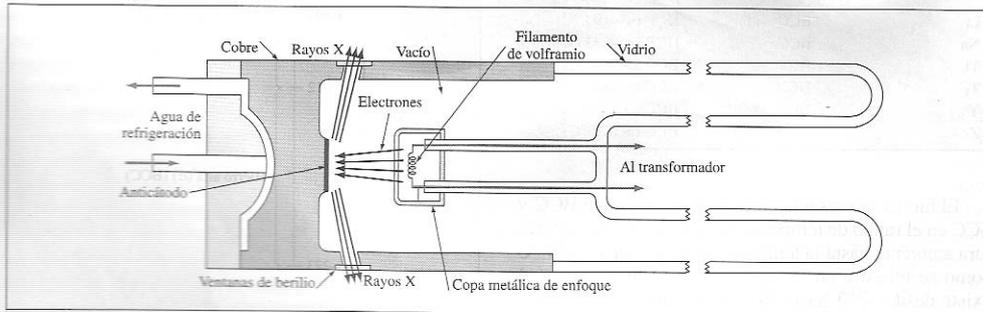


3.11. Análisis de estructuras cristalinas

El conocimiento actual de las estructuras cristalinas se ha obtenido principalmente por la técnica de difracción de rayos X que utiliza radiación de aproximadamente la misma longitud de onda que la distancia entre los planos de la red cristalina. Sin embargo, antes de discutir de qué forma los rayos X son difractados por los cristales debemos considerar cómo se obtienen los rayos X para aplicaciones experimentales.

3.11.1. Fuentes de rayos X

Los rayos X utilizados en la difracción son radiaciones electromagnéticas con longitudes de onda entre 0,05 y 0,25 nm (0,5 y 2,5 Å). Para poder comparar, la longitud de onda de la luz visible es del orden de 600 nm (6.000 Å). Para producir rayos X para aplicaciones en difracción se necesita aplicar un voltaje de unos 35 kV entre un cátodo y un ánodo metálicos, ambos en el vacío, como se presenta en la Figura 3.25. Cuando el filamento de wolframio del cátodo se calienta, se liberan electrones por emisión termoiónica y se aceleran a través del vacío de-



(Según B. D. Cullity, «Elements of X-Ray Diffraction», 2ª ed., Addison-Wesley, 1978, p. 23.)

FIGURA 3.25. Diagrama esquemático de la sección transversal de un tubo de rayos X de filamento sellado.

bido a la gran diferencia de voltaje entre el cátodo y el ánodo, aumentando su energía cinética. Cuando los electrones golpean el anticátodo metálico (por ejemplo molibdeno) se emiten rayos X. Sin embargo, la mayor parte de la energía cinética (aproximadamente un 98 por 100) se convierte en calor, por lo que el anticátodo metálico debe refrigerarse externamente.

El espectro de rayos X emitido a 35 kV utilizando un anticátodo de molibdeno se presenta en la Figura 3.26. El espectro muestra una radiación continua de rayos X en un intervalo de longitudes de onda desde 0,02 a 0,14 nm (0,2-1,4 Å) y dos picos de radiación característica que se designan por líneas K_{α} y K_{β} . Las longitudes de onda K_{α} y K_{β} son características de este elemento. Para el molibdeno, la línea K_{α} tiene lugar a una longitud de aproximadamente 0,07 nm (0,7 Å). El origen de la radiación característica puede explicarse del modo siguiente. Primero, los electrones K (electrones en el nivel $n = 1$) son expulsados del átomo por bombardeo del anticátodo con electrones altamente energéticos, dejando los átomos excitados. Después, algunos electrones de niveles superiores (como $n = 2$ o 3) caen a niveles de energía inferiores reemplazando a los electrones K perdidos, emitiendo energía de una longitud de onda característica. La transición de electrones del nivel L ($n = 2$) al nivel K ($n = 1$) da lugar a una energía de longitud de onda de la línea K_{α} como indica la Figura 3.27.

3.11.2. Difracción de rayos X

Puesto que las longitudes de onda de algunos rayos X son aproximadamente iguales a la distancia entre planos

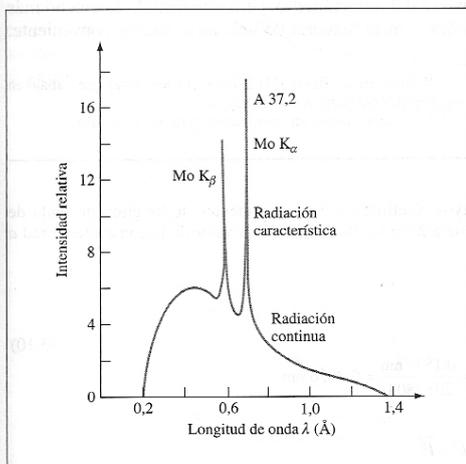


FIGURA 3.26. Espectro de emisión de rayos X producidos cuando el molibdeno metal es utilizado como anticátodo en un tubo de rayos X operando a 35 kV.

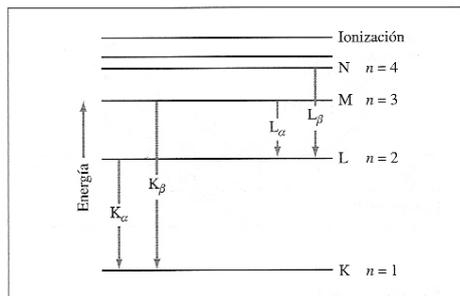


FIGURA 3.27. Niveles de energía de electrones en el molibdeno mostrando el origen de las radiaciones K_{α} y K_{β} .

de átomos en los sólidos cristalinos, pueden generarse picos de difracción reforzados de intensidad variable cuando un haz de rayos X choca con un sólido cristalino. Sin embargo, antes de considerar la aplicación de las técnicas de difracción de rayos X al análisis de estructuras cristalinas, se deben examinar las condiciones geométricas necesarias para que se produzcan rayos difractados o reforzados de rayos X reflejados.

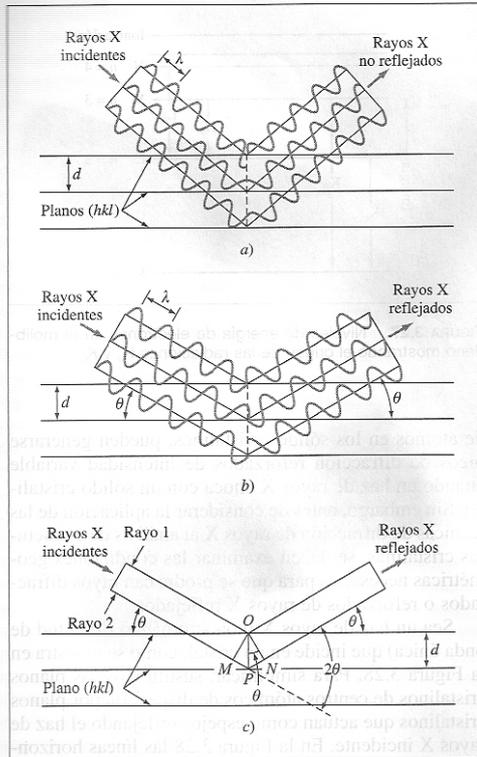
Sea un haz de rayos X monocromático (longitud de onda única) que incide en un cristal, como se muestra en la Figura 3.28. Para simplificar, sustituimos los planos cristalinos de centros atómicos de dispersión por planos cristalinos que actúan como espejos reflejando el haz de rayos X incidente. En la Figura 3.28 las líneas horizontales representan un conjunto de planos cristalinos paralelos con índices de Miller (hkl). Cuando un haz de rayos X monocromático de longitud de onda λ incide en este conjunto de planos con un ángulo tal que las ondas que abandonan los diferentes planos *no están en fase, no se producirá reforzamiento del haz*, Figura 3.28a. Tiene lugar una interferencia destructiva. Si las ondas reflejadas por los diferentes planos están en fase tiene lugar un reforzamiento del haz o interferencia constructiva (Fig. 3.28b).

Consideremos ahora los rayos incidentes 1 y 2 como se indica en la Figura 3.28c. Para que estos rayos estén en fase, la distancia extra recorrida por el rayo 2 que es igual a $MP + PN$ debe de ser igual a un múltiplo entero de longitudes de onda λ . Así

$$n\lambda = MP + PN \quad (3.8)$$

donde $n = 1, 2, 3$ y se llama *orden de difracción*. Puesto que MP y PN son equivalentes a $d_{hkl} \sin \theta$, donde d_{hkl} es el espaciado interplanar o distancia entre los planos del cristal de índices (hkl), la condición para una interferencia constructiva (por ejemplo, la producción de un pico de difracción de radiación intensa) debe ser

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta \quad (3.9)$$



(Según A. G. Guy y J. J. Hren, «Elements of Physical Metallurgy», 3.ª ed., Addison-Wesley, 1974, p. 201.)

FIGURA 3.28. Reflexión de un haz de rayos X por los planos (hkl) de un cristal. a) El haz no reflejado se produce a un ángulo de incidencia arbitrario; b) en el ángulo de Bragg θ , los rayos reflejados están en fase y se refuerzan entre ellos, y c) análogo a b) excepto en que se ha omitido la representación de la onda.

Esta ecuación, conocida como la *ley de Bragg*⁸, da la relación entre las posiciones angulares de los haces difractados reforzados en función de la longitud de onda λ de la radiación de rayos X incidente y del espaciado interplanar d_{hkl} de los planos cristalinos. En muchos casos se utiliza el primer orden de difracción, donde $n = 1$, y en este caso la ley de Bragg resulta

$$\lambda = 2d_{hkl} \text{ sen } \theta \quad (3.10)$$

3.11.3. Análisis por difracción de rayos X de estructuras cristalinas

El método de polvo cristalino de análisis por difracción de rayos X. La técnica más comúnmente utilizada en difracción de rayos X es el *método de polvo cristalino*. En esta técnica se utiliza una muestra pulverizada de muchos cristales para que tenga lugar una orientación al azar y asegurar que algunas partículas estarán orientadas en el haz de rayos X para que cumplan las condiciones de difracción de la ley de Bragg. En los análisis modernos de cristales se utiliza un difractómetro de rayos X que tiene un contador de radiación que detecta el ángulo y la intensidad del haz difractado (Fig. 3.29). Un registrador representa automáticamente la intensidad del haz difractado mientras el contador se desplaza por un goniómetro⁹ circular (Fig. 3.30) que está sincronizado con la muestra en un intervalo de valores 2θ . La Figura 3.31 muestra un difractograma de rayos X de la intensidad del haz difractado en función de los ángulos de difracción 2θ para una muestra metálica en polvo. De esta forma los ángulos de los haces difractados y sus intensidades pueden ser registrados a la vez. Algunas veces se utiliza una cámara de difracción con un rollo de película incorporado en vez del difractómetro, pero este método es mucho más lento y en la mayoría de los casos, menos conveniente.

⁸ William Henry Bragg (1862-1942). Físico inglés que trabajó en cristalografía mediante el uso de rayos X.

⁹ Un goniómetro es un instrumento para medir ángulos.

Problema ejemplo 3.15

Una muestra de hierro BCC se coloca en un difractómetro de rayos X utilizando rayos incidentes de longitud de onda de $\lambda = 0,1541 \text{ nm}$. La difracción a partir de los planos {110} se obtiene a $2\theta = 44,704^\circ$. Calcule el valor de la constante de red a para el hierro BCC. (Suponga un orden de difracción de $n = 1$.)

Solución:

$$2\theta = 44,704^\circ \quad \theta = 22,35^\circ$$

$$\lambda = 2d_{hkl} \text{ sen } \theta \quad (3.10)$$

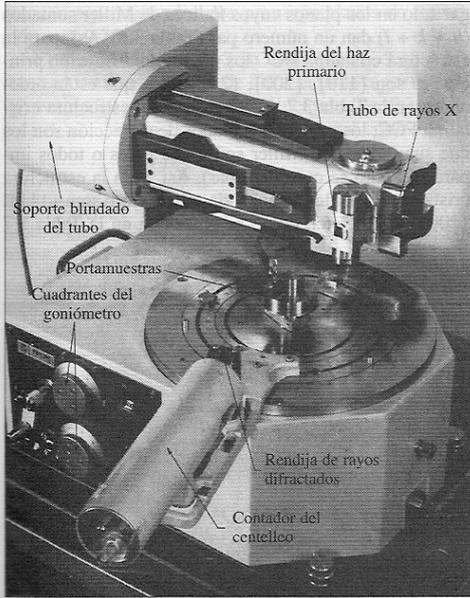
$$d_{110} = \frac{\lambda}{2 \text{ sen } \theta} = \frac{0,1541 \text{ nm}}{2 (\text{sen } 22,35^\circ)} = \frac{0,1541 \text{ nm}}{2(0,3803)} = 0,2026 \text{ nm}$$

Reordenando la Ec. 3.4 se obtiene

$$a = d_{hkl} \sqrt{h^2 + k^2 + l^2}$$

Así

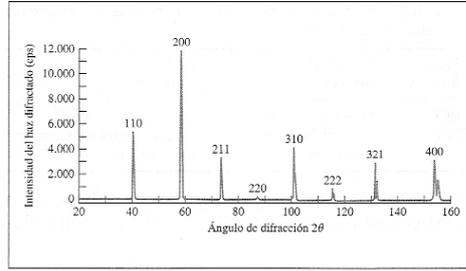
$$a(\text{Fe}) = d_{110} \sqrt{1^2 + 1^2 + 0^2} = (0,2026 \text{ nm})(1,414) = 0,287 \text{ nm} \blacktriangleleft$$



(Philips Electronic Instruments, Inc.)

FIGURA 3.29. Un difractómetro de rayos X (con la pantalla de rayos X retirada).

Condiciones de difracción para celdas unidad cúbicas. Las técnicas de difracción de rayos X permiten determinar las estructuras de sólidos cristalinos. La interpretación de los resultados de difracción de rayos X es compleja para la mayoría de sustancias y sobrepasa el propósito de este libro, por ello tan sólo se va a con-



(Según A. G. Guy y J. J. Hren, «Elements of Physical Metallurgy», 3.ª ed., Addison-Wesley, 1974, p. 208.)

FIGURA 3.31. Registro de los ángulos de difracción para una muestra de volframio obtenido utilizando un difractómetro con radiación de cobre.

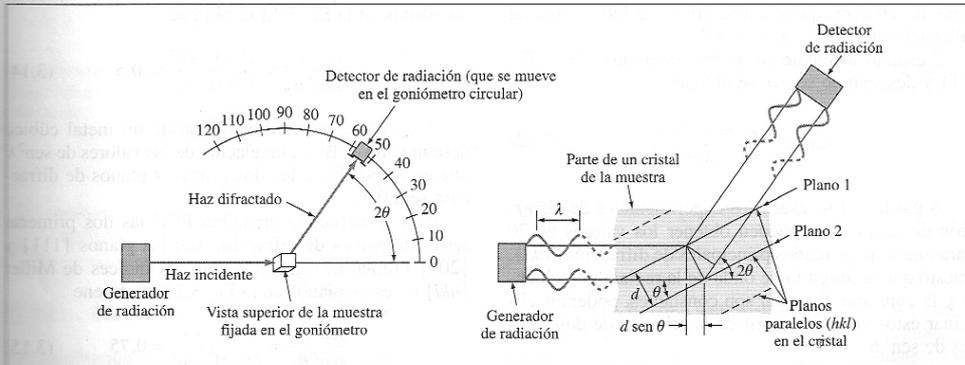
siderar el caso sencillo de la difracción de un metal puro cúbico. Los datos de los análisis por difracción de celdas unidad cúbicas pueden simplificarse combinando la Ec. 3.4,

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}$$

con la ecuación de la ley de Bragg $\lambda = 2d \sin \theta$, dando

$$\lambda = \frac{2a \sin \theta}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \quad (3.11)$$

Esta ecuación puede utilizarse junto con los datos de difracción de rayos X para determinar si una estructura es cúbica centrada en el cuerpo o en las caras. A continuación se describe cómo hacerlo. Para utilizar la Ec. 3.11 para difracción de rayos X deberán conocerse qué planos cristalinos son planos de difracción para cada tipo de estructura cristalina. Para la red cúbica sen-



(Según A. G. Guy, «Essentials of Materials Science», McGraw-Hill, 1976.)

FIGURA 3.30. Esquema del método difractométrico de análisis cristalino y de las condiciones necesarias para la difracción.

TABLA 3.6. Reglas para determinar los planos de difracción {hkl} en cristales cúbicos

| Redes de Bravais | Reflexiones presentes | Reflexiones ausentes |
|------------------|---|---|
| BCC | $(h + k + l) = \text{Par}$ | $(h + k + l) = \text{Impar}$ |
| FCC | (h, k, l) Todos pares o todos impares | (h, k, l) No todos pares ni todos impares |

cilla, todos los planos (hkl) son planos de reflexión. Sin embargo, para la estructura BCC la difracción tiene lu-

gar sólo en los planos cuyos índices de Miller sumados $(h + k + l)$ dan un número par (Tabla 3.6). Así, para la estructura cristalina BCC los planos de difracción principales son {110}, {200}, {211}, etc., que están ordenados en la Tabla 3.7. En el caso de la estructura cristalina FCC, los principales planos de difracción son los que sus índices de Miller son todos pares o todos impares (el cero se considera par). Así, para la estructura cristalina FCC los planos de difracción son {111}, {200}, {220}, etc., como se presentan en la Tabla 3.7

TABLA 3.7. Índices de Miller de los planos de difracción para las redes BCC y FCC

| Planos del cubo | $h^2 + k^2 + l^2$ | Suma $\Sigma[h^2 + k^2 + l^2]$ | Planos de difracción del cubo {hkl} | |
|-----------------|-------------------|--------------------------------|-------------------------------------|-----|
| | | | FCC | BCC |
| {100} | $1^2 + 0^2 + 0^2$ | 1 | | |
| {110} | $1^2 + 1^2 + 0^2$ | 2 | ... | 110 |
| {111} | $1^2 + 1^2 + 1^2$ | 3 | 111 | |
| {200} | $2^2 + 0^2 + 0^2$ | 4 | 200 | 200 |
| {210} | $2^2 + 1^2 + 0^2$ | 5 | | |
| {211} | $2^2 + 1^2 + 1^2$ | 6 | ... | 211 |
| ... | | 7 | | |
| {220} | $2^2 + 2^2 + 0^2$ | 8 | 220 | 220 |
| {221} | $2^2 + 2^2 + 1^2$ | 9 | | |
| {310} | $3^2 + 1^2 + 0^2$ | 10 | ... | 310 |