

# **Aplicaciones de la Difracción de rayos X. Apuntes y ejercicios**

## 1. FUNDAMENTOS

- 1.1 Espectro electromagnético y Rayos X.
- 1.2 Estado cristalino.
- 1.3 Interacción de los R-X con la materia. Difracción.
- 1.4 Métodos experimentales de difracción.

## 2. EL DIFRACTÓMETRO CONVENCIONAL

- 2.1 Tubo de Rayos X.
- 2.2 Detectores.
- 2.3 Muestra y portamuestras.
- 2.4 Ventanas y monocromadores.
- 2.5 Cámaras de T y P variable.

## 3. PATRÓN DE DIFRACCIÓN DE MUESTRAS POLICRISTALINAS

- 3.1 Diagrama de difracción de R-X.
- 3.2 Posición de los picos de difracción.
- 3.3 Intensidad de los picos de difracción.
- 3.4 Perfil de los picos de difracción.
- 3.5 Difracción y sustancias amorfas.
- 3.6 Obtención de datos: variables.

## 4. APLICACIONES DE LA DIFRACCIÓN DE RAYOS X. I

- 4.1 Identificación de fases.
- 4.2 Pureza de muestras.
- 4.3 Medida de tensiones.
- 4.4 Análisis cuantitativo.
- 4.5 Determinación de diagramas de fase.
- 4.6 Determinación de estructuras cristalinas.

## 5. APLICACIONES DE LA DIFRACCIÓN DE RAYOS X. II

- 5.1 Estudio de texturas.
- 5.2 Difracción de R-X a Temperatura variable.
- 5.3 Dispersión de rayos X a bajo ángulo.

# 1. FUNDAMENTOS

## 1.1 Espectro electromagnético y Rayos X

Los Rayos X se descubrieron en 1895 por el físico alemán Röntgen y recibieron ese nombre porque se desconocía su naturaleza en ese momento. A diferencia de la luz ordinaria, esa radiación era invisible pero viajaba en línea recta y ennegrecía las películas fotográficas de manera similar a como lo hacía la luz. Sin embargo, esa radiación era mucho más penetrante que la luz y podía atravesar el cuerpo humano, la madera, piezas delgadas de metal, etc. Esta propiedad encontró inmediatamente aplicación en la obtención de *radiografías*: las porciones menos densas de un material dejan pasar la radiación X en mayor proporción que las más densas: de esta forma es posible localizar la posición de una fractura en un hueso o una grieta en una pieza metálica.

En 1912 se estableció de manera precisa la naturaleza de los rayos X. En ese año se descubrió la difracción de rayos x en cristales y este descubrimiento probó la naturaleza de los rayos X y proporcionó un nuevo método para investigar la estructura de la materia de manera simultánea. Los R-X son radiación electromagnética de la misma naturaleza que la luz pero de longitud de onda mucho más corta. La unidad de medida en la región de los r-x es el angstrom ( $\text{\AA}$ ), igual a  $10^{-10}$  m y los rayos x usados en difracción tienen longitudes de onda en el rango  $0.5\text{-}2.5 \text{\AA}$  mientras que la longitud de onda de la luz visible está en el orden de  $6000 \text{\AA}$ . De acuerdo con la teoría cuántica, la radiación electromagnética puede considerarse tanto un movimiento ondulatorio como un haz de partículas llamadas fotones. Cada fotón lleva asociada una energía  $h\nu$ , donde  $h$  es la cte de Planck ( $6.63 \times 10^{-34}$  J·s); se establece así un vínculo entre las dos teorías ya que la frecuencia del movimiento ondulatorio puede calcularse a partir de la energía del fotón y viceversa.

El espectro continuo. Los rayos X se producen cuando una partícula cargada eléctricamente con suficiente energía cinética es frenada rápidamente. Los electrones son las partículas utilizadas habitualmente y la radiación se obtiene en un dispositivo conocido como *tubo de rayos x* que contiene una fuente de electrones y dos electrodos metálicos. El alto voltaje entre los electrodos dirige los electrones hacia el ánodo, o blanco, y al golpear sobre él con una elevada velocidad producen r-x en el punto de impacto que se irradian en todas direcciones. La mayor parte de la  $E_c$  de los electrones que golpean el blanco se convierte en calor y únicamente menos de un 1% se transforma en r-x.

Los rayos x emitidos consisten en una mezcla de diferentes longitudes de onda y la variación de intensidad con  $\lambda$  depende del voltaje del tubo. La figura muestra el tipo de curvas obtenidas. La intensidad es cero hasta cierta longitud de onda, llamada  $\lambda_{\text{lim}}$ , aumenta rápidamente hasta un máximo y entonces decrece sin un límite abrupto en la parte de larga longitud de onda. Cuando se sube el voltaje del tubo, la intensidad de todas las longitudes de onda aumenta y la posición de la  $\lambda_{\text{min}}$  y del máximo se desplazan a longitudes de onda más cortas. Esta radiación se denomina radiación *continua o blanca*, pues está formada igual que ocurre con la luz blanca por muchas longitudes de onda.

El espectro continuo resulta de la deceleración de los electrones que golpean el blanco, sin embargo no todos los electrones se frenan de la misma forma: algunos se paran con un solo impacto y pierden toda su energía de una vez; otros experimentan sucesivos impactos, perdiendo fracciones de su  $E_c$  de forma sucesiva hasta perderla toda. Los electrones que son detenidos en un solo impacto son los que producen fotones de máxima

energía, es decir r-x de mínima longitud de onda, estos electrones transfieren toda su energía a un fotón de manera que:

$$E = e \cdot V = h \cdot \nu_{\max} \rightarrow \nu_{\max} = e \cdot V / h$$

$$\lambda_{\min} = c / \nu_{\max} = h \cdot c / e \cdot V$$

$$\lambda_{\min} = 12400 / V$$

Esta ecuación da la  $\lambda_{\min}$  como una función del voltaje aplicado V. Si un electrón no se detiene completamente, sólo una fracción de su energía es emitida como radiación y el fotón producido tiene una energía menor que  $h \cdot \nu_{\max}$ , es decir frecuencia menor que  $\nu_{\max}$  y longitud de onda mayor que  $\lambda_{\min}$ . Las curvas de la figura son más altas y se desplazan hacia la izquierda conforme aumenta el voltaje aplicado ya que el número de fotones producido por segundo y la energía media por fotón aumentan. La energía de r-x total emitida por segundo, que es proporcional al área bajo una de las curvas de la fig. 1-4 también depende del número atómico Z del blanco y de la corriente del tubo  $i$ , que es una medida del número de electrones por segundo que inciden sobre el blanco. Por tanto la intensidad total de r-x viene dada por la ecuación

$$I_{\text{cont}} = A i Z V^m$$

donde A es una cte de proporcionalidad y m es una cte con un valor en torno a 2.

El espectro característico. Cuando el voltaje de un tubo de r-x supera cierto valor crítico, aparecen picos estrechos y agudos a ciertas longitudes de onda superpuestos sobre el espectro continuo. Dado que son picos estrechos y que la longitud de onda depende del metal usado como blanco se denominan *líneas características*. Estas líneas se agrupan en conjuntos denominados K, L, M, etc en orden de  $\lambda$  creciente y todas juntas forman el *espectro característico* del metal usado como blanco. Para un blanco de Cu las líneas K tienen  $\lambda$  aproximada de 1.54 Å, las líneas L alrededor de 5 Å y las M longitud de onda todavía más larga. Normalmente únicamente las líneas K son útiles en difracción, las de  $\lambda$  más larga son absorbidas con demasiada facilidad. Hay varias líneas en el conjunto K, pero sólo las tres más intensas se observan en el trabajo de difracción habitual: son  $K\alpha_1$ ,  $K\alpha_2$  y  $K\beta_1$ ; para Mo las  $\lambda$  son aproximadamente:

$$K\alpha_1: 0.709 \text{ \AA}$$

$$K\alpha_2: 0.71 \text{ \AA}$$

$$K\beta_1: 0.632 \text{ \AA}$$

Las componentes  $\alpha_1$  y  $\alpha_2$  tienen longitudes de onda tan próximas que no siempre se resuelven en líneas separadas; si se resuelven se denominan *doblete  $K\alpha$*  y si no simplemente *línea  $K\alpha$* , algo similar ocurre con la  $K\beta$ .  $K\alpha_1$  tiene una intensidad doble que  $K\alpha_2$  mientras que la relación de intensidad de  $K\alpha_1$  a  $K\beta_1$  depende del  $n^\circ$  atómico pero en general está alrededor de 5/1.

Estas líneas características pueden verse en la parte superior de la figura; las líneas K sólo aparecen por encima del voltaje de excitación crítico K, en el caso del Mo 20.01 kV. Un

aumento del voltaje por encima del voltaje crítico incrementa las intensidades de las líneas características respecto al continuo pero no cambia sus longitudes de onda. La figura muestra el espectro de Mo a 35 kV, el aumento de voltaje ha desplazado el espectro continuo a  $\lambda$  más cortas y ha aumentado la intensidad de las líneas K pero no su longitud de onda.

La intensidad de cualquier línea característica depende de la intensidad de corriente en el tubo y de la cantidad en la que el voltaje aplicado excede el voltaje crítico para esa línea; en una línea K la intensidad viene dada aproximadamente por:

$$I_{\text{Kline}} = B i (V - V_K)^n$$

donde B es una cte de proporcionalidad,  $V_K$  es el voltaje crítico K y n una cte con un valor próximo a 1.5.

Además de ser muy intensas, las líneas características son también muy estrechas, la mayoría menos de 0.001 Å de anchura medida a mitad de altura como se aprecia en la figura. La existencia de esta línea  $K\alpha$  intensa y estrecha es la que permite los estudios mediante difracción de r-x ya que la mayoría de los experimentos de difracción requieren el uso de radiación monocromática o aprox. monocromática.

Las líneas de r-x características fueron sistematizadas por Moseley, éste encontró que la longitud de onda de una línea particular descendía conforme el n° atómico del emisor aumentaba. En concreto, encontró una relación lineal entre la raíz cuadrada de la frecuencia y el n° atómico Z:

$$\sqrt{\nu} = C(Z - \sigma)$$

donde C y  $\sigma$  son ctes.

Mientras que el espectro continuo tiene su origen en la deceleración de los electrones que inciden sobre el blanco de un tubo de r-x, el origen del espectro característico está en los átomos mismos del blanco. Para comprender este fenómeno es suficiente considerar un átomo como un núcleo central rodeado por electrones formando capas donde los términos K,L,M... corresponden al n° cuántico principal  $n=1,2,3,\dots$ . Si uno de los electrones que bombardean el blanco posee suficiente energía cinética puede arrancar un electrón de la capa K dejando el átomo en un estado excitado de alta energía. Uno de los electrones en niveles superiores cae inmediatamente en la vacante generada emitiendo energía en el proceso; la energía emitida tiene un  $\lambda$  definida, es de hecho radiación K. La vacante en la capa K puede ocuparse por un electrón de cualquiera de las capas externas dando así lugar a las líneas de la serie K; por ejemplo las líneas  $K\alpha$  y  $K\beta$  surgen cuando la vacante en la capa K se llena con electrones de las capas L o M respectivamente. Sin embargo, es más probable que una vacante en la capa K se llene con un electrón procedente de la capa L que de la M y de ahí que la línea  $K\alpha$  sea más intensa que la  $K\beta$ . Las líneas de la serie L se originan de una forma similar. La existencia de un voltaje de excitación crítico está relacionada con las capas de energía definidas en los átomos del blanco. La radiación K, por ejemplo, no se produce si el voltaje del tubo no proporciona a los electrones bombardeantes suficiente energía para arrancar un electrón de la capa K del átomo del blanco.

## 1.2 Estado cristalino

Todos los materiales cristalinos adoptan una distribución regular de átomos o iones en el espacio. La porción más simple de la estructura que al repetirse mediante traslación reproduce todo el cristal se define como celda unidad.

Estos paralelepípedos deben poder apilarse juntos para formar la estructura y llenar completamente el espacio, es decir la traslación paralela a cualquiera de los lados la longitud de ese lado genera una nueva posición para la celda unidad y las celdas unidad generadas de esta forma ajustan perfectamente entre sí de manera que ninguna parte del espacio queda excluida, esto se ve en la figura para 2 tipos de paralelepípedos, en el segundo caso los tres lados de la celda son mutuamente perpendiculares.

Hemos visto que un sólido cristalino se repite de manera periódica en 3 dimensiones. Se define una red como un ordenamiento de puntos equivalentes en 3 dimensiones. La red muestra la **simetría traslacional** del sólido localizando posiciones equivalentes. Todos los puntos de red son idénticos: el entorno de todos los puntos es el mismo, la distribución espacial de puntos alrededor es idéntica.

La celda unidad mostrada en la figura no tiene simetría ya que las longitudes de los lados y ángulos pueden tomar cualquier valor. Un nivel creciente de simetría origina relaciones entre los diferentes parámetros de celda y da lugar a los 7 sistemas cristalinos.

En el sistema triclinico no hay ninguna restricción para los parámetros de celda.

En el sistema monoclinico no hay condiciones respecto a las longitudes de los lados pero dos de los ángulos son de  $90^\circ$ . Por convenio el ángulo distinto de  $90^\circ$  es el formado por los lados a y c.

En el sistema ortorrómbico los lados de celda son perpendiculares entre sí y por tanto el número de parámetros independientes es de 3.

En el sistema tetragonal, además de ángulos de  $90^\circ$  se cumple que dos de los lados son iguales.

En el sistema trigonal todos los lados son iguales y todos los ángulos son iguales entre sí pero distintos de  $90^\circ$ .

En el sistema hexagonal  $a=b \neq c$ , 2 ángulos de  $90^\circ$  y uno de  $120^\circ$ , dos parámetros independientes por tanto.

Por último, el sistema de mayor simetría, con un sólo parámetro independiente (el valor de la arista) es el sistema cúbico.

La posición de un átomo dentro de la celda unidad se describe normalmente usando coordenadas fraccionarias. Respecto del origen un átomo dentro de la celda desplazado en  $x \cdot a$  paralelo al lado a,  $y \cdot b$  paralelo a b y  $z \cdot c$  paralelo a c se representa mediante las coordenadas fraccionarias (x,y,z). Este método para describir la posición de los átomos dentro de la celda unidad es igualmente aplicable a todos los sistemas cristalinos y tamaños de celda.

En el caso de esta estructura bidimensional para la celda unidad elegida las coordenadas atómicas son 0,0 y  $2/3, 1/3$ .

Si se elige esta otra celda unidad las coordenadas atómicas son  $2/3, 1/3$  y  $1/3, 2/3$  tal como se muestra en el esquema.

En el caso de esta otra estructura tridimensional los átomos se encuentran situados en las posiciones 0,0,0 (el resto de posiciones equivalentes a esta se obtiene por simetría);  $0,0,1/2$ ;  $2/3, 1/3, 0$  y por último  $1/3, 2/3, 1/2$ ; estas posiciones pueden representarse en proyección sobre el plano ab indicando la coordenada en la dirección c.

En 3D sólo son posibles 14 redes diferentes conocidas como redes de Bravais. En la figura se representan la celda unidad de las 14 redes de Bravais. Es el patrón de red el que distingue el tipo de red, la elección de celda es arbitraria aunque se elige de forma conveniente para que muestren la simetría de la red.

Estas redes pueden ser:

- tipo P. Se denomina primitiva y tiene puntos de red en los vértices de la celda. Una celda unidad con una red primitiva contiene un único punto de red.
- tipo I. Red centrada en el interior. Esta presenta puntos de red en los vértices de la celda y en el centro de la celda.
- tipo F. Red centrada en todas las caras. Presenta puntos de red en los centros de todas las caras, así como en los vértices.
- tipo C. Red centrada en la base. Una red tipo C se refiere al caso en el que la simetría traslacional coloca puntos de red en los centros de las caras delimitados por las direcciones a y b así como en el origen.

Además de la simetría traslacional descrita en una red cristalina existen elementos de simetría. Estos elementos son:

- centro de inversión
- plano de reflexión
- ejes de rotación de orden 2, 3, 4 y 6. Estos son los únicos ejes posibles en un cristal ya que cualquier elemento de simetría debe operar sobre la red entera y no es posible construir celdas unidad que llenen todo el espacio con ejes diferentes a los anteriores.

También es posible la presencia de ejes de rotación-inversión, en estos elementos se combinan las operaciones de rotación con una inversión. Existen ejes de rotación-inversión de orden 3, 4 y 6. Así por ejemplo, en el eje de orden 4 un motivo, por ejemplo la molécula presentada en el esquema se rota  $90^\circ$  y se invierte obteniendo la 1ª posición equivalente; repitiendo este proceso se obtienen otras 2 posiciones equivalentes; realizando estas operaciones una vez más se obtiene finalmente la posición inicial.

Los elementos de simetría descritos pueden coexistir en cristales o en una estructura cristalina dando lugar a lo que se conoce como **grupo puntual de simetría**. Existen 32 grupos puntuales de simetría y el nombre alude a que las operaciones asociadas forman un grupo matemático y los elementos tienen un punto en común que no se mueve al realizar las operaciones.

Así por ejemplo, la combinación de un eje binario con un plano de reflexión perpendicular a él se indica con el símbolo  $2/m$ . Tal combinación puede dar lugar a otros elementos de simetría, en el ejemplo se genera un centro de inversión en el punto de intersección de eje y plano, estos elementos generados no aparecen normalmente en el símbolo del grupo puntual pero su presencia puede ser muy importante.

Las redes de Bravais vistas anteriormente pueden agruparse según el grupo puntual que poseen en 7 tipos diferentes coincidentes con los sistemas cristalinos ya descritos. Este hecho supone la conexión entre las características de un cristal macroscópico y la disposición ordenada de átomos y moléculas característica del estado cristalino: los elementos de simetría “visibles” macroscópicamente en un cristal proporcionan información acerca del tipo de red existente a nivel atómico o molecular.

Cuando se acoplan traslación con los ejes de rotación y planos de simetría surgen nuevos elementos de simetría: ejes helicoidales y planos de deslizamiento.

Así por ej. en el eje  $3_1$  una rotación de  $120^\circ$  seguida de una traslación de  $1/3$  de la longitud de la arista de celda proporciona la primera posición equivalente; repitiendo el procedimiento se obtiene la segunda posición equivalente; y repitiéndolo una vez más se obtiene una posición equivalente a la inicial.

En el caso de un eje  $3_2$  la traslación es  $2/3$  de la arista. La relación entre ambos puede resumirse diciendo que el eje  $3_1$  genera una hélice a derechas mientras que el  $3_2$  lo hace a izquierdas.

En el caso de un plano de deslizamiento como el representado en la figura la reflexión seguida por una traslación de  $1/2$  de la arista de celda genera una posición equivalente, repitiendo el proceso se obtiene una posición equivalente a la inicial. Las direcciones de traslación pueden ser también las diagonales de las caras.

En la siguiente tabla se resumen los elementos de simetría traslacional que pueden existir en estructuras cristalinas.

Cuando se combinan los 32 grupos puntuales de simetría con los elementos de simetría traslacional y las 14 redes de Bravais se obtienen los 230 grupos espaciales de simetría posibles. Estos grupos determinan los tipos y posiciones de los elementos de simetría que son posibles para una estructura cristalina y se describen de manera sistemática en las Tablas Internacionales de Cristalografía.

Cada grupo espacial tiene un símbolo, habitualmente se usa la notación de Hermann-Mauguin abreviada. Este símbolo comienza con una letra que representa el tipo de red de Bravais (P, I, etc) seguido de los símbolos de los elementos de simetría esenciales presentes en esa estructura.

Así por ejemplo el símbolo  $P2_1/c$  representa un grupo espacial que tiene una red de Bravais primitiva y cuyo grupo puntual es el  $2/m$  (que vimos anteriormente). Este es uno de los grupos puntuales del sistema monoclinico y el tipo de red es monoclinico P. Paralelo al eje  $b$  existe un eje helicoidal  $2_1$  y perpendicular a éste un plano de deslizamiento  $c$ , estos generan otros elementos de simetría, entre ellos un centro de simetría: esta es una estructura centrosimétrica.

Los puntos de red que muestran la simetría traslacional de una estructura pueden ser conectados mediante los planos de red. Cada plano pertenece a un conjunto de planos equiespaciados que contienen todos los puntos de red. Estos planos se nombran usando los índices de Miller. Estos índices se designan convencionalmente  $h, k, l$  se escriben entre paréntesis  $(h,k,l)$  y son enteros: positivos, negativos o cero. En el caso de una estructura tridimensional la obtención de los índices de Miller puede realizarse considerando los dos planos de red contiguos del mismo conjunto que cortan a los ejes en el origen y a la mínima distancia a lo largo de cada dirección de ejes respectivamente. Por ejemplo, en la figura los cortes con los ejes se producen en  $1/2 \cdot a, 1 \cdot b$  y  $1/3 \cdot c$ . Los recíprocos de esos valores son los índices de Miller de ese plano:  $(2,1,3)$ . El corte con la dirección  $a$  de la celda permite obtener  $h$ , con  $b$  se obtiene  $k$  y a lo largo de  $c$  se obtiene  $l$ . Para planos que son paralelos a una de las direcciones de la celda el corte se produce en el infinito y por tanto el índice de Miller para este eje es  $1/\infty = 0$ . La figura muestra un ejemplo de un plano  $(0,0,1)$  para una celda triclinica. La separación de los planos se conoce con el término de espaciado  $d_{hkl}$ , de la figura se desprende que este parámetro también representa la distancia desde el origen al plano más próximo; este parámetro es de gran importancia en la interpretación de los diagramas de difracción de  $r$ -x como veremos más adelante.

La relación entre el espaciado  $d$  y los parámetros de red puede determinarse geoméricamente y depende del sistema cristalino, las expresiones son las que se presentan en la tabla, como se observa, tienen una complejidad creciente al disminuir la simetría del sistema cristalino.

### 1.3 Interacción de los R-X con la materia. Difracción.

La interacción de los  $r$ -X con la materia esencialmente ocurre mediante dos procesos:

a) Algunos fotones del haz incidente son desviados sin pérdida de energía, constituyen la radiación dispersada exactamente con la misma  $\lambda$  que la radiación incidente (es la que origina el fenómeno de la difracción). Otros fotones son dispersados con una pequeña pérdida de energía: constituyen la radiación Compton con  $\lambda$  ligeramente mayor que la radiación incidente.

b) Los fotones pueden sufrir una serie de choques inelásticos al incidir sobre un blanco y su energía incrementa la T de la muestra. Además la energía de un fotón de r-x puede arrancar un electrón de las capas internas de un átomo en la muestra. Este átomo puede volver a su estado de mínima energía emitiendo un fotón de r-X con una  $\lambda$  característica de ese elemento: fluorescencia.

La figura muestra una sección en un cristal con sus átomos dispuestos en un conjunto de planos paralelos A,B,C,D... perpendicular al plano del dibujo y separados por una distancia  $d'$ . Asumimos que un haz de r-x perfectamente monocromáticos y paralelos de longitud de onda  $\lambda$  inciden sobre el cristal a un ángulo  $\theta$ , llamado ángulo de Bragg, donde  $\theta$  se mide entre el haz incidente y los planos del cristal considerados.

¿Bajo qué condiciones el haz de r-x será difractado? Un rayo difractado puede definirse como un rayo compuesto de un gran número de rayos dispersados que se refuerzan mutuamente. La difracción es, por tanto, esencialmente un fenómeno de dispersión. Los átomos dispersan la radiación incidente en todas direcciones, y en algunas direcciones los rayos dispersados estarán completamente en fase y por tanto se refuerzan mutuamente para formar rayos difractados.

En el caso de la figura el único haz difractado es el que se representa: aquél que forma un ángulo de salida  $\theta$  con los planos de difracción. Consideremos primero el caso de átomos situados en un plano: los rayos 1 y 1' en el haz incidente inciden en los átomos K y P y son dispersados en todas direcciones. Sin embargo, sólo en las direcciones 1' y 1a' están en fase y se refuerzan, esto ocurre porque la diferencia en la longitud de camino entre los frentes de onda es:

$$QK - PR = PK \cos \theta - PK \cos \theta = 0$$

Esto ocurre para todos los átomos en el primer plano. Además se puede extender a otros planos (considerar, por ejemplo, los rayos 2 y 2a)

Por lo que se refiere a planos diferentes los rayos 1 y 2 por ejemplo son dispersados por los átomos K y L y la diferencia de camino para los rayos 1K1' y 2L2' es:

$$ML + LN = d' \sin \theta + d' \sin \theta$$

Los rayos dispersados 1' y 2' estarán completamente en fase si esa diferencia de fase es igual a un número  $n$  de longitudes de onda:

$$n\lambda = 2d' \sin \theta$$

Esta relación se conoce como Ley de Bragg y establece la condición esencial que debe cumplirse para que ocurra la difracción.  $n$  se denomina orden de difracción y debe ser un  $n^\circ$  entero consistente con  $\sin \theta$  menor o igual que 1.

Aunque físicamente no es un proceso de reflexión los términos planos de reflexión y rayo reflejado se usan con frecuencia para referirse a los planos de difracción o rayos difractados respectivamente.

En resumen, la difracción es esencialmente un fenómeno de dispersión en el que cooperan un gran  $n^\circ$  de átomos. Puesto que los átomos están dispuestos periódicamente en una red los rayos dispersados por ellos tienen unas relaciones de fase definidas entre ellos; estas relaciones de fase son tales que en la mayoría de las direcciones se produce una



interferencia destructiva pero en unas pocas direcciones se produce una interferencia constructiva y se forman rayos difractados.

Es conveniente recordar dos hechos:

a) el haz incidente, la normal al plano de difracción y el haz difractado son siempre coplanares.

b) el ángulo entre el haz difractado y el transmitido es siempre  $2\theta$ . Este se denomina ángulo de difracción y es éste el que habitualmente se mide experimentalmente.

La difracción sólo ocurre cuando la longitud de onda de la onda es del mismo orden de magnitud que la distancia entre los centros de dispersión, ésto se puede deducir de la Ley de Bragg, puesto que  $\sin\theta$  no puede ser mayor de 1:

$$n\lambda/2d' = \sin\theta < 1$$

Por tanto  $n\lambda < 2d'$ . El valor más pequeño para  $n$  es 1, por tanto  $\lambda < 2d'$ . Para la mayoría de los cristales  $d'$  es del orden de 3 Å o menor.

La Ley de Bragg puede reescribirse de la forma:

$$\lambda = 2(d'/n) \sin\theta$$

Una reflexión de cualquier orden puede considerarse como una reflexión de primer orden con planos espaciados a una distancia  $d'/n$  y por tanto la Ley de Bragg se expresa en la forma:

$$n\lambda = 2 d_{hkl} \text{sen } \theta$$

La dispersión de r-x por un átomo es la resultante de la dispersión por cada electrón. El factor de dispersión atómico,  $f$ , de un átomo es por tanto proporcional al nº de  $e^-$  que posee ese átomo. La diferencia de fase en la onda generada por 2  $e^-$  origina una interferencia parcialmente destructiva; el efecto neto de interferencia entre los rayos dispersados por todos los  $e^-$  en el átomo origina un descenso gradual en la intensidad dispersada al aumentar el ángulo  $2\theta$ . También cabe señalar que para un ángulo  $\theta$  dado la intensidad neta disminuye al disminuir  $\lambda$  ya que la diferencia de fase XY origina un mayor grado de cancelación para una  $\lambda$  más pequeña, de ahí que los factores de dispersión se tabulen frente a  $(\text{sen}\theta/\lambda)$  como se observa en la figura.

La amplitud dispersada por una celda unidad se obtiene sumando la amplitud dispersada por todos los átomos en la celda unidad, de nuevo la suma debe tener en cuenta la diferencia de fase entre todas las ondas dispersadas.

#### **1.4 Métodos experimentales de difracción.**

Todo experimento de difracción de r-x requiere una fuente de r-x, la muestra que se investiga y un detector para recoger los r-x difractados. Dentro de este marco de trabajo general las variables que caracterizan las diferentes técnicas de r-x son:

- a) radiación, monocromática o de  $\lambda$  variable
- b) muestra: monocristal, polvo o pieza sólida
- c) detector: contador o película fotográfica

En el esquema se resumen las técnicas más importantes.

El método de Laue es el único que utiliza radiación policromática. Si el espectro de radiación blanca usado para producir la difracción de Laue es el obtenido mediante un generador convencional las aplicaciones son limitadas y su uso se restringe a la metalurgia. Sin embargo este método está encontrando nuevas aplicaciones con la radiación de

syncrotrón ya que proporciona un método extraordinariamente rápido y eficaz para registrar los datos.

En un monocristal todas las celdas unidad son idénticas y se alinean en la misma orientación (en realidad no exactamente, hasta la décima de grado, hay cierto carácter de mosaico) de manera que dispersan la radiación de forma cooperativa originando un patrón de difracción definido que consiste en haces difractados en unas direcciones definidas.

En el método de oscilación el cristal se orienta a lo largo de un eje principal y oscila sobre ese eje aprox.  $\pm 10^\circ$ . Conforme el cristal oscila lentamente, los ángulos entre el haz de r-x incidente y los planos hkl varían y cuando se satisface la Ley de Bragg se obtiene un haz difractado que se registra sobre una película cilíndrica que rodea de forma coaxial al cristal. Cuando el ángulo de oscilación aumenta el número de reflexiones registradas aumenta y en el caso extremo tenemos el método de rotación en el que el cristal gira  $360^\circ$  (o oscila  $\pm 180^\circ$ ), en la figura se observa una fotografía de rotación del topacio, ortorrómbico; en la película que aparece desenrollada se aprecia el agujero de entrada y salida del haz de r-x. Es destacable el gran número de reflexiones en cada línea que hace difícil su estudio: para evitar ésto se usa el método de Weissenberg en el que se combina el movimiento del cristal con el de la película fotográfica.

En el método de precesión el movimiento al que se somete el cristal es más complejo y consiste básicamente en una inclinación seguida de un movimiento de precesión mientras la película realiza el mismo movimiento de precesión que el cristal, éste método permite obtener de manera bastante inmediata los parámetros de celda así como el indexado de las reflexiones (asignación de índices hkl).

Por lo que se refiere al método difractométrico, un difractómetro convencional de 4 círculos mide las intensidades de cada reflexión de forma secuencial. Para cada reflexión el cristal y el detector se colocan en la posición apropiada para satisfacer la Ley de Bragg de manera que el haz difractado esté en el plano horizontal. La intensidad integrada se mide mientras el cristal se rota un pequeño ángulo de un lado de la posición de Bragg a la otra ya que el pico difracción tiene una anchura de unas décimas de grado debido al carácter de mosaico del cristal.

Con un difractómetro con detector de área es posible medir varias reflexiones de manera simultánea lo que reduce el tiempo de la toma de datos de forma drástica.

La preparación de monocristales presenta a menudo una gran dificultad experimental; en muchas ocasiones no es posible ni deseable como en ciencia de materiales. Una muestra policristalina contiene una gran cantidad de pequeños cristales (de tamaño entre  $10^{-7}$  y  $10^{-4}$  m) que adoptan aleatoriamente todas las orientaciones posibles. Algunos planos hkl en algunos de los cristales estarán orientados, por casualidad, al ángulo de Bragg para la reflexión. Todos los planos de un espaciado  $d_{hkl}$  dado difractan al mismo ángulo  $2\theta$  respecto al haz incidente de manera que todos los rayos difractados se sitúan en un cono de semiángulo  $2\theta$  respecto al haz incidente. Para cada conjunto de planos se producirá la difracción a un ángulo de Bragg diferente dando lugar a una serie de conos de difracción.

Para obtener los datos de difracción de r-x en forma útil para su análisis es necesario determinar las posiciones de los diferentes conos de difracción. Esto puedes hacerse bien usando películas fotográficas o un detector de radiación, en ambos casos el objetivo es determinar el ángulo de difracción,  $2\theta$  de varios conos de difracción.

La cámara de Debye-Scherrer es la técnica más sencilla para la obtención de datos de difracción de polvo. Se coloca una tira de película fotográfica en el interior de una cámara cilíndrica con la muestra en el centro. El haz de r-x entra en la cámara por un lateral y la muestra se coloca llenando un capilar de vidrio. Los conos de difracción cortan la película a diferentes ángulos  $2\theta$ , cuando se saca la película presenta un aspecto como el de la figura. Cada línea en la película representa un espaciado de la estructura, a bajos ángulos las líneas tienen una curvatura apreciable ya que el ángulo de difracción del cono es pequeño y gran parte del cono es intersectado por la película, a ángulos cerca de  $90^\circ$  sólo una pequeña sección del cono corta la película: la curvatura de la línea es menos marcada. Mediante el radio de la cámara y la distancia en la película respecto al camino seguido por el haz no difractado se pueden determinar los valores de  $2\theta$  para cada línea.

El difractómetro de polvo usa un detector de r-x, típicamente un contador Geiger o un detector de centelleo. En la geometría Bragg-Brentano la fuente de r-x y el detector se colocan a igual distancia y ángulo de la superficie de la muestra. El ángulo  $2\theta$  se varía de forma continua.

En la figura se observa un difractograma típico. Las intensidades se toman como alturas de los picos o para trabajos de más precisión las áreas. Al pico más intenso se le asigna un valor de 100 y el resto se reescala respecto a éste.

La muestra normalmente es pulverizada y presionada sobre un porta de vidrio. El objetivo siempre es obtener una muestra con cristales orientados en todas las direcciones de forma aleatoria. Si la orientación no es aleatoria se produce el fenómeno conocido como *orientación preferida*: este fenómeno altera considerablemente las intensidades medidas y consiste en adoptar una orientación preferentemente.

La geometría Bragg-Brentano es la geometría empleada con mayor frecuencia. En este sistema si el tubo está fijo la geometría se denomina  $\theta$ - $2\theta$ . Si el tubo se mueve y la muestra está fija la configuración se denomina  $\theta$ - $\theta$ . En ambos casos las distancias fuente-muestra y muestra-detector son fijas e iguales entre sí.

## **2. EL DIFRACTÓMETRO CONVENCIONAL**

### **2.1 Tubo de rayos X**

Los r-x se generan en un dispositivo conocido como tubo de r-x cuyo esquema se representa en la figura. Un generador convencional consiste de un cátodo con un filamento de W que emite  $e^-$  que son acelerados bajo vacío por un alto voltaje aplicado a lo largo del tubo (del orden de 30kV). El haz de electrones incide sobre un blanco metálico, ánodo o anticátodo (habitualmente Cu o Mo y menos frecuentemente Cr, Fe o Ag) y se emite el espectro de r-x descrito anteriormente. El alto vacío es necesario para evitar la oxidación del filamento de W y porque la presencia de gas en el tubo disminuye la eficacia en el proceso de obtención de r-x por choques del haz electrónico con esas moléculas en el tubo.

El área sobre la que incide el haz de r-x es un rectángulo de 1x10 mm en los tubos de foco normal y de 0.4x8 mm o 0.4x12 mm en los tubos de foco fino. La radiación se emite por el foco en todas direcciones pero la que se aprovecha es la que sale del tubo por una de las 4 ventanas de Be que posee. En la foto se puede ver un tubo de r-x.

Las ventanas son de Be ya que la absorción de r-x depende del  $n^\circ$  atómico, Be con  $Z=4$  es un material adecuado por la misma razón que Pb es un buen material de protección frente a los r-x.

Si se usa una ventana a  $90^\circ$  respecto al foco lineal como la del esquema se obtiene un haz puntual que se utiliza como fuente intensa para trabajo con monocristal. Si se utiliza una ventana paralela al foco se obtiene un haz más ancho ideal para trabajo de difracción de polvo.

El proceso de producción de r-X discutido anteriormente es muy ineficiente: sólo un 0.1 % de la potencia aplicada se transforma en r-X, el resto se disipa como calor. Para evitar que funda el anticatodo es necesario enfriarlo: esto se logra mediante un circuito de refrigeración con agua. El problema de la disipación de calor limita la potencia que puede aplicarse al tubo y el área que puede tener el foco.

Además de los anteriores, en los generadores de ánodo rotatorio, el área donde golpean los  $e^-$  se renueva continuamente porque el ánodo está rotando continuamente. En este caso se puede aplicar potencias más altas y por tanto se pueden obtener intensidades de r-X más altas. En el caso del ánodo rotatorio el sistema es mecánicamente más complejo ya que es necesario un circuito de refrigeración y mantener el vacío en la cámara al mismo tiempo que se mantiene el movimiento rotatorio del ánodo.

Además de los dispositivos anteriores, los rayos x como otros tipos de radiación electromagnética pueden generarse mediante fuentes de radiación sincrotrón. Es bien conocido que partículas cargadas aceleradas emiten radiación electromagnética, la energía de la radiación depende de la velocidad de la partícula. Si la velocidad es la de los  $e^-$  moviéndose en una antena la emisión tiene lugar en el rango de radio-frecuencia; cuando la velocidad es próxima a la de la luz la radiación cubre el rango de los r-X. Las ventajas más importantes de la radiación sincrotrón es su amplio rango de longitudes de onda y su elevada intensidad.

## 2.2 Detectores

Existen cuatro tipos de detectores: proporcionales, Geiger, de centelleo y semiconductores. Todos se basan en la capacidad de los r-x para ionizar átomos, bien de un gas (proporcionales o Geiger) o de un sólido (centelleo o semiconductores). Las dos características más relevantes en el comportamiento de un detector son pérdidas en el contaje y eficiencia.

Pérdidas de contaje: La absorción de un fotón de r-x en el volumen activo de un detector origina un pulso de voltaje en la salida del detector. Los pulsos generados entonces entran en un complejo circuito electrónico, con amplificadores, medidores, analizadores de altura de pulso, etc.

Si el haz de r-x que debe medirse es intenso, la velocidad de producción de pulsos en el detector será alta y el n° de cuentas por seg dado por el medidor será alto (a grosso modo, varios miles de cps es una velocidad “alta” y menos de 100 cps es una velocidad “baja”). Conforme la velocidad de conteo aumenta, el intervalo de tiempo entre pulsos disminuye y puede hacerse tan bajo que pulsos consecutivos se mezclen entre sí y no puedan resolverse o contarse como pulsos separados. En ese punto comienza la pérdida de contaje.

Eficiencia de contaje: La eficiencia global E de un sistema de detección es el producto de la eficiencia de absorción por la eficiencia de detección.

Todos los detectores tienen una delgada “ventana”, normalmente de mica o de berilio, a través de la cual los r-x deben pasar antes de alcanzar el volumen activo del detector. La fracción de radiación absorbida por la ventana  $f_{abs, w}$  debe ser lo más pequeña posible y la fracción absorbida por el detector,  $f_{abs, d}$  debe ser lo más alta posible. La eficiencia de

detección  $E_{det}$  es simplemente  $(1 - f_{perd})$ , donde  $f_{perd}$  representa las pérdidas de contaje descritas anteriormente. Por tanto, la eficiencia global es:

$$E = E_{abs}E_{det} = [(1 - f_{abs,w})(f_{abs,d})][1-f_{perd}]$$

$E_{det}$  es normalmente del 100 % para la mayoría de los detectores, por tanto  $E$  está determinada por  $E_{abs}$  que puede calcularse a partir de las dimensiones y coeficientes de absorción de ventana y detector. La figura muestra los resultados; merece la pena destacar la dependencia de  $E_{abs}$  con la longitud de onda: la eficiencia de cualquier detector es baja para  $\lambda$  de onda muy cortas porque estos r-x duros son capaces de atravesar ventana y detector sin ser absorbidos; a  $\lambda$  largas  $E_{abs}$  disminuye por el aumento de la absorción de los r-x blandos en la ventana.

Contadores proporcionales: Están basados en un dispositivo como el de la figura, consta de un cilindro metálico (cátodo) de unos 10 cm de longitud y 2 cm de diámetro lleno con un gas que contiene un fino alambre metálico (ánodo) a lo largo de su eje. Supongamos una diferencia de potencial constante de unos 200 V entre ánodo y cátodo. El cilindro dispone de una ventana con una elevada transparencia a los r-x. La mayor parte de los r-x que entra en el cilindro es absorbida por el gas y esta absorción va acompañada por la ionización del gas produciéndose electrones que se mueven por la acción del campo eléctrico hacia el ánodo mientras que los iones positivos se mueven hacia el cátodo obteniéndose una pequeña corriente eléctrica: este dispositivo se conoce como cámara de ionización. El mismo dispositivo actúa como contador proporcional si el voltaje aplicado es del orden de 1000 V, entonces ocurre el fenómeno conocido como ionización múltiple o “amplificación del gas”. El campo eléctrico es tan intenso que los electrones acelerados hacia el ánodo son capaces de ionizar otros átomos y así sucesivamente de manera que se genera una avalancha de electrones y por tanto un pulso fácilmente detectable (del orden de unos pocos milivoltios). Además el pulso es proporcional a la energía de los r-x lo que permite distinguir la longitud de onda de éstos.

Este detector es muy rápido y tiene una curva de contaje lineal hasta las 10000 cps. El gas empleado es normalmente xenon, argon o kriptón a presión un poco menor de la atmosférica.

Detectores de centelleo: En este tipo de detector la radiación x se hace incidir sobre un material fluorescente (generalmente NaI activado con una pequeña cantidad de Tl) que emite luz. El flash de luz producida pasa a un fotomultiplicador donde arranca un número de electrones del fotocátodo (material fotosensible hecho generalmente de Cs-Sb). Los electrones emitidos son conducidos a través de una serie de dinodos cada uno 100 V más positivo que el anterior obteniéndose al final un pulso del orden de voltios. Además el proceso global requiere menos de 1  $\mu$ s de manera que este detector puede utilizarse con señales de  $10^5$  cps sin pérdidas.

Detectores semiconductores: Se han utilizado tanto Si como Ge. El Si puro es un semiconductor intrínseco con una elevada resistividad eléctrica especialmente a bajas T debido a que muy pocos electrones son excitados a la banda de conducción. Sin embargo, los r-x pueden causar esa excitación originando electrones libres en la banda de conducción y huecos en la banda de valencia, manteniendo un elevado voltaje entre las caras opuestas del cristal se crea un pequeño pulso en el circuito externo que es amplificado hasta el orden de milivoltios. El dispositivo electrónico de este tipo de detector es más sofisticado que en

los anteriores, de hecho las pérdidas de conteo ocurren en el sistema electrónico antes que en el detector; en cualquier caso se mantiene la linealidad hasta unas 10000 cps.

**Detector PSD:** Este tipo de detector permite determinar la intensidad de varias líneas de difracción de manera simultánea. Es especialmente útil en medidas a T variable en las que es necesario obtener el difractograma en el menor tiempo posible. Existen detectores uni- y bi-dimensionales. Por ejemplo en el caso de los unidimensionales el alambre que actúa como ánodo de un contador proporcional es curvado y coincide con un segmento del círculo del difractómetro y está conectado a un detector multicanal. Cuando la radiación monocromática incide sobre la muestra se generan rayos difractados a determinados ángulos  $2\theta$ . Esos rayos atraviesan la ventana del detector por posiciones determinadas originando la formación de pulsos en esos puntos. También existen detectores bidimensionales también denominados detectores de área.

**2.3 Muestra y portamuestras.** En un difractómetro convencional la muestra se mantiene en posición horizontal y se rota para minimizar los efectos de orientación preferente y favorecer la orientación de los cristales al azar.

El portamuestras convencional tiene una profundidad de 1 mm y es adecuado para muestras del orden de gramos. El porta de bajo fondo es un cristal de Si con una cavidad de 50 micras para pequeñas cantidades de muestra. El porta de retrocarga permite minimizar los efectos de orientación preferente. También es posible el uso de capilares que permiten trabajar en transmisión.

El desplazamiento de la muestra respecto al eje del difractómetro es habitualmente la principal fuente de error en la posición de los picos de difracción. El efecto habitual es el que se observa en la figura que da lugar a un desplazamiento de los picos a menor ángulo para valores de  $2\theta$  bajos:

$$\Delta d/d = - (D \cos^2 \theta) / R \sin \theta$$

donde D es el desplazamiento de la muestra según la normal del plano de difracción y R es el radio del difractómetro.

El efecto de la muestra depende de la penetración de los rayos-X en dicha muestra. La fracción de intensidad difractada por una muestra de profundidad x viene dada por la expresión:

$$\phi(x) = 1 - \exp\{-\mu x((1/\sin \tau) + 1/\sin(2\theta - \tau))\}$$

donde  $\tau$  es el ángulo de incidencia de los r-x y  $\mu$  es el coeficiente de absorción lineal de la fase estudiada que depende de la densidad y de la composición química de la fase. En general el coeficiente de absorción lineal será mayor cuanto mayor sea la densidad y cuanto mayor sea el número atómico de los elementos componentes de la fase. Como se deduce de la expresión anterior cuanto mayor sea  $\mu$  menor será la penetración de los r-x y menor la influencia en el desplazamiento de los picos.

## 2.4 Ventanas y monocromadores

La obtención de medidas precisas para los débiles haces difractados se basan en lo siguiente. Todos los ángulos inscritos en un círculo y basados en el mismo arco SF son

iguales e iguales a la mitad del ángulo definido con el centro por el mismo arco. Supongamos que los r-x emitidos en las direcciones SA y SB alcanzan una muestra policristalina localizada en el arco AB. Entonces los rayos difractados por los mismos planos (hkl) en los puntos A y B se desviarán el mismo ángulo  $2\theta$  de acuerdo con la Ley de Bragg y seguirán las direcciones AF y BF enfocándose en el punto F.

La figura muestra la aplicación de lo anterior a una muestra plana en un difractómetro con geometría Bragg-Brentano  $\theta$ - $2\theta$ . Para cualquier posición del detector, detector y fuente están siempre localizados en el círculo del difractómetro mientras que el plano de la muestra es tangente a un círculo de enfoque con centro en la perpendicular a la muestra y que pasa por F y por S. El círculo de enfoque no tiene un tamaño constante sino que aumenta su radio al disminuir el ángulo  $2\theta$ .

Un enfoque perfecto requeriría que la muestra fuese curvada ajustándose al círculo de enfoque, el uso de una muestra plana origina un ensanchamiento del haz difractado y un pequeño desplazamiento de las líneas hacia ángulos más pequeños especialmente a valores de  $2\theta < 60^\circ$ . Además la fuente S se extiende considerablemente por encima y por debajo del plano del dibujo y emite radiación en todas direcciones pero el enfoque descrito anteriormente requiere que todos los rayos en el haz incidente sean paralelos al plano del dibujo. Con objeto de minimizar estos efectos y obtener una buena resolución al mismo tiempo que una buena intensidad en un difractómetro convencional se utilizan los siguientes dispositivos.

Ventana de divergencia: se coloca en el camino del haz incidente, antes de la muestra. Limitan la divergencia del haz incidente y por tanto el área “iluminada” en la muestra. Su principal función es disminuir el background aunque a costa de disminuir la intensidad de los haces difractados.

Ventana de dispersión: se coloca inmediatamente después de la muestra

Ventana del detector: se coloca antes del detector. Cuanto menor es su abertura mayor es la resolución obtenida pero menor la intensidad obtenida.

Ventanas Soller: consisten en un conjunto de finas placas metálicas paralelas al círculo del difractómetro. Estas placas eliminan una gran proporción de rayos inclinados respecto al plano del círculo del difractómetro. Dimensiones típicas de una ventana Soller son: longitud de las placas: 32 mm, espesor: 0.05 mm, distancia entre placas: 0.43 mm. Su efecto en el difractograma es fundamentalmente aumentar considerablemente la resolución.

Monocromador secundario: el más utilizado es de grafito. Consisten en un cristal orientado de manera que la difracción se produce únicamente para una  $\lambda$  determinada. Debe ser mecánicamente resistente, la intensidad difractada debe ser elevada para reducir la pérdida en lo posible, el carácter de mosaico debe ser pequeño para reducir la divergencia. La superficie se curva para enfocar el haz difractado en un área pequeña. El efecto sobre el difractograma es disminuir el background, elimina la señal debida a la  $K_\beta$  y disminuye la anchura de los picos.

## **2.5 Cámaras de T y P variables**

También es posible obtener datos de difracción de r-x variando las condiciones de T y/o P. En estos casos es especialmente importante el registro de los picos de difracción de la manera más rápida posible para lo que son especialmente adecuados los detectores tipo PSD. En la imagen se observan algunas cámaras que permiten realizar medidas de difracción variando T y/o P. La de la parte superior izquierda permite trabajar hasta T de

1200°C y es posible controlar la atmósfera (vacío, gases inertes). La segunda permite el calentamiento directo de la muestra hasta 2300°C. La tercera permite trabajar entre -190 y 450°C también controlando la atmósfera. La siguiente está diseñada para el estudio de reacciones en estado sólido hasta 900°C con presiones hasta 10 bares. La última imagen corresponde a una cámara de alta T en un difractómetro Bruker.

Entre las aplicaciones de este tipo de equipos se encuentran el estudio de reacciones químicas, transiciones de fase, estudio de disoluciones sólidas, expansión térmica, crecimiento de grano entre otras.

En el ejemplo se presenta la descomposición de la dolomita en atmósfera de CO<sub>2</sub>. Se calentó la muestra con una velocidad de 3°/min y se recogió el patrón de difracción para valores de 2θ entre 25 y 45° con una velocidad de barrido de 40°/min. Tal como se observa en la gráfica los picos correspondientes al carbonato doble disminuyen en intensidad conforme avanza la reacción mientras que los correspondientes a carbonato de calcio y MgO aumentan su intensidad.

### **3. PATRÓN DE DIFRACCIÓN DE MUESTRAS POLICRISTALINAS**

#### **3.1 Diagrama de difracción de rayos X.**

Un difractograma de r-x recoge los datos de intensidad en función del ángulo de difracción (2θ) obteniéndose una serie de picos tal como se muestra en el ejemplo. Los datos más importantes obtenidos a partir de un difractograma son los siguientes:

- posición de los picos expresada en valores de θ, 2θ, d ó q = 1/d<sup>2</sup>.
- intensidad de pico. Las intensidades se pueden tomar como alturas de los picos o para trabajos de más precisión las áreas. Al pico más intenso se le asigna un valor de 100 y el resto se reescala respecto a éste.
- perfil de pico. Aunque se utiliza menos que los anteriores la forma de los picos también proporciona información útil sobre la muestra analizada.

El espaciado se puede medir de manera más precisa y es reproducible en diferentes muestras salvo que contengan impurezas que formen disoluciones sólidas. Las intensidades son más difícil de medir cuantitativamente y a menudo varían de muestra a muestra especialmente si se produce el fenómeno de orientación preferente. En conjunto los valores d-I de una fase cristalina constituyen una huella dactilar de esa fase y hacen esta técnica especialmente útil en la identificación de fases cristalinas.

#### **3.2 Posición de los picos de difracción.**

¿Qué determina las posibles direcciones, es decir los posibles ángulos 2θ, en los que un cristal produce un haz de r-x difractado? Tal como se ha descrito anteriormente se obtendrá un haz difractado para el conjunto de planos (100) por ejemplo cuando el haz incidente sobre él satisfaga la Ley de Bragg. Pero la difracción puede producirse también en los planos (110), (111), etc. Es necesaria una relación general que prediga el ángulo de difracción para cualquier conjunto de planos; esta relación se obtiene combinando la Ley de Bragg y la ecuación para el espaciado aplicable al cristal particular de que se trate. Por ejemplo para el sistema cúbico:

$$1/\lambda^2 = (h^2 + k^2 + l^2)/a^2$$

$$\lambda = 2d \sin \theta$$

$$\sin \theta = \lambda/2d$$

$$\sin^2 \theta = (\lambda^2/4a^2) (h^2 + k^2 + l^2)$$



Esta ecuación predice para una longitud de onda particular y un cristal cúbico particular con arista de celda unidad a los ángulos a los que puede producirse la difracción.

Si el cristal es tetragonal, con ejes a y c, entonces la ecuación general correspondiente es:

$$\sin^2\theta = (\lambda^2/4) ((h^2 + k^2)/a^2 + l^2/c^2)$$

y ecuaciones similares pueden obtenerse rápidamente para otros sistemas cristalinos.

Estos ejemplos muestran que las direcciones a las que un haz de  $\lambda$  dada es difractado depende del sistema cristalino al que pertenece el cristal y de sus parámetros de red. Es decir, las direcciones de difracción están determinadas unicamente por la forma y tamaño de la celda unidad. Esta es una propiedad importante al igual que lo es su inverso: todo lo que se puede determinar de un cristal desconocido midiendo las direcciones de los rayos difractados es la forma y tamaño de su celda unidad.

### 3.3. Intensidad de los picos de difracción.

La intensidad de los picos de difracción es la segunda característica fundamental de un diagrama de difracción. Se puede trabajar con alturas o con intensidades integradas y a menudo se reescala asignando al pico más intenso un valor de 100.

Hay seis factores que influyen en la intensidad relativa de las líneas de difracción:

factor de polarización

factor de estructura

factor de multiplicidad

factor de Lorentz

factor de absorción

factor de Temperatura

Factor de polarización: La difracción consiste esencialmente en un fenómeno de dispersión reforzada. Aunque los electrones dispersan los r-x en todas direcciones la intensidad del haz dispersado depende del ángulo de dispersión, la intensidad es máxima en la dirección del haz incidente y mínima en la dirección perpendicular a la incidente:

$$I \sim \frac{1}{2} (1 + \cos^2 2\theta)$$

Este es el llamado factor de polarización.

Factor de estructura: Tal como se ha comentado anteriormente la dispersión de r-x por un átomo es la resultante de la dispersión por cada electrón. El factor de dispersión atómico,  $f$ , de un átomo es por tanto proporcional al n° de e<sup>-</sup> que posee ese átomo. Además, la amplitud dispersada por una celda unidad se obtiene sumando la amplitud dispersada por todos los átomos en la celda unidad, de nuevo la suma debe tener en cuenta la diferencia de fase entre todas las ondas dispersadas. La intensidad del haz difractado en la dirección que predice la Ley de Bragg es proporcional al cuadrado del modulo del factor de estructura.

En principio, cada conjunto de planos de red puede dar lugar a un rayo difractado. En la práctica, la intensidad difractada por ciertos conjuntos de planos es cero: es lo que se conoce como ausencias sistemáticas. Estas aparecen si la red no es primitiva o si existen elementos de simetría traslacionales (ejes helicoidales y planos de deslizamiento).

Como ejemplo en la figura aparece la estructura del  $\alpha$ -Fe, cúbica centrada en el cuerpo. La reflexión de los planos 100 tiene intensidad cero y está sistemáticamente ausente. Esto se debe a que al ángulo de Bragg para estos planos los átomos del centro de la celda están situados a mitad de camino entre 2 planos 100 adyacentes y por tanto difractan con una diferencia de fase de 180° con esos planos; dado que hay igual n° de átomos en los vértices de la celda que en el centro la cancelación es completa y la intensidad cero. En cambio, se

obtiene una reflexión 200 muy intensa porque todos los átomos están situados en los planos 200 y no hay ningún átomo entre ellos que origine interferencia destructiva.

Para que haya una ausencia sistemática deben cumplirse dos condiciones:

- una diferencia de fase de  $180^\circ$
- la amplitud de los haces debe ser igual: esto depende del factor de dispersión:  $f$

Si consideramos la estructura de NaCl, cúbica centrada en las caras. Los planos 110 contienen iones  $\text{Na}^+$  y  $\text{Cl}^-$  pero igual nº de los mismos iones están situados a mitad de camino entre ellos, se cumplen las dos condiciones anteriores y hay ausencia sistemática por tanto. Para los planos 111, sin embargo, los cationes  $\text{Na}^+$  se sitúan sobre los planos y los aniones  $\text{Cl}^-$  se colocan exactamente entre ellos: por tanto dispersan con una diferencia de fase de  $180^\circ$  pero como el nº de electrones es distinto, el factor de dispersión es diferente y no hay cancelación completa.

Tal como se observa en la tabla aparecen ausencias sistemáticas en redes centradas o si existen elementos de simetría traslacional: ejes helicoidales y planos de deslizamiento. Como se observa esas extinciones afectan a diferentes tipos de reflexiones y permiten identificar la presencia de esos elementos de simetría en la estructura cristalina.

Factor de multiplicidad: Consideremos por ejemplo la reflexión 100 de una red cúbica. En la muestra policristalina algunos de los cristales estarán orientados de manera que se produzca la difracción 100. Otros cristales de diferente orientación pueden estar en una posición tal que las difracciones 010 ó 001 ocurran. De acuerdo con las expresiones ya vistas para el espaciado  $d_{100} = d_{010} = d_{001}$  y por tanto forman parte del mismo cono de difracción.

La proporción relativa de planos hkl que contribuyen a la misma reflexión se introduce en la ecuación de intensidad como el factor de multiplicidad,  $p$ , que se define como el número de permutaciones de posición y signo de  $\pm h, \pm k, \pm l$  para planos que tienen los mismos valores de  $d$  y  $F^2$ . El valor de  $p$  depende del sistema cristalino: por ejemplo en un cristal tetragonal el valor de  $p$  para los planos {100} es 4 y para los planos {001} es 2.

Factor de Lorentz: Incluye ciertos factores trigonométricos que influyen la intensidad del haz difractado. En primer lugar la intensidad difractada es máxima al ángulo de Bragg exacto pero todavía es apreciable a ángulos ligeramente desviados del ángulo de Bragg de manera que la curva de intensidad vs.  $2\theta$  tiene la forma de la figura. La *intensidad integrada* viene dada por el área bajo la curva y es característica de la muestra analizada. La intensidad integrada depende de  $\theta_B$  supuestos todos los demás factores constantes: se puede demostrar que  $I_{\max}$  es proporcional a  $1/\sin \theta_B$  (a igualdad de otros factores es mayor a ángulos bajos) mientras que la anchura a mitad de altura varía de manera opuesta, es proporcional a  $1/\cos \theta_B$ . La intensidad integrada es proporcional al producto  $I_{\max}B$  que a su vez es proporcional a  $(1/\sin \theta_B)(1/\cos \theta_B)$  o a  $1/\sin 2\theta_B$ .

El segundo factor geométrico surge debido a que la intensidad integrada de una reflexión a cualquier ángulo de Bragg depende del número de cristales orientados a ese ángulo. Ese número no es constante aunque la orientación de los cristales sea aleatoria. Suponiendo que el rango de ángulos alrededor del ángulo de Bragg en el que se produce difracción apreciable es  $\Delta\theta$  se puede demostrar que la fracción de cristales orientada favorablemente para una reflexión dada es:

$$\Delta N/N = \Delta\theta \cos \theta_B/2$$

El tercer y último factor geométrico tiene en cuenta el hecho de que para ángulos bajos o próximos a  $180^\circ$  se recoge una fracción de cono mucho mayor que alrededor de  $2\theta = 90^\circ$  afectando por tanto a la intensidad de la reflexión con un factor de  $1/\sin 2\theta_B$ .

Los tres factores anteriores se combinan para dar el llamado factor de Lorentz:

$$\text{Factor de Lorentz} = (1/\sin 2\theta)(\cos \theta)(1/\sin 2\theta) = \cos \theta / \sin^2 2\theta = 1/4 \sin^2 \theta \cos \theta$$

Éste a su vez se combina con el factor de polarización para dar el factor de polarización-Lorentz:

$$\text{Factor de polarización-Lorentz} = (1 + \cos^2 2\theta) / (\sin^2 \theta \cos \theta)$$

El efecto global de estos factores geométricos es disminuir la intensidad de las reflexiones a ángulos medios respecto a las de ángulos próximos a  $0^\circ$  ó  $180^\circ$ .

Factor de absorción: Tiene en cuenta el efecto de la atenuación de la intensidad conforme la radiación atraviesa la muestra. Su valor depende de la geometría del método de difracción empleado. En el caso de un difractómetro midiendo en reflexión su valor es  $1/2\mu$  y es independiente de  $\theta$ .

Factor de Temperatura: Los átomos no ocupan posiciones fijas en la red sino que están sometidos a una vibración térmica alrededor de sus posiciones de equilibrio. La agitación térmica disminuye la intensidad de un haz difractado ya que degrada la periodicidad de la red en la que se basa la Ley de Bragg.. Este descenso en la intensidad es mayor a ángulos altos que a bajos y se incluye en el cálculo de intensidades mediante el *factor de temperatura*,  $e^{-2M}$ . Cualitativamente,  $e^{-2M}$  disminuye al aumentar  $2\theta$ .

$$M = B(\sin \theta / \lambda)^2$$

Todos los factores anteriores dan lugar a la siguiente ecuación para las intensidades relativas de las líneas de un patrón de difracción:

$$I = |F|^2 p \{ (1 + \cos^2 2\theta) / (\sin^2 \theta \cos \theta) \} e^{-2M}$$

### 3.4. Perfil de los picos de difracción.

La anchura y la forma de los picos de los picos de un difractograma son el resultado de la combinación de factores instrumentales y de factores basados en la microestructura de la muestra.

El perfil de línea instrumental se origina en el carácter no estrictamente monocromático, la divergencia del haz, la anchura de las ventanas, etc. Un parámetro muy utilizado para caracterizar la forma de los picos es la anchura de pico a mitad de altura que permite establecer la función de resolución instrumental, habitualmente se modeliza utilizando una función cuadrática en  $\tan \theta$ :

$$\text{FWHM}^2 = U \tan^2 \theta + V \tan \theta + W$$

Otros aspectos más sutiles del perfil instrumental sólo pueden obtenerse mediante las funciones analíticas usadas para modelizar los perfiles de pico, habitualmente a bajos ángulos el perfil dominante es el gaussiano mientras que a ángulos elevados predomina la contribución lorentziana debido a la distribución de longitudes de onda.

La contribución de la muestra al ensanchamiento de los picos se debe fundamentalmente a dos factores: tamaño de cristal y strain.

Tamaño de cristal: Si la diferencia de camino entre los fotones de r-x dispersados por los dos primeros átomos difieren sólo ligeramente de un número entero de  $\lambda$  entonces el plano que dispersa la radiación con fase exactamente opuesta al primero estará en el interior del cristal. Si el cristal es tan pequeño que este plano no existe no se produce la cancelación y esto ensancha el pico; en general a menor tamaño de cristal picos de difracción más anchos.

Strain: El efecto de una deformación uniforme que aumente el espaciado entre planos de acuerdo con la Ley de Bragg es un desplazamiento del pico a ángulos menores, por el contrario una disminución en el espaciado produce un desplazamiento a ángulos mayores. Cuando existe una deformación no uniforme en la que coexisten los dos fenómenos anteriores se obtendrían finas líneas de difracción ligeramente desplazadas correspondientes a los diferentes espaciados, la suma de éstas el resultado que se observa experimentalmente dando lugar a una línea de difracción ensanchada.

### **3.5. Difracción y sustancias amorfas.**

Un solo átomo dispersa un haz incidente de r-x en todas las direcciones del espacio pero un gran número de átomos ordenados de manera periódica en tres dimensiones formando un cristal dispersan (difractan) los r-x únicamente en unas pocas direcciones. Lo hacen así debido a que la ordenación periódica de los átomos origina una interferencia destructiva de los rayos dispersados en todas direcciones excepto en aquellas que predice la Ley de Bragg. No es de extrañar, por tanto, que se produzca una intensidad de difracción (dispersión) apreciable a ángulos diferentes de los de Bragg como consecuencia de imperfecciones en el cristal. Estas imperfecciones son en general minoritarias comparada con la regularidad del conjunto de manera que se obtienen unos picos relativamente estrechos alrededor de los ángulos de Bragg.

Los sólidos amorfos tienen estructuras caracterizadas por una ausencia de periodicidad y sólo se mantiene el orden de corto alcance. El resultado es una curva de dispersión de r-x mostrando uno o dos máximos con una anchura que puede llegar a los  $10^\circ$ .

En un gas monoatómico en el que no hay periodicidad alguna no aparece ningún máximo en la curva, únicamente una disminución regular de la intensidad al aumentar el ángulo de dispersión.

### **3.6 Obtención de datos: variables.**

En un experimento ordinario de difracción es necesario controlar o establecer los valores de los siguientes parámetros:

La potencia del tubo (que a su vez influirá en la intensidad de difracción) se determina mediante la corriente de tubo, es decir el flujo de electrones del filamento al blanco, que suele tener un valor entre 10 y 25 mA y mediante el voltaje de tubo, es decir el voltaje aplicado a los electrones que golpean el ánodo.

También es necesario seleccionar la apertura de las ventanas de divergencia, dispersión y del detector. Estas ventanas influyen en la intensidad, la resolución y el background del difractograma. Una configuración típica para obtener una elevada resolución es x, y, z para las ventanas de divergencia, dispersión y detector respectivamente mientras que una configuración adecuada para obtener una elevada intensidad sería x,y,z.

Además de lo anterior es necesario establecer los parámetros de medida. El intervalo de barrido se determina mediante los ángulos inicial y final, el tamaño de paso afecta

principalmente a la resolución, en general a menor tamaño de paso mayor resolución. Por último el tiempo de paso influye en la relación intensidad/ruido y su valor dependerá del tipo de estudio que se pretende realizar: para estudios en los que se necesitan los valores de intensidad el tiempo de paso será elevado, del orden de 20 segundos.

## **4. APLICACIONES DE LA DIFRACCIÓN DE RAYOS X. I**

### **4.1 Identificación de fases.**

Una fase cristalina dada siempre produce un patrón de difracción característico, bien esté en estado puro o como constituyente de una mezcla. Este hecho es la base para el uso de la difracción como método de análisis químico. El análisis cualitativo se realiza mediante la identificación del patrón de esa fase. Para la identificación cualitativa se usa la Powder Diffraction File, esta base de datos contiene datos de d-I además de información cristalográfica y bibliográfica para gran cantidad de fases crist. de materiales inorgánicos, minerales, productos farmacéuticos, etc.

A partir del difractograma de una muestra la búsqueda se realiza mediante ordenador y consiste en identificar los patrones que mejor se ajustan a los picos del difractograma imponiendo restricciones en la composición química de la fase (si se conocen) o mediante los picos de mayor intensidad en el difractograma. En el ejemplo de la figura aparece el difractograma de una muestra en la que se identificaron  $ZrO_2$ ,  $ZnO$  y  $NaCl$ .

### **4.2 Pureza de muestras.**

En una mezcla de compuestos cada fase cristalina presente va a contribuir al patrón de difracción de r-x global. En química preparativa de materiales esto puede utilizarse para identificar el grado de avance de una reacción y la pureza del producto. Por ejemplo, la reacción entre dos sólidos  $Al_2O_3$  y  $MgO$  para formar  $MgAl_2O_4$  puede seguirse por difracción de r-x. Al comienzo de la reacción una mezcla de  $Al_2O_3$  y  $MgO$  va a producir un patrón de difracción resultado de combinar los patrones de esas fases puras. Conforme la reacción avanza aparecen nuevas reflexiones correspondientes al producto  $MgAl_2O_4$  que aumentan su intensidad al mismo tiempo que disminuye la de los reactivos, cuando se completa la reacción sólo quedan los picos de la espinela.

La difracción de r-x también puede utilizarse para identificar impurezas, bien sean reactivos que no han reaccionado completamente o subproductos de reacción. Sin embargo esto tiene una limitación: la impureza debe ser cristalina, además la capacidad para detectar una impureza depende de la capacidad de ésta para dispersar la radiación y eso depende de Z.

### **4.3 Medida de tensiones.**

El efecto del strain, uniforme y no uniforme se muestra en la figura. Una porción de un grano unstrained aparece en a y el conjunto de planos mostrado tiene el espaciado de equilibrio  $d_0$ . El pico de difracción de estos planos aparece a la derecha. Si el grano se somete a una tensile strain uniforme perpendicular a los planos de difracción el espaciado se hará mayor que  $d_0$  y (según se deduce de la ley de Bragg) el pico de difracción se desplaza a un ángulo más bajo. En c el grano es curvado y el strain es no uniforme, en la parte superior (tensión) el espaciado es mayor que  $d_0$ , en la parte inferior (compresión) es menor. Por tanto un único grano está compuesto de regiones con diferentes espaciado, estas regiones originan las diferentes líneas de difracción de la figura, la suma de esas líneas

provoca un ensanchamiento del pico de difracción que es el resultado observado experimentalmente.

Consideremos el caso de stress uniaxial donde el stress actúa en una sola dirección como se representa en la figura para un cilindro sobre el que se aplica una fuerza F. Aparece un stress  $\sigma_y = F/A$  en la dirección y pero ninguno en las direcciones x ó z. El stress  $\sigma_y$  produce un strain  $\epsilon_y$  en la dirección y dada por  $\Delta L/L$  donde  $L_0$  y  $L_f$  son las longitudes inicial y final de la barra, este strain está relacionado con el stress mediante la relación  $\sigma_y = E\epsilon_y$ . El alargamiento de la barra va acompañado por un descenso en su diámetro, los strains en las direcciones x, z están dados entonces por la relación

$\epsilon_x = \epsilon_z = (D_f - D_0)/D_0$  donde  $D_0$  y  $D_f$  son los diámetros inicial y final de la barra. Si el material es isotrópico, estos strains están relacionados por la ecuación  $\epsilon_x = \epsilon_z = \nu\epsilon_y$  donde  $\nu$  es la relación de Poisson para ese material, el valor de  $\nu$  oscila desde 0.25 a 0.45 para la mayoría de metales y aleaciones.

Para medir  $\epsilon_y$  sería necesaria la difracción de planos perpendiculares al eje de la barra, esto es físicamente imposible y por ello se usan planos paralelos al eje midiendo en back-reflection tal como se representa en la figura, esto proporciona una medida del strain en la dirección z puesto que:

$\epsilon_z = (d_n - d_0)/d_0$  donde  $d_n$  es el espaciado de los planos paralelos al eje y  $d_0$  es el espaciado de los mismos planos en ausencia de stress. combinando las ecuaciones es posible obtener el stress requerido:

$$\sigma_y = (-E/\nu) (d_n - d_0)/d_0$$

Es importante destacar que sólo un conjunto de granos contribuyen a una reflexión hkl particular en la geometría adecuada: aquellos en los que los planos hkl son paralelos a la superficie de la barra como se observa en la figura. Estos planos se comprimen debido a la tensión aplicada y por tanto  $d_n$  es menor que  $d_0$ , los granos en los que los planos hkl son perpendiculares a la superficie están expandidos respecto al valor  $d_0$ .

La variación del espaciado para los planos hkl con la orientación de su normal se muestra en la figura: la longitud y dirección de cualquier vector en este diagrama muestran el espaciado y la dirección de la normal al plano respectivamente. En ausencia de tensión el vector  $d_0$  describiría una circunferencia ya que el espaciado sería independiente de la orientación del plano. Si el stress es de tensión como en este caso  $d_i$  varía con  $\psi$  (psi) como se muestra en la gráfica siendo menor que  $d_0$  para planos paralelos a la superficie y aumentando progresivamente conforme se aproximan a la orientación perpendicular a la tensión aplicada.

En la práctica el stress se determina a partir de la posición  $2\theta$  de una única reflexión midiendo el espaciado a diferentes valores de  $\psi$  (diferentes orientaciones de la muestra).

#### 4.4 Análisis cuantitativo.

Los métodos de análisis cuantitativo basados en la difracción de r-x pueden clasificarse en dos grandes grupos: métodos que emplean picos seleccionados y métodos que utilizan todo el difractograma.

Dentro de los métodos basados en picos seleccionados se encuentran:

- método de difracción-absorción: se basa en la relación de intensidades de un pico en la fase pura y en la mezcla. Requiere el conocimiento de los coeficientes de absorción de la fase pura y de la mezcla, si no se conocen es posible preparar una curva de calibrado.

$X_\alpha = (I_{ij}/I_{ij}^0)(\mu/\mu_j)$  donde i hace referencia al pico y j a la fase.

- método de la adición estándar: en la mezcla debe existir una fase de referencia (i) con un pico no solapado con ningún pico de la fase a analizar (j). La metodología consiste en la adición de una cantidad conocida de fase pura j,  $c'_j$ .

$I_{ij}/I_{ii} = K(c'_j + c_j)$  donde  $I_{ij}/I_{ii}$  es la relación entre las áreas integradas de los picos seleccionados para la fase analizada y la referencia, K es la pendiente de la recta de  $I_{ij}/I_{ii}$  frente a la cantidad añadida y  $c_j$  es la fracción en peso de j inicial.

- método del estándar interno: en este método la intensidad integrada de un pico de la fase analizada se compara con la intensidad de un pico de una fase añadida en proporciones conocidas.

$I_{ij}/I_{is} = k(c_j/c_s)$  donde s hace referencia al estándar

El material usado como estándar debe cumplir una serie de requisitos: químicamente estable, sin picos solapados con la fase analizada, sin orientación preferente, etc.

La ecuación anterior es la base del método de la relación entre áreas integradas relativas (Reference Intensity Ratio, RIR).

$$c_i = (I_{ij}^{\text{rel}} c_j) / (I_{ii}^{\text{rel}} \text{RIR}_{i,j})$$

Los valores para el parámetro se obtienen mediante calibración o calculados a partir de otros RIR.

Dentro de los métodos que utilizan todo el difractograma se encuentran:

- método de descomposición del difractograma. Se basa en la separación del difractograma en los difractogramas individuales de cada componente de la mezcla, una vez separados se asignan las áreas integradas a cada componente y se aplican las metodologías anteriores.

- método de Rietveld. En este caso se considera el difractograma total como la suma de los patrones individuales de cada fase y se extrae la información sin separar en componentes. Es necesario conocer la estructura cristalina de las fases componentes y se minimiza la diferencia entre el difractograma experimental y el calculado:

$$R = \sum w_i |Y_i(o) - Y_i(c)|^2$$

donde  $Y_i(o)$  e  $Y_i(c)$  son la intensidad observada y calculada respectivamente en el punto  $i$ -ésimo del conjunto de datos. La información cuantitativa de cada fase se obtiene de los valores de los factores de escala.

#### 4.5 Determinación de diagramas de fase.

La difracción de r-x junto con el análisis térmico y la microscopía son las técnicas más utilizadas para establecer los diagramas de fase.

Consideremos por ejemplo una aleación formada por dos metales A y B. Este sistema contiene dos soluciones sólidas terminales  $\alpha$  y  $\beta$  ambas cúbicas centradas en las caras y una fase intermedia  $\gamma$  cúbica centrada en el cuerpo. La solubilidad de A ó B en  $\gamma$  es despreciable y por tanto los parámetros de red de  $\gamma$  ctes en todas las aleaciones en que aparece esta fase. Los parámetros de  $\alpha$  y  $\beta$  varían con la composición en la forma que se muestra en la figura: B es un átomo mayor que A y por tanto la adición de B expande la red de A y el parámetro de  $\alpha$  se incrementa de  $a_1$  para A hasta  $a_3$  para una solución de composición x que representa el límite de solubilidad de B en A a temperatura ambiente. En las aleaciones de 2 fases ( $\alpha + \gamma$ ) el parámetro de  $\alpha$  permanece cte al valor de saturación  $a_3$ . De manera análoga la adición de A a B provoca una disminución en el parámetro de  $\beta$  desde  $a_2$  hasta  $a_4$  en el límite de solubilidad y después permanece cte en el intervalo de dos fases  $\beta + \gamma$ .

La determinación del diagrama de fases mediante rayos-x normalmente comienza con la determinación de los equilibrios a T ambiente. El primer paso es preparar una serie de

aleaciones de composición (8 en el ejemplo de la diapositiva) conocida a las que se deja alcancen el equil. con un enfriamiento lento y se registra el patrón de difracción de r-x, en este caso en una cámara de Debye-Scherrer. Los resultados son los que aparecen en la figura:

- el patrón 1 corresponde al de A puro
- el patrón 2 es el de la fase  $\alpha$  casi saturada con B, la expansión de la red origina que las líneas se desplacen hacia ángulos  $2\theta$  menores.
- Patrones 3 y 4: corresponden a los patrones superpuestos de  $\alpha$  y  $\gamma$ . Los parámetros de red no varían, la diferencia entre ambos patrones 3 y 4 es la intensidad relativa que no se aprecia en este tipo de diagramas.
- 5: Patrón de  $\gamma$  pura.
- 6: Patrones superpuestos de  $\gamma$  y  $\beta$  saturada con un parámetro  $a_4$ .
- 7: Patrón de  $\beta$  con un parámetro ligeramente superior a  $a_4$ .
- 8: patrón de B puro.

En base a lo anterior para determinar la posición de una curva solvus se preparan diferentes aleaciones con una proporción cada vez mayor de B a una T dada, se determina el parámetro de red en función de la proporción de B (o se registra el desplazamiento de un pico), cuando el parámetro deja de variar es que han aparecido dos fases. A otras temperaturas solo hace falta obtener el parámetro (o la posición de un pico) para una mezcla de las dos fases y comparar con la gráfica obtenida anteriormente.

Una vez determinado el diagrama a T ambiente para el estudio a elevada T se deja que la aleación alcance el equ. a esa T y se enfria rápidamente, entonces se registra el patrón de difracc. a T ambiente. En algunos casos las fases estables a alta T no son estables al enfriar y hay que utilizar cámaras de alta T para registrar el patrón in situ.

#### 4.6 Determinación de estructuras cristalinas

Si se conocen los valores de los ángulos de Bragg (o de manera equivalente el espaciado) y los valores de hkl de las reflexiones de un difractograma es posible obtener las constantes de celda de acuerdo con las expresiones que aparecen en la diapositiva. Para obtener los parámetros de celda es necesario lograr el indexado del patrón de difracción: asignación de índices de Miller a todas las reflexiones del difractograma.

En el caso de cristales cúbicos la relación que se obtiene combinando la ecuación de Bragg con la expresión para el espaciado es la que aparece en la diapositiva, a partir de los ángulos  $2\theta$  del patrón de difracción se pueden tabular  $\sin^2\theta$ , si es cúbico la relación entre esos valores son números muy sencillos y se pueden obtener los valores para hkl. Una vez obtenido el indexado calcular el valor del parámetro de red es inmediato.

En redes centradas en el cuerpo y centradas en las caras aparecen restricciones sobre los valores de hkl en las reflexiones que se observan, hay ciertas reflexiones que no aparecen en el patrón de difracción y se conocen como ausencias sistemáticas tal como se ha comentado anteriormente. Así por ejemplo en celdas tipo I las reflexiones que cumplen la condición  $h + k + l = 2n + 1$  están ausentes; en redes tipo C las ausentes son las que cumplen  $h + k = 2n + 1$ . Usando esta información es posible, una vez se ha conseguido el indexado de los datos determinar el tipo de red a partir de las ausencias sistemáticas.



El proceso de determinación de una estructura mediante drx comienza con la toma de datos con suficiente precisión en un intervalo amplio de  $2\theta$ . La siguiente etapa es el indexado, los programas más habituales para llevar a cabo el indexado son ITO, TREOR y DICVOL entre otros. La siguiente etapa, ajuste de perfil, permite asignar intensidades, forma y anchura de picos, background; existen dos técnicas diferentes: el método de Le Bail y el método de Pawley. Una vez obtenidas las intensidades de las reflexiones es necesario obtener una aproximación inicial de la estructura, para ello se pueden emplear métodos tradicionales como los de Patterson o directos así como métodos basados en el espacio directo. Por último se realiza el refinamiento de la estructura utilizando el método de Rietveld en el que se minimiza la diferencia entre la intensidad calculada y la medida experimentalmente.

## 5. APLICACIONES DE LA DIFRACCIÓN DE RAYOS X. II

### 5.1 Estudio de texturas.

Cada grano en un agregado policristalino normalmente tiene una orientación cristalográfica diferente de la de sus vecinos. Considerado como un todo las orientaciones de todos los granos pueden estar aleatoriamente distribuidas o pueden tender a agruparse, en mayor o menor grado alrededor de una o varias orientaciones particulares. Cualquier agregado caracterizado por esta condición se dice que posee *orientación preferente o textura*. La orientación preferente puede tener una gran influencia sobre las intensidades de los picos de difracción.

La orientación preferente es un fenómeno muy frecuente, en metales, materiales cerámicos, películas semiconductoras y recubrimientos en general entre otros. De hecho, la presencia de orientación preferente es la regla habitual, no la excepción.

La importancia industrial de la orientación preferente se debe al efecto que tiene sobre las propiedades macroscópicas del material, por ejemplo aceros para usos magnéticos deben tener los granos orientados con los planos  $\{100\}$  paralelos a la capa de la superficie mientras que si es un acero para perforaciones las mejores prestaciones se obtienen con los planos  $\{111\}$  paralelos a la superficie.

Las texturas más frecuentes son en forma de fibras o en forma de láminas. En la textura fibrosa en la mayoría de los granos la misma dirección cristalográfica  $[uvw]$  es paralela o casi paralela al eje del alambre. En el caso de la textura en láminas la mayoría de los granos están orientados con cierto plano cristalográfico  $(hkl)$  aproximadamente paralelo a la superficie de la lámina y una dirección en ese plano  $[uvw]$  aproximadamente paralela a la dirección en la que se aplanó la lámina.

La mayoría de las texturas laminares, sin embargo, sólo pueden describirse mediante la suma de un número de orientaciones ideales o componentes de textura; esto sólo puede hacerse mediante una descripción gráfica tal como la *figura de polo*.

Una figura de polo es una proyección estereográfica con una orientación específica respecto a la muestra que representa la variación de la densidad con la orientación de polo para un conjunto de planos cristalinos seleccionados. La proyección estereográfica consiste en un sistema gráfico para representar en 2D ángulos y direcciones de 3D. Los planos cristalinos se representan por puntos (polos) que equivalen a la intersección de los vectores directores del plano en una esfera imaginaria.

El uso de las figuras de polo para representar texturas puede ilustrarse mediante el siguiente ejemplo: supongamos una lámina de un metal cúbico que contiene sólo 10 granos y la

orientación de esos granos es conocida. Las orientaciones de esos 10 granos puede resumirse representando las posiciones de los polos {100} en una única proyección estereográfica con el plano de proyección paralelo a la superficie de la lámina. Puesto que cada grano posee tres polos {100} habrá un total de 30 polos representados en la proyección. Si los granos tienen una orientación completamente aleatoria esos polos aparecerán uniformemente distribuidos sobre la proyección. Sin embargo, si existe orientación preferente los polos tenderán a agruparse en ciertas áreas de la proyección dejando otras vacías. Por ejemplo, este agrupamiento podría tomar la forma particular de la figura, este se denomina “textura de cubo” porque cada grano está orientado con sus planos (100) prácticamente paralelos a la superficie de la lámina y la dirección [001] en esos planos paralela a la dirección de laminación; esta textura se describe con la notación (100)[001] y es muy frecuente en metales y aleaciones. La apariencia de la figura de polo varía sustancialmente con los índices de los polos representados y su elección depende del aspecto de la textura que se pretende mostrar más claramente.

Para determinar experimentalmente la textura de un material se fija la posición de tubo y detector ( $2\theta$ ) para estudiar una reflexión (hkl) determinada. A continuación se analiza la muestra moviéndola en  $\chi$  y  $\phi$  consecutivamente para recoger la intensidad de toda la esfera. Para representar los resultados se conectan los puntos con la misma densidad de polo obteniéndose diagramas como el de la figura que corresponde a la figura de polo de la reflexión (111) de una aleación Cu-Zn, este material tiene una textura (110)[112].

## 5.2 Difracción de R-X a Temperatura variable.

La drx puede realizarse sometiendo la muestra a un programa de T controlado. De esta manera es posible realizar estudios como los siguientes.

Es posible seguir el grado de avance de una reacción química. Se puede hacer a T cte o calentando a velocidad de calentamiento cte. Sin embargo, para realizar esto con una razonable resolución en T es necesario usar una fuente de r-x de alta intensidad preferiblemente con un detector sensible a la posición. Después de completar la reacción a una T particular la T puede bajarse a diferentes velocidades con objeto de comprobar si la reacción es reversible o si el producto de reacción sufre alguna transformación de fase al enfriarse. El ejemplo corresponde a la reacción entre el MgO y Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> para dar el óxido mixto. Como se puede apreciar desaparecen los picos correspondientes a los reactivos y aparecen los del producto.

La drx puede utilizarse para seguir las transiciones de fase. Así por ejemplo se ha estudiado la reacción de Ni con una aleación de Sn-Pb fundida (60% en peso de Sn). El proceso se realizó en modo isoterma, en la figura se observa como disminuye la intensidad de la reflexión 200 en función del tiempo a 400 °C. Otro ejemplo puede ser la cristalización a partir de hidróxido de circonio amorfo de una forma tetragonal metaestable de ZrO<sub>2</sub>. El patrón de difracción se registró cada 10° en el intervalo comprendido entre 330°-410°C. A 360°C comienza la cristalización apareciendo el pico 111. A 390°C aparecen los picos (202), (220), (222) y (311). A 410°C aparecen los picos (200) y (002).

También es posible el estudio de disoluciones sólidas. Una disolución sólida contiene un soluto B distribuido de forma aleatoria en un disolvente A bien en los huecos o sustituyendo a los átomos o iones. Debido a esa distribución aleatoria el soluto no da lugar a nuevos picos de difracción sino que el efecto que produce es desplazar la posición de los

picos ligeramente. En una disolución sólida de tipo intersticial el efecto que produce el soluto es un incremento en las ctes de red y por tanto un desplazamiento de las posiciones de los picos a valores menores de  $2\theta$ .

En el caso de una disolución sólida sustitucional el efecto sobre la posición de los picos depende del tamaño relativo de soluto y disolvente. Si el átomo de soluto es de mayor tamaño que el disolvente se produce un incremento en los parámetros de red y por tanto un desplazamiento de los picos a menor ángulo. Si el tamaño del soluto es menor que el del disolvente el efecto es el contrario. El desplazamiento es a grosso modo proporcional a la concentración de soluto, ley de Vegard, aunque con frecuencia no se cumple.

El coeficiente de expansión térmica puede determinarse midiendo el incremento de las ctes de red con el aumento de T (es decir la disminución en el ángulo  $2\theta$  para un pico de difracción dado).

La expansión térmica es un fenómeno de especial interés para la industria electrónica. Los dispositivos electrónicos usan diferentes materiales (a menudo en forma de película) en contacto entre sí. Cuando el dispositivo se calienta se dilata en extensión diferente en cada material y se originan tensiones que pueden producir rotura, separación, etc; de ahí el interés del conocimiento de los coeficientes de expansión térmica.

La figura muestra la expansión térmica del  $\text{Ag}_2\text{CO}_3$  en un modo de barrido de T por pasos. Se calentó a  $10^\circ/\text{min}$  hasta  $50^\circ$  y se mantuvo a esa T durante 15 min para tomar datos, se calentó hasta  $100^\circ$  y se mantuvo 15 min y lo mismo se hizo a  $150^\circ$ . se tomaron 25 picos de difracción en cada T para determinar las ctes de red. Los coeficientes de expansión térmica fueron  $1.92 \times 10^{-5}$ , 0,  $5.76 \times 10^{-5}$  para a, b y c respectivamente.

Este otro ejemplo presenta la variación de los parámetros de red para una aleación  $\gamma\text{-Co}_3\text{Sn}_2$ . La celda es hexagonal, sólo dos parámetros de red a y c. Se encontró una variación lineal hasta los  $800^\circ\text{C}$ . A partir de aquí la desviación de la linealidad se explicó por la aparición de otra fase.

El crecimiento de cristales es un proceso lento que requiere altas T dado que necesita un proceso de difusión. La drx se puede utilizar para medir el tamaño de grano hasta aprox.  $1000 \text{ \AA}$ . El tamaño de grano se determina a partir de la anchura de un pico después de corregir la anchura debida al instrumento. Esto se hace mediante la fórmula de Scherrer utilizando la anchura a mitad de altura de un pico, en general a menor tamaño de grano picos más anchos.

Las gráficas representan un estudio del crecimiento de grano de una disolución sólida  $\text{ZrO}_2\text{-CeO}_2$ . El pico correspondiente a la reflexión 111 se midió después de tener la muestra 2 horas a cada T. Como se observa la anchura de los picos disminuye, es decir aumenta el tamaño de grano.

### **5.3 Dispersión de rayos X a bajo ángulo.**

La dispersión de r-x a bajo ángulo (SAXS) es una técnica analítica empleada para la caracterización estructural de materiales en el rango de los nanómetros. La muestra es irradiada con un haz de r-x monocromático y a partir de la distribución de intensidades a muy bajo ángulo es posible obtener información sobre tamaño o distribución de tamaños de partículas, forma de partículas y estructura interna.

Esta técnica se emplea en partículas con un tamaño comprendido entre 0.5 y 50 nm en materiales tales como: cristales líquidos, películas de polímeros, microemulsiones, catalizadores, proteínas, virus etc.

El equipo necesario para realizar este tipo de análisis tiene diferencias notables respecto a un difractor convencional. Normalmente se trabaja en transmisión. Es necesario un haz de r-x muy fino de manera que pueda ser interceptado sin bloquear la intensidad dispersada, una mayor distancia de la muestra al detector permite que se separe el haz dispersado del incidente y disminuye el background. Es necesario también que exista vacío desde la fuente de r-x hasta el detector, además se utiliza un detector PSD.

La interpretación de los datos SAXS puede ser realmente compleja; en los casos más favorables es posible utilizar métodos directos en los que se interpretan los datos (corregidos con el background) sin manipulación o también es posible aplicarles la transformada de fourier para obtener información del espacio real de manera análoga a la Microscopía de transmisión electrónica.

## **BIBLIOGRAFÍA**

B. D. Cullity S.R. Stock “Elements of X-Ray Diffraction” 3<sup>rd</sup> Ed. Prentice Hall 2001

C. Hammond “The Basics of Crystallography and Diffraction” International Union of Crystallography, Oxford University Press, 2000

C. Giacovazzo, editor “Fundamentals of Crystallography” International Union of Crystallography, Oxford University Press, 1998

O. Glatter and O. Kratky “Small Angle X-ray Scattering” New York: Academic Press, 1982.

## **EJERCICIOS Y CUESTIONES. DIFRACCIÓN RAYOS X**

1. ¿Cuál es el rango de longitudes de onda para los rayos-X usados en difracción?
2. Describe brevemente el origen y características del espectro continuo y del espectro característico.
3. ¿Qué diferencia hay entre un material cristalino y un material amorfo? Define celda unidad.
4. Responde a las siguientes cuestiones:
  - a) Enumera los sistemas cristalinos.
  - b) ¿Cuántos parámetros son necesarios para describir la celda de un material que cristaliza en el sistema cúbico?
  - c) ¿Qué es un grupo espacial? ¿Cuántos son posibles?
5. En qué consiste el fenómeno de la difracción. Enuncia la Ley de Bragg.
6. Un material cristaliza con una red cúbica de arista 4.110 Å. Utilizando radiación de longitud de onda 1.5406 Å deduce los ángulos de Bragg que cabe esperar para las reflexiones con índices de Miller 100 y 110.
7. ¿Qué diferencia hay entre un monocristal y un material policristalino?
8. Describe un tubo de rayos X.
9. ¿Qué datos se obtienen a partir de un diagrama de difracción de rayos-X ?
10. ¿ De qué dependen las direcciones en las que se produce la difracción en un experimento de difracción de rayos-X (los valores de espaciado para los picos observados en un difractograma)?
11. Indica los factores que determinan la intensidad de los picos de difracción.
12. Describe las aplicaciones más importantes de la difracción de rayos-X.