

Difracción de rayos X. Introducción

1. FUNDAMENTOS

- 1.1 Espectro electromagnético y Rayos X.
- 1.2 Estado cristalino.
- 1.3 Interacción de los R-X con la materia. Difracción.
- 1.4 Métodos experimentales de difracción.

2. EL DIFRACTÓMETRO CONVENCIONAL

- 2.1 Tubo de Rayos X.
- 2.2 Detectores.
- 2.3 Muestra y portamuestras.
- 2.4 Ventanas y monocromadores.
- 2.5 Cámaras de T y P variable.

3. PATRÓN DE DIFRACCIÓN DE MUESTRAS POLICRISTALINAS

- 3.1 Diagrama de difracción de R-X.
- 3.2 Posición de los picos de difracción.
- 3.3 Intensidad de los picos de difracción.
- 3.4 Perfil de los picos de difracción.
- 3.5 Difracción y sustancias amorfas.
- 3.6 Obtención de datos: variables.

4. APLICACIONES DE LA DIFRACCIÓN DE RAYOS X.

- 4.1 Identificación de fases.
- 4.2 Pureza de muestras.
- 4.3 Medida de tensiones.
- 4.4 Análisis cuantitativo.
- 4.5 Determinación de diagramas de fase.
- 4.6 Determinación de estructuras cristalinas.
- 4.7 Estudio de texturas.
- 4.8 Difracción de R-X a Temperatura variable.
- 4.9 Dispersión de rayos X a bajo ángulo.

1. FUNDAMENTOS

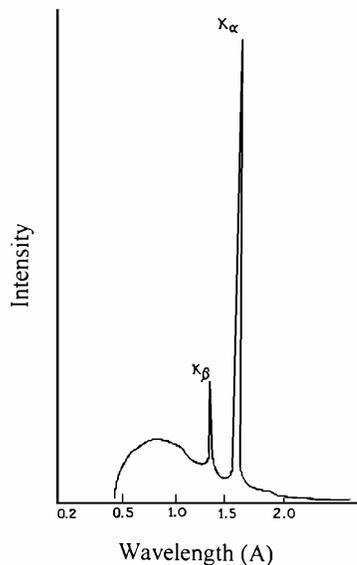
1.1 Espectro electromagnético y Rayos X

Los Rayos X se descubrieron en 1895 por el físico alemán Röntgen y recibieron ese nombre porque se desconocía su naturaleza en ese momento.

En 1912 se estableció de manera precisa la naturaleza de los rayos X. En ese año se descubrió la difracción de rayos x en cristales y este descubrimiento probó la naturaleza de los rayos X y proporcionó un nuevo método para investigar la estructura de la materia de manera simultánea.

Los R-X son radiación electromagnética de la misma naturaleza que la luz pero de longitud de onda mucho más corta. La unidad de medida en la región de los r-x es el angstrom (\AA), igual a 10^{-10} m y los rayos x usados en difracción tienen longitudes de onda en el rango $0.5\text{-}2.5 \text{\AA}$ mientras que la longitud de onda de la luz visible está en el orden de 6000\AA .

El espectro continuo. Los rayos X se producen cuando una partícula cargada eléctricamente con suficiente energía cinética es frenada rápidamente. Los electrones son las partículas utilizadas habitualmente y la radiación se obtiene en un dispositivo conocido como *tubo de rayos x*



Los rayos x emitidos consisten en una mezcla de diferentes longitudes de onda y la variación de intensidad con λ depende del voltaje del tubo. La figura muestra el tipo de curvas obtenidas. La intensidad es cero hasta cierta longitud de onda, llamada λ_{lim} , aumenta rápidamente hasta un máximo y entonces decrece sin un límite abrupto en la parte de larga

longitud de onda. Esta radiación se denomina radiación *continua o blanca*, pues está formada igual que ocurre con la luz blanca por muchas longitudes de onda.

El espectro característico. Cuando el voltaje de un tubo de r-x supera cierto valor crítico, aparecen picos estrechos y agudos a ciertas longitudes de onda superpuestos sobre el espectro continuo. Dado que son picos estrechos y que la longitud de onda depende del metal usado como blanco se denominan *líneas características*. Estas líneas se agrupan en conjuntos denominados K, L, M, etc en orden de λ creciente y todas juntas forman el *espectro característico* del metal usado como blanco.

Normalmente únicamente las líneas K son útiles en difracción, las de λ más larga son absorbidas con demasiada facilidad. Hay varias líneas en el conjunto K, pero sólo las tres más intensas se observan en el trabajo de difracción habitual: son $K\alpha_1$, $K\alpha_2$ y $K\beta_1$; para Mo las λ son aproximadamente:

$K\alpha_1$: 0.709 Å

$K\alpha_2$: 0.71 Å

$K\beta_1$: 0.632 Å

Las líneas de r-x características fueron sistematizadas por Moseley, éste encontró que la longitud de onda de una línea particular descendía conforme el n° atómico del emisor aumentaba. En concreto, encontró una relación lineal entre la raíz cuadrada de la frecuencia y el n° atómico Z:

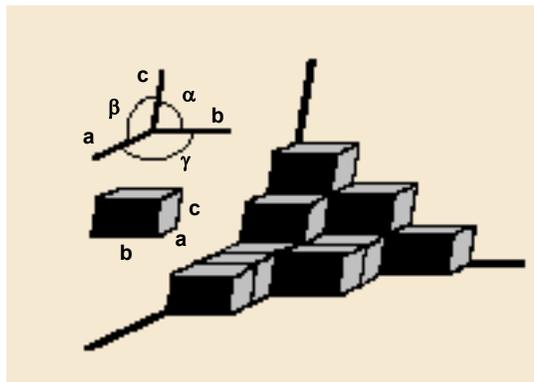
$$\sqrt{\nu} = C(Z - \sigma)$$

donde C y σ son ctes.

Mientras que el espectro continuo tiene su origen en la deceleración de los electrones que inciden sobre el blanco de un tubo de r-x, el origen del espectro característico está en los átomos mismos del blanco. Para comprender este fenómeno es suficiente considerar un átomo como un núcleo central rodeado por electrones formando capas donde los términos K,L,M... corresponden al n° cuántico principal $n=1,2,3,\dots$. Si uno de los electrones que bombardean el blanco posee suficiente energía cinética puede arrancar un electrón de la capa K dejando el átomo en un estado excitado de alta energía. Uno de los electrones en niveles superiores cae inmediatamente en la vacante generada emitiendo energía en el proceso; la energía emitida tiene una λ definida, es de hecho radiación K.

1.2 Estado cristalino

Todos los materiales cristalinos adoptan una distribución regular de átomos o iones en el espacio. La porción más simple de la estructura que al repetirse mediante traslación reproduce todo el cristal se define como celda unidad.



Un nivel creciente de simetría origina relaciones entre los diferentes parámetros de celda y da lugar a los 7 sistemas cristalinos.

Parámetros de celda unidad	Sistema cristalino
$a \neq b \neq c \quad \alpha \neq \beta \neq \gamma$	Triclínico
$a \neq b \neq c \quad \alpha = \gamma = 90^\circ \quad \beta \neq 90^\circ$	Monoclínico
$a \neq b \neq c \quad \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	Ortorrómbico
$a = b \neq c \quad \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	Tetragonal
$a = b = c \quad \alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$	Trigonal
$a = b \neq c \quad \alpha = \beta = 90^\circ \quad \gamma = 120^\circ$	Hexagonal
$a = b = c \quad \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	Cúbico

La posición de un átomo dentro de la celda unidad se describe normalmente usando coordenadas fraccionarias. La simetría traslacional de una estructura cristalina se caracteriza mediante la red de Bravais, existen 14 redes de Bravais diferentes. Estas redes pueden ser:

- tipo P. Se denomina primitiva y tiene puntos de red en los vértices de la celda.
- tipo I. Red centrada en el interior. Esta presenta puntos de red en los vértices de la celda y en el centro de la celda.
- tipo F. Red centrada en todas las caras. Presenta puntos de red en los centros de todas las caras, así como en los vértices.
- tipo C. Red centrada en la base. Una red tipo C se refiere al caso en el que la simetría traslacional coloca puntos de red en los centros de las caras delimitados por las direcciones a y b así como en el origen.

Además de la simetría traslacional descrita en una red cristalina existen elementos de simetría. Estos elementos son:

- centro de inversión
- plano de reflexión
- ejes de rotación de orden 2, 3, 4 y 6.
- ejes de rotación-inversión de orden 3, 4 y 6.

Los elementos de simetría anteriores pueden coexistir en una estructura cristalina dando lugar a lo que se conoce como **grupo puntual de simetría**. Existen 32 grupos puntuales de simetría y el nombre alude a que las operaciones asociadas forman un grupo matemático y los elementos tienen un punto en común que no se mueve al realizar las operaciones.

Cuando se acoplan traslación con los ejes de rotación y planos de simetría surgen nuevos elementos de simetría: ejes helicoidales y planos de deslizamiento.

Cuando se combinan los 32 grupos puntuales de simetría con los elementos de simetría traslacional y las 14 redes de Bravais se obtienen los 230 grupos espaciales de simetría posibles. Estos grupos determinan los tipos y posiciones de los elementos de simetría que son posibles para una estructura cristalina.

Los puntos de red que muestran la simetría traslacional de una estructura pueden ser conectados mediante los planos de red. Cada plano pertenece a un conjunto de planos equiespaciados que contienen todos los puntos de red. Estos planos se nombran usando los índices de Miller. Estos índices se designan convencionalmente h, k, y l se escriben entre

paréntesis (h,k,l) y son enteros: positivos, negativos o cero. La separación de los planos se conoce con el término de espaciado d_{hkl} . La relación entre el espaciado d y los parámetros de red puede determinarse geoméricamente y depende del sistema cristalino, las expresiones son las que se presentan en la tabla, como se observa, tienen una complejidad creciente al disminuir la simetría del sistema cristalino.

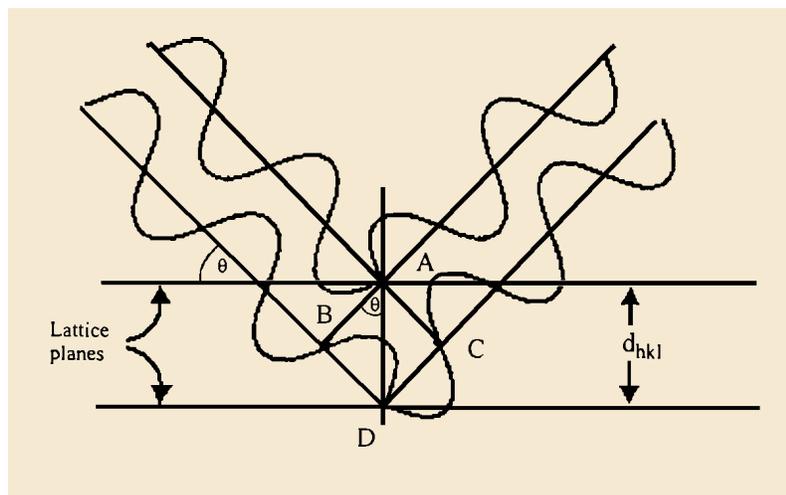
Sistema cristalino	Expresión para d_{hkl}
Cúbico	$1/d^2 = (h^2 + k^2 + l^2)/a^2$
Tetragonal	$1/d^2 = (h^2 + k^2)/a^2 + l^2/c^2$
Ortorrómico	$1/d^2 = h^2/a^2 + k^2/b^2 + l^2/c^2$
Hexagonal	$1/d^2 = 4(h^2 + hk + k^2)/3a^2 + l^2/c^2$
Monoclínico	$1/d^2 = (1/\text{sen}^2\beta)(h^2/a^2 + k^2\text{sen}^2\beta/b^2 + l^2/c^2 - 2hl\text{cos}\beta/ac)$
Triclínico	Expresión compleja

1.3 Interacción de los R-X con la materia. Difracción.

La interacción de los r-X con la materia esencialmente ocurre mediante dos procesos:

- Algunos fotones del haz incidente son desviados sin pérdida de energía, constituyen la radiación dispersada exactamente con la misma λ que la radiación incidente (es la que origina el fenómeno de la difracción).
- Los fotones pueden sufrir una serie de choques inelásticos al incidir sobre un blanco y su energía incrementa la T de la muestra o da lugar al fenómeno de fluorescencia.

¿Bajo qué condiciones el haz de r-x será difractado? Un rayo difractado puede definirse como un rayo compuesto de un gran número de rayos dispersados que se refuerzan mutuamente. La difracción es, por tanto, esencialmente un fenómeno de dispersión. Los átomos dispersan la radiación incidente en todas direcciones, y en algunas direcciones los rayos dispersados estarán completamente en fase y por tanto se refuerzan mutuamente para formar rayos difractados.



Los rayos dispersados estarán completamente en fase si esa diferencia de fase es igual a un número entero n de longitudes de onda:

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

Esta relación se conoce como Ley de Bragg y establece la condición esencial que debe cumplirse para que ocurra la difracción; n se denomina orden de difracción y debe ser un n° entero consistente con $\sin\theta$ menor o igual que 1.

Aunque físicamente no es un proceso de reflexión los términos planos de reflexión y rayo reflejado se usan con frecuencia para referirse a los planos de difracción o rayos difractados respectivamente.

En resumen, la difracción es esencialmente un fenómeno de dispersión en el que cooperan un gran n° de átomos. Puesto que los átomos están dispuestos periódicamente en una red los rayos dispersados por ellos tienen unas relaciones de fase definidas entre ellos; estas relaciones de fase son tales que en la mayoría de las direcciones se produce una interferencia destructiva pero en unas pocas direcciones se produce una interferencia constructiva y se forman rayos difractados.

La dispersión de r -x por un átomo es la resultante de la dispersión por cada electrón. El factor de dispersión atómico, f , de un átomo es por tanto proporcional al n° de e^- que posee ese átomo. La diferencia de fase en la onda generada por 2 e^- origina una interferencia parcialmente destructiva; el efecto neto de interferencia entre los rayos dispersados por todos los e^- en el átomo origina un descenso gradual en la intensidad dispersada al aumentar el ángulo 2θ .

La amplitud dispersada por una celda unidad se obtiene sumando la amplitud dispersada por todos los átomos en la celda unidad, de nuevo la suma debe tener en cuenta la diferencia de fase entre todas las ondas dispersadas.

1.4 Métodos experimentales de difracción.

Todo experimento de difracción de r-x requiere una fuente de r-x, la muestra que se investiga y un detector para recoger los r-x difractados. Dentro de este marco de trabajo general las variables que caracterizan las diferentes técnicas de r-x son:

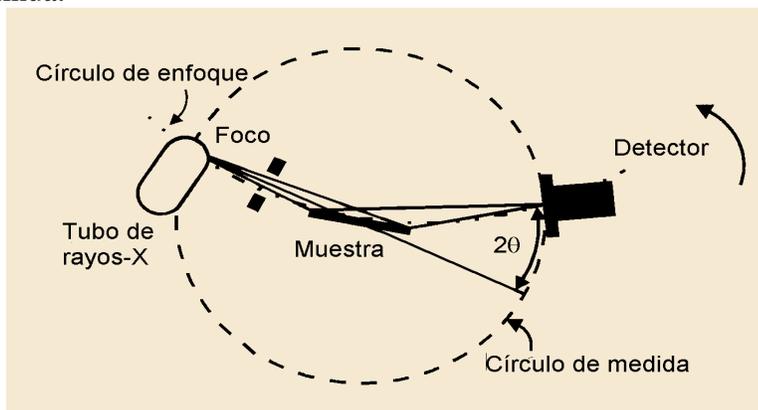
- a) radiación, monocromática o de λ variable
- b) muestra: monocristal, polvo o pieza sólida
- c) detector: contador o película fotográfica

Las técnicas de difracción más importantes son:

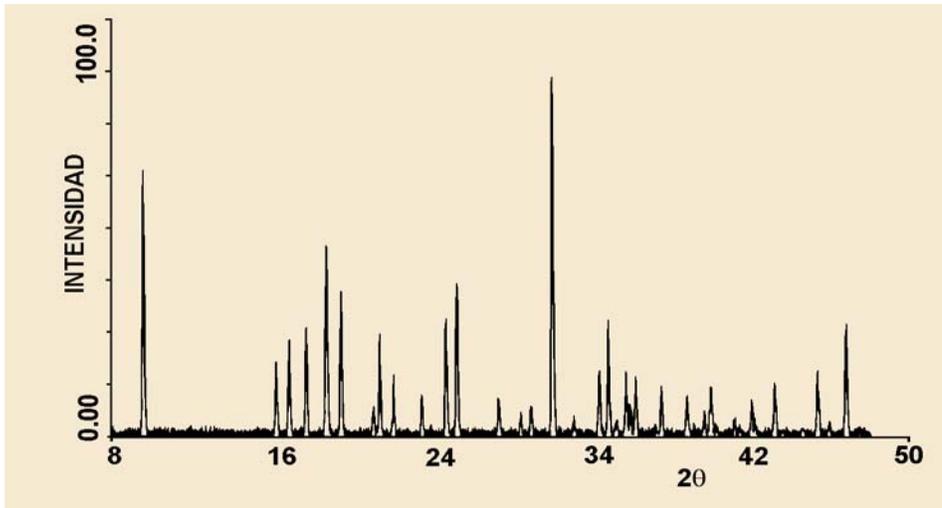
<u>Longitud de onda</u>	<u>Muestra</u>	<u>Detector</u>	<u>Método</u>
Variable	Pieza sólida	Película	Laue
Fija	Monocristal	Película	Rotación (Oscilación)
		Contador	
	Polvo	Película	Precesión
		Contador	Difractométrico
			Debye-Scherrer
			Guinier
			Difractométrico

Una muestra policristalina contiene una gran cantidad de pequeños cristales (de tamaño entre 10^{-7} y 10^{-4} m) que adoptan aleatoriamente todas las orientaciones posibles. Algunos planos hkl en algunos de los cristales estarán orientados, por casualidad, al ángulo de Bragg para la reflexión. Todos los planos de un espaciado d_{hkl} dado difractan al mismo ángulo 2θ respecto al haz incidente de manera que todos los rayos difractados se sitúan en un cono de semiángulo 2θ respecto al haz incidente. Para cada conjunto de planos se producirá la difracción a un ángulo de Bragg diferente dando lugar a una serie de conos de difracción.

El difractómetro de polvo usa un detector de r-x, típicamente un contador Geiger o un detector de centelleo. En la geometría Bragg-Brentano la fuente de r-x y el detector se colocan a igual distancia y ángulo de la superficie de la muestra. El ángulo 2θ se varía de forma continua.



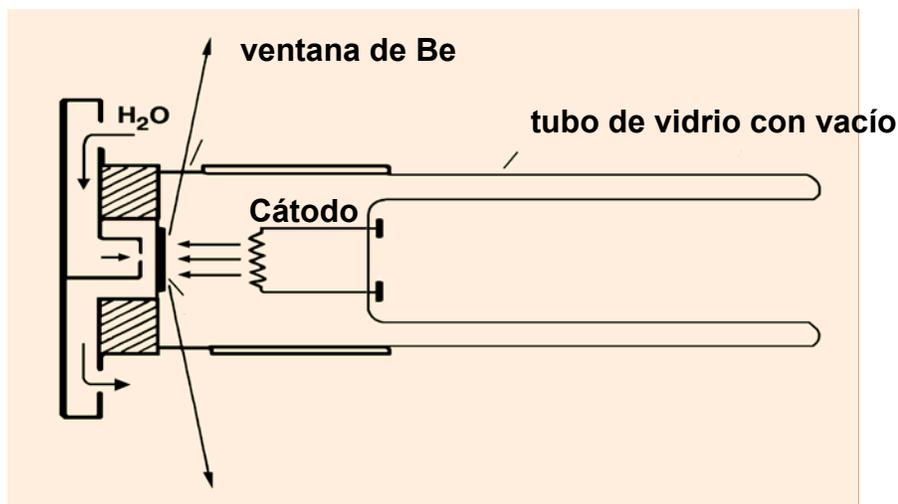
En la figura se observa un difractograma típico. Las intensidades se toman como alturas de los picos o para trabajos de más precisión las áreas. Al pico más intenso se le asigna un valor de 100 y el resto se reescala respecto a éste.



2. EL DIFRACTÓMETRO CONVENCIONAL

2.1 Tubo de rayos X

Los r-x se generan en un dispositivo conocido como tubo de r-x cuyo esquema se representa en la figura. Un generador convencional consiste de un cátodo con un filamento de W que emite e^- que son acelerados bajo vacío por un alto voltaje aplicado a lo largo del tubo (del orden de 30kV). El haz de electrones incide sobre un blanco metálico, ánodo o anticátodo (habitualmente Cu o Mo y menos frecuentemente Cr, Fe o Ag) y se emite el espectro de r-x descrito anteriormente.



En los generadores de ánodo rotatorio, el área donde golpean los e^- se renueva continuamente porque el ánodo está rotando continuamente. En este caso se puede aplicar potencias más altas y por tanto se pueden obtener intensidades de r-X más altas. Además de los dispositivos anteriores, los rayos x como otros tipos de radiación electromagnética pueden generarse mediante fuentes de radiación sincrotrón. Las ventajas más importantes de la radiación sincrotrón es su amplio rango de longitudes de onda y su elevada intensidad.

2.2 Detectores

Existen cuatro tipos de detectores: proporcionales, Geiger, de centelleo y semiconductores. Todos se basan en la capacidad de los r-x para ionizar átomos, bien de un gas (proporcionales o Geiger) o de un sólido (centelleo o semiconductores).

Contadores proporcionales: Consisten en un cilindro metálico lleno con un gas que contiene un fino alambre metálico (ánodo) a lo largo de su eje. La mayor parte de los r-x que entra en el cilindro es absorbida por el gas y esta absorción va acompañada por la ionización del gas produciéndose electrones que se mueven por la acción del campo eléctrico hacia el ánodo mientras que los iones positivos se mueven hacia el cátodo obteniéndose una pequeña corriente eléctrica.

Detectores de centelleo: En este tipo de detector la radiación x se hace incidir sobre un material fluorescente. El flash de luz producida pasa a un fotomultiplicador donde arranca un número de electrones obteniéndose al final un pulso del orden de voltios.

Detectores semiconductores: Se han utilizado tanto Si como Ge. Los r-x causan una excitación originando electrones libres en la banda de conducción y huecos en la banda de valencia, manteniendo un elevado voltaje entre las caras opuestas del cristal se crea un pequeño pulso en un circuito externo que es amplificado hasta el orden de milivoltios.

Detector PSD: Este tipo de detector permite determinar la intensidad de varias líneas de difracción de manera simultánea. Es especialmente útil en medidas a T variable en las que es necesario obtener el difractograma en el menor tiempo posible.

2.3 Muestra y portamuestras. En un difractómetro convencional la muestra se mantiene en posición horizontal y se rota para minimizar los efectos de orientación preferente y favorecer la orientación de los cristales al azar.

El portamuestras convencional tiene una profundidad de 1 mm y es adecuado para muestras del orden de gramos. El porta de bajo fondo es un cristal de Si con una cavidad de 50 micras para pequeñas cantidades de muestra. El porta de retrocarga permite minimizar los efectos de orientación preferente. También es posible el uso de capilares que permiten trabajar en transmisión.



El desplazamiento de la muestra respecto al eje del difractómetro es habitualmente la principal fuente de error en la posición de los picos de difracción. El efecto habitual es un desplazamiento de los picos a menor ángulo para valores de 2θ bajos.

2.4 Ventanas y monocromadores

Con objeto de obtener una buena resolución al mismo tiempo que una buena intensidad en un difractómetro convencional se utilizan los siguientes dispositivos.

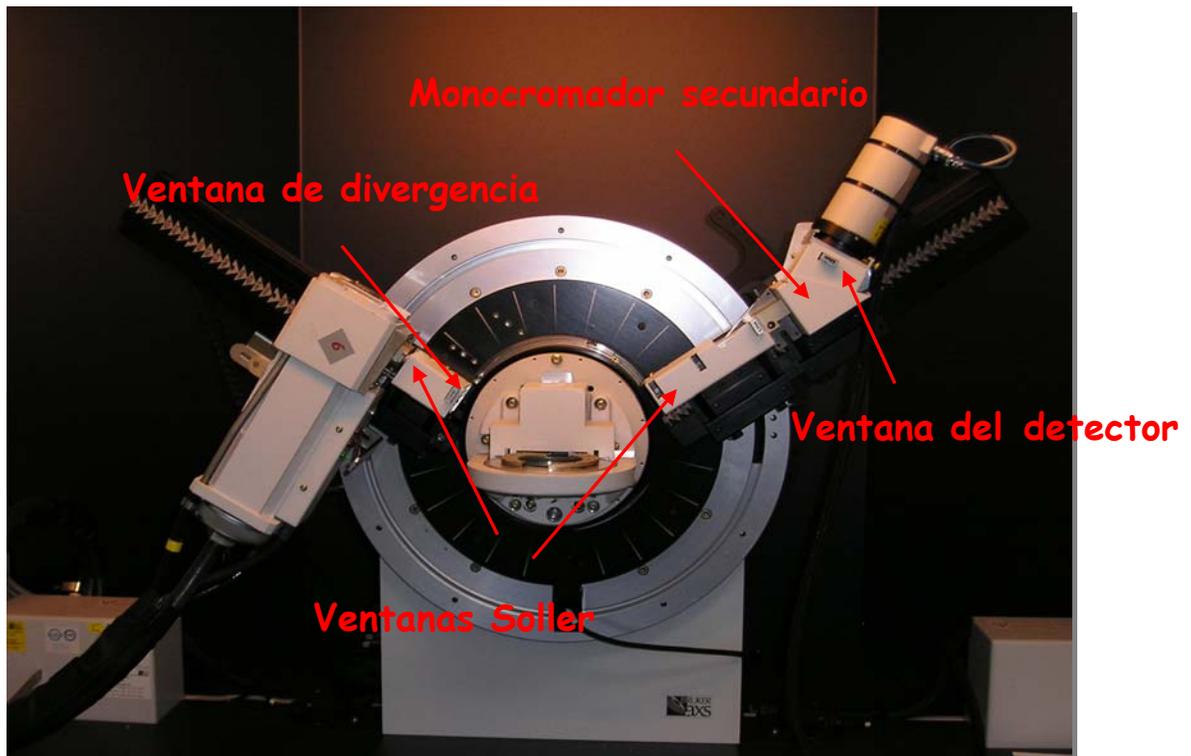
Ventana de divergencia: se coloca en el camino del haz incidente, antes de la muestra. Limitan la divergencia del haz incidente y por tanto el área “iluminada” en la muestra. Su principal función es disminuir el background aunque a costa de disminuir la intensidad de los haces difractados.

Ventana de dispersión: se coloca inmediatamente después de la muestra

Ventana del detector: se coloca antes del detector. Cuanto menor es su abertura mayor es la resolución obtenida pero menor la intensidad obtenida.

Ventanas Soller: consisten en un conjunto de finas placas metálicas paralelas al círculo del difractómetro. Estas placas eliminan una gran proporción de rayos inclinados respecto al plano del círculo del difractómetro.

Monocromador secundario: el más utilizado es de grafito. Consisten en un cristal orientado de manera que la difracción se produce únicamente para una λ determinada. Debe ser mecánicamente resistente, la intensidad difractada debe ser elevada para reducir la pérdida en lo posible, el carácter de mosaico debe ser pequeño para reducir la divergencia. La superficie se curva para enfocar el haz difractado en un área pequeña. El efecto sobre el difractograma es disminuir el background, elimina la señal debida a la K_{β} y disminuye la anchura de los picos.



2.5 Cámaras de T y P variables

También es posible obtener datos de difracción de r-x variando las condiciones de T y/o P. En estos casos es especialmente importante el registro de los picos de difracción de la manera más rápida posible para lo que son especialmente adecuados los detectores tipo PSD.

Entre las aplicaciones de este tipo de equipos se encuentran el estudio de reacciones químicas, transiciones de fase, estudio de disoluciones sólidas, expansión térmica, crecimiento de grano entre otras.



3. PATRÓN DE DIFRACCIÓN DE MUESTRAS POLICRISTALINAS

3.1 Diagrama de difracción de rayos X.

Un difractograma de r-x recoge los datos de intensidad en función del ángulo de difracción (2θ) obteniéndose una serie de picos. Los datos más importantes obtenidos a partir de un difractograma son los siguientes:

- posición de los picos expresada en valores de θ , 2θ , d ó $q = 1/d^2$.
- intensidad de pico. Las intensidades se pueden tomar como alturas de los picos o para trabajos de más precisión las áreas. Al pico más intenso se le asigna un valor de 100 y el resto se reescala respecto a éste.
- perfil de pico. Aunque se utiliza menos que los anteriores la forma de los picos también proporciona información útil sobre la muestra analizada.

3.2 Posición de los picos de difracción.

¿Qué determina las posibles direcciones, es decir los posibles ángulos 2θ , en los que un cristal produce un haz de r-x difractado? Se obtendrá un haz difractado para el conjunto de planos (100), por ejemplo, cuando el haz incidente sobre él satisfaga la Ley de Bragg. Pero la difracción puede producirse también en los planos (110), (111), etc. Es necesaria una relación general que prediga el ángulo de difracción para cualquier conjunto de planos; esta relación se obtiene combinando la Ley de Bragg y la ecuación para el espaciado aplicable al cristal particular de que se trate. Por ejemplo para el sistema cúbico:

$$\frac{1}{\lambda^2} = \frac{(h^2 + k^2 + l^2)}{a^2} \quad \lambda = 2d \sin\theta$$
$$\sin\theta = \lambda/2d$$

$$\sin^2\theta = (\lambda^2/4a^2) (h^2 + k^2 + l^2)$$

Esta ecuación predice para una longitud de onda particular y un cristal cúbico particular con arista de celda unidad a los ángulos a los que puede producirse la difracción.

Las direcciones a las que un haz de λ dada es difractado depende del sistema cristalino al que pertenece el cristal y de sus parámetros de red. Es decir, las direcciones de difracción están determinadas unicamente por la forma y tamaño de la celda unidad.

3.3. Intensidad de los picos de difracción.

La intensidad de los picos de difracción es la segunda característica fundamental de un diagrama de difracción.

Hay seis factores que influyen en la intensidad relativa de las líneas de difracción:

factor de polarización

factor de estructura

factor de multiplicidad

factor de Lorentz

factor de absorción

factor de Temperatura

Factor de polarización: Aunque los electrones dispersan los r-x en todas direcciones la intensidad del haz dispersado depende del ángulo de dispersión, la intensidad es máxima en la dirección del haz incidente y mínima en la dirección perpendicular a la incidente.

Factor de estructura: La dispersión de r-x por un átomo es la resultante de la dispersión por cada electrón. El factor de dispersión atómico, f , de un átomo es por tanto proporcional al n° de e^- que posee ese átomo. Además, la amplitud dispersada por una celda unidad se obtiene sumando la amplitud dispersada por todos los átomos en la celda unidad, de nuevo la suma debe tener en cuenta la diferencia de fase entre todas las ondas dispersadas. La intensidad del haz difractado en la dirección que predice la Ley de Bragg es proporcional al cuadrado del modulo del factor de estructura.

Factor de multiplicidad: Consideremos por ejemplo la reflexión 100 de una red cúbica. En una muestra policristalina algunos de los cristales estarán orientados de manera que se produzca la difracción 100. Otros cristales de diferente orientación pueden estar en una posición tal que las difracciones 010 ó 001 ocurran. El espaciado $d_{100} = d_{010} = d_{001}$ y por tanto forman parte del mismo cono de difracción. El factor de multiplicidad, p , se define como el número de permutaciones de posición y signo de $\pm h, \pm k, \pm l$ para planos que tienen los mismos valores de d y F^2 .

Factor de Lorentz: Incluye ciertos factores trigonométricos que influyen la intensidad del haz difractado. En primer lugar la intensidad difractada es máxima al ángulo de Bragg exacto pero todavía es apreciable a ángulos ligeramente desviados del ángulo de Bragg.

El segundo factor geométrico surge debido a que la intensidad integrada de una reflexión a cualquier ángulo de Bragg depende del número de cristales orientados a ese ángulo. Ese número no es constante aunque la orientación de los cristales sea aleatoria.

El tercer y último factor geométrico tiene en cuenta el hecho de que para ángulos bajos o próximos a 180° se recoge una fracción de cono mucho mayor que alrededor de $2\theta = 90^\circ$ afectando por tanto a la intensidad de la reflexión con un factor de $1/\sin 2\theta_B$.

Los tres factores anteriores se combinan para dar el llamado factor de Lorentz:

$$\text{Factor de Lorentz} = (1/\sin 2\theta)(\cos \theta)(1/\sin 2\theta) = \cos \theta/\sin^2 2\theta = 1/4\sin^2 \theta \cos \theta$$

Éste a su vez se combina con el factor de polarización para dar el factor de polarización-Lorentz:

$$\text{Factor de polarización-Lorentz} = (1 + \cos^2 2\theta)/(\sin^2 \theta \cos \theta)$$

El efecto global de estos factores geométricos es disminuir la intensidad de las reflexiones a ángulos medios respecto a las de ángulos próximos a 0° ó 180°.

Factor de absorción: Tiene en cuenta el efecto de la atenuación de la intensidad conforme la radiación atraviesa la muestra.

Factor de Temperatura: Los átomos no ocupan posiciones fijas en la red sino que están sometidos a una vibración térmica alrededor de sus posiciones de equilibrio. La agitación térmica disminuye la intensidad de un haz difractado ya que degrada la periodicidad de la red en la que se basa la Ley de Bragg.. Este descenso en la intensidad es mayor a ángulos altos que a bajos y se incluye en el cálculo de intensidades mediante el *factor de temperatura*, e^{-2M} . Cualitativamente, e^{-2M} disminuye al aumentar 2θ .

$$M = B(\sin \theta/\lambda)^2$$

Todos los factores anteriores dan lugar a la siguiente ecuación para las intensidades relativas de las líneas de un patrón de difracción:

$$I = |F|^2 p \{ (1 + \cos^2 2\theta) / (\sin^2 \theta \cos \theta) \} e^{-2M}$$

3.4. Perfil de los picos de difracción.

La anchura y la forma de los picos de los picos de un difractograma son el resultado de la combinación de factores instrumentales y de factores basados en la microestructura de la muestra.

El perfil de línea instrumental se origina en el carácter no estrictamente monocromático, la divergencia del haz, la anchura de las ventanas, etc.

La contribución de la muestra al ensanchamiento de los picos se debe fundamentalmente a dos factores: tamaño de cristal y tensiones.

3.5. Difracción y sustancias amorfas.

Un solo átomo dispersa un haz incidente de r-x en todas las direcciones del espacio pero un gran número de átomos ordenados de manera periódica en tres dimensiones formando un cristal dispersan (difractan) los r-x únicamente en unas pocas direcciones. Lo hacen así debido a que la ordenación periódica de los átomos origina una interferencia destructiva de los rayos dispersados en todas direcciones excepto en aquellas que predice la Ley de Bragg.

Los sólidos amorfos tienen estructuras caracterizadas por una ausencia de periodicidad y sólo se mantiene el orden de corto alcance. El resultado es una curva de dispersión de r-x mostrando uno o dos máximos con una anchura que puede llegar a los 10°.

3.6 Obtención de datos: variables.

En un experimento ordinario de difracción es necesario controlar o establecer los valores de los siguientes parámetros:

La potencia del tubo (que a su vez influirá en la intensidad de difracción) se determina mediante la corriente de tubo, es decir el flujo de electrones del filamento al blanco, y mediante el voltaje de tubo, es decir el voltaje aplicado a los electrones que golpean el ánodo.

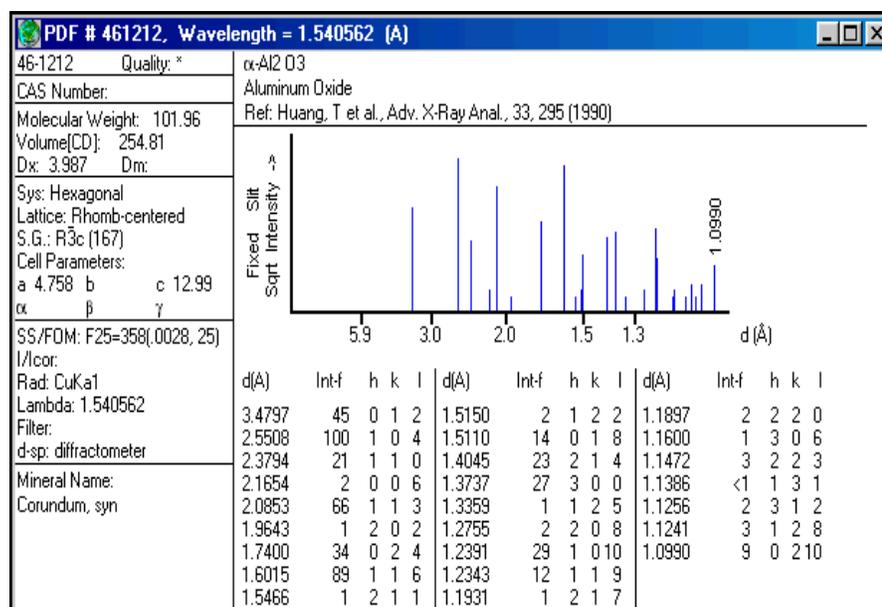
También es necesario seleccionar la apertura de las ventanas de divergencia, dispersión y del detector. Estas ventanas influyen en la intensidad, la resolución y el background del difractograma.

Además de lo anterior es necesario establecer los parámetros de medida. El intervalo de barrido se determina mediante los ángulos inicial y final, el tamaño de paso afecta principalmente a la resolución, en general a menor tamaño de paso mayor resolución; por último el tiempo de paso influye en la relación intensidad/ruido.

4. APLICACIONES DE LA DIFRACCIÓN DE RAYOS X.

4.1 Identificación de fases.

Una fase cristalina dada siempre produce un patrón de difracción característico, bien esté en estado puro o como constituyente de una mezcla. Este hecho es la base para el uso de la difracción como método de análisis químico. El análisis cualitativo se realiza mediante la identificación del patrón de esa fase. Para la identificación cualitativa se usa la Powder Diffraction File, esta base de datos contiene datos de d-I además de información cristalográfica y bibliográfica para gran cantidad de fases crist. de materiales inorgánicos, minerales, productos farmacéuticos, etc.



4.2 Pureza de muestras.

En una mezcla de compuestos cada fase cristalina presente va a contribuir al patrón de difracción de r-x global. En química preparativa de materiales ésto puede utilizarse para identificar el grado de avance de una reacción y la pureza del producto.

La difracción de r-x también puede utilizarse para identificar impurezas, bien sean reactivos que no han reaccionado completamente o subproductos de reacción. Sin embargo esto tiene una limitación: la impureza debe ser cristalina, además la capacidad para detectar una impureza depende de la capacidad de ésta para dispersar la radiación y eso depende de Z.

4.3 Medida de tensiones.

Cuando un grano se somete a una tensión uniforme perpendicular a los planos de difracción el espaciado se hará mayor que d_0 (espaciado en ausencia de tensión) y, según se deduce de la ley de Bragg, el pico de difracción se desplaza a un ángulo más bajo. Si la tensión no es uniforme hay zonas con espaciado mayor que d_0 y zonas con espaciado menor que d_0 produciéndose un ensanchamiento del pico de difracción que es el resultado observado experimentalmente. En la práctica el stress se determina a partir de la posición 2θ de una única reflexión midiendo el espaciado a diferentes valores de ψ (diferentes orientaciones de la muestra).

4.4 Análisis cuantitativo.

Los métodos de análisis cuantitativo basados en la difracción de r-x pueden clasificarse en dos grandes grupos: métodos que emplean picos seleccionados y métodos que utilizan todo el difractograma.

Dentro de los métodos basados en picos seleccionados se encuentran:

- método de difracción-absorción: se basa en la relación de intensidades de un pico en la fase pura y en la mezcla. Requiere el conocimiento de los coeficientes de absorción de la fase pura y de la mezcla, si no se conocen es posible preparar una curva de calibrado.

$X_\alpha = (I_{ij}/I_{ij}^0)(\mu/\mu_j)$ donde i hace referencia al pico y j a la fase.

- método de la adición estándar: en la mezcla debe existir una fase de referencia (i) con un pico no solapado con ningún pico de la fase a analizar (j). La metodología consiste en la adición de una cantidad conocida de fase pura j, c'_j .

$I_{ij}/I_{ii} = K(c'_j + c_j)$ donde I_{ij}/I_{ii} es la relación entre las áreas integradas de los picos seleccionados para la fase analizada y la referencia, K es la pendiente de la recta de I_{ij}/I_{ii} frente a la cantidad añadida y c_j es la fracción en peso de j inicial.

- método del estándar interno: en este método la intensidad integrada de un pico de la fase analizada se compara con la intensidad de un pico de una fase añadida en proporciones conocidas.

$I_{ij}/I_{is} = k(c_j/c_s)$ donde s hace referencia al estándar

El material usado como estándar debe cumplir una serie de requisitos: químicamente estable, sin picos solapados con la fase analizada, sin orientación preferente, etc.

La ecuación anterior es la base del método de la relación entre áreas integradas relativas (Reference Intensity Ratio, RIR).

$c_i = (I_i I_j^{rel} c_j) / (I_j I_i^{rel} RIR_{i,j})$

Los valores para el parámetro se obtienen mediante calibración o calculados a partir de otros RIR.

Dentro de los métodos que utilizan todo el difractograma se encuentran:

- método de descomposición del difractograma. Se basa en la separación del difractograma en los difractogramas individuales de cada componente de la mezcla, una vez separados se asignan las áreas integradas a cada componente y se aplican las metodologías anteriores.

- método de Rietveld. En este caso se considera el difractograma total como la suma de los patrones individuales de cada fase y se extrae la información sin separar en componentes. Es necesario conocer la estructura cristalina de las fases componentes y se minimiza la diferencia entre el difractograma experimental y el calculado:

$$R = \sum w_i |Y_i(o) - Y_i(c)|^2$$

donde $Y_i(o)$ e $Y_i(c)$ son la intensidad observada y calculada respectivamente en el punto i -ésimo del conjunto de datos. La información cuantitativa de cada fase se obtiene de los valores de los factores de escala.

4.5 Determinación de diagramas de fase.

La difracción de r-x junto con el análisis térmico y la microscopía son las técnicas más utilizadas para establecer los diagramas de fase.

Consideremos por ejemplo una aleación formada por dos metales A y B con dos soluciones sólidas terminales α y β ambas cúbicas centradas en las caras y una fase intermedia γ cúbica centrada en el cuerpo. La determinación del diagrama de fases mediante rayos-x normalmente comienza con la determinación de los equilibrios a T ambiente. El primer paso es preparar una serie de aleaciones de composición (8 en el ejemplo de la diapositiva) conocida a las que se deja alcancen el equil. con un enfriamiento lento y se registra el patrón de difracción de r-x.

Una vez determinado el diagrama a T ambiente para el estudio a elevada T se deja que la aleación alcance el equ. a esa T y se enfria rápidamente, entonces se registra el patrón de difracc. a T ambiente. En algunos casos las fases estables a alta T no son estables al enfriar y hay que utilizar cámaras de alta T para registrar el patrón in situ.

4.6 Determinación de estructuras cristalinas

El proceso de determinación de una estructura mediante drx comienza con la toma de datos con suficiente precisión en un intervalo amplio de 2θ . La siguiente etapa es el indexado, los programas más habituales para llevar a cabo el indexado son ITO, TREOR y DICVOL entre otros. La siguiente etapa, ajuste de perfil, permite asignar intensidades, forma y anchura de picos, background; existen dos técnicas diferentes: el método de Le Bail y el método de Pawley. Una vez obtenidas las intensidades de las reflexiones es necesario obtener una aproximación inicial de la estructura, para ello se pueden emplear métodos tradicionales como los de Patterson o directos así como métodos basados en el espacio directo. Por último se realiza el refinamiento de la estructura utilizando el método de Rietveld en el que se minimiza la diferencia entre la intensidad calculada y la medida experimentalmente.

4.7 Estudio de texturas.

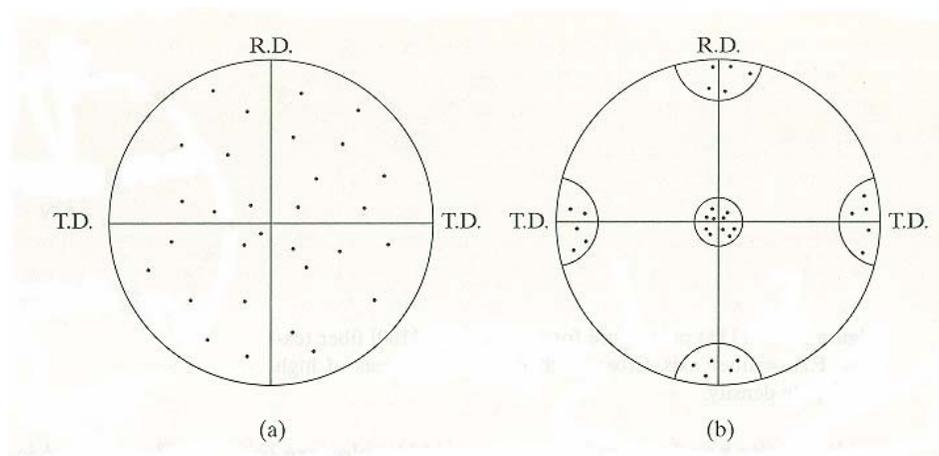
Cada grano en un agregado policristalino normalmente tiene una orientación cristalográfica diferente de la de sus vecinos. Considerado como un todo las orientaciones de todos los granos pueden estar aleatoriamente distribuidas o pueden tender a agruparse, en mayor o menor grado alrededor de una o varias orientaciones particulares. Cualquier agregado caracterizado por esta condición se dice que posee *orientación preferente o textura*. La orientación preferente puede tener una gran influencia sobre las intensidades de los picos de difracción.

La orientación preferente es un fenómeno muy frecuente, en metales, materiales cerámicos, películas semiconductoras y recubrimientos en general entre otros. De hecho, la presencia de orientación preferente es la regla habitual, no la excepción.

Las texturas más frecuentes son en forma de fibras o en forma de láminas. En la textura fibrosa en la mayoría de los granos la misma dirección cristalográfica $[uvw]$ es paralela o casi paralela al eje del alambre. En el caso de la textura en láminas la mayoría de los granos están orientados con cierto plano cristalográfico (hkl) aproximadamente paralelo a la superficie de la lámina y una dirección en ese plano $[uvw]$ aproximadamente paralela a la dirección en la que se aplanó la lámina.

La mayoría de las texturas laminares, sin embargo, sólo pueden describirse mediante la suma de un número de orientaciones ideales o componentes de textura; esto sólo puede hacerse mediante una descripción gráfica tal como la *figura de polo*.

El uso de las figuras de polo para representar texturas puede ilustrarse mediante el siguiente ejemplo: supongamos una lámina de un metal cúbico que contiene sólo 10 granos y la orientación de esos granos es conocida. Las orientaciones de esos 10 granos puede resumirse representando las posiciones de los polos $\{100\}$ en una única proyección estereográfica con el plano de proyección paralelo a la superficie de la lámina. Puesto que cada grano posee tres polos $\{100\}$ habrá un total de 30 polos representados en la proyección. Si los granos tienen una orientación completamente aleatoria esos polos aparecerán uniformemente distribuidos sobre la proyección. Sin embargo, si existe orientación preferente los polos tenderán a agruparse en ciertas áreas de la proyección dejando otras vacías.



Para determinar experimentalmente la textura de un material se fija la posición de tubo y detector (2θ) para estudiar una reflexión (hkl) determinada. A continuación se analiza la muestra moviéndola para recoger la intensidad de toda la esfera.

4.8 Difracción de R-X a Temperatura variable.

La drx puede realizarse sometiendo la muestra a un programa de T controlado. De esta manera es posible realizar estudios como los siguientes.

- Seguimiento del grado de avance de una reacción química.
- Seguimiento de transiciones de fase.
- Estudio de disoluciones sólidas.
- Determinación de coeficientes de expansión térmica.
- Estudios de crecimiento de grano.

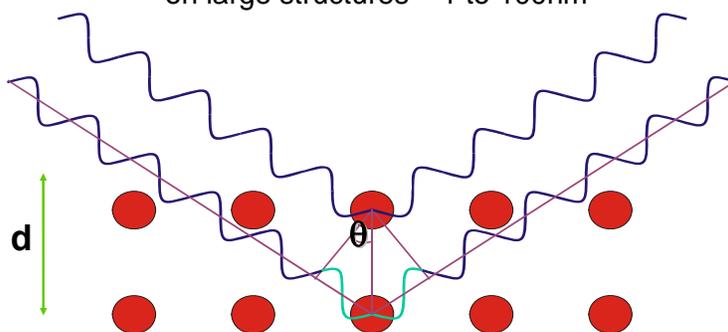
4.9 Dispersión de rayos X a bajo ángulo.

La dispersión de r-x a bajo ángulo (SAXS) es una técnica analítica empleada para la caracterización estructural de materiales en el rango de los nanómetros. La muestra es irradiada con un haz de r-x monocromático y a partir de la distribución de intensidades a muy bajo ángulo es posible obtener información sobre tamaño o distribución de tamaños de partículas, forma de partículas y estructura interna.

Esta técnica se emplea en partículas con un tamaño comprendido entre 0.5 y 50 nm en materiales tales como: cristales líquidos, películas de polímeros, microemulsiones, catalizadores, proteínas, virus etc.

$$2d \sin \theta = n\lambda \text{ or } d = n\lambda/2\sin \theta$$

Small angles ($< 5^\circ$) give information on large structures – 1 to 100nm



El equipo necesario para realizar este tipo de análisis tiene diferencias notables respecto a un difractómetro convencional. Normalmente se trabaja en transmisión. Es necesario un haz de r-x muy fino de manera que pueda ser interceptado sin bloquear la intensidad dispersada, una mayor distancia de la muestra al detector permite que se separe el haz dispersado del incidente y disminuye el background. Es necesario también que exista vacío desde la fuente de r-x hasta el detector, además se utiliza un detector PSD.

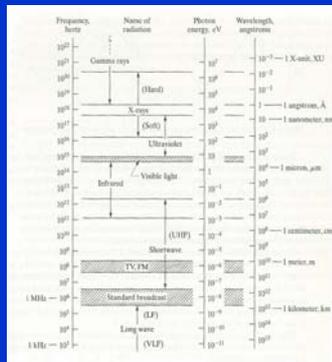
Difracción de Rayos X

Universidad Politécnica de Cartagena

Dpto. Ingeniería Minera, Geológica y Cartográfica

José Pérez Pérez

1.1 Espectro electromagnético y Rayos X



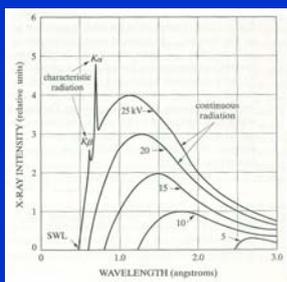
$$1 \text{ \AA} = 10^{-10} \text{ m}$$

$$1 \text{ nm} = 10^{-9} \text{ m} = 10 \text{ \AA}$$

$$\lambda = c/v$$

$$E = h \cdot v$$

1.1 Espectro electromagnético y Rayos X



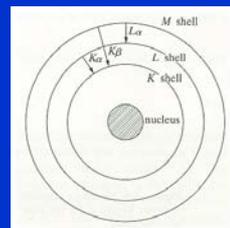
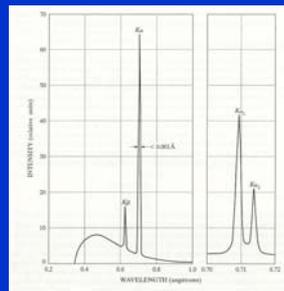
$$E = e \cdot V = h \cdot v_{\text{max}} \rightarrow v_{\text{max}} = e \cdot V/h$$

$$\lambda_{\text{min}} = c/v_{\text{max}} = (h \cdot c)/(e \cdot V)$$

$$\lambda_{\text{min}} = 12400/V$$

$$I_{\text{cont}} = A i Z V^m$$

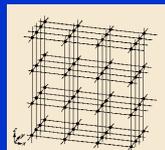
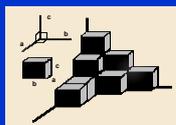
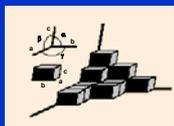
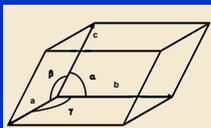
1.1 Espectro electromagnético y Rayos X



$$I_{\text{Kline}} = Bi(V - V_K)^n$$

$$v = c(Z - \sigma)$$

1.2 Estado cristalino



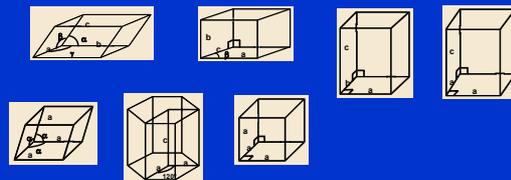
1.2 Estado cristalino

Parámetros de celda unidad

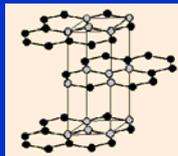
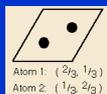
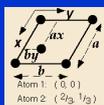
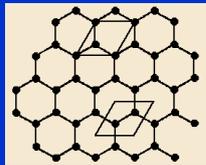
Sistema cristalino

- $a \neq b \neq c$ $\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$
- $a \neq b \neq c$ $\alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta \neq 90^\circ$
- $a \neq b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
- $a = b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
- $a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$
- $a = b \neq c$ $\alpha = \beta = 90^\circ \neq \gamma = 120^\circ$
- $a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$

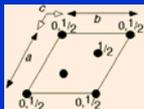
- Triclinico
- Monoclínico
- Ortorrónico
- Tetragonal
- Trigonal
- Hexagonal
- Cúbico



1.2 Estado cristalino

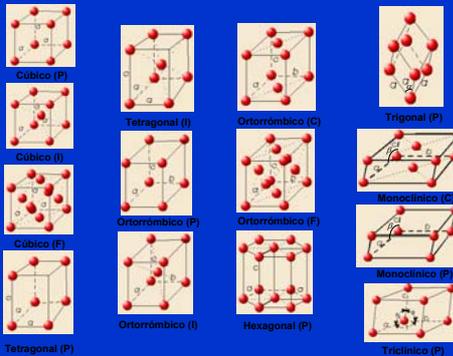


$a = b \neq c$
 $\alpha = \beta = 90^\circ$
 $\gamma = 120^\circ$
Posiciones atómicas
(0,0,0) (2/3,1/3,0)
(0,0,1/2) (1/3,2/3,1/2)

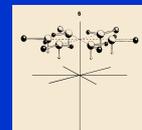
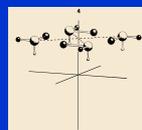
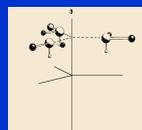
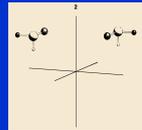
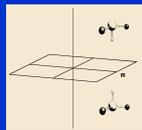
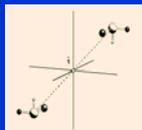


1.2 Estado cristalino

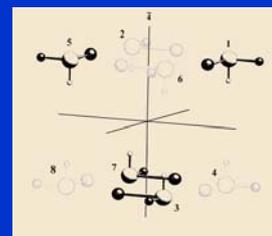
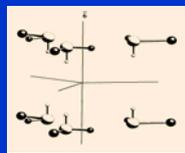
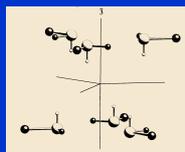
Redes de Bravais



1.2 Estado cristalino

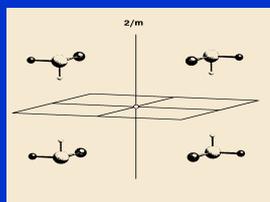


1.2 Estado cristalino



1.2 Estado cristalino

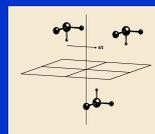
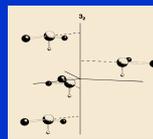
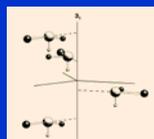
Grupos puntuales de simetría



Sistema	Simetría característica	Grupos puntuales
Cúbico	4 ejes de rotación ternarios a 109.47°	23, 432, m3, 43m, m3m
Tetragonal	1 eje cuaternario	4, 422, 4, 4/m, 4/mmm, 4mm, 42m
Ortorrómbico	3 ejes de rotación binarios a 90°	222, mm2, mmm
Trigonal	1 eje ternario	3, 32, 3, 3m, 3m
Hexagonal	1 eje de orden seis	6, 622, 6, 6/m, 6/mmm, 6mm, 6m2
Monoclínico	1 eje binario o un plano de reflexión	2, m, 2/m
Triclínico	Ninguna	1, 1

1.2 Estado cristalino

Elementos de simetría traslacional



Elemento de simetría	Símbolo
Eje helicoidal de orden 2	2_1
Eje helicoidal de orden 3	$3_1, 3_2$
Eje helicoidal de orden 4	$4_1, 4_2, 4_3$
Eje helicoidal de orden 6	$6_1, 6_2, 6_3, 6_4, 6_5$
Plano de deslizamiento, traslación a/2	a
Plano de deslizamiento, traslación b/2	b
Plano de deslizamiento, traslación c/2	c
Plano de deslizamiento, traslación a/2 + b/2, a/2 + c/2 ó b/2 + c/2	n
Plano de deslizamiento, traslación a/3 + b/3, a/3 + c/3 ó b/3 + c/3	d

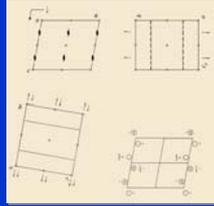
1.2 Estado cristalino

Grupos puntuales de simetría
+
Elementos de simetría traslacional
+
Redes de Bravais



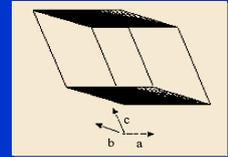
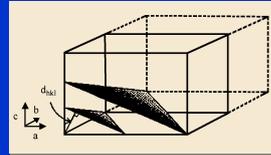
230
grupos espaciales de simetría

P2₁/c



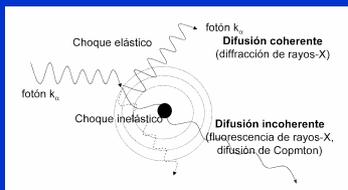
1.2 Estado cristalino

Índices de Miller



Sistema cristalino	Expresión para d _{hkl}
Cúbico	$1/d^2 = (h^2 + k^2 + l^2)/a^2$
Tetragonal	$1/d^2 = (h^2 + k^2)/a^2 + l^2/c^2$
Ortrorrómbico	$1/d^2 = h^2/a^2 + k^2/b^2 + l^2/c^2$
Hexagonal	$1/d^2 = 4(h^2 + hk + k^2)/3a^2 + l^2/c^2$
Monoclínico	$1/d^2 = (1/\sin^2\beta)(h^2/a^2 + k^2\sin^2\beta/b^2 + l^2/c^2 - 2hlc\cos\beta/ac)$
Triclinico	Expresión compleja

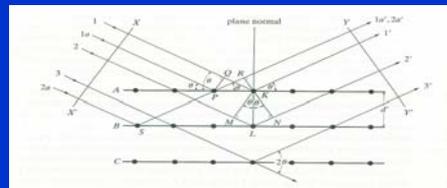
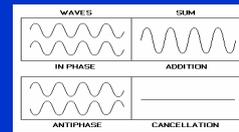
1.3 Interacción de los R-X con la materia. Difracción



Interacción rayos X - materia

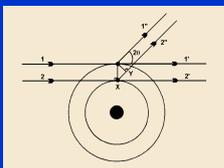
- Dispersión
 - Dispersión de Thomson
 - Dispersión de Compton
- Absorción
 - Calor
 - Fluorescencia

1.3 Interacción de los R-X con la materia. Difracción

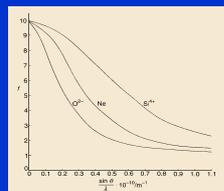


Ley de Bragg: $n \lambda = 2 d_{hkl} \sin \theta$

1.3 Interacción de los R-X con la materia. Difracción



factor de dispersión atómico $f =$ amplitud dispersada por un átomo



factor de estructura $F_{hkl} =$ amplitud dispersada por los átomos en la celda unidad

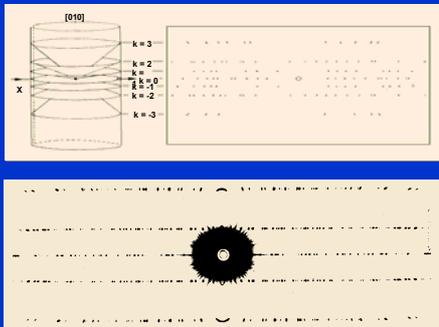
amplitud dispersada por un electrón

1.4 Métodos experimentales de difracción

Longitud de onda	Muestra	Detector	Método
Variable	Pieza sólida	Película	Laue
		Contador	Rotación (Oscilación) Weissenberg Precesión
Fija	Monocrystal	Película	Difractométrico
		Contador	
Fija	Polvo	Película	Debye-Scherrer Guinier
		Contador	Difractométrico

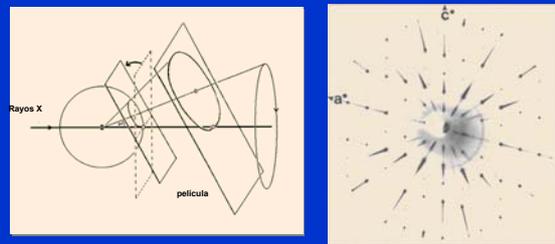
1.4 Métodos experimentales de difracción

Método de Rotación (Oscilación)



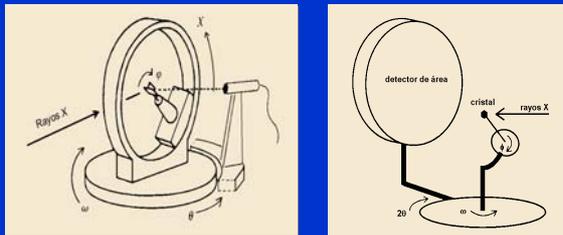
1.4 Métodos experimentales de difracción

Método de Precesión

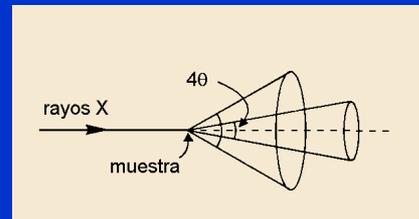
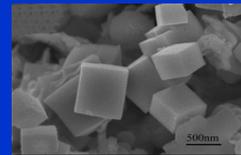


1.4 Métodos experimentales de difracción

Método Difractométrico (en monocristal)

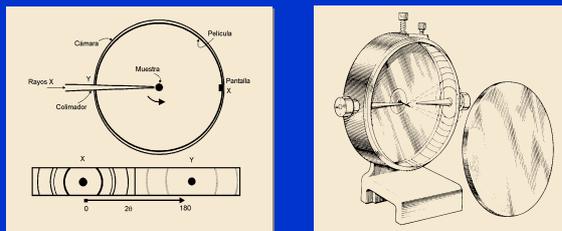


1.4 Métodos experimentales de difracción



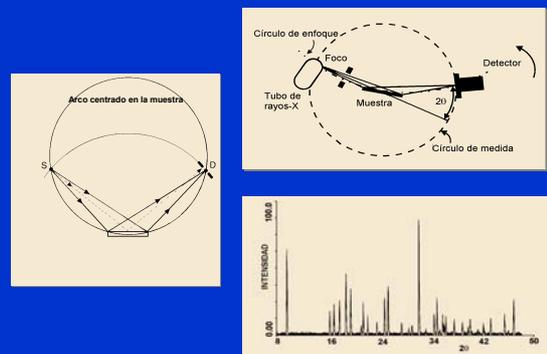
1.4 Métodos experimentales de difracción

Cámara de Debye-Scherrer

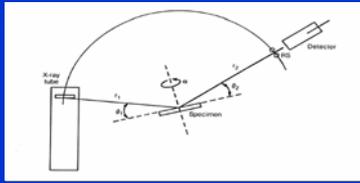


1.4 Métodos experimentales de difracción

Método difractométrico

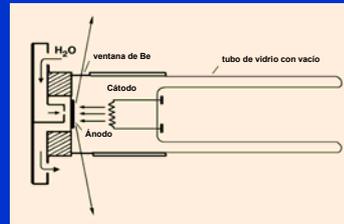


1.4 Métodos experimentales de difracción



Tipo	Tubo	Muestra	Detector	r_1	r_2
Bragg-Brentano $\theta:2\theta$	Fijo	Varía como θ	Varía como 2θ	Fijo	$= r_1$
Bragg-Brentano $\theta:\theta$	Varía como θ	Fijo	Varía como θ	Fijo	$= r_1$

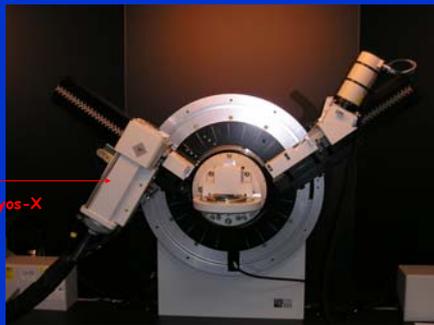
2.1 Tubo de Rayos X



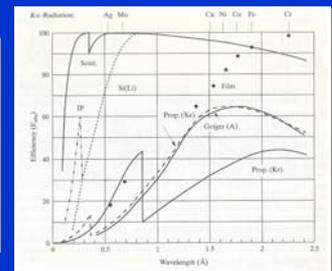
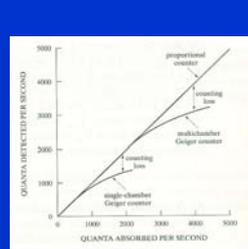
generadores {
- tubo sellado
- ánodo rotatorio
- sincrotrón

Ánodo	$K\alpha$ promediada(Å)
Cr (Z = 24)	2.29100
Fe (Z = 26)	1.93736
Cu (Z = 29)	1.541838
Mo (Z = 42)	0.710730

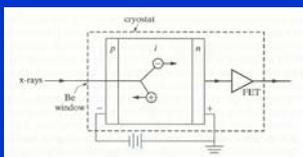
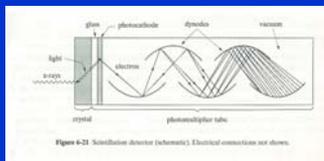
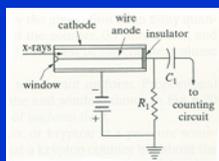
2.1 Tubo de Rayos X



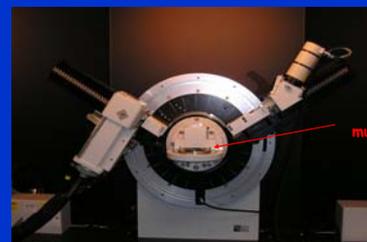
2.2 Detectores



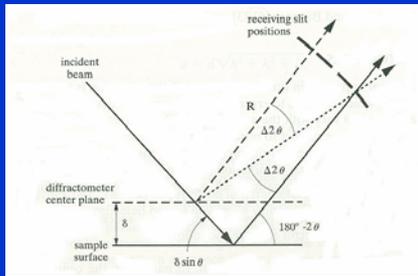
2.2 Detectores



2.3 Muestra y portamuestras



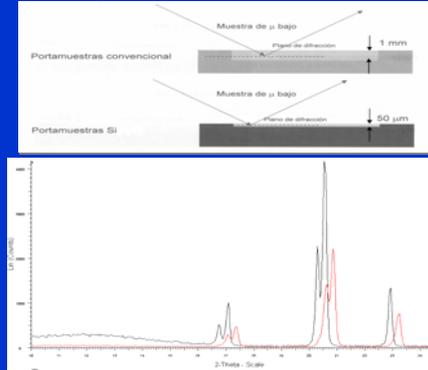
2.3 Muestra y portamuestras



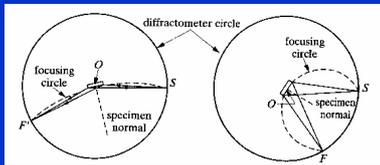
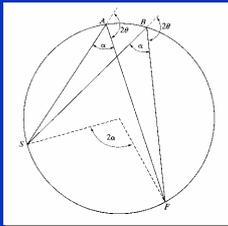
$$\Delta d/d = - (D \cos^2 \theta) / R \sin \theta$$

2.3 Muestra y portamuestras

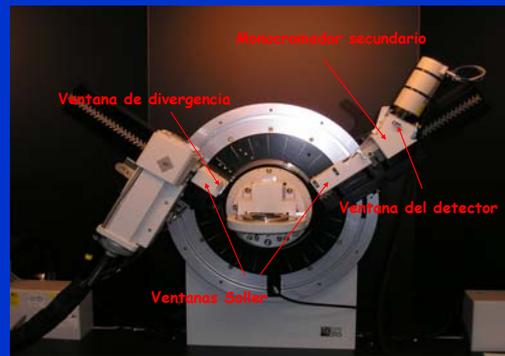
$$\phi(x) = 1 - \exp(-\mu x \{ (1/\sin \theta) + 1/\sin(2\theta - \tau) \})$$



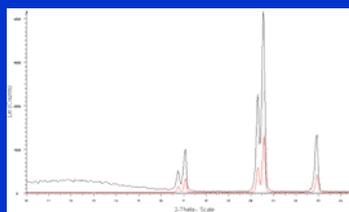
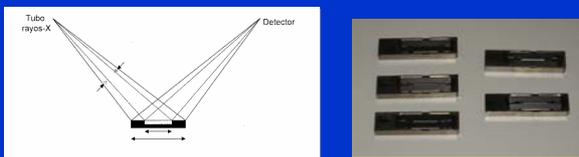
2.4 Ventanas y monocromadores



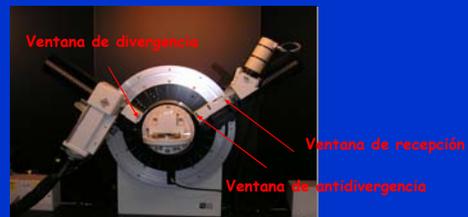
2.4 Ventanas y monocromadores



2.4 Ventanas y monocromadores



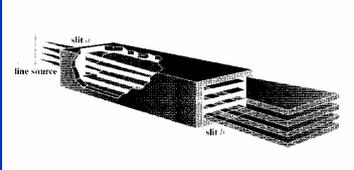
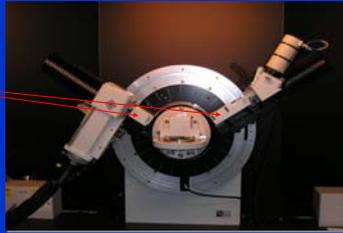
2.4 Ventanas y monocromadores



	Resolución	Intensidad
V. divergencia	1 mm	2 mm
V. antivergencia	1 mm	2 mm
V. recepción	0.1 mm	0.2 mm

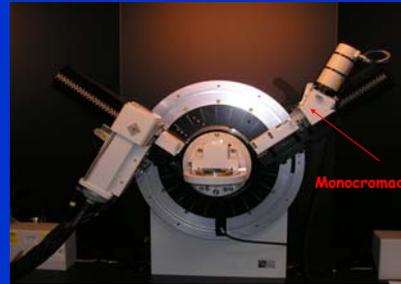
2.4 Ventanas y monocromadores

Ventanas de Si



2.4 Ventanas y monocromadores

Monocromador de grafito

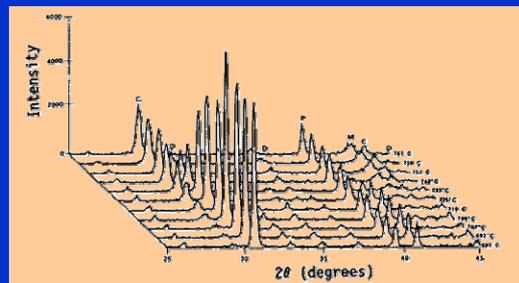


- disminuye el background
- elimina la $K\beta$
- menor anchura de pico

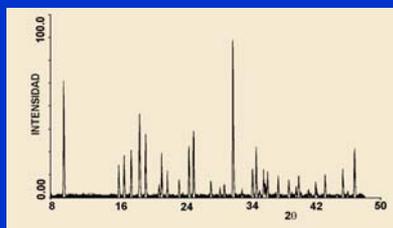
2.5 Cámaras de T y P variables



2.5 Cámaras de T y P variables



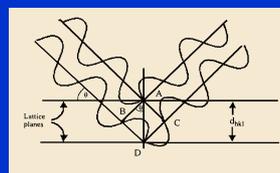
3.1 Diagrama de difracción de rayos x



Características de un patrón de difracción

- Posición de pico (θ , 2θ , d , q)
- Intensidad de pico
- Perfil de pico

3.2 Posición de los picos de difracción



Sistema cristalino	Expresión para d_{hkl}
Cúbico	$1/d^2 = (h^2 + k^2 + l^2)/a^2$
Tetragonal	$1/d^2 = (h^2 + k^2)/a^2 + l^2/c^2$
Ortorrómico	$1/d^2 = h^2/a^2 + k^2/b^2 + l^2/c^2$
Hexagonal	$1/d^2 = 4(h^2 + hk + k^2)/3a^2 + l^2/c^2$
Monoclinico	Expresión compleja
Triclinico	Expresión compleja

$$1/d^2 = (h^2 + k^2 + l^2)/a^2$$

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

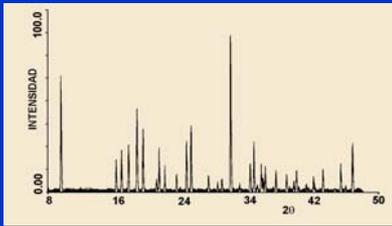
$$\sin \theta = \lambda / 2d$$

$$\sin^2 \theta = (\lambda^2 / 4a^2) (h^2 + k^2 + l^2)$$

$$1/d^2 = (h^2 + k^2)/a^2 + l^2/c^2$$

$$\sin^2 \theta = (\lambda^2 / 4) ((h^2 + k^2)/a^2 + l^2/c^2)$$

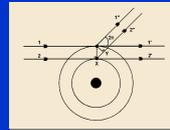
3.3 Intensidad de los picos de difracción



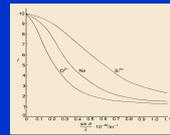
- Factor de polarización
- Factor de Lorentz
- Factor de estructura
- Factor de absorción
- Factor de multiplicidad
- Factor de Temperatura

3.3 Intensidad de los picos de difracción

Factor de polarización $I \sim \frac{1}{2} (1 + \cos^2 2\theta)$



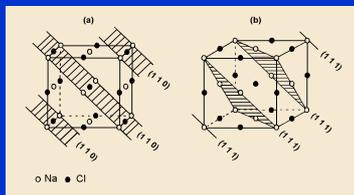
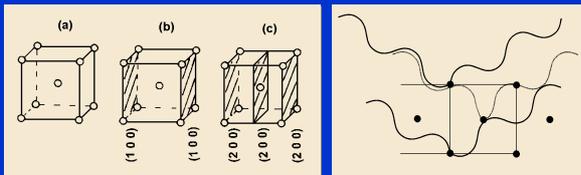
factor de dispersión atómico f = $\frac{\text{amplitud dispersada por un átomo}}{\text{amplitud dispersada por un electrón}}$



factor de estructura F_{hkl} = $\frac{\text{amplitud dispersada por los átomos en la celda unidad}}{\text{amplitud dispersada por un electrón}}$

$I \sim |F|^2$

3.3 Intensidad de los picos de difracción



○ Na ● Cl

3.3 Intensidad de los picos de difracción

Ausencias sistemáticas

Elemento de simetría	Reflexión afectada	Condición para ausencia sistemática
Eje helicoidal de orden 2 (2_1) sobre a	$h 0 0$	$h = 2n + 1$
Eje helicoidal de orden 4 (4_2) sobre b	$0 k 0$	$k = 2n + 1$
Eje helicoidal de orden 6 (6_3) sobre c	$0 0 l$	$l = 2n + 1$
Eje helicoidal de orden 3 ($3_1, 3_2$) sobre c	$0 0 l$	$l = 3n + 1, 3n + 2$
Plano de deslizamiento \perp a a		
Traslación $b/2$ (deslizamiento b)	$0 k l$	$k = 2n + 1$
Traslación $c/2$ (deslizamiento c)		$l = 2n + 1$
Traslación $b/2 + c/2$ (deslizamiento n)		$k + l = 2n + 1$
Traslación $b/4 + c/4$ (deslizamiento d)		$k + l = 4n + 1, 2 \text{ ó } 3$
Red contrada tipo A	$h k l$	$k + l = 2n + 1$
Red contrada tipo B		$h + l = 2n + 1$
Red contrada tipo C		$h + k = 2n + 1$
Red contrada en todas las caras (F)		$h + k = 2n + 1, h + l = 2n + 1$
		$k + l = 2n + 1$
Red contrada en el interior (I)		$h + k + l = 2n + 1$

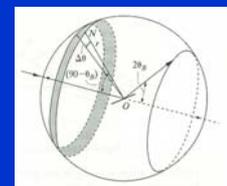
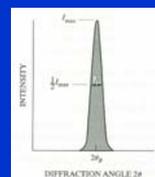
3.3 Intensidad de los picos de difracción

Cristal cúbico: $d_{100} = d_{010} = d_{001}$

Factor de multiplicidad (p): $\pm h, \pm k, \pm l$ para planos con igual d y P^2

Cubic:	$\frac{hkl}{48^*}$	$\frac{hhl}{24}$	$\frac{0kl}{24^*}$	$\frac{0kk}{12}$	$\frac{hhh}{8}$	$\frac{00l}{6}$
Hexagonal and Rhombohedral:	$\frac{hk \cdot l}{24^*}$	$\frac{hh \cdot l}{12^*}$	$\frac{0k \cdot l}{12^*}$	$\frac{hk \cdot 0}{12^*}$	$\frac{hh \cdot 0}{6}$	$\frac{0k \cdot 0}{6}$
Tetragonal:	$\frac{hkl}{16^*}$	$\frac{hhl}{8}$	$\frac{0kl}{8}$	$\frac{hkl}{8^*}$	$\frac{hh0}{4}$	$\frac{0kl}{4}$
Orthorhombic:	$\frac{hkl}{8}$	$\frac{0kl}{4}$	$\frac{h0l}{4}$	$\frac{hkl}{4}$	$\frac{hh0}{2}$	$\frac{0kl}{2}$
Monoclinic:	$\frac{hkl}{4}$	$\frac{h0l}{2}$	$\frac{0kl}{2}$			
Triclinic:	$\frac{hkl}{2}$					

3.3 Intensidad de los picos de difracción



$\Delta N/N = \Delta\theta \cos \theta_0/2$

$I_{\text{max}} \sim 1/\sin \theta_0$

$B \sim 1/\cos \theta_0$

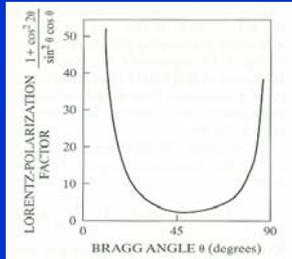
$I \sim (1/\sin \theta_0)(1/\cos \theta_0) \sim 1/\sin 2\theta_0$



3.3 Intensidad de los picos de difracción

$$\text{Factor de Lorentz} = \frac{1}{\sin 2\theta} \cos \theta \frac{1}{\sin 2\theta} = \frac{\cos \theta}{\sin^2 2\theta} = \frac{1}{4 \sin^2 \theta \cos \theta}$$

$$\text{Factor de polarización-Lorentz} = \frac{1 + \cos^2 2\theta}{\sin^2 \theta \cos \theta}$$



3.3 Intensidad de los picos de difracción

$$\text{Factor de absorción } A = 1/2\mu \text{ Independiente de } \theta$$

$$\text{Factor de temperatura } e^{-2M}$$

$$M = B(\sin \theta/\lambda)^2$$

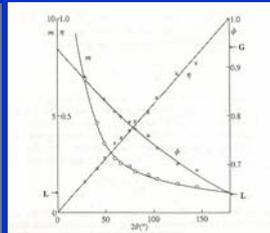
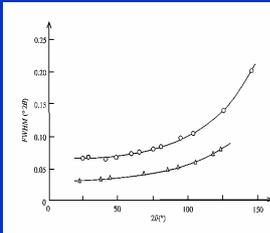
- Factor de polarización
- Factor de estructura
- Factor de multiplicidad
- Factor de Lorentz
- Factor de absorción
- Factor de Temperatura

$$I = |F|^2 p \left\{ \frac{1 + \cos^2 2\theta}{\sin^2 \theta \cos \theta} \right\} e^{-2M}$$

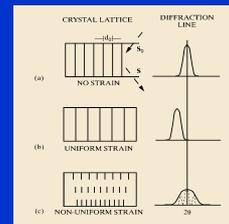
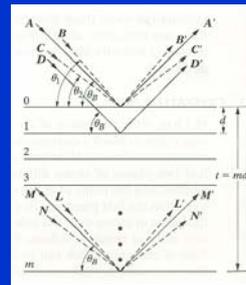
3.4 Perfil de los picos de difracción

$$H_{hkl}(2\theta) = f_{hkl}(2\theta) * g(2\theta)$$

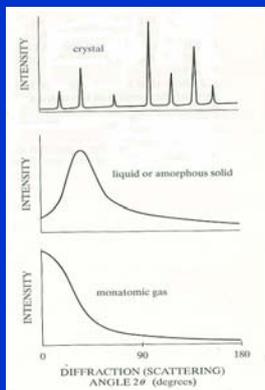
$$FWHM^2 = U \tan^2 \theta + V \tan \theta + W$$



3.4 Perfil de los picos de difracción



3.5 Difracción y sustancias amorfas



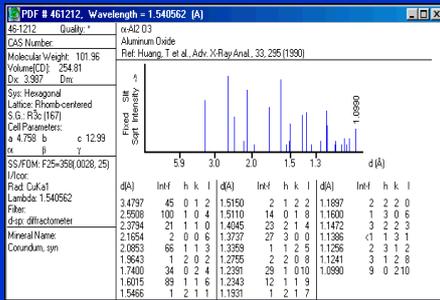
3.5 Obtención de datos: variables

Potencia de tubo { Intensidad de corriente 20-40 mA
 Voltaje 30-40 kV

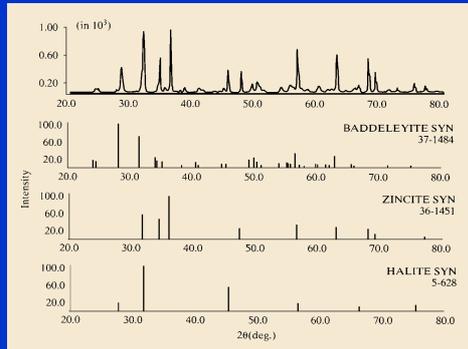
Ventanas { Divergencia
 Dispersión Resolución Estadística
 Recepción

Parámetros de medida { Intervalo de barrido { 2θ inicial 4-10°
 2θ final 60-100°
 Tamaño de paso 0.05-0.01°
 Tiempo de paso 3-30 s

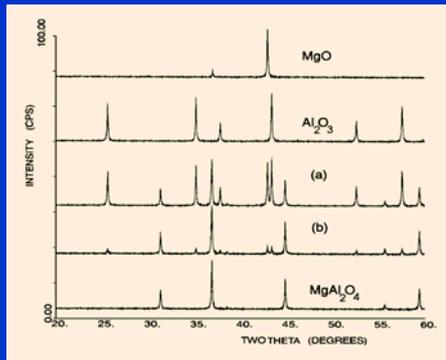
4.1 Identificación de fases



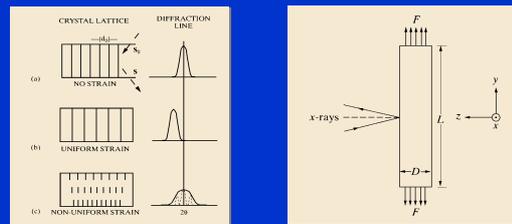
4.1 Identificación de fases



4.2 Pureza de muestras



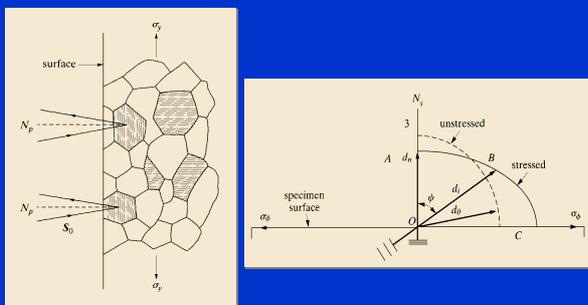
4.3 Medida de tensiones



$$\sigma_y = F/A \quad \epsilon_y = \frac{\Delta L}{L} = \frac{L_f - L_0}{L_0} \quad \epsilon_x = \epsilon_z = \nu \epsilon_y \quad \epsilon_z = \frac{d_n - d_0}{d_0}$$

$$\sigma_y = E \epsilon_y \quad \epsilon_x = \epsilon_z = \frac{D_0 - D_f}{D_0} \quad \sigma_y = -\frac{E}{\nu} \left(\frac{d_n - d_0}{d_0} \right)$$

4.3 Medida de tensiones

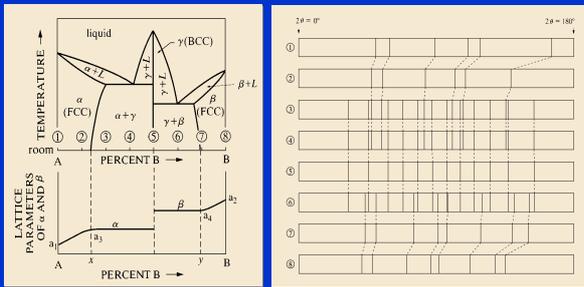


4.4 Análisis cuantitativo

Métodos de análisis

- Picos seleccionados
 - difracción-absorción $c_j = (I_j/I_j^0)(\mu/\mu_j)$
 - adición estándar $I_j/I_a = K(c_j' + c_j)$
 - estándar interno $I_j/I_a = k(c_j/c_s)$
 - métodos RIR $c_i = (I_i I_j^0 c_j) / (I_j I_i^0 c_i)$
- Todo el difractograma
 - descomposición del difractograma
 - Rietveld

4.5 Determinación de diagramas de fase



4.6 Determinación de estructuras cristalinas

Sistema cristalino	Expresión para d_{hkl}
Cúbico	$1/d^2 = (h^2 + k^2 + l^2)/a^2$
Tetragonal	$1/d^2 = (h^2 + k^2)/a^2 + l^2/c^2$
Ortorrómbico	$1/d^2 = h^2/a^2 + k^2/b^2 + l^2/c^2$
Hexagonal	$1/d^2 = 4(h^2 + hk + k^2)/3a^2 + l^2/c^2$
Monoclinico	$1/d^2 = (1/\sin^2\beta)(h^2/a^2 + k^2/\sin^2\beta/b^2 + l^2/c^2 - 2hkl\cos\beta/ac)$
Triclinico	Expresión compleja

Indexado en patrones de cristales cúbicos

$$\text{sen}^2 \theta = \frac{\lambda^2}{4a^2} (h^2 + k^2 + l^2)$$

$$\text{sen}^2 \theta_1 = \frac{(h_1^2 + k_1^2 + l_1^2)}{(h_2^2 + k_2^2 + l_2^2)}$$

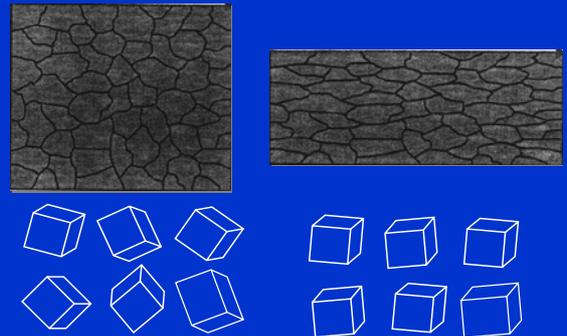
$$\text{sen}^2 \theta_2 = \frac{(h_2^2 + k_2^2 + l_2^2)}{(h_2^2 + k_2^2 + l_2^2)}$$

Indices de Miller	Tipo de red		
	Primitiva, P sin ausencias sistemáticas	Centrada en el cuerpo, I	Centrada en las caras, F
1 0 0	✓	x	x
1 1 0	✓	✓	x
1 1 1	✓	x	✓
2 0 0	✓	✓	✓
2 1 0	✓	x	x
2 1 1	✓	✓	x
2 2 0	✓	✓	✓

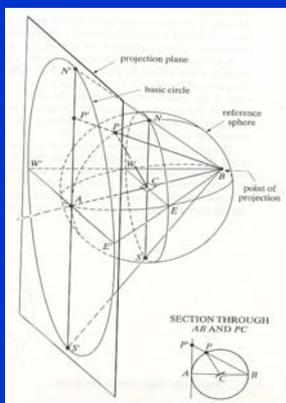
4.6 Determinación de estructuras cristalinas

- Obtención difractograma
 - Intervalo 2θ amplio: 5-100°
 - Paso estrecho: 0.01°
 - Tiempo de paso elevado: 20-30 s
- Indexado: ITO, TREOR, DICVOL
- Ajuste de perfil
 - Le Bail
 - Pawley
- Solución de la estructura
 - Métodos tradicionales: Patterson, directos
 - Métodos de espacio directo
- Refinamiento de Rietveld
 - $R_{wp} = 100 \times \sqrt{(\sum w_i (y_i - y_{ci})^2) / \sum w_i y_i^2}$
 - $Y_{ci} = S \sum_{hkl} |F_{hkl}|^2 \psi(2\theta_i - 2\theta_{hkl}) P_{hkl} A + I_{bi}$

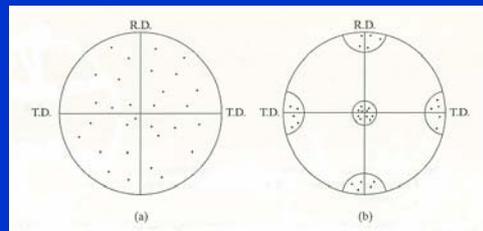
4.7 Estudio de texturas



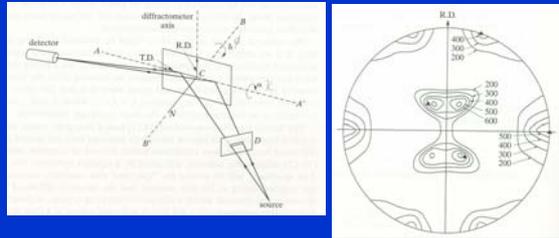
4.7 Estudio de texturas



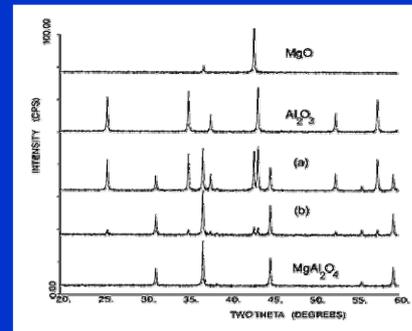
4.7 Estudio de texturas



4.7 Estudio de texturas



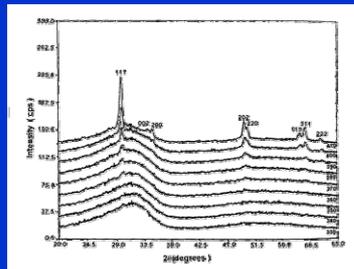
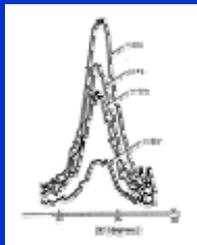
4.8 Difracción de R-X a T variable



4.8 Difracción de R-X a T variable

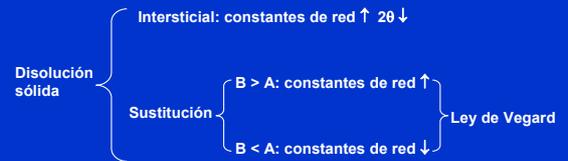
Ni (s) → Ni (l)

T = 400 °C

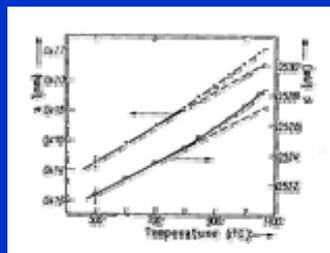
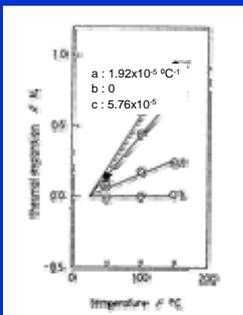


4.8 Difracción de R-X a T variable

Formación de disoluciones sólidas: soluto (B) en disolvente (A)



4.8 Difracción de R-X a T variable



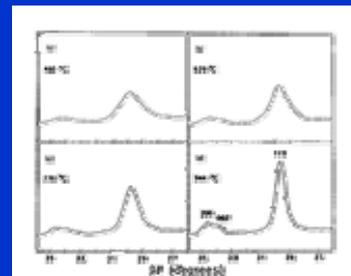
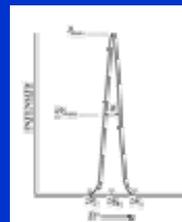
4.8 Difracción de R-X a T variable

$$t = \frac{0.9 \lambda}{B \cos \theta_2} \quad \text{Fórmula de Scherrer}$$

$\leq 1000 \text{ \AA}$

ZrO₂/CeO₂

t: espesor del cristal
 λ : longitud de onda
 B: anchura a mitad de altura



4.9 Dispersión de r-x a bajo ángulo

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad \text{or} \quad d = n\lambda / 2 \sin \theta$$

Small angles ($< 5^\circ$) give information on large structures - 1 to 100nm

