

Estructura de los Materiales y Difracción de Rayos X

Definiciones

Grupo espacial: grupo simétrico de una configuración cristalina en el espacio. Describen la simetría del cristal en el espacio y pueden contemplar ejes de rotación, centros de inversión, planos espejo, planos de deslizamiento, ejes helicoidales, entre otros. Más información en las Tablas Internacionales de Cristalografía.

Estructura de los materiales

La materia está compuesta de átomos. En el caso de los sólidos, los átomos pueden estar acomodados en orden de corto alcance o a largo alcance (es decir, en arreglos periódicos). A los materiales que presentan el segundo caso se les conoce como materiales cristalinos.

Los materiales cristalinos están compuestos de uno o varios cristales. Un cristal a su vez está compuesto de la repetición de una celda unitaria, la cual, mediante operaciones de traslación y rotación, reconstruye el cristal completo. Se clasifican según sus parámetros geométricos (y su simetría) en 7 sistemas cristalinos y 14 redes de Bravais (Figura 1)

Sistema cristalino	Parámetros de red	Redes de Bravais			
		Primitiva	Centrada en la base	Centrada en el cuerpo	Centrada en las caras
Triclínico	$\alpha \neq \beta \neq \gamma$ $a \neq b \neq c$				
Monoclínico	$\alpha = \beta = 90^\circ$ $\gamma \neq 90^\circ$ $a \neq b \neq c$				
Ortorrómbico	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ $a \neq b \neq c$				
Tetragonal	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ $a = b \neq c$				
Trigonal	$\alpha = \beta = \gamma$ pero $\neq 90^\circ$ $a = b = c$				
Hexagonal	$\alpha = \beta = 90^\circ$ $\gamma = 120^\circ$ $a = b \neq c$				
Cúbico	$\alpha = \beta = \gamma$ $a = b = c$				

Figura 1. Los 7 sistemas cristalinos y las 14 redes de Bravais [Kittel, Charles, Introduction to Solid State Physics, 7th Ed., Wiley, (1996).]

Las redes de Bravais son una disposición de puntos que son invariables a operaciones de traslación y rotación, es decir, cada punto de una red de Bravais es equivalente. Aquí vale la pena distinguir entre el concepto de red, base, y estructura. Una red es un conjunto de espacios o posiciones donde se puede colocar una base (uno, dos, o múltiples átomos). La estructura es la unión de red más base (Figura 2).

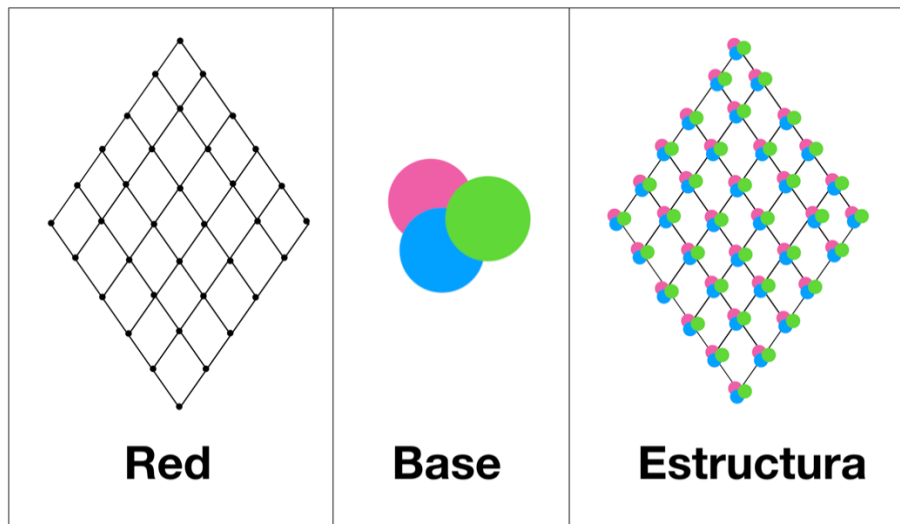


Figura 2. Una red más una base da como resultado una estructura

Difracción de Rayos X

La difracción de Rayos X es una técnica muy útil que permite conocer la estructura cristalina de un material, así como su composición. En esta técnica se hace difractar un haz de electrones sobre la muestra, donde la condición de difracción está dada por la ley de Bragg (Figura 3):

$$\lambda = 2 d_{hkl} \sin[\theta]$$

Donde:

λ : longitud de onda del haz incidente

d_{hkl} : distancia interplanar de la familia de planos hkl

De acuerdo con la siguiente figura:

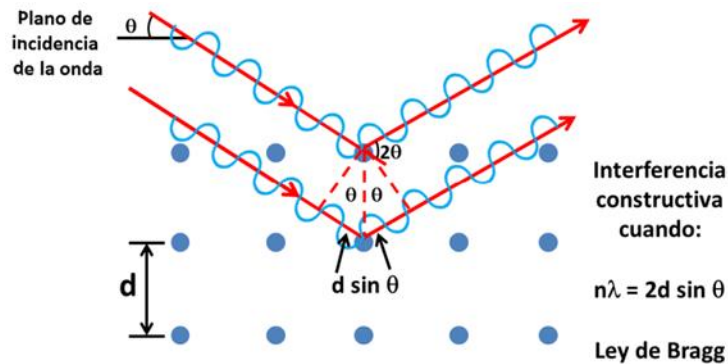


Figura 3. Descripción gráfica de la ley de Bragg

La teoría detrás de difracción de Rayos X y su relación con cristalografía no se tratará en estos apuntes ya que es muy amplia. En caso de interés, se puede consultar alguna de las referencias al final de estos apuntes. De manera general:

- A partir de la medición se obtiene un perfil de picos, o difractograma (Figura 4)

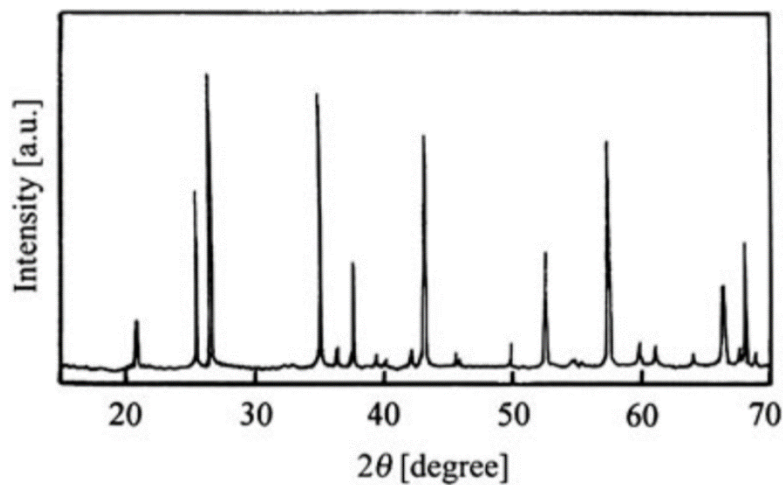


Figura 4. Difractograma de un compuesto cualquiera [Waseda, Matsubara & Shinoda, 2014]

- Se procede a indexar cada uno de los picos para obtener la distancia interplanar de las familias de planos cristalinos presentes y poder inferir algunos de los parámetros de red.

Este procedimiento dista mucho de ser trivial, ya que una adecuada indexación depende de la identificación correcta de las fases presentes en el material (deseadas e indeseadas), y del tipo de sistema cristalino de cada una de ellas (cosas que generalmente no se sabe a priori), entre otras cosas. Asumiendo que se conoce que hay una sola fase presente, y que esta es cúbica, las expresiones pertinentes (a partir de la ley de Bragg y la métrica del sistema) son:

2

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{4 \sin^2[\theta]}{\lambda^2}$$

3

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

Donde:

a: parámetro de red de una celda cúbica

Estas expresiones varían de acuerdo con el sistema cristalino que se tenga, generalmente volviéndose más complejas conforme menor simetría se tenga. En la práctica, cuando no se conoce exactamente qué tipo de estructura se tiene, ni las fases presentes, se siguen procesos iterativos con ayuda del uso de software y fichas cristalográficas.

Durante la indexación de los picos es importante conocer que hay condiciones de reflexión. Estas indican, para cierta red cristalina, qué planos no aparecerán en el difractograma, lo cual puede ayudar a la identificación de la estructura. Para el caso cúbico:

- FCC: todos pares o impares
- BCC: la suma de los índices da un número par

Las condiciones para los demás grupos espaciales se pueden consultar en las Tablas Internacionales de Cristalografía.

Ejemplo. Se presenta a continuación la indexación para un difractograma de una muestra usando $\lambda=1.5406 \text{ \AA}$ (tomado de un examen del Dr. Gonzalo González. UNAM):

1. Identificar 2θ (esto no siempre es trivial, ya que los picos pueden presentar dobletes u otras desviaciones de geometría)

2θ
20.92
29.76
36.66
42.58
47.09
52.81
61.8
66
70.08
74.05
77.94

2. Obtener $\text{Sin}^2[\theta]$

2θ	$\text{Sin}^2[\theta]$
20.92	0.03296
29.76	0.06594
36.66	0.0989
42.58	0.13183
47.09	0.15958
52.81	0.19777
61.8	0.26372
66	0.29663
70.08	0.32965
74.05	0.3626
77.94	0.39553

3. Se designa al primer valor de $\text{Sin}^2[\theta]$ como C. Se construye una columna de $\text{Sin}^2[\theta]/C$

2θ	$\text{Sin}^2[\theta]$	$\text{Sin}[2\theta]/C$
20.92	0.03296	1
29.76	0.06594	2
36.66	0.0989	3
42.58	0.13183	4
47.09	0.15958	5
52.81	0.19777	6
61.8	0.26372	8
66	0.29663	9
70.08	0.32965	10
74.05	0.3626	11
77.94	0.39553	12

4. Encontrar los valores de h , k , y l cuya suma de cuadrados da como resultado $\text{Sin}^2[\theta]/C$ (indexar)

2θ	$\text{Sin}^2[\theta]$	$\text{Sin}[2\theta]/C$	hkl
20.92	0.03296	1	(100)
29.76	0.06594	2	(110)
36.66	0.0989	3	(111)
42.58	0.13183	4	(200)
47.09	0.15958	5	(210)
52.81	0.19777	6	(211)
61.8	0.26372	8	(220)
66	0.29663	9	(300)
70.08	0.32965	10	(310)
74.05	0.3626	11	(311)
77.94	0.39553	12	(222)

5. A partir de 2 y 3 se puede obtener:

4

$$\frac{a^2}{\lambda^2} = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{\text{Sin}^2[\theta]}$$

Seleccionar un ángulo y un conjunto de índices (hkl) para obtener a . Sistemas como el ortorrómbico, hexagonal, y cúbico permiten deducir algunos parámetros de red directamente de la distancia interplanar.

Para este ejemplo se obtiene $a=4.243 \text{ \AA}$

6. Encontrar todas las distancias interplanares

2θ	$\text{Sin}^2[\theta]$	$\text{Sin}[2\theta]/c$	hkl	d _{hkl}
20.92	0.03296	1	(100)	2.05985
29.76	0.06594	2	(110)	1.45654
36.66	0.0989	3	(111)	1.18926
42.58	0.13183	4	(200)	1.02993
47.09	0.15958	5	(210)	0.921195
52.81	0.19777	6	(211)	0.840932
61.8	0.26372	8	(220)	0.728268
66	0.29663	9	(300)	0.686618
70.08	0.32965	10	(310)	0.651383
74.05	0.3626	11	(311)	0.621069
77.94	0.39553	12	(222)	0.594629

Distancias interplanares no es la única información que se puede obtener de los picos de un difractograma. A partir del ancho de los picos es posible inferir el tamaño de dominio cristalino, la desorientación al interior del grano, entre otras.

Auxiliándose de otras técnicas como TEM es posible ir desde un material completamente desconocido hasta la identificación de su grupo espacial y la posición de los átomos dentro de la celda.

Ejercicio. Indexa el patrón de rayos X presentado en la figura 5 sabiendo que se tiene una sola fase cúbica e identifica si se tiene cúbica simple, BCC, o FCC ($\lambda=0.1542\text{nm}$)

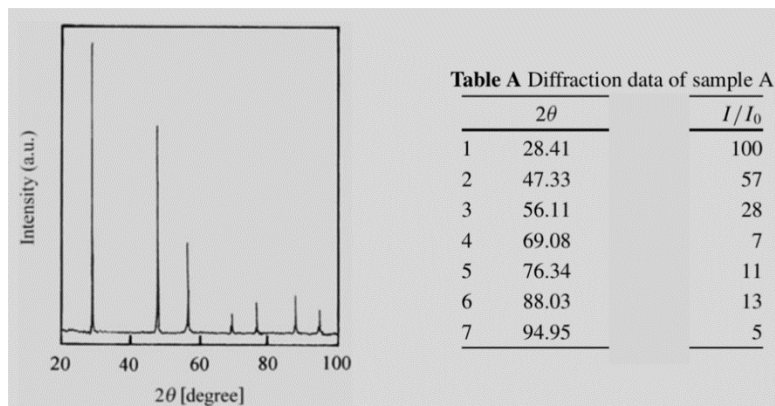


Figura 5. Patrón de difracción para una muestra cúbica [Waseda, Matsubara & Shinoda, 2014]

En difractómetros convencionales las muestras deben de ser pequeñas (algunos cientos de micras de espesor), y el haz no es perfectamente monocromático. Para superar estas y otras dificultades existen equipos llamados sincrotrones (Figura 6). Estos son equipos muy grandes y caros, donde λ es variable, se obtienen más picos con mejor resolución, y se pueden medir muestras más grandes. Los patrones obtenidos son distintos a los obtenidos con un difractómetro convencional, pero su interpretación es similar (Figura 6).

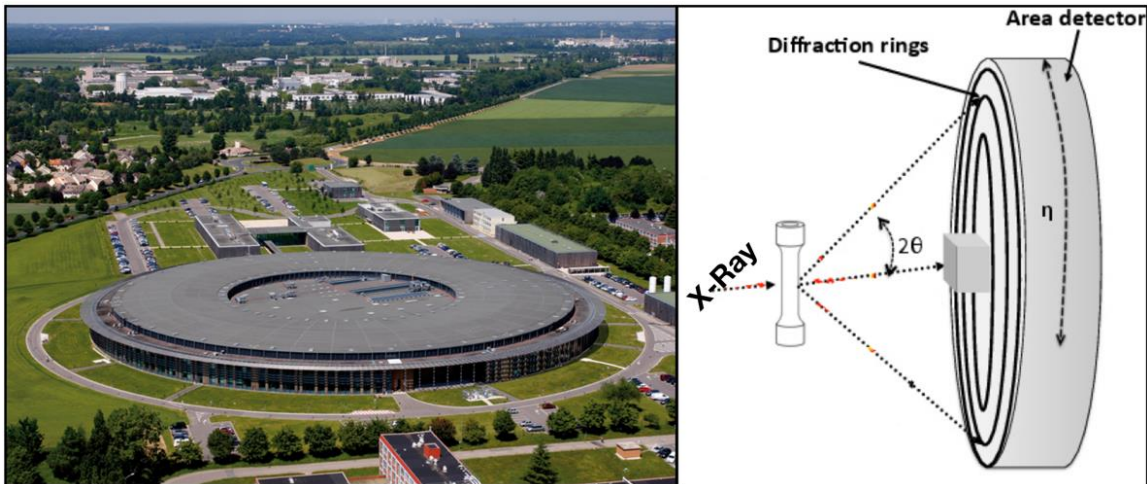


Figura 6. Sincrotrón SOLEIL, en Francia (izquierdo) [De C. Kermarrec - SOLEIL - Synchrotron SOLEIL]. Patrón de difracción obtenido (derecho) [Knipe et al., 2015]

Textura cristalina

Los materiales empleados en el área metal mecánica casi siempre son policristales, es decir están compuestos de muchos cristales con distintas orientaciones. Estas orientaciones juegan un papel importante en el comportamiento mecánico del material como se verá más adelante.

Para definir una orientación se requieren de dos sistemas de referencia, uno macroscópico, asociado a la muestra, y uno microscópico asociado al cristal. Matemáticamente hablando, la orientación es el conjunto de rotaciones que hacen coincidir el sistema de referencia del cristal con el de la muestra. Se requieren tres

giros, los cuales suelen estar dados en términos de los ángulos de Euler con la convención de Bunge (Figura 7):

- φ_1 : Giro alrededor de X_3 (ND para laminado)
- ϕ : Giro alrededor de X_1' (RD' para laminado)
- φ_2 : Giro alrededor de X_3'' (ND'' para laminado)

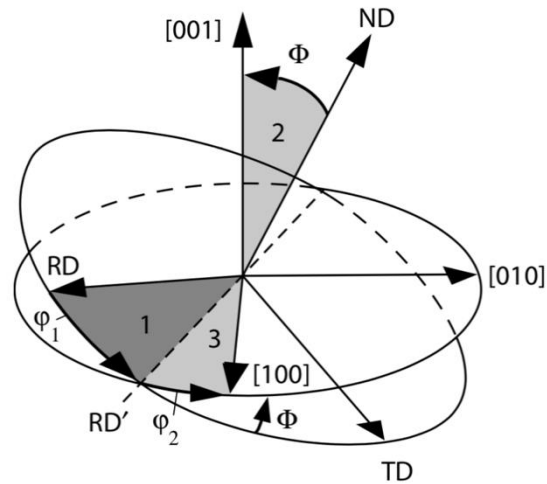


Figura 7. Rotaciones descritas con ángulos de Euler usando la convención de Bunge [Randle & Engler, 2000]

La relación entre ambos sistemas está dada como:

5

$$c = g \cdot C$$

Donde:

c : sistema de referencia del cristal

g : matriz de orientación

C : sistema de referencia de la muestra

Y g se define como:

6

$$g = g_{\varphi_2} \cdot g_{\phi} \cdot g_{\varphi_1}$$

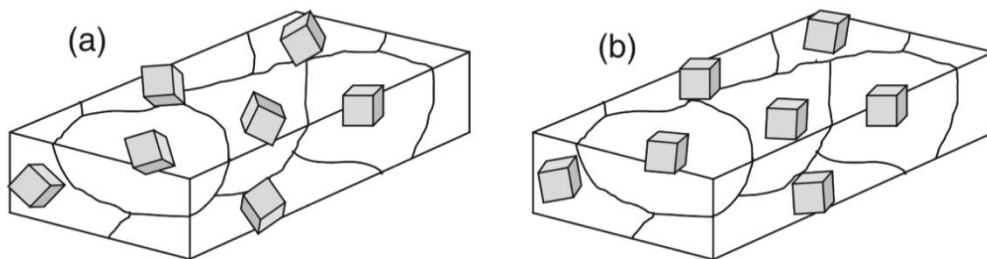
Donde:

$$g_{\phi 1} : \begin{pmatrix} \cos[\phi 1] & \sin[\phi 1] & 0 \\ -\sin[\phi 1] & \cos[\phi 1] & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

$$g_{\phi} : \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & \cos[\phi] & \sin[\phi] \\ 0 & -\sin[\phi] & \cos[\phi] \end{pmatrix}$$

$$g_{\phi 1} : \begin{pmatrix} \cos[\phi 2] & \sin[\phi 2] & 0 \\ -\sin[\phi 2] & \cos[\phi 2] & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

Cuando las orientaciones presentes en un material son aleatorias se dice que el material es isotrópico (comportamiento es independiente de la dirección). Sin embargo, cuando hay orientación preferencial (orientaciones no son aleatorias) se dice que el material tiene textura cristalográfica (Figura 8).



Figuras 8. Orientaciones dentro de un policristal. a) sin textura y b) con textura [Verlinden, Driver, Samajdar & Doherty, 2007]

La textura cristalográfica ocasiona que el material se comporte de manera anisótropa, es decir, la magnitud de sus propiedades mecánicas varía según la dirección de estudio. Esto se debe a que por naturaleza los cristales que componen al policristal son anisótropos (Figura 9).

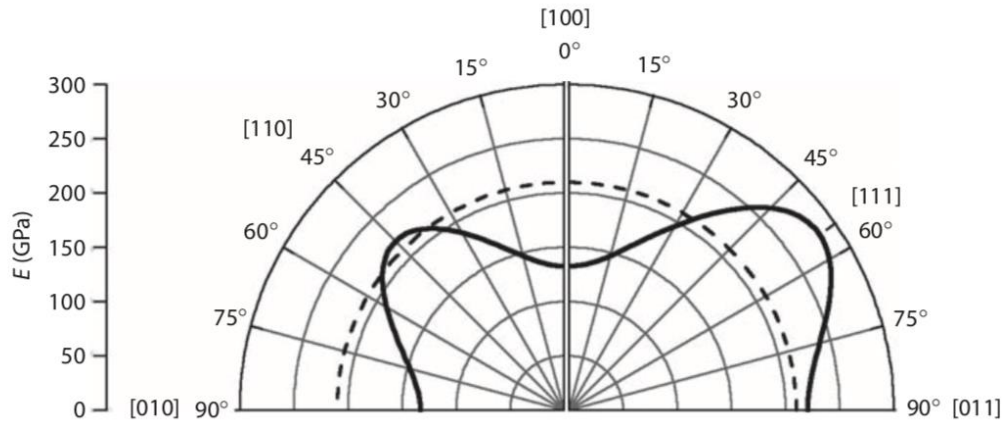


Figura 9. Variación del módulo de Young en Fe como función de la orientación del cristal [Randle & Engler, 2000]

Si bien en la licenciatura se estudiaron solo materiales isotrópicos estos son una idealización. En realidad, todos los metales presentan cierto grado de anisotropía, la cual puede ser aprovechada, o, por el contrario, ocasionar dificultades en procesos de conformado (Figura 10)

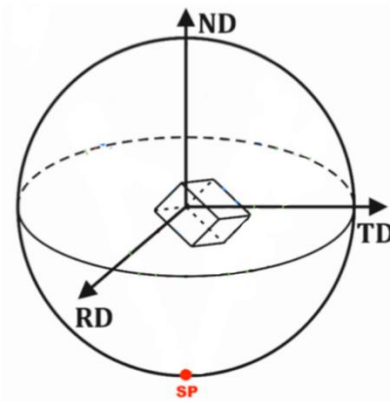


Figura 10. Defecto de orejeadado en un proceso de embutido profundo debido a la anisotropía de la lámina. El material de las orejas deberá ser recortado y descartado [Randle & Engler, 2000]

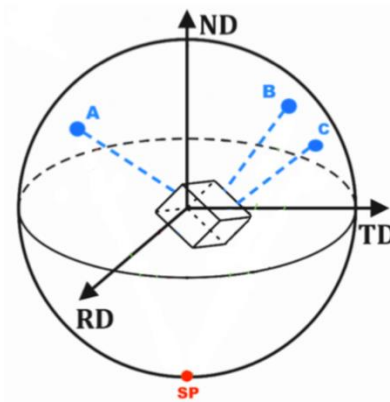
Para estudiar las orientaciones presentes en un material se hace uso de la figura de polos, la cual es obtenida por XRD. En este caso se mantiene θ constante, es decir, se mantiene la condición de reflexión, y se gira en múltiples direcciones la muestra obteniéndose una figura polo. Una figura polo es una proyección estereográfica. La

mejor manera de explicarla es mediante un ejemplo. Se presenta la construcción de una figura polo (100) de un monocristal cúbico.

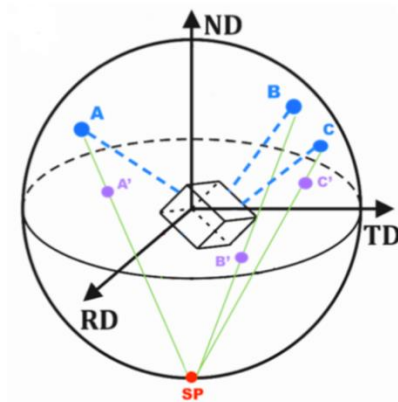
1. Se sitúa el monocristal al interior de una esfera unitaria



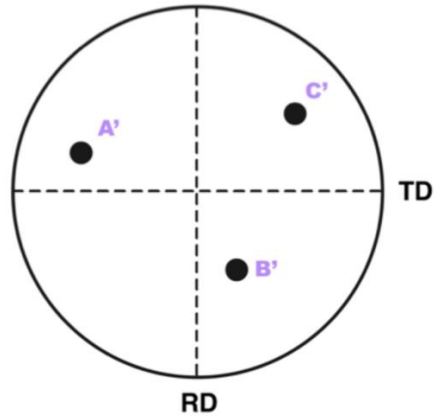
2. Se hace interceptar las normales de los planos {100} con la esfera, obteniendo los puntos A, B, y C



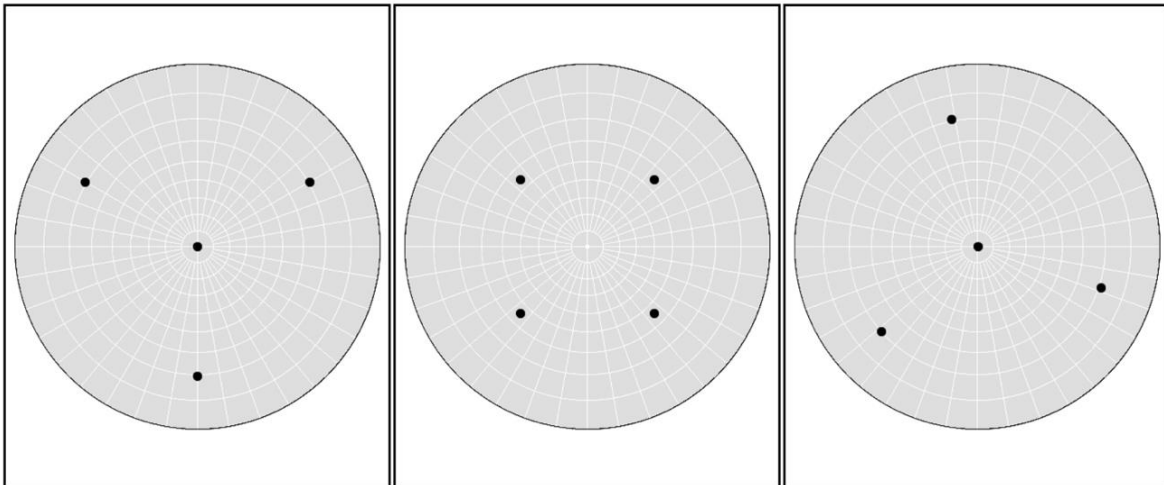
3. Se conectan estos puntos con el polo sur de la esfera. Al interceptar con el plano ecuatorial de la esfera se obtienen los puntos A', B', y C'



4. Los puntos A', B', y C' constituyen una representación 2D de una orientación en 3D.



Ejercicio. A partir de las siguientes figuras polo (111) dibuja la posición en que se encontraban los monocristales cúbicos que las generaron.



Cuando se tiene un policristal, la figura polo presentará anillos en lugar de puntos.

Resumen

El conocer la estructura de un material resulta muy útil ya que esta influye de gran manera en las propiedades del material. Un ejemplo de esto es la anisotropía que se presenta en los metales y es consecuencia de la orientación preferencial de los granos que constituyen el policristal. La difracción de Rayos X es una herramienta útil para recabar información del material como sistema cristalino, parámetros de red, posición de átomos, composición, y textura cristalográfica. Posteriormente, esta información puede ser útil para construir modelos que predigan el comportamiento del material.

Referencias

- Waseda, Y., Matsubara, E., & Shinoda, K. (2014). *X-Ray Diffraction Crystallography*. Berlin: Springer Berlin.
- De Graef, M. (2003). *Introduction to conventional transmission electron microscopy*. Cambridge, U.K.: Cambridge University Press.
- Randle, V., & Engler, O. (2000). *Introduction to texture analysis*. Amsterdam: Gordon and Breach Science Publishers.