

Método de Debye Scherrer

El objetivo de esta técnica es determinar el tipo de estructura cristalina de un material, y los correspondientes ángulos y aristas de la celda, así como el motivo.

Se aplica a polvos, finos granitos cristalinos; en este caso la muestra está fija respecto del haz. Si la muestra viniese en polvo, ella está lista; por otra parte, si viniese como un policristal, habría que molerla. Si el material fuese frágil, no será difícil molerla. La muestra en polvo debe estar contenida en un tubo transparente a la radiación empleada.

(Una variante es aplicar esta técnica a un monocristal. En tal caso, hay que hacer rotar el monocristal respecto del haz y entonces se habla de la técnica del monocristal rotatorio).

Aplicaremos la sencilla teoría de difracción que conocemos. Ella permite, en casos sencillos (cristales cúbicos), determinar la celda y los parámetros de la celda. La teoría que hemos visto no permite determinar el motivo asociado a cada nodo; hay modelos más completos que sí lo hacen.

Para todo tipo de red se conoce su listado de planos, ordenados por índices de Miller crecientes o, en forma equivalente, por distancias interplanares decrecientes y por densidades planares decrecientes. Para cristales del sistema cúbico, ver la Tabla 1.

¿Qué antecedentes tenemos siempre?
Los siguientes:

-Ley de Bragg: $n \lambda = 2 d_{hkl} \sin \theta_{hkl}$

-Para cristales cúbicos:

$$d_{hkl} = a / (h^2 + l^2 + m^2)^{1/2}$$

Para cristales no cúbicos siempre existe una ecuación conocida, aunque más compleja que la anterior, relacionando

las distancias interplanares con los índices de Miller del planos, a través de los parámetros de la celda.

-También conocemos los listados de cada tipo de cristal.

Planteamiento de un problema tipo:

Se da un diagrama de difracción que se sabe corresponde a un cristal que es C, CC o CCC. Preguntas de un problema típico del curso:

a) Determine qué tipo de cristal es: ¿C, CC o CCC?

b) Ya sabida la respuesta de a), ahora calcule el parámetro de la celda a.

Nótese que la ley de Bragg y la expresión de las distancias interplanares, para un cristal del sistema cúbico, llevan a:

$$n \lambda = 2 (a / (h^2 + l^2 + m^2)^{1/2}) \sin \theta_{hkl}$$

En un problema como éste, sabemos que a y λ son constantes. Inicialmente, λ podría ser conocido, pero normalmente a no es dato. Conviene entonces reescribir la ecuación anterior:

$$(\sin \theta_{hkl}) / (h^2 + l^2 + m^2)^{1/2} = n [\lambda / 2a]$$

Veremos que los resultados del análisis del diagrama, se comparan con un listado de planos que está hecho para trabajar con $n=1$. De modo que la relación anterior se reduce a:

$$(\sin \theta_{hkl}) / (h^2 + l^2 + m^2)^{1/2} = [\lambda / 2a]$$

es decir:

$$(\sin \theta_{hkl})^2 / (h^2 + l^2 + m^2) = \text{Constante},$$

para un cristal dado (λ y a fijos)

Muchas veces esta última ecuación se emplea elevada al cuadrado.

$$(\sin \theta_{hkl})^2 / (h^2 + l^2 + m^2) = C'$$

Además, para eliminar la constante conviene dividir, por ejemplo, por los datos de $i=1$:

$$\frac{(\sin \theta_{hkl})^2_i}{(h^2 + l^2 + m^2)_i} / \frac{(\sin \theta_{hkl})^2_1}{(h^2 + l^2 + m^2)_1}$$

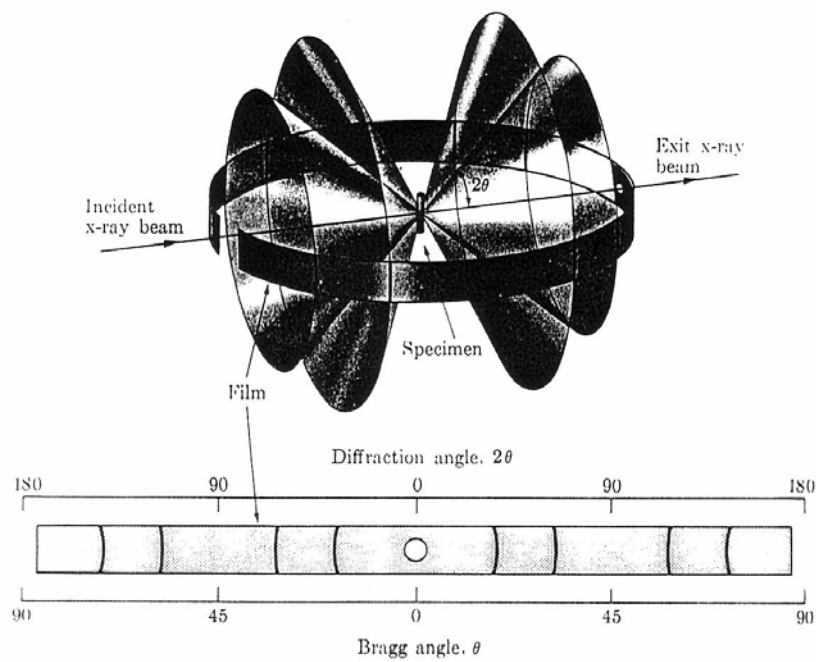


Fig. 5.21 The production of a powder-method diffraction pattern. Each cone of reflected radiation is recorded in two places on the circular strip of film. (After B. D. Cullity.)

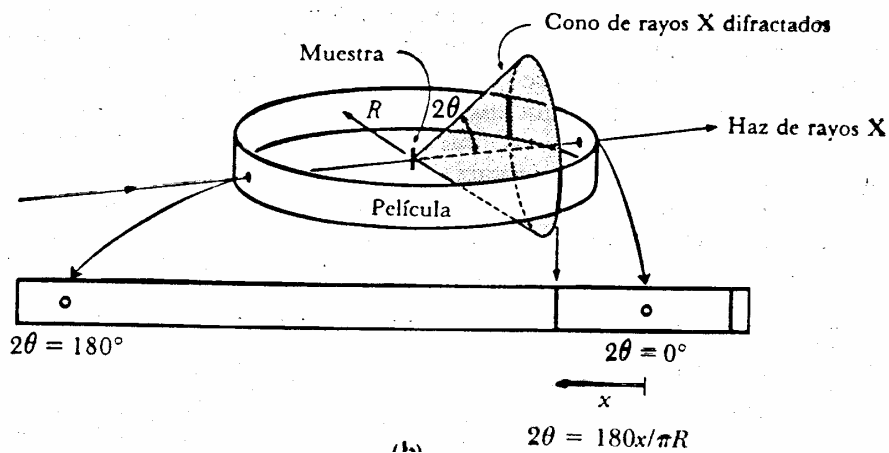


Figura 3.31. Datos de los ángulos de difracción obtenidos para una muestra de wolframio mediante un difractómetro con radiación de cobre. (Según A. G. Guy y J. J. Hren, «Elements of Physical Metallurgy», 3.ª ed., Addison-Wesley, 1974, pág. 208.)

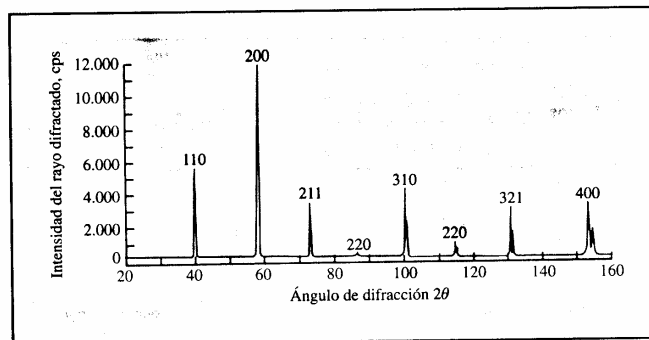


Fig. 1 Esquemas del montaje y de la formación de la imagen en la técnica de Debye-Scherrer (diagrama de polvos). También se ve la imagen recogida sobre una película fotográfica y como un difractograma.

Figuras del método de polvos o de Debye-Scherrer.

La Fig. 1 ilustra el montaje de la técnica, con la formación de conos de difracción, y la imagen obtenida sobre una película; la información también se puede registrar en un difractograma, empleando un contador de radiación. Consideremos que hay una sola fase cristalina presente. También hay que tener en cuenta que el haz ilumina a muchos granos de un polvo suficientemente fino, y que cada grano es un monocristal.

Cada cono corresponde a reflexiones de una única familia de planos $\{hkl\}$ que satisface la ley de Bragg. Además, hay que considerar que esa misma familia de planos está en varios granitos (monocristales) de la muestra. Cada familia tiene una distancia d_{hkl} específica y, como consecuencia de la ley de Bragg, un ángulo θ_{hkl} específico. Dado que la formación de la imagen tiene simetría cilíndrica en torno al haz principal, las reflexiones de una familia de planos forman un cono de radiación, el cual subtiende un ángulo $2\theta_{hkl}$.

Por ello y porque debe cumplirse la ley de Bragg (que fija un ángulo θ_{hkl}) se produce un cono de difracción para cada familia de planos de índices específicos $\{hkl\}$.

(Debe tenerse presente que una familia de planos incluye normalmente varios planos no paralelos que son cristalográficamente equivalentes; así, en un cristal CCC, la familia $\{111\}$ incluye cuatro planos).

El primer cono desde la salida (exit) del haz principal, corresponde a los planos con menores índices de Miller del cristal o, en forma equivalente, a los planos más densos del cristal. Es decir,

a los planos ubicados en la parte superior del listado de planos correspondiente a ese cristal.

Con este método experimental se puede medir experimentalmente el ángulo 2θ , pues ese es el ángulo entre el haz incidente y el haz reflejado. La dirección de incidencia corresponde al eje de la cámara; en tanto que el haz incidente pasa por dos puntos conocidos: el centro de la cámara y el punto de incidencia del haz reflejado con la película (o el detector).

A mayor ángulo 2θ de un cono, mayores son los índices de Miller del plano $\{hkl\}$ correspondiente a dicho cono. De los resultados del difractograma, se anotan ordenadamente los ángulos del primer cono, del segundo cono, etc; es decir: $i = 1, 2, 3$, etc.

Por otra parte, a cada tipo de estructura cristalina corresponde un listado conocido de planos $\{hkl\}$, ver Tabla 1. Estos listados son como fichas policiales de los sospechosos (cristales) a identificar. Nótese que la Tabla 1 tiene dos particularidades. La primera es que ella está hecha para trabajar con $n=1$; ver nota explicativa al pie de la tabla. La otra se refiere a la columna de cuocientes que acompaña a cada listado de familias de planos; ver nota bajo el título de la tabla y téngase presente una ecuación antes deducida y destacada en negrillas. El índice i se refiere al número ordinal del cono.

En el primer miembro de la ecuación en negrilla están los resultados experimentales, en tanto que en el segundo están los datos (hkl) de los planos del listado posible. En un problema dado, hay que detectar el listado que permite tener la igualdad (hipótesis correcta).

**TABLA 1. 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	-	

En el contexto del uso de la ley de Bragg, para problemas de difracción, debe tenerse en cuenta que la anterior tabla ha sido hecha para trabajar siempre con las reflexiones de primer orden ($n=1$), evitando la complicación de utilizar órdenes superiores.

En efecto, para un cristal c (por ejemplo) 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. Así, no es necesario calcular con $n=2$ para (100) porque, en su reemplazo, se hace el cálculo con $n=1$ para (200).