

COMISION NACIONAL DE ENERGIA ATOMICA
DEPENDIENTE DE LA PRESIDENCIA DE LA NACION

Programa Multinacional de Metalurgia
(Programa Regional de Desarrollo Científico y Tecnológico - OEA)

ANALISIS RADIOCRISTALOGRAFICO EN EL
MICROSCOPIO ELECTRONICO PHILIPS EM 300

M. Ipohorski y C. J. Semino

Departamento de Metalurgia
Buenos Aires - Argentina
1971

COMISION NACIONAL DE ENERGIA ATOMICA
DEPENDIENTE DE LA PRESIDENCIA DE LA NACION

Programa Multinacional de Metalurgia
(Programa Regional de Desarrollo Científico y Tecnológico - OEA)

ANALISIS RADIOCRISTALOGRAFICO EN EL
MICROSCOPIO ELECTRONICO PHILIPS EM 300

M. Ipohorski y C.J. Semino

Departamento de Metalurgia
Buenos Aires - Argentina
1971

I. ANALISIS RADIOCRISTALOGRAFICO

- I. 1. Introducción**
- I. 2. Análisis de una Sustancia Pura**
- I. 3. Análisis de una Mezcla**
- I. 4. Análisis Radiocristalográfico en un Microscopio o Difractómetro Electrónico**

II. DIFRACCION DE ELECTRONES

- II. 1. Breve Descripción del Fenómeno de Difracción**
- II. 2. Ley de Bragg**
- II. 3. El Difractómetro Electrónico**
- II. 4. Poder de Resolución del Difractómetro**

III. DISPOSITIVO PARA DIFRACCION POR REFLEXION Y TRANSMISION EN EL MICROSCOPIO ELECTRONICO PHILIPS EM 300

- III. 1. Descripción del Dispositivo**
- III. 2. Montaje de la Muestra**
- III. 3. Obtención del Diagrama de Difracción**
- III. 4. Verificación de la Longitud de la Cámara: Diagrama del Oxido de Magnesio**
- III. 5. Ejemplo: Determinación de la Naturaleza de una Capa Delgada de Oxido de Hierro**

I - ANALISIS RADIOCRISTALOGRAFICO

I.1. Introducción

El análisis radiocristalográfico tiene por objeto la identificación de las distintas fases cristalinas presentes en una muestra dada, a partir de su diagrama de difracción. Cada especie cristalina está caracterizada por su diagrama correspondiente, o más concretamente, por la secuencia de sus distancias reticulares y de las intensidades de las líneas asociadas. Cuando se tiene una mezcla de dos sustancias cristalinas, sus diagramas aparecen superpuestos, sin ninguna perturbación mutua. En consecuencia, si en un diagrama de difracción se encuentra una sucesión de líneas situadas en los mismos ángulos y con las mismas intensidades relativas que una especie cristalina dada, se concluye que esta especie está presente en la muestra observada. Este es el principio del análisis cristalográfico.

Su ventaja es que el análisis se realiza directamente sobre la sustancia estudiada, que ésta permanece intacta, y que el resultado es la determinación directa de los compuestos que la constituyen. Además para los cuerpos polimorfos el análisis radiocristalográfico permite distinguir entre las diferentes formas en las cuales puede presentarse la sustancia. Un ejemplo sería distinguir entre azufre ortorrómbico o monoclinico o los diferentes tipos de óxido de hierro. En este último caso el análisis químico daría los elementos oxígeno y hierro, mientras que el análisis radiocristalográfico nos dirá cuál de los numerosos óxidos de hierro es el que está presente en la muestra.

El método de análisis radiocristalográfico consiste entonces en comparar el diagra

ma de difracción de la sustancia incógnita con una serie de diagramas patrón clasificados sistemáticamente, de manera que en esta serie se puede encontrar aquel que es idéntico al diagrama observado. Cada diagrama patrón se describe en una ficha en la cual se da la distancia reticular de cada línea en orden decreciente así como la intensidad relativa de cada una de ellas, referida a la más intensa que se toma como igual a 100. En el extremo superior izquierdo se dan las tres líneas más intensas. La elaboración de este atlas fué comenzada por Hanawalt y colaboradores (*), y fué seguida luego por otros investigadores. Las fichas publicadas por la American Society for Testing Materials (A. S. T. M.) hasta la fecha comprenden más de 4000 especies cristalinas. Las fichas están clasificadas por orden de distancia reticular decreciente de la línea más intensa. Las fichas que corresponden a una misma primera línea, se subclasifican según la segunda, y así siguiendo. Las fichas se acompañan de un Index, donde se encuentra la lista alfabética de todas las sustancias catalogadas, las distancias reticulares correspondientes a las tres líneas más intensas, sus intensidades relativas, y el código de la ficha correspondiente. Este Index es una versión condensada de las fichas, donde cada diagrama se reduce a las tres líneas principales.

I.2. Análisis de una Sustancia Pura

Se determinan las distancias reticulares d_n correspondientes a cada una de las lí-

(*) J. D. Hanawalt, H. Rinn, L. K. Frevel, Ind. Eng. Chem., Anal. Ed. 10 (1938), 457.

neas del diagrama, tal como se describe en la sección II. 3, y se evalúan las intensidades relativas. Esto último puede hacerse por estimación visual directa de la placa fotográfica, o si no, más exactamente, por medio de un fotodensitómetro.

Sean entonces d_1 , d_2 , d_3 , las distancias reticulares correspondientes a las tres líneas más intensas. Es muy fácil entonces verificar si alguna de las fichas contiene estos tres espaciados, dentro de los errores experimentales, y en este caso la identificación de la sustancia es inmediata y segura.

I.3. Análisis de una Mezcla

Se toman las dos líneas más intensas y se comprueba si este par corresponde a un diagrama del índice. En caso afirmativo se verifica si las demás líneas del índice están en el diagrama obtenido. Entonces la sustancia en cuestión es uno de los componentes de la mezcla. Se eliminan del diagrama todas estas líneas, y se prosigue el análisis de la misma manera. Si, en cambio, las dos líneas del índice no están en el diagrama, entonces las dos líneas no corresponden a la misma sustancia. Será necesario entonces, tomar la primer línea y la tercera, y recomenzar el análisis. Con un poco de método y paciencia es posible identificar mezclas bastante complejas, siempre que cada uno de los constituyentes esté catalogado en las Tablas. Una discusión más detallada de este método, así como las limitaciones del mismo, se puede encontrar en el capítulo VIII de *Théorie et Technique de la Radio-Cristallographie*, A. Guinier, Dunod, 1956.

Solamente diremos, para terminar, que el análisis de una mezcla compleja puede

llegar a ser una operación muy engorrosa si no se poseen datos auxiliares que restrinjan el número de tarjetas ASTM a consultar. Si se conoce el análisis químico de los elementos presentes en la mezcla, el problema se reduce a buscar sustancias que estén compuestas solamente por estos elementos. Tal sería el caso de la determinación de la estructura de un óxido, o una fase en una aleación metálica.

I.4. Análisis Radiocristalográfico en un Microscopio o Difractómetro Electrónico

Aquí es necesario aclarar que las fichas ASTM fueron confeccionadas para el caso de los Rayos X. Si, como en nuestro caso, se utilizara un haz de electrones como radiación incidente, habrá que tener en cuenta que puede haber alguna diferencia en cuanto a las intensidades relativas de las líneas, puesto que los factores de estructura son distintos para Rayos X o electrones. Se puede ver (*) que estos factores, cuyo cuadrado da la intensidad de cada línea, son 3 o 4 órdenes de magnitud superiores en el caso de la difracción de electrones.

En este sentido el empleo del difractómetro electrónico podría presentar una cierta desventaja frente al uso de una cámara o difractómetro de Rayos X. Pero en ciertos casos, como el que se menciona en la sección III.5., el empleo de electrones permite efec-

(*) Electron Microscopy of Thin Crystals, P. B. Hirsch, A. Howie, R. B. Nicholson, D. W. Pashley, M. J. Whelan, Butterworths, 1965.

tuar el análisis radiocristalográfico en casos en los que los Rayos X no pueden proporcionar información alguna. En efecto, supongamos que se quiere determinar la naturaleza de una película de óxido sumamente delgada, digamos de 500 a 1000 Å de espesor, formada sobre la superficie de algún metal. Dado que los factores de estructura para electrones son superiores a los de los Rayos X, los electrones serán mucho más absorbidos que los Rayos X. De esta manera es posible analizar solamente la capa de óxido, sin que sea alcanzado el metal base. Los Rayos X, en cambio, darían el diagrama correspondiente al metal, ignorando por completo la pequeña capa de óxido. Digamos finalmente, que si por alguna razón se desea resolver el problema inverso, es decir obtener el diagrama del metal, ignorando al óxido, habrá que utilizar por supuesto Rayos X.

II - DIFRACCION DE ELECTRONES

II.1. Breve Descripción del Fenómeno de Difracción

Describir el proceso de difracción sin el auxilio de ciertos elementos matemáticos es un poco difícil, y hacerlo de esta manera escaparía al propósito de esta nota. Por lo tanto trataremos de mencionar solamente los fenómenos básicos en los cuales se apoya el análisis radiocristalográfico.

La naturaleza ondulatoria de los electrones se describe mediante la longitud de onda λ de De Broglie. De esta manera se puede representar a la onda asociada con un electrón, en una posición dada $\vec{r}$, por una función del tipo

$$e^{2\pi i \vec{k} \cdot \vec{r}}$$

donde $\vec{k}$ es un vector paralelo a la dirección de propagación de la onda, cuya magnitud es la inversa de la longitud de onda λ .

Si la onda incide sobre un conjunto de átomos, cada uno de éstos dará origen a una onda difundida, de la misma longitud de onda que la incidente. Este hecho es equivalente al principio de Huyghens en óptica. Si consideramos la amplitud de la onda incidente igual a 1, entonces la amplitud de la onda difundida en un ángulo 2θ respecto de la dirección original tendrá un cierto valor $f(2\theta)$. Esta magnitud se denomina factor atómico de difusión, y depende de la naturaleza del átomo considerado y del tipo de radiación incidente. La intensidad difundida será por lo tanto $|f(2\theta)|^2$.

Si no existe ninguna relación de orden entre los átomos del conjunto considerado,

como sería el caso de un gas, y en menor grado el de una sustancia amorfa, tampoco habrá una relación definida entre las fases de las distintas ondas difundidas. Estas se pueden considerar independientes, y la intensidad final será sencillamente la suma de las intensidades individuales. La intensidad resultante tiene simetría de revolución alrededor del haz incidente, y corresponde a una mancha difusa cuya intensidad decrece rápidamente a medida que aumenta el ángulo 2θ .

Ahora bien, la situación es distinta cuando la onda original incide sobre una sustancia constituida por átomos ordenados, como es el caso de un cristal. Aquí, dada la geometría según la cual están dispuestos los átomos, puede existir una relación bien definida entre las fases de las ondas difundidas por cada uno de ellos. Es posible demostrar que en realidad al hacer incidir un haz de radiación monocromática (ya sea Rayos X o electrones) sobre un cristal, solamente en ciertas y bien determinadas direcciones la intensidad de la radiación difundida es máxima. Estos son precisamente los haces difractados. Fuera de estas direcciones la intensidad es prácticamente nula.

Resulta casi intuitivo que la geometría de estos haces está directamente ligada a la geometría del cristal, es decir la disposición de los átomos. Para cada tipo particular de red, y para cada orientación de la misma, habrá una cierta configuración de haces difractados. Para poder obtener información acerca de la estructura y orientación del cristal es necesario conocer la relación cuantitativa entre las direcciones de los haces difractados y la estructura cristalina.

II.2. Ley de Bragg

Esta relación cuantitativa fué establecida por Bragg quien formuló su conocida ley

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

que expresa sencillamente que en la dirección de un haz difractado, la diferencia de caminos entre las ondas difundidas por los distintos átomos tiene que ser igual a un múltiplo entero n de la longitud de onda λ . El espaciado entre una familia dada de planos cristalinos es d , n es igual a 1, 2, 3,..... y θ es el ángulo que forman estos planos con la dirección del haz incidente (o el difractado). El ángulo total de difracción es 2θ , o α en la Fig. 1.

Ahora bien, con el conocimiento del diagrama de difracción de un cristal, y la aplicación de la ley de Bragg, es posible obtener información acerca de la orientación del mismo, y medir algunos espaciados cristalinos. Pero esta información es en general insuficiente para determinar la estructura del cristal, y más insuficiente aún para poder identificar la sustancia.

El caso es distinto cuando se tiene una muestra policristalina. Veamos qué sucede con el diagrama de difracción de una muestra de estas características.

Cada uno de los cristales que la compone dará origen al diagrama correspondiente a su orientación. Si el número de cristales es suficientemente grande, y éstos están orientados al azar, la superposición de todos los diagramas individuales dará como resultado una serie de anillos de intensidad uniforme. Estos son los anillos de Debye Scherrer, bien conocidos por los cristalógrafos.

No entraremos aquí en los detalles de cálculo de las intensidades, que se pueden consultar en el capítulo V del libro de . Pero se puede ver que la secuencia de espaciados cristalinos obtenida a partir de la posición angular de los anillos (aplicando la ley de Bragg), junto con las intensidades relativas de los mismos, son parámetros que caracterizan unívocamente a cada sustancia cristalina. El análisis radiocristalográfico se basa precisamente en la comparación cuidadosa de estos parámetros con los que se detallan en las tarjetas ASTM, tal como se ha mencionado en la sección I.1.

II.3. El Difractómetro Electrónico

Está constituido esquemáticamente por una fuente emisora de electrones (filamento), un soporte donde se coloca la muestra, que puede orientarse de distintas maneras, y una pantalla final de observación o placa fotográfica, Fig. 1.

La secuencia de espaciados cristalinos se determina midiendo los ángulos 2θ (α en la Fig. 1) correspondientes a cada uno de los anillos. Si llamamos r al radio de los mismos, y L es la distancia muestra-placa fotográfica, llamada también longitud de la cámara de difracción,

$$r = L \operatorname{tg} \alpha$$

Como los ángulos α son muy pequeños, en el caso de la difracción de electrones

$$r = L \alpha$$

o sea

$$\frac{r}{L} = \alpha \quad (1)$$

La ley de Bragg

$$2 d \sin \frac{\alpha}{2} = n \lambda \quad n = 1, 2, 3, \dots$$

se expresa, por la misma razón

$$2 d \frac{\alpha}{2} = n \lambda$$

o llamando

$$\begin{aligned} \frac{d}{n} &= d_n \\ d_n \alpha &= \lambda \end{aligned} \quad (2)$$

Combinando las ecuaciones (1) y (2)

$$d_n = \frac{\lambda L}{r} \quad (3)$$

La magnitud λL se suele llamar constante de difracción de la cámara, y depende directamente de la longitud de onda de los electrones, que a su vez depende del voltaje acelerador de los mismos.

En general los fabricantes suelen dar los valores de λL para las distintas tensiones de aceleración del instrumento. En el caso particular del dispositivo de difracción adaptable al microscopio Philips EM 300, se da el valor de L correspondiente a las placas fotográficas de 6 x 9 cm. Este es igual a 353,5 mm. Los valores de λL se pueden calcular entonces a partir de la siguiente tabla.

TABLA I

V (kV)	λ (Å)	λ^{-1} (Å ⁻¹)
20	0,08588	10,65
40	0,06014	16,68
60	0,04865	20,53
80	0,04177	23,95
100	0,03702	27,05

Con estos datos, y las medidas de los radios r de los distintos anillos, se calcula inmediatamente a partir de la ecuación (3) la secuencia de espaciados cristalinos que caracteriza a la sustancia estudiada.

II.4. Poder de Resolución del Difractómetro

Es evidente que si se aumenta la longitud L de la cámara, aumenta el tamaño de la figura de difracción, pero paralelamente ésta se hace menos nítida. La calidad de un diagrama de difracción reside en su poder de resolución y por lo tanto no tiene sentido aumentar indefinidamente el tamaño de la figura. Es suficiente llevarlo a dimensiones compatibles con el grano de la película utilizada.

El poder de resolución de un difractómetro electrónico está directamente ligado a

la posibilidad de poner en evidencia puntos vecinos del diagrama de difracción, o anillos de diámetros muy próximos. En este sentido es similar al poder de resolución de un instrumento óptico. Como a partir de la posición de los puntos de difracción o anillos se obtiene directamente una medida de alguna distancia reticular cristalina, esto equivale a decir que el poder de resolución se puede definir como la precisión con la que se pueden evaluar distancias reticulares. Si la distancia reticular correspondiente es d_n , se define como poder de resolución al cociente

$$\frac{\Delta d_n}{d_n}$$

donde Δd_n es la incerteza en la determinación de d_n . Si en la figura de difracción, a un anillo de radio r le corresponde una distancia reticular d_n dada por

$$d_n = \frac{\lambda L}{r}$$

entonces

$$\Delta d_n = -\frac{\lambda L \Delta r}{r^2}$$

o sea que

$$\frac{\Delta d_n}{d_n} = -\frac{\Delta r}{r}$$

o también, teniendo en cuenta la ecuación (1)

$$\frac{\Delta d}{d} = -\frac{\Delta r}{L \alpha}$$

Aquí Δr es la indeterminación en la posición de un punto de difracción, o sino la determinación en la medida del radio r del anillo. El difractómetro tendrá tanto mayor poder de resolución cuanto más pequeño sea

$$\frac{\Delta r}{L}$$

y cuanto más grande el ángulo α de difracción. En la práctica Δr es igual a la sección S del haz incidente sobre el plano de la placa fotográfica. De aquí que generalmente el factor instrumental que indica la precisión del difractómetro está dado por el cociente S / L , donde S es la sección del haz, y L la longitud de la cámara.

Por ejemplo, para un caso típico

$$S = 10 \mu \quad L = 50 \text{ cm}$$

$$\lambda = 0.04 \text{ \AA} \quad d_n = 1 \text{ \AA}$$

o sea

$$\alpha = \frac{\lambda}{d_n} = \frac{0.04}{1}$$

el poder de resolución resulta

$$\frac{\Delta d_n}{d_n} = \frac{s d_n}{L \lambda} = 5 \times 10^{-4} \quad (5 \text{ partes por } 10.000)$$

Digamos finalmente que este es el límite del poder de resolución debido al instrumento. Además del mismo pueden existir otros factores. Por ejemplo si los cristales que componen la muestra tienen dimensiones muy reducidas, unos 50 o 100 $\text{\AA}$, las manchas de difracción (o los anillos) comienzan a hacerse difusos, disminuyendo el poder de resolución. De la misma manera influyen las imperfecciones de la red, que afectan la resolución fundamentalmente cuando se observan muestras en forma de láminas muy delgadas.

III - DISPOSITIVO PARA DIFRACCION POR TRANSMISION Y REFLEXION EN EL MICROSCOPIO ELECTRONICO PHILIPS EM 300

III.1. Descripción del Dispositivo

En todo microscopio electrónico es posible observar y fotografiar diagramas de difracción, provenientes de láminas delgadas cristalinas o amorfas. Solamente es necesario variar la excitación de la lente intermedia, operación que se realiza mediante una sola perilla.

En el caso particular del microscopio Philips EM 300 esta posibilidad se puede extender utilizando un dispositivo auxiliar, denominado PW 6524/01, que convierte al instrumento en una unidad de difracción de electrones muy completa, y permite obtener diagramas tanto de muestras delgadas, como masivas, o polvos cristalinos finamente divididos. Desaparece así la necesidad de fabricar las láminas delgadas. Con este dispositivo auxiliar se pueden obtener diagramas de difracción de muestras de distintas formas y tamaños, tanto por transmisión como por reflexión.

Este dispositivo se monta debajo de la lente proyectora del microscopio. De esta manera las demás lentes se utilizan solamente para producir un haz coherente, de sección muy pequeña, que incide directamente sobre la muestra, y que da origen a un diagrama de difracción de alta resolución. Este diagrama se observa directamente en la pantalla final del microscopio, sin que intervenga ninguna otra lente. Por lo tanto se puede calibrar esta cámara de difracción con gran precisión, ya que desaparecen los errores de reproducibilidad debidos a posibles ciclos de histéresis en las lentes magnéticas. El dis

positivo posee distintos tipos de portamuestras para diferentes tamaños y formas de especímenes, incluido uno en el cual la muestra puede llevarse a temperaturas hasta de 450°C durante las observaciones.

En la Fig. 2 se muestra esquemáticamente la geometría del portamuestras. Las muestras pueden colocarse en las posiciones A o B, y los desplazamientos y rotaciones a los que puede someterse son los siguientes:

- a) Giro continuo de 360° alrededor del eje del soporte donde se coloca la muestra.
- b) H_a desplazamiento lineal de la muestra según el eje del portamuestras.
- c) H_e desplazamiento transversal, aproximadamente perpendicular al anterior.
- d) Inclinación de hasta $\pm 30^{\circ}$ de todo el portamuestras.

Todos estos movimientos se controlan con perillas situadas en el exterior de la cámara. En general se recomienda usar la posición B para trabajos de difracción por reflexión, pues entonces el movimiento de inclinación permite colocar la superficie de la muestra de manera que el haz de electrones incida rasante a la misma. Pero si se utiliza el soporte de calentamiento, éste deberá colocarse necesariamente en la posición A.

El dispositivo también tiene un cañón electrónico de bajo voltaje alimentado por un potencial acelerador variable entre 0 y 1000 V. El objeto de este cañón es neutralizar posibles cargas que se depositen sobre las muestras durante la observación, sobre todo cuando éstas no son conductoras.

La longitud L de la cámara de difracción es de 353,5 mm, para las placas foto-

gráficas de 6 x 9 cm.

III.2. Montaje de la Muestra

El portamuestras del dispositivo incluye una serie de soportes donde se pueden colocar láminas delgadas para observar por transmisión, y muestras masivas o en polvo para observar por reflexión.

Las muestras por transmisión se colocan de la misma manera que en el microscopio y se sujetan igualmente con un aro metálico.

Las muestras masivas, discos de hasta 5 mm de diámetro y 1 mm de espesor, se pegan al soporte correspondiente con algún adhesivo conductor, teniendo especial cuidado en no dejar rebarbas del mismo, pues éstas interferirían en el diagrama de difracción. Se suele usar generalmente celuloide disuelto en acetona, al que se agrega plata coloidal o grafito en polvo muy fino.

Las muestras en polvo se pueden colocar en el mismo soporte, haciendo una mezcla con celuloide disuelto en acetona depositando una gota de esta mezcla, y dejando secar. En estos casos conviene que la proporción de celuloide sea mínima.

El soporte con la muestra así adherida se coloca entonces en el portamuestras en alguna de las dos posiciones A o B, Fig. 2. Volvemos a repetir que en general se aconseja la posición B para muestras masivas o de polvo.

III.3. Obtención del Diagrama de Difracción

Describiremos a continuación la secuencia de operaciones del microscopio electrónico con el dispositivo de difracción y algunas precauciones necesarias para obtener un buen diagrama de difracción.

- a) El microscopio debe estar previamente alineado. Se introduce el portamuestras.
- b) Se conecta la alta tensión, se satura el filamento, se coloca el condensador 1 en alguna posición comprendida entre 4 y 10, y se sobre-focaliza ligeramente el condensador 2. Digamos aquí que la sección final del haz que se puede obtener, disminuye a medida que aumenta la excitación del condensador 1. En otras palabras, para obtener diagramas de alta resolución será necesario trabajar con el condensador 1 en alguna posición alta, alrededor de 8 o 10.
- c) Se coloca la llave "Magnification Function Selector" en la posición D + I, y se desconecta la lente intermedia (panel auxiliar derecho).
- d) Se introduce la apertura de objetivo y se reduce la corriente en la lente de difracción (panel auxiliar derecho) hasta que la sombra de esta apertura sea visible en la pantalla. Una apertura de objetivo pequeña mejora la resolución del diagrama, aunque disminuye su intensidad.
- e) Se mueven adecuadamente los controles de desplazamiento H_a y H_e hasta que se vea la sombra de la muestra sobre la pantalla.

- f) Si se tiene una muestra masiva o de polvo, el próximo paso es colocarla de tal manera que su superficie libre sea paralela al haz electrónico. Si la muestra fué colocada en la posición B, Fig. 2, esta operación se puede realizar fácilmente mediante el movimiento de inclinación.
- g) Con los controles de la lente de difracción, y del condensador 2, se focaliza lentamente el haz hasta obtener la sección mínima del mismo sobre la pantalla. Entonces, con los controles H_a y H_e se coloca la muestra de manera que ésta tape aproximadamente la mitad del haz.
- h) Con un pequeño movimiento de la inclinación se coloca la superficie de la muestra de manera que el haz electrónico sea rasante a la misma. El diagrama de difracción deberá aparecer entonces sobre una mitad de la pantalla. Conviene desplazar la muestra de manera que el haz central no sea demasiado intenso.
- i) Con pequeños ajustes de todos los desplazamientos y rotaciones, y de los controles de la lente de difracción y del condensador 2, se puede fácilmente optimizar la calidad del diagrama, y sacar entonces la fotografía.

III.4. Verificación de la Longitud de la Cámara: Diagrama del Oxido de Magnesio

En el caso de no conocerse la longitud de la cámara, será necesario efectuar una calibración previa del dispositivo, es decir, determinar el valor de L . Esto puede ha-

cerse obteniendo el diagrama de difracción de una sustancia conocida, como el óxido de magnesio. Se determinan los radios r de los distintos anillos de difracción, y a partir de los valores de d_n , que son conocidos para esta sustancia, se calcula L utilizando la expresión (3) de II. 3.

En nuestro caso, como ya lo hemos dicho, el valor de L es igual a 353,5 mm, dato proporcionado por los fabricantes. Pero a título de verificación del funcionamiento de todo el dispositivo, se obtuvo un diagrama de difracción de una muestra preparada con polvo de óxido de magnesio, con una tensión de aceleración de 80 kV. El negativo fué ampliado exactamente 3 veces y las medidas de r se efectuaron sobre estas copias positivas, ver Fig. 3. En la Tabla II se pueden comparar los valores de d_n así obtenidos, con los tabulados en el índice ASTM. Ambas series de valores, salvo la primer línea, son coincidentes dentro del 1 %.

TABLA II

Mg O

Valores Experimentales (80 kV)			Valores Tabulados ASTM	
R	$3 \lambda L$	$d = \frac{3 \lambda L}{R}$	d	hkl
(Å)	(Å ²)	(Å)	(Å)	
1,85 x 10 ⁸	4,4297	2,39	2,431	111
2,12	x 10 ⁸	2,09	2,106	200
3,0		1,48	1,489	220
-		-	1,270	311
3,67		1,21	1,216	222
-		-	1,053	400
-		-	0,9665	331
4,76		0,93	0,9419	420
5,20		0,85	0,8600	422
-		-	0,8109	511

III.5. Ejemplo: Determinación de la Naturaleza de una Capa Delgada de Óxido de Hierro

Se utilizó el método de análisis radiocristalográfico para determinar la naturaleza del óxido formado sobre una lámina de hierro de alta pureza en contacto con una solución de $\text{Cl Na } 0,5 \text{ N}$. Siendo el espesor del óxido de unos $500 \text{ a } 1000 \text{ \AA}$, el método de difracción de electrones por reflexión era el único que podía resolver este problema, ver sección I.4. El diagrama obtenido fué ampliado fotográficamente 3 veces, y las medidas de los anillos fueron hechas sobre esta copia positiva, Fig. IV.

Los espaciados cristalinos obtenidos mediante la expresión (3) de II.3. se compararon con los de varios tipos de óxidos de hierro tabulados en el índice ASTM. De todos ellos, los espaciados correspondientes al óxido $\gamma \text{ Fe O (OH)}$ fueron los que coincidieron con los correspondientes a la muestra estudiada, Tabla III. Los otros espaciados tabulados en el índice, que no fueron detectados en la placa fotográfica, corresponden a líneas de intensidad muy débil. De todas maneras, la coincidencia de las 6 líneas era bien clara, y la identificación del óxido no presentó ninguna ambigüedad.

AGRADECIMIENTO

Los autores desean agradecer la eficaz colaboración del Sr. N. J. Marccone durante el desarrollo del presente trabajo.

TABLA III
Oxido de Hierro

Valores Experimentales (80 kV)			γ Fe O (OH) ASTM	
R	$3 \lambda L$	$d = \frac{3 \lambda L}{R}$	d	hkl
(Å)	(Å ²)	(Å)	(Å)	
-	4,4297	-	6,26	020
1,36 x 10 ⁸	x 10 ⁸	3,26	3,29	120
-		-	2,79	011
1,78		2,49	2,47	031
2,00		2,21	2,36	111
-		-	2,09	131-060
-		-	1,937	051-200
2,40		1,85	1,848	220
-		-	1,732	151
2,80		1,58	1,566	080
-		-	1,535	002
-		-	1,524	231
-		-	1,496	022
-		-	1,449	180
309		143	1,433	171

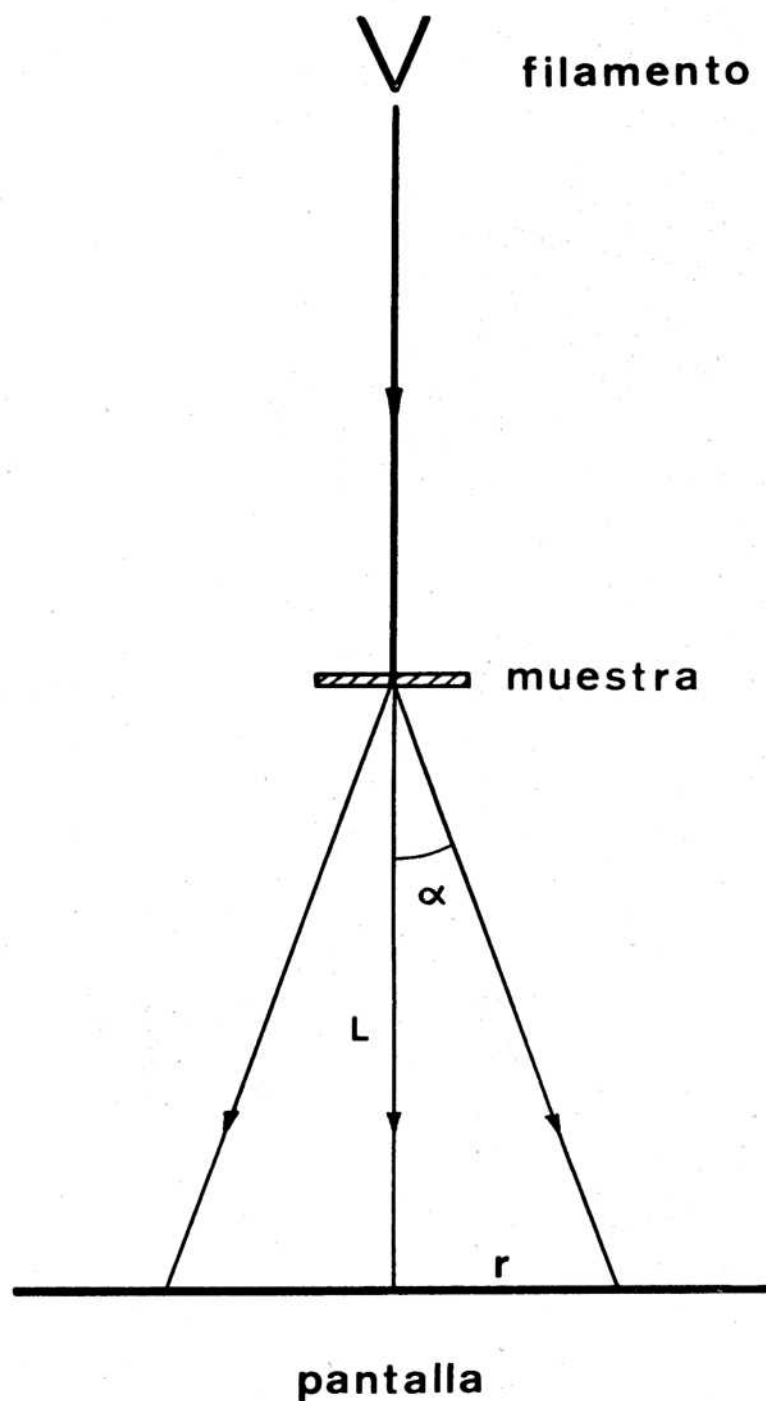


Fig. 1 - Esquema de la geometría de un difractómetro electrónico. La distancia L entre la muestra y la pantalla (o placa fotográfica) se denomina longitud de la cámara, r es el radio de uno de los anillos de difracción, y α ($= 2\theta$) es el ángulo total de difracción.

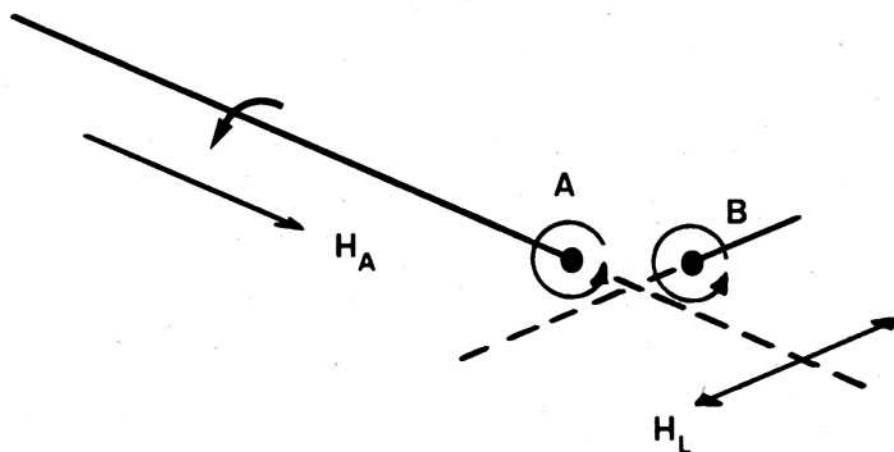


Fig. 2 - Esquema del dispositivo de difracción por reflexión adaptable al microscopio electrónico Philips EM300. Los desplazamientos y rotaciones a los que puede someterse la muestra son los siguientes:

- A y B, giro continuo de 360° alrededor del eje del soporte donde se coloca la muestra.
- H_A desplazamiento lineal de la muestra según el eje del portamuestras.
- H_L desplazamiento transversal, aproximadamente perpendicular al anterior.
- I inclinación de hasta $\pm 30^\circ$ de todo el portamuestras.

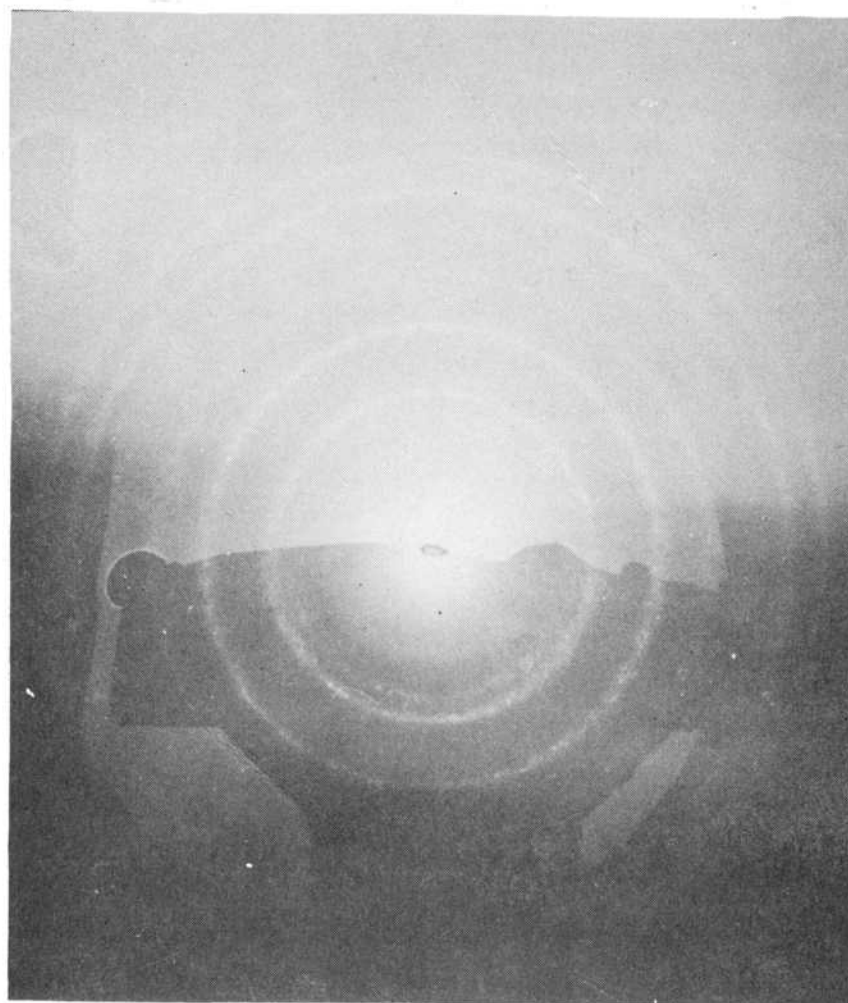


Fig. 3 - Diagrama de difracción de una muestra de óxido de magnesio en polvo, obtenido con el dispositivo de difracción por reflexión adaptable al microscopio electrónico Philips EM 300. Puede verse superpuesta la sombra del portamuestras, y la muestra adherida al mismo.

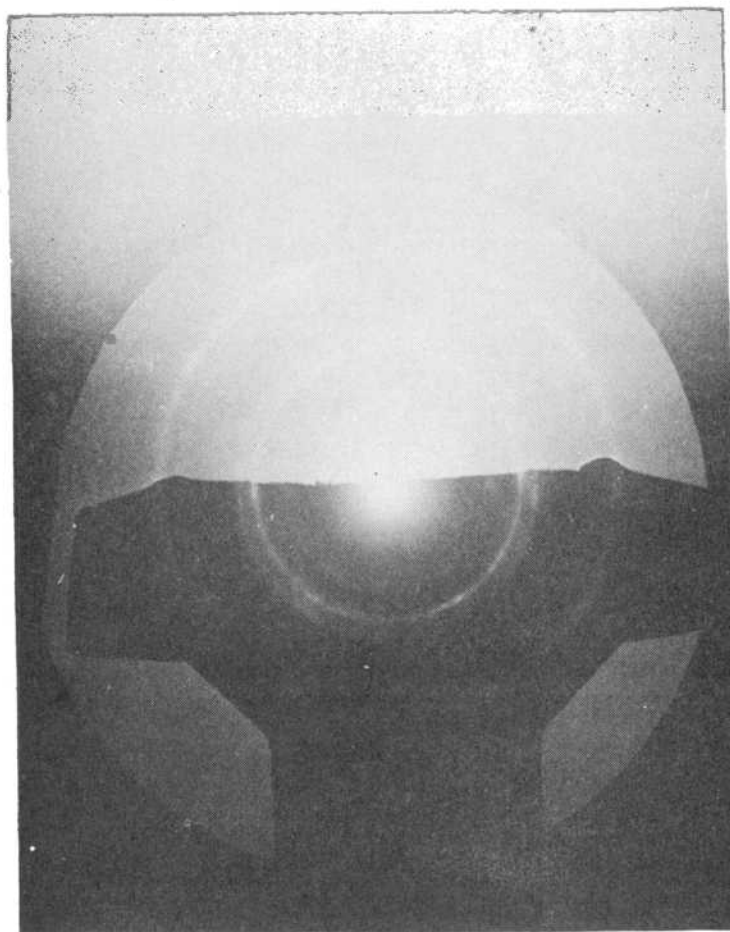


Fig. 4 - Diagrama de difracción de una lámina delgada (500 a 1000 Å de espesor) de óxido de hierro, obtenido con el dispositivo de difracción por reflexión adaptable al microscopio electrónico Philips EM 300. Puede verse superpuesta la sombra del portamuestras, y de la lámina de hierro adherida al mismo.