1* amb monocromador secundari, amb DS de 1.0° i RS de 0.15° (arranjament *S1_Cum-1*).

De geometria de transmissió i tenint en compte la figura V.186 considerarem únicament la WF de la mesura en l'equip θ/θ amb DC 0.3 i BH 0.38 (arranjament experimental *TT_HM-6*).

La figura V.225 compara les cinc WF. Les amplades dels pics són sensiblement inferiors en geometria d'òptica paral·lela i transmissió que en el cas de millor resolució en geometria d'òptica divergent Bragg-Brentano i reflexió.

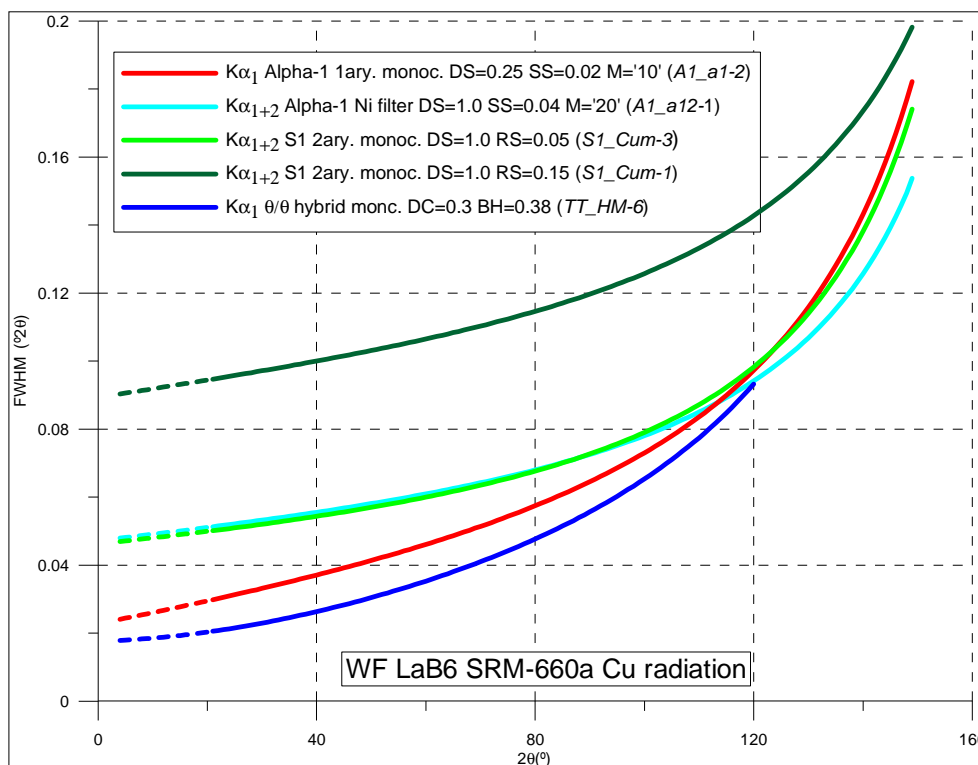


Figura V.225. WF representatives del LaB₆ SRM-660a amb radiació Cu K α . Comparativa entre les obtingudes amb dades de geometria Bragg-Brentano i les obtingudes en geometria d'òptica paral·lela i transmissió.

V.3.2 LES WF DEL NAC

De les mesures en geometria Bragg-Brentano considerarem les WF de la mesura de radiació K α_1 en l'equip Alpha-1, amb DS 0.25°, SS 0.02 radiants i M '10' (arranjament experimental A1_a1-2), i la de radiació K α_{1+2} en l'equip S-1 amb monocromador secundari, amb DS 1.0° i RS de 0.05° (arranjament S1_Cum-3).

De geometria de transmissió considerarem les WF obtingudes de mesures en l'equip θ/θ amb DC 0.1 i BH 0.10 (arranjament TT_HM-1), de DC 0.3 i BH 0.38 (arranjament TT_HM-6) i de DC 0.7 diluït i BH 0.76 (arranjament TT_HM-11), i les obtingudes en l'equip INEL amb DC 0.1 i BH 0.10 amb mirall i monocromador (arranjament I_MM-1) i amb sols mirall (arranjament I_M-1).

La figura V.226 compara les dues WF de geometria Bragg-Brentano, amb les cinc de geometria d'òptica paral·lela i transmissió. La configuració que ofereix millor resolució és la d'òptica paral·lela de l'equip θ/θ amb DC 0.1 i BH 0.10 (arranjament TT_HM-1). En passar a DC 0.3 i BH 0.38 (arranjament TT_HM-6) la resolució disminueix i esdevé molt similar a la de la millor WF en geometria Bragg-Brentano, la de radiació K α_1 en l'equip Alpha-1 amb DS de 0.25°, SS de 0.02 radiants i M='10' (arranjament A1_a1-2). La WF de la configuració d'òptica paral·lela i transmissió de l'equip INEL amb mirall i monocromador amb DC 0.1 i BH 0.10 (arranjament I_MM-1), indica lleugera pitjor resolució que l'obtinguda en l'equip S1 amb monocromador secundari DS=1.0 i RS=0.05 (arranjament S1_Cum-3). Finalment s'observa que les resolucions de la mesura de transmissió en l'equip θ/θ amb el capil·lar més gruixut de 0.7 mil·límetres (arranjament TT_HM-11), i la de la mesura en l'equip INEL amb sols monocromador amb DC 0.10 i BH 0.10 (arranjament I_M-1) són pitjors que totes les obtingudes en geometria Bragg-Brentano (probablement són del mateix ordre que la cal esperar de l'equip S1 amb monocromador secundari DS=1.0 i RS=0.15, no obtinguda en el cas del NAC).

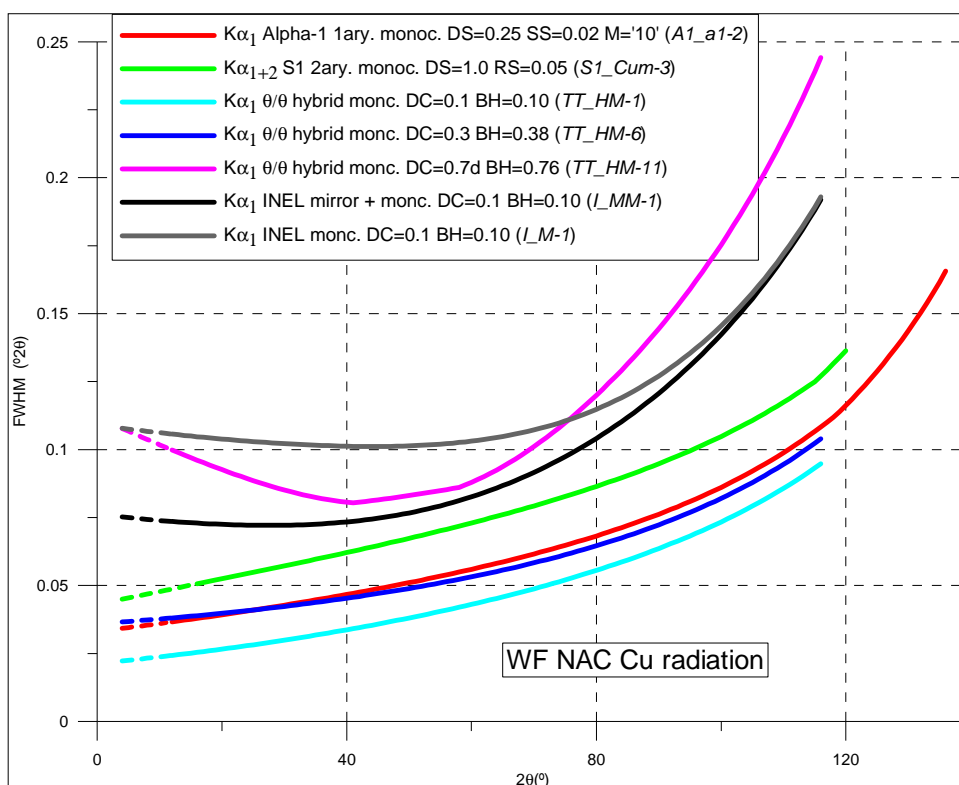


Figura V.226. WF representatives del NAC amb radiació Cu $K\alpha$. Comparativa entre les obtingudes amb dades de geometria Bragg-Brentano i les obtingudes en geometria d'òptica paral·lela i transmissió.

V.3.3 LES WF DEL SILICI

A la figura V.227 es comparen les WF obtingudes de les mesures en geometria de reflexió Bragg-Brentano, en l'equip *Alpha-1* i radiació $K\alpha_1$, DS 0.25° , SS 0.02° radiants i M '10' (arranjament experimental *A1_a1-2*), i en l'equip *S1* amb monocromador secundari, radiació $K\alpha_{1+2}$, DS 1.0° i RS 0.05° (arranjament *S1_Cum-3*), amb la de geometria d'òptica paral·lela i transmissió amb radiació $K\alpha_1$ en l'equip θ/θ amb DC 0.3 i BH 0.19 (arranjament *TT_HM-5*).

Exceptuant la zona extrapolada d'angles més baixos (2θ inferiors a 40°) els pics són més estrets en el cas de la mesura en geometria d'òptica paral·lela i transmissió.

V.3.4 LES WF DEL Al_2O_3

Com en el cas de Silici es comparen dues WF de geometria Bragg-Brentano amb una de geometria d'òptica paral·lela i transmissió: l'obtinguda de la mesura en l'equip *Alpha-1* i radiació $K\alpha_1$, DS per IL 5 mil·límetres, SS 0.02° radiants i M '10' (arranjament *A1_a1-6*); l'obtinguda de la mesura en l'equip *S1* amb monocromador secundari, radiació $K\alpha_{1+2}$, DS 1.0° i RS 0.05° (arranjament *S1_Cum-3*); i l'obtinguda de la mesura en l'equip θ/θ amb radiació $K\alpha_1$ DC 0.3 i BH 0.19 (arranjament *TT_HM-5*).

La figura V.228 representa la comparació. A l'igual que en el cas del Silici els pics són més estrets en la mesura de transmissió, tot i que sols per angles 2θ majors de 50° . Per angles inferiors les WF indiquen millor resolució pel cas de l'arranjament *A1_a1-6* de l'equip *Alpha-1*.

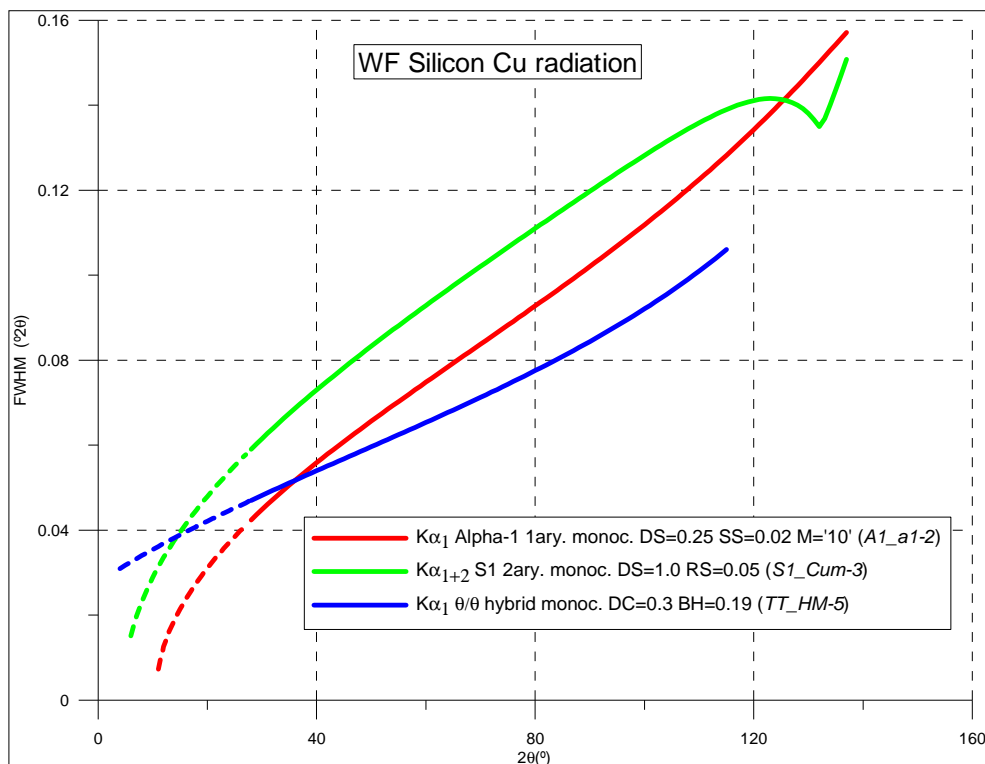


Figura V.227. WF representatives del Silici SRM-640c amb radiació Cu $K\alpha$. Comparativa entre les obtingudes amb dades de geometria Bragg-Brentano i l'obtinguda en geometria d'òptica paral·lela i transmissió.

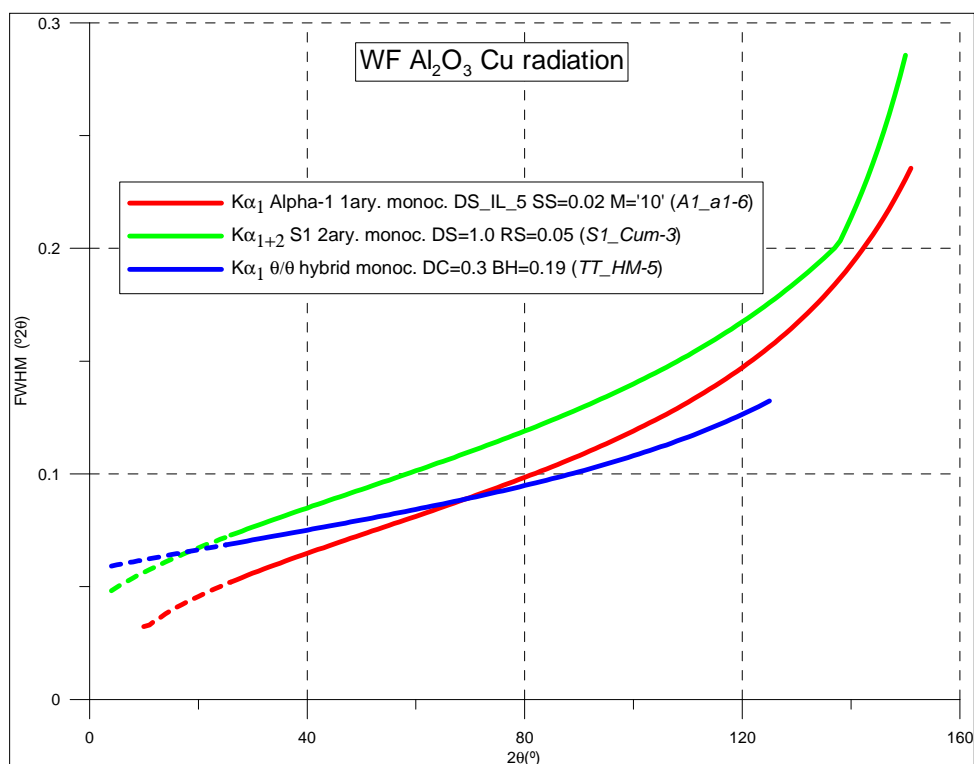


Figura V.228. WF representatives del Al_2O_3 SRM-676 amb radiació Cu $K\alpha$. Comparativa entre les obtingudes amb dades de geometria Bragg-Brentano i l'obtinguda en geometria d'òptica paral·lela i transmissió.

V.3.5 LES WF DE L'AMOXICIL·LINA TRIHIDRAT

Es consideren per una banda les WF de geometria de reflexió Bragg-Brentano obtingudes de dues mesures en l'equip *Alpha-1*, DS 0.125°, SS 0.02 radiants i M '10': Una amb radiació $K\alpha_1$ i les condicions de màxima resolució (vegeu, per exemple, l'apartat V.1.3.7) (arranjament A1_a1-

4); i l'altre amb radiació $K\alpha_{1+2}$ i monocromatitzant amb filtre de Níquel (arranjament $A1_a12-13$). Per altra banda es considera la mesura de $K\alpha_1$ de geometria d'òptica paral·lela de transmissió de l'equip θ/θ amb DC 0.3 i BH 0.19 (arranjament TT_HM-5).

A la figura V.229 es representen les tres WF. La resolució que ofereix la mesura en transmissió és clarament superior a la de les mesures en reflexió. Amb tot per $2\theta < 12^\circ$, les amplades a mitja alçada resulten menors en el cas de la mesura en les condicions de màxima resolució en l'equip alfa amb radiació $K\alpha_1$.

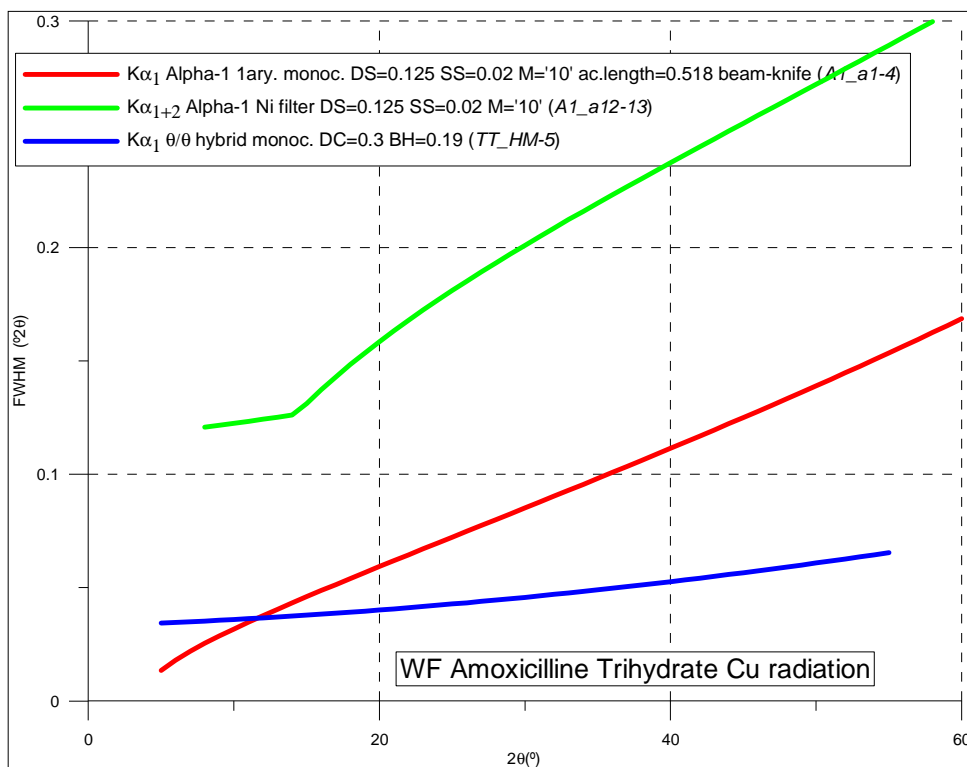


Figura V.229. WF del Trihidrat d'Amoxicilina amb radiació Cu $K\alpha$. Comparativa entre les obtingudes amb dades de geometria Bragg-Brentano i l'obtinguda en geometria d'òptica paral·lela i transmissió.

REFERÈNCIES

- [1] *Incident beam monochromatros*, Chapter 7 in part II in *X'Pert PRO, X-ray diffraction system, User's guide*, Third edition, 2002, Philips Analytical V.V., 7600 AA Almelo, The Netherlands.
- [2] FINGER, L.W.; COX, D.E.; JEPHCOAT, A.P. "A correction for Powder Diffraction Peak Asymmetry due to Axial Divergence". *J. Appl. Cryst.* Vol. 27 (2004): p.892-900.
- [3] THOMSON, P.; COX, D.E.; HASTINGS, J.B. "Rietveld Refinement of Debye-Scherrer Synchrotron X-ray Data from Al₂O₃". *J. Appl. Cryst.* Vol. 20 (1987): p.79-83.
- [4] CLINE, J.P.; DESLATTES, R.D.; STAUDENMANN, J.L.; HUDSON, L.T.; HENINS, A.; CHEARY, R.W. "NIST Certificate, SRM-660a Lanthanum Hexaboride Powder, Line Position and Line Shape Standard for Powder Diffraction", NIST, Gaithersburg, MD 20899, USA, (2000).
- [5] ELISEEV, A.A.; EFREMMOV, V.A.; KUZ'MICHEVA, G.M.; KONOVALOVA, E.S.; LAZORENKO, V.I.; PADERNO, Y.B.; KHLYYUSTOVA, S.Y. "X-Ray structural investigation of single crystals of lanthanum, cerium and samarium hexaborides", *Kristallografia*. Vol. 31 (1986): p. 803-805.
- [6] McCUSKER, L.B.; VON DREELE, D.E.; COX, D.E.; LOUËR, D.; SCARDI, P. "Rietveld refinement guidelines", *J. Appl. Cryst.* Vol. 32 (1999): p. 36-50.
- [7] LOUËR, D.; LANGFORD, J.I. "Peak Shape and Resolution in Conventional Diffractometry with Monochromatic X-rays". *J. Appl. Cryst.*, Vol. 21 (1988): p. 430-437.
- [8] Fitxer *standard.clp* pel calibratge del detector *INEL CPS-120* a través del software WinFit d'INEL (2000), INEL Z.A CD 405, 45410 Artenay, France.
- [9] CLINE, J.P.; DESLATTES, R.D.; STAUDENMANN, J.L.; KESSLER, E.G.; HUDSON, L.T.; HENINS, A.; CHEARY, R.W. "NIST Certificate, SRM-640c Silicon Powder, Line Position and Line Shape Standard for Powder Diffraction", NIST, Gaithersburg, MD 20899, USA, (2000).
- [10] The International Union of Crystallography eds., *International Tables for X-Ray Crystallography Volume III: Physical and Chemical Tables.*, 2nd edition, p. 237, Dordrecht (Holland): D. Reidel Publishing company, 1985.
- [11] CLINE, J.P.; WINBURN, R.; MINOT, R.D.; VON DREELE, R.B.; HUQ, A.; STEPHENS, P.W. "NIST Certificate of Analysis, SRM-676, Alumina internal Standard for Quantitative Analysis by X-Ray Powder Diffraction", NIST, Gaithersburg, MD 20899, USA, (2005).
- [12] OETZEL, M; HEGER, G. "Laboratory X-ray powder diffraction: a comparison of different geometries with special attention to the usage of the CuKalpha doublet", *J. Appl. Cryst.* Vol. 32 (1999): p. 799-807.
- [13] BOLES, M.O.; GIRVEN, R.J.; GANE, P.A.C.; "The Structure of Amoxicillin Trihydrate and a Comparison with the Structures of Ampicillin", *Acta Cryst .B*, Vol. 34 (1978): p. 461-466.
- [14] Fitxa PDF#33-1528, *Powder Diffraction File* (2007). *International Centre for Diffraction Data* (ICDD), 12 Campus Boulevard., Newton Square, Pennsylvania 19073-3273, USA.
- [15] Fitxa PDF#85-1071, *Powder Diffraction File* (2007). *International Centre for Diffraction Data* (ICDD), 12 Campus Boulevard., Newton Square, Pennsylvania 19073-3273, USA.
- [16] Fitxa PDF#78-2427, *Powder Diffraction File* (2007). *International Centre for Diffraction Data* (ICDD), 12 Campus Boulevard., Newton Square, Pennsylvania 19073-3273, USA.
- [17] Fitxa PDF#33-699, *Powder Diffraction File* (2007). *International Centre for Diffraction Data* (ICDD), 12 Campus Boulevard., Newton Square, Pennsylvania 19073-3273, USA.
- [18] HUBARD, C.R.; ZHANG, Z.; MCKENZIE, R.L. "NIST Certificate of Analysis, SRM-660, Instrument Line Position and Profile Shape Standard, For X-Ray Powder Diffraction", NIST, Gaithersburg, MD 20899, USA, (1989).

- [19] RODRIGUEZ-CARVAJAL, J. "An Introduction to the Program FullProf 2000 (version july-2001)", Laboratoire Léon Brillouin (CEA-CNRS), CEA-Saclay, France.
- [20] Fitxa PDF#10-173, *Powder Diffraction File* (2007). *International Centre for Diffraction Data* (ICDD), 12 Campus Boulevard., Newton Square, Pennsylvania 19073-3273, USA.
- [21] Fitxa PDF#36-1451, *Powder Diffraction File* (2007). *International Centre for Diffraction Data* (ICDD), 12 Campus Boulevard., Newton Square, Pennsylvania 19073-3273, USA.
- [22] Fitxa PDF#21-1276, *Powder Diffraction File* (2007). *International Centre for Diffraction Data* (ICDD), 12 Campus Boulevard., Newton Square, Pennsylvania 19073-3273, USA.
- [23] Fitxa PDF#21-1272, *Powder Diffraction File* (2007). *International Centre for Diffraction Data* (ICDD), 12 Campus Boulevard., Newton Square, Pennsylvania 19073-3273, USA.
- [24] Fitxa PDF#38-1479, *Powder Diffraction File* (2007). *International Centre for Diffraction Data* (ICDD), 12 Campus Boulevard., Newton Square, Pennsylvania 19073-3273, USA.
- [25] Fitxa PDF#34-394, *Powder Diffraction File* (2007). *International Centre for Diffraction Data* (ICDD), 12 Campus Boulevard., Newton Square, Pennsylvania 19073-3273, USA.
- [26] CLINE, J.P.; DRAGOO, A.L.; KUCHINSKI, M.; LUM L.; ROBBINS, C.R.; McKENZIE, R.L. "NIST Certificate of Analysis, SRM-674a, X-Ray Powder Diffraction Intensity Set", NIST, Gaithersburg, MD 20899, USA, (1989).
- [27] CLINE, J.P.; WINBURN, R.; MINOT, R.D.; VON DREELE, R.B.; HUQ, A.; STEPHENS, P.W. "NIST Certificate of Analysis, SRM-676, Alumina internal Standard for Quantitative Analysis by X-Ray Powder Diffraction", NIST, Gaithersburg, MD 20899, USA, (2005).
- [28] ABRAHAMS, S.C.; BERNSTEIN, J.L. "Remeasurement of the Structure of Hexagonal ZnO" *J. Appl. Cryst.* Vol. B25 (1969): p. 1233-1236.
- [29] ABRAHAMS, S.C.; BERNSTEIN, J.L. "Rutile. Normal probability plot analysis and accurate measurement of crystal structure" *J. Chem. Phys.* Vol. 55 (1971): p. 3206-3211.
- [30] FINGER, L.W.; HAZEN, R.M.; "Crystal structure and isothermal compression of Fe₂O₃, Cr₂O₃ and V₂O₃ to 50 kbars", *Journal of Applied Physics*, Vol. 51 (1980): p. 5362-5367.
- [31] KUEMMERLE, E.A.; HEGER, G.; "The structures of C-(Ce₂O_{3-d}), Ce₇O₁₂ and Ce₁₁O₂₀", *Journal of Solid State Chemistry*, Vol. 147 (1999): p. 485-500.
- [32] Fitxa PDF#76-1407, *Powder Diffraction File* (2007). *International Centre for Diffraction Data* (ICDD), 12 Campus Boulevard., Newton Square, Pennsylvania 19073-3273, USA.
- [33] Fitxa PDF#33-1160, *Powder Diffraction File* (2007). *International Centre for Diffraction Data* (ICDD), 12 Campus Boulevard., Newton Square, Pennsylvania 19073-3273, USA.
- [34] Fitxa PDF#47-1627, *Powder Diffraction File* (2007). *International Centre for Diffraction Data* (ICDD), 12 Campus Boulevard., Newton Square, Pennsylvania 19073-3273, USA.
- [35] CLINE, J.P.; VON DREELE, R.B.; RAMSEY, D.; McLAURIN, J. "NIST Certificate of Analysis, SRM-1878a, Respirable Alpha Quartz (Quantitative X-Ray Powder Diffraction Standard)", NIST, Gaithersburg, MD 20899, USA, (2005).
- [36] "NIST Certificate of Analysis, SRM-656, Silicon Nitride Powders for Quantitative Analysis by Powder Diffraction Standard", NIST, Gaithersburg, MD 20899, USA, (2005).
- [37] NEHLS, I; MATSCHAT, R.; "BAM Certificate of Analysis, ERM-ED101 Silicon Nitride Powder", BAM, Richard-Willstätter Straße 11, 12489 Berlin, Germany, (2004).
- [38] *X'Pert High Score* (a software for X-ray powder diffraction data evaluation and analysis), version 2.0a (2.0.1) 2004, PANalytical B.V., Almelo, The Netherlands.

- [39] Fitxa PDF#33-664, *Powder Diffraction File* (2007). *International Centre for Diffraction Data* (ICDD), 12 Campus Boulevard., Newton Square, Pennsylvania 19073-3273, USA.
- [40] Fitxa PDF#36-1496, *Powder Diffraction File* (2007). *International Centre for Diffraction Data* (ICDD), 12 Campus Boulevard., Newton Square, Pennsylvania 19073-3273, USA.
- [41] Fitxa PDF#35-816, *Powder Diffraction File* (2007). *International Centre for Diffraction Data* (ICDD), 12 Campus Boulevard., Newton Square, Pennsylvania 19073-3273, USA.
- [42] ALCOBÉ, X.; BASSAS, J.; GALÍ, S. *Round Robin, Interlaboratory comparison for the certification of CRM BAM-S001 (silicon nitride powder) organized by BAM / GDMH. Sub-project: 'Mass fraction of the β -phase of silicon nitride contained in the whole crystalline silicon nitride the CRM comprises, by X-ray or neutron diffraction using the Rietveld method, 1999-2001, co-ordinator B. PEPLINSKI, BAM Federal Institute for Materials Research and Testing, D-12200 Berlin.*
- [43] KLUG, H.P.; ALEXANDER, L.E. *X-Ray Diffraction Procedures. For Polycrystalline and Amorphous Materials*. 2nd ed. New York: John Willey and Sons, 1974.
- [44] ZEVIN, L.S.; KIMMEL, G. *Quantitative X-ray Diffractometry*. New York: Springer, 1995.

VI. CONCLUSIONS

El diagrama de flux de la figura VI.1 esquematitza el treball efectuat. En base als processos d'ajust de perfil dels diagrames de difracció de pols mesurats, mitjançant els mètodes de Rietveld [1] o de "pattern-matching" de Le Bail [2], s'han determinat un conjunt de funcions d'amplada (WF) per diferents configuracions i arranjaments experimentals amb les diferents substàncies patró considerades. Els objectius principals del treball, recordem, es poden diferenciar en dos:

1. Determinar quines funcions d'amplada (WF) es poden considerar funcions de resolució instrumental (IRF). És dir, saber quins dels patrons utilitzats poden considerar-se patrons vàlids pel calibratge instrumental de difractòmetres de raigs X de pols.
2. Obtenir les funcions de calibratge instrumental per les diferents configuracions i arranjaments experimentals assajades, esbrinat quins paràmetres són els més determinants de la resolució.

Aquest capítol de conclusions consta de dues parts. En la primera es detallen les conclusions fonamentals lligades als dos objectius principals. En la segona es relacionen i comenten un seguit de conclusions no fonamentals o secundaries, tot i que importants en relació a diferents aspectes del treball.

VI.1 CONCLUSIONS FONAMENTALS

VI.1.1 LES IRF. PATRONS VÀLIDS PEL CALIBRATGE INSTRUMENTAL

Cal diferenciar entre les configuracions de geometries de reflexió (finalment totes les geometries de reflexió de les que s'han determinat funcions de resolució en aquest treball són geometries de parafofocalització de Bragg-Brentano) i geometries de transmissió (sempre d'òptica paral·lela en aquest treball).

VI.1.1.1 PATRONS DE CALIBRATGE INSTRUMENTAL EN GEOMETRIES BRAGG-BRENTANO DE REFLEXIÓ

S'ha vist en el subcapítol V.1 de resultats que el LaB₆ SRM-660a és el patró que ofereix millor resolució, doncs és sempre el que presenta menors amplades a mitja alçada (FWHM) (figures V.27, V.86, V.87, V.135 i V.136). És sens dubte un excel·lent patró de calibratge instrumental per les configuracions de geometria Bragg-Brentano de reflexió. Malgrat no es pot garantir totalment que el material presenti cert grau d'eixamplament per microestructura, en l'estudi per elaborar el certificat del patró es va obtenir, aplicant l'aproximació de paràmetres fonamentals (*Fundamentals Paràmetres Approach*), una mida dels dominis difractants de l'ordre de 2 µm i no eixamplament per microdeformacions [3]. Aquest possible eixamplament es pot considerar en tot cas menyspreable, podent-se afirmar en conseqüència que les FWHM dels seus pics de difracció són degudes exclusivament a aspectes instrumentals. La remesa anterior del mateix material, el LaB₆ SRM-660, és també un bon patró de calibratge instrumental tot i que les amplades dels seus pics de difracció esdevenen lleugerament majors (de l'ordre de 0.01° 2θ, veure la figura V.41) el que indica un lleuger eixamplament per microestructura. L'apèndix B inclou l'anàlisi de microestructura isotròpic (apartat IV.2.5) d'una mostra de LaB₆ SRM-660 considerant el LaB₆ SRM-660a com a patró de calibratge instrumental.

El NAC presenta sempre pics significativament més amples que el LaB₆ SRM-660a, entre 0.01 i 0.06° 2θ depenen dels casos i del rang angular (veure les figures V.27, V.86 i V.135). Tot i que no es pot afirmar amb rotunditat, pensem que aquest eixamplament addicional és principalment degut a efectes de transparència. Cal esperar eixamplaments de l'ordre de 0.03° 2θ per transparència en el cas de materials amb coeficients d'absorció lineals (μ) de 50 cm⁻¹ sent ja pràcticament menyspreables (de l'ordre de 0.005° 2θ) quan μ és de l'ordre de 200 cm⁻¹ [4]. El μ del NAC és 134 cm⁻¹ (veure taula III.1), però el μ efectiu pot ser fàcilment la meitat doncs la

compacitat pot ser àdhuc inferior al 50 %. Tot i que caldria fer comprovacions a nivell de mida de cristall i de microdeformacions (cal recordar en aquest sentit, tal i com hem vist al capítol III, que el NAC no és un patró certificat), pensem que el NAC es pot utilitzar com a patró de calibratge instrumental alternatiu al LaB_6 per mostres relativament poc absorbents (amb μ iguals o inferiors al del propi NAC, d'entre 50 i 150 cm^{-1}).

El conjunt de patrons NIST d'intensitat - el Al_2O_3 SRM-676 i els ZnO , TiO_2 , Cr_2O_3 i CeO_2 SRM-674a -, el SiO_2 SRM-1878a, el Si_3N_4 BAM ERM-ED101, el Fe_2O_3 *Carlo Erba*, i amb menys mesura el Silici SRM-640c, presenten eixamplament clar per microestructura (veure les figures V.27, V.86, V.87, V.135 i V.136). A l'apèndix B es presenten els resultats de l'anàlisi isotròpica de microestructura (apartat IV.2.5), en base a alguns dels diagrames experimentals obtinguts per aquest treball en arranjaments experimentals de configuracions de geometria Bragg-Brentano i reflexió d'alguns d'aquests patrons, considerant els calibratges instrumentals determinats de mesures en les mateixes configuracions i arranjaments experimentals amb el LaB_6 SRM-660a o amb el NAC.

Els resultats de les anàlisis de microestructura presentats a l'apèndix B mostren que utilitzant el NAC com a patró de calibratge instrumental, els resultats no són en general prou satisfactoris. Els materials dels que s'ha avaluat la microestructura presenten poc eixamplament. Amb el NAC, el no control de l'efecte de transparència (en general no s'ha controlat la compacitat de les mostres), i el seu possible lleuger eixamplament per microestructura (no és un patró certificat i no s'han realitzat mesures de mida de partícula ni anàlisis de microdeformacions), invaliden, en general, l'ús de les seves IRF obtingudes en aquest treball en el cas de voler efectuar anàlisis de microestructura en materials que presenten poc eixamplament. En canvi, pensem que aquestes IRF del NAC si són, en general, útils si els materials a caracteritzar presenten eixamplaments per microestructura importants (superiors a $0.2\text{-}0.3^\circ 2\theta$). En qualsevol cas, les IRF del NAC serien molt més útils si s'haguessin controlat les seves propietats microestructurals i, sobretot, si les mesures s'haguessin efectuat compactant al màxim la mostra i controlant-ne la compacitat. El control de la compacitat és necessari també en el cas de les mesures de les mostres problema a caracteritzar, si són relativament poc absorbents.

L'Amoxicil·lina Trihidrat presenta les FWHM majors d'entre les de tots els patrons assajats en geometria Bragg-Brentano de reflexió (figures V.27 i V.87). Els resultats de les WF en geometria d'òptica paral·lela i transmissió, i les clarament menors FWHM obtingudes en la mesura de radiació de Coure $K\alpha_1$ del difractòmetre *Alpha-1* (configuració *A1_a1*) respecta a la de radiació de Coure $K\alpha_{1+2}$ monocromatitzant amb filtre de Níquel en el mateix difractòmetre (configuració *A1_a12*)⁵⁸ (de l'ordre de $0.12^\circ 2\theta$, veure la figura V.146), ens permeten afirmar que aquest eixamplament és fonamentalment degut a la transparència de la mostra. L'Amoxicil·lina Trihidrat és probablement un bon candidat per ser utilitzat com patró de calibratge instrumental per materials molt poc absorbents, materials sols o molt majoritàriament constituïts per elements lleugers (números atòmics iguals o inferiors a 8), orgànics quasi sempre. Amb tot la necessitat de controlar paràmetres com el gruix de la mostra i la seva compacitat, intentant reduir al màxim el primer i augmentar al màxim el segon, fan del tot inviable la utilització de patrons de materials orgànics en aquesta configuració. A efectes pràctics, en conseqüència, és del tot desaconsellable treballar amb aquesta geometria (Bragg-Brentano i reflexió) amb materials orgànics, especialment si es volen efectuar estudis que requereixen ajust de perfil i més especialment encara si es volen abordar estudis en relació a propietats microestructurals del material. L'ús de geometries de transmissió és gairebé obligat en el cas de materials orgànics.

⁵⁸ Recordem (subapartat V.1.1.5) que la mesura de l'Amoxicil·lina Trihidrat en la configuració *A1_a1* es va efectuar en les condicions anomenades de màxima resolució en la que, entre d'altres variacions, es va treballar amb un gruix de mostra inferior i compactant millor la mostra respecte a la mesura en la configuració *A1_A12*.

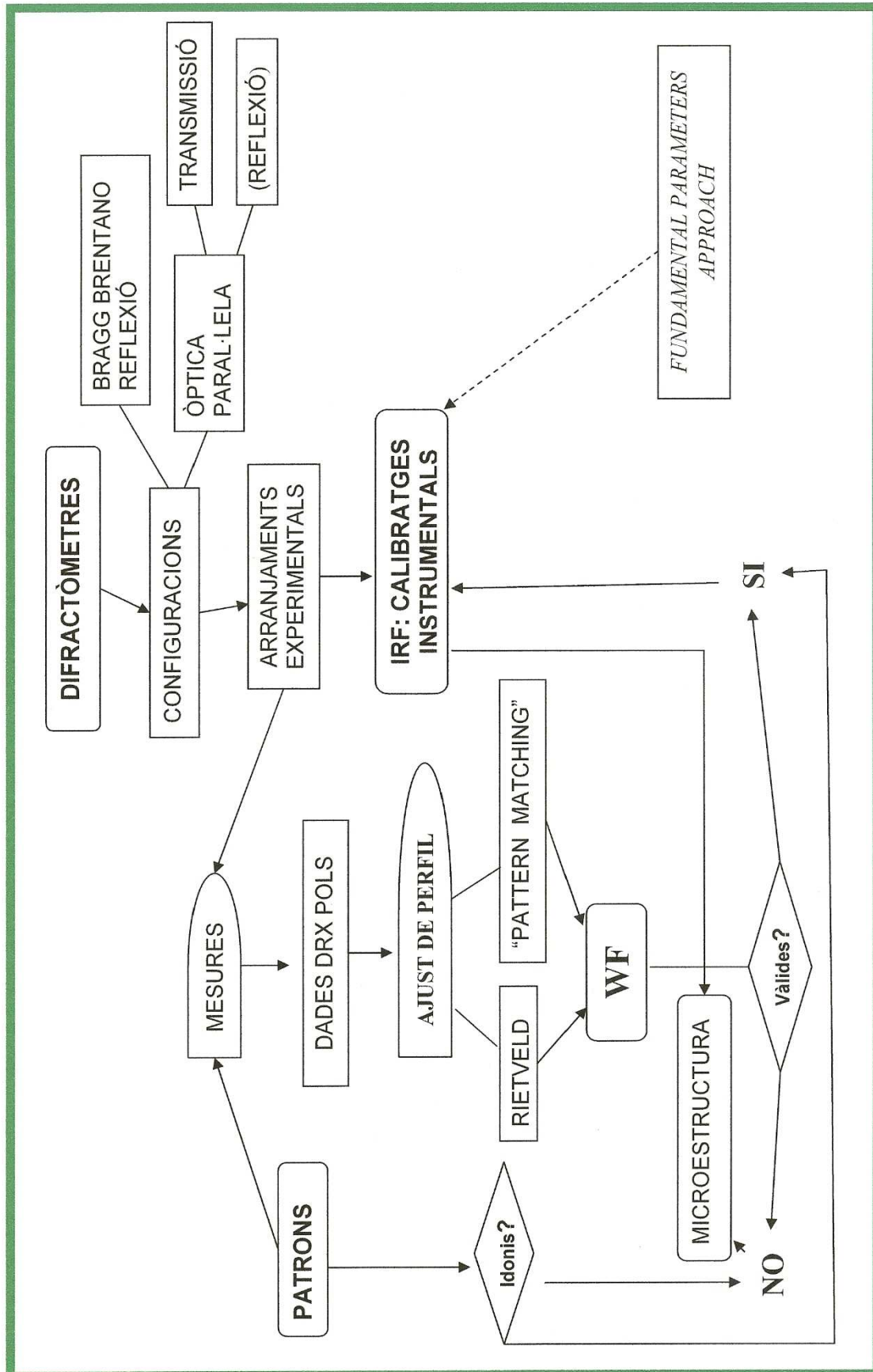


Figura VI.1. Diagrama de flux. Esquema del treball.

VI.1.1.2 PATRONS DE CALIBRATGE INSTRUMENTAL EN GEOMETRIES D'ÒPTICA PARAL·LELA I TRANSMISSIÓ

En comparar les WF obtingudes pels diferents patrons assajats en el difractòmetre θ/θ (veure la figura V.196) s'observa clarament que el LaB₆ SRM-660a és, de nou, el que presenta els pics més estrets. En principi podríem pensar que aquest patró és idoni pel calibratge instrumental en el cas de geometries de transmissió. Però l'elevada absorció del material fa probablement estretir artificialment els pics de difracció. En geometria de transmissió i amb materials absorbents la senyal difractada pot considerar-se com produïda per capil·lars més estrets que la realitat. La relativa poca diferència entre les FWHM resultat dels ajustos 'pattern-matching' en funció del diàmetre del capil·lar (figura V.189) sembla anar a favor d'aquesta afirmació. Per altra banda, l'important desacord (i major a mesura que augmenta el diàmetre del capil·lar, taula 5.110) en els ajustos Rietveld d'estructura del LaB₆ SRM-660a, el que provoca per exemple grans diferències entre el índex d'absorció mesurats i calculats (taula 5.111), indica la dificultat de la correcció d'absorció el que fa menys fiables els resultats obtinguts a nivell de resolució. Pensem, en conseqüència, malgrat els extraordinaris valors, per petits, de les FWHM i la bondat dels ajustos 'pattern-matching', que el LaB₆ SRM-660a no és, per massa absorbent, un patró adequat per la calibratge instrumental de difractòmetres en configuracions de transmissió i òptica paral·lela.

El NAC, amb el que s'ha efectuat un estudi exhaustiu de la dependència de la resolució en funció del diàmetre del capil·lar i en funció de l'alçada del feix en la configuració d'òptica paral·lela i transmissió del difractòmetre θ/θ , presenta en general pics lleugerament més amples que el LaB₆ SRM-660a, de l'ordre de $0.02^\circ 2\theta$ (figura V.196). Assumint l'estretament artificial per excessiva absorció del LaB₆, podem considerar que les WF del NAC tenen moltes possibilitats de poder considerar-se bones IRF pel cas de geometries d'òptica paral·lela i transmissió. La pràctica equivalència entre els afinaments Rietveld bàsics i els 'pattern-matching' (taula 5.105), i el bon acord entre els índex d'absorció mesurats i calculats (taula 5.106), indiquen que la correcció d'absorció no és en aquest cas problemàtica. Per altra banda la major i més clara variació de les WF en funció del diàmetre del capil·lar (figures V.169 i V.172), malgrat les incongruències a angles baixos ocasionades per la correcció d'asimetria en el cas de les dades de capil·lars més gruixuts (de 0.5 i 0.7 mil·límetres de diàmetre), dona fiabilitat a les resolucions resultat dels ajustos en el cas del NAC. Cal, malgrat tot, tenir sempre en ment que el NAC utilitzat no està certificat i que no es disposa de cap informació relativa a les seves característiques microestructurals. La consideració del NAC com un bon patró de calibratge instrumental s'ha de prendre amb les degudes reserves.

El Silici SRM-640c i especialment el Al₂O₃ SRM-676 presenten clarament eixamplament per microestructura (figura V.196). Aquest dos patrons presenten absorcions molt similars a les del NAC. Amb tot, les relativament baixes compacitats aconseguïdes en els capil·lars de 0.3 mil·límetres de diàmetre emprats en les mesures en el difractòmetre θ/θ (taula 5.116), fan que els seus índex d'absorció siguin significativament inferiors als del NAC. La correcció d'absorció no és problemàtica. Els afinaments Rietveld i 'pattern-matching' esdevenen pràcticament equivalents (taula 5.115). A l'apèndix C presentem els resultats de les anàlisis isotròpiques de microestructura (apartat IV.2.5) realitzats amb aquestes dades d'aquests dos patrons considerant el NAC mesurat en les mateixes condicions experimentals com a patró de calibratge instrumental. A títol comparatiu l'apèndix C inclou també resultats d'anàlisis de microestructura equivalents emprant el LaB₆ SRM-660a com a patró instrumental.

La WF obtinguda de la mesura amb un capil·lar de 0.3 mil·límetres de diàmetre amb e l'Amoxicil·lina Trihidrat en el difractòmetre θ/θ , indica que les FWHM són pràcticament iguals a les del NAC en els angles 2θ més baixos (per sota de $25^\circ 2\theta$) i lleugerament superiors per angles 2θ majors (entre 25 i $50^\circ 2\theta$) (figura V.196). L'Amoxicil·lina Trihidrat utilitzada és probablement un bon patró de calibratge instrumental per geometries de transmissió. Amb tot, i de forma similar al cas del NAC, cal tenir present que es tracta d'un patró no corroborat i no certificat. El que en tot cas queda clar és la possibilitat de determinar calibratges instrumentals amb patrons de materials orgànics en el cas de geometries de transmissió.

VI.1.1.3 RESUM. PATRONS DE CALIBRATGE INSTRUMENTAL IDONIS

Com a resum de l'exposat en els dos subapartats precedents podem dir, per una banda, que el LaB₆ SRM-660a és un excel·lent patró de calibratge instrumental de difractòmetres en geometries de parafofocalització amb mostra plana. Alternativament i en el cas de treballar amb mostres poc absorbents considerem també el NAC, tot i que no és un patró contrastat, un bon patró de calibratge instrumental per aquesta geometria. Amb tot, els resultats de les anàlisis isotròpiques de microestructura indiquen que les IRF obtingudes en aquest treball amb el NAC pels arranjaments de geometria Bragg-Brentano, no són útils per caracteritzar materials que presenten poc eixamplament. Per altra banda, en el cas de configuracions de transmissió i òptica paral·lela, no considerem idoni pel calibratge instrumental, malgrat l'aparent gran resolució que indica, el LaB₆ SRM-660a en ser un material massa absorbent. El NAC, no contrastat, és el patró de calibratge instrumental que es proposa utilitzar en geometries de transmissió.

VI.1.2. LES IRF PER LES DIFERENTS CONFIGURACIONS

En el capítol de resultats s'han anat reportant i comparant les diferents WF obtingudes per les diferents configuracions i pels diferents patrons. Tenint en compte quines WF es consideren IRF segons comentat a l'apartat anterior, en aquest apartat en fem un resum i remarcuem quins paràmetres dels arranjaments experimentals determinen les IRF per cada configuració.

Diferenciem, en dos subapartats, entre les IRF en les configuracions de geometria Bragg-Brentano i reflexió i les de geometria d'òptica paral·lela i transmissió. No prendrem en consideració les mesures en les configuracions d'òptica paral·lela i reflexió (configuracions *S2_op* i *MRD*). Per les configuracions de geometria Bragg-Brentano considerarem únicament, en aquesta síntesi, les IRF obtingudes amb el LaB₆ SRM-660a, i per les de geometria de transmissió únicament les del NAC. En un tercer subapartat es comparen les resolucions de les dues geometries.

VI.1.2.1 LES IRF EN LES CONFIGURACIONS DE GEOMETRIA BRAGG-BRENTANO I REFLEXIÓ

En el subcapítol V.1 hem vist la pràctica equivalència a nivell de IRF entre les configuracions *A1_a1* i *A1_a12* de l'equip *PANalytical X'Pert PRO MPD Alpha-1* (es pot veure, per exemple, comparant les figures V.11 i V.47 o observant la V.137). L'ús del monocromador primari focalitzant (configuració *A1_a1*) no comporta una millora en la resolució. Però cal tenir present sempre que les dades de les mesures amb monocromador primari no tenen les línies corresponents a la radiació $K\alpha_2$. Cada reflexió està representada per un únic pic corresponent a la línia espectral $K\alpha_1$, mentre que en el cas de les dades de la configuració *A1_a12* on es monocromatitza amb filtre (o en el cas de les dades de monocromador secundari), cada reflexió està representada pel doblet $K\alpha_{1+2}$. Aquest fet implica que les dades emprant monocromador primari siguin intrínsecament millors malgrat la resolució instrumental sigui la mateixa.

En les configuracions de l'equip *Alpha-1* (*A1_a1* i *A1_a12*) les IRF són força independents dels arranjaments experimentals. En l'estudi amb el LaB₆ en la configuració *A1_a12* hem vist com la resolució no varia pràcticament significativa ni en variar la màscara (figura V.42), ni en variar la finestra de divergència (figures V.43, V.44 i V.45). Tan sols s'observa una significativa pitjor resolució quan s'empren finestres Soller de 0.04 radiants en relació a quan s'utilitzen les més estretes de 0.02 radiants (figura V.11 pel cas de la configuració *A1_a1* i figures V.47 i V.48 pel cas de la configuració *A1_a12*). Així les coses la millor resolució en les configuracions de l'equip *Alpha-1* s'obté quan es treballa amb finestres Soller de 0.02 radiants quasi independentment dels valors de la màscara i de la finestra de divergència. Són les IRF de la figura V.11

(exceptuant la de l'arranjament $A1_a1-5$, en color rosa) en el cas de la configuració $A1_a1$, i les de les figures V.42, V.43 i V.44 en el cas de la configuració $A1_a12$. Les amplades a mitja alçada són mínimes i de l'ordre de $0.030-0.035^\circ 2\theta$ en l'angle 2θ mesurat més baix (20° en el LaB_6), són de l'ordre de $0.06^\circ 2\theta$ a $90^\circ 2\theta$ i de l'ordre de $0.17-0.18^\circ$ en l'angle 2θ màxim (150° en el LaB_6).

En la configuració equivalent a la $A1_a12$ de l'equip *PANalytical X'Pert PRO MPD θ/θ* , la *TT_BBf*, les IRF són pràcticament iguals tot i observar-se amplades lleugerament superiors (figura V.40), que cal associar a alguns aspectes experimentals tals com l'absència de rotació de la mostra durant la mesura o una possible pitjor alineació a nivell de l'excèntrica del goniòmetre.

Les configuracions de radiació de Coure $K\alpha_{1+2}$ monocromatitzant amb filtre de Níquel dels equips *Siemens D-500*, *S1_Cuf* i *S2_PSD*, mostren IRF molt similars a les de finestres Soller de 0.04 radiants de les configuracions $A1_a1$ i $A1_a12$ en el cas de la *S1_Cuf*, i de clarament majors amplades a mitja alçada, sent les pitjors de les de totes les IRF en geometria de Bragg-Brentano i reflexió, en el cas de la configuració *S2_PSD* (figura V.55).

En les configuracions de geometria Bragg-Brentano i reflexió amb monocromador secundari assajades, les IRF obtingudes indiquen que les millors resolucions s'obtenen en els arranjaments experimentals de finestra de recepció de 0.05° de les configuracions dels equips *Siemens D-500* (*S1_Cum* i *S2-Cum*) i en la configuració de l'equip *PANalytical X'Pert PRO MPD θ/θ* (*TT_BBm*), sent lleugerament millor la de la configuració *S2_Cum* (figures V.100 i V.101). Aquestes millors amplades a mitja alçada són de l'ordre de $0.040-0.050^\circ 2\theta$ en l'angle 2θ mesurat més baix (20° en el LaB_6), de l'ordre de $0.065-0.070^\circ 2\theta$ a $90^\circ 2\theta$ i de l'ordre de $0.165-0.180$ en l'angle 2θ màxim (150° en el LaB_6). Per angles 2θ superiors a 100° (figura V.137), la resolució és de fet molt similar a la millor d'entre les de configuracions de $K\alpha_1$ i monocromador primari i de $K\alpha_{1+2}$ i filtre de Níquel de l'equip *PANalytical X'Pert PRO MPD Alpha-1* ($A1_a1$ i $A1_a12$), la que s'obté amb finestres Soller de 0.02 radiants. Per angles 2θ inferiors aquesta millor resolució obtinguda amb monocromador secundari és molt similar a les obtingudes amb finestres Soller de 0.04 radiants de les configuracions $A1_a1$ i $A1_a12$, i a la de la configuració de l'equip *Siemens D-500 S1* monocromatitzant amb filtre de Níquel (*S1_Cuf*) (figura V.137). La variació de la finestra de divergència en la configuració *S1_Cum* no té influència en la resolució (figura V.100). En canvi en variar la finestra de recepció a 0.15 respecte a la de 0.05 la resolució disminueix molt significativament (figura V.100). La finestra de recepció, com s'esperava (vegeu per exemple [5, 6]) determina la resolució en les configuracions de geometria Bragg-Brentano i detector puntual.

En variar la radiació, en les configuracions monocromatitzant amb filtre en l'equip *Siemens D-500 S1* (configuracions *S1_Mof*, *S1_Cuf*, *S1_Cof* i *S1_Crf*), observem que la millor resolució angular és l'obtinguda amb radiació de Coure, sent lleugerament pitjor progressivament per les radiacions de Cobalt, Molibdè i Crom (figura V.156). En avaluar la variació de la resolució en funció de l'espaiat reticular destaca la clarament millor oferta per la radiació de Molibdè per espaiats inferiors a 1 Å. Amb tot aquesta millor resolució és moltes vegades poc aprofitable doncs és fàcil que hi hagi molta superposició de pics amb radiació de Molibdè en la zona angular d'espaiats inferiors a 1 Å.

VI.1.2.2 LES IRF EN LES CONFIGURACIONS D'ÒPTICA PARAL·LELA I TRANSMISSIÓ

En l'estudi de la variació de la resolució en funció del diàmetre del capil·lar i en funció de l'alçada del feix, en base a mesures amb el NAC en el difractòmetre *X'Pert PRO MPD θ/θ* en la seva configuració d'òptica paral·lela i transmissió (configuració *TT_HM*), s'observa l'esperat augment de resolució en disminuir el diàmetre del capil·lar (vegeu per exemple [6, 7]) (figures de la V.168 a la V.171). En funció de l'alçada del feix les variacions de resolució són menors tot i que es conclou que la millor resolució per un diàmetre de capil·lar determinat és el que correspon a

l'alçada del feix igual o immediatament superior a la del gruix del capil·lar (figures V.173, V.174 i V.175). Així, els arranjaments experimentals recomanats són els d'alçades del feix de 0.10, 0.19, 0.38 i 0.76 mil·límetres pels diàmetres respectius de 0.1, 0.2, 0.3 i 0.5 mil·límetres (figura V.172), tot i que els arranjaments amb capil·lars de 0.3 i 0.5 mil·límetres i alçada de feix de 0.19 mil·límetres són també molt adequats i s'utilitzen molt habitualment. La millor resolució és la de l'arranjament del capil·lar de 0.1 mil·límetres i alçada de feix de 0.10 mil·límetres: l'amplada és lleugerament inferior a $0.030^\circ 2\theta$ en l'angle 2θ més baix (12° en el cas del NAC); és $0.070^\circ 2\theta$ a 90° ; i esdevé de $0.100^\circ 2\theta$ en l'angle 2θ màxim mesurat (120° en el NAC).

En quan a les IRF del difractòmetre *INEL CPS-120* s'observa igualment millor resolució per diàmetres menors, tan en la configuració de mirall i monocromador (*L_MM*) (figura V.207) com en la de sols mirall (*L_M*) (figura V.213). La resolució és clarament millor en la configuració *L_MM* que en la *L_M* (figures V.214 i V.215). La millor resolució oferta per l'equip *INEL CPS-120* en transmissió és la de la configuració *L_MM* per l'arranjament de capil·lars de 0.1 mil·límetres amb alçada de feix de 0.10 mil·límetres. Les amplades a mitja alçada mínimes són de $0.072^\circ 2\theta$ als voltants de $30^\circ 2\theta$, és de $0.12^\circ 2\theta$ a 90° i de $0.19^\circ 2\theta$ en l'angle 2θ màxim mesurat (120° en el NAC) (figura V.204). Per altra banda les configuracions de l'equip *INEL CPS-120* són molt pitjors (amplades com a mínim $0.03^\circ 2\theta$ superiors) que les equivalents de l'equip *PANalytical X'Pert PRO MPD θ/θ* (figures V.216 i V.217).

VI.1.2.3 RESUM. LES IRF DE LES CONFIGURACIONS DE GEOMETRIA BRAGG-BRENTANO EN FRONT A LES D'ÒPTICA PARAL·LELA I TRANSMISSIÓ

Al subcapítol V.3 hem comparat les WF d'unes i altres configuracions però sempre per un mateix patró. En la figura V.219 es pot observar que en el cas del LaB_6 les amplades a mitja alçada de la configuració de transmissió en el difractòmetre *PANalytical X'Pert PRO MPD θ/θ* amb l'arranjament de diàmetre de capil·lar 0.3 mil·límetres i alçada de feix de 0.38 mil·límetres (*TT_HM-6*), són inferiors a les dels arranjaments de millor resolució de les configuracions de geometria Bragg-Brentano i reflexió (arranjament *A1_a1-2*). En canvi en el NAC, figura V.220, les resolucions en els mateixos arranjaments de les geometria de transmissió i reflexió (*TT_HM-6* i *A1_a1-2*) són aproximadament iguals. Sols els arranjaments de la configuració *TT_HM* de diàmetre de capil·lar inferior a 0.3 mil·límetres (el de 0.1 mil·límetres i alçada del feix de 0.10 mil·límetres, arranjament *TT_HM-1*, figura V.220, per exemple) indiquen millor resolució que els de les geometries Bragg-Brentano i reflexió. Aquest fet recolza l'observació apuntada en el subapartat VI.1.1.2 de que les amplades dels pics del LaB_6 SRM-660a en geometria de transmissió són menors del que caldria esperar en tractar-se d'un material massa absorbent.

La figura VI.2 compara les IRF considerades més representatives de les diferents configuracions en geometria Bragg-Brentano i reflexió obtingudes amb el LaB_6 SRM-660a, amb les considerades més representatives de les diferents configuracions en geometria d'òptica paral·lela i transmissió obtingudes amb el NAC. De les mesures en geometria Bragg-Brentano hem representat les IRF de la mesura de radiació $K\alpha_1$ en l'equip *Alpha-1*, amb DS 0.25° , SS 0.02 radiants i M '10' (arranjament experimental *A1_a1-2*), la de radiació $K\alpha_{1+2}$ en l'equip θ/θ amb DS 0.25° , SS 0.02 radiants i M '10' (arranjament *TT_BBm-1*) i la de radiació $K\alpha_{1+2}$ en l'equip *S-1* amb monocromador secundari, amb DS 1.0° i RS de 0.15° (arranjament *S1_Cum-1*). De geometria de transmissió hem representat les WF obtingudes de mesures en l'equip θ/θ amb DC 0.1 i BH 0.10 (arranjament *TT_HM-1*), de DC 0.3 i BH 0.38 (arranjament *TT_HM-6*) i l'obtinguda en l'equip INEL amb DC 0.1 i BH 0.10 amb mirall i monocromador (arranjament *L_MM-1*).

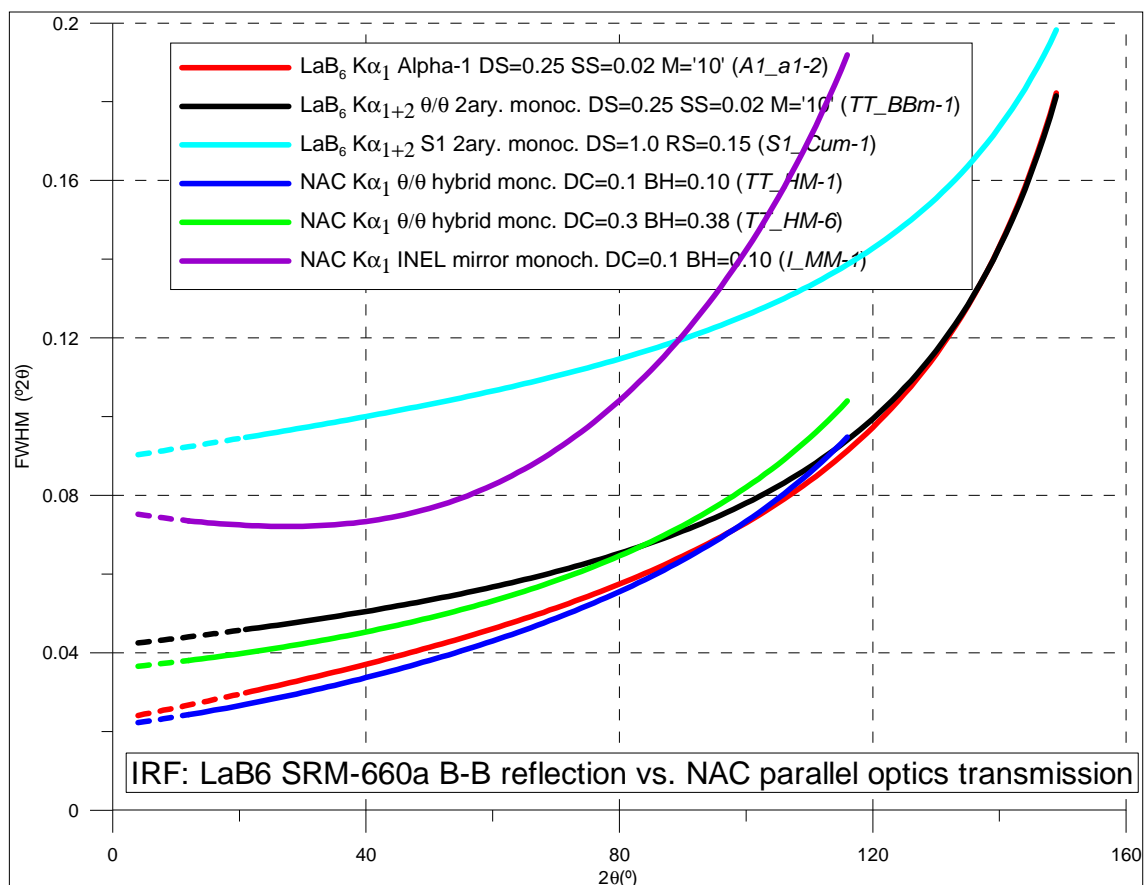


Figura VI.2. Comparativa de IRF considerades representatives de les mesures amb el LaB₆ SRM-660a en geometria Bragg-Brentano i reflexió, i de les considerades representatives de les mesures amb el NAC en geometria d'òptica paral·lela i reflexió.

La resolució de l'arranjament de transmissió de l'equip θ/θ amb DC de 0.10 i BH de 0.10 mil·límetres (*TT_HM-1*) és lleugerament millor que la de l'arranjament de reflexió en l'equip *Alpha-1* amb SS de 0.02 radiants (*A1_a1-2*). De forma similar la de l'arranjament de transmissió de l'equip θ/θ amb DC de 0.30 i BH de 0.38 mil·límetres (*TT_HM-6*) és lleugerament millor a la de l'arranjament de reflexió en l'equip θ/θ amb monocromador secundari (*TT_BBm-1*). En la gamma de resolucions més baixes, les IRF mostren amplades a mitja alçada menors o majors entre si en funció del rang angular que considerem: a angles baixos millor resolució en l'arranjament *I_MM-1* de l'equip *INEL* que en l'arranjament *S1_Cum-1* de l'equip *S1*, i a angles alts a l'invers. En general podem concloure que en geometria de transmissió es poden oferir resolucions lleugerament millors que en reflexió. Però cal remarcar que aquestes millors resolucions s'obtenen en treballar amb capil·lars de 0.1 (o 0.2) mil·límetres de diàmetre, on la preparació de la mostra (procés d'omplir i compactar el capil·lar) és la majoria de les vegades molt difícil.

VI.2 CONCLUSIONS SECUNDÀRIES

Es relacionen i comenten molt resumidament tot un seguit de conclusions no directament lligades als objectius fonamentals del treball. Algunes són força específiques i d'altres de caire més general. Es detallen primer les més específiques.

- 1) L'alineació del monocromador primari focalitzant de l'equip *Alpha-1* (configuració *A1_a1*) és difícil. És relativament fàcil que el monocromador quedi alineat en una longitud d'ona lleugerament diferent a la de la $K\alpha_1$ del Coure. És el cas, segurament, d'una de les mesures del NAC utilitzades en aquest treball, les de l'arranjament *A1_a1-6* (veure la taula 5.8 al subapartat V.1.1.2). El paràmetre de cel·la determinat presenta un error

sistemàtic considerable. Cal assegurar-se d'obtenir una correcta alineació del monocromador.

- 2) El capil·lar que conté la mostra en les configuracions de transmissió ha d'estar perfectament posicionat en alçada respecte el feix incident. Cal que el feix banyi simètricament la mostra. Tot i que és una obvietat cal remarcar-ho doncs és habitual, segurament és el més habitual, que el capil·lar estigui lleugerament desplaçat respecte al centre del feix, de l'ordre fins i tot d'alguna dècima de mil·límetre. Llavors en el cas de treballar amb capil·lars no molt estrets (de 0.3 mil·límetres de diàmetre o més) és difícil observar-ne les conseqüències. En comparar resultats entre mostres en capil·lars de diferent gruix incloent els de diàmetre petit (0.1 i 0.2 mil·límetres), especialment en el cas de mostres relativament absorbents, és quan les conseqüències s'evidencien: les variacions d'amplada, intensitat i àdhuc de posició no quadren de cap manera. En el cas del difractòmetre θ/θ en la seva configuració d'òptica paral·lela i transmissió (*TT_HM*), en l'alineació de fàbrica (en principi no modificable) el capil·lar estava aproximadament 0.17 mil·límetres desplaçat respecte el feix. Va ser necessari reposicionar la plataforma portamostres corresponent (veure el subcapítol II.6). És del tot necessari que el capil·lar estigui perfectament posicionat en relació al feix incident si es volen determinar correctament les funcions de calibratge instrumental (si es volen determinar les diferències en resolució en funció dels paràmetres instrumentals).
- 3) El goniòmetre del difractòmetre *Siemens D-500 S2* presenta un problema mecànic que ocasiona lleugers desplaçaments de les posicions angulars. Els desplaçaments són de l'ordre de centèsimes de ° en 2θ (mai superiors a 0.03° i habitualment de 0.01 - 0.02°) i varien erràticament de signe i de valor en funció de la zona angular. El fet es tradueix en les gràfiques Rietveld en pics observats arbitràriament desplaçats cap a angles baixos o alts respecte als calculats, el que es reflecteix perfectament en el diagrama de diferències (veure la gràfica Rietveld de la figura V.96). Globalment, segons s'observa en el cas del LaB_6 SRM-660a, els diagrames calculats resulten lleugerament desplaçats cap a angles alts respecte als observats, obtenint-se paràmetres de cel·la inferiors als que cal esperar (veure taula V.67). El fet no sembla tenir transcendència en les amplades dels pics, considerant-se correcte el calibratge instrumental determinat. Les dades obtingudes en aquest difractòmetre es poden utilitzar per efectuar estudis que requereixen ajust de perfil, però cal tenir present les limitacions ocasionades pel problema mecànic que generen paràmetres de cel·la amb errors sistemàtics i probablement limiten les possibilitats d'obtenir paràmetres estructurals prou correctes (taula V.67).
- 4) Els diagrames que s'obtenen en treballar amb el monocromador secundari específic del detector *X'Celesator* (configuració *TT_BBm* en aquest treball) presenten certes anomalies relacionades amb la imperfecció de la monocromatització, en tractar-se d'un cristall pla. Sinó es col·loca addicionalment filtre de Níquel en el feix incident s'observen de forma clara pics corresponents a les línies $K\beta$ (0.2 %), i $L\alpha$ (1.2 %) del filament de tungstè (veure les figures IV.1a i IV.1b al subapartat IV.1.2.4). Amb el filtre la qualitat dels diagrames millora però el fons presenta certes irregularitats, especialment als volts dels pics més intensos (figures V.88 i V.106, per exemple). Amb tot els ajustos resulten raonables i els calibratges instrumentals es consideren correctes. Cal però remarcar els valors anòmals dels factors de temperatura resultat dels afinaments d'estructura del LaB_6 SRM-660a (taula 5.63).
- 5) Els resultats dels ajustos en dades obtingudes de mesures amb finestra de divergència variable (en els difractòmetres *PANalytical X'Pert PRO MPD Alpha-1* i θ/θ , configuracions *A1_a1*, *A1_a12* i *TT_BBm*) són del tot satisfactoris, tant a nivell de bondat de l'ajust (veure per exemple les gràfiques Rietveld de les figures V.6 i V.35) com a nivell de valors dels paràmetres estructurals (taules 5.4 i 5.26). Les funcions de resolució que s'obtenen dels afinaments de dades obtingudes amb finestra de divergència variable són equivalents a les obtingudes amb finestra de divergència fixa, si la resta de paràmetres

que determinen els arranjaments experimentals són els mateixos (veure per exemple les figures V.11 i V.44). Pensem que es poden utilitzar condicions de finestra de divergència variable, escollint adequadament el valor de la llargada irradiada, tant per determinar resolucions instrumentals com per efectuar estudis que requereixen ajust de perfil, tant per caracteritzacions de la microestructura com per obtenir paràmetres estructurals.

- 6) Si comparem els valors dels factors de temperatura isotròpics pels àtoms de Bor i de Lantà obtinguts dels afinaments del LaB_6 SRM-660a en les configuracions $A1_a12$ i TT_BBf dels difractòmetres *PANalytical X'Pert PRO MPD Alpha-1* i θ/θ respectivament (taula 5.26), observem que són en general satisfactoris en el cas de la configuració $A1_a12$ i que són insatisfactoris, doncs en general resulten negatius, en el cas de la configuració TT_BBf . Les mesures en el cas de la configuració $A1_a12$ són fins $152^\circ 2\theta$, mentre en el cas de la configuració TT_BBf són fins $120^\circ 2\theta$. Es confirma el fet prou conegut (vegeu per exemple [8]) que calen dades fins angles 2θ alts si es volen determinar factors de temperatura.
- 7) Les mesures efectuades amb els patrons de Cr_2O_3 SRM-674a i especialment de Fe_2O_3 *Carlo Erba*, que produeixen elevada senyal de fluorescència per radiació de Coure, demostren la necessitat de treballar amb configuracions de monocromador secundari per tal d'evitar fons excessivament alts i males relacions pic/fons. Els ajustos en la configuració monocromatitzant amb filtre de Níquel de l'equip *Alpha-1* esdevenen aparentment molt correctes (veure per exemple la figura V.81) però generen paràmetres estructurals no satisfactoris (taula 5.55). En canvi amb les configuracions de monocromador secundari (TT_BBm , taula 5.92, i $S1_Cum$, taula V. 83) els paràmetres estructurals resultants són prou plausibles.
- 8) En el cas de treballar amb mostres relativament poc absorbents (coeficients d'absorció lineals inferiors a $200\text{-}250\text{ cm}^{-1}$) i en geometria Bragg-Brentano de reflexió, cal compactar al màxim les mostres a analitzar per tal d'evitar eixamplaments considerables dels pics de difracció per transparència. En el cas de materials de coeficients d'absorció efectius inferiors a $150\text{-}200\text{ cm}^{-1}$ els pics s'eixamplen considerablement per causa de la transparència de la mostra, i els afinaments en base a funcions de pseudo-Voigt produeixen pics que volen ser super-lorentzians en rangs angulars amplis. És el cas per exemple d'algunes dades del NAC (veure la figura V.105 a la secció V.1.2.2.2), i del Si_3N_4 ERM-ED101 i del SiO_2 SRM-1878a (seccions V.1.2.1.5 i V.1.2.2.5).
- 9) No és possible efectuar ajustos de perfil globals amb les dades de les mesures de la configuració d'òptica paral·lela i reflexió del difractòmetre *Siemens D-500 S2* ($S2_op$) (subapartat V.2.2.1). En l'altre configuració de geometria d'òptica paral·lela i reflexió utilitzada en aquest treball, la del difractòmetre *Philips MRD* (*MRD*) (subapartat V.2.2.2), si és possible, en canvi, efectuar ajustos de perfil considerant globalment els difractogrames. Malgrat es tracta d'ajustos problemàtics i per tant amb limitacions, es conclou que la resolució en aquesta configuració és molt inferior, en general, a les de les altres configuracions assajades en aquest treball.
- 10) L'absorció determina totalment les possibilitats d'aprofitament de mesures efectuades en geometries de transmissió. En el cas de materials relativament absorbents els índex d'absorció calculats, aplicant la correcció d'absorció implementada en el programa FullProf [9] (expressió (4.16), apartat IV.2.2), esdevenen en general clarament diferents als índex d'absorció mesurats. És el cas de les mesures en el LaB_6 SRM-660a (veure la taula 5.111 a la secció V.2.1.1.2). En canvi en materials relativament poc absorbents, amb índex d'absorció mesurats inferiors a 2.0 (c.), la coincidència entre els índex d'absorció mesurats i calculats és bona (cas per exemple de les mesures amb el NAC, taula 5.105 a la secció V.2.1.1.1). Si la coincidència entre índex és bona la correcció d'absorció és satisfactòria i les dades a nivell d'ajust de perfil són del tot aprofitables. Si la coincidència entre índex no és prou bona els ajustos mitjançant el mètode de Rietveld poden presentar problemes, i si es determinen paràmetres estructurals seran com a

mínim imprecisos. En canvi els ajustos tipus 'pattern-matching' semblen ser del tot satisfactoris i per tant aprofitables. En aquest sentit el control de la compacitat dels capil·lars a mesurar és recomanable.

- 11) L'asimetria anomenada inversa (apartat IV.2.1) observada especialment en mesures en configuracions de geometria de reflexió Bragg-Brentano⁵⁹, a angles 2θ elevats (per angles superiors a 100°), no s'ha pogut modelar satisfactòriament en els processos d'ajust de perfil realitzats en aquest treball. Com a conseqüència, tot i que en general els ajustos són correctes i pensem que del tot aprofitables, s'observen diferències considerables entre els diagrames observats i calculats per causa d'aquesta mal modelada asimetria per angles 2θ elevats (veure per exemple la figura V.8a). La causa principal de l'asimetria és la distribució de longituds d'ona [4]: s'han de considerar pics d'altres longituds d'ona associades a la $K\alpha_1$, i a la $K\alpha_2$ si s'hi escau, per intentar modelar l'asimetria. En l'apèndix D es presenten alguns afinaments efectuats en aquest sentit, i es comenta si és viable o no i en quins casos efectuar aquests tipus d'afinaments considerant altres longituds d'ona. Per altra banda és prou conegut que en el cas de dades de radiació $K\alpha_{1+2}$ les amplades dels pics de $K\alpha_2$ són lleugerament majors a les de $K\alpha_1$ (vegeu per exemple [10]) En el mateix apèndix D es presenten alguns ajustos considerant aquest extrem. Es comenten les variacions entre els resultats d'afinaments considerant amplades iguals i diferents de les línies $K\alpha_1$ i $K\alpha_2$, i es valoren les possibilitats i necessitats d'efectuar sistemàticament els d'amplades diferents.
- 12) En geometria Bragg-Brentano els pics són, en general, molt més gaussians els de la configuracions de radiació $K\alpha_1$ que els de les de radiació $K\alpha_{1+2}$. En geometria de transmissió en el cas de les mesures en l'equip θ/θ els pics tendeixen a ser força gaussians (amb valors de η difícilment superiors a 0.8). En canvi en el cas de les mesures en l'equip *INEL CPS-120* els pics esdevenen molt més lorentzians volent, sovint, ser super-lorentzians.
- 13) Totes les dades avaluades en aquest treball presenten, en més o menys quantia, asimetria per divergència axial. La presència de finestres Soller, quan de menor obertura angular millor, redueix significativament aquesta asimetria. Tots els afinaments d'aquest treball s'han realitzat aplicant la correcció d'asimetria per divergència axial segons FINGER, COX i JEPHCOAT [11] i en tots els casos la correcció s'ha aplicat en tot el rang angular de mesura. Malgrat en alguns casos determinades correccions en base a funcions empíriques implementades en el programa FullProf produeixen ajustos més satisfactoris s'ha preferit, per coherència global, aplicar sempre l'anomenada correcció per divergència axial. En general, els valors dels paràmetres S_L i D_L , obtinguts prèviament en base a ajustos amb el programa XRFit [12], i fixats durant els afinaments FullProf, són propers als que cal esperar i mostren les tendències de variació correctes en funció de la presència o no de finestres Soller i de la seva obertura angular.
- 14) Considerant el global de resultats obtinguts proposem, a continuació, un (o més d'un en alguns casos) arranjament experimental recomanable per cada configuració considerada, si es vol disposar de dades vàlides per efectuar estudis que requereixen ajustos de perfil, sigui per determinar característiques microestructurals o per obtenir paràmetres estructurals (veure el subcapítol IV.1 per identificar els codis de les configuracions i dels arranjaments):

Configuració *A1_a1*. Arranjament de finestra de divergència (DS) de 0.25° , amb màscara (M) de '10' i esclatxes Soller (SS) de 0.02 radianys en el feix incident i en el feix difractat (arranjaments *A1_a1-2* o *A1_a1-3*). Alternativament es pot emprar l'arranjament de DS

⁵⁹ Malgrat en el capítol de resultats s'ha remarcat molt l'existència d'aquesta asimetria inversa en el cas de la configuració amb el monocromador primari focalitzant de l'equip *Alpha-1* (configuració *A1_a1*) (veure per exemple la figura V.5b), aquesta asimetria s'observa igualment també en les altres configuracions de geometria Bragg-Brentano i també en les configuracions de transmissió. L'asimetria és en general especialment visible en els diagrames del LaB6.

variable per llargada irradiada de 5 mil·límetres, igualment amb M de '10' i SS de 0.02 radiants en el feix incident i en el difractat (arranjament *A1_a1-6*).

Configuracions *A1_a12* i *TT_BBf*. Els arranjaments equivalents als de la configuració precedent. És dir els *A1_a12-11* i *TT_BBf-5* (DS de 0.25°) i el *A1_a12_15* (DS per IL de 5 mil·límetres). A més els arranjament iguals al *A1_a12-11* variant tan sols el valor de la M a '5', '15' i '20' són igualment recomanables (*A1_a1-9*, *A1_a1-10* i *A1_a1-12*).

Configuració *TT_BBm*. Arranjament amb DS de 0.25°, M de '10' i SS de 0.02 radiants en el feix incident, i amb filtre de Níquel en el feix incident (arranjament *TT_BBm-1*).

Configuracions *S1_Cuf*, *S1_Mof*, *S1_Cof*, *S1_Crf*, *S1_Cum* i *S2_Cum*. Arranjaments de DS de 1°, SS de 2.3° en el feix incident, i finestra de recepció (RS) de 0.05° (arranjaments *S1_Cuf-1*, *S1_Mof-1*, *S1_Cof-1*, *S1_Crf-1*, *S1_Cum-3* i *S2_Cum-1*).

Configuració *TT_HM*: Arranjament de diàmetre de capil·lar (DC) de 0.1 mil·límetres i alçada del feix (BH) de 0.1 mil·límetres (*TT_HM-1*); arranjament de DC 0.3 i BH 0.19 (*TT_HM-5*); i arranjament de DC 0.3 i BH 0.38 (*TT_HM-6*). Sempre amb SS de 0.02 radiants en el feix incident i en el feix difractat.

Configuració *I_MM*: Arranjament de DC 0.1 i BH 0.1 (*I_MM-1*); i arranjament de DC 0.3 i BH 0.3 (*I_MM-2*).

Malgrat podrien utilitzar-se no considerem recomanables, per obtenir dades d'ajust de perfil de qualitat, les configuracions *S2_PSD*, *I_M* i *MRD*. La configuració *S2_op* no és viable per obtenir dades per ajust de perfil.

Cal tenir present que en tot els casos es requereixen dades de bona estadística de comptatge, i que la mida de pas a utilitzar ha de ser adequada, de l'ordre de la FWHM dels pics dividida per 5 com a mínim i dividida per 10 idealment (vegeu per exemple [8]).

En quan a quina configuració escollir en cada cas es decidirà en funció de les característiques de la mostra a analitzar: absorció; radiació de fluorescència; densitat de pics; poder difractant; estabilitat; quantitat de mostra; facilitat de manipulació; mida de partícula en el cas de les mostres en pols; dimensions en el cas de mostres en peça; ...

REFERÈNCIES

- [1] RIETVELD, H.M. "A Profile Refinement Method for Nuclear and Magnetic Structures", *J. Appl. Cryst.* Vol.2 (1969): p. 65-71.
- [2] LE BAIL, A.; DUROY, H.; FOURQUET, J.L. "Ab initio structure determination of LiSbWO₆ X-ray powder diffraction", *Mat. Res. Bull.* Vol. 23 (1988): p. 447-452.
- [3] CLINE, J.P.; DESLATTES, R.D.; STAUDENMANN, J.L.; HUDSON, L.T.; HENINS, A.; CHEARY, R.W. "NIST Certificate, SRM-660a Lanthanum Hexaboride Powder, Line Position and Line Shape Standard for Powder Diffraction", NIST, Gaithersburg, MD 20899, USA, (2000).
- [4] CHEARY, R.W.; COELHO, A.A.; CLINE, J.P. "Fundamental Parameters Line Profile Fitting in Laboratory Diffractometers", *Journal of Research of the National Institute of Standards and Technology.* Vol. 109 (2004), núm. 1: p.1-25.
- [5] PECHARSKY, V.K.; ZAVALIJ, P.Y. *Fundamentals of Powder Diffraction and Structural Characterization of Materials.* New York: Springer, 2003.
- [6] ZEVIN, L.S.; KIMMEL, G. *Quantitative X-ray Diffractometry.* New York: Springer, 1995.
- [7] KLUG, H.P.; ALEXANDER, L.E. *X-Ray Diffraction Procedures. For Polycrystalline and Amorphous Materials.* 2nd ed. New York: John Wiley and Sons, 1974.
- [8] McCUSKER, L.B.; VON DREELE, D.E.; COX, D.E.; LOUËR, D.; SCARDI, P. "Rietveld refinement guidelines", *J. Appl. Cryst.* Vol. 32 (1999): p. 36-50.
- [9] RODRÍGUEZ-CARVAJAL, J. "FullProf: A program for Rietveld Refinement and Pattern Matching Analysis". Abstracts of the Satellite Meeting on Powder Diffraction of the XV Congress of the IUCr, 127, Toulouse, France (1990).
J. RODRÍGUEZ-CARVAJAL, *Journées de la Diffusion Neutronique, Ecole Thematique "Cristallographie et Neutrons"*, 12-13 mai 1997, Batz sur Mer (France).
<<ftp://charybde.saclay.cea.fr/pub/divers/fullp/doc/fpidn.ps>>
- [10] LOUËR, D.; LANGFORD, J.I. "Peak Shape and Resolution in Conventional Diffractometry with Monochromatic X-rays". *J. Appl. Cryst.*, Vol. 21 (1988): p. 430-437.
- [11] FINGER, L.W.; COX, D.E.; JEPHCOAT, A.P. "A correction for Powder Diffraction Peak Asymmetry due to Axial Divergence". *J. Appl. Cryst.* Vol. 27 (2004): p.892-900.
- [12] ROISNEL, T.; RODRÍGUEZ-CARVAJAL, J. "WinPLOTR: A windows tool for powder diffraction pattern analysis". *Materials Science Forum*, Vols 378-381 (2001):p. 118-123.
<<http://www-lb.cea.fr/fullweb/winplotr/winplotr.htm>>

APÈNDIXS

APÈNDIX A. RELACIÓ DE LES PUBLICACIONS DE L'AUTOR. BREU DESCRIPCIÓ DEL PAPER DE LA TÈCNICA DE DIFRACCIÓ DE RAIGS X DE POLS EN CADA CONTRIBUCIÓ

Es relacionen, per ordre cronològic [1-46], les referències de les publicacions en les que l'autor d'aquest treball n'és coautor. En totes elles, amb més o menys mesura, s'ha utilitzat la tècnica de Difracció de Raigs X de pols. Es presenta una breu descripció de en quins materials i en quines aplicacions s'ha utilitzat la tècnica en cada contribució.

A excepció dels treballs [17, 36] que són metodològics, en relació a la difractometria d'alta resolució en el primer cas [17] i sobre l'anàlisi quantitativa de fases pel mètode de Rietveld en el segon [36], en tots els treballs es presenten caracteritzacions de diferents tipus de materials.

El tipus de materials estudiat és divers. Per una banda destaquen els de materials moleculars orgànics, normalment molècules petites d'estructura senzilla: derivats para-disubstituïts del Benzè [2-4, 7, 10, 13-15, 26, 32]; derivats 2-R substituïts del Naftalè [25]; derivats del Neopentà [12, 23, 24, 28]; i alcans [16, 18]. Els treballs [1, 39, 43] són també sobre materials orgànics d'estructura molecular, però més complexa: el primer [1] sobre derivats metàl·lics de la Ftalocianina, i els altres dos [39, 43] sobre molècules d'ús farmacèutic. Per altra banda, un grup important de treballs atenen materials metàl·lics, quasi en tots els casos en capa crescuts sobre substrats, normalment per electrodeposició [27, 30, 33, 34, 40, 41, 44], i en el cas del treball [8] per evaporació sota feix d'electrons. Els materials caracteritzats en els treballs [20, 46] són sobre materials en massa d'aliatges metàl·lics. Un tercer grup nombrós de materials caracteritzats és el de materials ceràmics. Tant ceràmiques arqueològiques [5, 6], com materials ceràmics sintètics amb diferents aplicacions, tant materials massics [9, 29, 37, 38] com en capa primes sobre determinats substrats [19, 22, 31]. Dos treballs més atenen altres tipus de materials inorgànics sintètics [35, 45], dos altres materials geològics [11, 21] i un més és sobre la caracterització de sols contaminats [42].

L'anàlisi de fases és comú a tots aquests treballs de caracterització de materials. En tots ells s'han determinat o corroborat els tipus estructurals (fases) presents en els materials estudiats. En general es tracta de materials cristal·lins. En alguns casos s'han identificat fases no cristal·lines [39, 41] o parcialment cristal·lines [21], i se'n ha avaluat el grau de cristal·linitat. L'anàlisi qualitativa de fases cristal·lines és part fonamental de la contribució de la difracció en els treballs [5, 6, 42], on les mostres analitzades presenten barreja de moltes fases. En el cas del treball sobre sols contaminats [42] l'anàlisi de fases cristal·lines s'ha efectuat semiquantitativament aplicant el mètode de Rietveld. En els treballs [11], sobre materials geològics evaporítics (barreges de *Guix* i *Anhidrita*), [37], Round Robin per la quantificació de les barreges de les fases polimòrfiques α i β del Si_3N_4 , i [45], de caracterització de Zeolites per catalitzadors carregades amb Ceri, s'han efectuat també anàlisis semiquantitatives de fases pel mètode de Rietveld. Lògicament en aquests treballs en que s'ha aplicat el mètode de Rietveld, com a part del procés d'ajust, s'han afinat els paràmetres de cel·la de les fases quantificades. En el treball [45] els ajustos Rietveld han permès addicionalment obtenir certa informació estructural. En el treball [35] també s'han efectuat caracteritzacions estructurals pel mètode de Rietveld, en aquest cas en fases tipus *Beudantita*.

L'afinament dels paràmetres cristal·lins de les fases estudiades, prèvia indexació i corroboració de grup espacial, és la base dels treballs [1, 2, 4, 10, 15], sobre cristalls moleculars [1, 10, 15] o cristalls mixtes moleculars (també anomenats aliatges moleculars) [2, 4]. Els treballs [3, 7, 12, 16, 18, 25, 32] atenen igualment cristalls moleculars. En ells s'estudia la miscibilitat en estat sòlid, per Difracció de Raigs X i per altres tècniques, entre dos compostos de forta analogia molecular, isoestructurals o no, determinant els respectius diagrames de fases temperatura - composició. En tots aquests treballs s'han efectuat, a més, caracteritzacions cristal·logràfiques a través, fonamentalment, de l'afinament dels paràmetres cristal·lins de les fases presents (cristalls mixtes o no) i de l'estudi de la seva evolució amb la composició i amb la temperatura. En el cas dels treballs [12, 16, 18, 32], ambdós o un dels components del sistema presenta polimorfisme (intervenint fases de cristalls plàstics en el cas de [12]), que s'ha caracteritzat

crystal·logràficament. En aquests quatre treballs, tant per l'estudi del polimorfisme com per l'estudi de miscibilitat, i també en el cas del treball [25] la realització d'experiències de difracció de pols en funció de la temperatura, en el rang de -100 a +100°C, ha estat clau.

El treball [43] és sobre la caracterització del polimorfisme d'un material farmacèutic. La contribució de la Difracció de Raigs X de pols va ser del tot determinant. En els treballs [13] i [14] es caracteritza crystal·logràficament i a nivell de dinàmica molecular, mitjançant tècniques de Ressonància Magnètic Nuclear en estat sòlid i de Difracció de Neutrons en funció de la temperatura, la transició de fases polimòrfica del p-diiodobenzè. En aquests dos treballs la Difracció de Raigs X de pols va aportar informació prèvia rellevant. En el treball [28] es caracteritza el polimorfisme del (CH)₃CCl, per Difracció de Raigs X a temperatura variable entre d'altres tècniques, i es determina i afina l'estructura cristal·lina de la fase de més baixa temperatura. En el treball es determinen, a més, en base als paràmetres cristal·lins afinats a diferents temperatures, els tensors de dilatació tèrmica de tres de les quatre fases polimòrfiques del producte. La determinació dels tensors de dilatació tèrmica en altres tres derivats del Neopentà és l'objectiu també dels treballs [23, 24], en aquests casos després d'afinar paràmetres cristal·lins a diferents temperatures en el rang d'estabilitat de les fases de més baixa temperatura respectives. El treball [26] és sobre l'estudi estructural i sobre el desordre molecular del p-iodetoluè. Les dades de Difracció de Raigs X de pols en funció de la temperatura complementen la determinació estructural efectuada per Difracció de Raigs X de monocristall a dues temperatures.

Els treballs [20, 29] presenten resultats d'experiències de Difracció de Raigs X en funció de la temperatura, a temperatures elevades. En el treball [20] es van poder estudiar transicions ordre desordre i l'evolució del paràmetre d'ordre en funció de la temperatura, en aliatges amb memòria de forma del sistema Cu-Al-Be. El rang de temperatures d'estudi va ser entre temperatura ambient i 700°C. En el treball [29] la difracció va permetre caracteritzar estructuralment Manganites de Zinc, observant-se diferents transicions de fase, en funció de la temperatura i la composició. El rang de temperatures estudiat va ser de temperatura ambient a 1200°C.

Les caracteritzacions per Difracció de Raigs X de pols dels carbonitrurs de Titani massics [9] i en capa [19], han permès estudiar les desviacions respecte la Llei de Vegard determinant per afinament els paràmetres cristal·lins de les solucions sòlides en els dos casos, i estudiar les deformacions i les tensions residuals (pel mètode de $\sin^2\psi$) a més del tipus d'orientació preferent en el segon.

En els treballs sobre caracterització de dipòsits de sistemes metàl·lics binaris obtinguts per electrodepositació [27, 30, 33, 34, 40, 41, 44], la Difracció de Raigs X pel mètode de pols ha permès, a més de controlar els tipus estructurals o fases presents, avaluar aproximadament les seves característiques microestructurals i texturals, la seva cristal·linitat i la seva solubilitat en estat sòlid. En el cas del treball [30] s'ha efectuat a més una anàlisi de fases en funció de la penetració en el dipòsit mitjançant Difracció de Raigs X en incidència rasant. En el treball [33] s'ha detectat una nova fase (no descrita anteriorment en la literatura), s'ha indexat el seu diagrama de difracció, determinat el seu tipus estructural i afinant els seus paràmetres de cel·la.

En els treballs [22, 31] la Difracció de Raigs X ha permès estudiar la orientació cristal·logràfica dels materials de les capes primes caracteritzades. En ambdós casos s'han efectuat *rocking curves* i *phi-scans* per avaluar el tipus i grau d'orientació perpendicular al pla de la capa i dins el pla de la capa. En el cas del treball [22] s'han afinat a més els paràmetres de cel·la de les capes de YBaCuO. El treball [8] és sobre l'estudi de les estructures cristal·lines de capes d'Itri: s'observen diferents fases polimòrfiques amb diferents tipus d'orientacions preferents segons el gruix i la temperatura de creixement de la capa.

En el treball [38] es caracteritzen cristalls estructuralment propers a la *Fluorita*. La Difracció de Raigs X de pols ha contribuït en l'estudi per determinar els tipus estructurals i detectar

inhomogeneïtats en composició, i ha permès determinar els paràmetres de cel·la de les fases identificades.

L'estudi sobre pols metàl·liques del sistema Fe-Al sotmesos a processos de trituració en fred [46] inclou anàlisis de Difracció de Raigs X que han possibilitat la identificació de les fases presents, l'afinament dels seus paràmetres cristal·lins i la caracterització de la seva microestructura.

APÈNDIX B. ANÀLISI ISOTRÒPICA DE MICROESTRUCTURA. DADES DE CONFIGURACIONS DE GEOMETRIA BRAGG-BRENTANO I REFLEXIÓ

Les anàlisis isotròpiques de microestructura s'han realitzat segons la metodologia explicada en l'apartat IV.2.5. mitjançant el programa FullProf [47]. Presentem, en primer lloc, el procediment seguit, i relacionem a continuació en base a quines dades s'han efectuat les anàlisis i detallem i comentem els resultats.

B.1 PROCEDIMENT PER EFECTUAR L'ANÀLISI ISOTRÒPICA DE MICROESTRUCTURA

Tal i com s'ha comentat en l'apartat IV.2.2 la funció de pseudo-Voigt de THOMSON, COX i HASTINGS [48], utilitzada en la gran majoria d'anàlisis de perfil pels mètodes de Rietveld i de 'pattern-matching' efectuats en aquest treball, s'ha convolucionat sempre amb la funció d'asimetria de FINGER, COX i JEPHCOAT [49]. Els fitxers que descriuen una calibratge instrumental determinat contenen la següent informació:

- Angle inicial, angle final i mida de pas, a títol informatiu.
- Longituds d'ona, i relació d'intensitats en el cas d'utilitzar dobles.
- Paràmetres U_0 , V_0 , W_0 , X_0 i Y_0 de la funció de pseudo-Voigt, per cada longitud d'ona.
- Paràmetres S_L i D_L de la funció d'asimetria.

El procediment seguit, en aquest treball, per efectuar l'anàlisi isotròpica de microestructura en base a unes dades d'un arranjament determinat ha estat el següent:

- 1) Elecció del patró, LaB₆ SRM-660a o NAC, i preparació del fitxer de calibratge instrumental corresponent : fitxer 'IRF'. En base als resultats de l'afinament de dades del patró en el mateix arranjament experimental, o en base a dades d'un arranjament experimental equivalent a nivell de resolució instrumental. El fitxer 'IRF' conté els paràmetres de la funció de resolució instrumental U_0 , V_0 , W_0 , X_0 , Y_0 , S_L i D_L .
- 2) Creació d'un fitxer de paràmetres per l'anàlisi de microestructura, a partir del fitxer resultat de l'afinament Rietveld d'estructura o de l'afinament 'pattern-matching' convencional corresponent. El procés d'afinament es comença amb valors de U , I_G , X i Y iguals a zero. Els paràmetres afinats i la seqüència d'afinament ha estat la següent:

Afinaments Rietveld d'estructura

1. Factor d'escala.
2. SYCOS, SYSIN i paràmetres de cel·la.
3. Paràmetres de la funció polinòmica del fons.
4. Paràmetres U , I_G , X i Y de la funció de THOMSON, COX i HASTINGS pseudo-Voigt.
5. B_{ov} fictici si és necessari determinar μR per la correcció d'absorció
6. Paràmetre G_1 d'orientació preferent si es considera necessari.
7. Coordenades atòmiques fraccionaries i/o factors de temperatura isotròpics atòmics si s'escau.

Afinaments 'pattern-matching'

1. SYCOS, SYSIN i paràmetres de cel·la.
2. Paràmetres U , I_G , X i Y de la funció de THOMSON, COX i HASTINGS pseudo-Voigt.
- 3) En base als valors U , I_G , X i Y obtinguts, càlcul de la mida aparent dels dominis difractants (*SIZE*) i de la mitjana de les microdeformacions màximes (*STRAIN*) aplicant les fórmules de SCHERRER [50] i de STOKES-WILSON [51] respectivament, segons la metodologia descrita a l'apartat IV.2.5.

Tant els afinaments com els càlculs s'han realitzat mitjançant FullProf.

B.2 ANÀLISIS EFECTUADES I RESULTATS

La taula B.1 relaciona els fitxers d'intensitat en base als quals s'han efectuat les anàlisis de microestructura, i especifica el codi de l'arranjament experimental, el patró analitzat, el patró de calibratge instrumental utilitzat, el nom del 'fitxer IRF' i el nom dels fitxers FullProf corresponents. Es tracta en tots els casos d'afinaments Rietveld d'estructura.

Fitxer d'intensitats	Codi de l'arranjament experimental	Patró analitzat	Patró de calibratge instrumental	Fitxer 'IRF'	Fitxers FullProf
A_A1_a1-6.xrdml	A1_a1-6	Al ₂ O ₃ SRM-676	LaB ₆ SRM-660a	L_A1_a1-6.irf	A_A1_a1-6_m_L.*
A_A1_a1-6.xrdml	A1_a1-6	Al ₂ O ₃ SRM-676	NAC	N_A1_a1-6.irf	A_A1_a1-6_m_N.*
A_A1_a12-15.xrdml	A1_a12-15	Al ₂ O ₃ SRM-676	LaB ₆ SRM-660a	L_A1_a1-15.irf	A_A1_a12-15_m_L.*
A_A1_a12-15.xrdml	A1_a12-15	Al ₂ O ₃ SRM-676	NAC	N_A1_a1-15.irf	A_A1_a12-15_m_N.*
A_S1_Cum-3.uxd	S1_Cum-3	Al ₂ O ₃ SRM-676	LaB ₆ SRM-660a	L_S1_Cum-3.irf	A_S1_Cum-3_m_L.*
A_S1_Cum-3.uxd	S1_Cum-3	Al ₂ O ₃ SRM-676	NAC	N_S1_Cum-3.irf	A_S1_Cum-3_m_N.*
S_A1_a1-2.xrdml	A1_a1-2	Silici SRM-640c	LaB ₆ SRM-660a	L_A1_a1-2.irf	S_A1_a1-2_m_L.*
S_TT_BBf-5.xrdml	TT_BBf-5	Silici SRM-640c	LaB ₆ SRM-660a	L_TT_BBf-5.irf	S_TT_BBf-5_m_L.*
S_S1_Cum-3.uxd	S1_Cum-3	Silici SRM-640c	LaB ₆ SRM-660a	L_S1_Cum-3.irf	S_S1_Cum-3_m_L.*
Z_A1_a12-15.xrdml	A1_a12-15	ZnO SRM-674a	LaB ₆ SRM-660a	L_A1_a1-15.irf	Z_A1_a12-15_m_L.*
Z_S1_Cum-3.uxd	S1_Cum-3	ZnO SRM-674a	LaB ₆ SRM-660a	L_S1_Cum-3.irf	Z_S1_Cum-3_m_L.*
T_A1_a12-15.xrdml	A1_a12-15	TiO ₂ SRM-674a	LaB ₆ SRM-660a	L_A1_a1-15.irf	T_A1_a12-15_m_L.*
T_S1_Cum-3.uxd	S1_Cum-3	TiO ₂ SRM-674a	LaB ₆ SRM-660a	L_S1_Cum-3.irf	T_S1_Cum-3_m_L.*
Cr_A1_a12-15.xrdml	A1_a12-15	Cr ₂ O ₃ SRM-674a	LaB ₆ SRM-660a	L_A1_a1-15.irf	Cr_A1_a12-15_m_L.*
Cr_S1_Cum-3.uxd	S1_Cum-3	Cr ₂ O ₃ SRM-674a	LaB ₆ SRM-660a	L_S1_Cum-3.irf	Cr_S1_Cum-3_m_L.*
Cr_TT_BBm-2.xrdml	TT_BBm-2	Cr ₂ O ₃ SRM-674a	LaB ₆ SRM-660a	L_TT_BBm-2.irf	Cr_TT_BBm-2_m_L.*
Ce_A1_a12-15.xrdml	A1_a12-15	CeO ₂ SRM-674a	LaB ₆ SRM-660a	L_A1_a1-15.irf	Ce_A1_a12-15_m_L.*
Ce_S1_Cum-3.uxd	S1_Cum-3	CeO ₂ SRM-674a	LaB ₆ SRM-660a	L_S1_Cum-3.irf	Ce_S1_Cum-3_m_L.*
SN_A1_a12-15.xrdml	A1_a12-15	Si ₃ N ₄ BAM ERM-ED101	LaB ₆ SRM-660a	L_A1_a1-15.irf	SN_A1_a12-15_m_L.*
SN_S2_Cum-2.uxd	S2_Cum-2	Si ₃ N ₄ BAM ERM-ED101	LaB ₆ SRM-660a	L_S2_Cum-1.irf	SN_S2_Cum-2_m_L.*
Lb_TT_BBf-5.xrdml	TT_BBf-5	LaB ₆ SRM-660	LaB ₆ SRM-660a	L_TT_BBf-5.irf	Lb_TT_BBf-5_m_L.*
F_TT_BBm-2.xrdml	TT_BBm-2	Cr ₂ O ₃ Carlo Erba	LaB ₆ SRM-660a	L_TT_BBm-2.irf	F_TT_BBm-2_m_L.*

Taula B.1. Relació de patrons i arranjaments experimentals, i patrons de calibratge instrumental i fitxers associats, en els quals s'han efectuat anàlisis isotròpiques de microestructura en configuracions de geometria Bragg-Brentano i reflexió.

Tal i com es pot veure en la taula B.1, la gran majoria de les anàlisis s'han realitzat considerant el LaB₆ SRM-660a com a patró instrumental. S'han assajat anàlisis equivalents considerant el

NAC com a patró instrumental en el cas de patrons de materials amb coeficients d'absorció relativament baixos, inferiors a 200 cm^{-1} (cas del Al_2O_3 , del Si_3N_4 i del Silici). Però els resultats són en general no satisfactoris doncs es tracta de materials que presenten poc eixamplament per microestructura i no s'ha controlat, en general, la compacitat de les mostres de NAC i dels altres patrons relativament poc absorbents analitzats (vegeu el capítol de conclusions, subapartat V1.1.1.1). Es presenten únicament i a títol d'exemple els resultats de l'anàlisi de microestructura amb el NAC com a patró instrumental en el cas del Al_2O_3 .

La taula B.2 reporta els valors obtinguts de *SIZE* i *STRAIN* per cada anàlisi de microestructura. La taula inclou els valors de χ_v^2 que resulten dels afinaments i també els valors de χ_v^2 resultat dels afinaments convencionals d'estructura equivalents. Els χ_v^2 dels afinaments convencionals s'inclouen amb l'objectiu de poder valorar la bondat de l'afinament per l'anàlisi de microestructura. En aquest sentit cal remarcar que en cap cas s'observen diferències significatives entre els paràmetres de cel·la, les coordenades atòmiques o els factors de temperatura resultat dels afinaments per l'anàlisi de microestructura i els resultat dels afinaments convencionals.

Fitxers FullProf	SIZE (Å)	STRAIN ($\times 10^4$)	χ_v^2 (afinaments per microestructura)	χ_v^2 (afinaments convencionals)
A_A1_a1-6_m_L.*	1249	2.39	3.01	2.84
A_A1_a1-6_m_N.*	3300	/	4.48	2.84
A_A1_a12-15_m_L.*	1527	/	6.52	6.12
A_A1_a12-15_m_N.*	3028	/	9.13	6.12
A_S1_Cum-3_m_L.*	1549	/	3.38	3.07
A_S1_Cum-3_m_N.*	2944	/	4.21	3.07
S_A1_a1-2_m_L.*	2230	1.12	2.04	1.82
S_TT_BBf-5_m_L.*	5452	0.89	3.89	3.62
S_S1_Cum-3_m_L.*	3762	2.68	2.32	2.11
Z_A1_a12-15_m_L.*	1587	/	9.32	8.95
Z_S1_Cum-3_m_L.*	1986	0.45	3.81	3.62
T_A1_a12-15_m_L.*	1649	0.09	2.11	2.13
T_S1_Cum-3_m_L.*	2152	0.73	1.67	1.69
Cr_A1_a12-15_m_L.*	2760	2.23	1.54	1.58
Cr_S1_Cum-3_m_L.*	2651	2.48	1.42	1.41
Cr_TT_BBm-2_m_L.*	3136	2.60	1.58	1.57
Ce_A1_a12-15_m_L.*	1649	0.66	2.40	2.36
Ce_S1_Cum-3_m_L.*	2224	1.48	1.71	1.78
SN_A1_a12-15_m_L.*	Fase α : 936 Fase β : /	4.77 28.3	3.61	2.84
SN_S2_Cum-2_m_L.*	Fase α : 1062 Fase β : /	4.71 24.7	5.32	4.72
Lb_TT_BBf-5_m_L.*	/	0.84	2.68	2.66
F_TT_BBm-2_m_L.*	5831	3.78	1.23	1.22

Taula B.2. Resultats de les anàlisis de microestructura en dades de configuracions de geometria Bragg-Brentano i reflexió. Fitxers FullProf, valors de *SIZE* i *STRAIN* obtinguts, i valors de χ_v^2 pels afinaments per l'anàlisi de microestructura i pels convencionals equivalents.

En el cas del Al_2O_3 SRM-676 s'observa una bona coincidència entre els valors amb les diferents configuracions per un mateix patró instrumental. Els afinaments per l'anàlisi de microestructura resulten sempre lleugerament pitjors als convencionals, i són pitjors els que utilitzen el NAC com a patró instrumental que els que utilitzen el LaB_6 SRM-660a. El valor de la mida aparent dels dominis difractants (*SIZE*) resulta de l'ordre del doble si el patró instrumental és el NAC respecte a si és el LaB_6 . El resultat és lògic doncs amb el LaB_6 part de l'eixamplament considerat com de microestructura és degut, segurament, a la transparència de la mostra. Amb tot el resultat amb el NAC no pot considerar-se prou fiable.

Els resultats de l'anàlisi amb el Silici no mostren cap concordança. Tant els valors de *SIZE* com els de *STRAIN* són molt diferents entre configuracions. I els afinaments resulten

significativament pitjors en relació als convencionals. A més els resultats, no reportats, emprant el NAC com a patró instrumental són del tot insatisfactoris. Probablement el model isotròpic per l'anàlisi de la microestructura del Silici SRM-640c no és vàlid, ni tan sols com aproximació.

En el cas dels patrons SRM-674a del set d'intensitats, els afinaments per l'anàlisi de microestructura resulten, en general, igual de correctes que els convencionals. Sols en el cas del ZnO els χ_v^2 dels afinaments convencionals són lleugerament millors. La coincidència dels valors dels paràmetres microestructurals entre configuracions és en general bona tot i que s'observen certes diferències en els casos del ZnO, del TiO₂ i del CeO₂.

Amb el Si₃N₄ BAM ERM-ED101, malgrat els afinaments per les anàlisis de microestructura són significativament pitjors als convencionals, la coincidència entre els valors de *SIZE* i de *STRAIN* entre configuracions per les dues fases del Si₃N₄ és excel·lent. Sembla poder-se afirmar que la fase α presenta eixamplament fonamentalment per mida de cristallet, mentre la fase β el presenta únicament per microdeformació.

L'ajust per l'anàlisi de microestructura en el LaB₆ SRM-660 és igual de correcte que l'equivalent convencional. El lleuger eixamplament de la primera remesa del patró de LaB₆ en relació al de la segona remesa és, segons el resultat de l'anàlisi, degut a presència de microdeformacions.

Finalment, en el cas del patró comercial de Fe₂O₃ *Carlo Erba* l'ajust per l'anàlisi de microestructura resulta igual de correcte al convencional equivalent.

APÈNDIX C. ANÀLISI ISOTRÒPICA DE MICROESTRUCTURA. DADES DE CONFIGURACIONS DE GEOMETRIA D'ÒPTICA PARAL·LELA I TRANSMISSIÓ

En l'apèndix B s'explica el procediment seguit, segons la metodologia descrita en l'apartat IV.2.5 i mitjançant el programa FullProf [47]. Presentem en base a quines dades s'han efectuat les anàlisis i detallem i comentem els resultats.

La taula C.1 relaciona els fitxers d'intensitat en base als quals s'han efectuat les anàlisis de microestructura, el patró analitzat, el patró de calibratge instrumental utilitzat, el nom del fitxer 'IRF' i el nom dels fitxers FullProf corresponents. La taula específica, a més, en quins casos es tracta d'afinaments Rietveld d'estructura i en quins d'afinaments 'pattern-matching'. Tots els afinaments són amb dades de l'arranjament experimental *TT_HM-5*, el de DC 0.3 i BH 0.19 mil·límetres de l'equip *PANalytical X'Pert PRO MPD θ/θ* .

Fitxer d'intensitats	Tipus d'afinament	Patró analitzat	Patró de calibratge instrumental	Fitxer 'IRF'	Fitxers FullProf
A_TT_HM_03_019.xrdml	Rietveld d'estructura	Al ₂ O ₃ SRM-676	NAC	N_TT_HM_03_019.irf	A_TT_HM_03_019_est_m_N.*
A_TT_HM_03_019.xrdml	'pattern-matching'	Al ₂ O ₃ SRM-676	LaB ₆ SRM-660a	L_TT_HM_03_038.irf	A_TT_HM_03_019_pm_m_L.*
S_TT_HM_03_019.xrdml	Rietveld d'estructura	Silici SRM-640c	NAC	N_TT_HM_03_019.irf	S_TT_HM_03_019_m_N.*
S_TT_HM_03_019.xrdml	'pattern-matching'	Silici SRM-640c	NAC	N_TT_HM_03_019.irf	S_TT_HM_03_019_pm_m_N.*
S_TT_HM_03_019.xrdml	'pattern-matching'	Silici SRM-640c	LaB ₆ SRM-660a	L_TT_HM_03_038.irf	S_TT_HM_03_019_pm_m_L.*

Taula C.1. Relació de patrons, i tipus d'afinaments, patrons de calibratge instrumental i fitxers associats, en els quals s'han efectuat anàlisis isotròpiques de microestructura en dades de l'arranjament experimental *TT_HM-5* (equip *PANalytical X'Pert PRO MPD θ/θ* amb DC 0.3 i BH 0.19).

S'han analitzat únicament dues substàncies patró, el Al₂O₃ i el Silici. El patró instrumental adequat és en principi el NAC. Amb tot donats els mals resultats, i malgrat el LaB₆, tal com s'ha discutit en el capítol de conclusions, no es considera un patró de calibratge instrumental idoni per geometries de transmissió, presentem també, per poder comparar, un resultat per cada un dels dos patrons analitzats utilitzant el LaB₆ SRM-660a com a patró instrumental.

La taula C.2 reporta els valors obtinguts de *SIZE* i *STRAIN* per cada anàlisi de microestructura. La taula inclou els valors de χ_v^2 que resulten dels afinaments i també els valors de χ_v^2 resultat dels afinaments convencionals equivalents. Els χ_v^2 dels afinaments convencionals s'inclouen amb l'objectiu de poder valorar la bondat de l'afinament per l'anàlisi de microestructura.

En el cas del Al₂O₃ SRM-676 els afinaments per l'anàlisi de microestructura, tant amb el NAC com amb el LaB₆ SRM-660a com a patró instrumental, resulten pràcticament iguals als convencionals. El valors de *SIZE* i de *STRAIN* esdevenen, lògicament, menors i majors respectivament utilitzant el LaB₆ que utilitzant el NAC. El valor de la mida aparent dels dominis difractants (*SIZE*) emprant el NAC és del mateix ordre que els obtinguts en les anàlisis de microestructura en configuracions de geometria Bragg-Brentano i reflexió emprant el LaB₆ SRM-660a com a patró instrumental (taula B.2 en l'apèndix B). Tot i l'efecte de transparència de la mostra, en el cas de les geometries de reflexió, el LaB₆ podria ser més adequat que el NAC com a patró instrumental per l'anàlisi de microestructura.

Fitxers FullProf	SIZE (Å)	STRAIN (x10 ⁴)	χ_v^2 (afinaments per microestructura)	χ_v^2 (afinaments convencionals)
A_TT_HM_03_019_est_m_N.*	1357	2.71	1.02	0.99
A_TT_HM_03_019_pm_m_L.*	1041	3.27	0.88	0.87
S_TT_HM_03_019_m_N.*	7182	0.28	2.50	1.05
S_TT_HM_03_019_pm_m_N.*	3480	2.03	3.85	1.00
S_TT_HM_03_019_pm_m_L.*	1963	1.00	1.08	1.00

Taula C.2. Resultats de les anàlisis de microestructura en dades de l'arranjament experimental *TT_HM-5* (equip *PANalytical X'Pert PRO MPD θ/θ* amb DC 0.3 i BH 0.19). Fitxers FullProf, valors de *SIZE* i *STRAIN* obtinguts, i valors de χ_v^2 pels afinaments per l'anàlisi de microestructura i pels convencionals equivalents.

Les anàlisis de microestructura amb el Silici SRM-640c amb el NAC com a patró instrumental resulten del tot insatisfactòries: Els χ_v^2 són molt pitjors als dels afinaments convencionals; i els resultats efectuant afinaments Rietveld d'estructura i 'pattern-matching' generen resultats dels paràmetres microestructurals molt dispars. Tal i com també es dedueix en avaluar els resultats de les anàlisis en el cas de les configuracions de geometria Bragg-Brentano i reflexió, el model isotròpic per l'anàlisi de la microestructura del Silici SRM-640c no és vàlid, ni tan sols com aproximació. Amb tot cal indicar el bon acord en el cas de l'afinament amb el LaB₆ SRM-660a com a patró instrumental, i la bona coincidència dels paràmetres microestructurals resultants amb alguns dels obtinguts en les anàlisis en base a dades de configuracions de geometria Bragg-Brentano i reflexió (taula B.2 en l'apèndix B).

APÈNDIX D. ALGUNS ASPECTES RELACIONATS AMB LA DISTRIBUCIÓ DE LONGITUDS D'ONA. AMPLADES DE LES LÍNIES $K\alpha_1$ I $K\alpha_2$ I ASIMETRIA 'INVERSA' D'ANGLES ALTS

La distribució de longituds d'ona d'una línia espectral característica té un perfil lorentzià i varia en funció de l'angle 2θ de difracció. L'amplada dels pics de difracció deguda únicament a la distribució de longituds d'ona, $FWHM_\lambda$, es pot calcular en base a la següent expressió [52]:

$$FWHM_\lambda = \frac{2 \cdot \Gamma \cdot \tan \theta}{E_0} \quad (D.1)$$

on E_0 és l'energia d'emissió de la línia característica, i Γ és el *life-time broadening* que bé donat per la suma de les amplades dels dos nivells atòmics involucrats en la transició per l'emissió de la línia. Tant E_0 com Γ es donen en eV. A la figura D.1 hem representat la variació de $FWHM_\lambda$ en funció de 2θ per les línies $K\alpha_1$ del Cu, del Co i del Cr⁶⁰, juntament amb les IRF corresponents a configuracions experimentals amb aquestes longituds d'ona (arranjaments experimentals *S1_Cuf*, *S1_Cof* i *S1_Crf* del difractòmetre *Siemens D-500 S1*) obtingudes amb el patró LaB₆ SRM-660a. Tal i com cal esperar (veure per exemple [54] i [55]), s'observa que per angles 2θ grans (superiors a 80°, c.) la IRF està dominada per la distribució de longituds d'ona, mentre que per angles petits (inferiors a 80°, c.) en les IRF hi prenen gran importància les aberracions geomètriques de la configuració / arranjamnt corresponent.

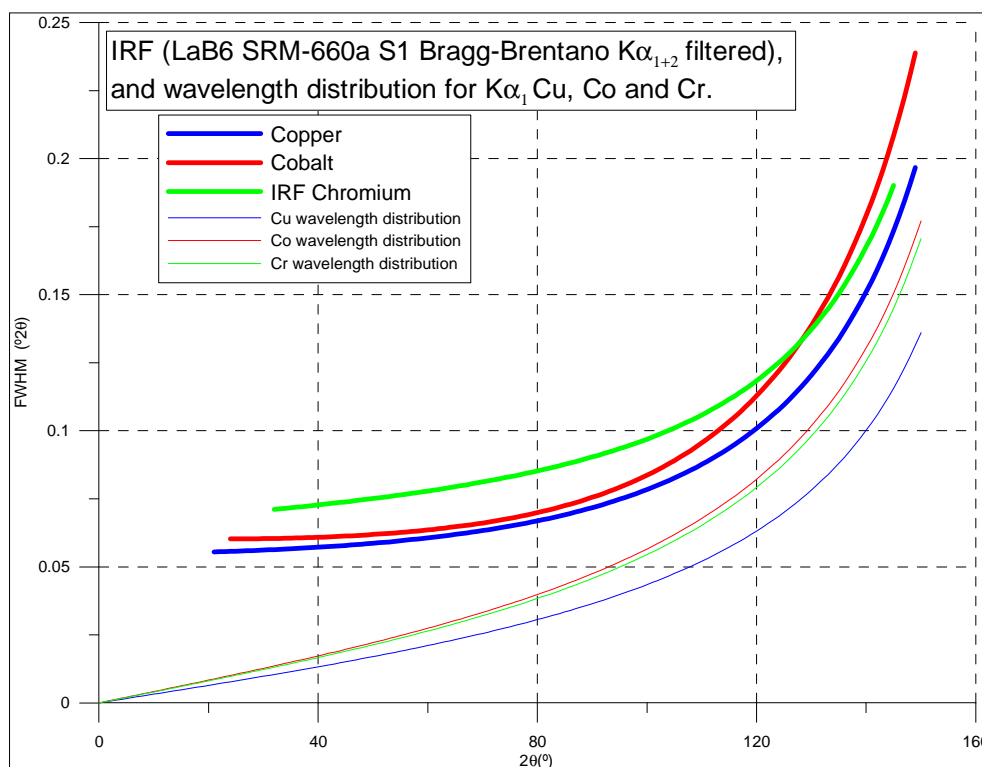


Figura D.1. $FWHM_\lambda$ en funció de 2θ per les longituds d'ona del Cu, del Co i de Cr (equació D.1). IRF obtingudes amb el LaB₆ SRM-660a pels arranjamnts experimentals *S1_Cuf*, *S1_Cof* i *S1_Crf*, de radiacions de Cu, Co i Cr, en el difractòmetre *Siemens D-500 S1* monocromatitzant amb filtres de Ni, Fe i V respectivament, amb finestra de divergència DS de 1° i finestra de recepció RS de 0.05°

⁶⁰ Els valors utilitzats de E_0 i de Γ corresponents a les línies $K\alpha_1$ del Cu, del Co i del Cr provenen de la referència [53].

D.1 AMPLADES DE LES LÍNIES $K\alpha_1$ I $K\alpha_2$

Es prou conegut que l'amplada dels pics de difracció corresponents a la línia $K\alpha_2$ és lleugerament superior a la de la línia $K\alpha_1$ (vegeu per exemple [54]). La diferència varia en funció de l'angle 2θ sent progressivament major a angles alts. En el cas de la radiació de Cu la diferència és pràcticament nul·la (no superior a una mil·lèsima de grau) per $2\theta < 30^\circ$ i esdevé de l'ordre de 0.04° a $140^\circ 2\theta$. La diferència sembla independent de la configuració: la taula D.1 relaciona els valors de les FWHM dels pics de la reflexió 321 del LaB_6 SRM-660a, per la línia $K\alpha_1$ i per la línia $K\alpha_2$ del Coure, obtingudes després d'ajustos de funcions de pseudo-Voigt estàndard amb el programa XRFit [56], en dades de quatre arranjaments experimentals corresponents a quatre configuracions diferents de geometria Bragg-Brentano i reflexió amb radiació de Cu $K\alpha_{1+2}$ utilitzades en aquest treball. La taula inclou la diferència entre les FWHM, la relació d'intensitats entre la de la línia $K\alpha_2$ i la de la línia $K\alpha_1$, i els valors del paràmetre η de contribució guassiana-lorentziana resultat de l'ajustat per cada línia. La figura D.2 representa el gràfic resultat de l'ajust XRFIT pel cas de les dades de la configuració del difractòmetre *PANalytical X'Pert PRO MPD Alpha-1* (arranjament *A1_a12-10*).

Arranjament experimental	FWHM		FWHM _{α_2} - FWHM _{α_1}	I($K\alpha_2$)/ I($K\alpha_1$) .100	η	
	$K\alpha_1$	$K\alpha_2$			$K\alpha_1$	$K\alpha_2$
A1_a12-10	0.0559	0.0632	0.0073	50.2	0.86	0.80
TT_BBm-2	0.0684	0.0747	0.0063	50.6	0.82	0.81
S1_Cuf-1	0.0710	0.0770	0.0060	51.7	0.68	0.70
S1_Cum-3	0.0713	0.0780	0.0067	49.7	0.73	0.73

Taula D.1. Paràmetres resultat de l'ajust dels pics de la reflexió 321 del LaB_6 SRM-660a de dades obtingudes en quatre arranjaments experimentals de geometria Bragg-Brentano i reflexió amb radiació de Cu $K\alpha_{1+2}$. Amplades a mitja alçada (FWHM), diferència d'amplades, relació d'intensitats i paràmetres η de contribució guassiana-lorentziana.

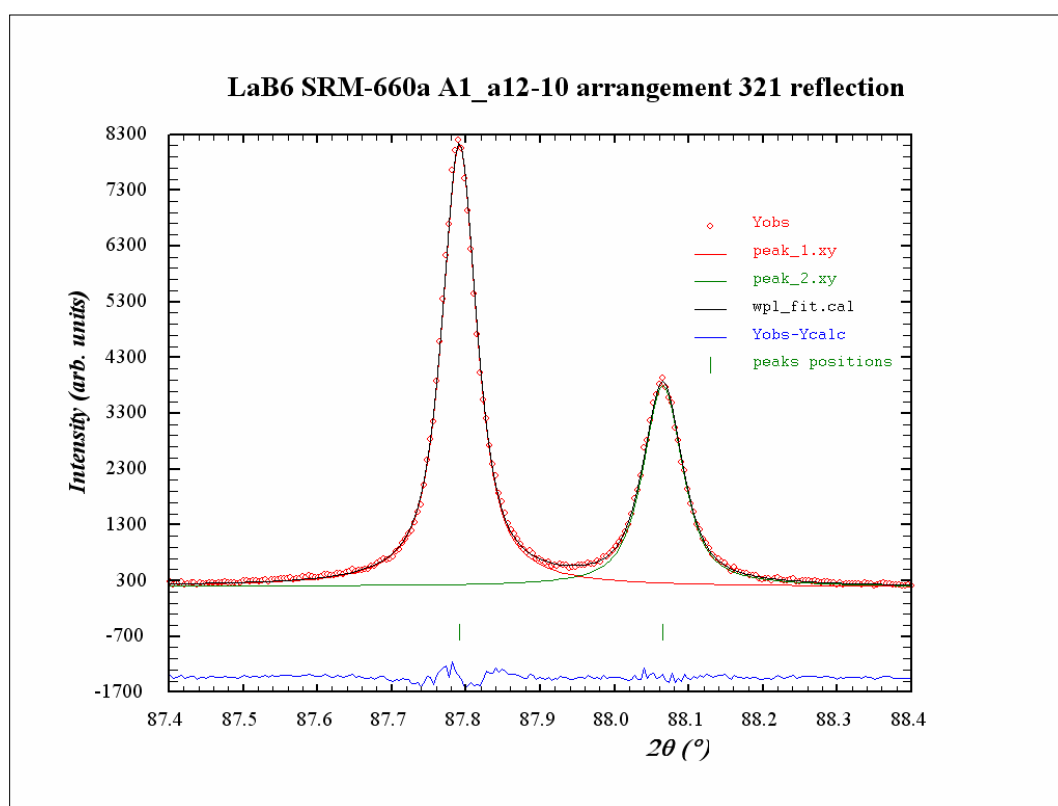


Figura D.2. Gràfica resultat de l'ajust, amb el programa XRFit i amb funcions de pseudo-Voigt estàndard, dels pics corresponents a les línies $K\alpha_1$ i $K\alpha_2$, de la reflexió 321 del LaB_6 SRM-660a en dades de l'arranjament experimental *A1_a12-10* (difractòmetre *PANalytical X'Pert PRO MPD Alpha-1* amb radiació de Cu $K\alpha_{1+2}$ monocromatitzant amb filtre de Níquel).

El programa FullProf [47] permet efectuar ajustos considerant diferents amplades pels pics corresponents a la $K\alpha_1$ i a la $K\alpha_2$. En el cas d'utilitzar funcions de pseudo-Voigt de THOMSON, COX i HASTINGS [48] l'amplada de la component lorentziana és considera sempre igual per la $K\alpha_1$ que per la $K\alpha_2$, i és l'amplada de la component gaussiana la que pot considerar-se diferent. S'ajusten doncs dos conjunts de paràmetres U , V i W de la funció de CAGLIOTI, PAOLETTI i RICCI [57]: un conjunt per la $K\alpha_1$ i l'altre per la $K\alpha_2$. Hem realitzat una anàlisi Rietveld d'estructura en les dades de l'arranjament experimental *A1_a12-10* del difractòmetre *PANalytical X'Pert PRO MPD Alpha-1* considerant amplades diferents per la $K\alpha_1$ que per la $K\alpha_2$. L'afinament resulta molt similar a l'equivalent considerant la mateixa amplada però amb algunes diferències significatives. La taula D.2a compara els valors dels índex d'acord i la taula D.2b els valors dels paràmetres estructurals resultat dels dos afinaments. Les figures D.3a i D3b representen les gràfiques Rietveld en el rang angular de 128 a 152° 2θ (el de les quatre reflexions d'angle més alt mesurades) corresponents.

Fitxers FullProf	R _p	R _{wp}	R _B	R _F	R _E	Chi ²	Nº paràmetres ajustats
L_A1_a12-10.*	5.47	7.07	3.34	2.09	4.38	2.61	18
L_A1_a12-10_dw.*	5.29	6.93	3.30	2.10	4.38	2.51	18

Taula D.2a. Número de paràmetres i residuals resultat dels afinaments pel LaB₆ SRM-660a en l'arranjament experimental *A1_a12-10* (geometria Bragg-Brentano i radiació de Cu $K\alpha_{1+2}$ monocromatitzant amb filtre de Níquel en el difractòmetre *Alpha-1*, amb DS=0.25, SS=0.02 i M='15') considerant mateixes (segona fila) i diferents amplades (tercera fila) dels pics corresponents a les línies $K\alpha_1$ i $K\alpha_2$.

Fitxers FullProf	a (Å)	x(B)	B(B)	B(La)
L_A1_a12-10.*	4.15693(1)	0.1957(12)	0.015(92)	0.037(13)
L_A1_a12-10_dw.*	4.15693(1)	0.1957(12)	0.013(95)	0.036(13)
Valors de referència	4.15692(1)	0.1975(1)	0.324	0.411

Taula D.2b. Paràmetre de cel·la, coordenada x del Bor i factors de temperatura isotròpics obtinguts dels afinaments Rietveld del LaB₆ SRM-660a en l'arranjament experimental *A1_a12-10* (geometria Bragg-Brentano i radiació de Cu $K\alpha_{1+2}$ monocromatitzant amb filtre de Níquel en el difractòmetre *Alpha-1*, amb DS=0.25, SS=0.02 i M='15') considerant mateixes (segona fila) i diferents amplades (tercera fila) dels pics corresponents a les línies $K\alpha_1$ i $K\alpha_2$. Els valors de referència (quarta fila) són el del certificat NIST del patró SRM-660a en el cas del paràmetre de cel·la [58] i els de la determinació estructural en el cas de la coordenada fraccionària i dels factors de temperatura [59].

Els índex d'acord són, en general, lleugerament millors en el cas de l'afinament d'amplades diferents i així ho reflecteixen les gràfiques Rietveld, tot i que és difícil d'observar-ho àdhuc en les reflexions d'angle més alt. En canvi els paràmetres estructurals resulten idèntics. Les diferències són més clares i significatives a nivell de funcions de resolució instrumental. La figura D.4 representa les funcions de resolució instrumental i les seves components gaussianes i lorentzianes pel cas dels dos afinaments. S'observa que les FWHM de la components gaussiana són lleugerament inferiors en el cas de la $K\alpha_1$, per angles 2θ majors a 80°, i clarament superiors en el cas de la $K\alpha_2$, per angles 2θ ja a partir de 50°, en l'afinament d'amplades diferents. Globalment les FWHM de la $K\alpha_1$ de les IRF són sensiblement inferiors, per 2θ majors aproximadament a 70°, en el cas també de l'afinament d'amplades diferents.

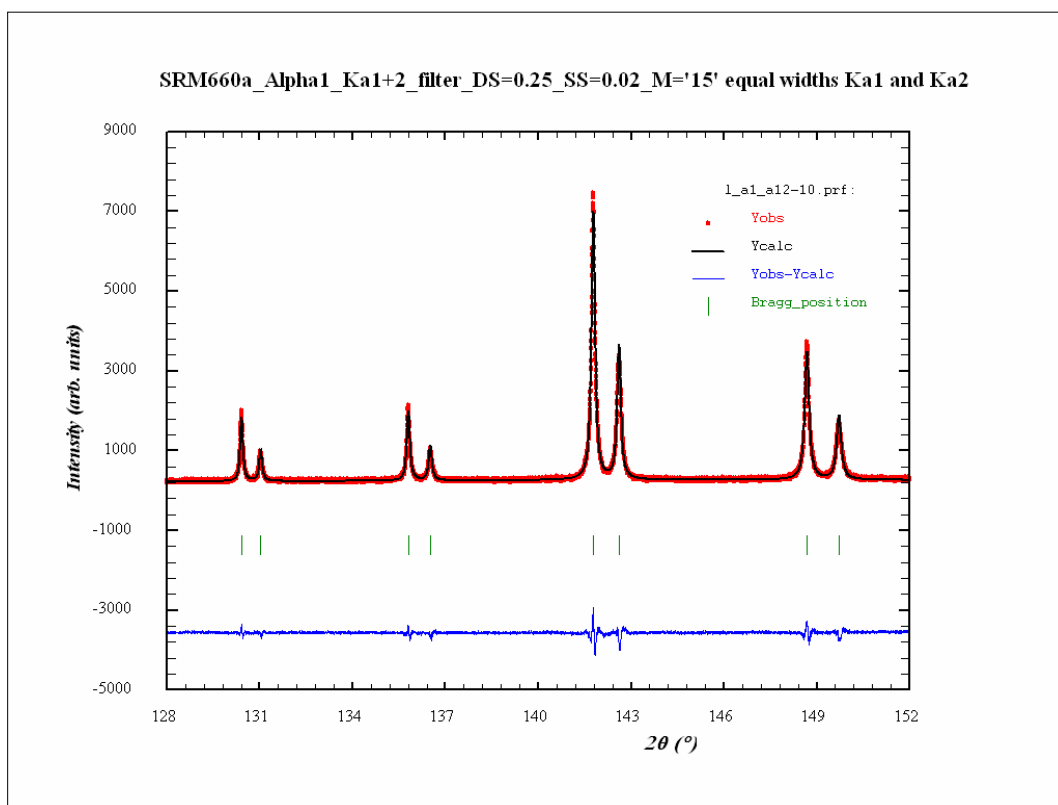


Figura D.3a. Gràfica Rietveld en el rang angular ampliat de 128 a 152° 2θ corresponent a l'ajust amb el LaB_6 SRM-660a en l'arranjament experimental $A1_a12-10$ (geometria Bragg-Brentano i radiació de $\text{Cu } K\alpha_{1+2}$ monocromatitzant amb filtre de Níquel en l'equip $Alpha-1$, amb $DS=0.25$, $SS=0.02$ i $M='15'$), considerant igual amplada pels pics de les línies $K\alpha_1$ i $K\alpha_2$.

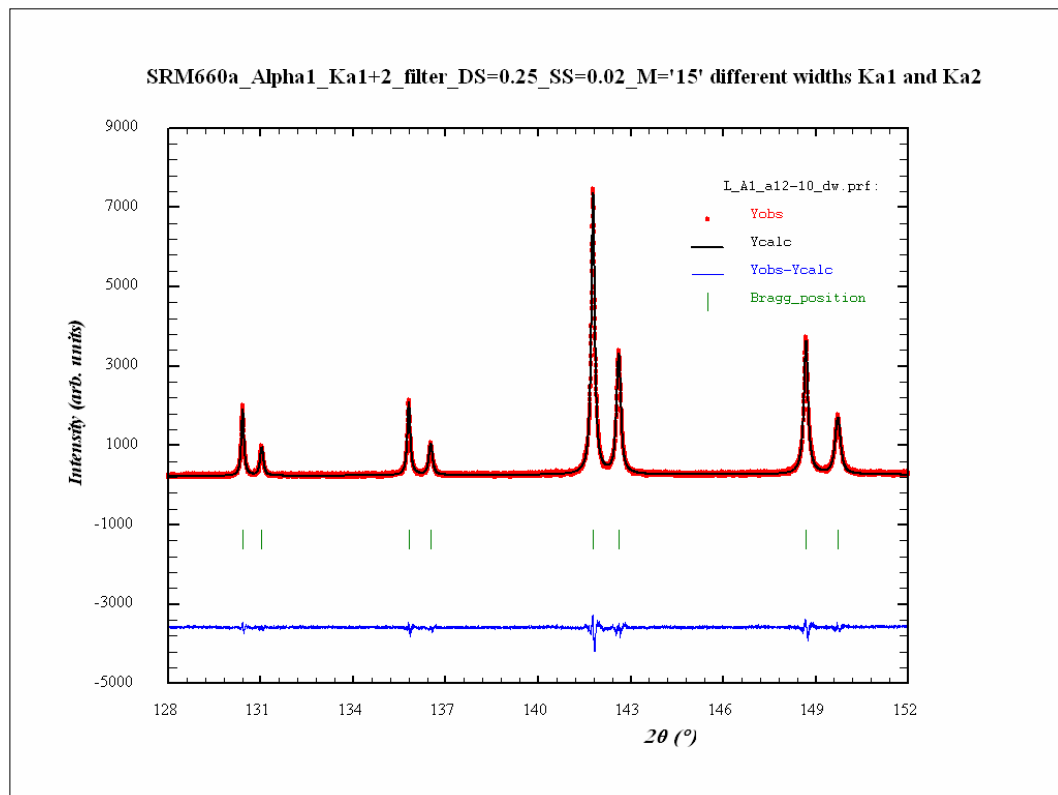


Figura D.3b. Gràfica Rietveld en el rang angular ampliat de 128 a 152° 2θ corresponent a l'ajust amb el LaB_6 SRM-660a en l'arranjament experimental $A1_a12-10$ (geometria Bragg-Brentano i radiació de $\text{Cu } K\alpha_{1+2}$ monocromatitzant amb filtre de Níquel en l'equip $Alpha-1$, amb $DS=0.25$, $SS=0.02$ i $M='15'$), considerant diferent amplada pels pics de les línies $K\alpha_1$ i $K\alpha_2$.

És clar que els afinaments considerant amplades diferents són una mica més correctes. En el cas de considerar amplades iguals se sobreestimen lleugerament les amplades dels pics de $K\alpha_1$. Amb tot la diferència és molt menor i no té transcendència a nivell de paràmetres estructurals. Per aquest motiu, i tenint en compte que els afinaments d'amplades diferents resulten un xic més dificultosos, no hem efectuat sistemàticament en aquest treball afinaments considerant amplades diferents en el cas de dades de radiació $K\alpha_{1+2}$. Pensem que realitzar afinaments emprant dades de radiació $K\alpha_{1+2}$ considerant amplades diferents de la $K\alpha_1$ i de la $K\alpha_2$, tan sols pot ser necessari en el cas d'estudis per obtenir informació microestructural molt precisa.

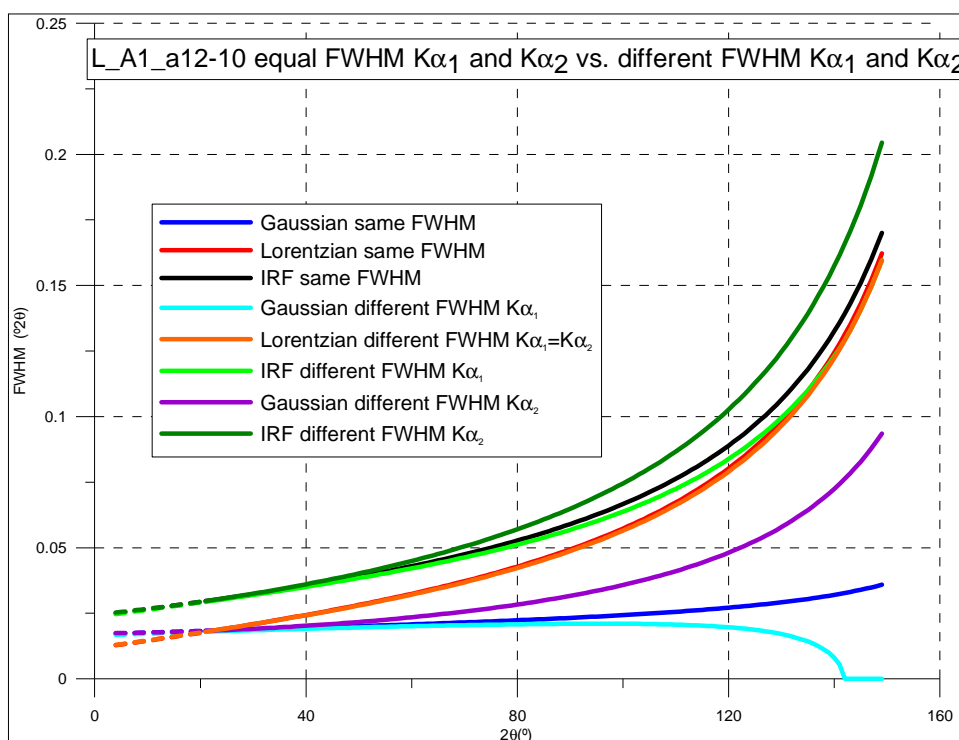


Figura D.4. IRF i contribucions gaussianes i lorentzianes corresponents als afinaments amb el LaB_6 SRM-660a de l'arranjament experimental $A1_a12-10$ (geometria Bragg-Brentano i radiació de $\text{Cu } K\alpha_{1+2}$ monocromatitzant amb filtre de Níquel en l'equip *Alpha-1*, amb $DS=0.25$, $SS=0.02$ i $M=15'$), considerant amplades iguals i amplades diferents dels pics de les línies $K\alpha_1$ i $K\alpha_2$.

D.2. ASIMETRIA 'INVERSA' D'ANGLES ALTS

Hem vist al llarg del treball que els pics d'angles més alts mostren el que hem anomenat asimetria 'inversa' (apartat IV.2.1). Aquest fet és especialment visible, per exemple, en el cas de dades amb el LaB_6 SRM-660a del difractòmetre *Alpha-1* en la configuració del monocromador primari focalitzant ($A1_a1$, apartat V.1.1).

Aquesta asimetria 'inversa' està lligada a la distribució de longituds d'ona. Té el seu origen en l'estructura múltiple de les transicions lligades a l'emissió de les línies característiques. En el cas de les línies $K\alpha$ a més de les transicions principals $2p \rightarrow 1s$ que produeixen les línies principals $K\alpha_1$ i $K\alpha_2$, es produeixen 'altres transicions associades' que fan que el perfil d'emissió global de la línia $K\alpha$ no es pugui descriure amb total precisió amb simplement dos pics lorentzians corresponents a aquestes dues línies principals. Per aconseguir grans nivells de precisió en la descripció de l'espectre de la línia $K\alpha$ cal ajustar cinc pics lorentzians, dos lligats a la línia $K\alpha_1$, dos a la línia $K\alpha_2$ i un d'ample lligat a les anomenades línies satèl·lit $K\alpha_{3+4}$. (vegeu per exemple la referència [52] i les referències de la 32 a la 38 allà citades). La taula D.3

relaciona la nomenclatura, les longituds d'ona, les intensitats relatives i les amplades associades als cinc pics lorentzians pel cas de la línia $K\alpha$ del Coure.

Les dades de la taula D.3 corresponen a l'espectre de la línia $K\alpha$ del Coure no filtrat ni monocromatitzat. En el cas de dades filtrades amb Níquel, per tal fonamentalment d'eliminar la línia $K\beta$, la distribució és, en principi, la mateixa doncs la senyal queda atenuada uniformement (excepte per sota, lògicament, del marge d'absorció del Níquel). En el cas d'utilitzar monocromadors la distribució de longituds d'ona varia i no és possible utilitzar les dades de la taula D.3. Caldrà determinar experimentalment la distribució per cada dispositiu en concret. Si s'usen monocromadors secundaris caldrà ajustar igualment cinc pics per modelar l'espectre de la $K\alpha$ i els pics deixaran de ser lorentzians. L'ús de funcions de pseudo-Voigt pot ser adequat. En el cas de monocromadors primaris (al menys en el cas de monocromadors focalitzants de tipus *Johanson* [54]) el pic satèl·lit de la $K\alpha_{3+4}$ desapareixen totalment i en principi es pot modelar l'espectre de la línia $K\alpha$ ajustant dos pics, equivalents a les $K\alpha_{1a}$ i $K\alpha_{1b}$ de la taula D.3, i funcions de pseudo-Voigt. La intensitat de la línia $K\alpha_2$ queda reduïda a valors inferiors a un 2 %.

Línia d'emissió	λ (Å)	Intensitat relativa	FWHM ($^\circ 2\theta$)	
			$2\theta = 90^\circ$	$2\theta = 142^\circ$
$K\alpha_{1a}$	1.540591	0.5710	0.032	0.094
$K\alpha_{1b}$	1.541064	0.0789	0.048	0.139
$K\alpha_{2a}$	1.544399	0.2328	0.038	0.111
$K\alpha_{2b}$	1.544686	0.1036	0.051	0.148
Satèl·lits $K\alpha_{3+4}$	1.534753	0.0137	0.274	0.796

Taula D.3. Longituds d'ona, intensitats relatives, i amplades en $^\circ 2\theta$ (per angles 2θ de 90 i 142 $^\circ$) dels cinc pics lorentzians necessaris per representar amb precisió l'espectre de la línia $K\alpha$ del Coure. Les dades de les línies $K\alpha_1$ i $K\alpha_2$ són de la referència [60] i les de la línia satèl·lit $K\alpha_{3+4}$ de la [61].

Per la gran majoria d'ajustos de dades de difracció de radiació $K\alpha_{1+2}$ no és necessari, en principi, representar el perfil de la línia $K\alpha$ amb els cinc pics lorentzians i amb dos, un per la $K\alpha_1$ i un per la $K\alpha_2$, és suficient. Igualment en el cas de dades de radiació $K\alpha_1$ ajustar un sol pic és, en principi, suficient en la majoria dels casos. Amb tot quan cal efectuar estudis que requereixen de dades precises a nivell d'ajust de perfil i calen pics d'angle molt alt (per determinats anàlisis de microestructura per exemple), es pot plantejar la possibilitat de considerar els cinc pics si són dades de $K\alpha_{1+2}$ i dos si són dades de $K\alpha_1$.

La figura D.5 representa en escala logarítmica els diagrames de difracció corresponents a les mesures de radiació de Coure $K\alpha_{1+2}$ amb el LaB_6 SRM-660a a en els arranjaments experimentals *A1_a12-15* (difractòmetre *Alpha-1* monocromatitzant amb filtre de Níquel) i *S1_Cum-3* (difractòmetre *S1* amb monocromador secundari de *Grafit* pirolític) en la zona angular de 66 a 69 $^\circ 2\theta$ corresponent a la reflexió 221 + 300. La figura inclou el diagrama corresponent a la mesura amb el mateix patró en l'arranjament experimental de radiació de Coure $K\alpha_1$ *A1_a1-6* (difractòmetre *Alpha-1* amb monocromador primari focalitzant de Ge). S'observen clarament les línies satèl·lit $K\alpha_{3+4}$ en el cas de les mesures de $K\alpha_{1+2}$ i la seva total desaparició en el cas de la mesura de $K\alpha_1$. En el diagrama de $K\alpha_1$ s'observa la senyal residual (inferior al 2 %) de la línia $K\alpha_2$.

Hem efectuat ajustos, amb el programa XRFit i amb funcions de pseudo-Voigt, dels pics corresponents a la reflexió 221 + 300 de les dades del LaB_6 SRM-660a dels arranjaments experimentals de radiació $K\alpha_{1+2}$ *A1_a12-15* i *S1_Cum-3*, considerant els cinc pics necessaris per descriure amb precisió el perfil de la línia $K\alpha$. Les figures D.6a i D.6b representen els resultats dels ajustos, i les taules D.4a i D.4b representen els valors de les cinc longituds d'ona resultants en cada cas, considerant la de la $K\alpha_{1a}$ igual a 1.540591 Å, i les intensitats relatives, les amplades a mitja alçada i els valors dels paràmetres η de contribució gaussiana - lorentziana corresponents.

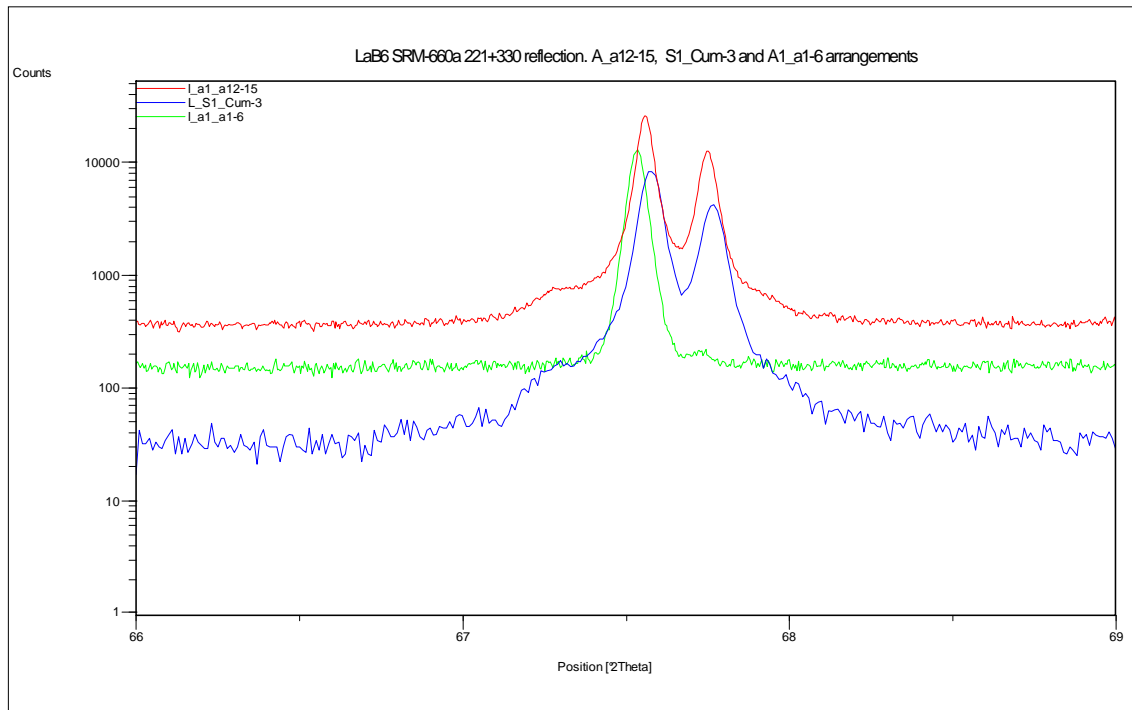


Figura D.5. Diagrames en la zona angular de la reflexió 221 + 300, representats en escala logarítmica, de mesures en el LaB₆ SRM-660 en tres diferents arranjaments experimentals. Dos de radiació de Cu K α_{1+2} (arranjaments A1_a12-15, del difractòmetre *Alpha-1* monocromatitzant amb filtre de Níquel, i S1_Cum-3 del difractòmetre S1 amb monocromador secundari de *Grafit*), i un de radiació de Cu K α_1 (arranjament A1_a1-6, del difractòmetre *Alpha-1* amb monocromador primari focalitzant de Germani).

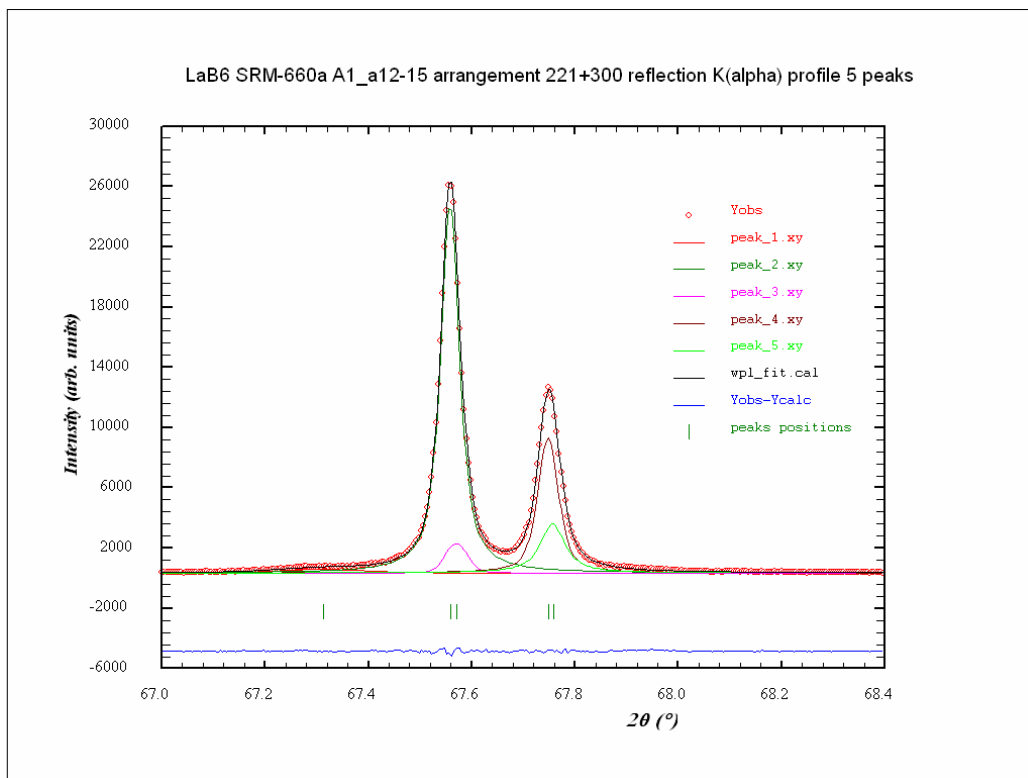


Figura D.6a. Gràfica, mostrant el diagrama observat, el diagrama calculat i el de diferències, resultat de l'ajust, amb el programa XRFit, del LaB₆ SRM-660a en l'arranjament experimental A1_a12-15 (difractòmetre *Alpha-1* i radiació de Cu K α_{1+2} monocromatitzant amb filtre de Níquel) en la zona angular de la reflexió 221 + 300, considerant cinc pics i funcions de pseudo-Voigt.

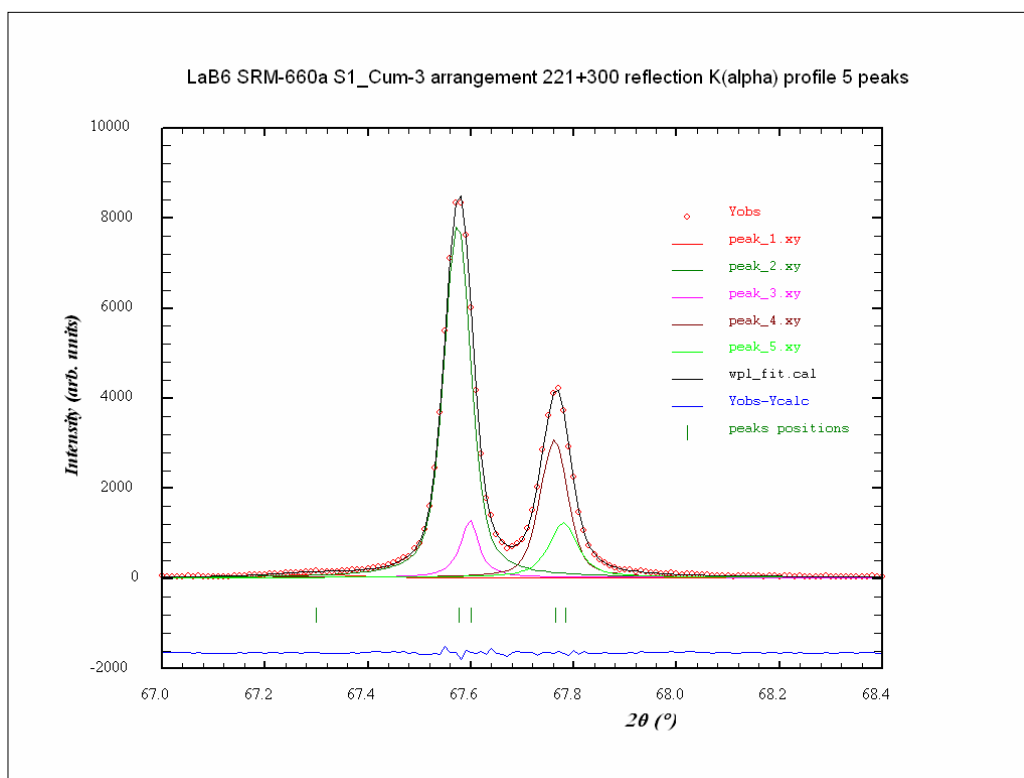


Figura D.6b. Gràfica mostrant el diagrama observat, el diagrama calculat i el de diferències resultat de l'ajust, amb el programa XRFit, del LaB₆ SRM-660a en l'arranjament experimental *S1_Cum-3* (difractòmetre *S1* amb radiació de Coure K α_{1+2} amb monocromador secundari de grafit) en la zona angular de la reflexió 221 + 300, considerant cinc pics i funcions de pseudo-Voigt.

Línia	λ (Å)	Intensitat relativa	FWHM (° 2 θ)	η
K α_{3+4}	1.535618	0.0189	0.190	0
K α_{1a}	1.540591	0.6061	0.044	0.85
K α_{1b}	1.540837	0.0423	0.050	0.11
K α_{2a}	1.544406	0.2232	0.048	0.65
K α_{2b}	1.544578	0.1095	0.057	0.94

Taula D.4a. Longituds d'ona, intensitats relatives, amplades a mitja alçada (FWHM) i valors del paràmetre η de contribució gaussiana – lorentziana dels cinc pics resultat de l'ajust amb el programa XRFit i emprant funcions de pseudo-Voigt, per la reflexió 221 + 300 de la mesura en el LaB₆ SRM-660a en l'arranjament experimental *A1_a1-15* (difractòmetre *Alpha-1* amb radiació de Cu K α_{1+2} monocromatitzant amb filtre de Níquel).

Línia	λ (Å)	Intensitat relativa	FWHM (° 2 θ)	η
K α_{3+4}	1.534995	0.0110	0.179	0
K α_{1a}	1.540591	0.5847	0.060	0.65
K α_{1b}	1.541062	0.0740	0.039	0.99
K α_{2a}	1.544365	0.2261	0.062	0.56
K α_{2b}	1.544727	0.1042	0.065	0.81

Taula D.4b. Longituds d'ona, intensitats relatives, amplades a mitja alçada (FWHM) i valors del paràmetre η de contribució gaussiana – lorentziana dels cinc pics resultat de l'ajust amb el programa XRFit i emprant funcions de pseudo-Voigt, per la reflexió 221 + 300 de la mesura en el LaB₆ SRM-660a en l'arranjament experimental *S1_Cum-3* (difractòmetre *S1* amb radiació de Cu K α_{1+2} amb monocromador secundari de Grafit).

Els ajustos considerant els cinc pics resulten sensiblement millors respecte als que s'obtenen ajustant tan sols dos pics (un per la K α_1 i un per la K α_2). Els valors del Chi quadrat reduït, χ_v^2 , són de 1.54 i 5.97 en el cas dels afinaments de cinc i dos pics respectivament en la mesura de l'arranjament *A1_a12-15*, i 1.25 i 2.79 respectivament en el cas de la mesura de l'arranjament *S1_Cum-3*. Però la diferència en l'índex d'acord és fonamentalment deguda a la no

consideració de les línies satèl·lit $K\alpha_{3+4}$. Si s'efectuen ajustos considerant tres pics, un per les línies satèl·lit $K\alpha_{3+4}$, un per la $K\alpha_1$ i un per la $K\alpha_2$, els resultats, a nivell d'índexs d'acord, són pràcticament idèntics als dels afinaments de cinc pics: els χ^2_v resulten de 1.69 i 1.30 en els afinaments considerant tres pics, pels arranjaments *A1_a12-15* i *S1_Cum-3* respectivament. Per altra banda, els valors relacionats a les taules D.4a i D.4b mostren certes diferències entre si, i diferències respecte als valors 'teòrics' relacionats a la taula D.2.

No s'han efectuat en aquest treball afinaments Rietveld o 'pattern-matching' considerant cinc longituds d'ona. En principi no és factible a través del programa FullProf. Ho és en el cas de fases cúbiques, doncs la variació de la longitud d'ona és equivalent a la variació en el paràmetre de cel·la i es podrien considerar 5 fases que correspondrien a les cinc longituds d'ona. Amb tot no s'han efectuat tampoc, en el cas per exemple del LaB_6 SRM-660a, doncs es tracta d'afinaments difícils i, a més, els resultats dels ajustos XRFit mostrats a les taules D.4a i D.4b són força discrepants en relació als 'teòrics' en el cas de les longituds d'ona de les línies $K\alpha_{1a}$ i $K\alpha_{1b}$.

Pel cas de dades de radiació $K\alpha_1$, hem efectuat ajustos amb el programa XRFit i considerant funcions de pseudo-Voigt, dels pics corresponents a la reflexió 431 + 510 de les dades del LaB_6 SRM-660a de l'arranjament experimental *A1_a12-2*, considerant dos pics, associables a les línies $K\alpha_{1a}$ i $K\alpha_{1b}$. La figura D.7 representa el resultat de l'ajust i la taula D.5 relaciona els valors de les dues longituds d'ona resultants, considerant la de la $K\alpha_1$ igual a 1.540591 Å, la intensitat relativa, les amplades a mitja alçada i els valors dels paràmetres η de contribució gaussiana - lorentziana corresponents.

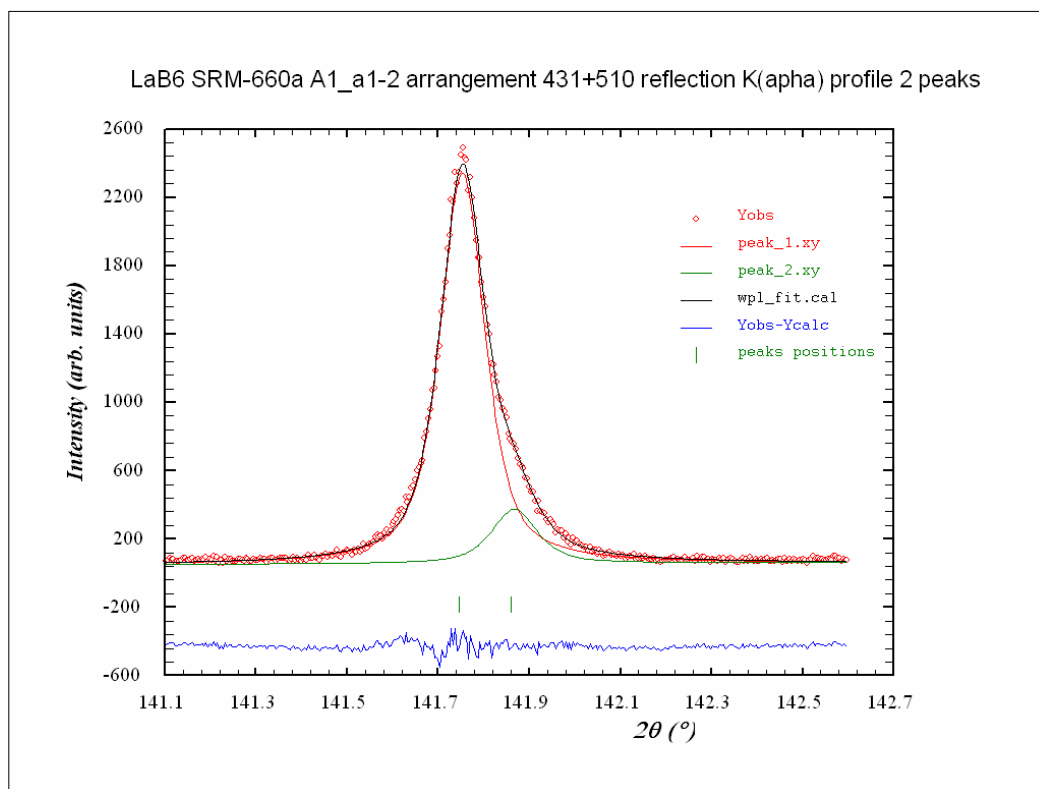


Figura D.7. Gràfica, mostrant el diagrama observat, el diagrama calculat i el de diferències, resultat de l'ajust, amb el programa XRFit, del LaB_6 SRM-660a en l'arranjament experimental *A1_a1-2* (difractòmetre *Alpha-1* amb radiació de Coure $K\alpha_1$ amb monocromador primari focalitzant de Germani) en la zona angular de la reflexió 431 + 510, considerant dos pics i funcions de pseudo-Voigt.

Línia	λ (Å)	Intensitat relativa	FWHM ($^\circ 2\theta$)	η
$K\alpha_{1a}$	1.540591	0.8765	0.116	0.72
$K\alpha_{1b}$	1.541120	0.1235	0.118	0.72

Taula D.5. Longituds d'ona, intensitats relatives, amplades a mitja alçada (FWHM) i valors del paràmetre η de contribució gaussiana – lorentziana dels pics resultat de l'ajust amb el programa XRFitT i emprant funcions de pseudo-Voigt, per la reflexió 431 + 510 de la mesura en el LaB_6 SRM-660a en l'arranjament experimental $A1_a1-2$ (difractòmetre $Alpha-1$ amb radiació de $\text{Cu } K\alpha_{1+2}$ i monocromador primari focalitzant de Germani).

L'ajust considerant els dos pics és clarament millor al que s'obté considerant un sol pic. El χ^2_v resulten de 1.72 i 4.43 respectivament. Els valors de les longituds d'ona i de la seva relació d'intensitats obtinguts són molt similars als 'teòrics' relacionats a la taula D.3. S'ha efectuat una anàlisi Rietveld d'estructura, d'aquestes dades del LaB_6 SRM-660a en l'arranjament experimental $A1_a1-2$, considerant les dues longituds d'ona i la seva relació d'intensitats⁶¹. La taula D.6a relaciona els valors dels índex d'acord i la taula D.6b els valors dels paràmetres estructurals resultants. Les taules comparen els valors amb els obtinguts considerant una única longitud d'ona (apartat V.1.1.1). Les figures D.8a i D.8b representen les gràfiques Rietveld, en el rang angular de les dues reflexions d'angle més alt mesurades (de 140 a 150° 2θ), corresponents als afinaments considerant una i dues longituds d'ona respectivament.

Fitxers FullProf	R_p	R_{wp}	R_B	R_F	R_E	Chi^2	Nº paràmetres ajustats
L_A1_a1-2.*	8.86	11.5	2.95	1.46	9.29	1.53	17 ⁶²
L_A1_a1-2_2wl.*	8.36	11.0	2.92	1.61	9.29	1.39	17

Taula D.6a. Número de paràmetres i residuals resultat dels afinaments pel LaB_6 SRM-660a en l'arranjament experimental $A1_a1-2$ (geometria Bragg-Brentano i radiació de $\text{Cu } K\alpha_1$ amb monocromador primari focalitzant de Ge en el difractòmetre $Alpha-1$, amb $DS=0.25$, $SS=0.02$ i $M='10'$) considerant una longitud d'ona (segona fila) i dues longituds d'ona (tercera fila) per descriure el perfil de la línia $K\alpha_1$.

Fitxers FullProf	a (Å)	$x(B)$	$B(B)$	$B(La)$
L_A1_a1-2.*	4.15723(1)	0.1978(11)	0.135(82)	0.079(11)
L_A1_a1-2_2wl.*	4.15733(1)	0.1979(9)	0.111(68)	0.062(9)
Valors de referència	4.15692(1)	0.1975(1)	0.324	0.411

Taula D.6b. Paràmetre de cel·la, coordenada x del Bor i factors de temperatura isotròpics obtinguts dels afinaments Rietveld del LaB_6 SRM-660a en l'arranjament experimental $A1_a1-2$ (geometria Bragg-Brentano i radiació de $\text{Cu } K\alpha_1$ amb monocromador primari focalitzant de Ge en el difractòmetre $Alpha-1$, amb $DS=0.25$, $SS=0.02$ i $M='10'$) considerant una longitud d'ona (segona fila) i dues longitud d'ona (tercera fila) per descriure el perfil de la línia $K\alpha_1$. Els valors de referència (quarta fila) són el del certificat NIST del patró SRM-660a en el cas del paràmetre de cel·la [58] i els de la determinació estructural en el cas de la coordenada fraccionària i dels factors de temperatura [59].

Els índex d'acord són significativament millors en el cas de l'afinament amb dues longituds d'ona, i així ho reflecteixen les gràfiques Rietveld, especialment a angles 2θ elevats. Els paràmetres estructurals mostren alguna diferència però en principi no important. A nivell de IRF s'observen variacions molt significatives. La figura D.9 representa les funcions de resolució instrumental i les seves components gaussianes i lorentzianes pel cas dels dos afinaments, amb una i amb dues longituds d'ona. Les amplades de les components lorentzianes són idèntiques. En canvi les de les components gaussianes són significativament menors en el cas de l'ajust amb dues longituds d'ona. En conseqüència, les amplades globals, segons mostren les IRF, són inferiors en el cas de l'afinament amb dues longituds d'ona. La diferència d'amplades augmenta amb 2θ , sent significativa ja a partir de 40° i màxima i de l'ordre de 0.03° a 150°.

⁶¹ Els resultats reportats corresponen a l'afinament considerant amplades iguals per les dues longituds d'ona. Es va assajar l'afinament considerant amplades diferents i es van obtenir resultats pràcticament equivalents.

⁶² Va ser necessari, en els dos casos, fixar el paràmetre Y de la funció de THOMSON, COX, HASTINGS pseudo-Voigt [48] a un valor molt proper a zero per aconseguir la convergència dels afinaments.

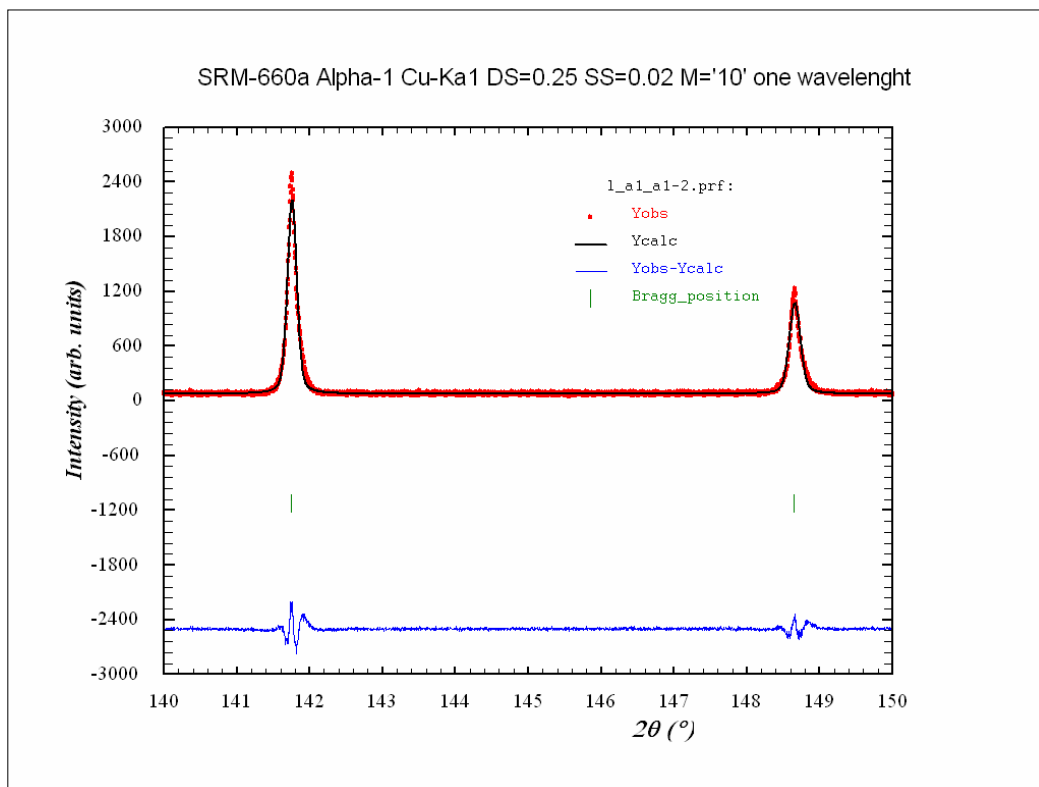


Figura D.8a. Gràfica Rietveld, en el rang angular ampliat de 140 a 150° 2θ, corresponent a l'ajust amb el LaB₆ SRM-660a en l'arranjament experimental A1_a1-2 (geometria Bragg-Brentano i radiació de Cu Kα₁ amb monocromador primari focalitzant de Ge en l'equip Alpha-1, amb DS=0.25, SS=0.02 i M='10'), considerant una única longitud d'ona per descriure el perfil de la línia Kα₁.

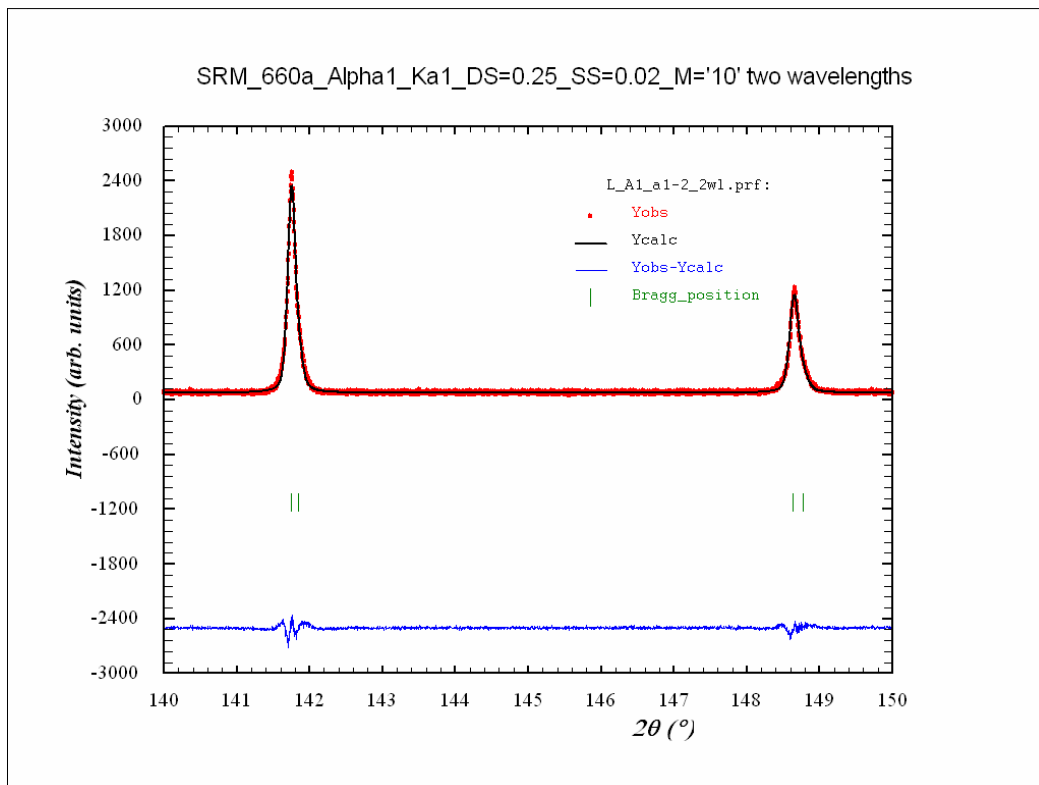


Figura D.8b. Gràfica Rietveld, en el rang angular ampliat de 140 a 150° 2θ, corresponent a l'ajust amb el LaB₆ SRM-660a en l'arranjament experimental A1_a1-2 (geometria Bragg-Brentano i radiació de Cu Kα₁ amb monocromador primari focalitzant de Ge en l'equip Alpha-1, amb DS=0.25, SS=0.02 i M='10'), considerant dues longituds d'ona per descriure el perfil de la línia Kα₁.

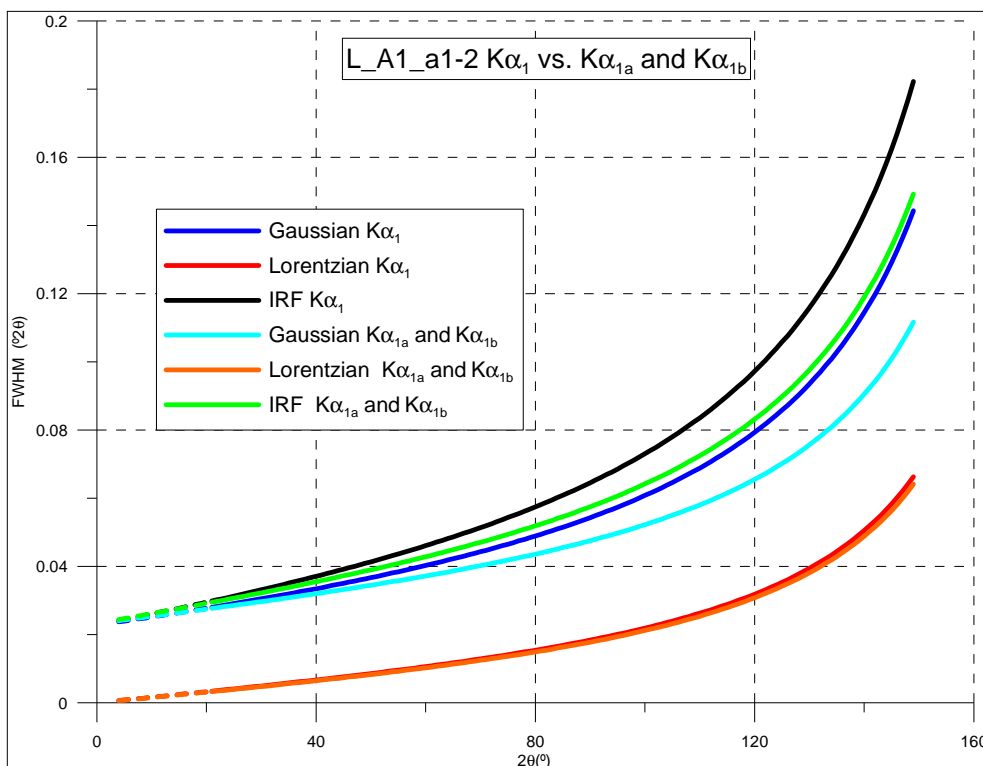


Figura D.9. IRF i contribucions gaussianes i lorentzianes corresponents als afinaments amb el LaB_6 SRM-660a de l'arranjament experimental $A1_a1-2$ (geometria Bragg-Brentano i radiació $K\alpha_1$ del Cu amb monocromador primari focalitzant de Ge en l'equip *Alpha-1*, amb $DS=0.25$, $SS=0.02$ i $M=10'$), considerant una i dues longituds d'ona per descriure el perfil.

Com a resum podem dir que en el cas de dades amb radiació $K\alpha_{1+2}$ del Cu no considerem, en general, necessari efectuar ajustos amb cinc longituds d'ona. Els afinaments convencionals amb dues longituds d'ona són suficients per la gran majoria d'aplicacions. Ajustar amplades diferents per la línia $K\alpha_1$ que per la $K\alpha_2$ millora lleugerament però significativa els ajustos. Per altra banda en el cas de dades amb radiació $K\alpha_1$ (al menys en el cas de geometries de Bragg Brentano i reflexió amb radiació de Cu, i emprant monocromadors primaris focalitzants) efectuar l'anàlisi de perfil considerant dues longituds d'ona, associades a la línia $K\alpha_1$, millora de forma significativa i important els afinaments, i les IRF esdevenen més fiables.

APÈNDIX E. CONTINGUT DEL CD-ROM ADJUNT

Junt amb la memòria es lliura un disc compacte (CD-ROM) que inclou fitxers associats als afinaments Rietveld o 'pattern-matching' fonamentals del treball.

La majoria dels afinaments considerats fonamentals són els corresponents a dades obtingudes amb el LaB_6 SRM-660a (i amb el LaB_6 SRM-660 circumstancialment) en el cas de les configuracions de geometria Bragg-Brentano i reflexió, i els corresponents a les mesures del NAC en el cas de les configuracions de geometria d'òptica paral·lela i transmissió. Així, el disc compacte inclou, per una banda, fitxers dels afinaments del LaB_6 dels principals arranjaments experimentals de les onze configuracions de geometria Bragg-Brentano i reflexió i, per altra banda, inclou fitxers dels afinaments del NAC dels principals arranjaments experimentals de les tres configuracions de geometria d'òptica paral·lela i reflexió. Les taules E.1, E.2 i E.3 relacionen els fitxers dels afinaments amb el LaB_6 . La E.1 en el cas de la configuració $A1_a1$ de radiació $K\alpha_1$, la E.2 en els casos de les configuracions de radiació $K\alpha_{1+2}$ monocromatitzant amb filtre, i la E.3 en els casos de les configuracions de radiació $K\alpha_{1+2}$ i monocromador secundari. La taula E.4 relaciona els fitxers dels afinaments amb el NAC.

Adicionalment el disc compacte inclou altres fitxers d'altres afinaments també considerats fonamentals:

- 1) Afinaments del NAC de mesures en alguns arranjaments experimentals en geometria Bragg-Brentano i reflexió. La taula E.5 relaciona els fitxers corresponents.
- 2) Afinaments del LaB_6 SRM-660a dels arranjaments experimentals dels que es disposa de dades de la configuració d'òptica paral·lela i transmissió del difractòmetre θ/θ (configuració TT_HM). La taula E.6 relaciona els fitxers corresponents.
- 3) Afinaments del LaB_6 SRM-660a de les configuracions d'òptica paral·lela i reflexió ($S2_op^{63}$ i MRD). La taula E.7 relaciona els fitxers corresponents.
- 4) Afinaments del Silici SRM-640c i del Al_2O_3 SRM-676, de dades d'alguns arranjaments experimentals tant de geometria Bragg-Brentano i reflexió com de geometria d'òptica paral·lela i transmissió. Es tracta d'afinaments representatius del conjunt dels efectuats amb els altres patrons que no el LaB_6 ni el NAC. La taula E.8 relaciona els fitxers corresponents.
- 5) Alguns afinaments per les anàlisis isotròpiques de microestructura. En concret afinaments del Al_2O_3 SRM-676 tant en geometria Bragg-Brentano i reflexió com en geometria d'òptica paral·lela i transmissió, i afinaments del CeO_2 SRM-674a en geometria Bragg-Brentano i reflexió. La taula E.9 relaciona els fitxers corresponents.
- 6) Els dos afinaments Rietveld presentats a l'apèndix D. Un correspon a un afinament considerant diferents amplades per les línies $K\alpha_1$ i $K\alpha_2$, i l'altre considerant dues longituds d'ona associades a la $K\alpha_1$. En els dos casos amb dades del LaB_6 SRM-660a i en geometria Bragg-Brentano i reflexió. La taula E.10 relaciona els fitxers corresponents.

Les taules relacionen, a més dels noms dels fitxers de les dades experimentals (fitxers d'intensitat) i dels fitxers FullProf, els codis de les configuracions i dels arranjaments experimentals respectius segons descrit als apartats IV.1.1 i IV.1.2, i els apartats o seccions del capítol V (o dels apèndixs B, C o D) on s'han presentat els resultats dels afinaments corresponents.

Els fitxers FullProf que s'inclouen en el disc compacte són els fitxers de paràmetres ($*.PCR$), el fitxers sumari dels resultats dels afinaments ($*.SUM$) i el fitxers per la representació de la gràfica Rietveld a través de WinPLOT ($*.PRF$). A més en el cas dels afinaments 'pattern-matching' s'inclouen els fitxers de les reflexions corresponents a cada fase ($*n^{64}.HKL$). En els

⁶³ Tal i com s'explica al subapartat V.2.2.1 en el cas de la configuració $S2_op$ no s'han pogut efectuar afinaments. El CD-ROM inclou únicament el fitxer de dades experimental d'un dels arranjaments d'aquesta configuració.

⁶⁴ n representa cada fase considerada en l'afinament concret.

casos dels afinaments amb el LaB₆ i amb el NAC s'inclouen addicionalment els fitxers amb els paràmetres per la descripció de la funció de resolució instrumental IRF (**/IRF*). En els casos dels afinaments per les anàlisis de microestructura s'inclouen addicionalment els fitxers **/MIC* amb els resultats d'aquestes anàlisis.

Fitxers d'intensitat	Fitxers FullProf	Codi configuració	Codi de l'arranjament experimental	'Apartat' amb els resultats
L_A1_a1-1.xy	L_A1_a1-1.*	A1_a1	A1_a1-1	V.1.1.1 (pàgina 111)
L_A1_a1-2.xrdml	L_A1_a1-2.*		A1_a1-2	
L_A1_a1-5.xrdml	L_A1_a1-5.*		A1-a1-5	
L_A1_a1-6.xrdml	L_A1_a1-6.*		A1_a1-6	

Taula E.1. Fitxers continguts en el CD-ROM adjunt corresponents als afinaments principals del LaB₆ SRM-660a en la configuració A1_a1 (geometria Bragg-Brentano i reflexió i radiació K α_1).

Fitxers d'intensitat	Fitxers FullProf	Codi configuració	Codi de l'arranjament experimental	'Apartat' amb els resultats
L_A1_a12-1.xrdml	L_A1_a12-1.*	A1_a12	A1_a12-1	V.1.2.1.1.1 (pàgina 139)
L_A1_a12-2.xrdml	L_A1_a12-2.*		A1_a12-2	
L_A1_a12-3.xrdml	L_A1_a12-3.*		A1-a12-3	
Lb_A1_a12-4.xrdml	Lb_A1_a12-4.*		A1_a12-4	
L_A1_a12-5.xrdml	L_A1_a12-5.*		A1_a12-5	
L_A1_a12-6.xrdml	L_A1_a12-6.*		A1_a12-6	
Lb_A1_a12-7.xrdml	Lb_A1_a12-7.*		A1-a12-7	
Lb_A1_a12-8.xrdml	Lb_A1_a12-8.*		A1_a12-8	
L_A1_a12-9.xrdml	L_A1_a12-9.*		A1_a12-9	
L_A1_a12-10.xrdml	L_A1_a12-10.*		A1_a12-10	
Lb_A1_a12-11.xrdml	Lb_A1_a12-11.*		A1-a12-11	
L_A1_a12-12.xrdml	L_A1_a12-12.*		A1_a12-12	
L_A1_a12-13.xrdml	L_A1_a12-13.*		A1_a12-13	
L_A1_a12-15.xrdml	L_A1_a12-15.*		A1_a12-15	
L_TT_BBf-2.xrdml	L_TT_BBf-2.*		TT_BBf	
Lb_TT_BBf-4.xrdml	Lb_TT_BBf-4.*	TT_BBf -4		
L_TT_BBf-5.xrdml	L_TT_BBf-5.*	TT_BBf -5		
L_TT_BBf-6.xrdml	L_TT_BBf-6.*	TT_BBf -6		
L_S1_Cuf-1.uxd	L_S1_Cuf-1.*	S1_Cuf	S1_Cuf-1	V.1.2.1.1.2 (pàgina 160)
L_S1_Mof-1.uxd	L_S1_Mof-1.*	S1_Mof	S1_Mof-1	V.1.4.1 (pàgina 250)
L_S1_Cof-1.uxd	L_S1_Cof-1.*	S1_Cof	S1_Cof-1	V.1.4.2 (pàgina 254)
L_S1_Crf-1.uxd	L_S1_Crf-1.*	S1_Crf	S1_Crf-1	V.1.4.3 (pàgina 257)
L_S2_PSD-1.xy	L_S2_PSD-1.*	S2_PSD	S2_PSD-1	V.1.2.1.1.3 (pàgina 163)

Taula E.2. Fitxers continguts en el CD-ROM adjunt corresponents als afinaments principals del LaB₆ SRM-660a (i SRM-660) en les configuracions de geometria Bragg Brentano i reflexió, i radiació K α_{1+2} monocromatitzant amb filtre.

Fitxers d'intensitat	Fitxers FullProf	Codi configuració	Codi de l'arranjament experimental	'Apartat' amb els resultats
L_TT_BBm-1.xrdml	L_TT_BBm-1.*	TT_BBm	TT_BBm -1	V.1.2.2.1.1 (pàgina 197)
L_TT_BBm-2.xrdml	L_TT_BBm-2.*		TT_BBm -2	V.1.2.2.1.1 (pàgina 197)
L_S1_Cum-1.uxd	L_S1_Cum-1.*	S1_Cum	S1_Cum-1	V.1.2.2.1.2 (pàgina 200)
L_S1_Cum-2.uxd	L_S1_Cum-2.*		S1_Cum-2	
L_S1_Cum-3.uxd	L_S1_Cum-3.*		S1_Cum-3	
L_S1_Cum-4.uxd	L_S1_Cum-4.*		S1_Cum-4	
L_S2_Cum-1.uxd	L_S2_Cum-1.*	S2_Cum	S2_Cum-1	V.1.2.2.1.2 (pàgina 200)

Taula E.3. Fitxers continguts en el CD-ROM adjunt corresponents als afinaments principals del LaB₆ SRM-660a en les configuracions de geometria Bragg Brentano i reflexió, i radiació K α_{1+2} amb monocromador secundari.

Fitxers d'intensitat	Fitxers FullProf	Codi configuració	Codi de l'arranjament experimental	'Apartat' amb els resultats
N_TT_HM_01_010.xrdml	N_TT_HM_01_010*.*	TT_HM	TT_HM-1	V.2.1.1.1 (pàgina 262)
N_TT_HM_01_019.xrdml	N_TT_HM_01_019*.*		TT_HM-2	
N_TT_HM_02_019.xrdml	N_TT_HM_02_019*.*		TT_HM-3	
N_TT_HM_03_010.xrdml	N_TT_HM_03_010*.*		TT_HM-4	
N_TT_HM_03_019.xrdml	N_TT_HM_03_019*.*		TT_HM-5	
N_TT_HM_03_038.xrdml	N_TT_HM_03_038*.*		TT_HM-6	
N_TT_HM_03_038_004.xrdml	N_TT_HM_03_038_004*.*		TT_HM-7	
N_TT_HM_05_019.xrdml	N_TT_HM_05_019*.*		TT_HM-8	
N_TT_HM_05_038.xrdml	N_TT_HM_05_038*.*		TT_HM-9	
N_TT_HM_05_076.xrdml	N_TT_HM_05_076*.*		TT_HM-10	
N_I_MM_01_010.xrdml	N_I_MM_01_010*.*	I_MM	I_MM-1	V.2.1.2.1 (pàgina 299)
N_I_MM_03_030.xrdml	N_I_MM_03_030*.*		I_MM-2	
N_I_MM_05_030.xrdml	N_I_MM_05_030*.*		I_MM-3	
N_I_M_01_010.xrdml	N_I_M_01_010*.*	I_MM	I_MM-1	V.2.1.2.2 (pàgina 306)
N_I_M_03_030.xrdml	N_I_M_03_030*.*		I_MM-2	

Taula E.4. Fitxers continguts en el CD-ROM adjunt corresponents als afinaments principals del NAC en les configuracions de geometria d'òptica paral·lela i transmissió.

Fitxers d'intensitat	Fitxers FullProf	Codi configuració	Codi de l'arranjament experimental	'Apartat' amb els resultats
N_A1_a1-2.xrdml	N_A1_a1-2.*	A1_a1	A1_a1-2	V.1.1.2 (pàgina 122)
N_A1_a1-6.xrdml	N_A1_a1-6.*		A1_a1-6	
N_A1_a12-11.xrdml	N_A1_a12-11.*	A1_a12	A1-a12-11	V.1.2.1.2 (pàgina 167)
N_S1_Cum-3.xrdml	N_S1_Cum-3.*	S1_Cum	S1_Cum-3	V.1.2.2.2 (pàgina 209)

Taula E.5. Fitxers continguts en el CD-ROM adjunt corresponents als afinaments principals del NAC en les configuracions de geometria Bragg-Brentano.

Fitxers d'intensitat	Fitxers FullProf	Codi configuració	Codi de l'arranjament experimental	'Apartat' amb els resultats
L_TT_HM_01_010.xrdml	L_TT_HM_01_010.*	TT_HM	TT_HM-1	V.2.1.1.2 (pàgina 281)
L_TT_HM_02_019.xrdml	L_TT_HM_02_019.*		TT_HM-3	
L_TT_HM_03_038.xrdml	L_TT_HM_03_038.*		TT_HM-6	
L_TT_HM_05_076.xrdml	L_TT_HM_05_076.*		TT_HM-10	

Taula E.6. Fitxers continguts en el CD-ROM adjunt corresponents als afinaments del LaB₆ SRM-660a en la configuració de geometria d'òptica paral·lela i transmissió del difractòmetre θ/θ .

Fitxers d'intensitat	Fitxers FullProf	Codi configuració	Codi de l'arranjament experimental	'Apartat' amb els resultats
L_S2_op-2.uxd	---	S2_op	S2_op-2	V.2.2.1 (pàgina 315)
L_MRD-1.xrdml	L_MRD-1_est.*	MRD-1	MRD-1	V.2.2.2 (pàgina 318)
L_MRD-2.xrdml	L_MRD-2_pm.*		MRD-2	

Taula E.7. Fitxers continguts en el CD-ROM adjunt corresponents als afinaments del LaB₆ SRM-660a en la configuracions de geometria d'òptica paral·lela i reflexió.

Fitxers d'intensitat	Fitxers FullProf	Codi configuració	Codi de l'arranjament experimental	'Apartat' amb els resultats
S_A1_a1-2.xrdml	S_A1_a1-2.*	A1_a1	A1_a1-2	V.1.1.3 (pàgina 126)
S_TT_BBf-5.xrdml	S_TT_BBf-5.*	TT_BBf	TT_BBf-5	V.1.2.1.3 (pàgina 171)
S_TT_BBm-2.xrdml	S_TT_BBm-2.*	TT_BBm	TT_BBm-2	V.1.2.2.3.1 (pàgina 214)
S_S1_Cum-3.uxd	S_S1_Cum-3.*	S1_Cum	S1_Cum-3	V.1.2.2.3.2 (pàgina 217)
A_A1_a1-6.xrdml	A_A1_a1-6.*	A1_a1	A1_a1-6	V.1.1.4 (pàgina 130)
A_A1_a12-15.xrdml	A_A1_a12-15.*	A1_a12	A1_a12-15	V.1.2.1.4 (pàgina 173)
A_S1_Cum-3.uxd	A_S1_Cum-3.*	S1_Cum	S1_Cum-3	V.1.2.2.4 (pàgina 220)

Taula E.8. Fitxers continguts en el CD-ROM adjunt corresponents als afinaments principals del Silici SRM-640c i del Al₂O₃ SRM-676.

Fitxers d'intensitat	Fitxers FullProf	Codi configuració	Codi de l'arranjament experimental	'Apartat' amb els resultats
A_A1_a1-6.xrdml	A_A1_a1-6_m_L.*	A1_a1	A1_a1-6	Apèndix B (pàgina 352)
A_A1_a1-6.xrdml	A_A1_a1-6_m_N.*	A1_a1	A1_a1-6	Apèndix B (pàgina 352)
A_S1_Cum-3.xrdml	A_S1_Cum-3_m_L.*	S1_Cum	S1_Cum-3	Apèndix B (pàgina 352)
A_S1_Cum-3.xrdml	A_S1_Cum-3_m_N.*	S1_Cum	S1_Cum-3	Apèndix B (pàgina 352)
Ce_A1_a12-15.xrdml	Ce_A1_a12-15_m_L.*	A1_a12	A1_a12-15	Apèndix B (pàgina 352)
Ce_S1_Cum-3.xrdml	Ce_S1_Cum-3_m-L.*	S1_Cum	S1_Cum-3	Apèndix B (pàgina 352)
A_TT_HM_03_019.xrdml	A_TT_HM_03_019_est_m_N.*	TT_HM	TT_HM-5	Apèndix C (pàgina 356)

Taula E.9. Fitxers continguts en el CD-ROM adjunt corresponents als afinaments per algunes anàlisis isotròpiques de microestructura amb el Al₂O₃ SRM-676 i amb el CeO₂ SRM-674a.

Fitxers d'intensitat	Fitxers FullProf	Codi configuració	Codi de l'arranjament experimental	'Apartat' amb els resultats
L_A1_a12-10.xrdml	L_A1_a12-10_dw.*	A1_a12	A1_a12-10	Apèndix D (D.1) (pàgina 359)
L_A1_a1-2.xrdml	L_A1_a1-2_2wl.*	A1_a1	A1_a1-2	Apèndix D (D.2) (pàgina 362)

Taula E.10. Fitxers continguts en el CD-ROM adjunt corresponents als afinaments presentats en l'apèndix D.

REFERÈNCIES

- [1] RUÍZ-RAMÍREZ, L. ; MARTÍNEZ, A.; SOSA, J . J.; BRIANSO, J.L.; ESTOP, E.; ALCOBÉ, X.; CHINCHÓN, J.S. *Obtención de Diagramas de Difracción de Polvo, con alto poder de resolución, de las ftalocianina de Fe, Co y Ni, Afinidad.* vol. 43 (1986), núm. 404, p. 337-340.
- [2] ALCOBÉ, X.; ESTOP, E.; HAGET, Y.; CUEVAS, M.A.; LABRADOR, M.; CALVET, T.; TAULER, E. "Crystal data for p-chloriodobenzene and p-bromochlorobenzene/p-chloriodobenzene mixed crystals at 293 K", *J. Appl. Cryst.* Vol. 20,(1987), p. 48.
- [3] ALCOBÉ, X.; ESTOP, E.; TAULER,E.; CALVET, T.; LABRADOR, M.; CUEVAS, M.A.; HAGET, Y. "Molecular Alloys in the series of paradisubstituted benzene derivatives. IV. parabromochlorobenzene-parachloriodobenzene system". *Mat. Res. Bull.* Vol. 23, (1988) p. 177-186.
- [4] CALVET, T.; TAULER, E.; CUEVAS, M.A.; ESTOP,E.; ALCOBÉ,X.; LABRADOR, M.; HAGET, Y. "Crystal data for p-dibromobenzene / p-chloriodobenzene molecular alloys". *Powder Diffraction.* Vol. 3 (1988), núm. 4: p. 242-243.
- [5] DE PALOL, P.; GURT, J.M.; TUSET, F.; PLANAS, C.; BUXEDA, J.; CAU, M.A.; ALCOBÉ, X. "Clúnia: Producer and receiver of Hispanic Terra Sigillata", *Archeological Sciences.*Vol. 9 (1989): p. 83-94.
- [6] GURT, J.M.; TUSET, F.;BUXEDA, J. ;PLANAS, C. ;ALCOBÉ, X. "The study of Hispanic Terra Sigil-lata form the kilns of Pla d'Abella (Catalonia): A preliminary analysis", *Archeological Sciences.* Vol. 9 (1989), p. 36-46.
- [7] CALVET, T. ;ALCOBÉ, X. ;TAULER, E. ; ESTOP , E.; MONDIEIG ,D ;HAGET ,Y. ;CUEVAS-DIARTE, M.A. "Molecular Alloys in the series of paradisubstituted benzene derivatives. V. The paradibromobenzene / parachloriodobenzene system". *Powder Diffraction.* Vol. 6 (1991), núm. 2, p. 85-88.
- [8] FERRATER, C.; LOUSA, A.; BADIA, F.; ALCOBÉ, X.; MORENZA, J.L. "Crystal structure of evaporated Yttrium thin films", *J. Crystal Growth.* Vol. 113 (1991), p. 181-185.
- [9] GUILLEMANY, J.M.; ALCOBÉ, X.; SANCHIZ, I. "X-Ray diffraction analysis of Titanium Carbonitride 30/70 and 70/30 solid solutions". *Powder Diffraction.* Vol. 7 (1992), núm. 1: p. 34-35.
- [10] CALVET, T.; ALCOBÉ, X.; TAULER, E.; CUEVAS-DIARTE, M.A.; HAGET,Y. "Crystal Data for p-bromiodobenzene at 293". *Powder Diffraction.* Vol. 7 (1992), núm. 1: p. 42-43.
- [11] GALI, S.; DE LAS CUEVAS, C.; ALCOBE, X. "Rietveld refinement in quantitative Mineralogie: Halite/Anhydrite analysis". *Bol. Soc. Esp. Min.* Vol. 15 (1992): p. 137-142.
- [12] BARRIO, M.; FONT, J.; LOPEZ, D. O.; MUNTASELL, J.; TAMARIT, J. L.; CHANH, N. B.; HAGET, Y.; TEISSEIRE, M.; GUION, J.; ALCOBE, X. "Binary system neopentyl glycol/pentaerythritol". *J. Chim. Phys.* Vol. 89 (1992), núm. 3: p.695-905.
- [13] ALIEV, A.E.; HARRIS, K.D.M.; ALCOBÉ, X.; ESTOP, E. "Dynamic properties of p-diiodobenzene investigated by Solid-State ²H and ¹³C Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy". *J. Chem. Soc. Faraday. Trans.* Vol. 89 (1993), núm. 20: p. 3797-3800.
- [14] ALCOBÉ, X.; ESTOP, E., ALIEV, A.E.; HARRIS, K.D.M., RODRÍGUEZ-CARVAJAL, J.; RIUS, J. "Temperature Dependent Structural-Properties of p-Diiodobenzene: Neutron Diffraction and High-Resolution Solid State ¹³C NMR Investigations". *J. Solid State Chem.* Vol. 110 (1994),: p. 20-27.
- [15] ALVAREZ-LARENA, A.; ESTOP, E.; RODRÍGUEZ-ROMERO, J.; TAULER, E.; ALCOBÉ, X. "Crystal Data and Powder Diffraction Data for p-iodotoluene at 293K". *Powder Diffraction.* Vol. 9, núm. 3:p. 156-157.
- [16] ESPEAU, P.; OONK, H. A. J.; VAN DER LINDE, P. R.; ALCOBE, X.; HAGET, Y. " Experimental binary phase diagram of pentadecane-heneicosane. Thermodynamic analysis". *J. Chim. Phys.* Vol. 92 (1995), núm.3: p.747-57.

- [17] SOLANS, X.; ALCOBÉ, X.; BASSAS, J. "La Difractometría de alta resolución", capítulo 5 en HERNÁNDEZ-CANO, F.; FOCES-FOCES, C.; MARTÍNEZ-RIPOLL, M. eds. *Nuevas Tendencias: Cristalografía*. Madrid: Publicaciones del CSIC., Vol. 26, 1995.
- [18] ROBLES, L.; MONDIEIG, D.; HAGET, Y.; CUEVAS-DIARTE, M. A.; ALCOBE, X. "Non isomorphism and miscibility in the solid state: determination of the equilibrium phase diagram n-octadecane C₁₈H₃₈ + n-nonadecane C₁₉H₄₀". *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* Vol. 281 (1996): p.279-290.
- [19] ARRANDO, F.; BASSAS, J.; ALCOBE, X.; ESTEVE, J. "Residual stress in Ti(C,N) coatings on high speed steel (HSS) substrate". *Materials Science Forum*. Vol. 228-231 (1996): p.317-322.
- [20] JURADO, M.A.; CASTAN, T.; MAÑOSA, LL.; PLANES, A.; BASSAS, J.; ALCOBE, X.; MORIN, M. "Study of the order-disorder phase transitions in Cu-Al-Be shape memory alloys". *Philosophical Magazine A*. Vol. 75 (1997), núm.5: p.1237-1250.
- [21] DOCE, R.; ALCOBÉ, X. "Cristallinity Index of some Cherts from the Ulldemolins Complex and the Montblanc Formation (Tarragona, Spain)". en Ramos-Millan, A.; Bustillo, M.A. *Siliceous Rocks and Culture*. Granada: Publicaciones Universidad de Granada. Vol.111-116, 1997.
- [22] BASSAS, J.; ALCOBÉ, X.; DOUDKOWSKY, M.; SANTISO, J.; BERTON, S.; FIGUERAS, A. "X-ray diffraction measurements on c-axis-oriented YbaCuO thin films deposited by metalorganic vapor deposition". *Materials Science Forum*. Vol. 278-281 (1998): p. 478-483.
- [23] SALUD, J.; BARRIO, M.; LÓPEZ, D.O.; TAMARIT, J.L.; ALCOBÉ, X.; BASSAS, J. *Anisotropy of the intermolecular interactions from the study of the thermal expansion tensor*. *Materials Science Forum*. Vol. 278-281 (1998): 918-923.
- [24] SALUD, J.; BARRIO, M.; LOPEZ, D. O.; TAMARIT, J. LL.; ALCOBE, X. "Anisotropy of intermolecular interactions from the study of the thermal-expansion tensor". *J. Appl. Cryst.* Vol. 31 (1998), núm.5: p.748-757.
- [25] MICHAUD, F.; NEGRIER, P.; HAGET, Y.; ALCOBE, X.; CUEVAS-DIARTE, M.A.; OONK, H.A.J. "Is 2-naphthol isomorphous with 2-fluoronaphthalene?". *J. Chim. Phys.* Vol.95 (1998), núm.10: p.2199-2213.
- [26] SERRANO-GONZALEZ, H.; HARRIS, K.D.M.; KITCHIN, S.J.; ALVAREZ-LARENA, A. ; ESTOP, E.; ALCOBE, X.; TAULER, E.; LABRADOR, M. "Structural disorder in solid p-Iodotoluene". *J. Solid State Chem.* Vol.143 (1999), núm.2: p. 285-295.
- [27] GOMEZ, E.; ALCOBE, X.; VALLES, E. "Electro deposition of zinc+iron alloys II. Relation between the stripping results and ex situ characterization". *J. Electroanalytical Chemistry*. Vol.475 (1999), núm.1:p. 66-72.
- [28] TAMARIT, J. LL.; LOPEZ, D. O.; ALCOBE, X.; BARRIO, M.; SALUD, J.; PARDO, L. C "Thermal and Structural Characterization of (CH₃)₃CCl". *Chemistry of Materials*. Vol.12 (2000), núm.2: p. 555-563.
- [29] GUILLEMET-FRITSCH, S.; CHANEL, C.;SARRIAS, J.; BAYONNE, S.; ROUSSET, A.; ALCOBE, X.; MARTINEZ-SARRION, M.L. "Structure, thermal stability and electrical properties of zinc Manganites". *Solid State Ionics*.Vol.128 (2000), núm.1-4:p. 233-242.
- [30] VELICHENKO, A.B.; PORTILLO, J.;ALCOBE, X.;SARRET, M.;MULLER, C. "Nature of anode passivation in Zn-Ni electroplating baths". *Electrochimica Acta*. Vol.46 (2000), núm.2-3:p.407-414.
- [31] SANCHEZ, F.; FERRATER, C.; ALCOBE, X.; BASSAS, J.; GARCIA-CUENCA, M. V.; VARELA, M. "Pulsed laser deposition of epitaxial LaNiO₃ thin films on buffered Si(100)". *Thin Solid Films*. Vol. 384 (2001), núm. 2: p.200-205.
- [32] ESTOP, E.; ALCOBE, X.; LABRADOR, M.; TAULER, E.; ALVAREZ-LARENA, A. "Non-stable mixtures of molecular alloys. The p-bromiodobenzene/p-diiodobenzene phase diagram". *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. Vol. 62 (2001), núm.5: p. 907-920.
- [33] GOMEZ, E.; GUAUS, E.; TORRENT, J.; ALCOBE, X.; VALLES, E. "Tin-cobalt electrodeposition from sulfate-gluconate baths". *J. Appl. Electrochem.*. Vol. 31 (2001), núm. 3: p. 349-354.

- [34] GOMEZ, E.;ALCOBE, X.; VALLES, E. "Characterization of zinc+cobalt alloy phases obtained by electrodeposition". *J. Electroanalytical Chemistry*. Vol. 505 (2001), núm.1-2: p.54-61.
- [35] ALCOBE, X.; BASSAS, J.; TARRUELLA, I.; ROCA, A.; VIÑALS, J. "Structural characterization of synthetic beudantite-type phases by Rietveld refinement." *Materials Science Forum*. Vol. 378-381 (2001): p. 671-676.
- [36] ALCOBÉ, X. "Análisis cuantitativo de fases por difracción de rayos X de polvo por el método de Rietveld. Aspectos prácticos y ejemplos", p.173-192 en V. ESTEVE, ed., *El Método de Rietveld*, Castelló: Pub. Universitat Jaume I, 2006 (Colecció 'Ciències experimentals' núm.9). Documentación Escuelas Sobre el Método de Rietveld, I - VII, Castellón 2001-2007.
- [37] ALCOBÉ, X.; BASSAS, J.; GALÍ, S. *Round Robin, Interlaboratory comparison for the certification of CRM BAM-S001 (silicon nitride powder) organized by BAM / GDMH. Sub-project: 'Mass fraction of the β -phase of silicon nitride contained in the whole crystalline silicon nitride the CRM comprises, by X-ray or neutron diffraction using the Rietveld method, 1999-2001, co-ordinator B. PEPLINSKI, BAM Federal Institute for Materials Research and Testing, D-12200 Berlin.*
- [38] SOBOLEV, B.; GOLUBEV, A.M.; KRIVANDINA, E.A.; MARYCHEV, M.O.; CHUPRONOV, E.V. ; ALCOBE, X.; GALI,S.; PASCUAL, L.; ROJAS, R.M.; HERRERO,P. "Ba_{1-x}R_xF_{2+x} phases (R = Gd-Lu) with distorted fluorite-type structure-products of crystallization of incongruent melts in the BaF₂-RF₃ systems. I.Ba_{0.75}R_{0.25}F_{2.25} crystals (synthesis and some characteristics)". *Crystallography Reports (translation of Kristallografiya)*. Vol 47 (2002), núm 2: p. 201-212.
- [39] SALGUEIRO, A.; GAMISANS, F.; ESPINA, M.; ALCOBÉ, X.; GARCIA, M.L.; EGEA, M.A. "Cyclophosphamide-loaded nanospheres: analysis of the matrix structure by thermal and spectroscopic methods". *Journal of Microencapsulation*. Vol.19 (2002), núm.3: p.305-310.
- [40] GOMEZ, E.; LLORENTE, A.; ALCOBE, X.; VALLES, E. "Electrodeposition for obtaining homogeneous and heterogeneous cobalt-copper films". *J. Solid State Electrochem*. Vol. 8(2004), núm.2: p. 82-88.
- [41] GOMEZ, E.; PELLICER, E.; ALCOBE, X.; VALLES, E. "Properties of Co-Mo coatings obtained by electrodeposition at pH 6.6". *J. Solid State Electrochem*. Vol.8 (2004), núm. 7: p. 497-504.
- [42] SASTRE, J.; HERNANDEZ, E.; RODRIGUEZ, R.; ALCOBE, X.; VIDAL, M.; RAURET, G. "Use of sorption and extraction tests to predict the dynamics of the interaction of trace elements in agricultural soils contaminated by a mine tailing accident". *Sci. Total Environ*. Vol. 329 (2004): p.261-281.
- [43] DALMASES, P. ;SOLA, LL.; ALCOBE, X.; PUIGJANER, C. "New polymorphic forms of ondansetron, preparation procedures, pharmaceutical compositions containing the new forms and their use as antiemetics." Patent Application: ES 2004-200400115 20040121. (2005), 18pp.
- [44] GOMEZ, E.; PANÉ, S.; ALCOBE, X.; VALLES, E. "Influence of a cationic surfactant in the properties of cobalt-nickel electrodeposits", *Electrochimica Acta*. Vol.51 (2006), núm.26: p. 5703-5709.
- [45] MOREIRA, C. RAMOS; PEREIRA, M. MACIEL; ALCOBE, X.; HOMS, N.; LLORCA, J.; FIERRO, J. L. G.; RAMIREZ DE LA PISCINA, P. "Nature and location of cerium in Ce-loaded Y zeolites as revealed by HRTEM and spectroscopic techniques". *Microporous and Mesoporous Materials* . Vol. 100 (2007): p. 276-286.
- [46] GUILMANY, J.M.; CINCA, N.; ALCOBÉ, X.; AJDELSZTAJN, L.; LAVERNIA, E.J.; *Nanocrystallization and thermal stability of cryomilled Fe-Al powder*, en premsa.
- [47] RODRÍGUEZ-CARVAJAL, J. "FullProf: A program for Rietveld Refinement and Pattern Matching Analysis". Abstracts of the Satellite Meeting on Powder Diffraction of the XV Congress of the IUCr, 127, Toulouse, France (1990).
J. RODRIGUEZ-CARVAJAL, *Journées de la Diffusion Neutronique, Ecole Thematique "Cristallographie et Neutrons"*, 12-13 mai 1997, Batz sur Mer (France).
<<ftp://charybde.saclay.cea.fr/pub/divers/fullp/doc/fpjd.n.ps>>

- [48] THOMSON, P.; COX, D.E.; HASTINGS, J.B. "Rietveld Refinement of Debye-Scherrer Synchrotron X-ray Data from Al_2O_3 ". *J. Appl. Cryst.* Vol. 20 (1987): p.79-83.
- [49] FINGER, L.W.; COX, D.E.; JEPHCOAT, A.P. "A correction for Powder Diffraction Peak Asymmetry due to Axial Divergence". *J. Appl. Cryst.* Vol. 27 (2004): p.892-900.
- [50] SCHERRER, P. "Bestimmung der Grösse und der inneren Struktur von Kolloiteilchen mittels Röntgenstrahlen" *Nachr. Ges. Wiss. Göttingen.* Vol. 1-2 (1918): p.96-100.
- [51] STOKES, A.R.; WILSON, A.J.C. "A method of calculating the integral braths of Debye-Scherrer lines" *Proc. Cambridge Phys. Soc.* Vol. 38 (1942): p. 313-322.
- [52] CHEARY, R.W.; COELHO, A.A.; CLINE, J.P. "Fundamental Parameters Line Profile Fitting in Laboratory Diffractometers", *Journal of Research of the National Institute of Standards and Technology.* Vol. 109 (2004), núm. 1: p.1-25.
- [53] LEE, P.L.; SALEM, S.I. "Widths and asymmetries of the $K\alpha_1$ and $K\alpha_2$ x-ray lines and the L2 and L3 fluorescence yields of the transition elements" *Phys. Rev. A* Vol. 10 (1974), núm.6: p. 2027-2032.
- [54] LOUËR, D.; LANGFORD, J.I. "Peak Shape and Resolution in Conventional Diffractometry with Monochromatic X-rays". *J. Appl. Cryst.*, Vol. 21 (1988): p. 430-437.
- [55] KLUG, H.P. AND ALEXANDER, L.E. *X-ray Diffraction procedures. For polycrystalline and Amorphous Materials*, 2nd ed., New York: John Wiley and Sons, 1974.
- [56] ROISNEL, T.; RODRÍGUEZ-CARVAJAL, J. "WinPLOT: A windows tool for powder diffraction pattern anlysis". *Materials Science Forum*, Vols 378-381 (2001):p. 118-123.
<<http://www-lb.cea.fr/fullweb/winplotr/winplotr.htm>>
- [57] CAGLIOTI, G; PAOLETTI, A.; RICCI, F.P. "Choice of collimators for a crystal spectrometer for neutron diffraction", *Nucl. Instr.* Vol. 3 (1958): p.223-228.
- [58] CLINE, J.P.; DESLATTES, R.D.; STAUDENMANN, J.L.; HUDSON, L.T.; HENINS, A.; CHEARY, R.W. "NIST Certificate, SRM-660a Lanthanum Hexaboride Powder, Line Position and Line Shape Standard for Powder Diffraction", NIST, Gaithersburg, MD 20899, USA, (2000).
- [59] ELISEEV, A.A.; EFREMMOV, V.A.; KUZ'MICHEVA, G.M.; KONOVALOVA, E.S.; LAZORENKO, V.I.; PADERNO, Y.B.; KHLYYUSTOVA, S.Y. "X-Ray structural investigation of single crystals of lanthanum, cerium and samarium hexaborides", *Kristallografia.* Vol. 31 (1986): p. 803-805.
- [60] HÖLTZER, G.; FRITSCH, M.; DEUTSCH, M.; HÄRTWIG, J, FÖRSTER, E. " $K\alpha_{12}$ and $K\beta_{13}$ x-ray emission lines of the 3th transition metals." *Phys. Rev. B.* Vol. 56 (1997): p. 4554-4568.
- [61] CHEARY, R.W.; COELHO, A.A. "A Fundamental Parameters Approach to X-ray Line-Profile Fitting", *J. Appl. Cryst.* Vol 25 (1992): p. 109-125.