

COMISION NACIONAL DE ENERGIA ATOMICA
DEPENDIENTE DE LA PRESIDENCIA DE LA NACION
TERCER CURSO PANAMERICANO DE METALURGIA

Difracción de Rayos X

Dr. Alberto F. Bonfiglioli

PARTE II
GUIA DE TRABAJOS PRACTICOS

Departamento de Metalurgia
Buenos Aires - Marzo 1967

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

DIFRACCION DE RAYOS X

Dr. Alberto F. Bonfiglioli

PARTE II

GUIA DE TRABAJOS PRACTICOS

BADINO

Departamento de Metalurgia
Buenos Aires - Marzo 1967

DIFRACCION DE RAYOS X

PARTE II

GUIA DE TRABAJOS PRACTICOS

NOTA PRELIMINAR

Los trabajos prácticos detallados en la presente guía han sido preparados gracias a la colaboración de todos los integrantes del Laboratorio de difracción del Departamento de Metalurgia.

El Licenciado R. Acuña se ha ocupado del trabajo acerca del método de Debye-Scherrer mientras que el señor D. Arocena ha tenido a su cargo la determinación de figuras de polos. El Licenciado D. Banchik ha preparado el trabajo práctico de orientación de monocristales y algunos problemas de aplicación. Finalmente, el Licenciado M. Ipohorski ha tenido a su cargo la mayor parte de los problemas de aplicación y el trabajo de difracción.

A todos ellos, que desinteresadamente han distraído el tiempo de sus actividades específicas para cooperar con este curso, mi más sincero agradecimiento.

Alberto F. Bonfiglioli

TRABAJO PRACTICO Nº 1

PROBLEMAS DE APLICACION

I. 1. LA RED RECÍPROCA Y LA ESFERA DE EWALD

I. 1. 1. Hallar la red recíproca de una red cúbica I. Hacer lo mismo para una red cúbica F. Qué puede decirse de la relación existente entre las redes cúbicas I y F, y sus respectivas redes recíprocas?

I. 1. 2. En qué redes se verifica que los ejes (u v w) son normales a los planos (hkl) tales que $h=u$, $k=v$, $l=w$?

I. 1. 3. a) Demostrar que si un plano reticular (hkl) pertenece a la zona de eje (uvw) se verifica

$$hu + kv + lw = 0$$

b) Demostrar que si (u v w) es un eje de la red cristalina y hkl un nodo de la red recíproca se tiene

$$hu + kv + lw = n$$

Si el nodo hkl se halla sobre el n-simo plano (uvw) de la red recíproca contado a partir del origen.

I. 1. 4. Usando la red recíproca hallar una expresión para los espacios entre planos reticulares para redes cúbica, hexagonal, tetragonal y ortorrómbica.

I. 1. 5. Un haz de rayos X monocromáticos de longitud de onda $\lambda = 0,71 \text{ \AA}$ incide sobre un cristal de aluminio (cúbico F, $a = 4,04 \text{ \AA}$) según un eje (001). Indicar con la ayuda de la esfera de Ewald los índices de las reflexiones posibles si el cristal oscila + 22° alrededor del eje (010).

Sugerencia: trazar sobre papel transparente la proyección de la red recíproca sobre el plano (001) de dicha red; sobre un papel blanco trazar ahora, en la misma escala, la proyección de la esfera de Ewald, la cual comprenderá el círculo ecuatorial de radio $1/\lambda$ y los círculos menores que corresponden a la intersección de la esfera con los planos de cota a^* , $2a^*$, $3a^*$, ... Superponer la proyección de la red con la de la esfera convenientemente orientadas y rotar una respecto de la otra de manera de obtener las intersecciones posibles de la esfera con los nodos de la red recíproca.

I.2. LOS RAYOS X - INTERACCION CON LA MATERIA

Nota: Para la resolución de los problemas siguientes, serán suministradas las tablas necesarias.

- I.2.1. Se quiere tomar un diagrama de difracción con radiación blanca que contenga longitudes de onda a partir de $\lambda = 0,35 \text{ \AA}$. Sabiendo que la máxima disipación permitida por el tubo de rayos X es 1 Kw, en qué condiciones de tensión y corriente debe trabajar el tubo de manera de tener un margen de seguridad del 10%? Expresar el resultado en Kv y mA.

$$\text{Dato: } \frac{hc}{e\lambda} = 12,400 \text{ \AA Kv}$$

- I.2.2. Calcular el coeficiente másico de absorción para una aleación conteniendo un 75% atómico de cobre y 25% atómico de oro para las radiaciones MoK α y Cu K α .
- I.2.3. a) Calcular qué proporción porcentual de radiación CuK α y CuK β absorbida por una hoja de níquel de 10 μ de espesor.
- b) Sabiendo que la intensidad de la línea Cu K β es 1/7 de la intensidad de la línea Cu K α , calcular qué espesor debe tener la hoja de níquel para que

$$\frac{I_{K\beta}}{I_{K\alpha}} = \frac{1}{500}$$

- I.2.4. Calcular el espesor que debe tener una plancha de plomo para que absorba el 99% de la radiación $\text{MoK}\alpha$. Qué proporción de radiación $\text{Cu K}\alpha$ y $\text{Cr K}\alpha$ es absorbida por el mismo espesor?

I.3. FACTOR ATOMICO DE DIFUSION Y FACTOR DE ESTRUCTURA

- I.3.1. Extrayendo los datos numéricos de tablas, representar el factor atómico de difusión para los siguientes metales: Aluminio, Cobre y Oro. Ellos cristalizan en una estructura cúbica F. Adoptando como volumen atómico el que corresponde a 1 átomo en la celda, evaluar la densidad de carga electrónica media para cada uno de los átomos dados.

Qué puede decir de la variación de los factores atómicos de difusión, en relación al "tamaño" atómico, y densidad de carga?

- I.3.2. a) Calcular el factor de estructura para un cristal cúbico simple conteniendo un único tipo de átomo de factor de difusión

b) lo mismo para un cristal cúbico I.

c) lo mismo para un cristal cúbico F.

En base a b) y c) hallar los espacios recíprocos de los cristales cúbicos I y F dados. Comparar con el resultado del problema I.1.1.

d) Calcular el factor de estructura para el Silicio. Este elemento cristaliza sobre una red cúbica F pero contiene 8 átomos por celda distribuidos en una forma particular, lo que da origen al cristal de la forma llamada cúbica del diamante.

Los átomos se hallan en las posiciones

$000, 0 \frac{1}{2} \frac{1}{2}, \frac{1}{2} 0 \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \frac{1}{2} 0,$

$\frac{111}{444}, \frac{133}{444}, \frac{313}{444}, \frac{331}{444}$

En este caso, no existe la coincidencia entre la red y el cristal que se observa frecuentemente en los metales. Si se compara con el problema I.1., se verá que el espacio recíproco tampoco coincide generalmente con la red recíproca, contrariamente a lo que ocurre en el caso de b) y c).

TRABAJO PRACTICO Nº 2

ORIENTACION DE UN MONOCRISTAL POR EL METODO DE LAUE

II. 1. GENERALIDADES

En clases teóricas se vió que la obtención de un diagrama de difracción por el método de Laue se hace iluminando un cristal fijo con radiación blanca, es decir, radiación cuyo espectro contiene una amplia gama de longitudes de onda. Algunas de estas longitudes de onda satisfacen las condiciones de difracción con ciertas familias de planos reticulares y se obtienen así hacer difractados. Estos se recogen en una placa fotográfica la que puede colocarse de manera tal que sobre ella incida normalmente el haz de rayos X transmitido a través del cristal, con lo cual se obtiene el montaje llamado "en transmisión". En el estudio de monocristales metálicos, sin embargo, resulta de uso mucho más frecuente el montaje en reflexión, en el cual el haz de rayos X pasa por la placa fotográfica a través de un colimador, incide después en el cristal, y los haces difractados se recogen en la placa una vez "reflejados" en el cristal.

De los distintos métodos de obtener diagramas de difracción, es el de Laue el más rudimentario. En dicho diagrama no puede aplicarse directamente la ley de Bragg para calcular los d_{hkl} , pues no se conoce qué longitud de onda ha intervenido en una dada reflexión. Por la misma razón, las medidas de intensidad no tienen sentido: Por un lado, sabemos que el poder reflector correspondiente a un máximo de difracción varía como λ^3 (Ver Capítulo III de clases teóricas); por otro lado, la intensidad y proporción de cada longitud de onda

contenida en el espectro continuo es distinta, en general, para cada una de ellas; por añadidura, cada longitud de onda actúa en forma diferente sobre la placa fotográfica. La intensidad de una dada reflexión no es pues comparable a la de las demás.

La información obtenible a partir de un diagrama de Laue queda así limitada a una serie de relaciones geométricas que permiten hacer la orientación de un cristal, es decir, permiten hallar la situación de ejes y direcciones cristalográficas con respecto a las formas exteriores del cristal. Estas formas de por sí permiten orientar cristales iónicos, moleculares, etc. que presentan caras de clivaje, pero en el caso de monocristales metálicos que tienen, en general, la forma del molde en que fueron crecidos, el estudio por rayos X es imprescindible para conocer la orientación. De aquí deriva la importancia que el método de Laue tiene en metalurgia física: todo tipo de estudios sobre monocristales debe empezar por su orientación,

El objeto del presente trabajo práctico es la obtención e interpretación de un diagrama de Laue por reflexión de un monocristal de aluminio.

II.2. OBTENCION DEL DIAGRAMA DE LAUE

Para la experiencia se usará una cámara de reflexión General Electric. Esta comprende el chasis donde se ubica la placa fotográfica, el cual es atravesado por un colimador que define al haz de rayos X cuyo diámetro es ~ 1 mm, y un soporte orientable en el cual se coloca el cristal a estudiar.

La radiación a utilizar puede provenir de un tubo de rayos X con anticátodo de tungsteno. Este es conveniente pues a las tensiones frecuentemente usadas (< 50 Kv) presenta un espectro continuo intenso y bastante uniforme (a esas tensiones no se presentan líneas características).

Muchas veces sin embargo, ciertas longitudes de onda generan radiación de fluorescencia en la muestra (suele observarse esto con monocristales de cobre) la cual produce un velo en la película que puede llegar a ser muy molesto. Este efecto se ve suprimido en parte si se cubre la película con una hoja de alu-

minio del orden de 0.1 mm de espesor. La radiación de fluorescencia es en general, de longitud de onda bien definida y relativamente larga; alla se absorbe preferencialmente, en el aluminio mientras que las longitudes de onda restantes, más cortas, pasan sin ser atenuadas demasiado.

La radiación sin filtrar proveniente de otros anticátodos, como el cobre, suele ser utilizada también sin inconvenientes. Esto resulta práctico cuando simultáneamente con el diagrama de Laue se toman otros diagramas que requieren radiación característica; en general un tubo de rayos X lleva dos o más ventanas de salida. Razones de economía en el uso aconsejan que dentro de lo posible, es preferible tomar los diagramas simultáneamente más que en forma sucesiva. Debe tenerse bien presente que si un tubo de rayos X tiene 4 ventanas, cuando se usa una de ellas solamente el tubo se desgasta en la misma forma que si se usaran las 4.

Para efectuar la toma del diagrama, se utilizará un equipo Philips Norelco y se aconseja seguir el camino siguiente:

- 1 - Colocar el monocristal en el soporte orientable. Su colocación depende de la forma y tamaño de ese cristal. Puesto que se usarán varios cristales con las distintas comisiones de trabajo, su puerta en posición será indicada por el jefe de trabajos prácticos.
- 2 - Colocar el chasis de la cámara, portador del colimador, en la bancada del equipo de difracción; la parte de atrás del colimador debe quedar bien apoyada contra la ventana de salida de la radiación; fijar el chasis con los tornillos moleteados laterales.
- 3 - Colocarse detrás de la pantalla de plomo que se encuentra en la mesa de trabajo del equipo y encenderlo de acuerdo a las instrucciones del jefe de trabajos prácticos.
- 4 - Apagar las luces del laboratorio y rotar la rueda moleteada que abre la ventana del tubo. SIEMPRE DETRAS DE LA PANTALLA DE PLOMO. Verificar ahora si sale haz a través del colimador: con una pantalla fluorescente: debe observarse un punto luminoso de algo más de 1 mm de diámetro, de

intensidad uniforme. Si éste no fuera el caso aflojar ligeramente el tornillo que se encuentra en el frente de la bancada y subirla o bajarla cuidadosamente con el tornillo moleteado que se encuentra al pie de la misma, hasta que el punto luminoso en la pantalla fluorescente aparezca intenso y uniforme. Ajustar el tornillo frontal nuevamente y cerrar la ventana de salida de radiación.

- 5 - Ubicar ahora el soporte orientable en la bancada de manera que la superficie del cristal esté a 3 cm de la placa. Para esto se usará una pieza metálica especial.
- 6 - Abrir nuevamente la ventana del tubo y verificar con la pantalla fluorescente que el haz realmente "pegue" sobre el cristal. Si así no fuera, aprovechar los dos movimientos del soporte orientable para ubicar el cristal en el haz, anotando las posiciones en que se encuentran los índices sobre las escalas graduadas de dicho soporte.
- 7 - Cerrar la ventana del tubo, retirar la cámara de la bancada y cargar el chasis con película en el cuarto oscuro. Aunque la cámara tiene marcas que permiten referir la posición de la película respecto del cristal, conviene hacer una pequeña marca en una esquina de la película, de manera que no quepan dudas acerca de esa posición.
- 8 - Montar la cámara como se indicó en 4) y 5) y abrir la ventana del tubo. Una rápida verificación del haz y su incidencia en el cristal con la pantalla fluorescente no estará de más.

El regimen de trabajo de la unidad de difracción no podrá sobrepasar de 40 Kv y 15 m A. En estas condiciones el tiempo de exposición será del orden de 1h30.

- 9 - Finalizada la exposición, cerrar la ventana del tubo y, si no hay otra experiencia en marcha, apagar el equipo.
- 10 - El revelado se hace con luz roja lo que permite controlar la aparición de las manchas de difracción. En general, para un revelado satisfactorio 3 minutos son suficientes. La película en el baño de revelado debe agitarse continuamente para lograr

una acción uniforme de las drogas.

Lavar y poner en el fijador y agitar continuamente. Un buen fijado demanda del orden de 15 minutos. Lavar durante 10 minutos y dejar secar.

Se considera que se obtuvo un buen diagrama cuando las manchas de difracción son numerosas y se destacan nítidamente del fondo de la película. Si el fondo no es muy intenso y el número de manchas que aparecen es pequeño, puede ser que la exposición no haya sido suficiente. Tomar otro diagrama aumentando el tiempo de exposición.

Por el contrario, si el fondo es tan intenso como para impedir destacarse a las manchas de difracción, puede tratarse de una fluorescencia en la muestra. En este caso tomar otro diagrama cubriendo la película con una hoja de aluminio (ver más arriba). La pérdida de contraste mancha-fondo puede verse acentuada si los tiempos de exposición son muy prolongados.

Si la placa presenta un fondo lechoso, quiere decir que el fijado ha sido deficiente.

II.3. INTERPRETACION DEL DIAGRAMA DE LAUE

Se ha mostrado en las clases teóricas que cada zona de planos en el cristal da origen a un cono de haces difractado. Este cono intersecta a la película según una hipérbola constituida por manchas: siendo cada una de ellas una reflexión sobre un plano reticular de esa zona.

Así, el aspecto del diagrama de Laue en reflexión será el de un conjunto de manchas distribuidas sobre hipérbolas, las que aparecerán más o menos dilatadas según que la distancia cristal-película sea más o menos grande. Cada una de esas hipérbolas corresponderá a una zona de planos en el cristal. Evidentemente, una mancha puede pertenecer a varias hipérbolas simultáneamente. Esto significa que el plano que ha dado origen a esa mancha pertenece simultáneamente a varias zonas.

Para hallar la orientación del cristal es necesario identificar las zonas que corresponden a la hipérbolas o los planos que

dieron origen a las distintas manchas. Esto requiere determinar sobre la película las distancias angulares entre hipérbolas o manchas, lo cual puede hacerse fácilmente con la ayuda del llamado ábaco o carta de Greninger. El ábaco comprende familias de hipérbolas trazadas sobre papel transparente; se superpone a la película. Rotando convenientemente uno respecto de la otra, pueden hacerse coincidir las hipérbolas trazadas con los hipérbolas formadas por las manchas en la película. Por lectura directa en el ábaco se determinan las coordenadas angulares necesarias.

Es importante notar que el ábaco ha sido construido para una distancia cristal-película fija. Para poder hacer coincidir las hipérbolas trazadas con las de la película es necesario que el diagrama haya sido tomado con esa misma distancia cristal-película.

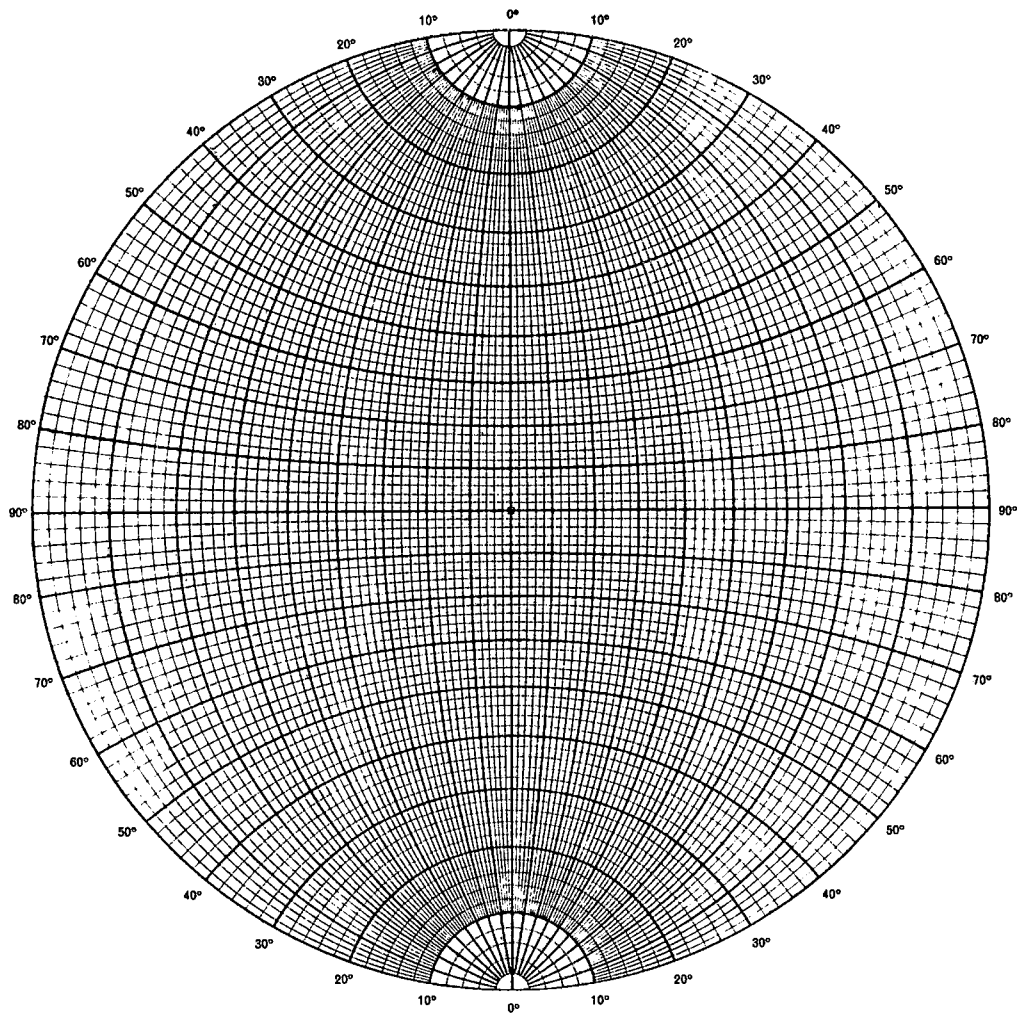
La identificación de zonas y planos está detallada minuciosamente en muchos libros. Son particularmente claros en este sentido Barret y Cullity*. De estos textos existe un número suficiente de ejemplares a disposición de los alumnos, por lo que consideramos innecesario reproducir aquí lo que en ellos se dice. En el curso del trabajo práctico se indicará, sin embargo, un método rápido de orientación que se adapta muy bien a casos simples.

La presente guía se entrega al alumno con:

- 1 carta de Greninger
- $\frac{1}{2}$ red de Wulf
- 1 red de Wulf
- 4 Proyecciones standard, (001), (110), (111) y (112) para el sistema cúbico
- 1 tabla detallada de ángulos entre planos cristalográficos del sistema cúbico
- 1 Proyección standard (0001) para el magnesio
- 1 tabla de ángulos interplanares para diversos metales hcp.

*C.S. Barret, Structure of Metals
Mc. Graw Hill, N. Y. (1952)
B.D. Cullity, Elements of X-Ray Diffraction
Addison Wesley, Reading, 1959

Los dos últimos implementos, aunque no serán utilizados en el presente curso, se incluyen con miras a la utilidad que pueda prestar en posibles trabajos futuros de los alumnos.



THE INSTITUTE OF PHYSICS & THE PHYSICAL SOCIETY

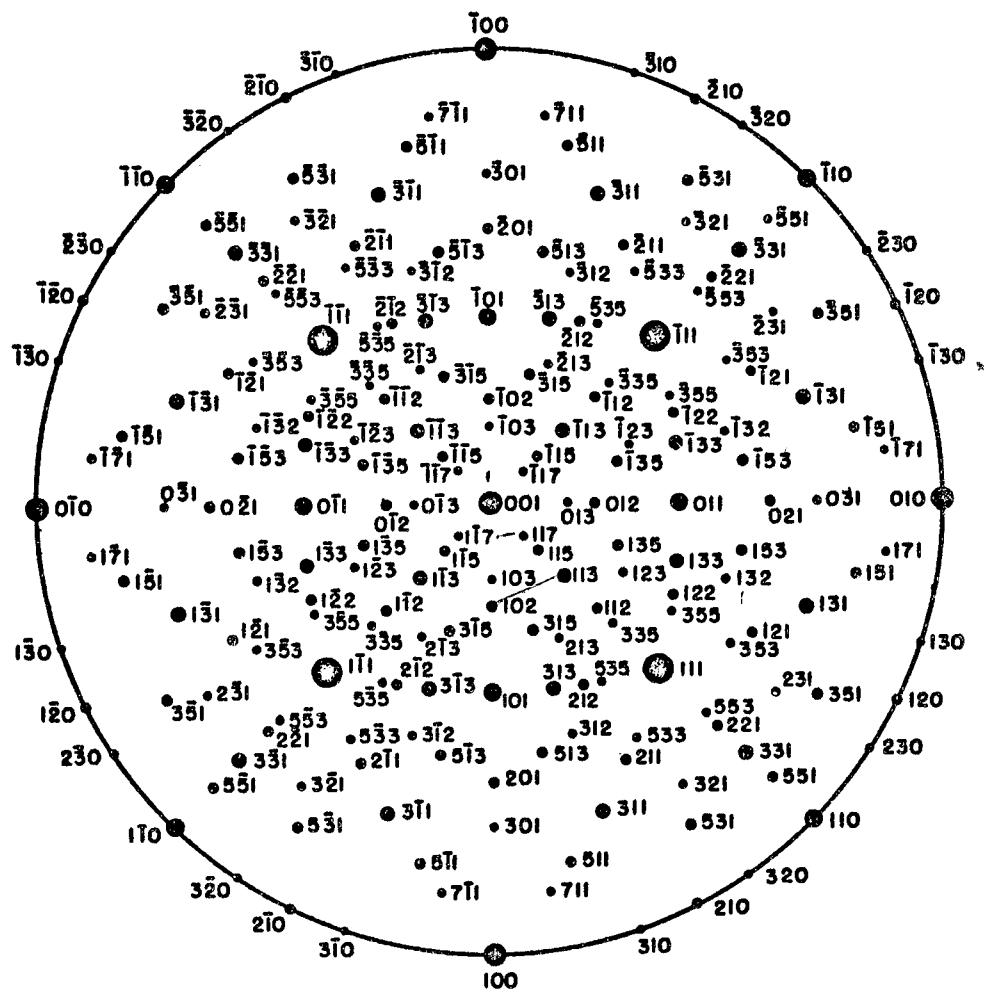


Fig. II.1 Proyección "Standard" (001) para cristales cúbicos

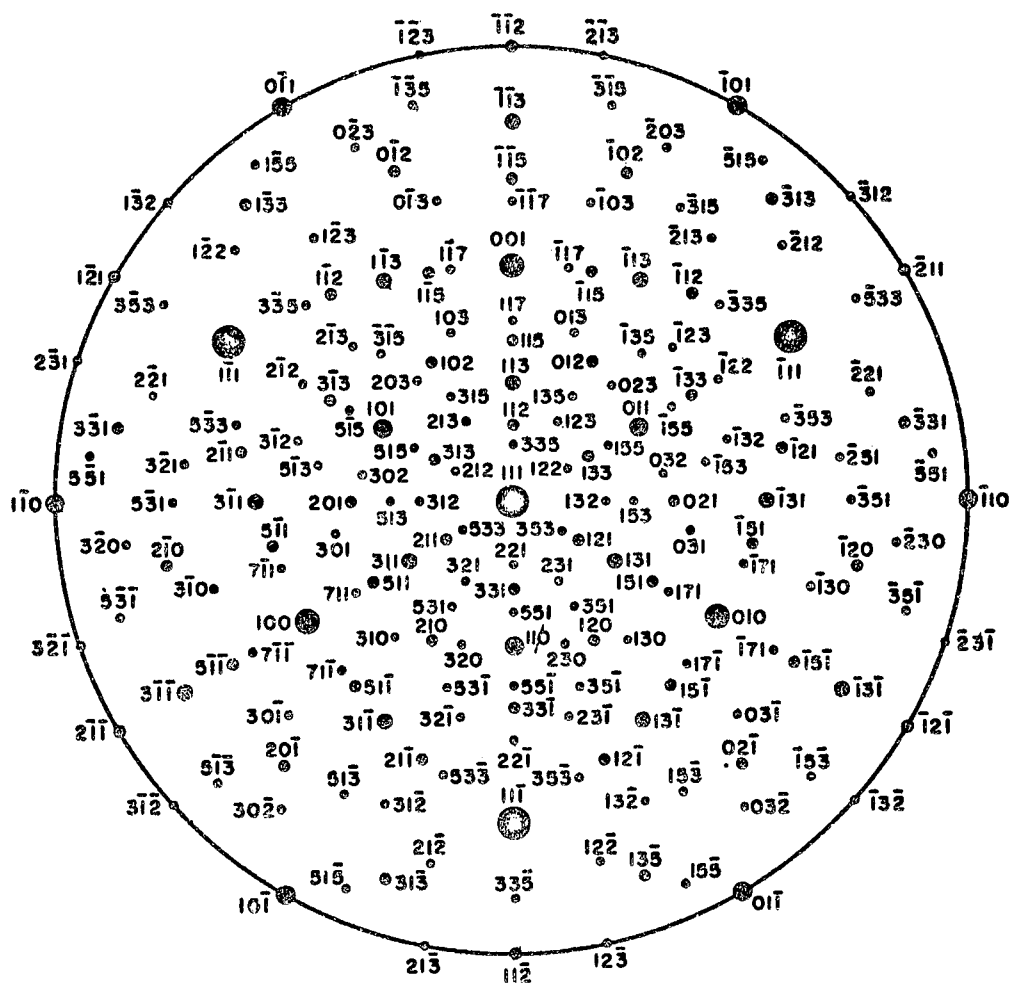


Fig. II.2 Proyección "Standard" (111) para cristales cúbicos

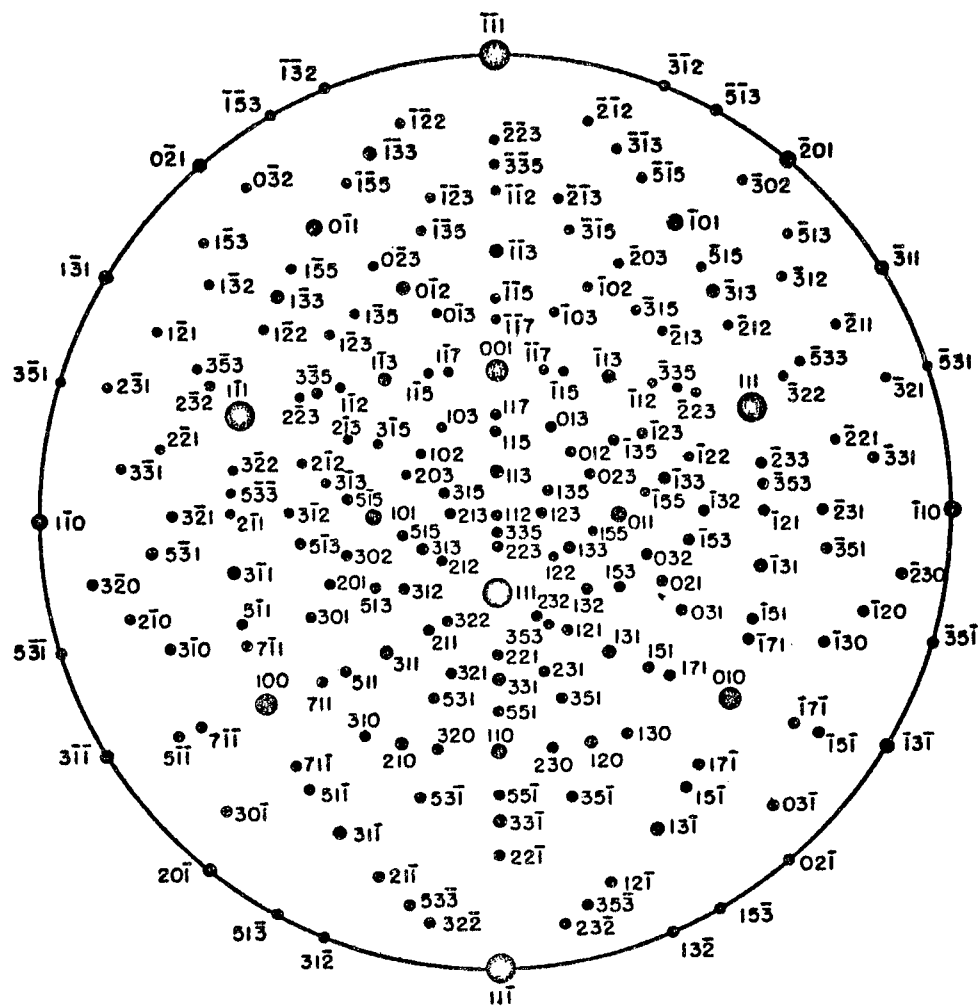


Fig. II.3 Proyección Standard 112 para cristales cúbicos

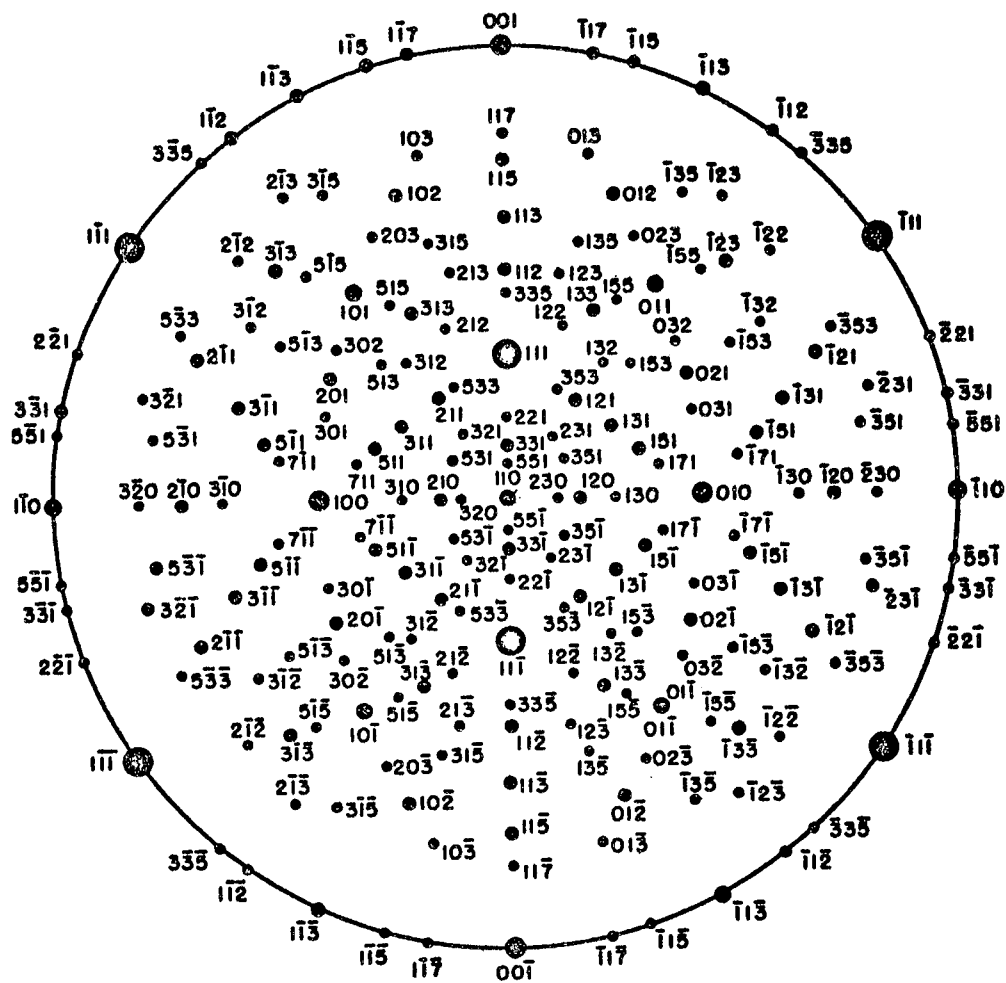


Fig. II.4 Proyección Standard (110) para cristales cúbicos

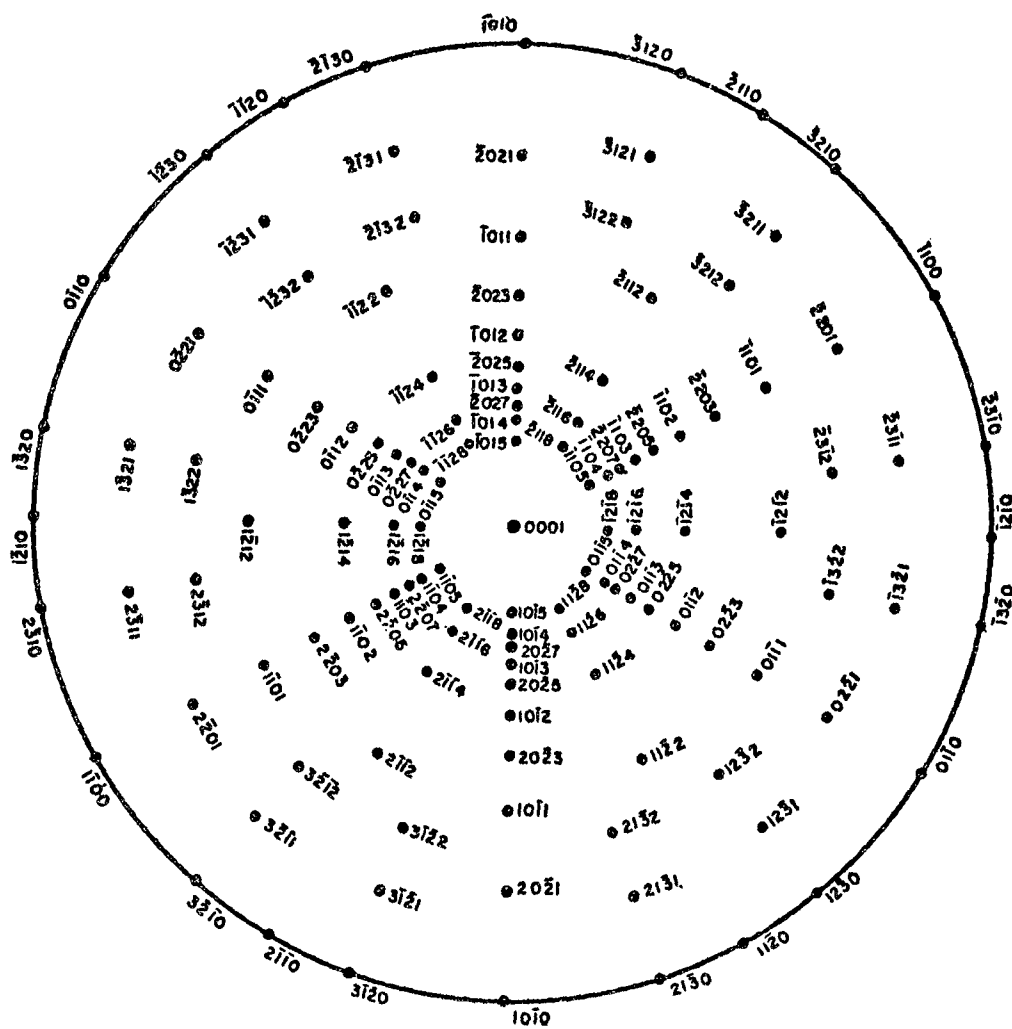


Fig. II.5 Proyección (0001) para el magnesio
(hcp, $c/a = 1,6235$)

TABLA DE ANGULOS ENTRE PLANOS CRISTALOGRAFICOS

PARA ALGUNOS METALES hcp

(Extraida de A. Lowley, AIME Trans. 218, 956, 1960)

hkl	Cadmium c/a = 1.8588	Zinc c/a = 1.8563	Magnesium c/a = 1.62354	Rhenium c/a = 1.615	Ruthenium c/a = 1.5824
HKIL = 0001					
1018	15°14'	15°00'	13°11'	13°07'	12°52'
1017	17°17'	17°02'	15°00'	14°55'	14°38'
1016	19°57'	19°39'	17°21'	17°16'	16°56'
1015	23°32'	23°12'	20°33'	20°27'	20°04'
1014	28°34'	28°11'	25°07'	25°00'	24°33'
2027	31°53'	31°29'	28°10'	28°03'	27°34'
1013	35°59'	35°33'	32°00'	31°52'	31°31'
2025	41°03'	40°37'	36°52'	36°44'	36°10'
1012	47°26'	46°59'	43°09'	43°00'	42°25'
2023	55°26'	55°01'	51°20'	51°11'	50°37'
1011	65°20'	64°59'	61°55'	61°48'	61°19'
2021	77°04'	76°52'	75°00'	74°59'	74°42'
1010	90°00'	90°00'	90°00'	90°00'	90°00'
1128	25°15'	24°54'	22°06'	21°59'	21°35'
1126	32°08'	31°45'	28°25'	28°18'	27°48'
1124	43°19'	42°52'	39°04'	38°56'	38°21'
1122	62°04'	61°41'	58°22'	58°14'	57°43'
1121	75°09'	74°56'	72°53'	72°48'	72°28'
1120	90°00'	90°00'	90°00'	90°00'	90°00'
1234	55°14'	54°48'	51°07'	50°58'	50°24'
1232	70°51'	70°34'	68°02'	67°56'	67°31'
1231	80°09'	80°00'	78°36'	78°33'	78°19'
1230	90°00'	90°00'	90°00'	90°00'	90°00'
2130	90°00'	90°00'	90°00'	90°00'	90°00'
2131	80°09'	80°00'	78°36'	78°33'	78°19'
2132	70°51'	70°34'	68°02'	67°56'	67°31'
2134	55°14'	54°48'	51°07'	50°58'	50°24'

HKIL = 1010					
2130	19°07'	19°07'	19°07'	19°07'	19°07'
2131	21°25'	21°29'	22°08'	22°10'	22°17'
2132	26°47'	26°59'	28°48'	28°51'	29°10'
2134	39°05'	39°27'	42°39'	42°46'	43°17'
1120	30°09'	30°00'	30°00'	30°00'	30°00'
1121	33°10'	33°15'	34°08'	34°11'	34°20'
1122	40°05'	40°19'	42°30'	42°35'	42°56'
1124	53°33'	53°54'	56°55'	57°02'	57°30'
1230	40°54'	40°54'	40°54'	40°54'	40°54'
1231	41°57'	41°53'	42°11'	42°12'	42°15'
1232	44°26'	44°32'	45°29'	45°32'	45°42'
1234	51°37'	51°51'	54°02'	54°07'	54°23'
0110	60°00'	60°00'	60°00'	60°00'	60°00'
0221	60°50'	60°52'	61°07'	61°07'	61°10'
0111	62°59'	63°03'	63°49'	63°51'	63°59'
0112	68°21'	68°33'	70°00'	70°04'	70°17'
0114	76°10'	76°20'	77°45'	77°48'	78°01'
1120	79°06'	79°06'	79°06'	79°06'	79°06'
1121	79°16'	79°17'	79°19'	79°20'	79°20'
1122	79°43'	79°44'	79°54'	79°55'	79°57'
1124	81°04'	81°07'	81°13'	81°14'	81°16'
1230	90°00'	90°00'	90°00'	90°00'	90°00'
1231	90°00'	90°00'	90°00'	90°00'	90°00'
1232	90°00'	90°00'	90°00'	90°00'	90°00'
1234	90°00'	90°00'	90°00'	90°00'	90°00'
2130	100°54'	100°54'	100°54'	100°54'	100°54'
2131	100°44'	100°43'	100°41'	100°40'	100°40'
2132	100°17'	100°16'	100°06'	100°05'	100°05'
2134	98°56'	98°53'	98°27'	98°27'	98°22'
1100	120°00'	120°00'	120°00'	120°00'	120°00'
2201	119°10'	119°08'	118°53'	118°53'	118°50'
1101	117°01'	116°57'	116°11'	116°09'	116°01'
1102	111°37'	111°27'	110°43'	110°36'	110°25'
1104	103°50'	103°40'	102°15'	102°12'	101°59'
3210	139°06'	139°06'	139°06'	139°06'	139°06'
3211	138°08'	138°07'	137°49'	137°48'	137°45'
3212	135°34'	135°28'	134°34'	134°28'	134°18'
3214	128°23'	128°09'	126°03'	125°58'	125°37'
3110	150°00'	150°00'	150°00'	150°00'	150°00'
3111	146°50'	146°45'	145°52'	145°49'	145°40'
3112	139°55'	139°41'	137°30'	137°25'	137°04'
3114	126°27'	126°06'	123°05'	122°58'	122°30'
3120	160°54'	160°54'	160°54'	160°54'	160°54'
3121	158°35'	158°31'	157°52'	157°50'	157°50'
3122	153°13'	153°01'	151°12'	151°09'	150°50'
3124	140°55'	140°31'	137°21'	137°14'	136°43'

HKIL = 1011					
2130	30°50'	31°06'	33°31'	33°32'	34°01'
2131	21°27'	21°33'	24°27'	24°30'	24°38'
2132	18°13'	18°32'	18°20'	18°20'	18°18'
2134	19°23'	19°27'	19°11'	19°11'	19°09'
1120	38°06'	38°18'	40°10'	40°15'	40°34'
1121	29°49'	29°48'	29°41'	29°41'	29°39'
1122	27°07'	26°57'	26°11'	26°01'	26°01'
1124	32°29'	32°27'	32°07'	32°06'	32°01'

hkl	Cadmium c/a = 1.8588	Zinc c/a = 1.8563	Magnesium c/a = 1.62354	Rhenium c/a = 1.615	Ruthenium c/a = 1.5824
HKIL = 1011					
1230	46°37'	46°46'	48°10'	48°16'	48°28'
1231	41°34'	41°35'	41°41'	41°41'	41°42'
1232	38°12'	38°08'	37°23'	37°21'	37°13'
1234	36°39'	36°32'	35°27'	35°24'	35°13'
0110	62°59'	63°03'	63°49'	63°51'	63°59'
0221	57°34'	57°30'	56°48'	56°46'	56°39'
0111	54°03'	53°53'	52°21'	52°18'	52°03'
0112	51°54'	51°42'	49°50'	49°45'	49°28'
0114	54°17'	54°05'	52°10'	52°05'	51°46'
1320	80°07'	80°08'	80°24'	80°25'	80°27'
1321	76°05'	75°59'	75°00'	75°06'	74°57'
1322	72°36'	72°25'	70°41'	70°37'	70°19'
1324	67°43'	67°36'	64°50'	64°44'	64°18'
1214	72°20'	71°57'	68°34'	68°26'	67°53'
1212	78°44'	78°26'	78°42'	78°36'	78°08'
1211	83°52'	83°41'	82°02'	81°58'	81°41'
2310	99°53'	99°52'	99°36'	99°35'	99°33'
2311	95°37'	95°28'	94°02'	93°59'	93°44'
2312	91°27'	91°12'	88°47'	88°40'	88°16'
2314	84°26'	84°03'	80°28'	80°15'	79°44'
1100	117°01'	116°57'	116°11'	116°09'	116°01'
2201	110°27'	110°12'	107°39'	107°39'	107°14'
1101	103°49'	103°24'	99°39'	99°30'	98°52'
1102	93°00'	92°27'	87°37'	87°25'	86°18'
1104	81°25'	80°52'	78°14'	78°00'	75°16'
3210	133°23'	133°14'	131°50'	131°46'	131°32'
3211	127°16'	126°57'	124°07'	124°00'	123°31'
3212	120°48'	120°22'	116°16'	116°00'	115°25'
3214	107°03'	106°26'	102°56'	102°42'	101°49'
2110	141°54'	141°42'	139°50'	139°45'	139°26'
2111	130°50'	130°23'	126°17'	126°07'	125°26'
2112	119°59'	119°22'	113°49'	113°36'	112°41'
2114	103°40'	102°57'	96°40'	96°26'	95°27'
3120	149°10'	148°54'	146°29'	146°23'	145°59'
3121	140°47'	140°20'	136°24'	136°15'	135°16'
3122	132°24'	131°50'	126°40'	126°24'	125°17'
3124	117°53'	117°08'	110°42'	110°27'	109°26'

HKIL = 1012					
2130	49°54'	49°58'	49°45'	49°53'	50°24'
2131	36°44'	36°59'	38°57'	39°02'	39°10'
2132	28°27'	28°33'	29°17'	29°19'	29°24'
2134	16°47'	16°43'	16°03'	16°02'	15°55'
1120	50°22'	50°43'	51°41'	51°48'	51°58'
1121	37°50'	37°55'	38°40'	38°42'	38°48'
1122	28°19'	28°14'	27°31'	27°29'	27°21'
1124	21°36'	21°27'	20°00'	19°57'	19°47'
1230	56°10'	56°27'	58°52'	58°58'	59°21'
1231	48°23'	48°29'	49°23'	49°25'	49°33'
1232	41°16'	41°34'	41°13'	41°11'	41°07'
1234	32°32'	32°21'	30°38'	30°34'	30°12'
0110	68°24'	68°33'	70°00'	70°04'	70°17'
0221	59°19'	59°16'	58°46'	58°45'	58°39'
0111	51°54'	51°42'	49°50'	49°45'	49°26'
0112	43°13'	42°53'	39°59'	39°53'	39°28'
0114	39°38'	39°17'	36°19'	36°12'	35°44'
1120	87°00'	87°03'	87°34'	87°36'	87°41'
1121	75°21'	75°15'	74°17'	74°15'	74°05'
1122	69°19'	69°04'	66°47'	66°47'	66°35'
1124	60°00'	59°36'	56°02'	55°54'	55°20'
1214	60°31'	60°00'	55°30'	55°19'	54°37'
1212	71°32'	71°07'	67°30'	67°22'	66°46'
1211	80°01'	79°47'	77°36'	77°31'	77°09'
2310	98°00'	97°54'	97°26'	97°24'	97°19'
2311	91°14'	91°00'	89°00'	88°55'	88°35'
2312	84°49'	84°27'	81°12'	81°04'	80°32'
2314	74°15'	73°47'	69°04'	68°52'	68°08'
1100	111°36'	111°27'	110°00'	109°56'	109°43'
2201	101°59'	101°36'	98°11'	98°03'	97°30'
1101	93°00'	92°27'	87°37'	87°31'	86°18'
1102	79°16'	78°34'	72°38'	72°24'	71°29'
1104	65°17'	64°37'	58°58'	58°45'	57°54'
3120	123°50'	123°33'	121°08'	121°02'	120°39'
3121	115°19'	115°12'	111°16'	111°06'	110°28'
3122	107°42'	107°07'	102°55'	102°43'	101°53'
3124	94°06'	93°21'	86°49'	86°34'	85°32'
2110	129°18'	129°17'	126°19'	126°12'	125°44'
2111	116°18'	115°43'	110°14'	110°22'	109°33'
2112	104°17'	103°32'	96°59'	96°44'	95°42'
2114	86°52'	86°05'	78°52'	78°35'	77°30'
3120	134°06'	133°42'	130°15'	130°02'	129°36'
3121	124°45'	124°11'	119°10'	119°06'	118°20'
3122	115°49'	115°08'	108°49'	108°49'	107°52'
3124	100°43'	99°52'	92°35'	92°18'	91°10'

TRABAJO PRACTICO N° 3

EL METODO DE DEBYE-SCHERRER: APLICACION A LA MEDIDA PRECISA DEL PARAMETRO DE RED DE CRISTALES CUBICOS

El objeto del presente trabajo es medir el parámetro de la red del aluminio. Para esto se utilizará una cámara Philips de 114,6 mm de diámetro y radiación de cobre filtrada con níquel para eliminar K α . El montaje de la cámara se hará en el equipo Philips Norelco con el que se llevó a cabo el T.P. n° 2.

III. 1. PREPARACION DE LA MUESTRA

Para obtener un buen diagrama D.S. es necesario partir de la sustancia finamente pulverizada de manera que ésta pase por un tamiz con malla 250 o 300. En el caso de sustancias quebradizas como las sales inorgánicas en general, se prepara el polvo cristalino moliendo finamente en un mortero de ágata. En el caso de los metales es necesario limarlos con una línea muy fina; posteriormente, las limaduras deben someterse a un proceso de recocido para eliminar las tensiones introducidas por el limado.

Por regla general, cuando deben tomarse varios diagramas D.S. sobre una muestra en función de distintos tratamientos térmicos, estos nunca deben hacerse sobre la muestra masiva de la que después se obtiene el polvo cristalino, si no que debe seguirse el camino inverso. Primero hay que obtener el polvo y sobre éste efectuar los tratamientos térmicos, teniendo la precaución de eliminar las tensiones originadas en el limado. Evidentemente, esto complica las operaciones: en el recocido de finas limaduras metálicas deben tomarse más precauciones para evitar la oxidación que con una mues-

tra masiva; efectuar un templado sobre limaduras es incómodo, etc. Sin embargo, estas dificultades no constituyen inconvenientes mayores. Problemas insalvables surgen cuando la deformación introducida por el limado el tratamiento térmico posterior en una dada muestra cambia la estructura que se desea observar. En este caso, el método no puede aplicarse y debe recurrirse a otra forma de obtención del diagrama en las que se pueda usar una muestra masiva. Las técnicas a usar en este caso dependen de la forma de la muestra y del tipo de información que desee obtenerse. Por ejemplo, si se quiere efectuar una medida de parámetro de red, sobre una muestra masiva, para lo cual deben medirse las últimas líneas del diagrama, resulta conveniente el uso de una cámara de Guinier (ver T.P. n° 4) en reflexión; si lo que se quiere hacer es una identificación de fase en base a las primeras líneas del diagrama, puede operarse con la cámara de Guinier en transmisión si la muestra es suficientemente delgada, en caso contrario es necesario recurrir a otras técnicas (ver Peiser, Rooksby, Wilson*).

En el caso presente, el alumno recibirá el aluminio en forma de limaduras finas convenientemente recocidas. Con ellas deberá prepararse la muestra en forma de varilla de menos de 1 mm de diámetro la cual se ubicará posteriormente en el centro de la cámara. Para preparar esta varilla existen dos posibilidades:

a) introducir pacientemente las limaduras en un fino tubo (diámetro 0,5 mm) de vidrio Lindemann. Este vidrio es particularmente transparente a los rayos X. NO SE DEBE REEMPLAZAR POR VIDRIO PYREX. Este es muy absorbente e incrementaría excesivamente el tiempo de exposición.

b) Formar una pasta con un aglutinante (bálsamo del Canadá, cemento "pegatodo", etc.) y disponerla cuidadosamente alrededor de una muy fina varilla de vidrio (diámetro 0.1 mm), tratando de darle una forma aproximadamente cilíndrica.

H.S. Peiser, H.P. Rooksby, A.J.C. Wilson
X-Ray Diffraction by polycrystalline Materials,
The Institut of Physics (Dondres, 1955)

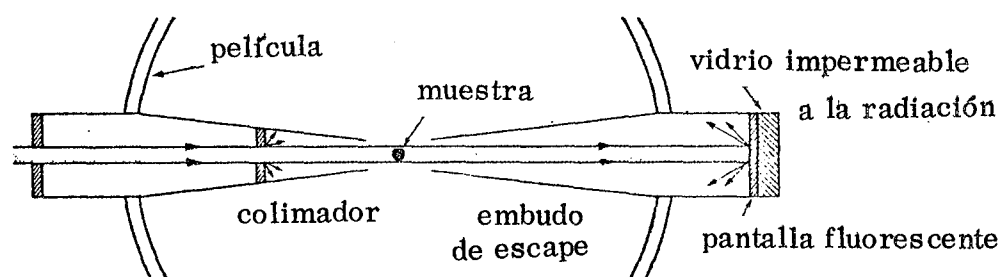


Figura III.1
corte esquemático de una cámara Debye - Scherrer

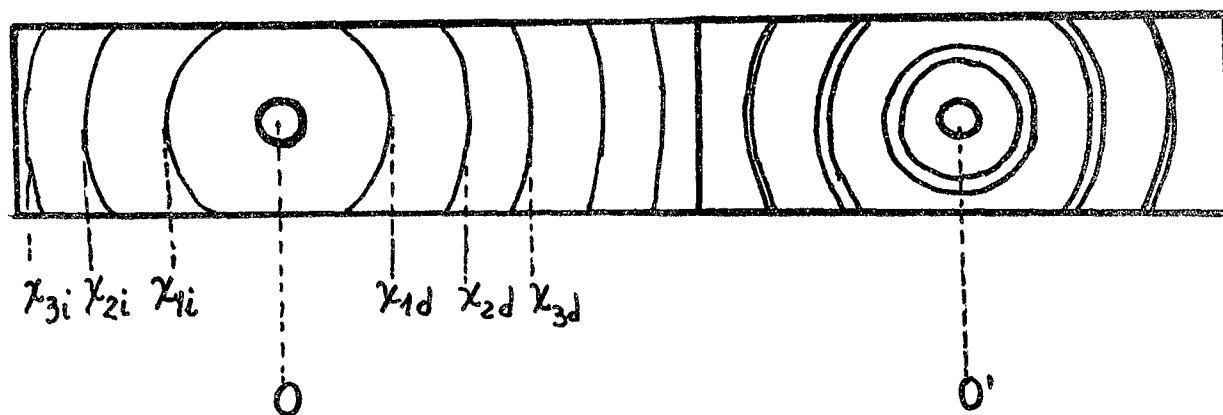


Figura III.2
Esquema de un diagrama Debye-Scherrer

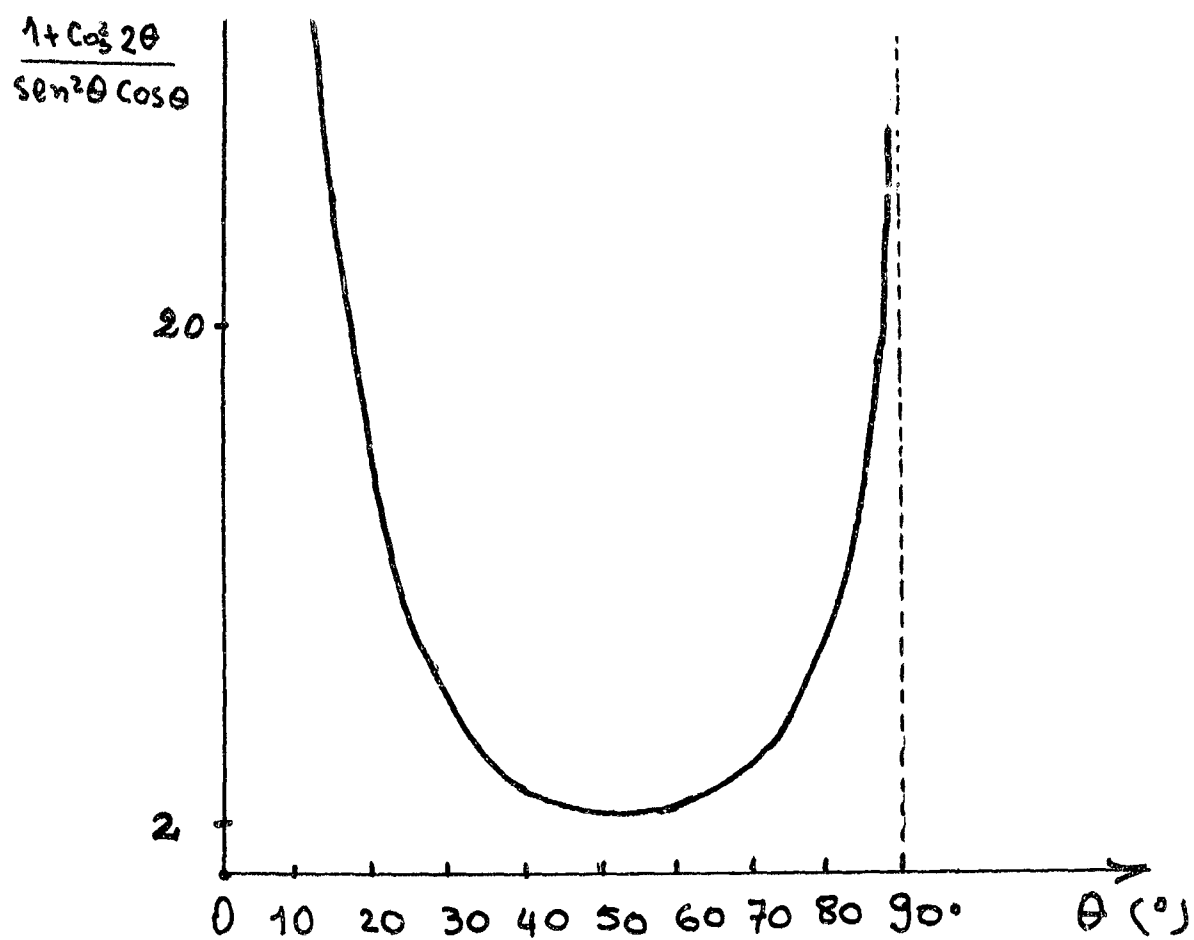


Fig. III.3

Variación del factor LP para el método de Debye-Scherrer en función de θ .

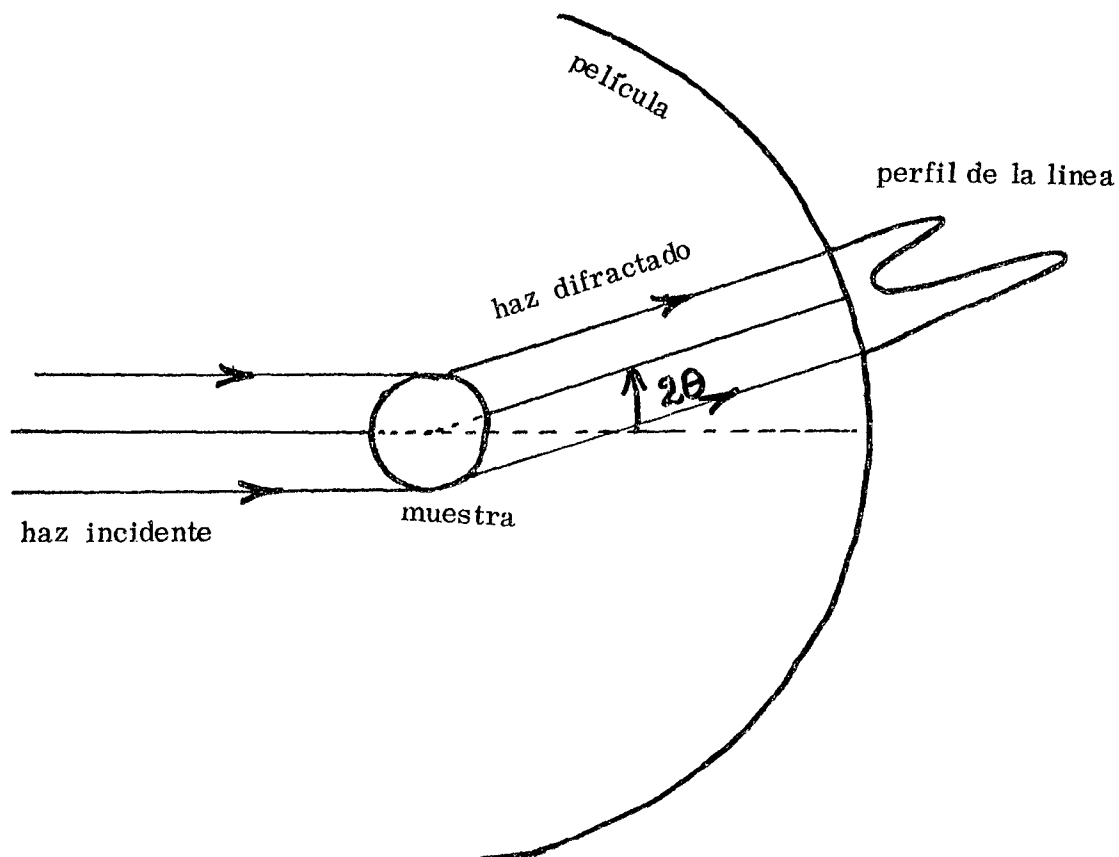


Figura III.4

Desdoblamiento de una línea de Debye-Scherrer debido a la absorción

III. 2. PREPARACION DE LA CAMARA DE DIFRACCION. OBTENCION DEL DIAGRAMA

La figura III. 1 muestra un esquema de la cámara. Esta consiste de un cilindro hueco del radio especificado, contra cuyas paredes interiores se dispone una película perforada de 35 mm de ancho. La precisión en las medidas angulares depende de la precisión con que se conozca el radio y de la posibilidad de un centrado perfecto de la muestra.

El colimador y el embudo de escape del haz están diseñados de manera de evitar que todas las reflexiones parásitas originadas en los bordes de las ranuras que limitan el haz lleguen a la película.

Aunque la cámara en si tiene un aspecto muy simple, en su construcción y uso deben adoptarse muchas precauciones para lograr diagramas de alta calidad. Solo daremos acá los detalles necesarios para la realización del trabajo práctico, sin embargo aconsejamos al alumno la lectura del párrafo 4.1. del tratado de Guinier*.

Para la obtención del diagrama es conveniente seguir el camino siguiente.

- 1 - Colocar la cámara cerrada sobre la bancada del equipo de difracción con el colimador bien apoyado contra la ventana de salida del tubo de rayos X.
- 2 - Encender el equipo y abrir la ventana de salida de la radiación. Verificar en la pantalla fluorescente que se encuentra en la parte externa del embudo de escape de la cámara (ver figura II. 1), si la incidencia del haz es correcta; debe observarse un punto luminoso intenso y homogéneo. Si así no fuera mover la bancada como se indicó en el paso 4) del T.P.No. 2, pero

*A. Guinier, *Théorie et Technique de la Radiocristallographie*, Dunod, Paris, 1964 (3a. edición).

esta vez controlando el punto luminoso en la pantalla del embudo de escape.

- 3 - Cerrar la ventana de salida de radiación y retirar la cámara. Fijar la muestra preparada en forma de varilla como se indicó en (III. 1) en el centro de la cámara, de manera que el eje de la varilla quede lo más horizontal posible.
- 4 - Retirar la pantalla fluorescente del embudo de escape y observar a través de él la muestra haciendo entrar luz por el colimador.

Con la ayuda del tornillo que se encuentra en la parte superior de la cámara, efectuar los desplazamientos necesarios del soporte de la muestra de manera que ésta quede centrada en el haz de luz que pasa por el colimador. El centrado es correcto cuando al rotar la muestra alrededor de su eje, el ojo la ve como si estuviera en reposo. Esta situación se logra por aproximaciones sucesivas : se centra la muestra en el haz con el tornillo previsto para tal fin, se la rota, se la vuelve a centrar, etc. Una vez finalizada esta operación se atornilla nuevamente la pantalla fluorescente sobre el embudo de escape.

- 5 - Destornillar el colimador y el embudo para colocar la película; debe tenerse en cuenta que en la cámara de que se dispondrá, esas piezas son intercambiables, pudiendo una ocupar equivocadamente el lugar de la otra (en cámaras más modernas este inconveniente ha sido obviado). Por lo tanto, al desarmar la cámara en el cuarto fotográfico para cargarla con película, el colimador y el embudo deben ubicarse de manera tal que, aún en la oscuridad, no quepan dudas acerca de qué posición debe ocupar cada uno de ellos al volver a armar el conjunto.
- 6 - La película fotográfica se suministrará convenientemente cortada y perforada. Colocarla en la cámara de manera que quede adherida en toda su extensión a las paredes de la misma, con los extremos tocándose en la parte superior. Uno de estos extremos debe apoyarse decididamente en una pequeña espiga fija que se encuentra en la parte superior interna

de la cámara; el otro extremo quedará entonces muy próximo de una espiga móvil cercana a la anterior y, al mismo tiempo, los agujeros de la película coincidirán con los agujeros de la cámara previstos para el pasaje del colimador y del embudo.

Si llegara a tocarse accidentalmente la muestra al poner la película, retirar ésta de la cámara y repetir el paso 4.

- 7 - Atornillar el colimador y el embudo teniendo presente el paso 5). Cuidar particularmente la adherencia de la película a las paredes en la vecindad de esas piezas. Ajustar, por último, la película corriendo la espiga móvil que se comanda desde la parte superior de la cámara por el tornillo vecino al que se empleó para el centrado de la muestra; cerrar la cámara.
- 8 - Ubicar la cámara en la bancada del equipo de difracción y acoplar el motor del pié de la bancada con la polea que hace rotar la muestra en la cámara. Abrir la ventana del tubo de rayos X interponiendo en el camino de la radiación el filtro de níquel. Conviene verificar que en la pantalla fluorescente del embudo se observa la sombra de la muestra.

Con un régimen de 40 Kv, 15 m A, el tiempo de exposición puede ser del orden de 1h30.

Completada la exposición proceder como en el trabajo práctico No. 2 pasos 9 y 10.

III. 3. ASPECTO DEL DIAGRAMA DE DEBYE-SCHERRER

III.3.1. ASPECTO GENERAL

El aspecto general de un diagrama de Debye-Scherrer tomado en una cámara del tipo de la utilizada en el presente trabajo es siempre el que se muestra en la figura III.2. Ese diagrama podrá contener más o menos líneas dependiendo de la complejidad de la estructura de la muestra.

Hay dos detalles importantes que puede apreciarse fácilmente sobre el diagrama:

- 1 - Para ángulos θ pequeños las líneas son simples; a medida que θ crece, estas comienzan a desdoblarse hasta que las últimas líneas del diagrama aparecen francamente desdobladas. Este efecto es debido a la presencia del doblete $K\alpha_1, K\alpha_2$ en la radiación incidente, el cual se manifiesta en las últimas líneas del diagrama. A estas líneas corresponde, la mayor resolución. En efecto, si diferenciamos la ley de Bragg respecto de la longitud de onda, se ve que a una variación $\Delta\lambda$ de la longitud de onda, corresponde una variación:

$$\Delta(\theta) = \frac{\Delta\lambda}{\lambda} \operatorname{tg} \theta$$

del ángulo de Bragg. Por lo tanto, para un $\Delta\lambda$ dado, la variación del ángulo de Bragg será más grande cuanto más grande sea θ ($\operatorname{tg} \theta \rightarrow \infty$ para $\theta \rightarrow \frac{\pi}{2}$).

- 2 - La intensidad de las líneas no decrece uniformemente al crecer θ como podría esperarse a partir del hecho que los factores de estructura disminuyen al crecer los índices de la reflexión. Para explicar este efecto recordemos la fórmula que se ha dado en clase teórica para la intensidad de una línea de Debye-Scherrer por unidad de longitud de la misma:

$$\frac{I}{I_0} = 7,9 \times 10^{-26} n \frac{\lambda^3}{V_c^2} \frac{1 + \cos^2 2\theta}{2(16\pi r \operatorname{Sen}^2 \theta \operatorname{Cos} \theta)} F_{hkl}^2 V_{ef} D \quad (\text{III.1})$$

donde:

I es la energía difractada por unidad de longitud de la línea.

I_0 es la intensidad incidente en la muestra

$7,9 \times 10^{-26}$ es la constante que proviene de la fórmula de Thomson

n es el factor de multiplicidad (número de planos reticulares con iguales espaciados que, por lo tanto, contribuyen a la misma línea)

$$\frac{1 + \cos^2 2\theta}{2}$$

es el factor de polarización para el caso en que el haz incidente esté sin polarizar.

$$\frac{\lambda^3}{V_c^2}$$

$$\frac{1}{16\pi r \sin^2 \theta \cos \theta}$$

es el factor de Lorentz cuyo significado ha sido ya discutido en clases teóricas.

F_{hkl}^2 es el factor de estructura

V_v es el volumen del polvo cristalino que daría la misma intensidad difractada si no hubiera absorción.

D es el factor de Debye-Waller que depende de la temperatura y del ángulo de la reflexión.

Salvo el factor de Thomson y λ^3/v_c^2 todos los factores de (III.1) varían, en general, con los índices de la reflexión, o lo que es lo mismo, con el ángulo de Bragg. La figura (III.3) muestra la variación del factor trigonométrico que integra el factor de Lorentz y de polarización: se ve que como consecuencia de la variación de ese factor, las primeras líneas del diagrama serán intensas, las intermedias verán su intensidad fuertemente disminuida y las últimas aparecerán reforzadas. Por otra parte, el factor de multiplicidad n varía en forma irregular con hkl y, por lo tanto reforzará en forma distinta e irregular a las diversas líneas.

En cristales que contienen un motivo atómico en lugar de un único tipo de átomo la variación de intensidad de las líneas es aún más irregular.

El alumno puede calcular como ejercicio el factor de estructura del $Cl Na$ o el $Cl K$ por ejemplo (iones Na^+ , o K^+ en las posiciones 000 , $0\frac{1}{2}\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}0\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}\frac{1}{2}0$; iones Cl 100 , $0\frac{1}{2}0$, $00\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}$) verá entonces que si hkl son de distinta paridad $F_{hkl}=0$ como debe esperarse para la red fcc; si hkl son todos pares

$$F_{hkl} = f_{Na^+} + f_{Cl^-}. \text{ Si } hkl \text{ son todos impares } F_{hkl} = f_{Na^+} - f_{Cl^-}$$

Quiere decir que las líneas con h, k, l , impares serán sensiblemente menos intensas que aquellas con índices pares. El efecto más drástico en el $Cl K$ pues los iones Cl^- y K^+ tienen el mismo número de electrones y, sus factores atómicos de difusión son prácticamente iguales, con lo cual las líneas con

hkl impares no son observables.

El volumen efectivo también varía en general con el ángulo de difracción provocando una variación irregular de intensidad en las distintas líneas.

III.3.2 ALGUNOS EFECTOS EXTRAÑOS

Se considera que se ha obtenido un buen diagrama de Debye-Scherrer cuando las líneas son finas, destacándose nítidamente del fondo de la película y que la intensidad en cada línea es uniforme. Para obtener un diagrama en estas condiciones se requiere ante todo una buena muestra: cristales pequeños orientados perfectamente al azar pero cuyo tamaño no sea menor de 0.1μ .

Además, esos cristales deben estar libres de imperfecciones. Por esta razón se deben recocer las limaduras metálicas antes de tomarles el diagrama.

Si los cristales fueran muy pequeños o imperfectos, éstos darán lugar a líneas ensanchadas y ese ensanchamiento puede usarse para medir el tamaño de cristales o para caracterizar determinadas imperfecciones. Esto será tratado en el curso teórico.

Por otra parte, si la intensidad a lo largo de cada línea no es uniforme sino que se presentan arcos reforzados, es signo que los cristales en la muestra no están orientados al azar sino que hay una orientación preferencial. Este caso será tratado en las clases teóricas y en el trabajo Práctico No. 6.

Sin embargo, aún disponiendo de una buena muestra puede obtenerse un diagrama de mala calidad debido a ciertos efectos puramente experimentales. Queremos ahora ocuparnos de ellos, dando al alumno las indicaciones necesarias para evitarlos o identificarlos sea en el presente trabajo práctico sea en posibles trabajos futuros. Para esto supondremos que la muestra no presenta las anomalías especificadas más arriba.

- 1 - La película tiene un fondo excesivamente alto y las líneas se destacan poco en él.

Esto puede estar originado fundamentalmente por fluorescencia excitada en la muestra por la radiación incidente. Se puede evitar eligiendo la radiación a emplear en función de la composición de la muestra. Una regla conveniente es no usar un anticátodo cuyo número atómico Z sea 2, 3, ó 4 veces mayor que el elemento más importante de la muestra. El efecto más molesto se encuentra cuando $\Delta Z = Z$ (anticátodo) - Z (elemento principal de la muestra) es 2 ó 3. Es menos molesto cuando $\Delta Z = 4$ y 5, y prácticamente, no molesta para $\Delta Z > 5$. De esta regla podemos deducir que no podrá usarse radiación $\text{Cu K}\alpha$ con muestras conteniendo hierro. ($\Delta Z = 3$). Para este caso resulta más adecuado $\text{Co K}\alpha$, $\text{Fe K}\alpha$ y $\text{Cr K}\alpha$.

Cuando no se tiene a disposición un tubo de rayos X con el anticátodo requerido, puede recurrirse al paliativo de cubrir la película con una hoja de aluminio o bien del elemento que actúa como filtro $\text{K}\beta$ de la radiación usada. Esto da buenos resultados cuando la fluorescencia no es excesivamente intensa. El aluminio o el elemento del filtro β absorbe preferencialmente la longitud de onda de fluorescencia que siempre es más larga que la de la radiación característica que se usa para obtener el diagrama.

Al fondo de la película contribuye también la difusión de la radiación por el aire, pero es ésta una contribución menor que se acentúa al aumentar la longitud de onda. La única manera de evitarla es evacuar la cámara (un vacío del orden de 10^{-1} mm Hg es suficiente), o llenarla con un gas poco difusor como hidrógeno o helio. Sin embargo, esta precaución no es en general necesaria en los casos corrientes.

- 2 - Las líneas no aparecen continuas sino punteadas. Esto se debe a que no ha habido un número suficiente de cristalitos en el volumen irradiado. Si el número de cristales no es excesivamente pequeño (caso de muestras con granos muy grandes), al efecto desaparece al hacer rotar la muestra.
- 3 - Las líneas aparecen desdobladas a ángulos pequeños. Esto se debe a que la muestra o el soporte de la misma es muy absorbente. La figura III.4 ilustra el efecto. Puede suprimirse en algunos casos usando una radiación más penetrante.

- 4 - Presencia de líneas espúreas. Estas pueden tener orígenes diversos.

a) Si la cámara estuviera mal alineada, o si por accidente el colimador y el embudo de escape están torcidos como consecuencia de un golpe, el haz de rayos X puede tocarlos. Ellos darán entonces su propio diagrama de Debye-Scherrer. Al provenir estas líneas de piezas que en general no responden a las condiciones ideales de una buena muestra policristalina, es muy probable que ellas tengan un aspecto extraño, (pueden estar ensanchadas, punteadas, etc.). Por otra parte, su distribución en el film no será muy regular dado que no provienen del centro de la cámara. Si se tienen dudas en este aspecto, debe tomarse un diagrama "en blanco", es decir, sin muestras para verificar la aparición de dichas líneas. Si ellas están originadas en una mala alineación de la cámara se suprimen fácilmente corrigiendo la posición de ésta. Si hay un deterioro en los colimadores y/o embudo de escape, lo más indicado es reemplazarlos.

b) Las líneas espúreas pueden originarse en el tubito que se usó para montar la muestra. Sin embargo, el material con que ellos se hace es muy frecuentemente amorfo (vidrio, cuarzo amorfo); por lo tanto, no originan líneas de difracción nítidas sino halos muy ensanchados, especialmente para ángulos de difracción pequeño, que resultan fáciles de reconocer.

c) Si el elemento del anticátodo del tubo de rayos X estuviera contaminado con otros elementos, éstos darán sus espectros los cuales provocarán en el diagrama de difracción líneas adicionales. La causa más frecuente de contaminaciones es el envejecimiento del tubo: durante su uso, se evapora tungsteno del filamento emisor de electrones, y se condensa sobre la superficie del anticátodo. El resultado es que, a los potenciales usuales de trabajo, se excita la radiación L del tungsteno la que se superpone a la radiación del constituyente del anticátodo. Lo aconsejable en este caso es cambiar el tubo y, si ésto no fuera posible elegir un filtro adecuado que las suprima parcialmente, conociendo las longitudes de onda de las líneas del tungsteno que pueden aparecer. Resulta muy útil en este sentido la tabla 6-18 (pág. 388) del libro de Klug y Alexander*.

*H. P. Klug, L. Alexander, X-Ray diffraction Procedures
Wiley, New York, 1954

III. 4. INTERPRETACION DEL DIAGRAMA

III. 4. 1. MEDIDA DE LA POSICION DE LAS LINEAS SOBRE LA PELICULA

El primer paso en la interpretación del diagrama consiste en medir la posición de las líneas sobre el diagrama.

Esta medida de longitudes sobre la película debe transformarse para obtener los ángulos de Bragg.

Si 2θ es el ángulo entre el haz incidente y el difractado que corresponde a una dada línea, cuya distancia al origen del diagrama (punto de incidencia del haz no desviado) es 1, se deduce fácilmente la siguiente relación:

$$2\theta = \frac{1}{R}$$

donde R es el radio de la cámara. Este valor en radianes del ángulo 2θ se transforma inmediatamente en grados recordando que 1 radián = $57,3^\circ$, con lo cual

$$2\theta (^\circ) = \frac{1}{R} \times 57,3^\circ$$

En el caso presente, el radio de la cámara es justamente 57,3 mm, con lo cual la medida en milímetros de la posición de una línea, sobre la película, es igual al valor del ángulo 2θ de esa línea en grados y décimas de grado.

La precisión que se alcance en la determinación de un parámetro que se derive de la medida del ángulo de Bragg, será directamente consecuencia de la precisión con que se mida la posición de las líneas sobre la película. Esa posición se determina con la ayuda de un comparador a vernier ubicado sobre una pantalla iluminada, alcanzándose sin dificultades una precisión mejor que 0,05 mm.

Para la medida se recomienda seguir el camino siguiente:

1) Fijar el diagrama con cinta "scotch" sobre la pantalla iluminada de manera que quede paralelo a la dirección de desplazamiento del venier (el cual comprende además una

lente con retículo).

El sentido de los ángulos de difracción creciente debe colocarse coincidiendo con el sentido creciente de la escala.

2) Debe determinarse ahora la coordenada que corresponde al punto O (figura III.2) el cual será tomado como origen de la posición de las líneas. Para esto determinar sobre la escala los valores que se obtienen centrando sucesivamente el retículo en el extremo izquierdo y en el derecho de cada uno de los anillos de Debye-Scherrer que rodea al agujero de salida del haz no difractado.

Si hay m anillos rodeando al agujero, llamando $\chi_{1i}, \chi_{1d}; \chi_{2i}, \chi_{2d}; \dots; \chi_{mi}, \chi_{md}$ los valores sobre la escala que corresponden a la posición del retículo en el extremo izquierdo y en el extremo derecho de cada anillo, se tendrán m valores de la coordenada de O :

$$O_1 = \frac{\chi_{1i} + \chi_{1d}}{2}$$

$$O_2 = \frac{\chi_{2i} + \chi_{2d}}{2}$$

$$O_n = \frac{\chi_{ni} + \chi_{nd}}{2}$$

$$\text{lo que da el valor medio } O = \frac{\sum_{j=1}^m O_j}{m}$$

A los efectos del cálculo puede disponerse de las operaciones así:

$$O = \frac{\sum_{j=1}^m \chi_{ji} + \sum_{j=1}^m \chi_{jd}}{2m}$$

En general, m no es mayor de 3 ó 4.

3) Por el mismo procedimiento hallar las coordenadas del punto O'. La distancia OO' debe equivaler a 180° en 2Θ , o sea en nuestro caso debe valer 180 mm. Dado que la película sufre un pequeño encogimiento durante el revelado, la dis-

tancia $00'$ es ligeramente menor de 180 mm. Se calcula entonces el factor $E = \frac{180}{00'}$, por el cual habrá que multiplicar a cada una de las posiciones de las líneas leídas sobre la escala.

4) Tomando 0 como origen, medir las distintas posiciones de las líneas corrigiendo a cada una de ellas con el factor E de encogimiento. Se obtiene así el ángulo de Bragg que corresponde a cada línea del diagrama.

5) Usando las tablas de Parrish que se suministrarán en el laboratorio, se obtienen los espaciados d_{hkl} correspondientes a los distintos ángulos de Bragg medidos.

III. 4. 2. DETERMINACION DE LA RED CRISTALINA

Al determinar los espaciados reticulares d_{hkl} hemos determinado el módulo del vector $\vec{r}_{hkl}^*$. En base a ese módulo debemos ahora identificar cada una de las reflexiones. Es decir, debemos encontrar los índices de los planos reticulares que han dado origen a cada una de las líneas del diagrama.

Presentado en su forma más general este problema no tiene solución determinada. En efecto, el vector $\vec{r}_{hkl}^*$, en módulo puede escribirse:

$$|\vec{r}_{hkl}^*| = \frac{1}{d_{hkl}} = \sqrt{Ah^2 + Bk^2 + Cl^2 + Dhk + Ekl + Flh} \quad (\text{III. 1})$$

Las 6 constantes A, B, C, D, E, F, definen la red recíproca del cristal considerado y no pueden determinarse a partir del solo módulo $|\vec{r}_{hkl}^*|$.

Sin embargo la ecuación (III. 1) toma formas particulares más simples cuanto más simples son las estructuras, de los cristales. Para determinar la red cristalina a partir de las líneas de un diagrama Debye-Scherrer, conviene ir ensayando distintos tipos de redes en orden creciente de complejidad.

El caso más simple y que primero debe ensayarse es el cúbico.

En este caso, (III.1) se reduce a:

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{1}{a^2} (h^2 + k^2 + l^2)$$

Vale decir, la recíproca de los cuadrados de los espaciados determinados experimentalmente, varían como la sucesión de una suma de 3 números enteros al cuadrado. Esto da un criterio que permite identificar inmediatamente si se trata de un cristal cúbico.

El método más práctico para aplicar este criterio consiste en usar una regla de cálculo, invirtiendo la regleta móvil de manera que la escala de cuadrados quede enfrentada con la escala inferior fija. Supongamos ahora que el 1 de la escala de cuadrados de la regleta se encuentre en el número a de la escala fija; entonces, a un número n de la regleta le corresponde el número $\frac{a}{\sqrt{n}}$ sobre la escala fija. d_{hkl} es bien de la forma $\frac{a}{\sqrt{n}}$ siendo n un número entero. Entonces se marca con un lápiz los espaciados d_{hkl} en la escala fija inferior, y se hace deslizar la regleta de manera que arriba de cada marca de lápiz se encuentre un número entero; frente al 1 de la regleta quedará el parámetro de la red a .

Con los números $n = h^2 + k^2 + l^2$ se entra en tablas adecuadas (ver por ejemplo, en el apéndice del libro de Guinier) se hallan h , k y l con lo cual cada línea queda individualizada. Sin embargo, para que la solución hallada sea la correcta todos los espaciados medidos deben encontrarse frente a un número entero en la regleta móvil.

Estudiando las leyes de la variación de paridad de los índices, puede saberse específicamente qué tipo de red cúbica es: si solo aparecen índices hkl tales que $h + k + l = 2n$ se trata de un bcc, si los hkl son todos de igual paridad es un f, c, c.

Si hkl son todos de igual paridad pero solo aparecen reflexiones tales que $h + k + l = 2n + 1$ ó $4n$, se trata de un cúbico tipo diamante (ver problemas de aplicación, T.P.No.1)

Si a los espaciados medidos no puede hacerse corresponder una sucesión de enteros, quiere decir que el cristal no es cúbico y deben ensayarse estructuras más complejas. Para

estos casos aconsejamos remitirse a los libros de Guinier, Klug y Alexander o Henry Lipson Wooster*.

El camino que se ha indicado alcanza en el caso presente para identificar o como corrientemente se dice, "indexar" las líneas en el diagrama. Con ésto se puede determinar ya, sin ambigüedades el tipo de cristal cúbico de qué se trata.

III. 4.3. MEDIDA PRECISA DEL PARAMETRO DE RED

Al hallar los índices de las distintas líneas en la forma indicada en el párrafo anterior, para cristales cúbicos, se encuentra automáticamente un valor del parámetro a . Para muchos requerimientos, sin embargo, este valor no tiene la precisión suficiente (Cf. clases teóricas).

Para obtener valores más precisos del parámetro es necesario estudiar las distintas causas de error y evaluar cuál es el peso de cada uno de ellos. Este aspecto está tratado con sumo detalle en diversos libros: Guinier*, Klug y Alexander*, Barret*, Taylor*, etc. Nosotros nos limitaremos a enumerar los más importantes en el caso presente y remitimos al alumno a los libros mencionados.

*

A. Guinier, *Théorie et Technique de la Radiocristallographie*, Dunod, Paris (1964)

H. P. Klug, L. Alexander, *X-Ray Diffraction Procedures* Wiley, New York (1954)

N. F. M. Henry, H. Lipson, W. A. Wooster, *The Interpretation of X-Ray Photographs*. MacMillan, London (1953)

C. S. Barret, T. B. Massalski, *The Structure of Metals* (3a. Edición) McGraw Hill, N. Y., 1966

Taylor, *X-Ray Metallography* Wiley, 1964

- 1) Error en el radio de la película
- 2) Variación de longitud de la película como consecuencia del revelado
- 3) excentricidad de la muestra
- 4) absorción de la muestra
- 5) divergencia vertical del haz

El estudio cuantitativo de estos errores muestra que sus efectos, tienden a anularse cuando el ángulo de Bragg tiende a $\pi/2$. Esto corresponde al hecho ya encontrado en las clases teóricas: las líneas para mayor ángulo de Bragg son aquellas menos afectadas de error.

Como evidentemente no es posible efectuar medidas a $\theta = \pi/2$, se han ideado diversos métodos que permiten la eliminación de esos errores. El que se usa con mayor frecuencia con cristales cúbicos es el llamado método de extrapolación de Bradley y Jay.

A partir de un valor de θ bastante grande, (60° por ejemplo), se calcula con cada línea un valor del parámetro de red a . Cuando una dada línea está desdoblada en $K \propto 1$ y $K \propto 2$, se evalúan con esos dos valores del parámetro teniendo en cuenta la diferencia de longitud de onda. En este cálculo resulta útil la tabla 64 del libro de Taylor.

Se demuestra que los errores debidos a la contracción de la película y de excentricidad de la muestra son proporcionales a $\cos^2 \theta$ cuando θ es grande. Si se representan pues los valores calculados de a en función de $\cos^2 \theta$ y se extrapolan para $\cos^2 \theta = 0$, los errores quedarán eliminados. El error debido a la absorción en la muestra no varía como $\cos^2 \theta$ y si es el error predominante la curva de a en función de $\cos^2 \theta$ no será ya una recta. Taylor, Nelson y Riley han mostrado que puede obtenerse un gráfico lineal si en lugar de representar a en función de $\cos^2 \theta$ se la representa en función de $\frac{\cos^2 \theta}{\sin \theta} + \frac{\cos^2 \theta}{\theta}$. Esta función, que permite extender el método de extrapolación a cristales no cúbicos, se encuentra tabulada en numerosos libros o tablas*.

*

International Tables for X-Ray Crystallography
Vol. III Kinoch Press, Birmingham 1963
Ver también, Taylor y Henry, Lipson y Wooster.

El valor extrapolado del parámetro de la red se alcanza con 4 cifras decimales.

Evidentemente, construir el gráfico de extrapolación tiene sentido si la medida de las líneas se ha llevado a cabo con suficiente precisión, de manera que los puntos en el gráfico no estén muy dispersos. Si se estima que la precisión obtenible por lectura del valor de $\underline{a}$ extrapolado en el gráfico no es suficiente, puede efectuarse la extrapolación usando cuadrados mínimos, de lo cual se obtendrá una estimación precisa del error cometido.

TRABAJO PRACTICO No. 4

APLICACION DEL METODO DE DEBYE-SCHERRER A LA IDENTIFICACION DE UNA SUSTANCIA

USO DE LA CAMARA DE GUINIER

El presente trabajo práctico consistirá en identificar una sustancia a partir de su diagrama de difracción. Este se obtendrá con una cámara de Guinier, fabricada por la Compagnie Générale de Radiologie (CGR), montada en un equipo de difracción XRD5-D/F de General Electric.

El fundamento, los alcances y las limitaciones del análisis radio cristalográfico han sido dados en clases teóricas. Lo que allí se dijo más las tablas y fichas que se suministrarán en el laboratorio, bastan para que el alumno pueda llevar a cabo la identificación sin ulteriores explicaciones.

La Cámara de Guinier en sí, requiere ser estudiada con un poco de detalle.

IV. 1. LA CAMARA DE GUINIER

Ya se ha visto en clases teóricas que ella consiste de dos partes fundamentales: el monocromador a cristal curvo y la cámara de difracción que sigue la geometría de Seeman-Bohlin. Ambos componentes están tratados con detalle en el libro de Guinier. Nosotros nos limitaremos aquí a mencionar o discutir detalles que hacen al uso práctico del instrumento.

IV.1.1. EL MONOCROMADOR A CRISTAL CURVO

Todo cristal es susceptible de ser usado como monocromador. Si sobre él incide un haz de rayos X blanco, es capaz de dar en determinada dirección un haz monocromático de longitud de onda λ tal que $2d \sin \theta = \lambda$. Condiciones de orden práctico hacen, sin embargo que el número de cristales corrientemente usados con ese fin sea muy limitado.

Un haz que incide sobre un cristal tiene en general una divergencia muy grande comparada con el dominio angular en el cual se produce la reflexión de Bragg. Quiere decir que solo una pequeña porción

de energía incidente es reflejada. La eficiencia del cristal puede aumentarse si éste se curva convenientemente. La figura IV.1. muestra la diferencia entre un cristal plano y un cristal curvo en el proceso de flexión. Es evidente que este último es preferible si quieren evitarse pérdidas muy grandes de intensidad. La curvatura de los cristales puede ser elástica o plástica. En general, se prefiere la primera ya que no involucra introducir imperfecciones en el cristal que podrían perjudicar la calidad del haz difractado.

En la figura IV.2a. se ve que si una lámina cristalina se curva en forma cilíndrica con un radio $2R$, los rayos reflejados según un ángulo θ que satisfaga la ley de Bragg convergen aproximadamente en un punto F' ; este punto se encuentra en un círculo tangente de la lámina que pasa por la fuente de radiación F y cuyo radio es R . Puede verse en la figura IV.2a. que si la divergencia del haz no es muy grande puede obtenerse la focalización en una fina raya F' (normal al plano del dibujo). Si la divergencia es muy grande, esa raya aparecerá ya muy ensanchada.

Una mejora sustancial fué introducida por Johansson, con la cual se consigue en el punto de focalización, una raya fina aunque la divergencia del haz sea grande. La figura IV.2b. muestra esquemáticamente el principio de este dispositivo. La lámina cristalina se corta según superficie cilíndrica de radio $2R$, y después se curva según otra superficie cilíndrica pero esta vez de radio R . La curvatura total sufrida por los planos reticulares es $\frac{1}{R} - \frac{1}{2R} = \frac{1}{2R}$, o sea la misma que en el dispositivo de Johann, pero en este caso los rayos reflejados salen directamente de la superficie del círculo que contiene a la fuente y al punto de focalización: los rayos salidos de la fuente F y reflejados por la lámina, convergen rigurosamente en F' .

Tanto en el dispositivo de Johann como el de Johansson la fuente es simétrica del punto de focalización: Las distancias FM y $F'M$ son iguales y valen $2R \sin \theta$. La disposición simétrica de la fuente y del punto de focalización resulta, sin embargo, poco práctica.

Este inconveniente fué obviado por Guinier quien sugirió que planos reticulares formen un ángulo α con la superficie de la lámina cristalina. En estas condiciones resulta: $FM = 2R \sin (\theta - \alpha)$ y $MF' = 2R \sin (\theta + \alpha)$. Haciendo tallar los cristales con un ángulo conveniente esas distancias pueden variarse dentro de límites bastante amplios.

Esto nos muestra ahora claramente que si bien en principio cualquier cristal puede usarse como monocromador, las posibili-

dades quedan muy limitadas cuando se exige un cristal cuyos planes reticulares tengan fuerte poder reflector, que admita sin dificultades la curvatura y el tallado necesario. El cuarzo satisface estas condiciones y su reflexión (1011) es convenientemente usada. Sin embargo, la fabricación de un monocromador de este tipo no es simple y en general no es posible construirlo en el propio laboratorio. La tabla IV.1, tomada de un manual de la CGR, muestra distintas posibilidades de monocromadores para las longitudes de onda más usadas. La compañía holandesa Enraft Nonnius, por su parte, fabrica una cámara de Guinier con un único monocromador consistente en una lámina de cuarzo con curvatura variable. Esto evita tener un stock de monocromadores para las distintas longitudes de onda. Sin embargo, la variación de curvatura solo puede hacerse con grandes riesgos de deterioro del cristal en un plazo más o menos corto.

Lo que hasta ahora hemos llamado fuente de rayos X es directamente el foco del tubo. Para el uso con monocromador es muy recomendable que ese foco sea alargado y fino (7 x 0,5 mm, son dimensiones convenientes). Lamentablemente no son muchas las firmas comerciales que fabrican tubos de rayos X con esas características y con frecuencia debe trabajarse con focos más anchos que los idealmente requeridos. Lo que resulta de todos modos indispensable, es que las generatrices del cilindro que describe la lámina cristalina curvada sean paralelas a la dirección de alargamiento del foco del tubo.

IV.1.2. LA CAMARA DE DIFRACCION

La cámara propiamente dicha responde a la geometría de Seeman-Bohlin. Acoplada al monocromador, puede usarse en transmisión y reflexión. Dentro de cada una de estas posibilidades existen otras según la simetría con que se disponga la muestra respecto de la película y del haz incidente.

La figura IV.3. esquematiza el montaje por transmisión disimétrico que se usará en el presente trabajo práctico. Puede verse allí que la longitud F'L que separa, sobre la película, el punto de incidencia del haz transmitido por la muestra y la posición de una dada línea de difracción, corresponde al arco $2(2\theta) = 4\theta$. Entonces la longitud (en milímetros) del segmento F'L sobre la película vale:

$$l = 4\theta R$$

siendo 4θ el doble del ángulo de difracción en radianes y R el radio de la cámara en milímetros. Si $D = 2R$ es el diámetro de la cámara, el ángulo de difracción en radianes vale pues

$$2\theta = \frac{1}{D}$$

y en grados

$$2\theta (^{\circ}) = \frac{1}{D} \times 57,3^{\circ}$$

En la cámara a usar $D = 76 \text{ mm.}$ Vale decir:

$$1 = 1,33.2\theta (^{\circ})$$

Nos encontramos aquí con un hecho interesante. En el trabajo práctico No. 3 hemos usado una cámara Debye-Scherrer de 114 mm de diámetro y teníamos una dispersión de 1 mm por grado. Ahora usamos una cámara de 76 mm. de diámetro, es decir, con el diámetro 50% más pequeño que el anterior y la dispersión de las líneas sobre la película no sólo no ha disminuído sino que se ha incrementado en un 30%. Las ventajas del presente montaje en lo que se refiere a resolución, son pues evidentes.

Un detalle importante a tener en cuenta es que los rayos difractados no inciden en la película según la normal a ésta. En consecuencia, si se usa la película radiográfica común, que tiene dos capas de emulsión sensibles separadas entre sí por un soporte transparente, los haces que incidan muy inclinados sobre dicha película darán lugar a líneas desdobladas en dos componentes: una en cada capa de emulsión sensible. Por esta razón, con la cámara de Guinier debe usarse película con una única capa de emulsión.

IV.2. OBTENCION DEL DIAGRAMA

Aunque una vez adquirirda la práctica el reglaje de la cámara de Guinier se hace rápidamente, se trata en realidad de una operación más fina que la llevada a cabo en el trabajo práctico No. 3.

Dadas las limitaciones en tiempo del curso, el alumno no realizará esa operación sino que recibirá la cámara ya lista para obtener el diagrama. Los puntos importantes a tener en cuenta en el reglaje del monocromador y de la cámara pueden verse con toda generalidad en Guinier. Para la cámara usada en el presente trabajo, los alumnos tendrán a su disposición el manual de la firma fabricante del instrumento.

- 1) Disponer una fina capa del polvo cristalino sobre un trozo de papel celofán, adherida con una gota de aglutinante.

- 2) Adherir ese papel celofán a un anillo de plomo e introducirlo en el portamuestras plástico de la cámara. Atornillar éste de manera que la muestra propiamente dicha quede aplicada contra la pieza hembra del portamuestra.
- 3) Introducir en la cámara del lado que enfrenta a la película.
- 4) Aplicar alta tensión en el equipo de difracción de acuerdo a las instrucciones del Jefe de Trabajos Prácticos. El haz de rayos X que sale del monocromador, debe atravesar francamente la muestra observándose su imagen en la pantalla fluorescente. Al mismo tiempo su proyección sobre la ranura fluorescente practicada en el pozo que detiene al haz sobre el portap película, debe ser perfectamente visible.
- 5) Anotar la posición del portap película en la escala que tiene en su base, con respecto al índice que se encuentra enfrentado a dicha escala. Cortar la alta tensión, retirar el portap película y llevarlo al cuarto oscuro para su carga.
- 6) Cortar un trozo de película de 35 mm con una sola capa de emulsión, de la longitud de la plantilla que se suministrará. Ponerla en un sobre de papel negro y aplicarla cuidadosamente contra el portap película. Cubrirla y apretarla con la cinta de acero y el plástico previstos para la fijación en la película.
- 7) Colocar el portap película en la cámara de manera que quede en la posición referida en el paso 5) y retirar el pozo.
- 8) Colocar el control de la corriente del tubo de rayos X al mínimo, con un trozo de plomo interceptar el camino del haz. Aplicar alta tensión y con un movimiento rápido del trozo de plomo, dejar pasar el haz no más de un segundo, de manera que su imagen quede marcada en la película. Cortar la alta tensión.

El haz que atraviesa la muestra es muy intenso y una brevísima exposición basta para dejar su imagen en la película; si esta exposición fuera excesiva la traza del haz aparecerá muy ensanchada, lo que acarrea inconvenientes en la determinación de su posición (ver más adelante).

Aplicar la alta tensión y conectar el motor que hace rotar la muestra en su plano.

- 9) Algunas comisiones de trabajo usarán un tubo de rayos X con anticátodo de cobalto y otras con anticátodo de cobre. Las prime-

ras deberán dar al tubo un régimen de 35 KV y 6mA; las segundas de 40 KV y 15 mA.

En el primer caso será necesario un tiempo de exposición de 1 h. 30, en el segundo de 40 minutos. El reloj de corte automático del equipo permitirá controlar cómodamente el tiempo de exposición.

- 10) Terminada la exposición, revelar la película de acuerdo a las instrucciones del Trabajo Práctico No. 2.

IV.3. ASPECTO DEL DIAGRAMA OBTENIDO CON LA CAMARA DE GUINIER

Respecto del diagrama de Debye-Scherrer ordinario obtenido en el Trabajo Práctico No.2, hay cuatro puntos importantes a notar:

1. El diagrama no cubre todo el rango angular de 0 a 180° en 2θ , sino una parte del mismo. En el montaje presente el rango cubierto va, aproximadamente, desde 0 a 90° en 2θ .
2. Las líneas aparecen con una cierta forma de paraguas, la que se acentúa cuanto más pequeño es el ángulo de difracción. Esto se debe (ver Fig. IV.4.) al que el haz no tiene una sección tan pequeña como en la cámara de Debye-Scherrer en donde puede considerárselo un punto de diámetro despreciable frente al de los anillos de difracción. En el caso presente el haz tiene una altura importante y cada porción de muestra bañada por ese haz da su anillo de Debye-Scherrer.

La deformación de las líneas "en paraguas" es el efecto de la superposición de todos los anillos originados a lo largo de la altura del haz. Puede verse en la Fig. IV.4. que el efecto es tanto más importante cuanto más pequeño es el ángulo de difracción de la línea, y que el ancho de ésta es mínimo en el plano ecuatorial. Es sobre ese plano que debe efectuarse la medida de la posición de las líneas.

3. Aspecto particular del doblete $K\alpha_1$ y $K\alpha_2$.

Según como se disponga la cámara respecto del haz monocromático el doblete $K\alpha_1 K\alpha_2$ en el diagrama presenta un aspecto diferente. En efecto, $K\alpha_1$ tiene longitud de onda ligeramente más pequeña que $K\alpha_2$. Quiere decir (ley de Bragg) que los ángulos de difracción para $K\alpha_1$, serán ligeramente más pequeños que para $K\alpha_2$. Por esta razón a la salida del monocromador

los ángulos de difracción $2\theta'_1$ $2\theta'_2$ correspondientes a los dos componentes del doblete serán tales que $2\theta'_1 < 2\theta'_2$ (Fig. IV.4.); sobre la película esos dos componentes darán trazas ligeramente distanciadas entre sí. Ahora bien, cada línea de difracción contendrá también dos componentes: una correspondiente a $K\alpha_1$ y otra a $K\alpha_2$. Para una dada línea será (ley de Bragg) $2\theta_{\alpha_1} < 2\theta_{\alpha_2}$, y el $\Delta\theta = \theta_{\alpha_2} - \theta_{\alpha_1}$ crecerá como $\tan \theta$ (ver trabajo práctico anterior). Pero el origen de las líneas de difracción identificado sobre la película por la traza del haz monocromático no es el mismo para las líneas correspondientes a $K\alpha_1$ y las correspondientes a $K\alpha_2$. Ya vimos en efecto, que las componentes α_1 y α_2 del haz monocromático incidente en la muestra aparecen separados sobre la película. Entonces pueden darse dos casos esquematizados en las figuras IV.5a y b. a) el corrimiento del origen de las componentes α_1 y α_2 de las líneas de difracción y la variación $\Delta\theta$ éstas son del mismo sentido. La separación entre las componentes del doblete para cada línea de difracción aparece entonces exagerada. b) la variación $\Delta\theta$ y el corrimiento de origen son de sentido contrario. El doblete aparece entonces como una única línea hasta tanto el $\Delta\theta$ (que crece como $\tan \theta$) no supere al corrimiento de origen; en general no lo supera dentro del rango angular cubierto en el caso de los montajes esquematizados.

Esta última posibilidad es particularmente ventajosa cuando se realizan diagramas con sustancias que dan un gran número de líneas, pues al no aparecer las líneas dobladas se evitan posibles superposiciones. Para la realización del presente trabajo la cámara ha sido montada en ésta posición (Fig. IV.5b.).

- 4) En realidad, la radiación emergente del monocromador, no es rigurosamente monocromática. En efecto, la ley de Bragg escrita en la forma:

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

nos dice que si el cristal monocromador refleja la longitud de onda λ , refleja también sus armónicos $\frac{\lambda}{2}$, $\frac{\lambda}{3}$, Esto puede hacer aparecer en el diagrama líneas adicionales que conducen a confusión. Sin embargo, éstas son muy débiles: λ corresponde a una línea $K\alpha$ característica del espectro de rayos X mientras que los armónicos "se pescan" en el espectro continuo de mucho menor intensidad. Por otra parte $\frac{\lambda}{2}$ puede reconocerse con facilidad tomando un diagrama con dos películas superpuestas y separadas entre sí por una hoja de aluminio. En la película de atrás de la hoja de aluminio, la intensidad relativas de las líneas correspondien-

tes a $\frac{\lambda}{2}$ ha aumentado considerablemente pues λ se absorbe mucho más que $\frac{\lambda}{2}$. Si $\frac{\lambda}{3}$ llegara a molestar, puede reducirse o suprimirse el espectro de rayos X bajando el potencial del tubo (ver capítulo II, clase teórica).

Los efectos extraños que pueden observarse no difieren mayormente de los que fueron detallados en el Trabajo Práctico No. 4,

Vale la pena que el alumno note la limpieza de fondo en el diagrama obtenido con la cámara de Guinier respecto al obtenido con la cámara de Debye Scherrer ordinaria.

IV.4. INTERPRETACION DEL DIAGRAMA.

La medida de la posición de las líneas de difracción sobre el diagrama se hace con el comparador, tomando como origen la traza sobre la película del haz transmitido por la muestra. Este origen queda así definido con menos precisión que en el Trabajo Práctico No. 3. Si se requiere una gran precisión en las medidas es necesario usar una sustancia cuyas líneas de difracción estén muy bien conocidas para calibrar la cámara. Esta calibración reduce también los errores originados en un posible corrimiento de la muestra o los efectos de un diámetro de cámara mal determinado.

Sin embargo, en el caso presente se obtendrá la precisión suficiente procediendo de la manera siguiente:

- 1) Elegir como origen el centro de gravedad de la traza del haz transmitido (se recomienda efectuar por lo menos tres medidas y tomar como origen el promedio de las mismas).
- 2) Medir con ese origen la posición de las líneas teniendo cuidado de centrar el retículo en el ecuador de dichas líneas que es donde tienen su ancho mínimo.
- 3) Convertir la medida lineal en ángulos θ (2θ) sabiendo que el diámetro de la cámara es 76 mm. Con estos ángulos y conociendo la longitud de onda usada, extraer los espaciados d de las tablas de Parrish.
- 4) Estimar visualmente las intensidades relativas de las líneas atribuyendo el valor 100 a la más intensa.
- 5) Construir una tabla con los espaciados medidos y las intensidades estimadas. Con estos datos identificar la sustancia que compone la muestra con las tablas ASTM.

TABLA IV. 1

Radiación	λ	ángulo de Bragg para la reflexión 10 $\bar{1}$ 1 del cuarzo	Radio de curvatura del soporte del cristal(mm)	Radio de curvatura tallado en el cristal (mm)	ángulo de talla del cristal respecto de los planos (10 $\bar{1}$ 1)	Distancia de focalización pequeña (mm)	Distancia de focalización grande (mm)
MoK α	0,709	6° 7'	1.100	∞ (cristal plano)	1°	90	145
CuK α	1,540	13° 21'	250	500	3°	90	140
			1.100 1.400	∞ ∞	1° 30' 8°	225 130	280 510
CoK α	1,789	15° 32'	250	500	3°	110	160
			1.100	∞	1° 30'	270	320
			1.400	∞	8°	180	560
FeK α	1,936	16° 51'	180	360	5° 30'	70	135
			250	500	3°	120	170
			1.100	∞	1° 30'	290	350
CrK α	2,290	20° 3'	180	360	5° 30'	90	155
			250	500	3°	145	195

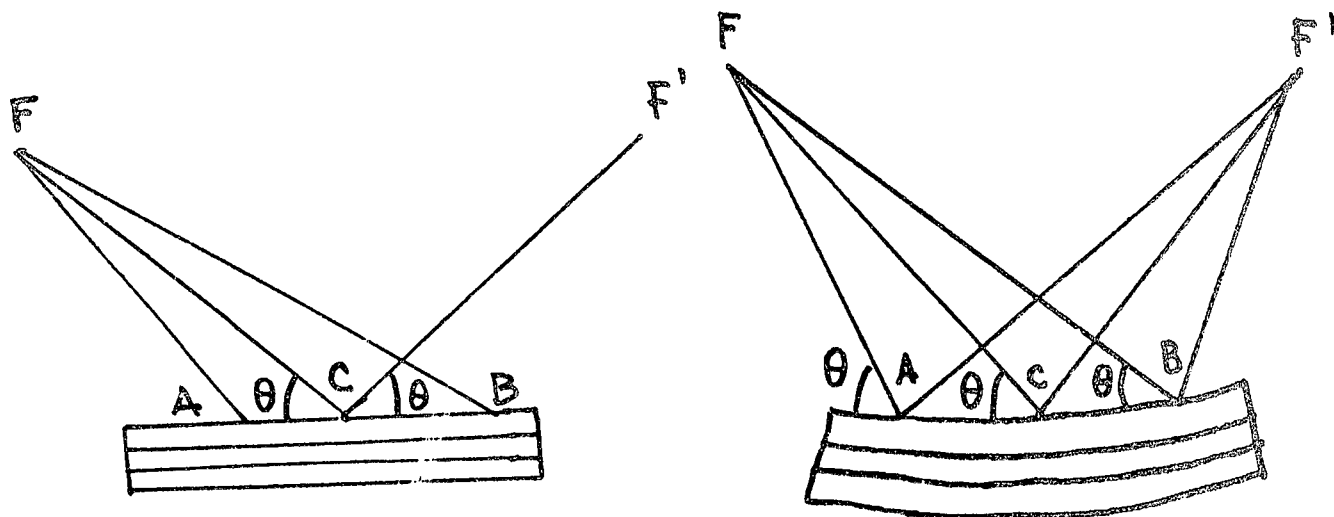


Figura IV.1

Diferencias en la reflexión por un cristal plano y un cristal curvo. En el cristal plano solo el rayo FC del haz incidente da un rayo reflejado según CF'. En el cristal curvo se reflejan también rayos como FA y FB pues gracias a la curvatura forman también el ángulo de Bragg con los planos reticulares.

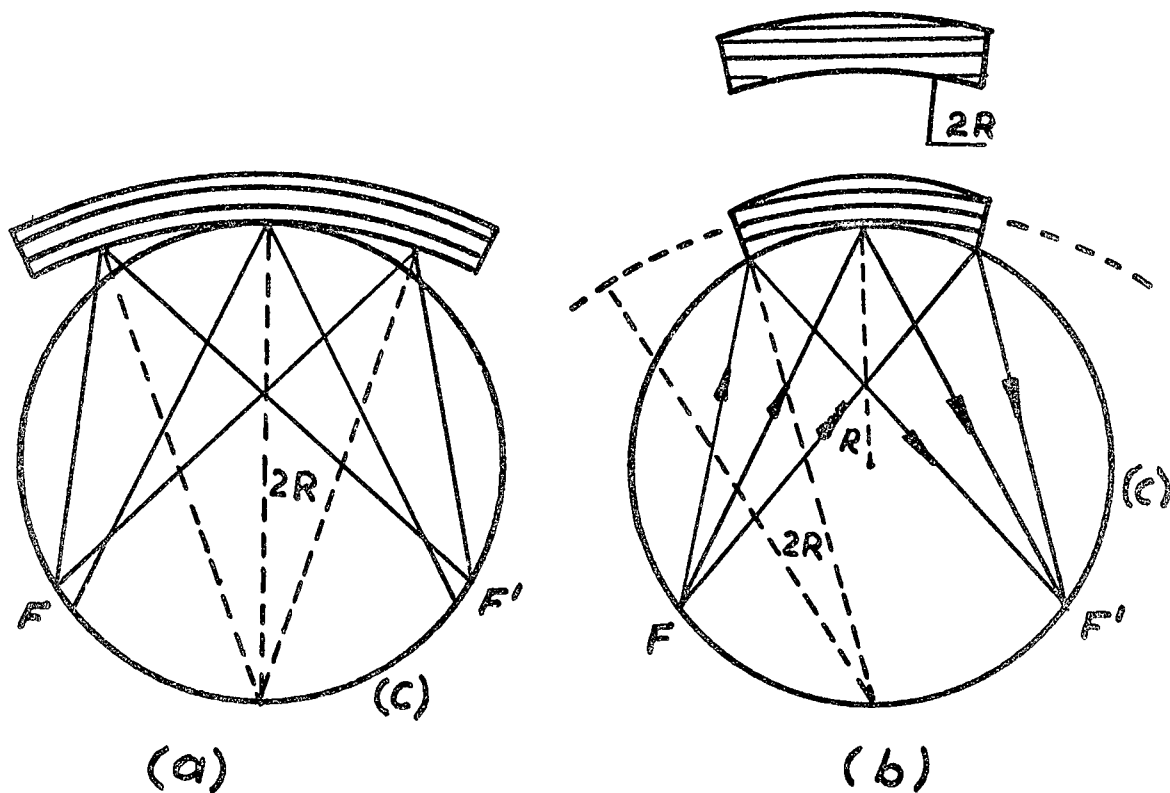


Figura IV.2

Esquema de monocromadores
a) tipo Johann b) tipo Johansson

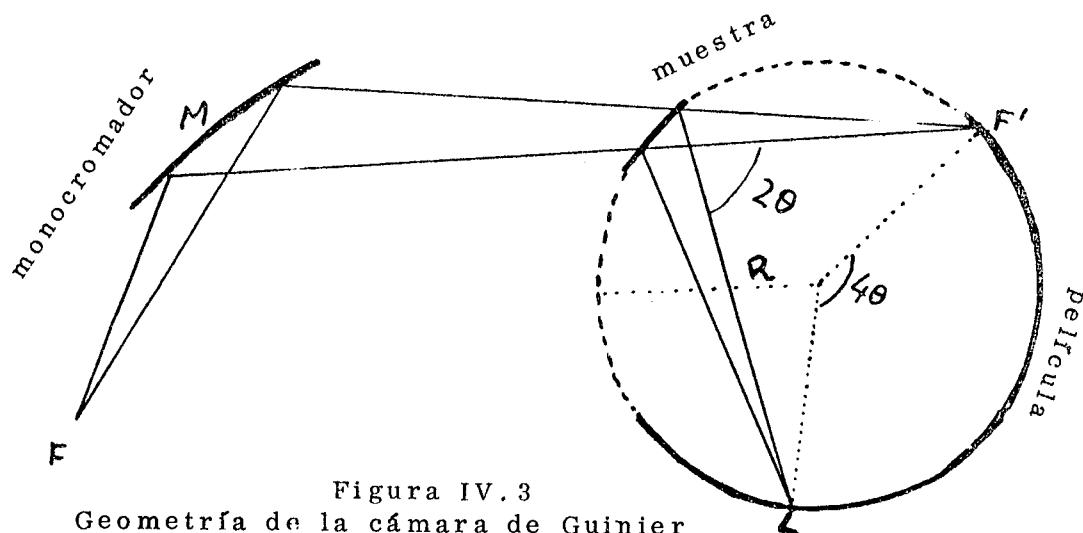


Figura IV.3
Geometría de la cámara de Guinier
(montaje en transmisión)

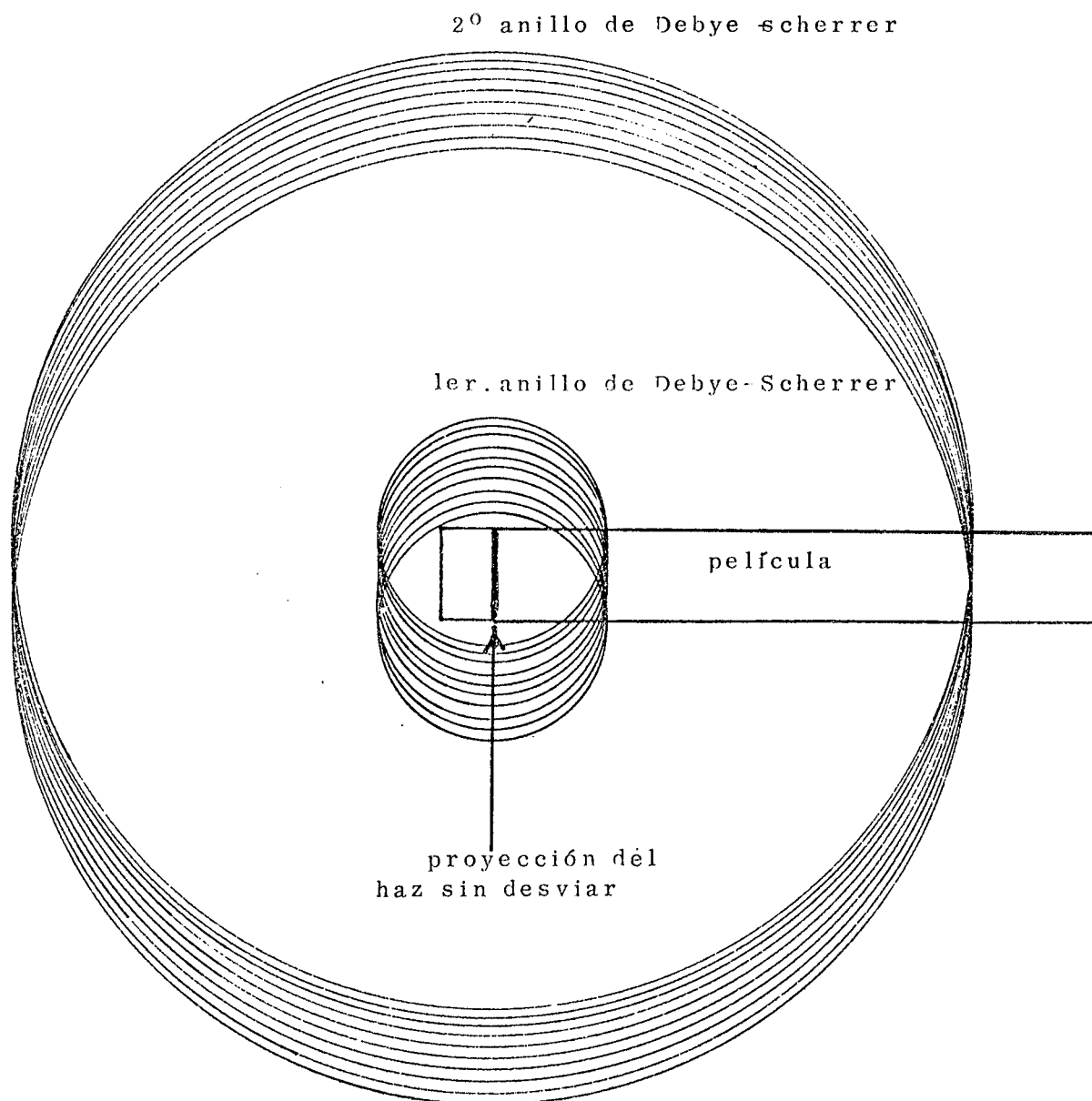


Figura IV.4
Explicación esquemática de la deformación de las líneas de difracción debida a la altura del haz incidente (líneas con forma de paraguas)

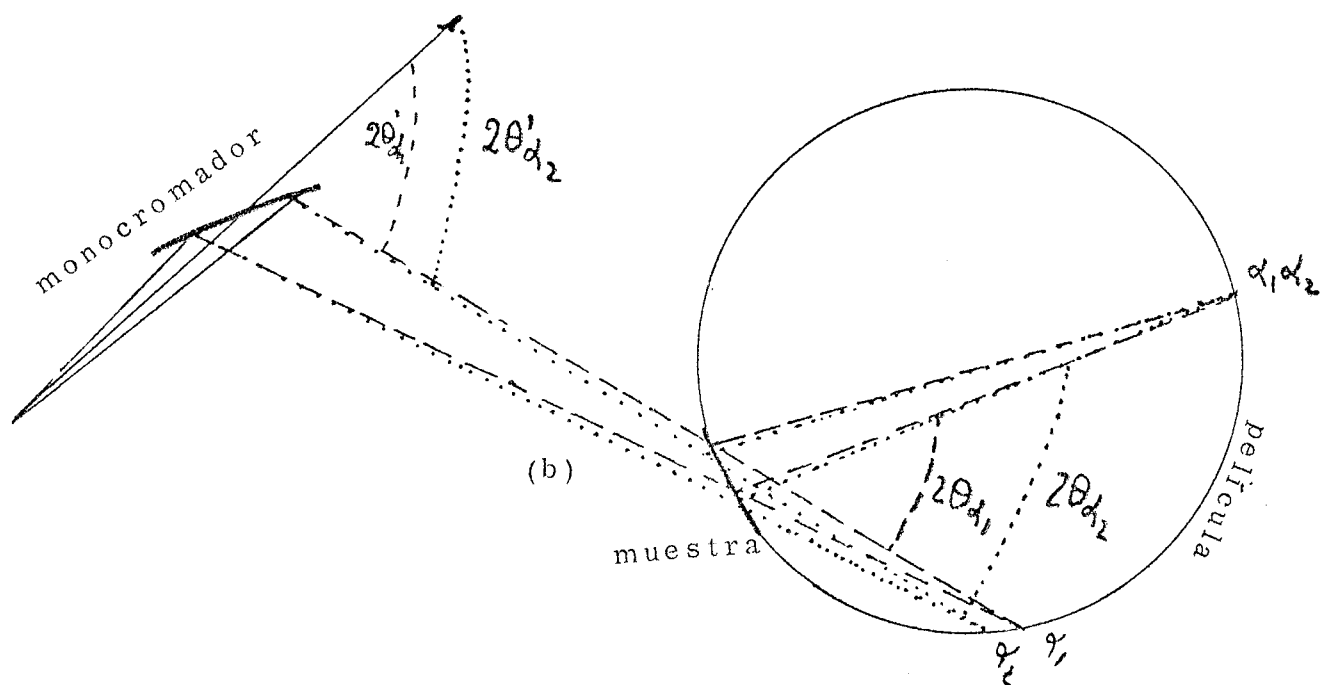
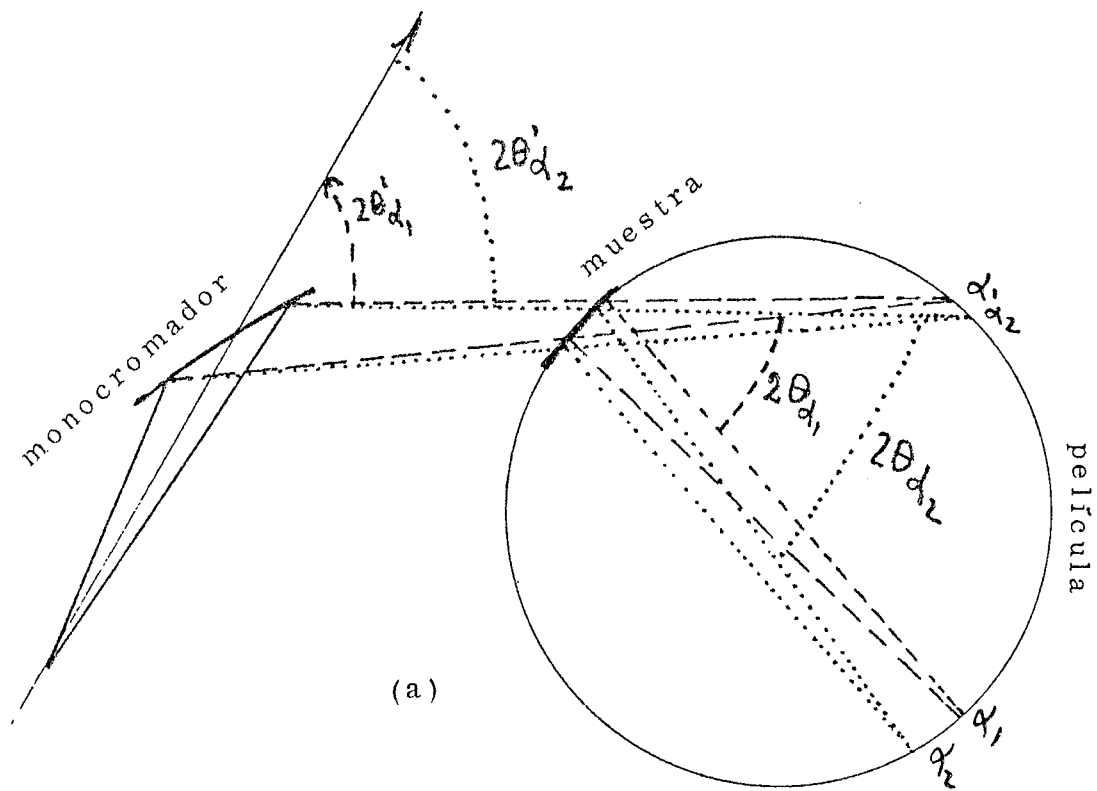


Figura Iv. 5
Resolución del doblete $K\alpha_1$ y $K\alpha_2$ en la cámara de Guinier

TRABAJO PRACTICO Nº 5

EL ORDENAMIENTO DE LARGO ALCANCE

EN SOLUCIONES SOLIDAS

PRIMERA PARTE: PROBLEMAS

La figura V.1 muestra tres superestructuras:

- a) aleación FeAl
- b) aleación Cu_3Au
- c) aleación Fe_3Al

Calcular el factor de estructura para las tres aleaciones en el caso en que estén completamente desordenadas y en el que ellas estén ordenadas constituyendo las superestructuras mostradas en la figura V.1.

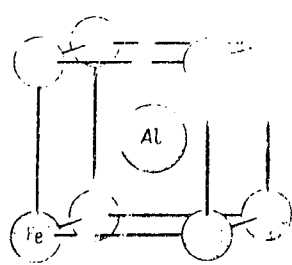
Comparar los resultados obtenidos en cada aleación en los estados ordenado y desordenado. A qué tipo de red cúbica pertenecen las aleaciones ordenadas?

Datos:

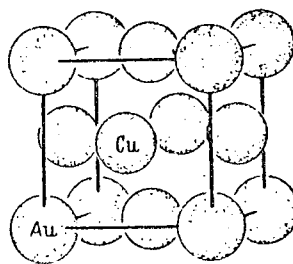
- I) FeAl
 - a) desordenada: cúbica de cuerpo centrado
 - b) ordenada: cúbica con dos átomos por celda cuyas posiciones son Fe (000) y Al ($\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}$)
- II) Cu_3Au
 - a) desordenada: cúbica de caras centradas
 - b) ordenada: cúbica con cuatro átomos por celda cuyas posiciones son Au (000) y Al ($0\frac{1}{2}\frac{1}{2}$) ($\frac{1}{2}0\frac{1}{2}$) ($\frac{1}{2}\frac{1}{2}0$)
- III) Fe_3Al
 - a) desordenada: cúbica de cuerpo centrado
 - b) ordenada: cúbica con dieciseis átomos por celda cuyas posiciones son

Al ($\frac{3}{4}\frac{3}{4}\frac{3}{4}$) ($\frac{3}{4}\frac{1}{4}\frac{1}{4}$) ($\frac{1}{4}\frac{3}{4}\frac{1}{4}$) ($\frac{1}{4}\frac{1}{4}\frac{3}{4}$)

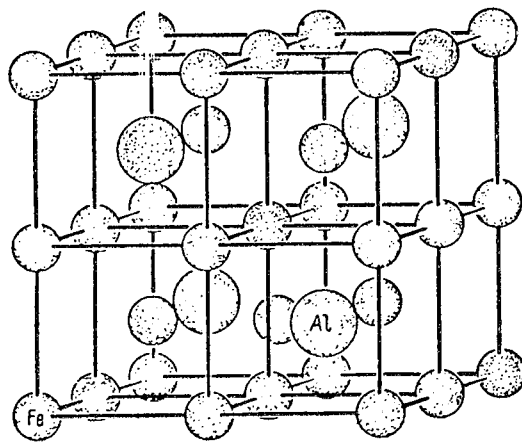
Fe (000) ($\frac{1}{2}00$) ($0\frac{1}{2}0$) ($00\frac{1}{2}$)
, ($0\frac{1}{2}\frac{1}{2}$) ($\frac{1}{2}0\frac{1}{2}$) ($\frac{1}{2}\frac{1}{2}0$)
($\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}$) ($\frac{1}{4}\frac{1}{4}\frac{1}{4}$)
($\frac{1}{4}\frac{3}{4}\frac{3}{4}$) ($\frac{3}{4}\frac{1}{4}\frac{3}{4}$) ($\frac{3}{4}\frac{3}{4}\frac{1}{4}$)



(a)



(b)



(c)

Fig. V.1

Superestructuras

(a) Fe Al (b) Cu₃ Au (c) Fe₃ Al

SEGUNDA PARTE: MEDIDA DEL PARAMETRO DE ORDEN DE LARGO ALCANCE EN LA ALEACION Cu_3Au .- USO DEL DIFRACTOMETRO

Ya se ha visto en las clases teóricas que la medida de parámetros de orden de largo alcance se lleva a cabo comparando cuantitativamente las intensidades de las líneas de superestructura y de las líneas normales. El difractómetro a contador es el instrumento adecuado para llevar a cabo ese tipo de medida y de él nos ocuparemos primeramente.

V.1. EL DIFRACTOMETRO

V.1.1. GENERALIDADES

La geometría y el principio de funcionamiento del instrumento han sido descritos en las clases teóricas: él permite registrar simultáneamente la posición angular y la intensidad de las líneas de difracción. Sin embargo, su uso requiere más precauciones que el simple método fotográfico.

La alineación y puesta a punto es una operación delicada que, si no se tiene una experiencia previa, toma mucho tiempo. Por esta razón, el alumno usará el difractómetro ya reglado y ninguna operación será necesaria en este sentido. Se considera, sin embargo, importante tener bien presente las principales condiciones que deben respetarse en el uso del aparato.

La exposición que sigue se limita pues a ese fin, y para ulteriores detalles se remite a la bibliografía detallada al final de este trabajo.

V.1.2. COMPONENTES DEL DIFRACTOMETRO

Para la realización de este trabajo práctico se dispondrá de un difractómetro General Electric. Aunque hay aspectos que son totalmente generales y por lo tanto la discusión de ellos vale para difractómetros de cualquier marca, la exposición que sigue estará orientada hacia el tipo de instrumento que el alumno empleará y, para su análisis lo dividiremos en tres partes principales: 1) el goniómetro, 2) el detector, 3) el circuito electrónico de conteo y registro.

V.1.2.1. EL GONIOMETRO

Es un dispositivo mecánico de alta precisión, en el cual un brazo portador del detector gira alrededor de un círculo graduado en cuyo centro está la muestra. Esta, como se ha explicado en clases teóricas, gira la mitad del ángulo que gira el brazo del detector, respecto de un dado origen de los ángulos. El brazo del detector puede ser movido a mano a través de un dial, o bien por un motor con el cual gracias a transmisiones adecuadas la velocidad de giro puede graduarse dentro de límites relativamente amplios. En el instrumento a usarse 4 velocidades son posibles: 0,2 o/min., 0,4 o/min., 2 y 4 o/min.

El goniómetro tiene espacios especialmente previstos para fijar las ranuras que permiten la definición de los haces incidentes y difractados.

En el goniómetro a usar, estas son tres:

1) una ranura de divergencia R_1 (ver figura V.2); ella cumple dos fines:

- a) definir la divergencia horizontal del haz que llega a la muestra;
- b) limitar la divergencia vertical.

Lo primero se logra mediante dos aberturas y lo segundo mediante delgadas laminillas de tantalio dispuestas paralelas al haz, a lo largo de la ranura. El dispositivo con láminas de tantalio para limitar la divergencia vertical se conoce como ranura de Soller.

Las fábricas suministran con cada instrumento un juego de ranuras con distintos valores de la divergencia. En el difractómetro a usar estas son de 3° , 1° , 0.4° .

2) Una ranura de Soller R_2 para limitar la divergencia vertical de los haces difractados. El aparato trae un juego de dos ranuras de este tipo; una con mayor espaciado entre las láminas de tantalio que la otra.

3) Una ranura de definición (R_3). Existe un juego de 5 de estas ranuras con aberturas que van desde 0.2° a 0.02° (estos valores

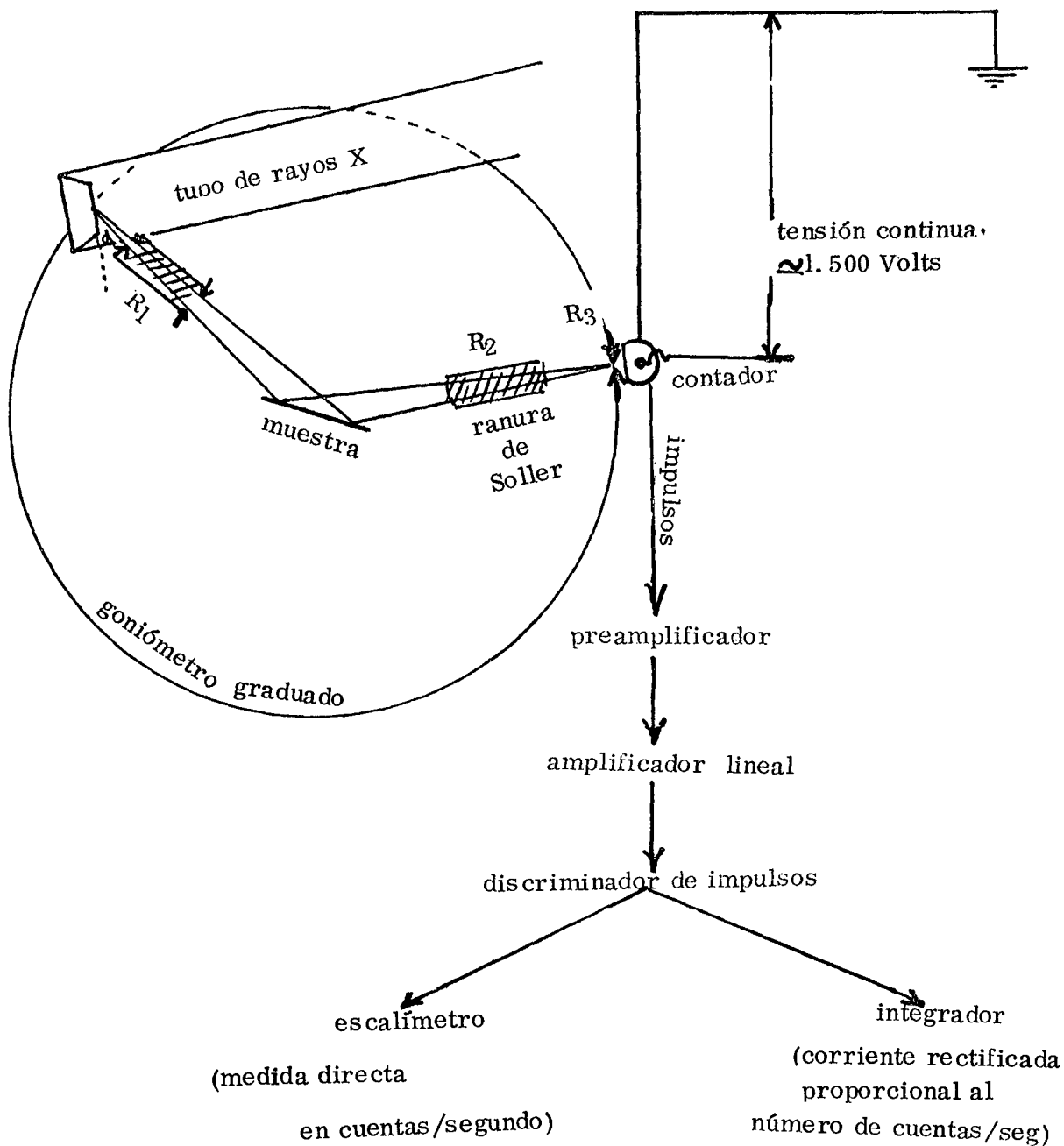


Figura V.2

R_1 ranura que define la divergencia horizontal del haz y limita su divergencia vertical (ranura de Soller)

R_2 ranura de Soller que limita la divergencia vertical del haz difractado

R_3 ranura de resolución: ella define el ángulo sólido bajo el cual se observa la muestra.

se refieren al intervalo angular $\Delta\theta$ realmente ocupado por la ranura: si a es el ancho de la ranura y r la distancia al centro del goniómetro $\text{tg } \Delta\theta = a/r$).

En la construcción del goniómetro dos puntos han sido tenidos particularmente en cuenta:

- 1) La cara plana de la muestra pasa exactamente por el eje de giro del brazo del detector.
- 2) Las ranuras R_3 están rigurosamente paralelas al eje del goniómetro y la posición cero corresponde a una perfecta alineación de R_1 , R_2 y R_3 con la superficie plana de la muestra.

En el laboratorio debe alinearse el goniómetro respecto del tubo de rayos X. Para este fin, cada fabricante entrega un manual donde se indica detalladamente el camino a seguir, y un conjunto de dos o tres piezas auxiliares que permitan una alineación muy precisa.

El goniómetro debe ubicarse de manera que su eje sea exactamente paralelo a la dirección de alargamiento del foco del tubo de rayos X y la distancia foco-eje debe ser la misma que la distancia eje- R_3 . Posteriormente, la orientación del goniómetro respecto del tubo de rayos X puede elegirse de manera tal que el ángulo con que R_1 "ve" el foco del tubo se encuentre entre 1° y 6° (ver figura V.2)

Este ángulo de vista así como las aberturas de las ranuras se eligen de acuerdo al tipo de experiencia. En este sentido debe tenerse presente que la resolución y la intensidad de las líneas de difracción juegan en sentido contrario: Si se incrementa la resolución se disminuye la intensidad y vice versa. Para alta resolución se requiere que el ángulo de vista, la ranura de divergencia, y la ranura de resolución sean pequeños. Para obtener altas intensidades se requiere justamente lo contrario.

En un caso de requerimientos intermedios suele hacerse un compromiso. Por ejemplo, para la experiencia del presente trabajo en que no existen problemas de resolución convienen las siguientes condiciones:

ángulo de vista: 4°
 R_1 : 3°
 R_3 : 0.2°

V.1.2.2. EL ELEMENTO DETECTOR

El primer elemento detector usado en un difractómetro fué una cámara de ionización (Bragg 1915). Posteriormente ésta se abandonó por su poca sensibilidad y fué reemplazada por el contador Geiger-Müller. Este a su vez se está reemplazando por el contador proporcional y el contador de centelleo. Los detectores de estado sólido que tanto auge han cobrado en física nuclear no han sido adaptados aún para el rango de energía de las radiaciones frecuentemente usados en difracción.

La cámara de ionización, el contador geiger y el contador proporcional están apoyados todos en el mismo principio: en una cámara se dispone un gas y un par de electrodos. Al llegar la radiación el gas se ioniza, es decir sus átomos se dividen en un par de partículas: iones positivos y electrones. Si no existe potencial aplicado entre los electrodos esos iones se recombinarán con los electrones. Si el potencial es bajo (~ 200 volts) las partículas cargadas serán colectada por los electrodos de distinto signo; esto origina una pequeña corriente, que se detecta mediante circuitos convenientes y da una medida de la intensidad de radiación incidente. Esto es, en esencia, una cámara de ionización. Al aplicar entre los electrodos un potencial mucho más elevado, las cargas eléctricas producidas en el gas por la radiación, percuten otros átomos neutros y los ionizan con lo cual se tiene en efecto de multiplicación, obteniéndose una descarga considerablemente mayor que en la cámara de ionización. La magnitud de esta descarga, en virtud del elevado potencial aplicado, es independiente de la energía de los fotones incidentes. La descarga será pues la misma si al gas del contador llegan igual número de fotones sean éstos por ejemplo, los correspondientes a la radiación $\text{CuK}\alpha$ cuya energía es de 8 Kev o a la $\text{MoK}\alpha$ de energía ~ 16 Kev. Por otra parte, como la descarga es muy grande, el gas dentro del contador tarda un tiempo considerable en recuperarse de la misma; durante ese tiempo, el contador no detecta nuevos fotones incidentes, y se conoce como tiempo muerto del contador.

La descarga suele limitarse mediante el agregado de pequeñas proporciones de gases halógenos u

orgánicos los que "congelan" la descarga; por esta razón, a tubos contadores con ese agregado se los llama autocongelados (self quenching).

Cuando el potencial entre los electrodos es mayor que el de la cámara de ionización y menor que el de contador geiger, se obtiene un contador proporcional. Su principal característica es que la magnitud de la descarga producida es proporcional a la energía de los fotones incidentes. Esto se traduce en que los pulsos que da el contador tienen una magnitud proporcional a la energía de los fotones que los producen. Así la radiación $\text{MoK}\alpha$ dará pulsos cuyo tamaño será aproximadamente el doble que los de la radiación $\text{CuK}\alpha$ (esto suponiendo un caso ideal en que el gas del contador responda de la misma manera para distintas energías de radiación incidente).

Por lo tanto, si al contador proporcional se le asocia un circuito electrónico adecuado, capaz de distinguir pulsos de distinto tamaño, es posible distinguir los pulsos originados por radiaciones de distinta energía. La resolución alcanzable, sin embargo, no es grande: los pulsos correspondientes a $\text{K}\alpha$ y $\text{K}\beta$ se separan en pequeña proporción mientras que es imposible separar $\text{K}\alpha_1$ y $\text{K}\alpha_2$.

Al ser más limitadas las descargas el contador proporcional da pulsos más pequeños. Esto conduce al uso obligado de altas amplificaciones, las cuales no deben deteriorar la proporcionalidad entre tamaño de impulsos y energía de los fotones incidentes. Vale decir la amplificación debe ser grande pero además, lineal. Esto constituye una complicación respecto de los circuitos utilizados con el contador geiger. Sin embargo, frente a éste el contador proporcional tiene dos ventajas importantes:

- a) capacidad de discriminar energías
- b) tiempo muerto muy pequeño; mientras el tiempo muerto de un contador geiger es del orden de las centenas de microsegundos el de un contador proporcional es solo de unas pocas décimas de microsegundo.

Esta última ventaja es muy importante pues pueden efectuarse medidas de intensidades grandes sin necesidad de hacer co-

recciones engorrosas o poco precisas.

La duración de los contadores geiger y proporcionales es limitada. Se estima la vida útil en 10^9 pulsos. Por esta razón no deben exponerse los contadores a haces excesivamente intensos. No conviene sobrepasar un ritmo de conteo de 2000 - 3000 pulsos por segundo.

El gas que llena un contador proporcional varía según las energías de la radiación que se desee usar. Lo más frecuente en los trabajos de difracción con radiación $\text{CuK}\alpha$ es el tubo llenado con una mezcla de 90% Xenon y 10% de metano a unos 300 mm Hg de presión.

En el presente trabajo práctico se usará un contador SPG6 General Electric que responde a estas características. La ventana de pasaje de la radiación consiste en una lámina de berilio de ~ 0.2 mm. de espesor.

Aunque no será usado en este trabajo vale la pena mencionar al contador de centelleo que constituye el último adelanto para la detección de intensidades en difracción. Sin funcionamiento no se basa en la ionización de un gas sino en la excitación de fluorescencia en un cristal (generalmente I Na dopado con Tl) y un dispositivo llamado fotomultiplicador que amplifica la señal emitida por el cristal.

Este contador permite discriminar impulsos de distinto tamaño como el contador proporcional. Pero tiene sobre éste ventajas adicionales: con ciertas precauciones la duración es prácticamente ilimitada, y la eficiencia es mucho mayor dentro de un amplio rango de energías. Sin embargo, el fotomultiplicador tiene un ruido de fondo considerable que se traduce en un número excesivo de pulsos parásitos. Estos se superponen en tamaño con los pulsos que originan las radiaciones corrientemente usados en difracción y por lo tanto resulta difícil separarlos mediante un analizador de pulsos. Este problema no se presenta en física nuclear pues generalmente se estudian radiaciones de alta energía. Estas originan impulsos perfectamente diferenciables del ruido del fotomultiplicador. En la actualidad el contador de centelleo se usa con éxito con $\text{MoK}\alpha$ y, en ciertos laboratorios se construyeron algunos modelos que dieron excelentes resultados con $\text{CuK}\alpha$.

V.1.2.3. CIRCUITO ELECTRONICO DE CONTAJE Y REGISTRO

La figura V.2 da un esquema de principio del sistema electrónico usado.

Una fuente de alta tensión suministra el voltaje requerido por el tubo contador. El preamplificador aumenta el tamaño de los impulsos hasta valores que sufren un ulterior incremento gracias al amplificador lineal. El preamplificador debe estar particularmente bien blindado. Es, en efecto, extremadamente sensible a perturbaciones eléctricas exteriores las que dan origen a pulsos espúreos, y éstos se suman a los que da el contador.

La linealidad de respuesta del amplificador es una condición indispensable para trabajar con contador proporcional.

El discriminador de impulsos permite separar los impulsos de distinto tamaño que envía el contador, convenientemente amplificados. Estos pulsos pasan por una "ventana" cuyos límites son: 1) un umbral regulable que permite pasar solamente a pulsos mayores que un valor prefijado; 2) un límite superior también variable que no permite el paso de pulsos cuyos tamaños sean mayores que un cierto valor. Así, por la ventana del discriminador solo pasan pulsos con tamaño bien determinado. La capacidad de discriminación, está limitada por la resolución del contador de la cual ya hemos dicho que no es muy grande. Por lo tanto, no podrá usarse el contador proporcional y el discriminador de pulsos para monocromatizar los rayos X. Sin embargo, usando un filtro $K\beta$, el contador con su circuito de discriminación suprime el resto de radiación continua.

La figura V.3 muestra el efecto de la discriminación en el espectro de la radiación de cobre. Se puede ver allí que el filtro $K\beta$ más la discriminación de pulsos conduce a una radiación prácticamente monocromática. Esto se traduce en una disminución del fondo en el espectro de difracción, con lo que se incrementa su sensibilidad y resolución.

Si se usa un monocromador que, además de la longitud de onda principal λ , da también los armónicos $\lambda/2$, $\lambda/3$, el sistema de discriminación permite separar fácilmente estos últimos.

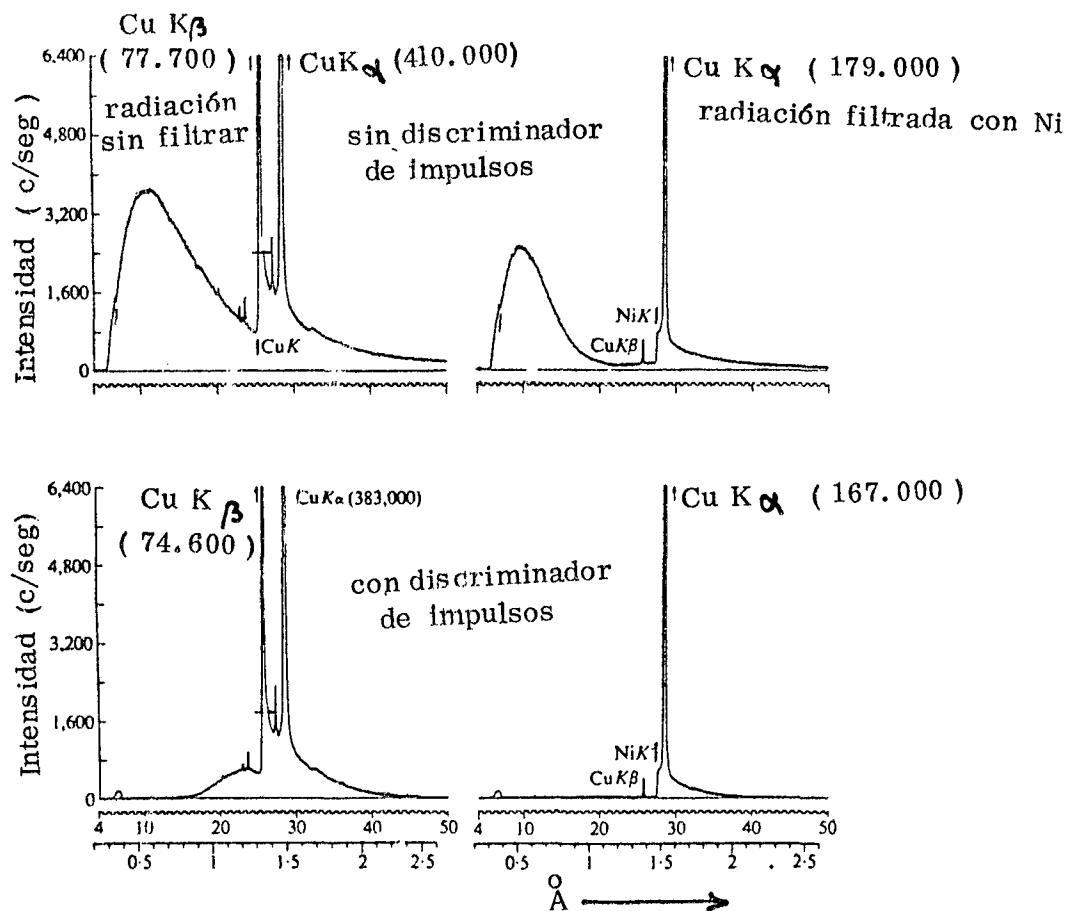
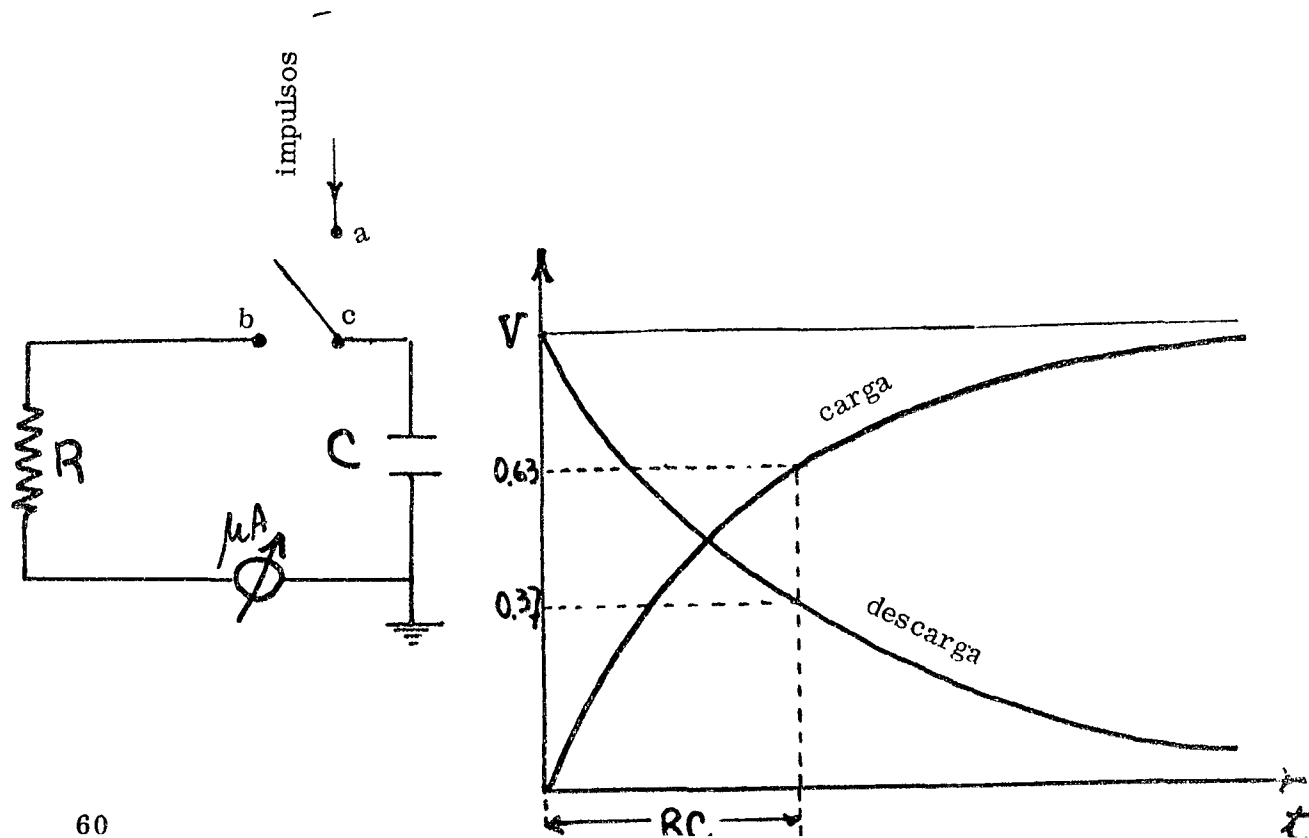


Fig. V.3

Espectro de radiación proveniente de un tubo con anticátodo de cobre. Puede apreciarse el efecto del discriminador de impulsos con la radiación filtrada y sin filtrar: la discriminación no es tan eficiente como para eliminar K β , pero si ésta es eliminada mediante un filtro, se obtiene radiación prácticamente monocromática.



Dado que el contador geiger no discrimina entre los fotones de distinta energía, dando para todos el mismo tamaño de impulsos, el uso del discriminador de pulsos no tiene sentido con ese tipo de contadores.

El escalímetro es un dispositivo electrónico que cuenta los pulsos que pasan a través de la ventana del discriminador. (Si éste no existiera recibiría los pulsos directamente del amplificador). En general, trabaja asociado con un reloj mecánico o electrónico que permite medir el tiempo necesario para que se alcance un determinado número de cuentas. Posee un sistema selector con el que puede seleccionarse dos condiciones diferentes de trabajo: 1) Contar pulsos durante un tiempo prefijado, 2) prefijar el número de pulsos y el instrumento da el tiempo que ha transcurrido para que ese número se alcance. Estas formas de trabajo tienen su importancia en el cálculo de errores (ver más adelante). En general, la medida del escalímetro se expresa en cuentas/segundo.

El rol del Integrador es transformar los pulsos del contador, amplificador y discriminador, es una corriente continua que, en cada instante es proporcional al número de pulsos que recibe y por lo tanto a la intensidad de radiación que se mide.

Sin contar los circuitos que modifican la forma de los impulsos para adecuarlas a las exigencias de funcionamiento, el integrador es, en esencia un circuito RC del tipo mostrado en V.4. Al llegar un pulso a a, se cierra automáticamente la llave sobre c y circula corriente por el circuito. El condensador empieza a cargarse según una ley como la que se muestra en figura V.4; antes de alcanzar su carga total, que corresponde a la diferencia de potencial V entre los bornes transcurre un tiempo que depende de los valores de la resistencia y del condensador. El cálculo simple de la tensión de los bornes del condensador en un circuito RC, muestra que en un tiempo $t = RC$ $[R] = M\Omega$ $[C] = \mu F$ $[RC] = \Omega F =$
 $= \frac{\text{Volt}}{\text{Coulomb/segundo}} \cdot \frac{\text{Coulomb}}{\text{Volt}} = \text{segundo}$

la tensión en los bornes del condensador es 0.633 de su valor máximo que corresponde a carga total. Si estando el condensador completamente cargado, se conectan los puntos c b, circula corriente en el circuito y el condensador se descarga.

La ley de esta descarga es tal que al cabo de RC segundos el condensador solo conserva el 37% de su tensión a plena carga. La cantidad RC se llama la constante de tiempo del circuito y juega un importantísimo papel en el uso de un integrador.

Cada impulso que llega al circuito integrador aporta una cantidad de carga constante al condensador, la que se pierde a través de la resistencia y se establece así un equilibrio entre las cargas que llegan y las cargas que se pierden. En estas condiciones el microamperímetro mide la corriente de pérdida de carga que es igual a la corriente de cargas que llega al condensador, y esta a su vez, proporcional a la intensidad de radiación. En lugar de medir la corriente en el microamperímetro se acostumbra registrarla en mediante un dispositivo convencional.

La velocidad del papel del registrador es conocida, y la velocidad de barrido del contador también. Por lo tanto se tiene en el papel perfectamente referida la posición angular de las líneas, las que aparecen así directamente registradas.

Veremos enseguida que aunque el contador reciba una intensidad constante, no da un número fijo de pulsos por unidad de tiempo. Este número fluctúa de acuerdo a cierta estadística debido a que la emisión de radiación es un proceso que se produce al azar. Así, aunque la intensidad sea constante el registro que se obtiene con el integrador es fluctuante. Estas fluctuaciones se atenúan más y más a medida que se aumenta la constante de tiempo y la lectura obtenida en el registro del instrumento de medida es más precisa. Sin embargo, si en lugar de una intensidad constante se tiene una intensidad variable, las variaciones registradas a la salida del integrador representarán menos fielmente las variaciones de intensidad cuanto mayor sea la constante de tiempo. Si ésta es grande una variación rápida de intensidad puede no detectarse. Esto nos hace prever ya que la velocidad con que el contador "barre" el espectro de difracción y la constante de tiempo no pueden elegirse en forma arbitraria: independientes entre sí.

V.1.2 ERRORES EN EL DIFRACTOMETRO

Como todo instrumento de alta precisión, el difractómetro debe usarse con mucha prudencia en la obtención de datos si no quieren cometerse errores que lleguen a falsear totalmente la medida.

Los errores que pueden afectar las determinaciones difractométricas tienen orígenes variados e intervienen con distinta importancia en los diversos parámetros que pueden obtenerse. Basten algunos ejemplos:

- 1) La alineación incorrecta respecto del tubo de rayos X produce, entre otros efectos, un corrimiento de cero, lo conduce a valores falsos de los ángulos de difracción. Este efecto puede corregirse por un reglaje adecuado;
 - 2) el ancho de las ranuras, la divergencia vertical, la absorción en la muestra, una velocidad excesivamente grande de barrido del contador y una mala combinación de ésta con la constante de tiempo del registrador, determinan ensanchamiento, corrimiento y deformación del perfil de las líneas.
- Estos efectos instrumentales, intervienen fundamentalmente cuando se estudia el perfil y el ancho de las líneas. Los errores debidos al registro con el integrador se eliminan haciendo contajes de la intensidad a intervalos pequeños y construyendo el perfil punto a punto. Sin embargo los otros errores requieren un tratamiento matemático complejo para su evaluación. Remitimos a la bibliografía que se da al final de este trabajo;
- 3) Si los cristales que componen la muestra policristalina no están orientados completamente al azar, la intensidad en una dada línea, puede tomar un valor completamente falso;

En la realización del presente trabajo, estamos interesados en medir intensidades integradas, y en ella no intervienen primariamente los errores mencionados en 2). En cuanto a la alineación ella ha sido realizada correctamente, lo que se ha verificado determinando la posición de las líneas de difracción del cuarzo, las cuales se encuentran especificadas en la bibliografía.

El polvo cristalino por otra parte, está finamente dividido (ha sido pasado por una malla 250). En estas condiciones, y tratándose de cristales cúbicos, las orientaciones de los cristallitos puede considerarse al azar. Por lo tanto no debemos esperar error apreciable en las intensidades como consecuencia de las orientaciones preferenciales.

Nos detendremos ahora en un error que tiene capital importancia en toda medida de intensidades difractadas y, en general, toda vez que se determinen intensidades de radiación mediante conteo.

V.1.2.1. EL ERROR ESTADISTICO

Ya dijimos en el párrafo V.1.1. que la emisión de fotones de rayos X es un proceso que se produce al azar en el tiempo. Veamos cómo se traduce esto en la detección de la radiación. Supongamos tener el contador fijo en una posición, recibiendo una intensidad constante, y sea n el número de cuentas medido al cabo de un tiempo t . Repitiendo la operación en idénticas condiciones y durante el mismo tiempo t , no obtendremos, en general, el mismo número n . Si repetimos ahora la medida un número suficientemente grande de veces podremos tomar como valor del número de cuentas en el tiempo t el valor promedio de todas las medidas, sea éste N . Dado este número la probabilidad de medir un cierto número n de cuentas en el mismo lapso viene dada por la fórmula de Poisson:

$$P(n) = \frac{N^n e^{-N}}{n!}$$

La figura V.5 muestra la variación de $P(n)$ en función de n para $N = 1000$. Se ve que el valor más probable de n es justamente N . el ancho de la distribución está definido por el apartamiento medio cuadrático el cual viene dado por

$$\sigma^2 = \int_0^{\infty} (N - n)^2 P(n) \, dn$$

Si reemplazamos $P(n)$ por su expresión de acuerdo a la fórmula de Poisson y se usa la aproximación de Stirling para calcular el factorial se encuentra, en primera aproximación

$$\sigma = \sqrt{N}$$

Si N es muy grande, lo cual ocurre en general, la fórmula de Poisson tiende a una gaussiana y el ancho de la distribución da

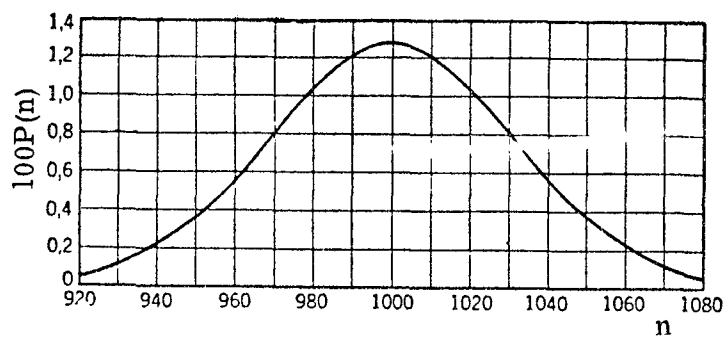


Figura V. 5
Distribución de Poisson

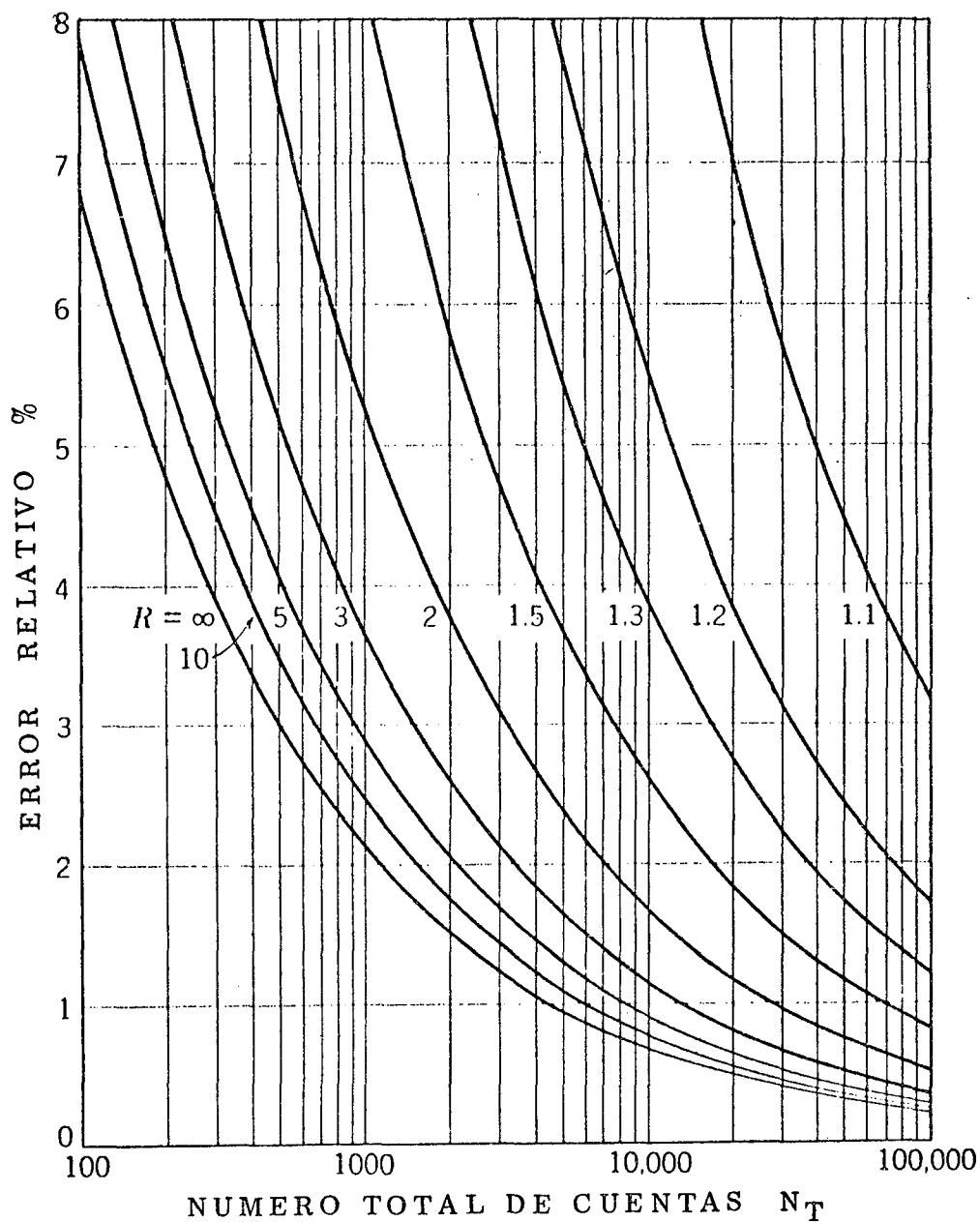


Figura V. 6
Variación del error relativo porcentual en función del número total de cuentas medido para distintos valores de la relación $R = N_T/\text{Fondo}$. (Extraída de Klug y Alexander, X-Ray Diffraction Procedures, Wiley, New York, 1954)

entonces el error probable

$$\sigma_p = 0.675 \sqrt{N}$$

y el error probable relativo es:

$$\epsilon = \frac{\sigma_p}{N} = \frac{0.675}{\sqrt{N}}$$

se ve que el error relativo tiende a cero al aumentar N.

Resulta pues que si quiere medirse una intensidad con cierta aproximación, debe contarse un número definido de cuentas.

En general cuando se miden intensidades lo que se registra es la intensidad neta. Así como en las películas el diagrama tiene un fondo del cual deben destacarse las líneas de difracción, cuando se efectúan medidas con contador ese fondo está también presente. Además de las causas analizadas en el trabajo práctico No. 3 en las medidas con contador existen otras causas que contribuyen a incrementar el fondo. Estas son especialmente dos: el ruido electrónico, y la radiación cósmica. El primero tiene origen en los circuitos mismos y existe en ausencia de radiación; en general, ese ruido produce pulsos muy pequeños que pueden diferenciarse bien de los correspondientes a la radiación a medir con el discriminador de pulsos.

Las cuentas provenientes de la radiación cósmica contribuyen poco al fondo con los modernos contadores proporcionales y circuitos de discriminación asociados. Los rayos cósmicos son mucho más energéticos que los rayos X usados en difracción y, por lo tanto, dan impulsos mucho más grandes que no entran en la "ventana" de medida.

En el sistema de detección asociado a un difractómetro moderno, el fondo cósmico y electrónico es tan reducido que no constituye molestia (en el equipo a usar ese fondo oscila entre 0.3 y 0.1 cuenta/segundo).

De todos modos, e independientemente de sus orígenes, en el espectro de difracción existe un fondo, que es necesario descontar cuando se evalúa la intensidad neta en un máximo. Como influye esto en el error de la medida? Sean σ_T y σ_f los errores en el conteo total y del fondo para una dada posición del contador. El error neto vale;

$$\sigma_{\text{neto}} = \sqrt{\sigma_T^2 + \sigma_f^2}$$

El error relativo se puede expresar en términos de la relación

$$R = \frac{(\text{No. total de cuentas medido})}{(\text{No. de cuentas de fondo})}$$

según la fórmula

$$\epsilon = \frac{0.675}{R - 1} \cdot \sqrt{\frac{R(R + 1)}{N_T}}$$

Se ve pues que cuando $R \rightarrow 1$ el error relativo se hace muy grande, y debe contarse un número N_T muy grande también para mantener un valor deseado de ϵ . Vale decir: el fondo debe ser siempre pequeño frente a la intensidad neta que desee medirse para que el error cometido no supere los valores permisibles. La figura V.6 reproduce un gráfico dado por Klug y Alexander que resulta útil en el trabajo corriente. Se ve allí claramente que si $R \rightarrow \infty$ (lo que equivale a una ausencia de fondo) se requiere contar ~ 4.000 cuentas para obtener un error del 1%. Si el fondo fuera la mitad de la intensidad total, $R = 2$, se requeriría ~ 30.000 cuentas para obtener ese error y si $R = 1.3$ ($N_T = 1.3 N_f$), un error del 1% no es alcanzable ni aún contando 100.000 cuentas.

Puede mostrarse (L.I. Schiff, R.D. Evans, Rev. Sc. Instrum. 7, 456, 1936) que en el registro obtenido mediante un integrador, usando una constante de tiempo RC, todo ocurre como si se contara las cuentas dadas por el contador durante un tiempo 2RC. Si n es el número promedio de cuentas por segundo que da el contador $N = 2 n RC$

luego

$$\sigma = 0.675 \sqrt{2n RC}$$

$$\epsilon = \frac{\sigma}{N} = \frac{0.675}{\sqrt{2n RC}}$$

Vale decir, el error será tanto menor cuando el régimen de conteo (No. de cuentas/seg.) y la constante de tiempo sean grandes. Sin embargo, ya dijimos que valores muy grandes de esta última no son convenientes.

V.2 MEDIDA DEL PARAMETRO DE ORDEN DE LARGO ALCANCE

V.2.1. REGISTRO E IDENTIFICACION DE LAS LINEAS

Se pondrá a disposición de los alumnos la muestra ya preparada. Esta consiste en una aleación que contiene 25% atómico de oro y 75% atómico de cobre. Después de la fusión ha sido deformada por laminado y sometida a un tratamiento de homogeneización a 800°C bajo vacío durante 4 días, se obtuvieron limaduras finas que fueron pasadas por un tamiz de malla 250 y posteriormente recocidas bajo vacío con virutas de zirconio como "getter". El tratamiento de recocido fue el siguiente: 2 horas a 800°C para eliminar tensiones y después se llevó a 400°C (la temperatura crítica de ordenamiento -ver clase teórica- es de aproximadamente 395°C). A partir de esta temperatura se inició un enfriamiento lento de manera que la aleación vaya alcanzando el estado de equilibrio en cada temperatura. El enfriamiento completo hasta la temperatura ambiente llevó aproximadamente 30 horas.

El difractómetro estará también en condiciones de trabajo. Estas fueron halladas de acuerdo a los principios generales esbozados en los párrafos anteriores y serán especificadas y discutidas en el curso del trabajo mismo.

El alumno estampará el sello -formulario del laboratorio en el papel del registrador, completando todos los casilleros de manera que un trabajo quede perfectamente individualizado con todas las precisiones del caso: ranuras de divergencia y definición, velocidad de Barriado, constante de tiempo, etc.

1) registrar las seis primeras líneas. Un señalador auxiliar indica la posición de los ángulos en el registrador, con lo que el ángulo de difracción de cada línea queda perfectamente determinado sobre el papel

2) Conociendo los ángulos que corresponden a cada línea y usando las tablas de Parrish obtener los d_{hkl} correspondientes.

3) Sabiendo que se trata de una estructura cúbica, hallar los índices de las líneas por el método indicado en el T.P. No. 3;

Deberá indicarse en el informe que cada comisión presentará cuáles líneas de las registradas son normales y cuáles de superestructura.

V.2.2. MEDIDAS DE INTENSIDAD

4) Elegir una línea normal y una de superestructura próximas una de la otra, de manera que el factor de Debye-Waller pueda considerarse el mismo para ambas. Se sugiere usar como lo hicieron Keating y Warren (D. T. Keating, B. E. Warren, J. App. Phys. 22, 286, 1951) las líneas 200 y 210.

Para medir la intensidad de las líneas elegidas debe recordarse (ver clases teóricas) que lo que interesa en la medida no es la curva de intensidad en sí sino su integral. Esta se determina en valor relativo muy fácilmente de la siguiente manera:

5) Sobre el registro efectuado en 1) Hallar el intervalo angular AB, BC, y CD (figura V. 7) de las líneas elegidas.

Notar bien que $AB = CD = \frac{1}{2} BC$;

6) Barrer con el goniómetro el intervalo AB y totalizar el número de cuentas en el escalímetro; hacer lo mismo con BC y CD, teniendo presente que la velocidad angular del goniómetro debe ser la misma en todos los casos.

Se tiene la relación:

No. de cuentas en BC = No. de cuentas de la línea

+ No. de cuentas de fondo

y se toma

No. de cuentas de fondo promedio en BC = No. de cuentas en AB + No. de cuentas en CD

con lo cual

No. de cuentas de la línea = No. cuentas en BC - (No. de cuentas en AB + No. de cuentas en CD)

7) De acuerdo a las indicaciones dadas en V.1.2.1. hallar el error estadístico.

Si éste supera el 2%, barrer varias veces cada línea de manera de totalizar un número suficientemente grande de cuentas. (Evidentemente, el valor de la intensidad de la línea se obtendrá dividiendo por el número de veces que ésta fué barrida).

La integral medida en la forma indicada para una línea de difracción es proporcional a la intensidad de esa línea cuya expresión es

$$I_{hkl} = I_0 \times 7.9 \times 10^{-26} \cdot n \frac{\lambda^3}{V^2} \left[\frac{1 + \cos^2 2\theta}{2(16\pi r \sin^2 \theta \cos \theta)} \right] F_{hkl}^2 V_{eff}$$

Nosotros estamos interesados en medir la relación de intensidades entre una línea de superestructura y una línea normal. Por lo tanto, la relación de integrales medida, será directamente la relación entre la expresión de I_{hkl} para ambas líneas.

El volumen efectivo V_{eff} . es en el difractómetro constante para todas las líneas. Puesto que se ha elegido líneas vecinas, el factor de Debye puede considerarse el mismo para las dos. Así que llamando $\mathcal{I}_S$ y $\mathcal{I}_N$ a las integrales medidas en las líneas de superestructura y normal respectivamente:

$$\frac{\mathcal{I}_S}{\mathcal{I}_N} = \frac{n_S (LP)_S F_{hkl}^2(S)}{n_N (LP)_N F_{hkl}^2(N)}$$

donde n_S y n_N son los factores de multiplicidad para las líneas de superestructura y normal $(LP)_S$ y $(LP)_N$ son los respectivos factores de Lorentz y polarización, y $F_{hkl}^{(S)}$ y $F_{hkl}^{(N)}$ los factores de estructura correspondientes a las líneas medidas. Los factores n y LP se encuentran en tablas. Los factores de estructura para las líneas normales ya han sido calculados en la primera parte de este trabajo. En clases teóricas

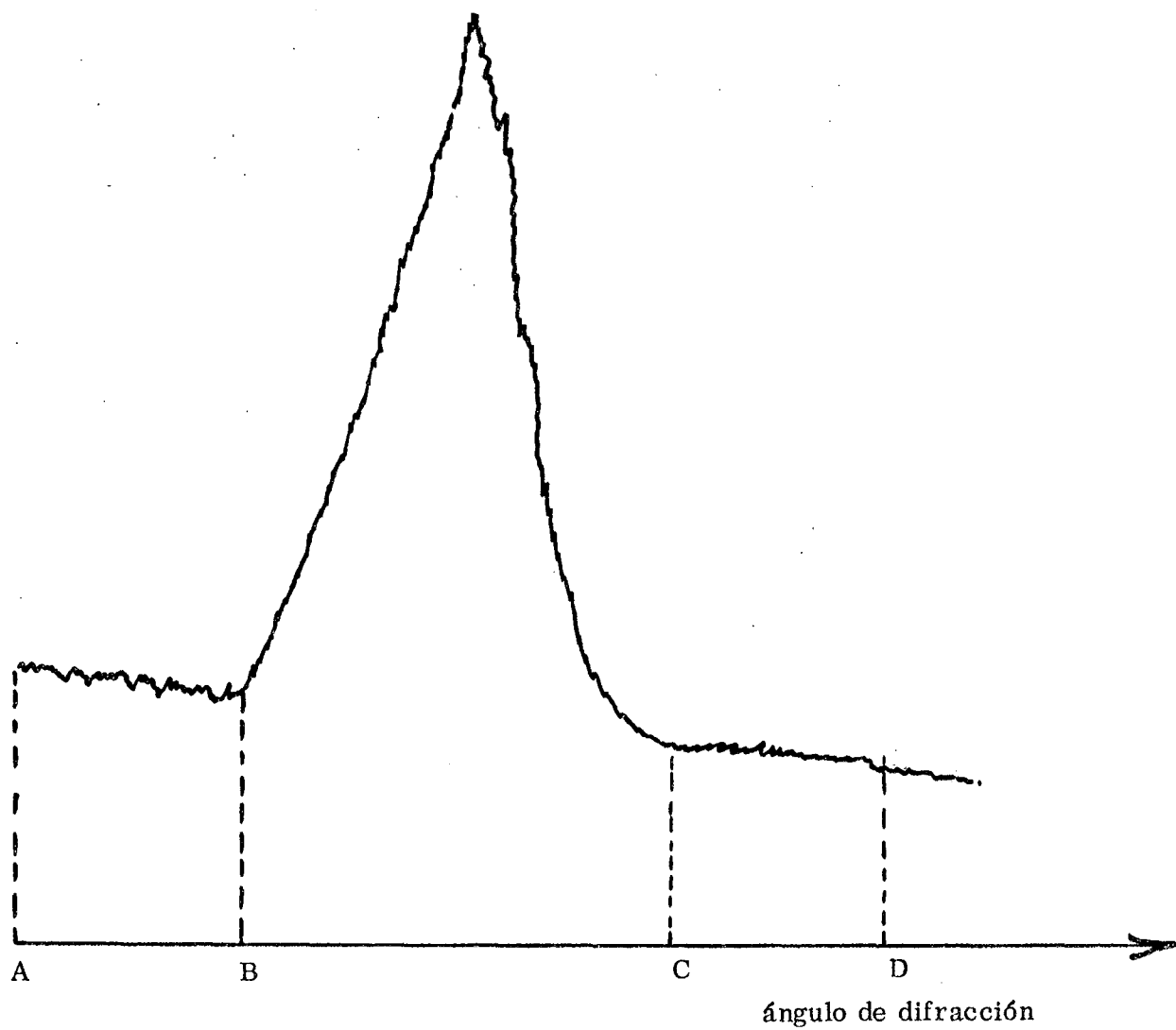


Figura V. 7

Determinación de la intensidad integral en una línea de difracción

se vió que en el caso de orden de largo alcance parcial
 $F_{\text{superest.}} = S (f_A - f_B)$. Los factores atómicos
 f_A y f_B se encuentran en las tablas internaciona-
 les en función de $\sin \theta / \lambda$. Todo en la fórmula ante-
 rior es conocido, y el factor S^2 se despeja sin dificultades.

BIBLIOGRAFIA

Para todo lo concerniente a condiciones de operación y reglaje del difractor, el tratamiento más detallado se encuentra en:

H.P. Klug, L. Alexander,
X-Ray Diffraction Procedures
Wiley, New York, 1954

Sin embargo, ese tratamiento es un poco anticuado. En particular, ninguna referencia se hace a los contadores proporcionales.

Una excelente revisión se encuentra en

U.W. Arndt, en X-Ray Diffraction by polycrystalline materials
H.S. Peiser, H.P. Rooksby, A.J.C. Wilson (editores)
The Institut of Physics, Londres, 1955

Resúmenes más elementales y menos detallados pueden verse en

A. Guinier, Théorie et Technique de la Radiocristallographie,
Dunod, Paris, 1964

B.D. Cullity, Elements of X-Ray Diffraction
Addison-Wesley, Reading, 1959.

De gran utilidad para el trabajo en laboratorio resultan

International Tables for X-Ray Crystallography
Vol. II y III
Kinoch Press, Birmingham, 1962

las cuales contienen abundante bibliografía.

Los efectos instrumentales constituyen un aspecto espinoso de la difracción y resulta difícil resumir la bibliografía en ese sentido. Pensamos que lo que contiene Klug y Alexander es una muy buena introducción al tema aunque se requiere una buena revisión y puesta al día. Con este fin resultan importantes los siguientes trabajos:

A.J.C. Wilson,
Mathematical Theory of X-Ray powder diffractometry
Centrex, Eindoven, 1963

A.J.C. Wilson,
Proc. Phys. Soc. 85, 1711 (1965)
 id. 85, 807, (1965)
British J. App. Phys. 16, 665, (1965)

W. Parrish, K. Lowitzsch
The Am. Miner. 44, 765, (1959)

B. Simon, R. Kern, Bull. Soc. Franc. Min. Cryst.
85, 394 (1962)

TRABAJO PRACTICO Nº 6

OBTENCION DE FIGURAS DE POLO MEDIANTE

UN GONIOMETRO AUTOMATICO

El presente trabajo consistirá en observar el funcionamiento de un goniómetro automático para la obtención de figuras de polos, adosado al difractómetro descripto en el trabajo práctico No. 5. La muestra a estudiar será una chapa de aluminio laminado.

Obtener los datos, efectuar las correcciones necesarias y hacer la representación de la figura de polos involucra un tiempo demasiado largo como para que cada comisión de trabajo pueda llevar a cabo esas operaciones. Por esta razón, contrariamente a los trabajos prácticos anteriores, los alumnos no harán la experiencia. Simplemente observarán el funcionamiento del dispositivo experimental y recibirán las explicaciones necesarias en el laboratorio.

El objeto fundamental de la presente práctica es que el alumno aprecie cómo es posible estudiar cuantitativamente las texturas de fundamental importancia tecnológica con los métodos de difracción, más recientes.

Para el aprovechamiento de la clase práctica, es indispensable que, además de lo indicado en clases teóricas, el alumno revise los párrafos 98 y 99 de Cullity*.

* B.D. Cullity, Elements of X Ray Diffraction
Addison Wesley, Reading (1959)