

DIFRACCIÓN DE CRISTALES

1. INTRODUCCIÓN

No es posible visualizar directamente los átomos, salvo en situaciones muy particulares, con alto costo y baja resolución. (No se puede hacer microscopía a nivel atómico, en forma rutinaria). Las técnicas habituales para estudiar las estructuras cristalinas se basan en el fenómeno de difracción. Esto significa que se hace analizando el diagrama de difracción que resulta de la interacción de una onda con los átomos dispuestos periódicamente (cristal). Cada átomo actúa como un centro de dispersión de las ondas incidentes.

Para la formación de una imagen de difracción, normalmente hay una fuente original de la radiación; supongamos que esta radiación es monocromática y coherente. En seguida esta radiación incide sobre varios (2 o más) centros de dispersión, que pueden ser ranuras en óptica o átomos en un cristal. Las ondas emergentes de esos centros se suman y se restan, dando lugar a la imagen de difracción: habrá máximos absolutos y secundarios, y mínimos absolutos y secundarios. Cuando hay muchos centros de dispersión es necesario que estos estén distribuidos periódicamente; si estuviesen al azar, la imagen sería difusa, sin máximos ni mínimos distinguibles. Una característica muy importante es que cuando hay muchos centros de dispersión distribuidos periódicamente, los máximos se hacen muy finos; es decir la condición de difracción se hace (angularmente) muy estricta.

Para que se produzca un diagrama adecuado para ser interpretado, se requiere que la longitud de onda incidente sea del orden de magnitud de las distancias interatómicas del respectivo cristal.

Un valor típico de distancia interatómica es 0,3 nm. La radiación más utilizada para estos efectos son los rayos X. Los rayos X son ondas electromagnéticas (de la misma naturaleza que la luz visible) con longitudes de onda entre 0,05 a 0,25 nm. Como los rayos X se pueden obtener de las transiciones electrónicas de los espectros de emisión de los elementos, entonces, fácilmente podemos tener longitudes de onda calibradas. Por ejemplo, se usa mucho la raya K alfa del Mo (transición desde $n=2$ a $n=1$). Sin embargo, en principio, se puede usar cualquier tipo de radiación con una longitud de onda adecuada, por ejemplo: electrones, protones y neutrones; recuérdese el carácter dual (onda y partícula) de estas partículas. Estas partículas se usan más bien para aplicaciones especiales de difracción.

2. LEY DE BRAGG

Para interpretar los diagramas de difracción se requiere una teoría. W. Bragg fue pionero en el tema y desarrolló una sencilla teoría, que es la que veremos (Ley de Bragg). En este modelo se analiza la interacción de un haz de radiación sobre un conjunto de planos paralelos, equiespaciados y semitransparentes a la radiación. Para efectos de la reflexión se aplica que el ángulo de incidencia es igual al de reflexión. Hoy existen teorías mucho más rigurosas, complejas y poderosas.

Al considerar la figura 1, tomada del texto de Smith, en relación con la deducción de la Ley de Bragg, hay que tener en cuenta:

- Se consideran planos cristalinicos paralelos (en consecuencia, equiespaciados). Estos actúan como espejos semitransparentes
- Se deprecia el efecto de refracción. (Existe, pero es pequeño debido a la alta energía de estas ondas cortas). En los modelos más completos, este efecto se considera y corrige.
- Las distancias recorridas por el haz incidente y por el haz reflejado, así como el diámetro del haz, son muchísimo mayores que las distancias interatómicas. Esto permite sumar las ondas reflejadas que llegan a un punto de la pantalla o película como si fuesen paralelas, una aproximación.

Figura 3.28.
Reflexión de un haz de rayos X por los planos (hkl) de un cristal.
(a) Para ángulos arbitrarios de incidencia no se produce reflexión alguna. (b) Para el ángulo de Bragg los rayos reflejados están en fase y se refuerzan mutuamente. (c) Similar a (b) con la excepción de que se ha omitido la representación de la onda. (Según A. G. Guy y J. J. Hren, «Elements of Physical Metallurgy», 3.^a ed., Addison-Wesley, 1974, pág. 201.)

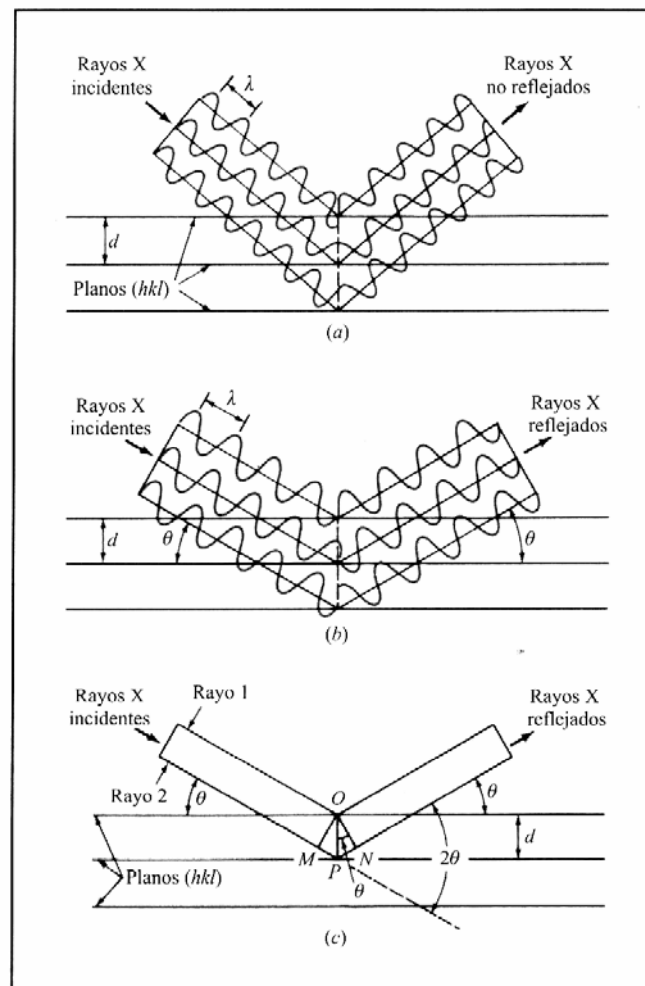


Fig. 1 Esquemas para la deducción básica de la Ley de Bragg.

En la deducción de la Ley de Bragg hay dos consideraciones importantes.

La primera es que el número de planos paralelos de una familia dada que efectivamente participan en la difracción es un **número grande de planos**; por ello, bastará un pequeño desfase entre los haces emergentes de dos planos sucesivos, para que la suma de los haces provenientes de todos los planos paralelos involucrados corresponda a una interferencia destructiva sobre la pantalla. Esto es, bastará un pequeño desfase para que ese conjunto de haces no ilumine el punto correspondiente en la pantalla, pues su contribución destructiva dará un mínimo de difracción.

La segunda consideración es que, atendiendo a la primera consideración, sólo si los haces de los planos paralelos emergen en fase, se tendrá un haz emergente fino, el cuál dará un máximo fino sobre una pantalla (justo en fase). Así, la Ley de Bragg establece que sólo algunos haces serán reflejados sobre la pantalla, en el sentido de que den máximos; ello corresponderá a planos paralelos que reflejen en fase.

Según esta ley, para que haya reflexión debe cumplirse la siguiente igualdad:

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

donde: θ es el ángulo de incidencia

λ es la longitud de onda

d es la distancia interplanar de los planos paralelos considerados,

n , un número entero igual o mayor que uno; es el orden de la difracción

Cabe señalar que cuando un haz incide sobre un monocristal, el ángulo de incidencia θ es diferente para cada plano (hkl) del cristal. (Recuérdese que cuando aquí nos referimos a un plano, de hecho se trata de un conjunto enorme de planos cristalográficos paralelos entre sí). Obviamente, el ángulo de interés es independiente del ángulo que forma el haz con la superficie del cristal en el lugar de incidencia.

Interpretaciones y soluciones

La Ley de Bragg establece que $n\lambda = 2d \sin\theta$. Supongamos que λ , d y θ son dados. Sabemos que n es un número entero mayor o igual a la unidad. ¿Cómo se interpreta el número n ? Revisando la deducción de esa ley, n es el número entero de veces que λ cabe en la diferencia de camino óptico de dos planos sucesivos de la familia de planos paralelos considerada. Para que los haces emergentes estén en fase, n tiene que ser un entero. Se observará que no siempre hay solución; en tal caso no habrá reflexiones.

Analicemos ahora las soluciones de Bragg en el caso en que sólo λ y d son datos fijos, y que nos quedan como variables n y θ . Aquí se trata de buscar las parejas (n , θ) que son soluciones de la ecuación. Primero verificamos si λ puede caber al menos justo una vez en la diferencia de camino óptico, y buscamos el ángulo apropiado. Nótese que si los datos iniciales son tales que λ es mayor que $2d$, no habrá ni siquiera solución para $n=1$; en tal caso el problema no tiene soluciones. Si hay solución en θ para $n=1$, podemos seguir buscando las soluciones de orden superior (para n mayores). Si siguiendo este procedimiento, y probando con n crecientes y sin saltarse ninguno, se encuentra que una solución de orden n' (por ejemplo, $n'=5$) por primera vez no es posible, entonces sólo habrá soluciones entre 1 y $n'-1$, ambos valores incluidos.

3. RADIACIONES EMPLEADAS

La difracción se puede realizar con cualquier onda con una longitud del orden de magnitud de aquella de la distancia interplanar respectiva. Esa longitud no puede ser mayor que dos veces la distancia interplanar (pues no habrá soluciones a la Ley de Bragg) y no conviene que sea muchas veces menor que esa misma distancia (pues habrían demasiadas soluciones, las que se confundirían sobre una pantalla).

Para los experimentos de difracción se puede emplear: una onda electromagnética adecuada (rayos X), o bien partículas elementales (neutrones, protones, electrones, etc.). Recuérdese que estas partículas también tienen un carácter ondulatorio. Lo más habitual es usar rayos X, por la simplicidad para producirlos y por la buena reproducibilidad de algunas longitudes de ondas características; sin embargo, hay aplicaciones especiales en que se justifica el uso de otras radiaciones. Para generar electrones basta tener un cañón de electrones, pero, para usar neutrones, hay que contar con facilidades en un reactor nuclear. En los laboratorios los rayos X se obtienen excitando un blanco metálico (Cu, Mo o W, frecuentemente) con un cañón de electrones.

4. TÉCNICAS DE DIFRACCIÓN PARA EL ESTUDIO DE CRISTALES

Veremos tres técnicas de difracción, para el estudio de cristales. Sin embargo, antes de abordarlas haremos una rápida revisión de algunos conceptos pertinentes.

4.1 Conceptos Básicos

Al realizar una experiencia de difracción, fácilmente podemos limitarnos a trabajar, entre las infinitas familias de planos cristalinos $\{hkl\}$ existentes, sólo con las familias de planos con menores índices de Miller del cristal, según se desprende de las tres consideraciones siguientes:

- Para cada tipo de estructura cristalina es conocido el listado de planos que pueden difractar. En ese listado los planos están ordenados de menores a mayores índices de Miller o, lo que es equivalente, de mayor a menor densidad bidimensional.
- Hay dos razones por las que en la práctica podemos limitarnos a trabajar sólo con los planos más densos del cristal:
 - a) Dado que los planos más densos difractan más intensamente (reflejan con mayor eficiencia) que los planos menos densos, en una experiencia como la de Laue (para orientar monocristales) podemos trabajar sólo con las manchas más intensas, que son las de menores índices de Miller. En el caso de registrar la imagen sobre una película fotográfica, esto significa trabajar con una sensibilidad de película y un tiempo de exposición adecuados.
 - b) En experiencias como la de difracción de polvos (o de Debye Scherrer) o del monocristal rotatorio, la señal de los planos cristalinos resulta ordenada según los ángulos de Bragg θ respectivos. Así, al ir creciendo el ángulo θ de los haces reflejados respecto del eje del haz incidente, las familias de planos resultan ordenadas de menores índices de Miller a

mayores. Es muy práctico trabajar con las reflexiones de ángulo pequeño, que también corresponden a las reflexiones más intensas.

4.2 Las tres técnicas clásicas de Difracción

Las tres técnicas básicas de difracción de cristales tridimensionales, de las cuales derivan otras, son las siguientes:

- Técnica de Laue, para el estudio de monocristales, particularmente para establecer la orientación de la celda de un monocristal de estructura ya conocida.
- Técnica del monocristal rotatorio, para determinar la estructura cristalina de un monocristal.
- Técnica de polvos o de Debye-Scherrer, para el estudio de una muestra de polvos de un material originalmente en polvo o de un policristal que habrá que moler.

En la tabla siguiente se presentan estas tres técnicas en forma más detallada.

Las dos últimas técnicas se basan en montajes y principios de interpretación muy similares. En el texto de Smith hay problemas resueltos de estas técnicas. En ambas técnicas, para poder discernir entre las redes cristalinas “que podrían ser”, hay que contar con el listado de planos cristalográficos de esas redes, ver Tabla 2 más adelante. Son tales listados los que se contrastan con la información experimental específica obtenida de la técnica que se esté aplicando al cristal de interés; esa información consiste en un listado de ángulos de Bragg, correspondientes a distintos planos.

Tabla 1 Las tres técnicas básica de difracción

Nombre de la Técnica →	1. Técnica del Monocristal o de Laue	2. Técnica del Monocristal Rotatorio	3. Técnica de Diagrama de Polvos o de Debye-Scherrer
Montaje: Tipo de muestra y de haz	Monocristal fijo. Haz policromático (espectro no filtrado).	Monocristal rotatorio. Se rota para probar con varios ángulos θ . Haz monocromático (una línea espectral)	Polvos fijos. El material original es un polvo o es un policristal que hay que moler. Se usa un haz monocromático (una raya espectral)
Objetivo de la técnica	Determinar la orientación de la celda de un cristal de estructura previamente conocida. (La estructura también se podría determinar, pero es preferible usar para ello alguna de las otras dos técnicas).	Determinar la estructura cristalina de un monocristal.	Determinar la estructura cristalina de un policristal o de una muestra de polvo.
Principio de la técnica	Se basa en analizar la simetría de la imagen, y los ejes de zona y los planos cristalinos en zona con dichos ejes. Ver texto de R. Reed-Hill, Principios de Metalurgia Física, Cap. 1. Estudiar principio de interpretación en términos cualitativos.	Estas dos técnicas tienen un principio de interpretación común. En el caso del diagrama de polvos, el haz ilumina a muchos granos monocristalinos simultáneamente, presentando cada grano una orientación al azar. Lo anterior es equivalente a un monocristal que va adoptando distintas orientaciones durante el experimento, como en el caso de la técnica del monocristal rotatorio. En ambas técnicas se forman conos coaxiales de difracción. Ellos se registran como círculos, por ejemplo, sobre una película fotográfica, donde cada cono se asocia a una familia de planos $\{hkl\}$. Cuanto mayor es la distancia interplanar (plano de menor $\{hkl\}$), menor es el ángulo subtendido por el respectivo cono. También hay que usar los listados de planos $\{hkl\}$ de las redes posibles, para determinar la red. Ver texto de W.S. Smith, Cap. 3; estudiar teoría y problemas.	

4.3 Tipos de imágenes

Dependiendo de la técnica, se obtienen distintos tipos de imágenes de difracción

:

- Conos de difracción en la técnica del monocristal rotatorio o en la técnica de diagrama de polvos (Debye-Scherrer). En ambas se emplea una radiación monocromática.
- Manchas finas (puntos) en la técnica del monocristal de Laue. Se usa un haz monocromático que interactúa con un monocristal fijo.

5 Índices de Miller de planos cristalinos, para cristales del sistema cúbico.

La Tabla 2 es un listado de índices de Miller de los planos cristalinos de cristales del sistema cúbico: C, CC y CCC. En este listado, los planos están orientados en términos de índices de Miller crecientes, es decir, de distancias interplanares decrecientes, o de densidades planares decrecientes. También se indica un listado de cuocientes que pueden ser útiles para resolver problemas.

Esta tabla (con sentido matemático) ha sido hecha para trabajar siempre con $n=1$; ver nota al pie de la tabla. Ella es necesaria para resolver problemas en que se aplica la técnica del monocristal rotatorio o la técnica de diagrama de polvos (Debye-Scherrer).

TABLA 2. INDICES DE LAS FAMILIAS DE PLANOS REFLECTANTES PARA ESTRUCTURAS CUBICAS, con los cuocientes $(h_i^2 + k_i^2 + l_i^2)/(h_1^2 + k_1^2 + l_1^2)$.

Cúbico Simple, C		Cúbico centrado en el cuerpo, CC		Cúbico centrado en las caras, CCC	
{100}	1/1	-		-	
{110}	2/1	{110}	2/2=1	-	
{111}	3/1	-		{111}	3/3
{200}	4/1	{200}	4/2=2	{200}	4/3
{210}	5/1	-		-	
{211}	6/1	{211}	6/2=3	-	
{220}	8/1	{220}	8/2=4	{220}	8/3
{221}	9/1	-		-	
{300}	9/1	-		-	
{310}	10/1	{310}	10/2=5	-	
{311}	11/1	-		{311}	11/3
{222}	12/1	{222}	12/2=6	{222}	12/3
{320}	13/1	-		-	
{321}	14/1	{321}	14/2=7	-	
{400}	16/1	{400}	16/2=8	{400}	16/3
{322}	17/1	-		-	
{410}	17/1	-		-	
{330}	18/1	{330}	18/2=9	-	
{411}	18/1	{411}	18/2=9	-	
{331}	19/1	-		{331}	19/3
{420}	20/1	{420}	20/2=10	{420}	20/3
{421}	21/1	-		-	
{332}	22/1	{332}	22/2=11	-	

NOTA: En el contexto del uso de la ley de Bragg, para problemas de difracción, debe tenerse en cuenta:

La anterior tabla ha sido hecha para trabajar siempre con las reflexiones de primer orden ($n=1$), evitando la complicación de utilizar órdenes superiores. Así, por ejemplo, para un cristal c, es fácilmente verificable que la reflexión $n=2$ de los planos {100}, planos cristalográficos con sentido físico, corresponde a la reflexión $n=1$ de los planos {200}, planos sólo con sentido matemático.