

C.N.E.A. Biblioteca	
ARCHIVO PUBLICACIONES	
Nº 1	AÑO 1970

01.70.06

PMM/A1

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

SEXTO CURSO PANAMERICANO DE METALURGIA

Dentro del Programa Multinacional de Metalurgia
(Programa Regional de Ciencia y Tecnología - OEA)

CRISTALOGRAFIA Y DIFRACCION DE RAYOS X

(2a. edición revisada y corregida)

Prof. Dr. Alberto Bonfiglioli

FASCICULO III

PROBLEMAS Y TRABAJOS DE LABORATORIO



Departamento de Metalurgia
Buenos Aires - Argentina
1970

PMM/A1

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

SEXTO CURSO PANAMERICANO DE METALURGIA

Dentro del Programa Multinacional de Metalurgia
(Programa Regional de Ciencia y Tecnología - OEA)

CRISTALOGRAFIA Y DIFRACCION DE RAYOS X

(2a . edición revisada y corregida)

Prof. Dr. Alberto Bonfiglioli

FASCICULO III

PROBLEMAS Y TRABAJOS DE LABORATORIO

Departamento de Metalurgia
Buenos Aires - Argentina
1970

Agradezco a los señores R.Acuña, D.Arocena, D.Banchik y M.Ipohorski por la colaboración prestada en años anteriores para la preparación y utilización de los problemas y trabajos de laboratorios contenidos en este fascículo.

Agradezco asimismo a la señora Alicia Ovejero y a los señores J.C.Caretti, A.Craievich, R. Di Bella, M.Ipohorski y C.Rodriguez por su participación en el curso 1970.

A.B.

I PROBLEMAS

1.1. REDES PLANAS. CELDAS.

- 1.1.1. En la red plana de la figura 1.1 elija tres celdas primitivas y demuestre que tienen igual área.
- 1.1.2. En la misma red elija dos celdas múltiples y determine sus áreas. Comparando con 1.1.1. qué relación encuentra entre el área de una celda y el número de nodos que contiene?

1.2. INDICES DE MILLER.

- 1.2.1. Dado una terna de vectores a , b y c formando entre sí ángulos α , β , γ , la cual define una celda en una red tridimensional, dibujar en figuras separadas las direcciones y planos que se detallan a continuación: 001, 111, 012, 110, 101, 122, (001), (111), (012), (110), (101), (122), en cada uno de los casos siguientes es:

i)	a = b = c	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
ii)	a = b = c	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
iii)	a = b = c	$\alpha \neq \beta \neq \gamma$

- 1.2.2. Individualizar con los índices correspondientes las direcciones indicadas en la figura 1.2.
- 1.2.3. Indicar en la celda cúbica de la figura 1.3 las direcciones $[01\bar{2}]$ y $[\bar{1}1\bar{2}]$ que pasan por el punto P.
- 1.2.4. Indicar qué índices $[uvw]$ corresponden a las direcciones a, b, d y c de los ejes hexagonales. Qué índices corresponden a esas direcciones utilizando sólo los ejes a, b y c? Qué relación existe entre u, v y t?.
- 1.2.5. En el sistema hexagonal, una dirección especificada por tres índices $[UVW]$ puede designarse por cuatro índices $[uvtw]$ existiendo entre esos índices las relaciones:

$U = u - t$	$V = v - t$	$W = w$
$u = \frac{1}{3} (2U + V)$	$v = \frac{1}{3} (2V - U)$	
$t = - (u + v)$	$w = W$	

Utilice estas ecuaciones para verificar el resultado de 1.2.4.

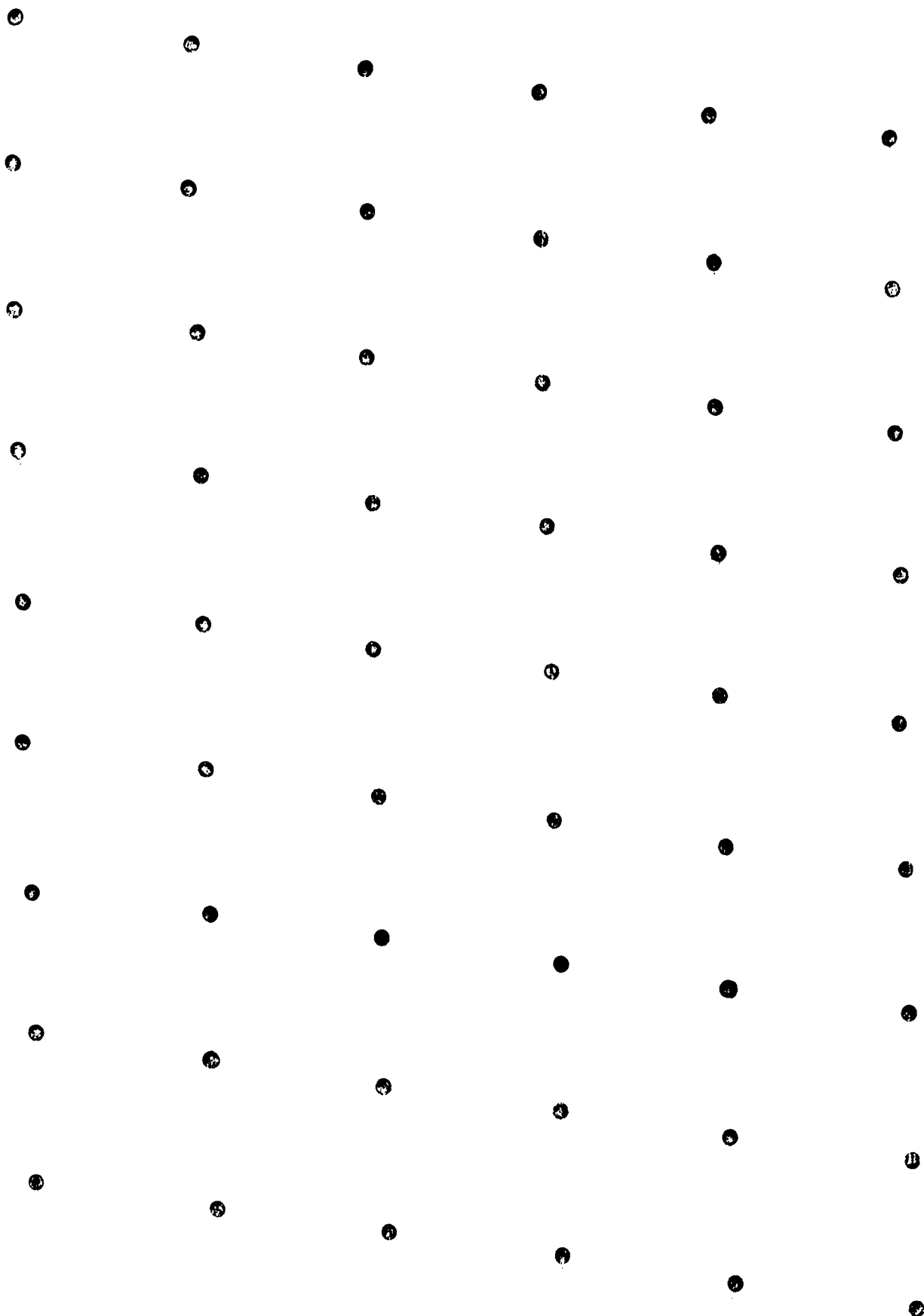


Figura 1.1

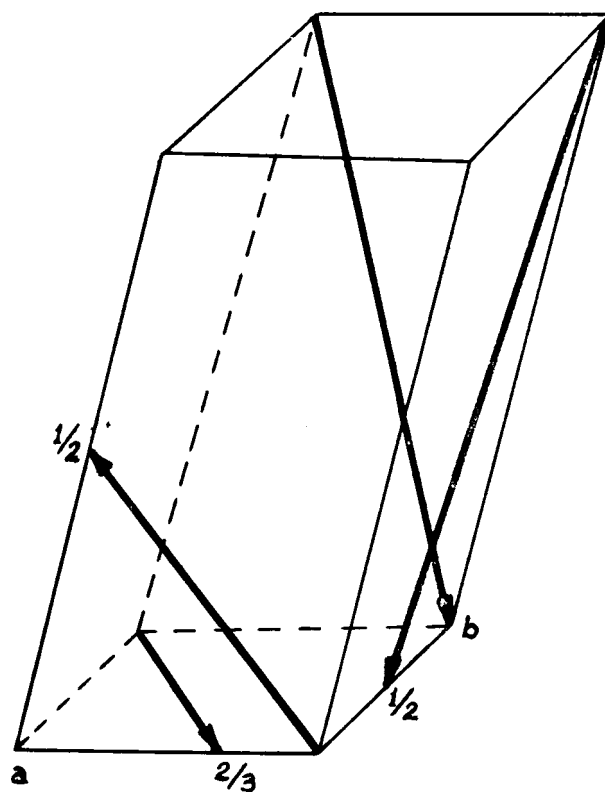
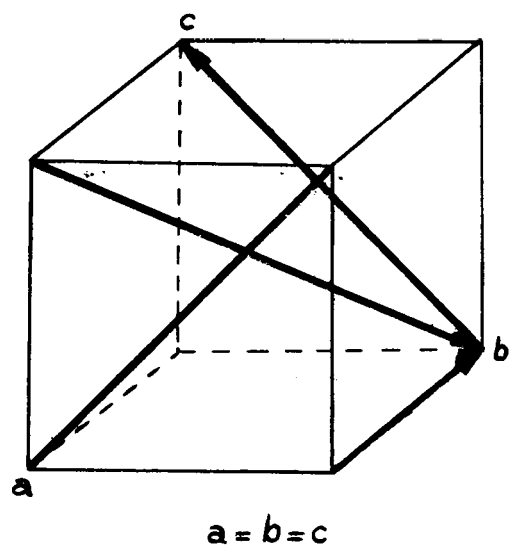


Figura 1.2

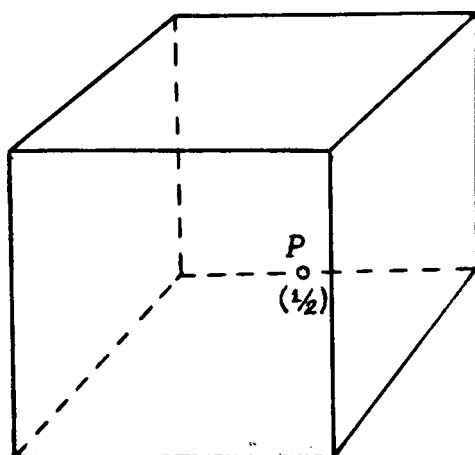


Figura 1.3

1.2. 6. a) Especificar los índices de las 6 caras laterales de un prisma de base hexagonal utilizando las designaciones con tres y cuatro índices.

b) Haga lo mismo para las caras laterales de la celda hexagonal.

Le resulta evidente porqué se prefiere la designación con cuatro índices?

1.2.7. Haga dibujos en los que queden claramente indicados los planos $(10\bar{1}1)$ $(10\bar{1}3)$ $(11\bar{2}0)$ $(11\bar{2}1)$.

1.2.8. Verifique gráficamente en el plano basal del prisma hexagonal que utilizando la designación con cuatro índices, planos y direcciones con dichos índices iguales son normales entre sí.

1. 3. APLICACIONES DE LA RED RECÍPROCA .

1.3.1. 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?.

1.3.2. En cuáles redes se verifica que los ejes $[u \ v \ w]$ son normales a los planos (hkl) tales que $h = u, k = v, l = w$?

1.3.3. Utilizando la red recíproca hallar una expresión para los espaciados d_{hkl} entre planos reticulares para redes cúbicas hexagonal, tetragonal y ortorrómbica.

1.4. ZONAS EN UN CRISTAL.

1.4.1a. Demostrar que si un plano reticular (hkl) pertenece a la zona de eje $[uvw]$ se verifica:

$$hu + kv + lw = 0$$

1.4.1b. Demostrar que si $[uvw]$ es un eje de la red cristalina y (hkl) es un nodo de la red recíproca correspondiente se tiene

$$hu + kv + lw = n$$

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

- 1.4.2. En un cierto cristal los planos $(1\bar{1}1)$ y $(2\bar{2}1)$ definen una fila reticular; otra fila reticular está definida por los planos (121) y $(1\bar{0}1)$. Determinar el plano (hkl) que contiene ambas filas reticulares; en otras palabras: determinar el plano (hkl) que pertenece a las dos zonas determinadas por los cuatro planos reticulares mencionados.

1.5. REDES DE BRAVAIS.

- 1.5.1. Porqué entre las 14 redes de Bravais no aparece la celda tetragonal de caras centradas?
- 1.5.2. Porqué la estructura hexagonal compacta no es una red de Bravais?

1.6. SIMETRÍAS.

- 1.6.1. Demostrar en sendos dibujos que en un plano:
- a) una rotación 4 y una línea m producen otras líneas m a 45° de la primera;
 - b) una rotación 6 y una línea m producen tres líneas m a 30° de las líneas m deducidas de la primera por la rotación 6.
- 1.6.2. Demostrar que la simetría $\bar{2}$ es equivalente a m y que $3/m$ es equivalente a $\bar{6}$.
- 1.6.3. El cobre cristaliza en una estructura basada en la celda fcc, con un átomo en cada nodo. Indique los elementos de simetría de esa estructura.
- 1.6.4. Qué elementos de simetría encuentra en la estructura hexagonal compacta?

1.7. GRUPOS PUNTUALES Y ESPACIALES.

- 1.7.1. Analizar los símbolos de los grupos espaciales siguientes indicando en cada caso los elementos de simetría que intervienen, cómo están ubicados unos respecto de los otros, cuál es el grupo puntual del cual deriva cada uno de los grupos espaciales dados y cuál es el sistema al que pertenece cada uno de esos grupos puntuales:

$P4_3 2_1 2$; $P4_2/nm$; $F4_1 32$; $Fd3m$; $I2_1 3$

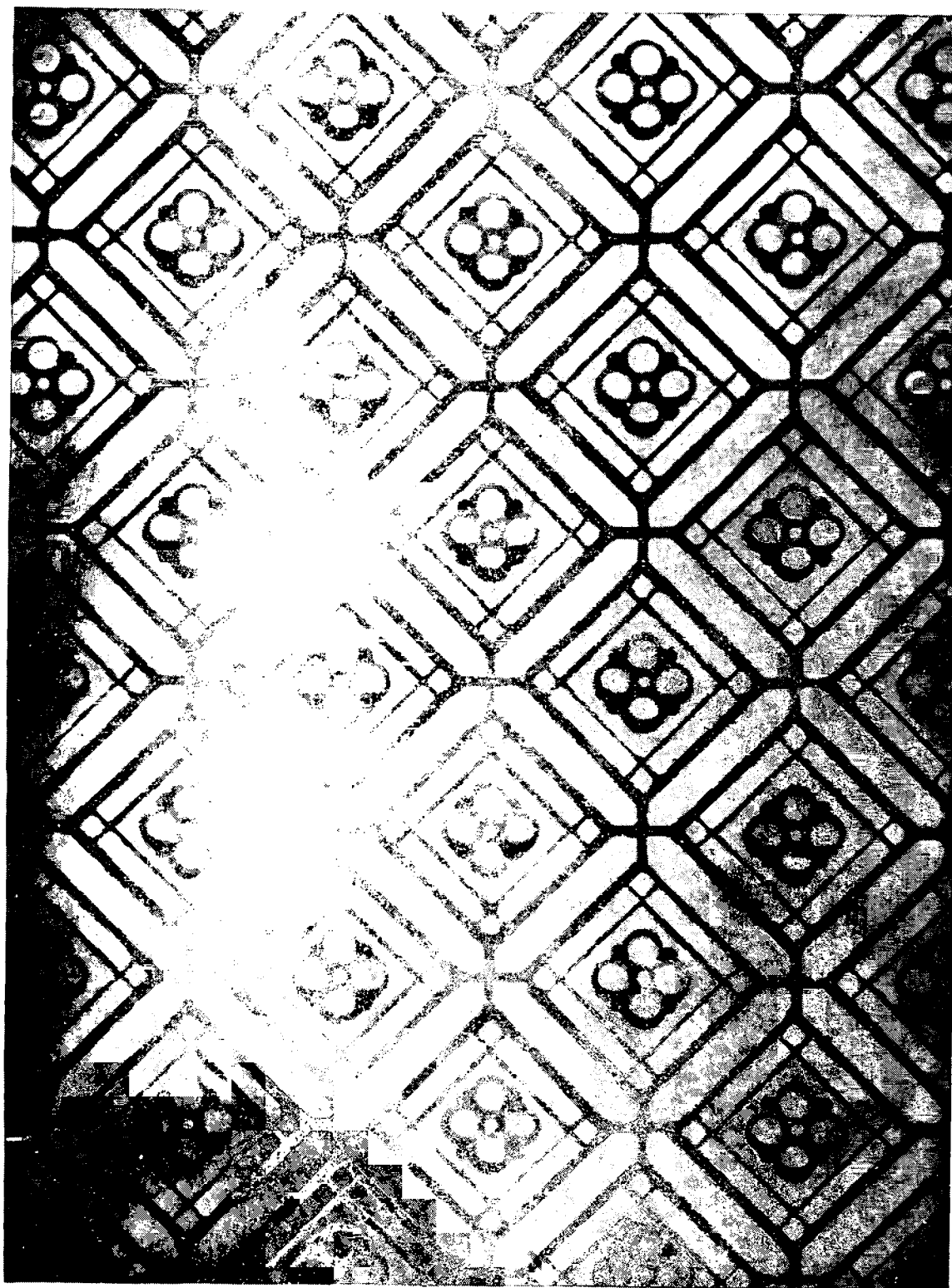


Figura I.4

1.7.2. En el dibujo periódico de la figura 1.4. determinar:

- a) la celda de máxima simetría
- b) el motivo o configuración básica, comprobando que puede elegir en él diferentes puntos como punto representativo.
- c) los elementos de simetría.
- d) el grupo espacial bidimensional.
- e) haga un esquema de las posiciones equivalentes (elija $x = 0,3$; $y = 0,2$).
- f) haga una lista de las coordenadas de los puntos equivalentes en posición general.
- g) indique los casos posibles de posiciones especiales tomando para cada caso las coordenadas.
- h) trate de confrontar sus resultados con lo que dan las tablas internacionales de cristalografía.

1. 8. LA PROYECCION ESTEREOGRÁFICA.

1.8.1. Medición de ángulos con la red de Wulff.

- a) Dados dos puntos A y B en una proyección estereográfica medir el ángulo comprendido entre ellos.
- b) Para esos mismos puntos A y B determinar el polo P del círculo máximo que pasa por ellos. (P es el eje de zona definido por los dos planos cuyas normales tienen las direcciones A y B).
- c) En un cristal los planos reticulares M y N tienen como intersección la fila reticular G; y los planos P y Q se cortan en H. Dados en una proyección estereográfica los puntos que representan a las normales a los planos M, N, P y Q, determinar gráficamente el ángulo formado por las dos filas reticulares (o ejes de zona, o aristas), G y H.

1.8.2.

- a) Eligiendo el polo de la cara (001) en el centro de la proyección, represente las direcciones más importantes del sistema cúbico: 100, 010, 110, 111, 211, 221, etc, etc. . . . En esta proyección, compruebe la corrección de su resultado del ejercicio 1.4.2 .

(En el sistema cúbico la fila reticular $[hkl]$ es paralela a la normal al plano (hkl), luego la distinción en este ca-

so es innecesaria).

- b) Mediante la red Wulff gire la proyección en torno a $[1\bar{1}0]$ hasta que $[111]$ quede en el centro de la proyección.

(Use lápiz de otro color, u otra hoja transparente colocada sobre la primera, para evitar confusión).

- c) En un trabajo reciente realizado sobre monocristales de tungsteno (cristaliza sobre una red cúbica fcc), el plano (112) tenía cierta importancia. Haga el giro necesario para llevar la normal al plano (112) al centro de la proyección. Indique en esta nueva proyección los puntos $\{100\}$ $\{110\}$ $\{111\}$

1.9. EL MODELO DE ESFERAS RIGIDAS.

- 1.9.1. Se tiene esferas rígidas de radio r tangentes entre sí, formando estructuras cúbicas P, I y F respectivamente, y tales que a cada nodo de la red corresponde una esfera.

Llenar para cada una de ellas el siguiente cuadro:

	P	I	F
Radio de las esferas (átomos)	r	r	r
Arista de la celda unitaria			
Primeros vecinos { a) número b) distancia entre centros			
Segundos vecinos { a) número b) distancia entre centros			
Fracción de volumen ocupado por las esferas (en %)			
Fracción de área ocupada por las esferas en los planos (100) (110) (111) (hacer pasar estos planos por el centro de una esfera)			
Cuáles son los planos reticulares más densos y cuál es su multiplicidad?			
Cuáles son las filas reticulares más densas y cuál es su multiplicidad?			

- 1.9.2 Representando a las estructuras A_1 y A_2 mediante el modelo de esferas rígidas de radio r , hallar el radio máximo de la esfera que pueda caber sin distorsiones en los intersticios octaedrales y tetraedrales (utilizar los esquemas que se dan en las notas de las clases teóricas, capítulo IV).
- 1.9.3. Demostrar que en la estructura A_3 considerada como apilamiento de esferas rígidas, $c/a = 1,63$ (utilizar esquema que se da en las notas de las clases teóricas).

1.10. DESLIZAMIENTO EN UNA ESTRUCTURA COMPACTA.

- 1.10.1. En la estructura A_1 del cobre ($a = 3,61 \text{ \AA}$), calcule los espaciados d_{111} , d_{100} y d_{110} . Con este resultado y el que Ud. ha obtenido en el ejercicio 1.9.1. explique porqué la deformación plástica en el metal se produce preferencialmente por deslizamiento sobre los planos (111) .
- 1.10.2. Se ha demostrado en clase teórica que la deformación plástica en un cristal tipo A_1 produce un deslizamiento en zig-zag sobre los planos (111) , creando y aniquilando, sucesivamente fallas de apilamiento. Hallar las direcciones y los módulos de los vectores b_1 y b_2 según los cuales se produce el deslizamiento en zig-zag (referirse a la figura IV.18. de las notas del curso).

1.11. SOLUCIONES SOLIDAS INTERSTICIALES.

- 1.11.1. El $\text{Fe } \gamma$ tiene estructura A_1 con un parámetro $a = 3,65 \text{ \AA}$. Averiguar el radio máximo de una esfera que quepa sin distorsionar en los intersticios octaedrales y tetraedrales (utilizar los resultados de los ejercicios 1.9.1. y 1.9.2.).

Recordando el valor del radio atómico del carbono que se ha dado en clase, qué puede decir de la estructura de la austenita?

- 1.11.2. Averiguar lo mismo que en 1.11.1. para la estructura A_2 del $\text{Fe-}\alpha$ ($a = 2,87$).
- 1.11.3. Sea un acero austenítico de composición porcentual: Fe 86,56; Mn 12,1, C 1,34, cuya estructura A_2 tiene un parámetro $a = 3,631 \text{ \AA}$. La densidad macroscópica medida de esa aleación es $7,839 \text{ g/cm}^3$. Demostrar que los átomos de carbono no están ocupando los nodos de la red fcc.

1.12. SOLUCIONES SOLIDAS SUSTITUCIONALES.

Los esquemas bidimensionales de las figuras 5, 6, 7 y 8 representan una solución sólida sustitucional AB (los átomos A están representados por o y los B por x). Calcular en todos los casos los parámetros de orden de corto alcance para las 5 primeras capas de vecinos tomando como origen el átomo B que se indica.

Ordenar los resultados, en cada caso, de la manera siguiente:

$$i \quad n_i \quad N_i \quad x_i \quad P_i \quad \alpha_i$$

donde:

i = orden de la capa de vecinos alrededor del origen 1,2,3,4,5.

n_i = número de átomos A en la capa i

N_i = n número total de átomos en la capa i

x_i = coordenadas de los átomos en la capa i (especificar sólo la familia de valores de las coordenadas; por ejemplo, para 11, $[1\bar{1}]$, $[\bar{1}1]$, $[\bar{1}\bar{1}]$ usar sólo 11)

P_i = probabilidad de encontrar un átomo A en un punto x_i de la capa i

α_i = parámetro de orden de corto alcance para la capa i

Indicar qué esquema corresponde a desorden total, orden de corto alcance, segregación y orden de largo alcance.

1.13. ORIENTACION DE UNA FASE PRECIPITADA.

Se ha crecido un monocristal de una solución sólida que cristaliza en el sistema cúbico. El monocristal ha sido cortado de manera tal que sus caras son paralelas a los planos (111), $(\bar{1}10)$ y $(\bar{1}\bar{1}2)$. Por debajo de una cierta temperatura se produce la precipitación de una segunda fase la cual se manifiesta por trazas sobre las caras del cristal como se indica en la figura 1. 9, formando los ángulos que allí se especifican. Una orientación también definida de las trazas de la fase precipitada indica que ella crece paralela a ciertos planos del cristal madre. En base a los ángulos dados determinar los índices de Miller de esos planos. (Utilizar las proyecciones standard para el sistema cúbico que se dan con el trabajo práctico 11).

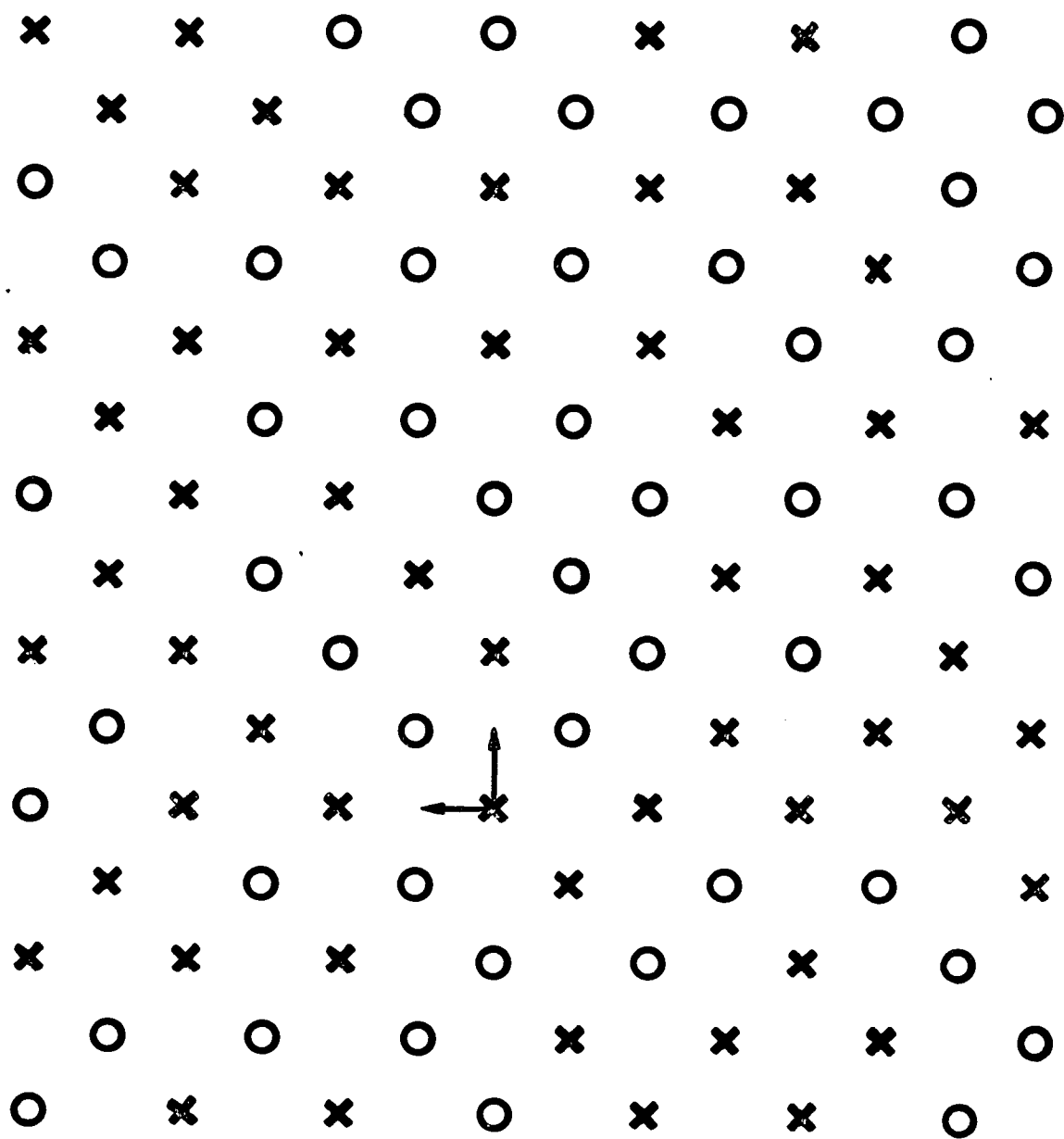


Figura 1.5

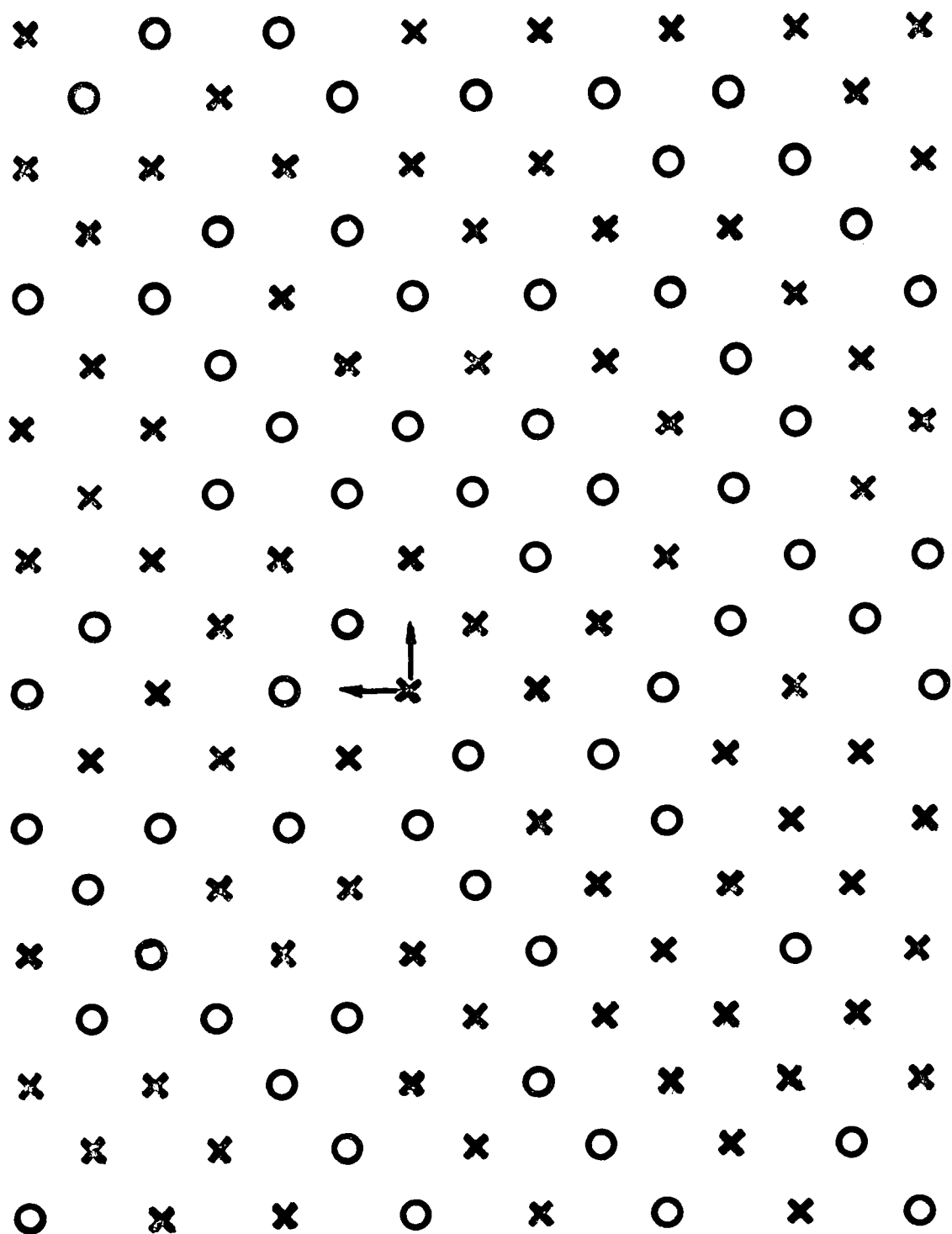


Figura 1.6

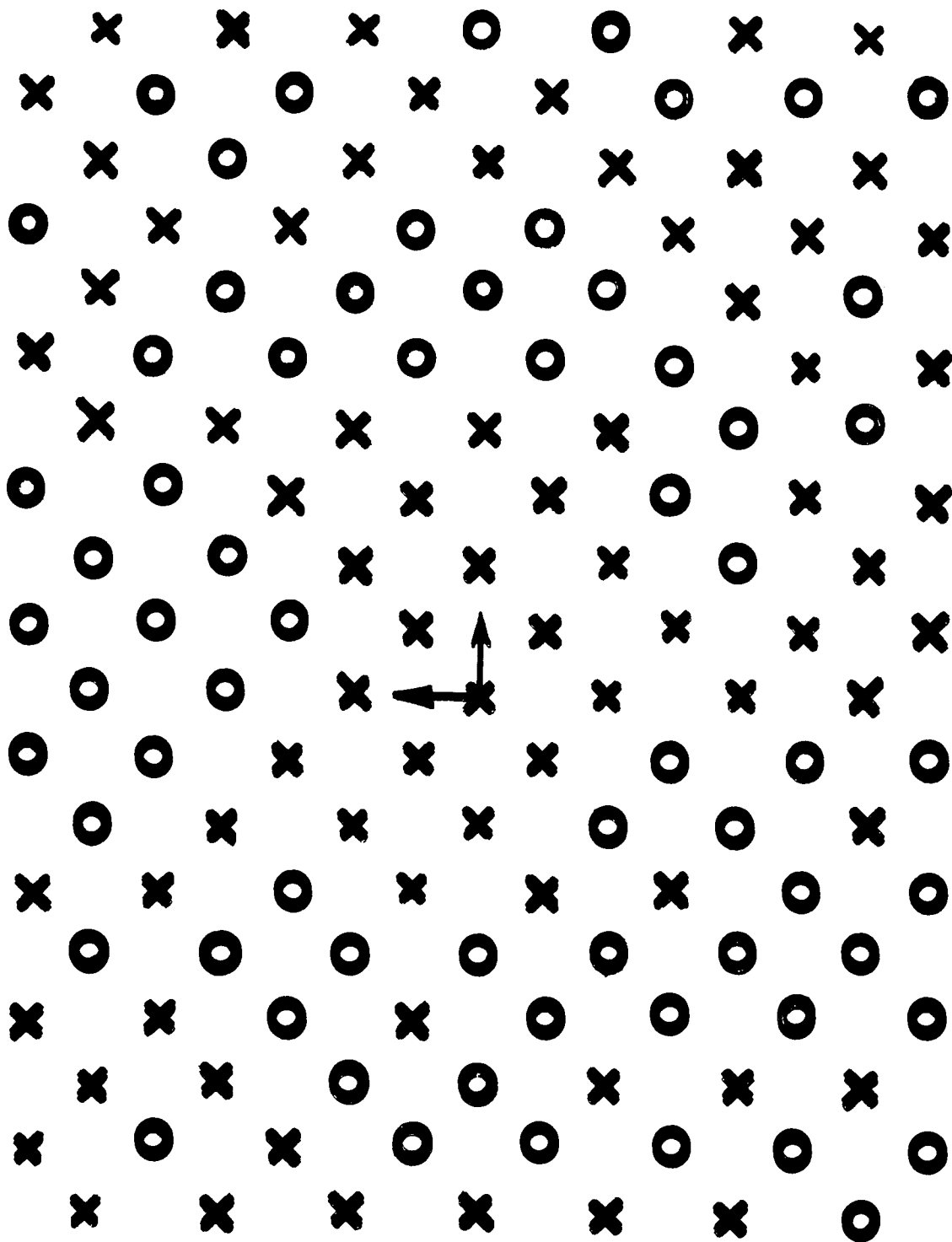


Figura 1.7

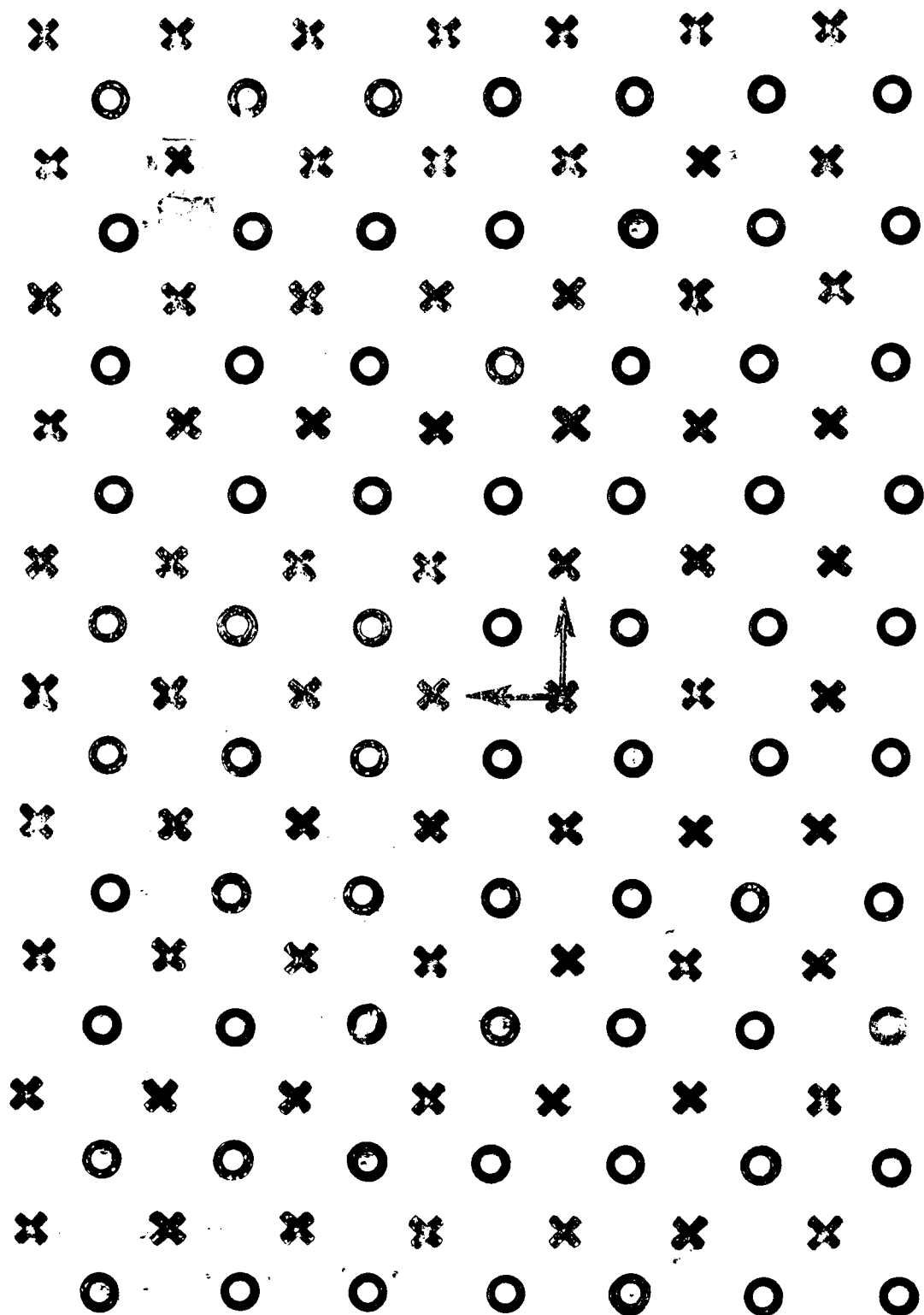


Figura 1.8

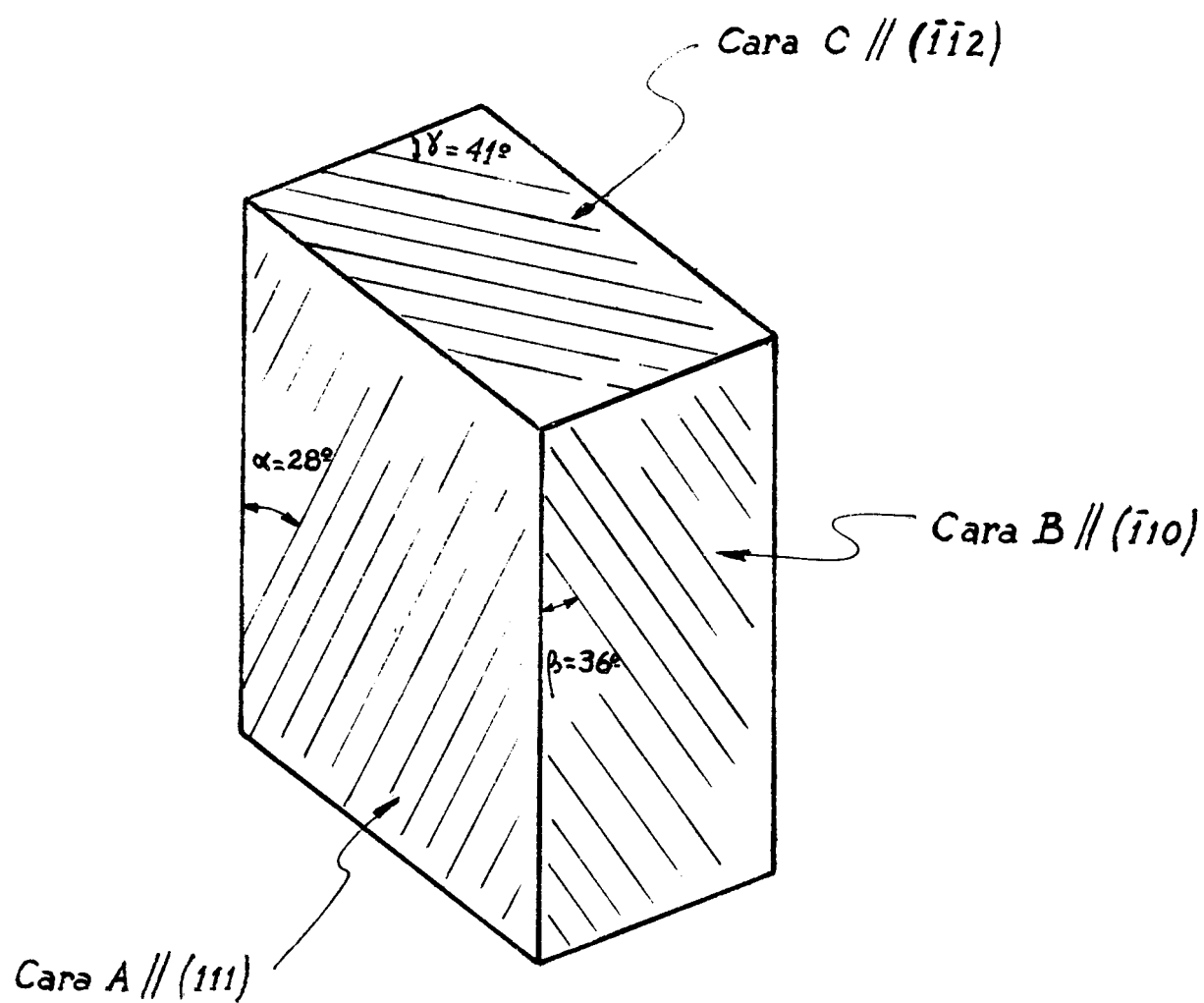


Figura 1.9

1.14. APLICACION DE LA CONSTRUCCION DE EWALD.

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 $\pm 22^\circ$ 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.

1.15. LOS RAYOS X - INTERACCION CON LA MATERIA.

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

1.15.1. 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.

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

1.15.2. 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 CuK_α .

1.15.3. a) Calcular qué proporción porcentual de radiación CuK_α y CuK_β absorbida por una hoja de níquel de 10μ de espesor.

b) Sabiendo que la intensidad de la línea CuK_β es $1/7$ de la intensidad de la línea CuK_α , calcular qué espesor debe tener la hoja de níquel para que

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

- 1.15.4. 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?.

1.16. FACTOR ATOMICO DE DIFUSION Y FACTOR DE ESTRUCTURA.

- 1.16.1. a) Extrayendo datos numéricos de las Tablas Internacionales de Cristalografía representar gráficamente los factores atómicos de difusión en función de $\frac{\sin \theta}{\lambda}$ para el aluminio (número atómico = 13) y para el cobre (número atómico = 29).

- b) Sabiendo que ambos metales cristalizan en una estructura cúbica F con un átomo en cada nodo de la red y que la longitud de la arista de la celda es 3,60 Å en el caso del cobre y 4,04 Å en el caso del aluminio, calcular el "volumen atómico" en ambos casos (es decir, evaluar el volumen que corresponde a un átomo en las respectivas celdas);

- c) qué puede decir de la variación de los factores atómicos para el aluminio y para el cobre teniendo en cuenta los respectivos volúmenes atómicos que ha hallado?

- 1.16.2. a) Calcular el factor de estructura para un cristal cúbico simple conteniendo un único tipo de átomo de factor de difusión f situado en los nodos de la red;

- b) lo mismo para un cristal cúbico I

- c) lo mismo para un cristal cúbico F

- d) discutir en cada caso las reflexiones posibles.

- 1.16.3. La sal de cocina tiene una estructura descrita por una celda cúbica F en la que a cada uno de sus nodos hay asociado un motivo compuesto por un ión Na^+ y un ión Cl^- ubicados en las siguientes posiciones:

Cl^- : 000
 $\frac{1}{2}\frac{1}{2}0$
 $\frac{1}{2}0\frac{1}{2}$
 $0\frac{1}{2}\frac{1}{2}$

Na^+ : $\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}$
 $00\frac{1}{2}$
 $0\frac{1}{2}0$
 $\frac{1}{2}00$

La blenda de zinc de fórmula SZn cristaliza también en una celda cúbica F en cuyos nodos se distribuye un motivo constituido por un ión S^{--} y un ión Zn^{++} en las siguientes posiciones:

$$\begin{array}{rcl}
 S^{--} : & \frac{1}{4} \frac{1}{4} \frac{1}{4} & Zn^{++} : \begin{array}{c} \text{agua} \\ 0 \ 0 \ 0 \end{array} \\
 & \frac{3}{4} \frac{3}{4} \frac{1}{4} & \frac{1}{2} \frac{1}{2} \ 0 \\
 & \frac{3}{4} \frac{1}{4} \frac{3}{4} & \frac{1}{2} \ 0 \ \frac{1}{2} \\
 & \frac{1}{4} \frac{3}{4} \frac{3}{4} & 0 \ \frac{1}{2} \ \frac{1}{2}
 \end{array}$$

- a) Calcular en ambos casos el factor de estructura. ¿Qué encuentra de común entre los factores de estructura de la blenda de zinc, de la sal de cocina y lo calculado en 1.15.2.c?
- b) Analice a la luz de las conclusiones que obtenga en a) el espacio recíproco correspondiente a los tres casos; compare el resultado de ese análisis con el resultado del problema 1.3.1.

ALGUNAS RECOMENDACIONES IMPORTANTES PARA EL TRABAJO EN UN LABORATORIO DE DIFRACCION DE RAYOS X.

El trabajo en un laboratorio de difracción de rayos X, como cualquier otra actividad humana, involucra ciertos riesgos para las personas y para el material e instrumental que se manipula. Esos riesgos, sin embargo, son prácticamente inexistentes si se toman un mínimo de precauciones derivadas simplemente del buen sentido al cual ninguna norma de seguridad podría reemplazar.

Los riesgos personales en un laboratorio de difracción derivan del uso de muy altas tensiones y de posibles exposiciones a la radiación. En las unidades modernas del tipo "standard" como las que serán utilizadas en el curso de los trabajos prácticos los peligros de la alta tensión son prácticamente inexistentes debido al conexionado y blindaje adecuados de dichas unidades. De todos modos, y como una regla general, nunca deben abrirse las cajas con conexiones o removerse los blindajes de ninguna de las partes de los equipos sin antes haber cortado la alimentación de la línea y aún después de ésto es necesario asegurarse que los condensadores con alta tensión se hallan descargados.

Los riesgos debidos a la radiación se evalúan parcialmente en forma periódica detectando posibles pérdidas en las ventanas de los tubos de rayos X e instrumental adosado a las mismas. En general esas pérdidas o no existen o son despreciables. Sin embargo, conviene disponer pantallas de plomo alrededor de los

tubos en funcionamiento y no permanecer innecesariamente en la vecindad inmediata de los mismos. En el curso de los trabajos debe operarse siempre detrás de una pantalla de plomo para evitar ser alcanzado por la radiación difundida por el aire y, obviamente, debe evitarse toda posible exposición directa al haz; en este sentido, toda vez que se retira una cámara de la ventana de un tubo de rayos X debe verificarse que el cierre automático de la misma funcione correctamente.

Los riesgos del instrumental originados en uso indebido de los mismos son mucho más grandes que los riesgos personales: un mal tratamiento de las cámaras puede producir fácilmente desalineación de colimadores o descentrado de soportes que son en general irreparables. Por esta razón nunca deben forzarse piezas mecánicas y, obviamente, deben evitarse golpes. Los tubos de rayos X son frágiles y costosos por lo que deben extremarse las precauciones en su utilización:

- siempre debe trabajarse por debajo de las potencias máximas indicadas por el fabricante (nótese que las potencias máximas pueden ser distintas para distintos anticátodos: por ejemplo un tubo con anticátodo de cobre o molibdeno puede trabajar a regímenes superiores que un tubo con anticátodo de cobalto);
- aunque los modernos equipos de difracción tienen varios dispositivos de seguridad para prevenir cualquier anomalía en la circulación del agua de refrigeración, conviene vigilar siempre que dicha refrigeración se hace con toda eficiencia (los dispositivos de seguridad también pueden fallar!);
- nunca se debe hacer funcionar un tubo con alta intensidad de corriente y muy baja tensión aplicada (por ejemplo a 30 mA y 15 Kv) pues ese régimen se logra a expensas de una calefacción excesiva del filamento del tubo lo cual acorta notablemente su vida útil (se favorece la evaporación de tungsteno del filamento que se deposita en el anticátodo contaminándolo y sobre las ventanas de berilio disminuyendo la fracción de radiación transmitida a través de las mismas pudiendo además llegar a cortarse el filamento).

En todo laboratorio de difracción resulta útil llevar un libro para registro del uso que se hace de los equipos; se consigna allí el tipo de experiencia que se realiza, condiciones de trabajo (tensión y corriente) número de horas que toma la experiencia, etc. Este tipo de registro permite verificar resultados en caso de ser necesario y es un control utilísimo de la vida de los tubos de rayos X en función del tratamiento que reciben. En el curso de los trabajos de laboratorio que se describen a continuación se pondrá a disposición de los estu-

diantes un libro-registro, impreso de una manera autoexplicativa, en el cual deberán consignarse las experiencias que se realicen.

II ORIENTACION DE UN MONOCRISTAL POR EL METODO DE LAUE EN REFLEXION

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 haces 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 para obtener diagramas de difracción es el de Laue el más rudimentario. En dicho diagrama si se miden ángulos de difracción, no pueden calcularse espaciados en base a la ley de Bragg pues no se conoce la longitud de onda que ha intervenido en una dada reflexión. Tampoco tienen sentido las medidas de intensidad difractada pues la intensidad de una reflexión no es comparable a la intensidad de las otras. En efecto, por un lado sabemos que el poder reflector correspondiente a una reflexión varía como λ^3 (Cf. capítulo III del fascículo II); por otro lado la intensidad de cada longitud de onda contenida en el espectro continuo es distinta y, en general, desconocida; por añadidura radiaciones de distinta longitud de onda impresionan en forma diferente la placa fotográfica.

La información obtenible a partir de un diagrama de Laue queda así limitada a una serie de relaciones geométricas que permiten determinar la orientación de un cristal, es decir, permiten hallar la situación de ejes y direcciones cristalográficas con respecto a las formas exteriores. 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 cre

cidos, 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 conocer la orientación.

El objeto del presente trabajo práctico es la obtención e interpretación de un diagrama de Laue por reflexión de un monocristal de aluminio y determinar por ese medio las direcciones cristalográficas.

11.2. OBTENCION DEL DIAGRAMA DE LAUE

Para la experiencia se usará una cámara en reflexión Polaroid. Esta comprende el chasis donde se ubica la placa fotográfica, el cual es atravesado por un colimador con un obturador 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 uniforme.

Muchas veces sin embargo, ciertas longitudes de onda generan radiación de fluorescencia en la muestra (suele observarse ésto 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 aluminio del orden de 0,05 mm de espesor. La radiación de fluorescencia es en general, de longitud de onda bien definida y relativamente larga; ella 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 varias ventanas, cuando se usa una de ellas solamente el tubo se desgasta en la misma forma que si se usaran todas.

Para efectuar la toma del diagrama, se utilizará un equipo General Electric XR5FF 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 puesta 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 encastrada en 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. Abrir el obturador del colimador.
- 4 - Apagar las luces del laboratorio y SIEMPRE DETRAS DE LA PANTALLA DE PLOMO, verificar si sale haz a través del colimador. Con una pantalla fluorescente debe observarse sobre la pantalla un punto luminoso de algo más de 1 mm de diámetro, de intensidad uniforme. Si éste no fuera el caso, actuar sobre los tornillos de regulación de la bancada subiéndola o bajándola cuidadosamente hasta que el punto luminoso aparezca intenso y uniforme. Cortar la alta tensión y cerrar el obturador.
- 5 - Ubicar ahora el soporte orientable en la bancada de manera que la superficie del cristal esté a 3 cm de distancia de la placa fotográfica. Para ésto bastará poner en contacto el soporte con el chasis de la cámara.
- 6 - Abrir nuevamente el obturador y conectar la alta tensión; verificar ahora con la pantalla fluorescente que, realmente, el haz de rayos X incida sobre el cristal; si así no fuera corregir la posición. Cerrar el obturador y cortar la alta tensión; anotar las posiciones de los arcos graduados del soporte goniométrico sobre el que está montado el cristal.
- 7 - Introducir la película Polaroid en la cámara de acuerdo a las instrucciones especificadas en el chasis de la cámara y en el sobre que contiene la película.
- 8 - Conectar la alta tensión y regular los controles de tensión y corriente del equipo de difracción a 45 Kv y 15 mA. Abrir el obturador del colimador. Debe obtenerse un diagrama satisfactorio con una exposición del orden de 3 minutos, final

lizada la cual se cierra el obturador y, si no hay otra experiencia en marcha, apagar el equipo.

- 9 - El revelado se hace instantáneamente al extraer la película de la cámara. Abrir el sobre negro que contiene la película y fijarla frotando con la almohadilla humedecida en fijador que se suministrará.

Se considera que se obtuvo un diagrama satisfactorio cuando las manchas que representan los haces difractados son muchas y se destacan nítidamente del fondo de la película. Si se obtuviera un diagrama muy "blanco" del cual se destacan poco las manchas podría ser consecuencia de un tiempo de exposición demasiado grande. Si, por el contrario el diagrama está muy oscuro es posible que se deba a una exposición insuficiente.

11.3. 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 las hipérbolas o los planos que dieron origen a las distintas manchas. Esto requiere de 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 las 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. (Es la razón por la que hemos cuidado tomar el diagrama con una distancia muestra-film de 3 cm).

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 cartada de Greninger
- $\frac{1}{2}$ red de Wulf
- 1 red de Wulf
- 4 Proyecciones standard, (001), (110) y (112) para el sistema cúbico. (111),
- 1 tabla detallada de ángulos entre planos cristalográficos del sistema cúbico

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

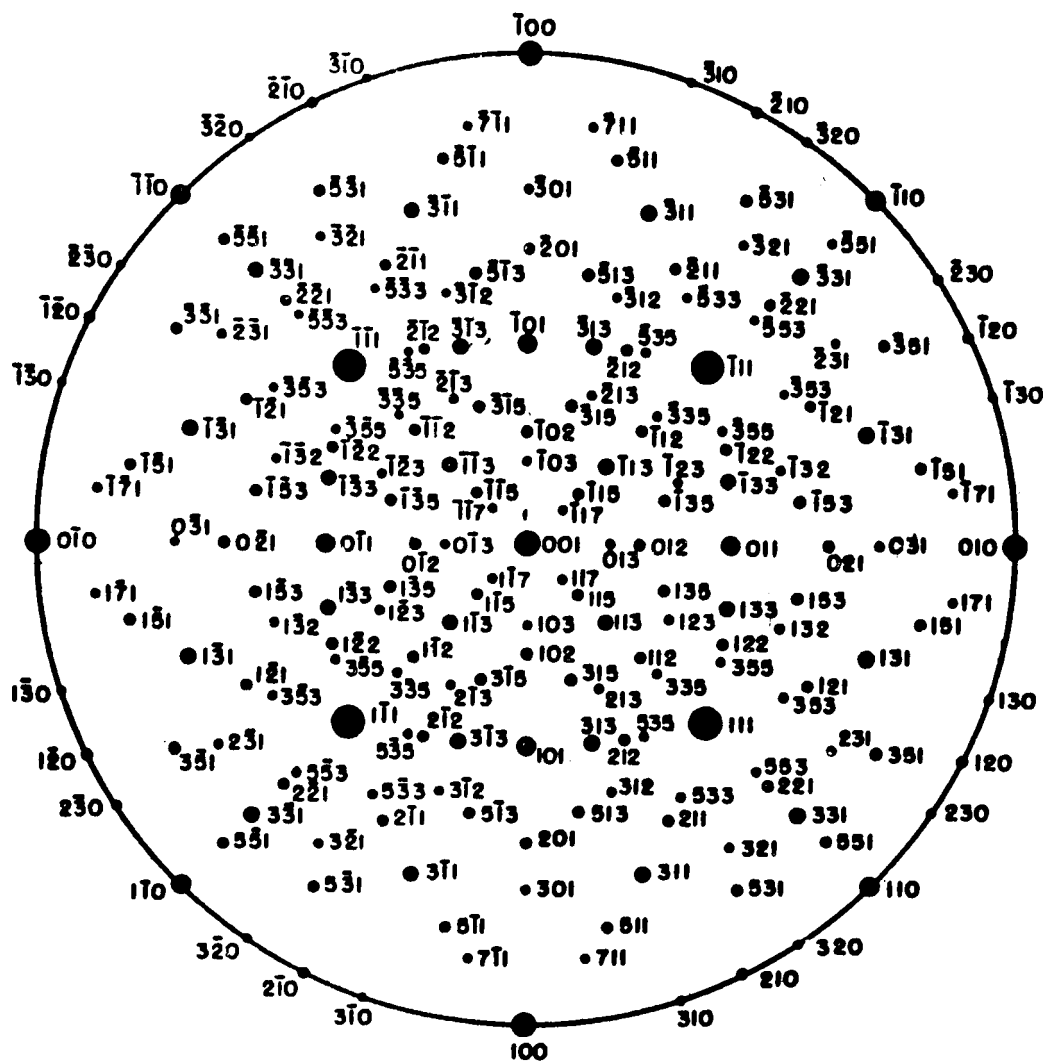


Fig. II.1 Proyección "Standard" (001) para cristales cúbicos

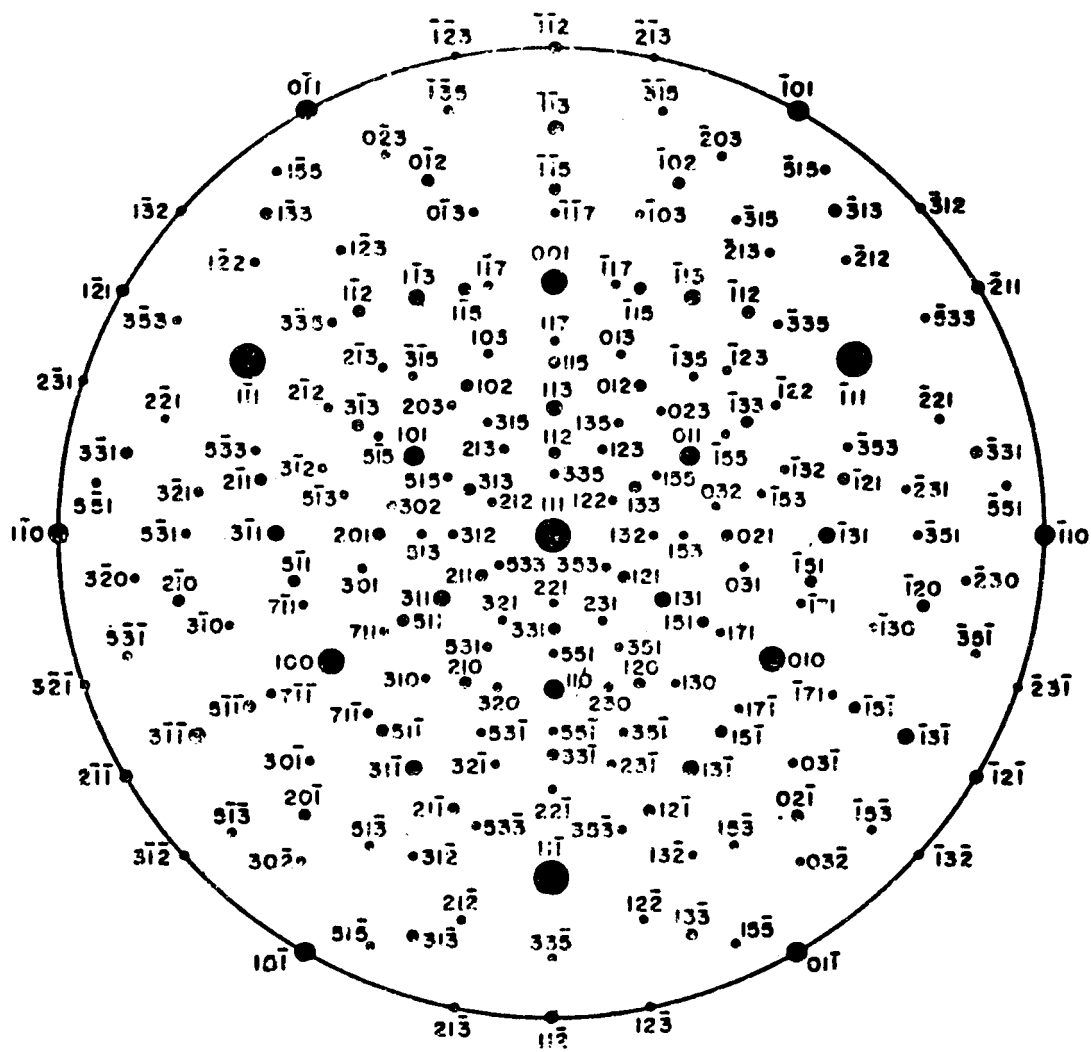


Fig. II.2 Proyección "Standard" (111) para cristales cúbicos

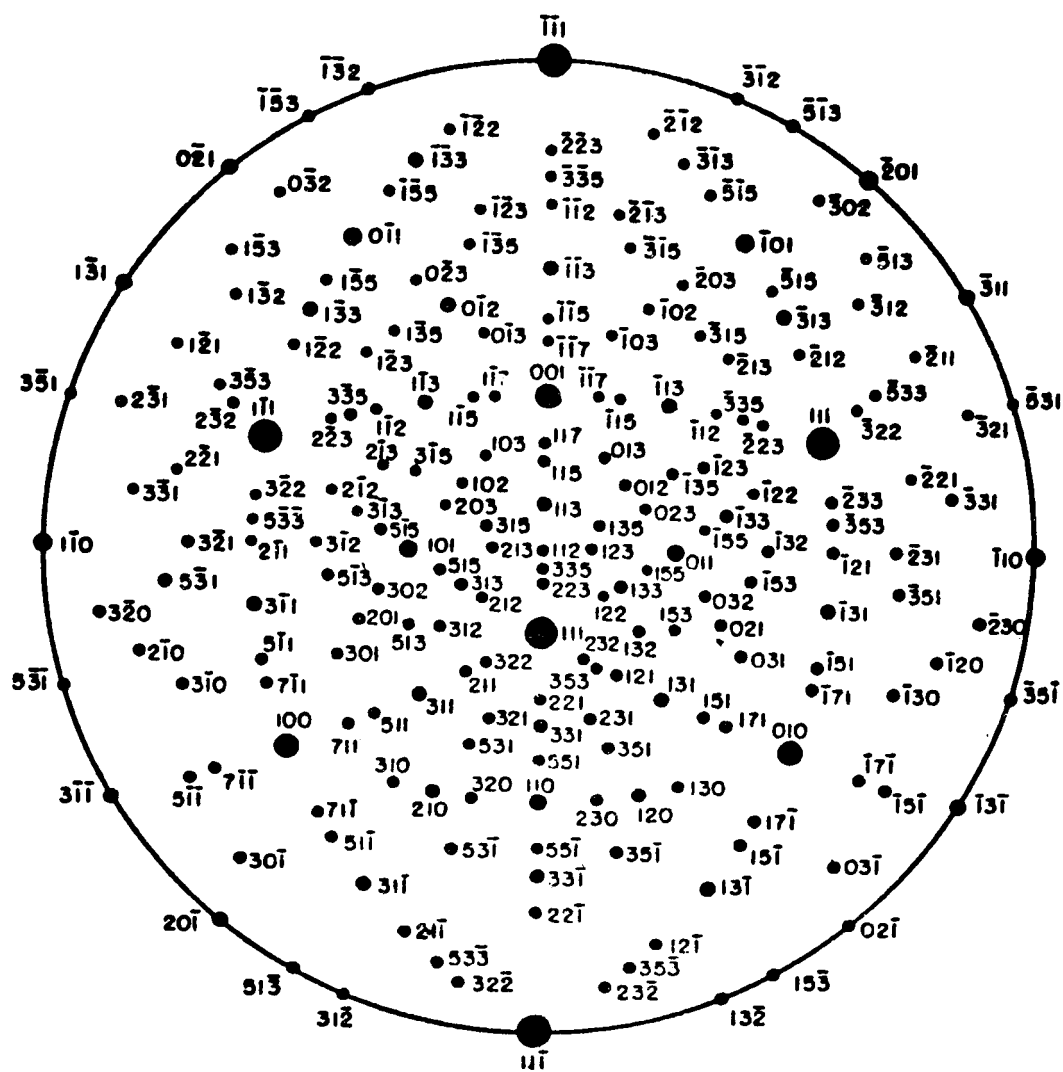


Fig. II.3 Proyección Standard 112 para cristales cúbicos

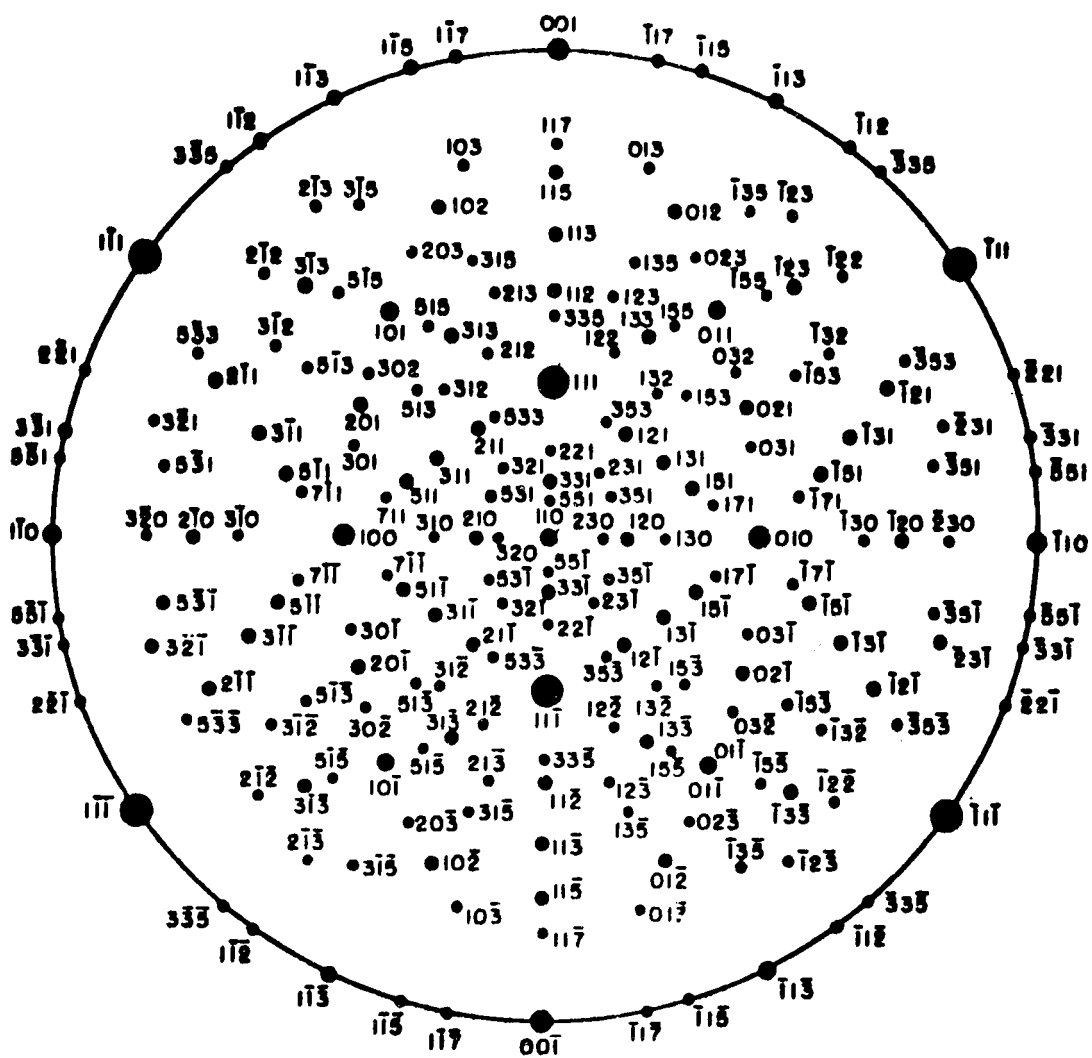


Fig. II.4 Proyección Standard (110) para cristales cúbicos

III APLICACION DEL METODO DE DEBYE-SCHERRER A LA MEDIDA PRECISA DE LAS DIMENSIONES DE LA CELDA EN CRISTALES CUBICOS.

En el presente trabajo práctico se procedera a la medición de las dimensiones de la celda del aluminio. Para esto se utilizará el método de Debye-Scherrer empleando, según las comisiones de trabajo, cámaras de difracción General Electric, Philips o Electronics and Alloys Co. En todos los casos, sin embargo, los principios generales son los mismos y sólo varían detalles de construcción; sin embargo, para la exposición general que sigue no es necesario considerar en detalle un tipo particular de cámara.

En todos los casos se utilizará el equipo General Electric XRD5-F/F ya empleado para la obtención del diagrama de Laue. Para el método de Debye Scherrer utilizaremos, sin embargo, radiación obtenida a partir de un tubo de rayos X con anticátodo de cobre, de la cual eliminaremos la línea $K\beta$ mediante un "filtro" de níquel con lo que la radiación obtegida consistirá esencialmente a la línea $Cu K\alpha$ ($\lambda = 1,54\text{\AA}$).

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 inorganicas en general, se prepara el polvo cristalino moliendo finamente en un mortero de agata. En el caso de los metales es necesario limarlos con una lima 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 muestra 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 y 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 la 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. IV M.) 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:

- 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.
- 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.

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 contra cuyas paredes interiores se dispone una película perforada. La precisión en las medidas angulares depende de la precisión con que se conozca el radio r de la posibilidad de un centrado perfecto de la muestra.

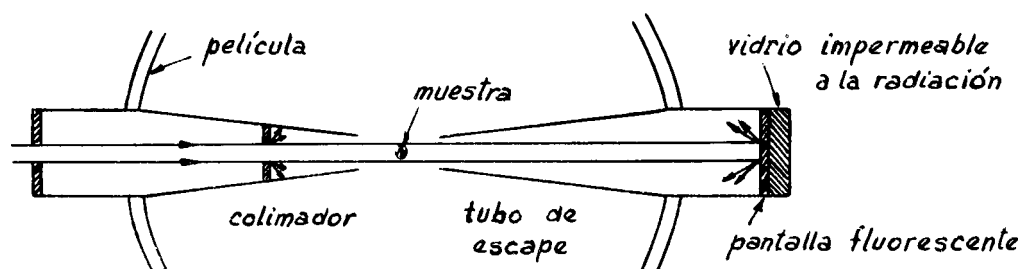


Figura III.1

Corte esquemático de una cámara Debye-Scherrer

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

El colimador y el tubo de escape de haz están diseñados de manera que todas las reflexiones parásitas originadas en los bordes de las ranuras que limitan el haz no 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. Sólo 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 sobre la bancada del equipo de difracción con el colimador bien encastrado en la ventana de salida del tubo de rayos X; (las cámaras E., en las que tiene libre acceso el camino del haz de rayos X y a la muestra, se colocarán simplemente sobre las bancadas; las cámaras Philips o E & A deberán abrirse).
- 2.- Encender el equipo de difracción y verificar con la pantalla fluorescente que los rayos X pasan a través del colimador; como en el paso 4 del trabajo II, debe observarse sobre la pantalla un punto (o un trazo, dependiendo de la cámara que se use) de intensidad uniforme; si así no fuera, mover los tornillos de regulación de la bancada como en II, paso 4.

En las cámaras Philips ó E & A el reglaje indicado basta para que el haz pase por el tubo de escape de la cámara; ésto puede verificarse observando la proyección del haz de rayos X sobre la pantalla fluorescente exterior que tiene incorporado el tubo de escape en dichas cámaras; en las cámaras G.E. el tubo de escape tiene movimientos y puede ser necesario regularlo controlando siempre con la pantalla fluorescente que el haz de rayos X pasa por el centro de la abertura de dicho tubo (dado la dificultad de este último reglaje las cámaras se suministrarán con el tubo de escape debidamente alineado, por lo cual, salvo una situación accidental no será necesario hacer ajuste alguno de dicho tubo).

- 3.- Cortar la alta tensión aplicada al tubo de rayos X y retirar la cámara de la bancada. Fijar ahora la muestra preparada en forma de varilla en el centro de la cámara tratando que quede coincidente con el eje de la misma. Para ésto, una vez fijada aproximadamente la muestra se la ilumina y se la observa poniendo el ojo en el colimador; en estas condicio-

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

nes, se rota la muestra alrededor del eje de la cámara y utilizando los movimientos que cada cámara tiene previstos, se corrige la posición por aproximaciones sucesivas de manera tal que la muestra, al girar, se vea completamente libre de excentricidades respecto del eje de la cámara.

- 4.- Llevar la cámara al cuarto fotográfico; para colocar la película en las cámaras Philips y E & A, es necesario retirar el colimador y el tubo de escape; en las cámaras G.E. por el contrario, basta con retirar el colimador. Se procede entonces a la carga de la cámara con película que se suministrará ya cortada y perforada. En cualquier caso debe tomarse buen cuidado que la película quede bien adherida a las paredes de la cámara.

Ocurre con cierta frecuencia que, en la oscuridad, se toque accidentalmente la muestra en el proceso de carga de la cámara. Si ello ocurre, debe retirarse la película y proceder nuevamente al centrado de acuerdo a las instrucciones dadas en 3. Al completar la colocación de la película volver a colocar el colimador y-cuando corresponda- el tubo de escape.

- 5.- Ubicar la cámara sobre la bancada e interponer un filtro de níquel a la entrada del colimador y encastrarlo perfectamente en la ventana del tubo de rayos X. Encender el equipo. Para evitar exposiciones inútiles conviene verificar una vez más si la muestra está en su correcta posición; ésto se hace en las cámaras Philips y E & A simplemente observando la sombra de la muestra en la pantalla incorporada al tubo de escape; en las cámaras G.E. es necesario observar la sombra de la muestra disponiendo una pequeña pantalla fluorescente detrás de la misma. Si todo está en orden conectar el motor que hace rotar la muestra y, con 40 Kv y 20 mA se obtienen diagramas satisfactorios en aproximadamente media hora de exposición en la cámara E & A, 1 hora en la cámara Philips y 1,30 hs. con la cámara G.E. El reloj de corte automático del equipo permite controlar cómodamente el tiempo de exposición. Finalizada la exposición retirar la cámara y apagar el equipo si no hay otra experiencia en marcha.
- 6.- En el cuarto fotográfico, retirar la película de la cámara teniendo presente las observaciones del paso 4.

El revelado se hace controlando la aparición de las líneas de difracción lo cual se observa perfectamente con la luz roja; tres minutos suele ser un tiempo de revelado conveniente. Durante el proceso es necesario agitar la película para obtener una acción uniforme de las drogas.

Cuando el revelado ha terminado se lava la película y se procede a fijarla: un buen fijado pide tiempos del orden de 15 minutos. Finalmente, después de un lavado de aproximadamente 15 minutos se cuelga la película para su secado.

III.3. ASPECTO DEL DIAGRAMA DE DEBYE-SCHERRER

III.3.1. ASPECTO GENERAL

El aspecto general de un diagrama de Debye-Scherrer es el que se muestra en la figura III.2. Ese diagrama podra contener más o menos líneas dependiendo de la complejidad de la estructura de la muestra.

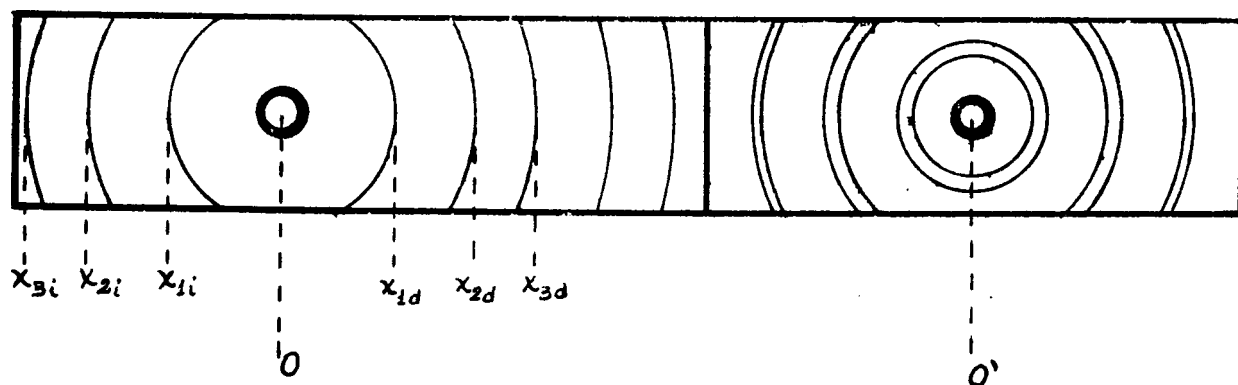


Figura III.2

Esquema de un diagrama Debye - Scherrer

Hay dos detalles importantes que pueden 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_{α_1} , K_{α_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 2θ 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:

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

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 (cm^2)

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

$\frac{\lambda^3}{V_c^2} \cdot \frac{1}{16 \cdot \pi \cdot r \cdot \sin^2 \theta \cos \theta}$ es el factor de Lorentz cuyo significado ha sido ya discutido en clases teóricas

F_{hkl}^2 es el factor de estructura

V_{ef} 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 $\frac{\lambda^3}{V_c^2}$ 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 interme-

días 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.

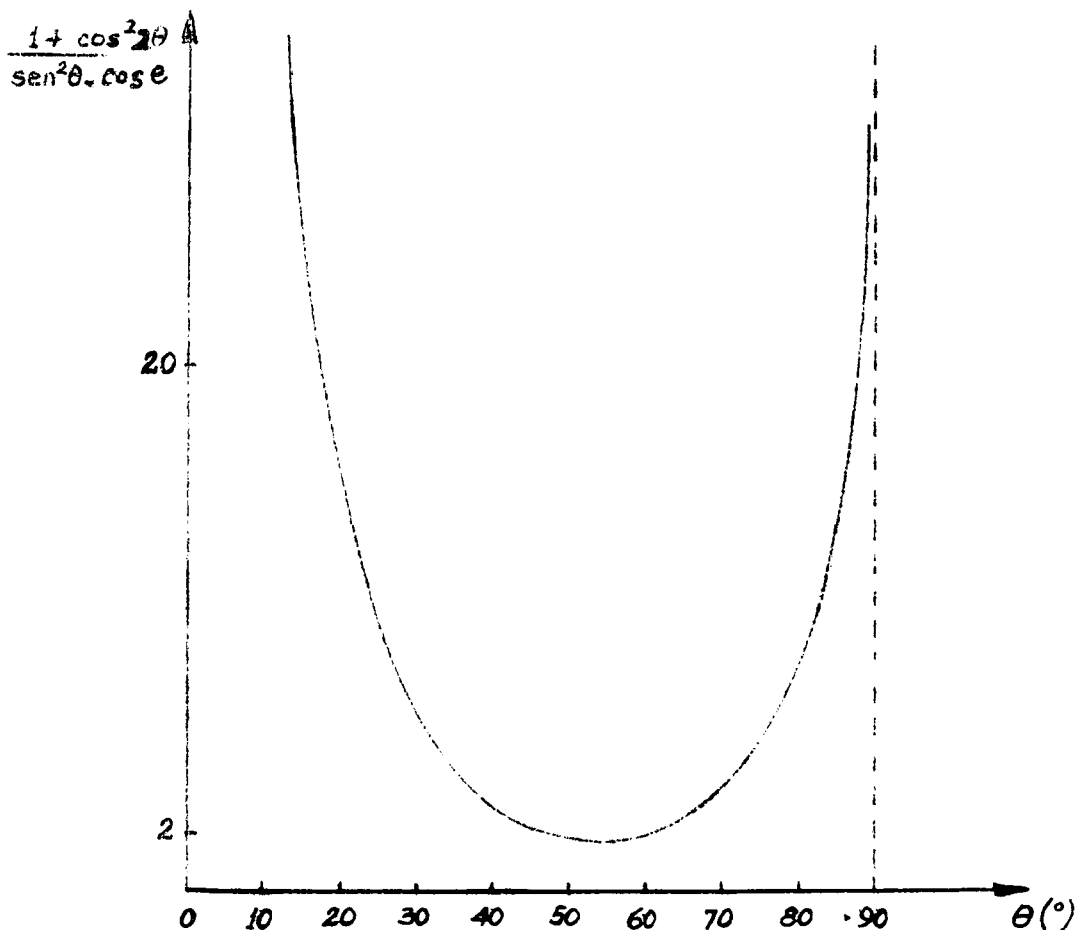


Figura III.3

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

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. Por ejemplo en el problema 1.16.2. se ha calculado el factor de estructura del Cl Na y se vió que si hkl son de distinta paridad $F_{hkl} = 0$ como debe esperarse para la red fcc; si hkl son todos pares $F_{hkl} = f_{\text{Na}^+} + f_{\text{Cl}^-}$. Si hkl son todos impares

$$F_{hkl} = f_{\text{Na}^+} - f_{\text{Cl}^-}$$

Quiere decir que las líneas con h, k, l , impares serán sensiblemente menos intensas que aquellas con índices pares. En el ClK cuya estructura es análoga a la del ClNa el efecto es más drástico 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 reconocer 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.

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 K. de la radiación usada. Esto da buenos resultados cuando la fluorescencia no es excesivamente intensa. El aluminio o el elemento del filtro 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 cristallitos en el volumen irradiado. Si el número de cristales no es excesivamente pequeño (caso de muestras con granos muy grandes), el 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.

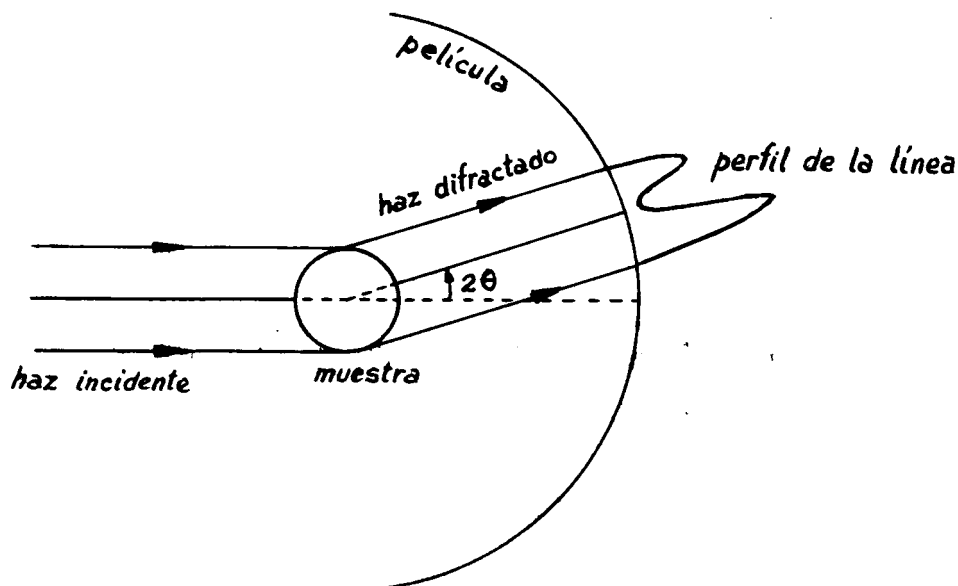


Figura III.4

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

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 ello 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 pequeños, 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 contaminación 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 esto 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 l , se deduce fácilmente la siguiente relación:

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

donde R es el radio de la cámara. Este valor en radianes del ángulo 2θ se transforma inmediatamente en grados recordando que 1 radián = $57,296^\circ$ con lo cual

$$2\theta (^\circ) = \frac{l}{R} \times 57,296^\circ$$

En el caso de la cámara Philips $R = 57,296$ mm, con lo cual la medida de la posición de las líneas en milímetros da directamente el valor correspondiente del ángulo 2θ en grados y décimas de grado. El radio de la cámara E&A es exactamente la mitad del anterior con lo que, cada milímetro sobre la película corresponde a dos grados en 2θ . Las cámaras G.E. tienen un radio $R = 71,62$ cm y así cada milímetro sobre la película equivale a $0,8^\circ$ en 2θ .

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 0 (figura III.2) el cual será tomado como origen de la posición de las líneas. Para ésto 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 0:

$$0_1 = \frac{\chi_{1i} + \chi_{1d}}{2}$$

$$0_2 = \frac{\chi_{2i} + \chi_{2d}}{2}$$

$$0_n = \frac{\chi_{mi} + \chi_{md}}{2}$$

lo que da el valor medio $\bar{0} = \sum_{j=1}^m \frac{0_j}{m}$

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

$$\bar{0} = \frac{\sum_{j=1}^m \chi_{ji} + \sum_{j=1}^m \chi_{jd}}{2m}$$

En general, m no es mayor de 3 ó 4.

- 3) Por el mismo procedimiento hallar las coordenadas del punto 0'. La distancia 00' debe equivaler a 180° en 2θ . Dado que la película sufre un pequeño encogimiento durante el revelado, la distancia 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 espacios reticulares d_{hkl} hemos determinado el módulo del vector $\mathbf{r}_{hkl}^*$. 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 mas general este problema no tiene solucion determinada. En efecto, el vector $\mathbf{r}_{hkl}^*$, en módulo puede escribirse:

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

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 $\left| \mathbf{r}_{hkl}^* \right|$.

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 mas simple y que primero debe ensayarse es el cúbico.

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

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

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 regla 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 M 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 sólo aparecen reflexiones tales que $h + k + l = 2n + 1$ ó $4n$, se trata de un cúbico tipo diamante (ef. problema 1.16.2.)

Sí 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 esto se puede determinar ya, sin ambigüedades el tipo de cristal cúbico de que 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,

*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)

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 remitiremos al alumno a los libros mencionados.

- 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 tiene 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 $K\alpha_1$ y $K\alpha_2$, se evalúan con ellas dos valores del parámetro teniendo en cuenta la diferencia de longitud de onda. En esta cálculo resulta útil la tabla 64 del libro de Taylor.*

* A. Guinier, Théorie et Technique de la Radiocristallographie, Dunod, Paris (1964)
H.P. Klug, L. Alexander, X-Ray Diffraction Procedures Wiley New York (1954)
C.S. Barret, T.B. Massalski, The Structure of Metals (3a. Edición) McGraw Hill, N.Y. 1966
Taylor, X-Ray Metallography Wiley, 1964

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 *.

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 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.

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

IV. 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 radiocristalográfico, 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 aspectos 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 convenientemente 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 sólo 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 la reflexión. Es evidente que este último es preferible si quieren evitarse pérdidas muy grandes de intensidad. La curvatura de los cris-

tales 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 fue 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 fue obviado por Guinier quien sugirió un tallado del cristal tal que los planos reticulares reflectores 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 posibilidades 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 $(10\bar{1}1)$, es usada con frecuencia. Sin embargo, la fabricación de un mono-

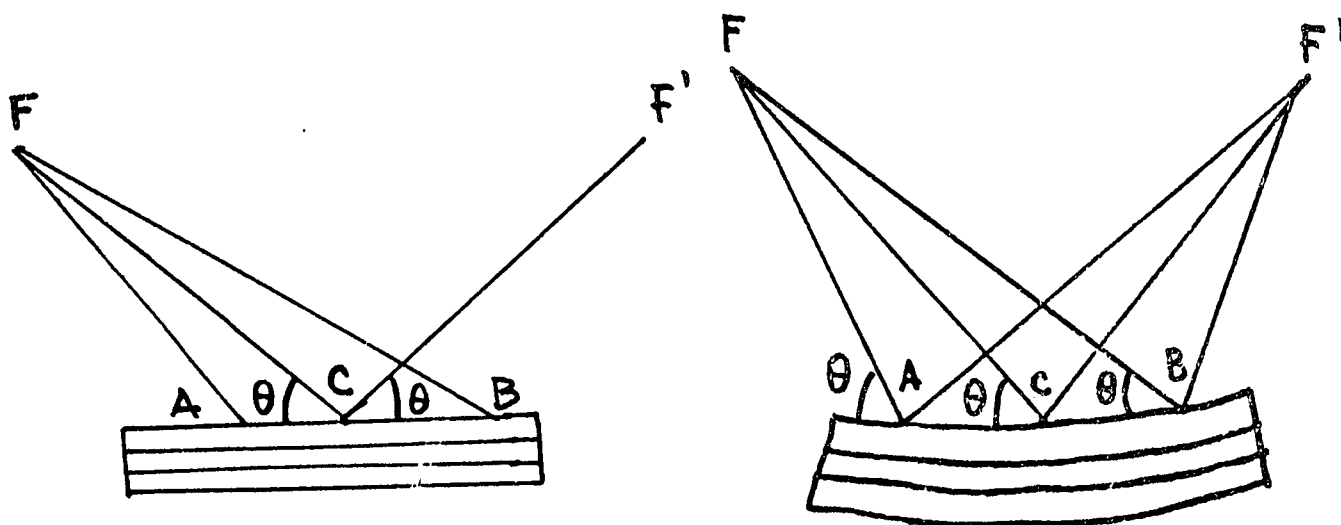


Figura IV.1

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.

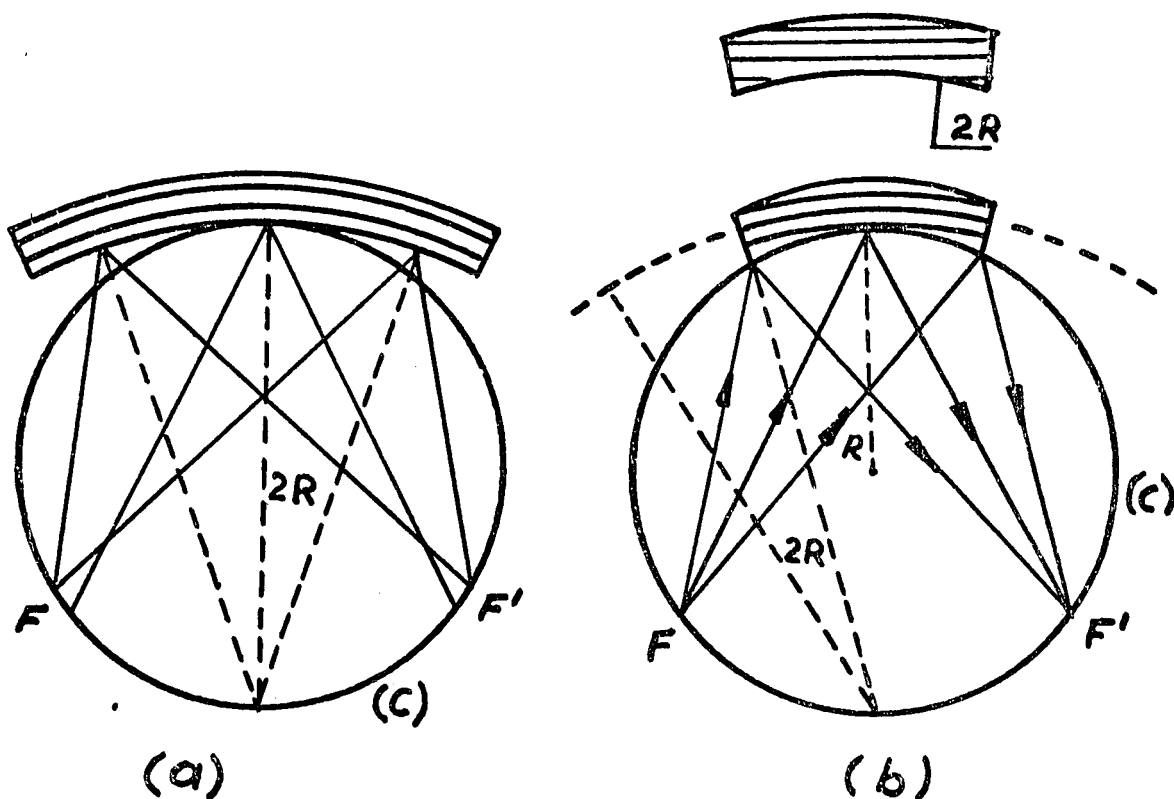


Figura IV.2

Esquema de monocromadores
a) tipo Johann b) tipo Johansson

cromador 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 sólo 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 ($7 \times 0,5$ 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.

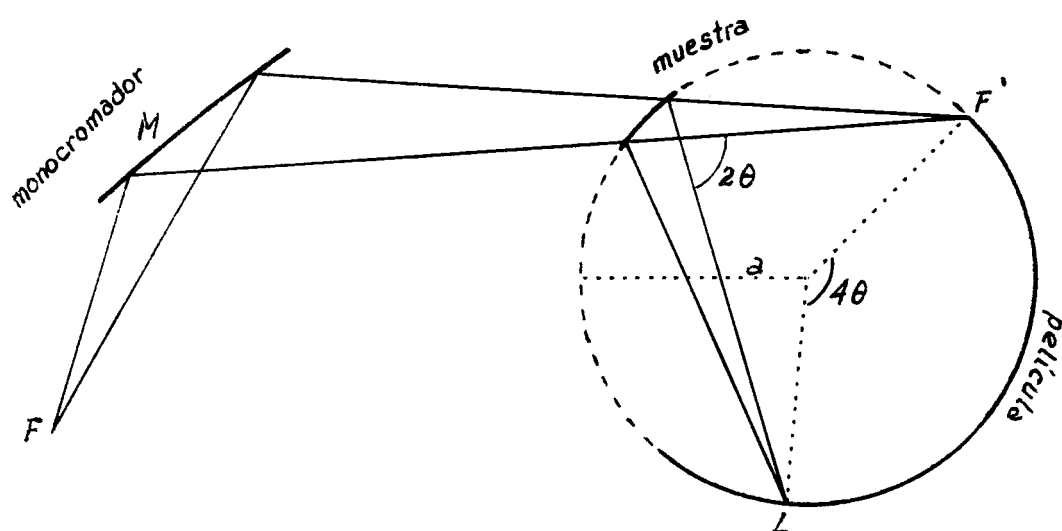


Figura IV.3

Geometría de la cámara de Guinier
(montaje en transmisión)

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

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

y en grados

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

En la cámara a usar $D = 76$ mm. Vale decir:

$$l = 1,33 \cdot 2\theta (^{\circ})$$

Nos encontramos aquí con un hecho interesante. En el trabajo práctico III 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 40% 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 evidente.

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 adquirida 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 III.

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 encontrarse con todo detalle en el tratado de 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 enfrente a la película.
- 4) Aplicar alta tensión en el equipo de difracción. 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 portapelícula, debe ser perfectamente visible.
- 5) Anotar la posición del portapelícula 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 portapelícula 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 portapelícula. Cubrirla y apretarla con la cinta de acero y el plástico previstos para la fijación en la película.
- 7) Colocar el portapelícula 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 primeras deberán dar al tubo un régimen de 35 KV y 6 mA; las segundas de 40 KV y 20 mA.

En el primer caso será necesario un tiempo de exposición de 1 h.30, en el segundo de 40 minutos.

- 10) Terminada la exposición, revelar la película de acuerdo a las instrucciones del Trabajo Práctico III.

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

Respecto del diagrama de Debye-Scherrer ordinario obtenido en el Trabajo Práctico III, 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) a que el haz no tiene una sección tan pequeña como en la cámara de Debye-Scherrer en donde puede considerársele 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 cómo 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

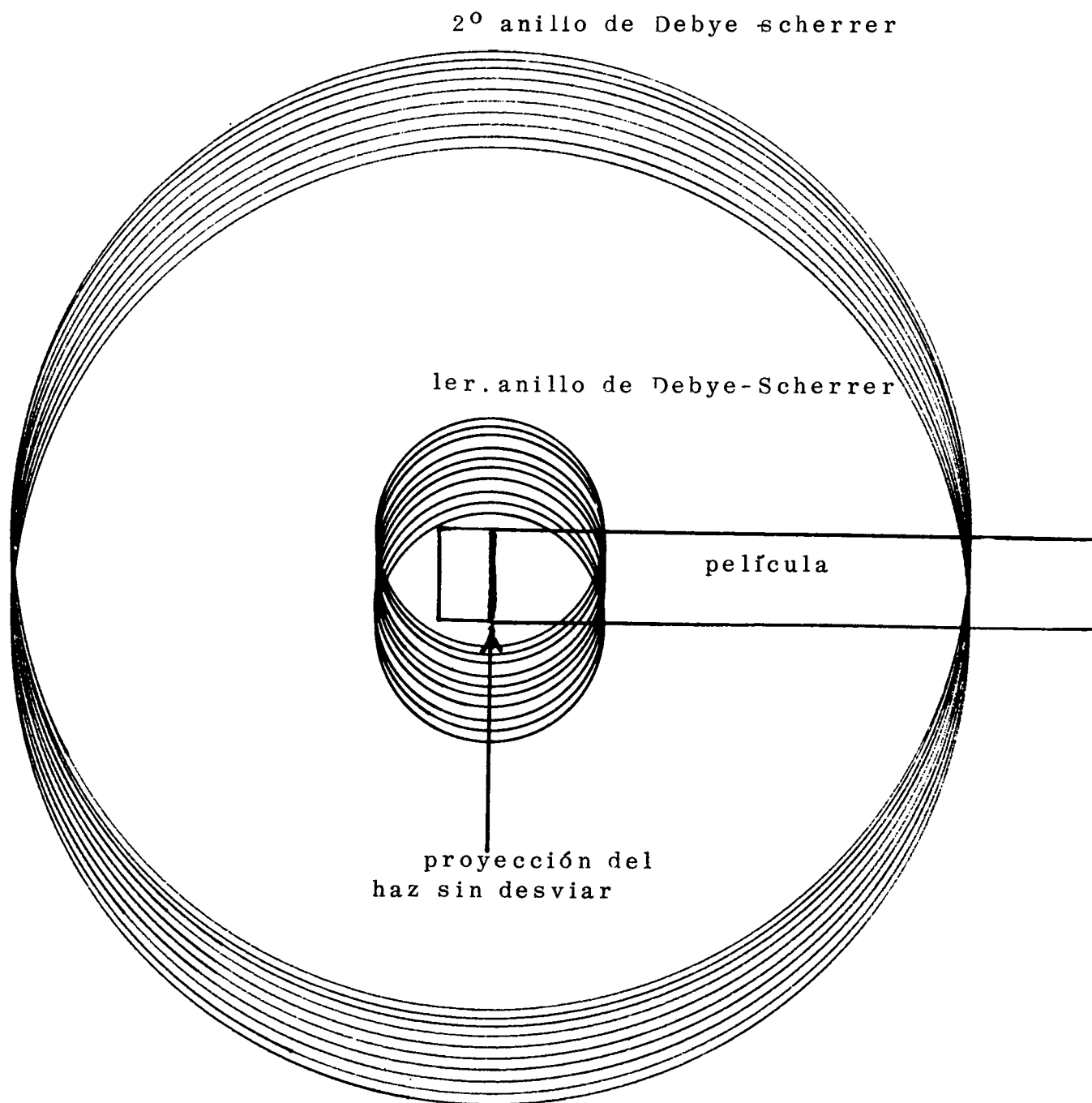


Figura IV.4

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

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 $2\theta'_1$ y $2\theta'_2$ 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 los componentes α_1 y α_2 de las líneas de difracción y la variación $\Delta\theta$ 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.

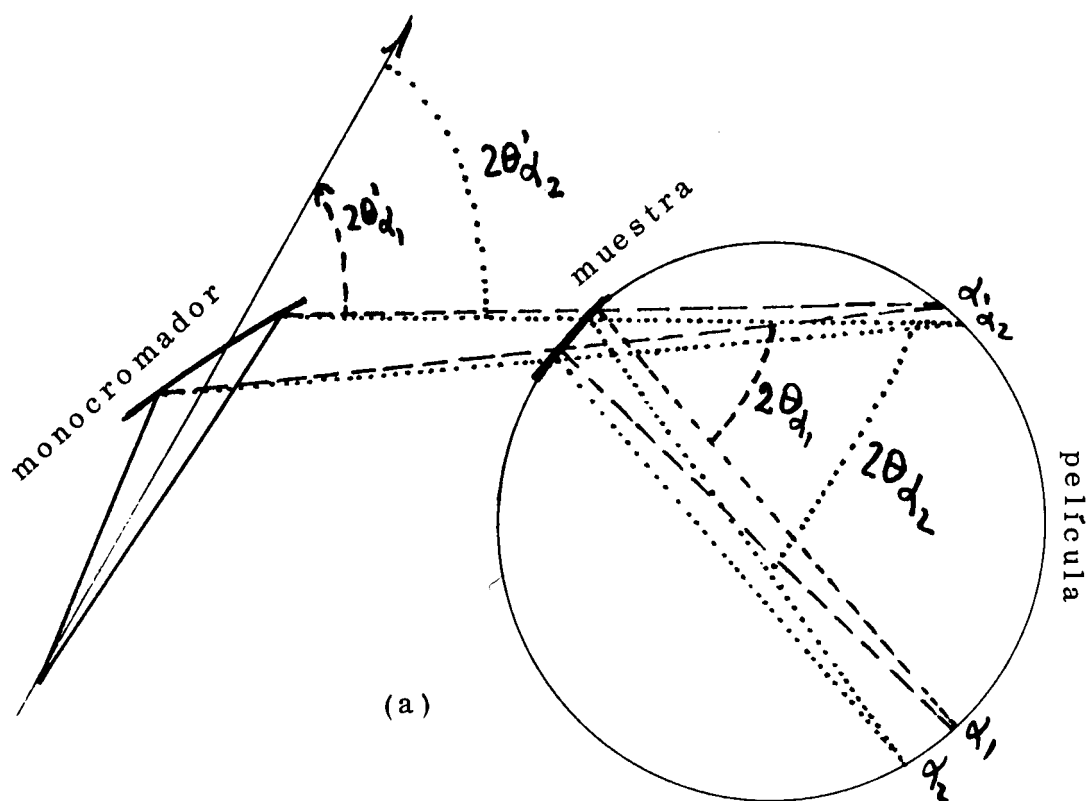
Esta última posibilidad es particularmente ventajosa cuando se realizan diagramas con sustancias que dan un gran número de líneas, pues al no aparecer las líneas dobladas se evitan posibles superposiciones. Para la realización del presente trabajo la cámara ha sido montada en ésta posición. (Fig. IV.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

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

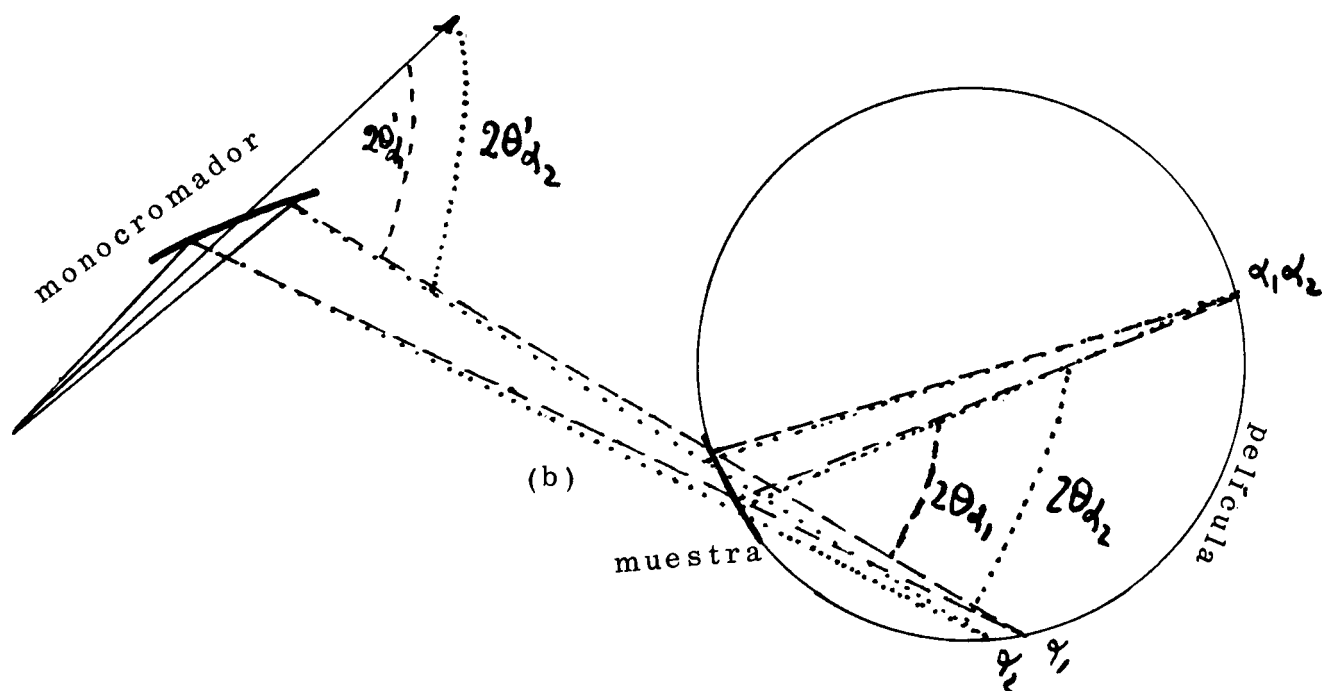
$$2d \sin\theta = n\lambda$$

nos dice que si el cristal monocromador refleja la longitud de onda λ , refleja también sus armónicos $\frac{\lambda}{2}, \frac{\lambda}{3}, \dots$

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 provienen de longitudes de onda contenidas en el espectro continuo de



(a)



(b)

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

mucho menos 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 relativa de las líneas correspondientes 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 del 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 III.

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 N° 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 (ó 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 mas 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 1011 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 (1011)	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° 30'	225	280
			1.400	∞	8°	130	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

V. 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:

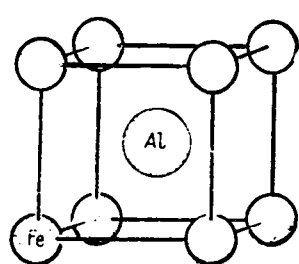
- I) FeAl
 - a) desordenada: cúbica de cuerpo centrado
 - b) ordenada: cúbica con dos átomos por celda cuyas posiciones son Fe (000) y Al $(\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2})$

- II) Cu_3Au
 - a) desordenada cúbica de caras centradas
 - b) ordenada: cúbica con cuatro átomos por celda cuyas posiciones son Au (000) y Al $(0\frac{1}{2}\frac{1}{2})(\frac{1}{2}\frac{1}{2}0)(\frac{1}{2}0\frac{1}{2})$

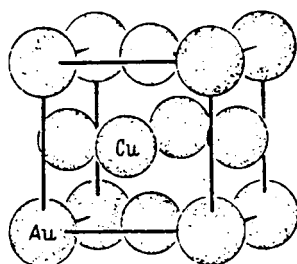
- III) Fe_3Al
 - a) desordenada: cúbica de cuerpo centrado
 - b) ordenada: cúbica con dieciseis átomos por celda cuyas posiciones son:

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

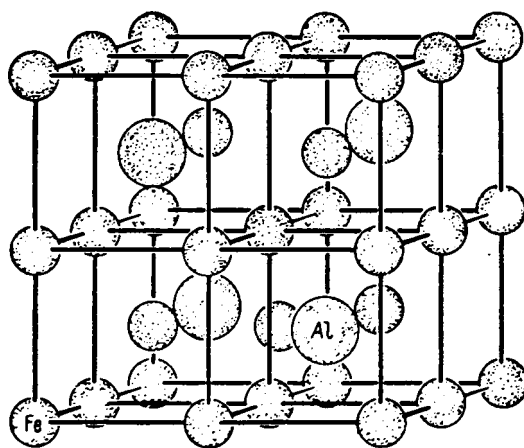
 $\text{Fe } (000) (\frac{1}{2}00) (0\frac{1}{2}0) (00\frac{1}{2})$
 $, (0\frac{1}{2}\frac{1}{2}) (\frac{1}{2}0\frac{1}{2}) (\frac{1}{2}\frac{1}{2}0)$
 $(\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}) (\frac{1}{4}\frac{1}{4}\frac{1}{4})$
 $(\frac{1}{4}\frac{3}{4}\frac{3}{4}) (\frac{3}{4}\frac{1}{4}\frac{3}{4}) (\frac{3}{4}\frac{3}{4}\frac{1}{4})$



(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 descriptos 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 contaje 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 °/min., 0,4°/min., 2 y 4 °/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 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.

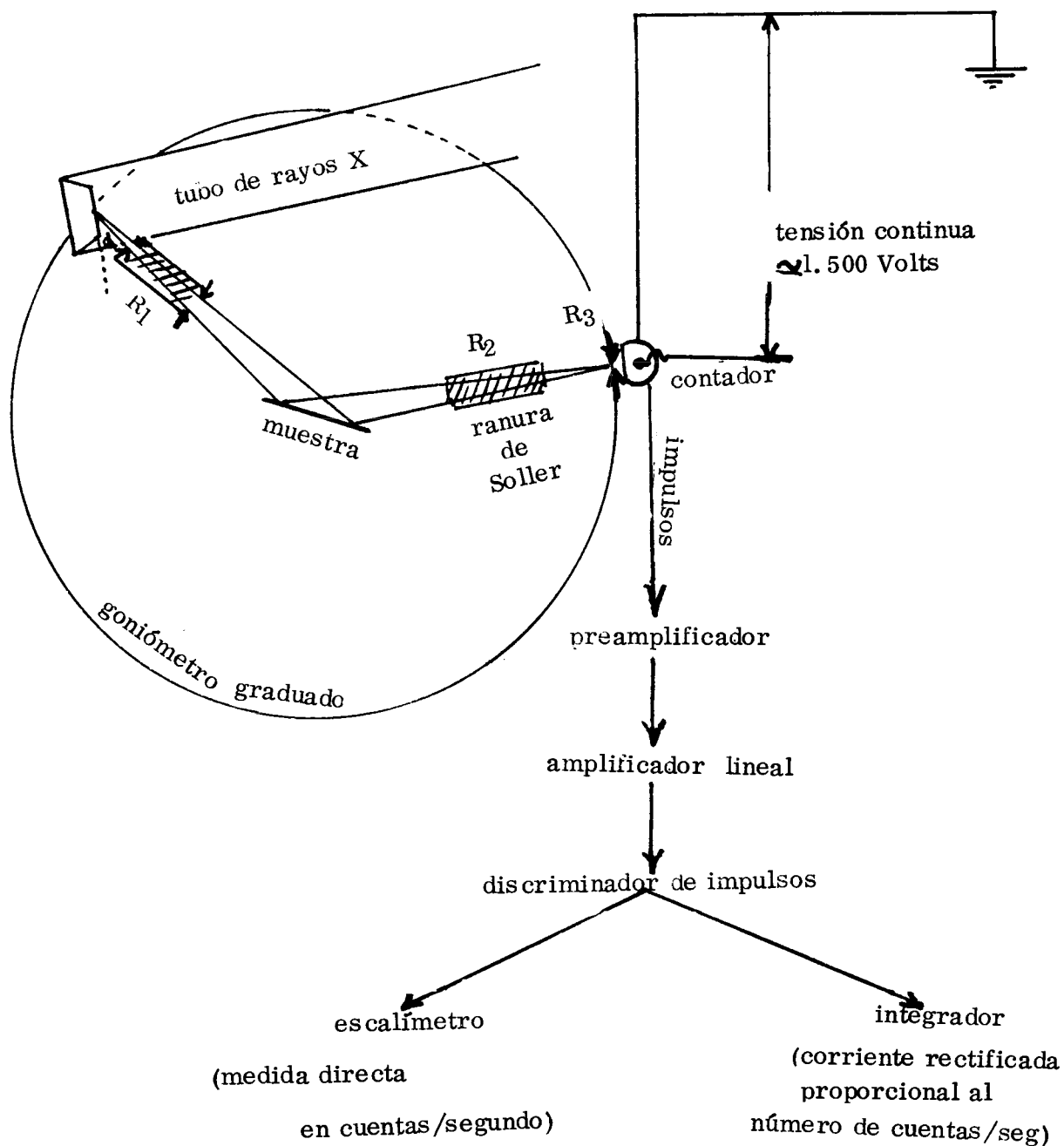


Figura V.2

R₁ ranura que define la divergencia horizontal del haz y limita su divergencia vertical (ranura de Soller)

R₂ ranura de Soller que limita la divergencia vertical del haz difractado

R₃ ranura de resolución: ella define el ángulo sólido bajo el cual se observa 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_1 . Posteriormente, la orientación del goniómetro respecto del tubo de rayos X puede elegirse de manera tal que el ángulo con que R_3 "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 viceversa. 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 fue una cámara de ionización (Bragg 1915). Posteriormente ésta se abandonó por su poca sensibilidad y fue 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, aunque no son en la actualidad de uso frecuente en difractometría, se presentan muy promisorios.

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 colectadas por los electrodos de distinto signo; ésto 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 mas elevado, las cargas eléctricas producidas en el gas por la radiación, percuten otros átomos neutros y los ionizan con lo cual se tiene un 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 numero 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 $\text{CuK}\alpha$ (ésto 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 sólo de unas pocas décimas de microsegundo.

Esta última ventaja es muy importante pues pueden efectuarse medidas de intensidades grandes sin necesidad de hacer correcciones 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. Su funcionamiento no se basa en la ionización de un gas sino en la excitación de fluorescencia en un cristal (generalmente 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 ~~donde~~ generalmente se estudian radiaciones de alta energía que 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 de 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 sólo 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.

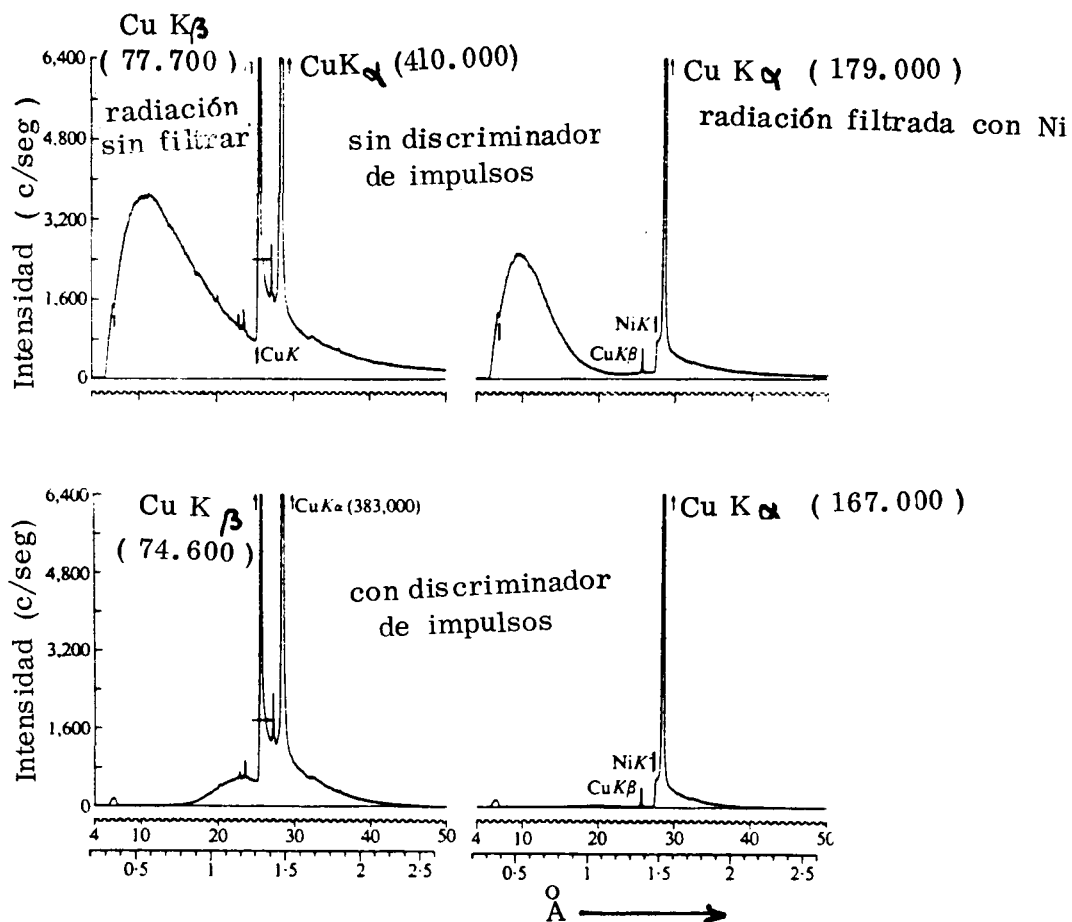


Fig. V.3

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 $K\beta$, pero si ésta es eliminada mediante un filtro, se obtiene radiación prácticamente monocromática.

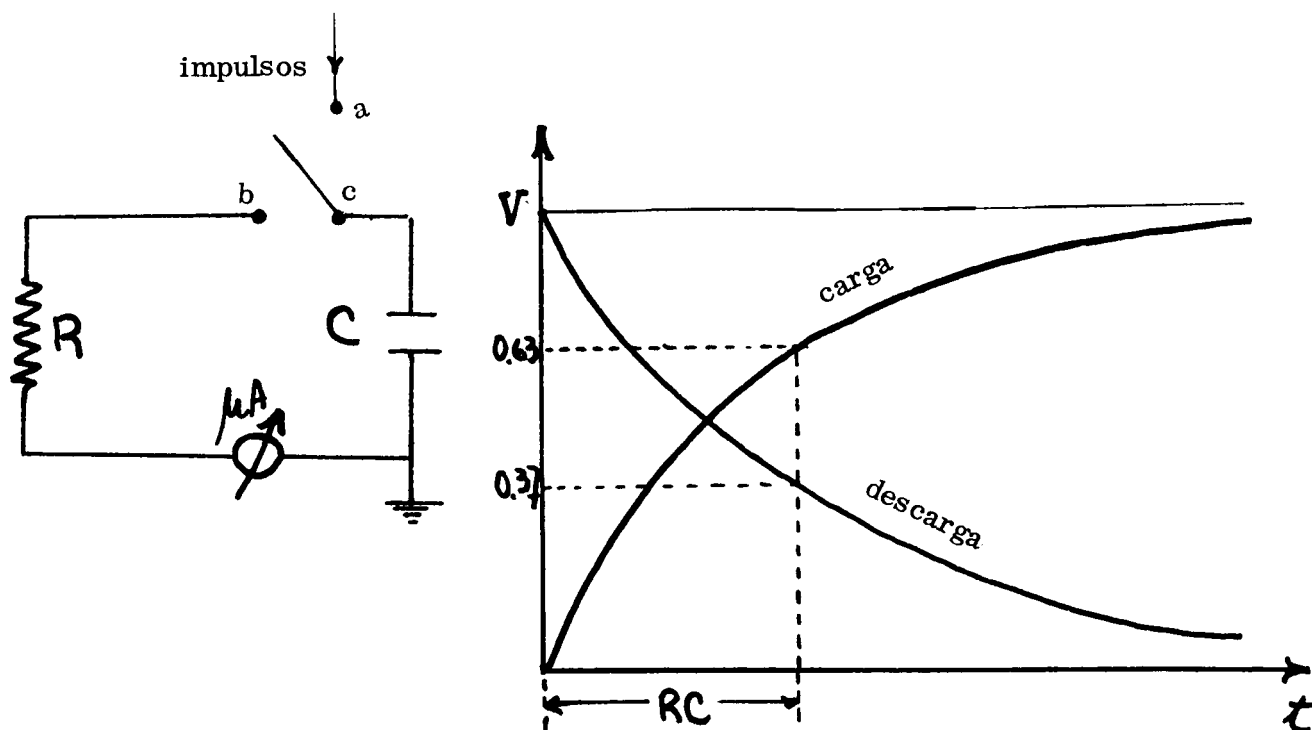


Fig. V.4

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, en 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 $t = RC$

$$[R] = M\Omega \quad [C] = F \quad RC = \Omega F =$$

$$RC = \frac{\text{Volt}}{\text{Coulomb/segundo}} \cdot \frac{\text{Coulomb}}{\text{Volt}} = \text{segundo}$$

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 la corriente en el circuito y el condensador se descarga.

La ley de esta descarga es tal que al cabo de RC segundos el condensador sólo 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 ésta a su vez, proporcional a la intensidad de radiación. En lugar de medir la corriente en el microamperímetro se acostumbra registrarla mediante un registrador 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 puedan 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 es 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, la orientación 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 contaje.

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

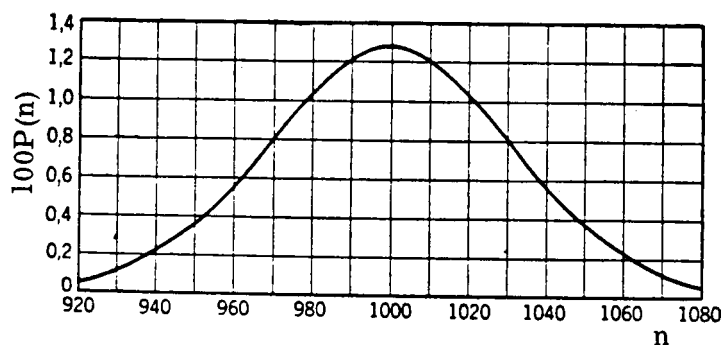


Figura V. 5
Distribución de Poisson

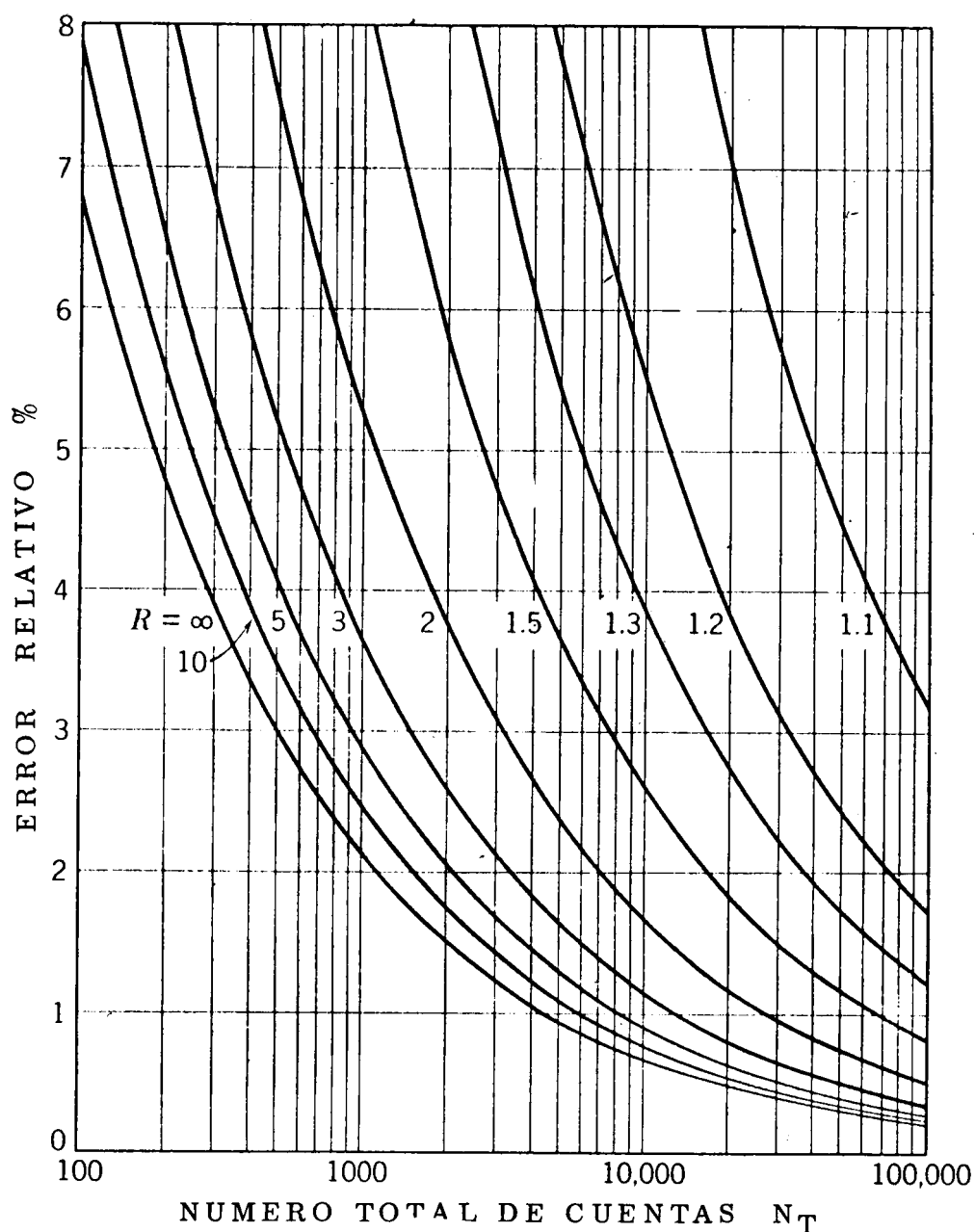


Figura V. 6
Variación del error relativo porcentual en función del número total de cuentas medido para distintos valores de la relación $R = N_T/\text{Fondo}$. (Extraída de Klug y Alexander, X-Ray Diffraction Procedures, Wiley, New York, 1954)

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 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 N° 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

$$R = \frac{(\text{N}^\circ. \text{total de cuentas medido})}{(\text{N}^\circ. \text{de cuentas de fondo})}$$

según la fórmula

$$E = \frac{0.675}{R-1} \times \sqrt{\frac{R(R+1)}{N_T}}$$

Se ve 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 E . 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 contaje (N° . 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 viruta 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 barrido, 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 trabajo III

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

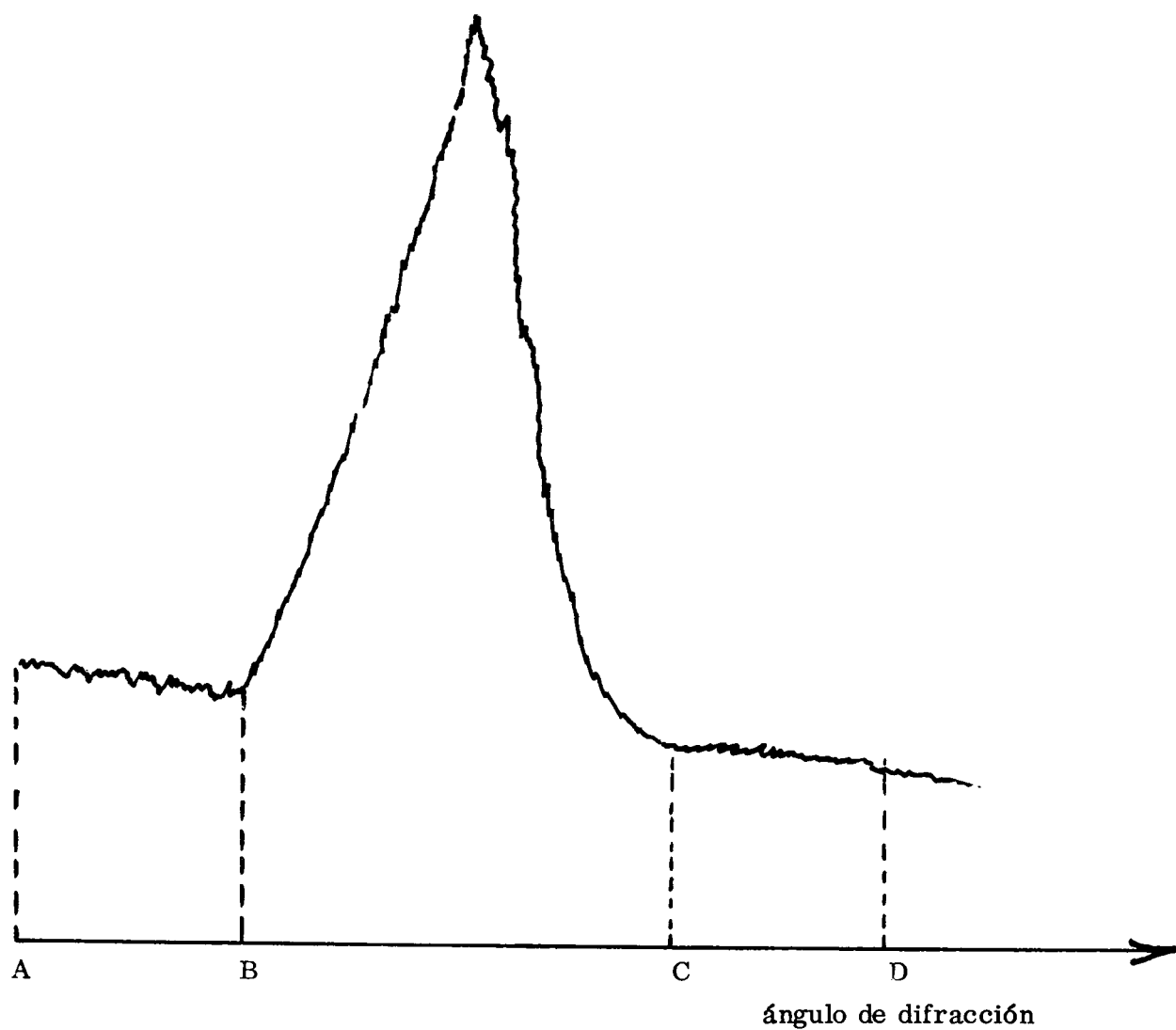


Figura V. 7

Determinación de la intensidad integral en una línea de difracción

Nº. de cuentas de la línea = Nº. de 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 fue barrida.)

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

$$I_{hkl} = I_0 \cdot 7,9 \cdot 10^{-26} \pi \frac{\lambda^3}{V_c^2} \left[\frac{1 + \cos^2 2\theta}{2 (16 \pi r \sin^2 \theta \cos \theta)} \right] F_{hkl}^2 \cdot V_{ef} \cdot D$$

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_{ef} , 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 γ_s y γ_N a las integrales medidas en las líneas de superestructura y normal respectivamente:

$$\frac{\gamma_s}{\gamma_N} = \frac{n_s (LP)_s F_{hkl}^2(s)}{n_N (LP)_N F_{hkl}^2(N)}$$

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

Nota: No olvidar que los factores atómicos de difusión tienen por expresión:

$$f = f_0 + \Delta f' + i \Delta f''$$

debiendo extraerse los valores $\Delta f'$ y $\Delta f''$ de las tablas internacionales de cristalografía.