

Laboratori de física moderna

Difracció de raigs X

Mètodes del cristall giratori i de Debye-Scherrer

Jaume López Carballo

3 de juny de 2003

Resum

L'objectiu principal d'aquesta pràctica és estudiar dos dels mètodes de difracció de raigs X més emprats per estudiar l'estructura cristal·logràfica de diferents materials: els mètodes del cristall giratori i de Debye-Scherrer.

Mitjançant el mètode del cristall giratori hem pogut observar els tres primers pics de difracció de la família de plans (200) d'una mostra de clorur sòdic, NaCl. Mitjançant l'anàlisi dels resultats obtinguts, hem pogut determinar que la separació dels plans d'aquesta família és de $d^{\text{exp}} = 2,848\text{\AA}$. Aquest valor és molt proper al que hem trobat a la literatura, $d^{\text{teo}} = 2,815\text{\AA}$, amb una discrepància relativa de tan sols el 1.2%. A més, hem pogut comprovar que, tal i com prediu la teoria, la intensitat dels pics disminueix en els ordres de difracció més grans.

En la segona part de la pràctica hem emprat el mètode de Debye-Scherrer per analitzar una mostra policristalina de molibdè. Mitjançant aquest mètode hem pogut determinar que l'estructura cristal·lina d'aquest material es correspon a la xarxa de Bravais cúbica centrada al cos, bcc, amb un paràmetre de xarxa $a = 3,156\text{\AA}$. A més a més, amb aquestes dades, hem pogut calcular que la densitat de la mostra molibdè és $\rho^{\text{exp}} = 10,14\text{g/cm}^3$, un valor prou aproximat al teòric, $\rho^{\text{teo}} = 10,22\text{g/cm}^3$, amb un error inferior al tant per cent.

1 Mètode del cristall giratori

1.1 Introducció

El mètode del cristall giratori es basa en fer incidir radiació X, de longitud d'ona $\lambda = 71.07\text{pm} = 0.7107\text{\AA}$ sobre una mostra del cristall de clorur sòdic per diferents angles, θ , mesurats respecte perpendicular de la cara del cristall. Al mateix temps, es mesura la quantitat de radiació que surt difractada a l'angle de desviació respecte del feix incident, que en el cas de dispersió elàstica serà 2θ .

Segons la llei de Bragg, apareixeran pics de difracció a diferents angles θ_n , que venen donats per la mateixa expressió que a l'òptica geomètrica

$$2d \sin \theta_n = n\lambda \quad , \quad n = 1, 2, \dots \quad (1.1)$$

on d és la separació entre els plans de la família que estudiem, que en aquest cas, tal i com està muntada la mostra és la (200).

1.2 Procediment experimental

S'ha de tindre en compte que el sistema de mesura comet un error de zero en la mesura de l'angle, pel que en realitat mesurem un angle diferent, $\theta_m = \theta + \theta_0$. Si considerem que la desviació es molt petita, $\theta_0 \ll 1$, podem escriure la llei de Bragg corregida de la forma

$$\sin \theta_m = \frac{n\lambda}{2d} + \theta_0 \cos \theta_m \quad , \quad (1.2)$$

és a dir, podem trobar l'angle de desviació, θ_0 , fent un ajust lineal de $\sin \theta_m$ en funció de $n\lambda$ per a angles petits; θ_0 serà l'ordenada a l'origen.

La intensitat d'aquests pics es pot escriure de la forma

$$I_{hkl}(\theta) \propto L(\theta) p(\theta) |S_{hkl}|^2 \quad , \quad (1.3)$$

on p és el factor de polarització, que sorgeix en el model clàssic de Thomson de la dispersió coherent dels raigs X per electrons, i que es pot escriure de la forma

$$p \propto \frac{1}{2} (1 + \cos^2 2\theta) \quad , \quad (1.4a)$$

a més, L és el factor de Lorentz, que té en compte la geometria del sistema, i que pel mètode del cristall giratori es pot estimar de la forma

$$L \propto \frac{1}{\sin 2\theta}, \quad (1.4b)$$

i S_{hkl} és el factor d'estructura, que depen de la base atòmica i de les espècies químiques que la formen, i es pot expressar de la forma

$$S_{hkl} = \sum_k f_k(\theta) e^{-\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}}, \quad (1.4c)$$

on f_k és el factor de forma atòmic, que té en compte la capacitat dispersora de cada àtom; \mathbf{G} és el vector de la xarxa recíproca característic de la família de plans en que es produeix la difracció i \mathbf{r} és el vector de posició de cada àtom de la base atòmica.

El cristall de NaCl està compost de dos ions, un de Na^+ i un altre de Cl^- , situats en una xarxa de Bravais cúbica centrada a les cares, fcc, d'aresta a . Un dels ions se situa a l'origen, $\mathbf{r}_{\text{Na}^+} = 0$, i l'altre al centre del cub, $\mathbf{r}_{\text{Cl}^-} = \frac{a}{2}(1, 1, 1)$. Així, doncs, el factor d'estructura per a la família de plans (200), que correspon al vector de la xarxa recíproca $\mathbf{G} = 2\mathbf{b}_1$, es pot escriure de la forma

$$S_{200} = f_{\text{Na}^+} + f_{\text{Cl}^-}. \quad (1.4d)$$

Finalment, recopilant tots els resultats anteriors, eqs. (1.4), obtenim

$$I_{200} = C \frac{1 + \cos^2 2\theta}{2 \sin 2\theta} (f_{\text{Na}^+} + f_{\text{Cl}^-})^2, \quad (1.5)$$

on la constant C es pot determinar experimentalment.

Com veiem, el factor $p \cdot L$ introdueix fa que la intensitat tingui una forta dependència en θ , que és monòtonament decreixent en θ . A la figura 1 es mostra l'evolució d'aquest factor en funció de l'angle. A més a més, també el factor de forma atòmic disminueix en θ . Com que cada ordre de difracció es dona per angles més grans, esperem trobar una disminució progressiva de la intensitat de cada pic.

1.3 Resultats obtinguts

A la figura 2 podem veure la quantitat de radiació X dispersada per la mostra de clorur sòdic en funció de l'angle de dispersió. S'hi poden distingir els tres¹ primers ordres de difracció de la família de plans (200). Els resultats obtinguts es mostren a la taula 1.

¹Sembla que comença a aparèixer un quart pic a angles més grans, al voltant de 31° , però és massa poc pronunciat i difús com per a poder delimitar-lo de forma exacta amb els software disponible al laboratori.

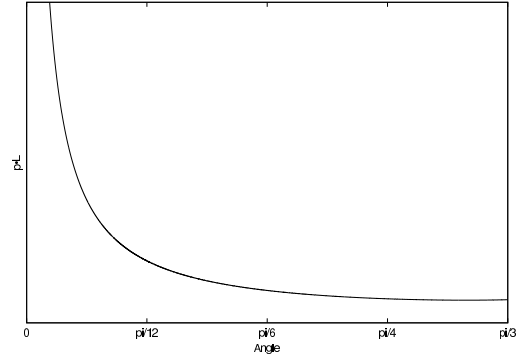


Figura 1: Evolució del factor $p \cdot L$ en funció de θ .

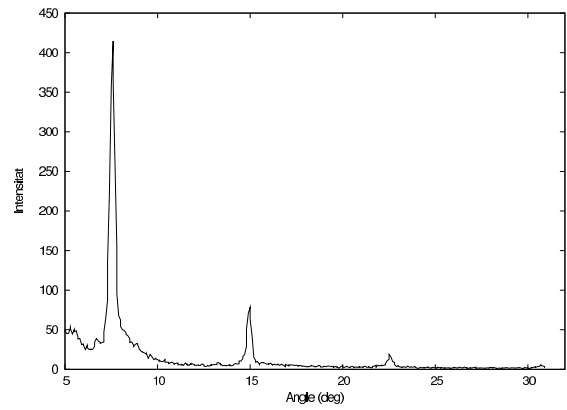


Figura 2: Intensitat de la radiació X dispersada en funció de l'angle.

Tal i com s'ha explicat anteriorment, cal corregir l'error de zero en la determinació de l'angle. Per fer-ho, hem representat gràficament el sinus de l'angle mesurat en funció de $n\lambda/2$, els resultats obtinguts es mostren a la figura 3(a). L'angle de desviació ve donat per l'ordenada a l'origen, tal i com posa de manifest l'equació (1.2). D'aquesta forma, hem vist que l'angle que cal corregir és

$$\theta_0 = 0.00924 \text{ rad}. \quad (1.6)$$

Un cop corregit l'error de zero en la mesura de l'angle, podem determinar la separació entre els plans realitzant de nou la regressió lineal de la gràfica on es representa el sinus de l'angle, $\sin \theta$, en funció de $n\lambda/2$. La recta de regressió es mostra a la figura 3(b), i la seva equació és

$$\sin \theta = 0.35110 \text{Å}^{-1} \frac{n\lambda}{2} - 0.00025, \quad (1.7)$$

amb un coeficient de correlació $r = 0.99997$. Veiem que encara no hem pogut eliminar totalment l'efecte d'error a l'origen, però ara és tan petit que es pot negligir. Comparant aquest resultat amb la llei de Bragg,

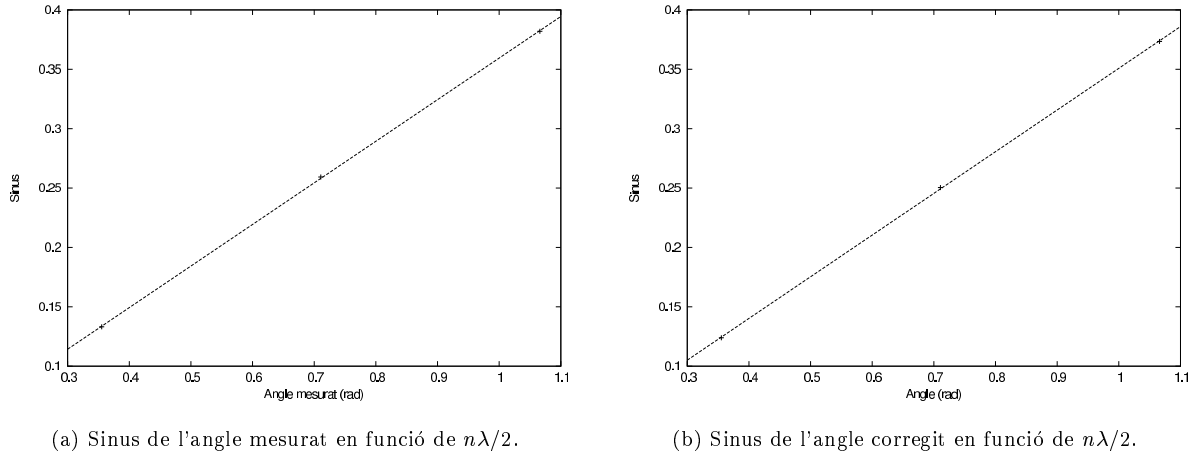


Figura 3: Dades obtingudes al laboratori per mitjançant el mètode del cristall giratori aplicat a la mostra de NaCl.

n	θ_m	I^{exp}	θ_m	θ	$\sin \theta$	I^{teo}	C
1	7,65	167,69	0,1335	0,1243	0,12395	1870,53	11,15
2	15,03	22,47	0,2623	0,2531	0,25039	404,43	17,99
3	22,46	4,03	0,3920	0,3828	0,37348	134,88	33,47

Taula 1: Dades obtingudes al laboratori per mitjançant el mètode del cristall giratori aplicat a la mostra de NaCl.

eq. (1.1), podem aïllar la distància entre plans, d . El resultat que obtenim és

$$d^{\text{exp}} = 2,848 \text{ \AA}. \quad (1.8)$$

Donat que estem considerant la família de plans (200), aquesta distància ha de ser la meitat del paràmetre de la xarxa, $2d = a$. A la literatura podem veure que el paràmetre de xarxa del NaCl és $a = 5,63 \text{ \AA}$, i per tant el valor teòric de la distància interplanar és $d^{\text{teo}} = 2.815 \text{ \AA}$. Per tant, podem veure que el valor que hem obtingut mitjançant el mètode del cristall giratori es força bo, amb un error relatiu de tan sols el 1.2%.

Pel que fa a la intensitat, podem comprovar que, tal i com esperàvem, la intensitat dels pics de difracció és menor per als ordres més grans. Per als dos primers pics, veiem que la constant C que cal introduir per explicar els valors experimentals trobats són relativament semblants. En canvi, el valor de la constant de proporcionalitat per al tercer pic és molt diferent. No obstant, sembla que la tendència és sempre a augmentar, és a dir, sembla com si es perdés part de la radiació difractada. podríem buscar l'explicació en irregularitats ala cara de la mostra de NaCl, o bé petites desviacions de la configuració $\theta-2\theta$ en el gir de la mostra i del comptador, degut a l'ús intensiu de l'aparell de mesura.

2 Mètode de Debye-Scherrer

2.1 Introducció

El mètode de Debye-Scherrer es basa en fer incidir un feix col·limat de radiació X, proporcionada per l'equip bàsic Leybold de 42keV, que ens proporciona un feix de raigs X amb longitud d'ona $\lambda = 71.07 \text{ pm}$, sobre una mostra policristalina de molibdè, formada per petits cristalls de mida entre 10 i 50 μm .

Donat que cada petit cristall està orientat a l'atzar, sempre n'hi haurà algun on es complirà la condició de difracció, llei de Laue, per alguna família de plans del cristall i, donat que l'orientació és a l'atzar, obtindrem un con de raigs X difractats per a cada família de plans.

Si a una distància x de la mostra situem una pel·lícula fotogràfica sensible a la radiació X obtindrem com a resultat final figures de difracció en forma d'anells concèntrics, de diàmetre

$$D = 2x \arctg 2\theta, \quad (2.1)$$

on θ és l'angle de Bragg corresponent a la difracció per a aquesta família de plans.

	D/mm	θ/rad	$\sin^2 \theta$	$\sin^2 \theta/0,0255$	N	Família	$\sin^2 \theta/0,0128$	N	Família
1	20,28	0,16044	0,0255	1	1	(1 0 0)	2	2	(1 1 0)
2	29,80	0,22721	0,0507	1,99	~ 2	(1 1 0)	3,98	~ 4	(2 0 0)
3	38,15	0,27945	0,0760	2,98	~ 3	(1 1 1)	5,96	~ 6	(2 1 1)
4	46,10	0,32358	0,1011	3,96	~ 4	(2 0 0)	7,92	~ 8	(2 2 0)
5	54,10	0,36276	0,1259	4,93	~ 5	(2 1 0)	9,87	~ 10	(3 1 0)

Taula 2: Resultats obtinguts mitjançant el mètode de Debye-Scherrer.

2.2 Procediment experimental

Tenint en compte la llei de Bragg, eq. (1.1), podem relacionar el diàmetre dels anells amb la separació entre els plans de la família que produeix la difracció,

$$d_{hkl} = \frac{n\lambda}{2 \sin \theta}. \quad (2.2)$$

Si agafem els vectors primitius de la cel·la convencional cúbica, la separació entre plans de la família en qüestió es pot escriure en funció dels índex de Miller i del paràmetre de xarxa, a , de la forma

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}. \quad (2.3)$$

Combinant les equacions (2.2) i (2.3) podem demostrar la següent relació, útil per a la indexació de materials que cristal·litzen en el sistema cúbic

$$\sin^2 \theta = \left(\frac{\lambda}{2a} \right)^2 \left((nh)^2 + (nk)^2 + (nl)^2 \right), \quad (2.4)$$

és a dir, el sinus de l'angle de cada pic de Bragg ha de ser proporcional a un cert sencer, donat per $N = n^2 (h^2 + k^2 + l^2)$, on la constant de proporcionalitat està relacionada amb el paràmetre de la xarxa.

Per últim, a partir del paràmetre de xarxa determinat d'aquesta forma, podem deduir la densitat de la mostra de la forma

$$\rho = \frac{q m_{\text{Mo}}}{N_A a^3}, \quad (2.5)$$

on $m_{\text{Mo}} = 95,94 \text{ g/mol}$ és la massa atòmica del molibdè, $N_A = 6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ és el nombre d'Abogadro i q és el nombre d'àtoms a la cel·la convencional cúbica, i val $q = 1$ per a la xarxa de Bravais cúbica simple (cs), $q = 2$ per a la cúbica simple centrada al cos (bcc) i $q = 4$ per a la xarxa cúbica centrada a les cares (fcc).

2.3 Resultats obtinguts

En la realització al laboratori d'aquesta segona part de la pràctica hem pogut obtenir un placa fotogràfica on es podien diferenciar, mesurar i indexar els cinc

primers anells de difracció corresponents a la mostra policristal·lina de molibdè. Els resultats obtinguts es mostren a la taula 2.

Com es pot observar, la indexació no pot determinar amb claredat si el primer anell de difracció correspon a la família (100) o bé a la (110). Podem veure que, en la segona possibilitat, tan sols apareixen famílies de plans en les quals la suma dels índex de Miller és parella, per tant, podem considerar que aquesta segona possibilitat correspon a una xarxa de tipus bcc, mentre que la primera correspon a una xarxa cúbica simple, sense base atòmica.

Podem calcular el paràmetre de xarxa que correspon a cadascuna de les dues possibilitats a partir de l'equació (2.4) tenint en compte que el factor $(\lambda/2a)^2$ ha de correspondre al número pel que hem hagut de dividir el sinus al quadrat per obtenir el sencer N . Així, doncs, les dues possibilitats que tenim són

$$a_{sc} = 2.224 \text{ Å}, \quad (2.6a)$$

$$a_{bcc} = 3.156 \text{ Å}. \quad (2.6b)$$

A partir d'aquests valors, i emprant l'equació (2.5) podem calcular la densitat que tindria el material si cristal·litzés en algun d'aquests dos tipus de xarxa de Bravais,

$$\rho_{sc} = 1.448 \times 10^{-23} \text{ g/Å}^3 = 14.48 \text{ g/cm}^3, \quad (2.7a)$$

$$\rho_{bcc} = 1.014 \times 10^{-23} \text{ g/Å}^3 = 10.14 \text{ g/cm}^3. \quad (2.7b)$$

Tenint en compte que la densitat real del molibdè és 10.22 g/Å^3 , podem treure la conclusió de que el molibdè cristal·litza en una xarxa de tipus cúbic centrat al cos, bcc, ja que la densitat calculada segons aquesta hipòtesi és molt semblant a la real, amb un error relatiu de, només el 0.8%.

3 Conclusions

En la primera part de la pràctica, dedicada al mètode del cristall giratori, hem pogut determinar de forma experimental que la separació entre els plans de la família (200) d'un cristall de NaCl és $d^{\text{exp}} = 2,848 \text{ Å}$.

Aquest valor és molt proper al que hem trobat a la literatura, que és de $d^{\text{teo}} = 2.815\text{\AA}$, amb una discrepància relativa de, tan sols, el 1.2%.

A més, hem pogut comprovar la predicció teòrica sobre la disminució de la intensitat els pics en cada nou ordre de difracció. No obstant, no hem pogut comprovar amb gaire exactitud la fórmula teòrica (1.5), probablement degut a defectes superficials en el cristall de NaCl que podem absorbir en major grau la radiació que incideix en angles petits; o bé en desajusts en el mecanisme θ - 2θ del detector de radiació.

En la segona part de la pràctica, en que empràvem el mètode de Debye-Scherrer, hem pogut determinar que l'estructura cristal·lina del molibdè correspon a la xarxa de Bravais tridimensional cúbica centrada al cos, anomenada bcc.

A més, hem pogut determinar que la densitat de la mostra de molibdè és de $\rho_{\text{Mo}}^{\text{exp}} = 10.14\text{g/cm}^3$, un valor molt semblant al que ens dóna el llibret de pràctiques, $\rho_{\text{Mo}}^{\text{teo}} = 10.22\text{g/cm}^3$, amb un error relatiu de, tan sols, el 0.8%.