

04.81.18

C. N. E. A. Biblioteca	
ARCHIVO PUBLICACIONES	
Nº 5	AÑO 1981

CNEA-NT-13/81

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

DIAGRAMAS DE KOSSEL POR MICROSONDA ELECTRONICA

MARTA RUCH - GUSTAVO VIGNA

BUENOS AIRES - ARGENTINA

1981

DIAGRAMAS DE KOSSEL POR MICROSONDA ELECTRONICA

Marta Ruch* - Gustavo Vigna**

I. INTRODUCCION

La técnica de diagramas de Kossel es un método radiocristalográfico que usa la radiación X generada por una fuente puntual próxima a la superficie del cristal a estudiar. El diagrama de difracción resultante de la interacción de los rayos X con la red cristalina permite estudiar las características cristalográficas del monocristal en cuestión.

II. FUNDAMENTOS DEL METODO

En general un rayo ST (fig.1) del haz divergente incidirá sobre los planos (hkl) formando un ángulo cualquiera, de modo que luego de sufrir absorción al atravesar el cristal contribuirá al nivel de fondo de la placa fotográfica ubicada debajo del cristal (diagrama por transmisión). Un rayo que forme el ángulo de Bragg θ_{hkl} será 'parcialmente reflejado' en la dirección AC, de manera que la intensidad transmitida en la dirección AB será menor que aquélla según ST. La dirección SAB constituye la generatriz de un cono con vértice en S, semiángulo igual a $(\pi/2 - \theta_{hkl})$ y eje normal al plano (hkl). La intersección de este cono con la placa fotográfica será una cónica más clara cuya forma dependerá de los ángulos θ_{hkl} y ϕ formado por dicho plano y la superficie del cristal. El rayo SP incide sobre el plano (hkl) según el ángulo de Bragg y es reflejado en la dirección PQ, de manera que la intensidad en esa dirección será mayor que el fondo. La dirección PQ es la generatriz de un cono con vértice en S' (la imagen de S por reflexión en el plano (hkl)), semiángulo $(\pi/2 - \theta_{hkl})$ y eje normal al plano (hkl). La intersección de este cono con la placa

Este trabajo fue presentado en el III Seminario de Análisis por Técnicas de Rayos X, La Plata, 6 al 10 de octubre de 1980.

* Departamento I.N.E.N.D. (C.N.E.A.)

** Departamento de Materiales (C.N.E.A.)

será una cónica oscura aproximadamente paralela a la producida por rayos como el AB y del lado convexo de ésta.

Las cónicas registradas sobre la placa fotográfica ya sea en el diagrama por transmisión o por reflexión dependerán de los ángulos θ_{hkl} y ϕ de la siguiente manera:

- si $\phi = 0$ se registra una circunferencia clara en transmisión y oscura en reflexión;
- si $\phi > \theta$ se forma una hipérbola; sobre la placa aparecerán dos hipérbolas, una clara y otra oscura tanto por reflexión como por transmisión;
- si $\phi = \theta$ la intersección es una parábola clara en transmisión y oscura en reflexión;
- si $\phi < \theta$ la figura que se obtiene es una elipse clara en transmisión y oscura en reflexión.

El único caso en el cual sobre la placa aparecen las cónicas por exceso y por defecto es cuando $\phi > \theta$. En consecuencia los diagramas de transmisión que hemos obtenido contienen elipses y circunferencias claras e hipérbolas claras y oscuras complementarias.

Para explicar la geometría de los diagramas de Kossel se puede usar una esfera de radio unitario centrada en la fuente puntual de rayos X (fig.2). Los conos por defecto intersectarán la esfera en las denominadas circunferencias de Kossel; también se puede considerar a éstas como la intersección de los 'planos de Kossel' con la esfera. Las proyecciones gnomónicas de las circunferencias sobre el plano de la placa fotográfica constituyen los diagramas.

Para calcular la ecuación de los planos de Kossel consideramos dos planos del cristal separados una distancia d_{hkl} , uno de los cuales pasa por la fuente S. La distancia p desde el centro de la esfera al plano de Kossel es $p = \frac{\lambda}{2 \sin \theta}$, como se puede ver en la figura 2. Además, por la condición de Bragg es

$$\sin \theta = \frac{\lambda}{2d}$$

La ecuación del plano que está a una distancia p del origen de las coordenadas se puede escribir como

$$Ax + By + Cz = p \quad (1)$$

A, B y C se pueden relacionar con los parámetros cristalográficos y los índices de Miller del plano de la siguiente manera : el plano cristalográfico (hkl), a una distancia d del origen , paralelo al plano de Kossel (fig. 3), responde a la ecuación:

$$Ax + By + Cz = d$$

y corta los ejes coordenados en $x_0 = a/h$, $y_0 = b/k$, $z_0 = c/l$. Luego, resulta $A = hd/a$, $B = kd/b$, $C = ld/c$. Además se cumple que $p = \sin \theta = \lambda/2d$. En consecuencia, la ecuación (1) se puede expresar como:

$$\begin{aligned} hdx/a + kdy/b + ldz/c &= \lambda/2d \\ hx/a + ky/b + lz/c &= \lambda/2d^2 \end{aligned} \quad (2)$$

En el caso de un cristal cúbico, esto se transforma en:

$$hx + ky + lz = (\lambda/2a)(h^2 + k^2 + l^2) \quad (3)$$

La ecuación (3) representa un plano de Kossel. La intersección de dos cónicas sobre la placa implica que los planos de Kossel correspondientes se han intersectado en la esfera de referencia o lo que es equivalente, que los conos de Kossel tienen una generatriz común. Los cosenos directores (u,v,w) de esta generatriz satisfacen las siguientes ecuaciones:

$$h_i u + k_i v + l_i w = (\lambda/2a)(h_i^2 + k_i^2 + l_i^2) \quad (4)$$

$i = 1, 2.$

$$u_i^2 + v_i^2 + w_i^2 = 1 \quad (5)$$

En la ecuación (4) h_i , k_i , l_i representan los índices de Miller de cada una de las cónicas que se intersectan en P.

Hay distintos métodos para identificar las cónicas. El que se utilizó en el presente trabajo es el método desarrollado por Lonsdale (1947), que consiste en trazar distintas proyecciones estereográficas patrón de las circunferencias de Kossel posibles, utilizando los ángulos θ_{hkl} de Bragg para los planos (hkl) para el cristal estudiado y la longitud de onda de la

radiación utilizada. En este trabajo se estudió un acero inoxidable austenítico y se emplearon las proyecciones estereográficas (100), (110) y (111). El diagrama de Kossel, que es una proyección gnomónica, presenta distorsiones respecto de la proyección estereográfica, pero ellas no impiden una buena identificación de las cónicas.

Para determinar la orientación del cristal se empleó el método de Pitsch, que no exige conocer la ubicación del centro del diagrama.

III. METODO DE PITSCH

La aplicación del método de Pitsch exige conocer la longitud de onda de la radiación incidente, el parámetro de red en forma aproximada y la indexación de las líneas. Es necesario poder encontrar sobre el diagrama cuatro puntos, cada uno determinado por la intersección de dos cónicas. En la figura 4 se han representado en forma esquemática estos cruces, como P_1 , P_2 , P_3 y P_4 . El punto T está determinado por la intersección de los segmentos P_1P_2 y P_3P_4 . Las distancias $d_i = P_iT$ se miden sobre la placa.

El método permite determinar la dirección de la normal a la placa fotográfica que es paralela a la normal a la superficie de la muestra, de la siguiente manera:

Primero se buscan los cosenos directores de los vectores $\vec{SP}_i$ respecto de la celda unitaria de la red cristalina, tomando S (la fuente de rayos X) como origen. Los cosenos directores satisfacen para cada intersección las ecuaciones (4) y (5). Al elegir la raíz correcta de la ecuación cuadrática se debe tener en cuenta las relaciones de simetría del cristal. A partir de las ecuaciones (4) y (5) se determinan entonces los vectores $\vec{r}_i = (u_i, v_i, w_i)$ para cada intersección. Por supuesto es $\vec{r}_i // \vec{SP}_i$. El vector $\vec{r}_T$, paralelo a $\vec{ST}$, está en la intersección de los planos SP_1P_2 y SP_3P_4 , generados por $(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$ y $(\vec{r}_3, \vec{r}_4)$, respectivamente. Luego,

$$\vec{r}_T = (\vec{r}_1 \times \vec{r}_2) \times (\vec{r}_3 \times \vec{r}_4) \cdot |(\vec{r}_1 \times \vec{r}_2) \times (\vec{r}_3 \times \vec{r}_4)|^{-1} = (u_T, v_T, w_T) \quad (6)$$

ya que $\vec{r}_1 \times \vec{r}_2 \perp SP_1P_2$ y $\vec{r}_3 \times \vec{r}_4 \perp SP_3P_4$ y por lo tanto su producto vec-

torial es simultáneamente paralelo a SP_1P_2 y a SP_3P_4 , o sea, es tá en la intersección de ambos.

Para calcular los cosenos directores de la normal, los únicos datos que se poseen son los $\vec{r}_i$, $\vec{r}_T$ y d_i . Es necesario encontrar la dirección de dos vectores sobre el plano de la placa, $\vec{r}_{12}$ y $\vec{r}_{34}$, ya que la normal será paralela al producto vectorial de esos dos. Los vectores $\vec{r}_{12}$ y $\vec{r}_{34}$ son paralelos respectivamente a los $\overrightarrow{P_1P_2}$ y $\overrightarrow{P_3P_4}$. Para hallar su dirección se procede de la siguiente manera:

En el triángulo de la figura 6 es

$$\begin{aligned} \phi_i &= \arccos \frac{\vec{r}_i \cdot \vec{r}_T}{|\vec{r}_i| |\vec{r}_T|} \quad y \\ \frac{\overrightarrow{P_1T}}{|\overrightarrow{P_1T}|} &= \frac{\overrightarrow{ST} - \overrightarrow{SP_1}}{|\overrightarrow{ST} - \overrightarrow{SP_1}|} \quad \text{donde} \\ \overrightarrow{ST} &= m \vec{r}_T \quad y \quad \overrightarrow{SP_1} = l_1 \vec{r}_1 \end{aligned}$$

Reemplazando

$$\overrightarrow{TP_1} = l_1 \vec{r}_1 - m \vec{r}_T$$

y

$$\overrightarrow{TP_1} / l_1 = \vec{r}_1 - (m/l_1) \vec{r}_T \quad // \quad \overrightarrow{TP_1}.$$

Pero

$$l_1 / \sin \epsilon = m / \sin \alpha = d_1 / \sin \phi_1$$

con lo cual resulta que $\vec{r}_{12}$, de módulo unitario, es

$$\vec{r}_{12} = (\vec{r}_1 - (\sin \alpha / \sin \epsilon) \vec{r}_T) / |\vec{r}_1 - (\sin \alpha / \sin \epsilon) \vec{r}_T|^{-1} \quad (7)$$

y análogamente se encuentra el $\vec{r}_{34}$. Todavía falta determinar los ángulos α y ϵ . En la figura 7, es

$$h_1 = m \sin \phi_1 = d_1 \sin \alpha = d_1 \sin \{\pi - (\phi_1 + \epsilon)\}$$

$$m \sin \phi_1 = d_1 \sin(\phi_1 + \epsilon)$$

y

$$h_2 = m \sin \phi_2 = d_2 \sin(\epsilon - \phi_2)$$

Desarrollando,

$$(m/d_1) \sin \phi_1 = \sin \phi_1 \cdot \cos \epsilon + \cos \phi_1 \cdot \sin \epsilon$$

$$(m/d_2) \sin \phi_2 = \sin \epsilon \cdot \cos \phi_2 - \cos \epsilon \cdot \sin \phi_2$$

de donde

$$(m/d_1 \sin \epsilon) = \operatorname{ctg} \epsilon + \operatorname{ctg} \phi_1$$

y

$$(m/d_2 \sin \epsilon) = \operatorname{ctg} \phi_2 - \operatorname{ctg} \epsilon$$

resultando

$$d_2/d_1 = (\operatorname{ctg} \epsilon + \operatorname{ctg} \phi_1)/(\operatorname{ctg} \phi_2 - \operatorname{ctg} \epsilon)$$

Despejando $\operatorname{ctg} \epsilon$ se llega a que

$$\operatorname{ctg} \epsilon = (d_2 \operatorname{ctg} \phi_2 - d_1 \operatorname{ctg} \phi_1)/(d_1 + d_2)$$

y análogamente se encuentra que

$$\operatorname{ctg} \eta = (d_4 \operatorname{ctg} \phi_4 - d_3 \operatorname{ctg} \phi_3)/(d_3 + d_4)$$

Los ángulos α y γ satisfacen

$$\begin{aligned} \alpha &= \pi - (\phi_1 + \epsilon) \\ \gamma &= \pi - (\phi_3 + \eta) \end{aligned}$$

después de lo cual se puede calcular

$$\vec{r}_{12} = \{\vec{r}_1 - (\sin \alpha / \sin \epsilon) \vec{r}_T\} \cdot |\vec{r}_1 - (\sin \alpha / \sin \epsilon) \vec{r}_T|^{-1} \quad (7)$$

$$\vec{r}_{34} = \{\vec{r}_3 - (\sin \gamma / \sin \eta) \vec{r}_T\} \cdot |\vec{r}_3 - (\sin \gamma / \sin \eta) \vec{r}_T|^{-1} \quad (8)$$

La normal a la superficie de la muestra será

$$\vec{N} = (\vec{r}_{12} \times \vec{r}_{34}) \cdot |\vec{r}_{12} \times \vec{r}_{34}|^{-1} \quad (9)$$

Para calcular las coordenadas del centro del diagrama respecto de T se procede de la siguiente manera (fig. 8): Sea O la proyección de la fuente S sobre el diagrama, por lo que $\vec{SO} // \vec{N}$ y en particular

$$\vec{SO} = l\vec{N} \quad (10)$$

El punto H es la proyección de S sobre el segmento P_1P_2 , tal que verifica

$$|\vec{HT}| = s \operatorname{ctg} \epsilon \quad \text{y} \quad |\vec{HO}| = s \cos \psi \quad (11)$$

El segmento s resulta ser

$$s = m \operatorname{sen} \epsilon \quad \text{y} \quad l = s \operatorname{sen} \psi$$

El segmento m satisface que

$$m/\operatorname{sen} \alpha = d_1/\operatorname{sen} \phi_1 \quad m = d_1(\operatorname{sen} \alpha/\operatorname{sen} \phi_1)$$

por lo cual

$$s = d_1(\operatorname{sen} \alpha \cdot \operatorname{sen} \epsilon)/\operatorname{sen} \phi_1 \quad (12)$$

El ángulo ψ está formado por $\vec{SH}$ y $\vec{HO}$ y será igual al ángulo formado por dos vectores respectivamente perpendiculares a ellos, tales como $(\vec{r}_1 \times \vec{r}_2)$ y $\vec{N}$. Luego,

$$\cos \psi = \vec{N} \cdot (\vec{r}_1 \times \vec{r}_2) \cdot |\vec{r}_1 \times \vec{r}_2|^{-1} \quad (13)$$

Para ajustar el valor del parámetro de red se procede de la siguiente manera:

Se busca un par de intersecciones P_5 y P_6 cuyos cosenos directores dependan del parámetro de red y se mide d_{56} , la distancia entre ellas (fig. 9). Luego de encontrar la orientación del cristal usando un valor aproximado del parámetro de red, se calcula d_{56c} como sigue: se resuelven las ecuaciones (4) y (5) para P_5 y P_6 , determinando $\vec{r}_5$ y $\vec{r}_6$. Luego,

$$l_5 = 1/\cos \phi_5 \quad \text{y} \quad l_6 = 1/\cos \phi_6,$$

donde

$$\phi_5 = \arccos (\vec{N} \cdot \vec{r}_5) \quad \text{y} \quad \phi_6 = \arccos (\vec{N} \cdot \vec{r}_6).$$

Finalmente,

$$d_{56}^2 = l_5^2 + l_6^2 - 2l_5l_6\cos\phi_{56} \quad (14)$$

con

$$\phi_{56} = \arccos(\vec{r}_5 \cdot \vec{r}_6).$$

Se compara d_{56c} con d_{56m} y teniendo en cuenta que d_{56c} aumenta al disminuir el parámetro de red, se repetirá el cálculo de la orientación, tomando

$$a_o = a_o \pm 0,1\% a_o \quad (15)$$

según corresponda. Cuando d_{56c} y d_{56m} difieran en el error de medición, se da por finalizada la iteración.

IV. PROCEDIMIENTO Y RESULTADOS EXPERIMENTALES

Para el presente trabajo se utilizó la microsonda CAMECA MS 46 del Departamento de Materiales de la C.N.E.A.. A fin de trabajar por transmisión fue necesario cambiar el porta-muestras del equipo, reemplazándolo por uno para observación de muestras delgadas. La muestra era una lámina delgada de acero inoxidable austenítico, preparada según las técnicas convencionales. La placa, envuelta en polietileno negro, estaba colocada 68 mm por debajo de la muestra, sobre un soporte de caras paralelas. Se utilizó película AGFA D7, con un tiempo de exposición de seis minutos y una tensión de aceleración de los electrones incidentes de 30 kV. La mancha del haz de electrones incidentes sobre la muestra tenía un diámetro de aproximadamente 1 μ m.

Para poder observar el diagrama con mayor comodidad, se lo copió en papel con una amplificación de 2,4 veces. Se procedió a indexar el diagrama usando las proyecciones estereográficas (100), (110) y (111) de acero inoxidable austenítico, con un parámetro de red de 3,5900 Å y radiación de 1,9360 Å de longitud de onda.

Se eligieron los puntos determinados por la intersección de las cónicas correspondientes a los siguientes planos:

$$P_1: (1\bar{3}\bar{1}); (1\bar{3}1)$$

$$P_2: (0\bar{2}0); (00\bar{2})$$

$$P_3: (0\bar{2}0); (200)$$

$$\begin{aligned} P_4 &: (3\bar{1}\bar{1}); (3\bar{1}1) \\ P_5 &: (0\bar{2}0); (20\bar{2}) \\ P_6 &: (0\bar{2}0); (3\bar{1}1) \end{aligned}$$

Las distancias d_i y d_{56} se midieron sobre la copia en papel del diagrama, siendo:

$$\begin{aligned} d_1 &= 92,4 \text{ mm} & d_2 &= 18,8 \text{ mm} \\ d_3 &= 41,2 \text{ mm} & d_4 &= 85,1 \text{ mm} \\ d_{56m} &= 37,5 \text{ mm} \end{aligned}$$

Usando los valores d_{56c} y d_{56m} como control, se efectuó una serie de iteraciones hasta encontrar el parámetro de red del cristal estudiado. Para comenzar la iteración se tomó la longitud de onda de la línea K_α del Fe, $\lambda = 1,9360 \text{ \AA}$ y el parámetro de red utilizado en las proyecciones estereográficas, $3,5900 \text{ \AA}$.

La Tabla I presenta los valores d_{56c} para cada uno de los parámetros de red usados en las iteraciones, que se han graficado en la figura 10.

$a \text{ (\AA)}$	$d_{56c} \text{ (mm)}$
3,5863	38,2
3,5900	37,1
3,5936	35,9
3,5972	33,9

TABLA I

De una interpolación para el valor d_{56m} surge que el valor del parámetro de red del material utilizado en esta experiencia es

$$a_0 = 3,5886 \text{ \AA}.$$

Repitiendo los cálculos del método de Pitsch para este valor del parámetro, se pudo determinar que la dirección de la normal a la superficie de la muestra es

$$\vec{N} = (0,7404; -0,4630; -0,4784).$$

La figura 11 muestra un positivo del diagrama de Kossel utilizado para el presente trabajo.

V. CONCLUSIONES

Los resultados obtenidos en este trabajo constituyen el primer paso, para nuestro laboratorio, en la puesta a punto de la técnica de 'diagramas de Kossel' con microsonda electrónica. La mencionada técnica, junto con la posibilidad de efectuar microanálisis que brinda el instrumento utilizado, constituye una herramienta poderosa en el estudio microscópico de la materia. Este primer paso consistió en encontrar las condiciones experimentales óptimas para tomar diagramas sin modificar el equipo y calcular la orientación y el parámetro de red de un cristal, empleando el método de Pitsch, modificado por Waché y Tixier.

AGRADECIMIENTOS

Los autores quieren expresar su agradecimiento al Ing. Tulio Palacios, jefe de la sección Técnicas Especiales, por haber hecho posible la realización de este trabajo y a la Dra. Alicia Sarce por la valiosa colaboración que les ha prestado.

BIBLIOGRAFIA

- R. Tixier y C. Waché - J. Appl. Cryst. 3, 466 (1970).
F. Maurice - Les lignes de Kossel et leurs applications. C.E.A.
D. J. Dingley - Scanning. Vol. 1, 79-99 (1979).
K. J. Mackay en 'Optique des Rayons X et Microanalyse', editores R. Castaing, P. Deschamps, J. Philibert. Hermann (Paris) (1965).

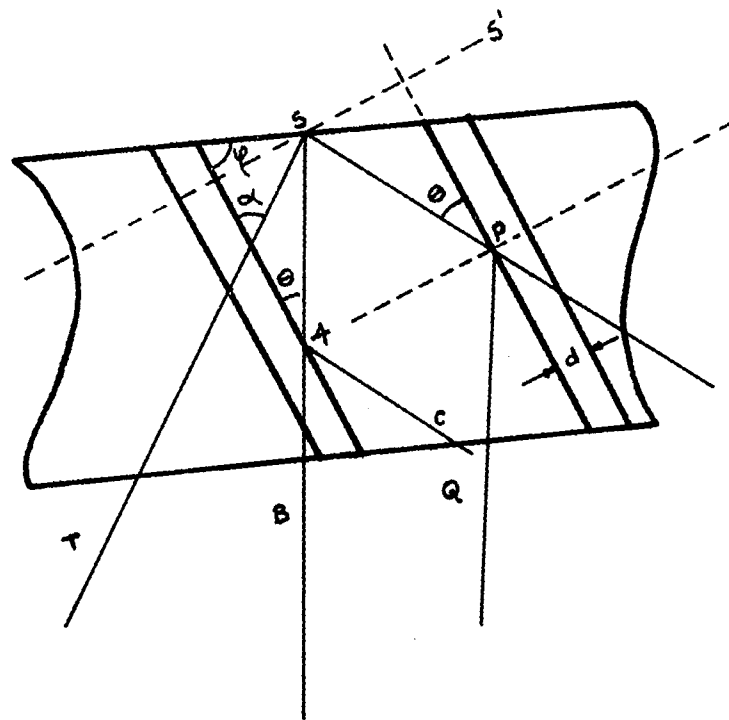


Figura 1

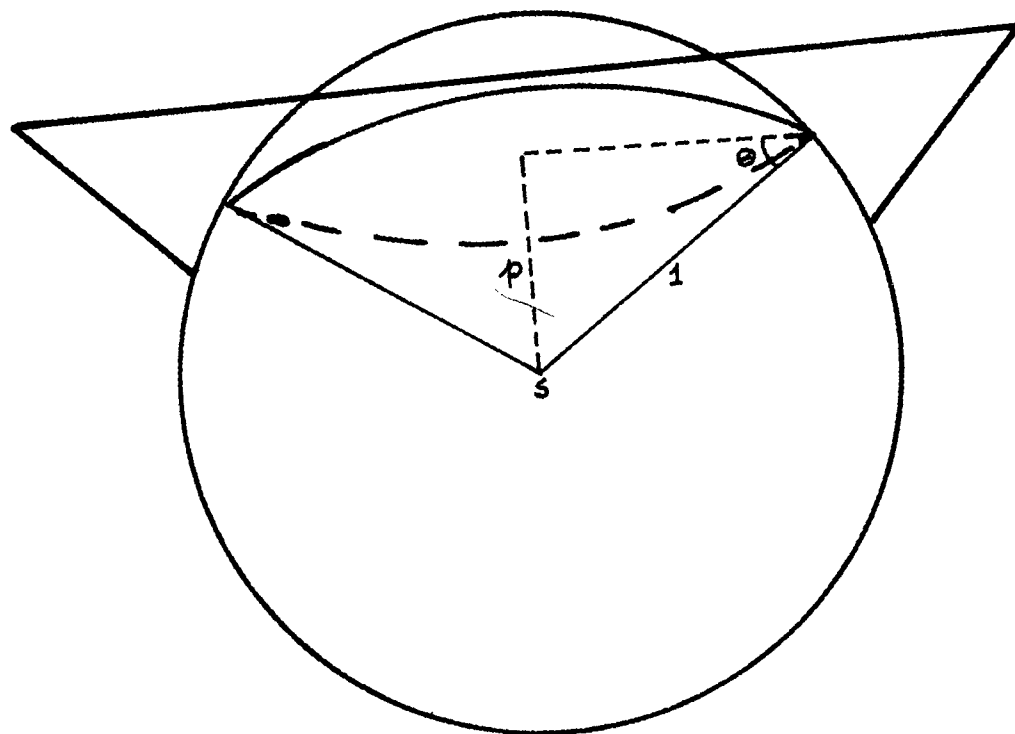


Figura 2

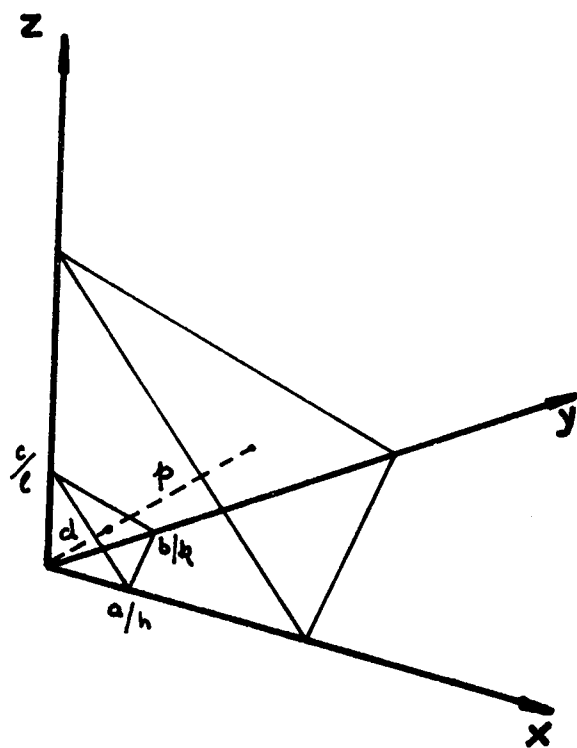


Figura 3

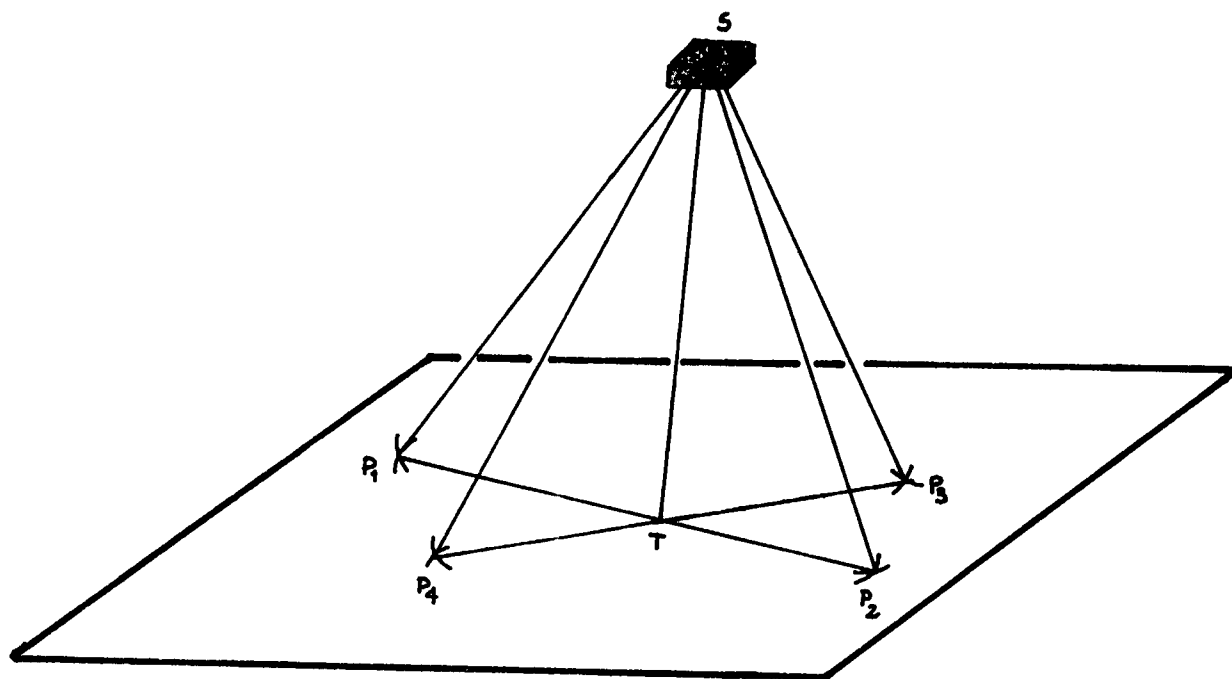


Figura 4

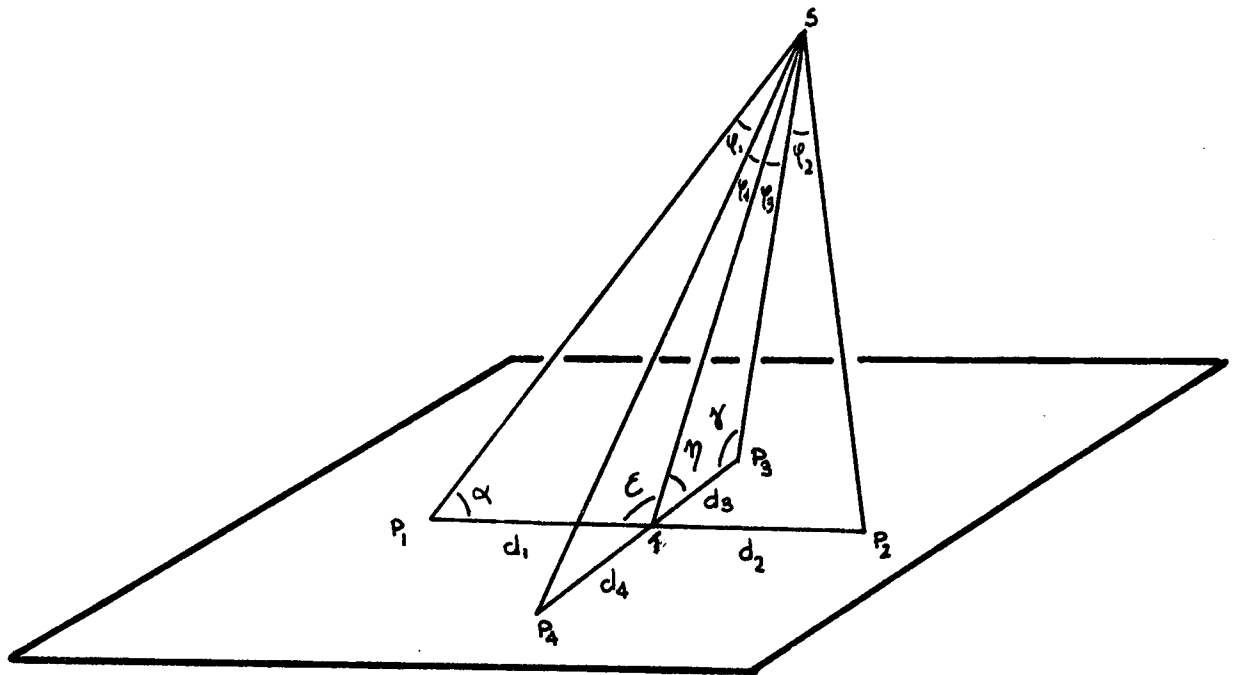


Figura 5

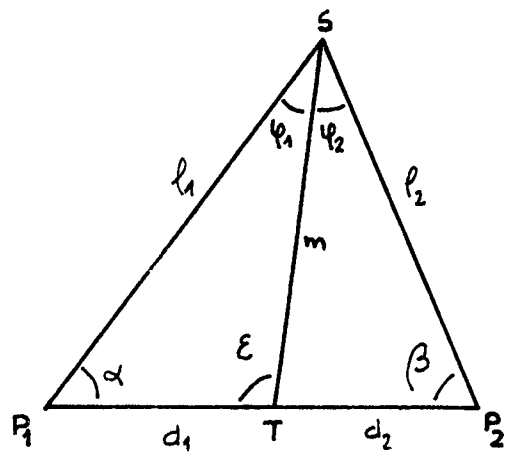


Figura 6

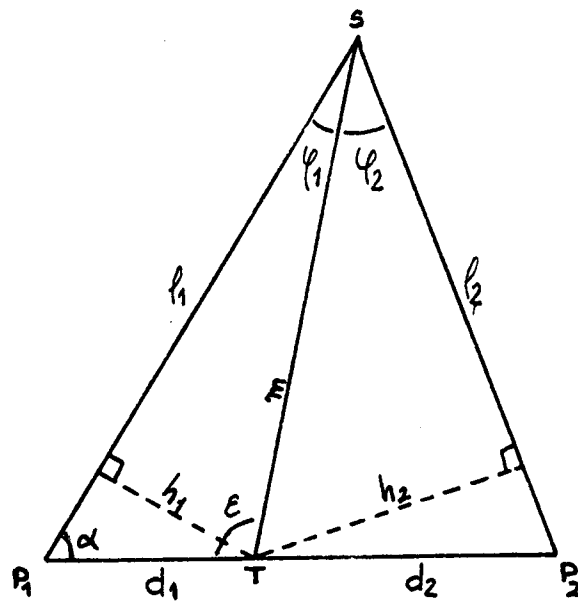


Figura 7

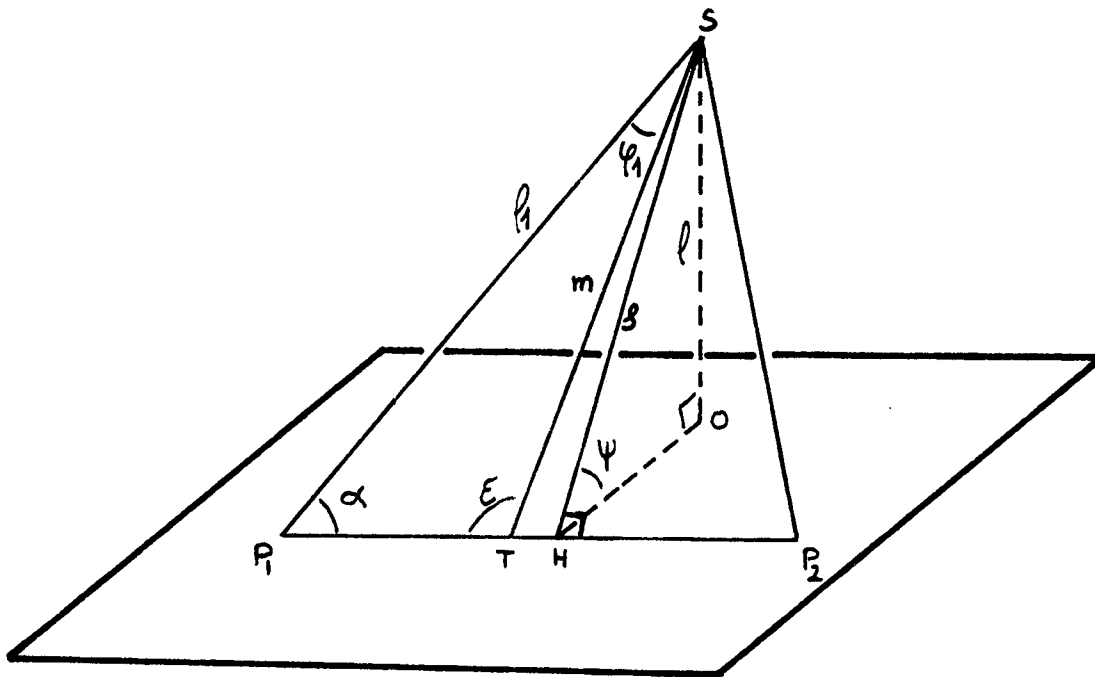


Figura 8

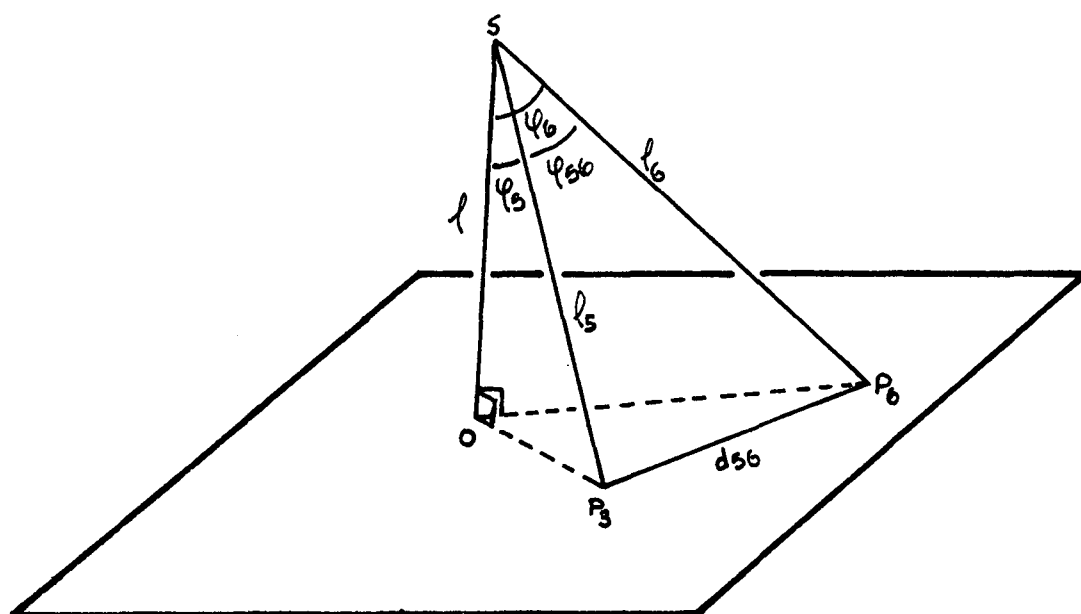


Figura 9

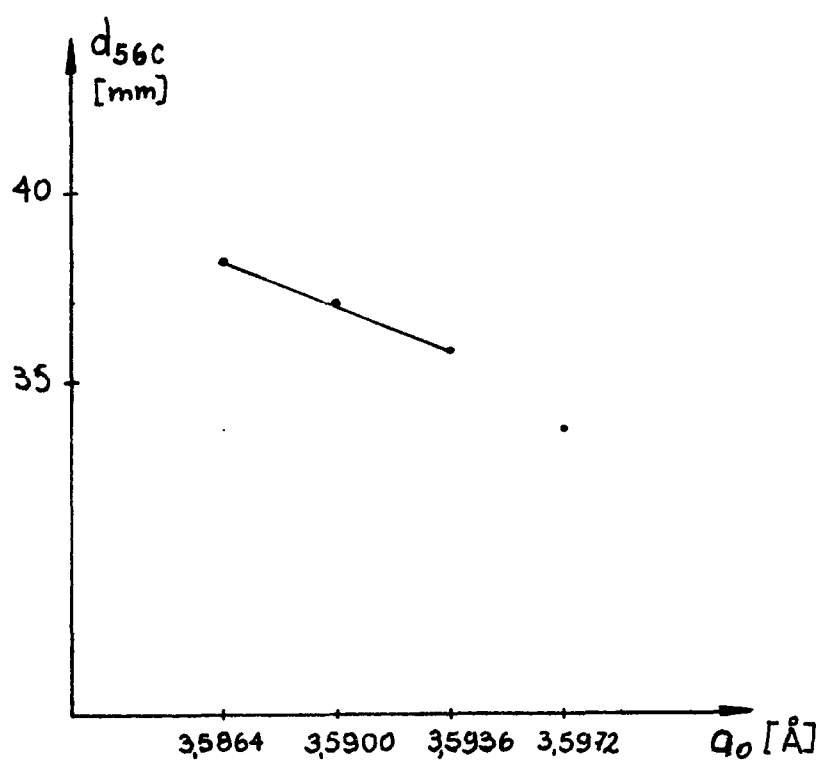


Figura 10

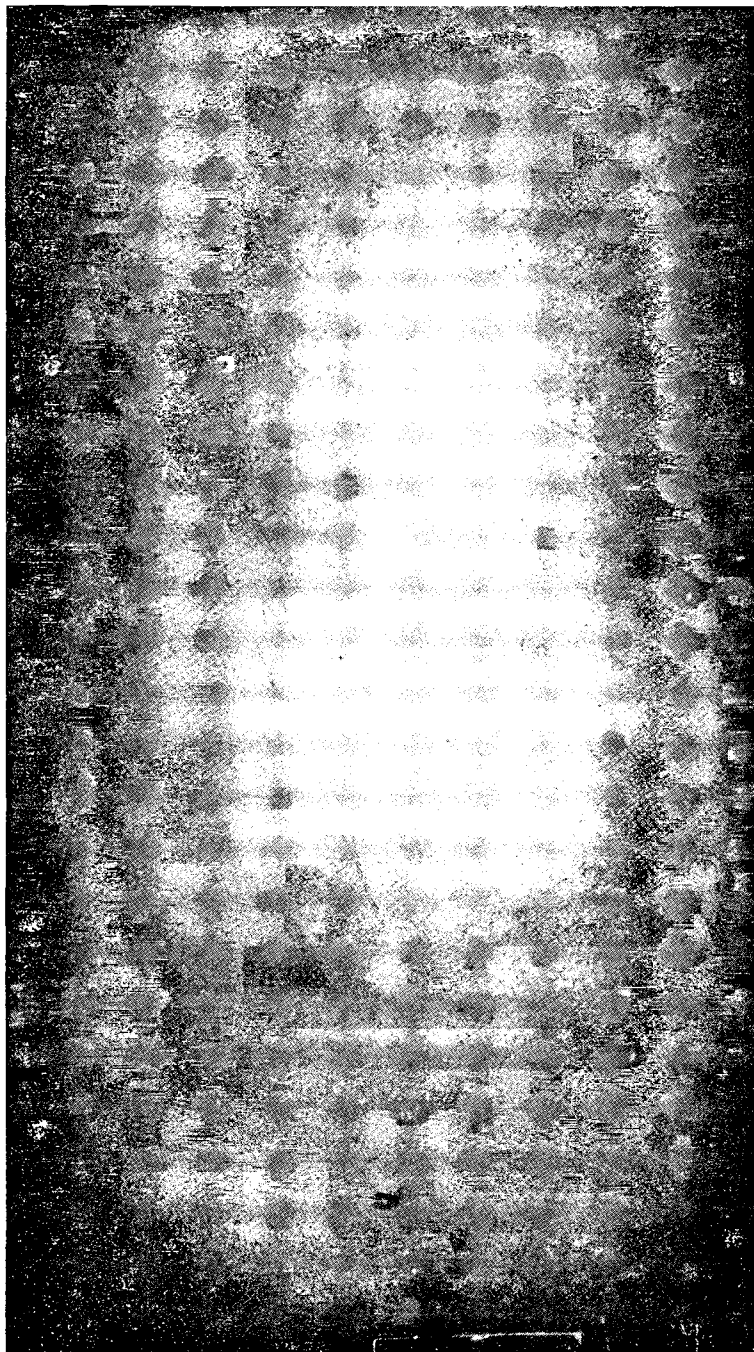


Figura 11