

Patrón de difracción Debye-Scherrer de muestras de polvo con estructura de diamante (geometría Bragg-Brentano)



Física

La Física Moderna

Física de Rayos-X



Nivel de dificultad

duro



Tamaño del grupo

2



Tiempo de preparación

45+ minutos



Tiempo de ejecución

45+ minutos

PHYWE
excellence in science

Información general

Aplicación

PHYWE
excellence in science

Montaje

La mayoría de las aplicaciones de los rayos X se basan en su capacidad para atravesar la materia. Como esta capacidad depende de la densidad de la materia, es posible obtener imágenes del interior de los objetos e incluso de las personas. Esto tiene un amplio uso en campos como la medicina o la seguridad.

Información general adicional (1/2)

PHYWE
excellence in science

Conocimiento

Los conocimientos previos necesarios para este experimento se encuentran en la sección de teoría.



Principio

Las muestras de polvo de germanio y silicio policristalino, que cristalizan en forma de diamante, se irradian con la radiación de un tubo de rayos X con un ánodo de cobre. Un tubo contador Geiger-Mueller giratorio detecta la radiación que se refleja constructivamente en los distintos planos de red de los cristalitos. Los patrones de Debye-Scherrer se registran automáticamente. Su evaluación no sólo permite asignar los reflejos de Bragg a cada uno de los planos de red y, por tanto, obtener el tipo de red de Bravais correspondiente, sino que también permite determinar los valores de sus distancias, así como las constantes de red de las muestras y el número de átomos de la celda unitaria.

Información general adicional (2/2)

PHYWE
excellence in science

Objetivo

El objetivo de este experimento es llegar a investigar los patrones de Debye-Scherrer para la geometría de Bragg-Brentano.



Tareas

1. Registra la intensidad de los rayos X de Cu retrodispersados por una muestra de polvo de germanio y de silicio en función del ángulo de dispersión.
2. Asigna los reflejos de Bragg a los respectivos planos de la red.
3. Calcula las separaciones del plano de red adecuadas a las posiciones angulares de los distintos reflejos de Bragg. Determina las constantes de red de las muestras y su tipo de red Bravais.
4. Determina el número de átomos en la celda unitaria.

Teoría (1/4)

Cuando los rayos X de longitud de onda λ encuentran una masa de planos de red de un cristal con una separación d con un ángulo de inclinación de θ entonces los rayos reflejados sólo estarán sujetos a interferencia constructiva cuando se cumpla la condición de Bragg, es decir

$$2d \sin(\theta) = n\lambda \quad (n = 1, 2, 3, \dots) \quad (1)$$

La condición de Bragg implica que todas las ondas dispersadas por el átomo están en fase y se amplifican mutuamente, mientras que las ondas parciales que se dispersan en direcciones que no cumplen las condiciones de Bragg son de fase opuesta y se extinguen mutuamente. Sin embargo, una forma más realista de ver esto debe tener en cuenta las relaciones de fase reales de todas las ondas parciales dispersadas por el átomo en una determinada dirección. Cuando hay N átomos en una celda unitaria, la amplitud total de los rayos X dispersados por la celda se describe mediante el factor de estructura F , que se calcula sumando los factores de dispersión atómica f de los N átomos individuales, teniendo en cuenta sus fases.

Teoría (2/4)

En general, lo siguiente es válido para F :

$$F_{hkl} = \sum_1^N f_n \cdot e^{2\pi i(hu_n + kv_n + lw_n)} \quad (2)$$

donde h, k, l = índices de Miller de los planos de la red reflectante y u_n, v_n, w_n son las coordenadas de los átomos en fracciones de las longitudes de borde particulares de la celda unitaria. Como F es en general un número complejo, la intensidad total de la dispersión se describe por $|F_{hkl}|^2$.

La forma de red del diamante se distingue por dos redes fcc que se empujan una dentro de la otra, por lo que el origen de la segunda red fcc está desplazado por $(\frac{1}{4} \frac{1}{4} \frac{1}{4})$ respecto a las diagonales espaciales de la primera red. La celda unitaria contiene 8 átomos, los dos átomos del origen y 6 átomos adicionales que se encuentran en las coordenadas $(\frac{1}{2} \frac{1}{2} 0)$, $(\frac{1}{2} 0 \frac{1}{2})$, $(0 \frac{1}{2} \frac{1}{2})$ y $(\frac{3}{4} \frac{3}{4} \frac{1}{4})$, $(\frac{3}{4} \frac{1}{4} \frac{3}{4})$, $(\frac{1}{4} \frac{3}{4} \frac{3}{4})$ en relación con los átomos de origen. El factor de estructura F para la forma de red del diamante puede calcularse así a partir de:

Teoría (3/4)

$$F = f \left(e^{2\pi i(0)} + e^{2\pi i\left(\frac{1}{4}h + \frac{1}{4}k + \frac{1}{4}l\right)} \cdot 1 + e^{i\pi(h+k)} + e^{i\pi(h+l)} + e^{i\pi(k+l)} \right) \quad (3)$$

La expresión entre paréntesis curvos es la misma que para los entramados fcc, es decir, no se permiten los tripletes hkl de índice mixto y se obtiene un valor de 4 para los índices no mixtos.

La expresión entre paréntesis sólo es desigual a cero cuando $(h + k + l) = 4n$ con $n = 1, 2, 3, \dots$

Teoría (4/4)

Para el sistema de cristales cúbicos, el espaciado d de los planos individuales de la red con los índices (hkl) se obtiene a partir de la forma cuadrática:

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{1}{a^2}(h^2 + k^2 + l^2) \quad (a = \text{constante de red}) \quad (4)$$

A partir de esto y de la ecuación (1), con $n = 1$, se obtiene la ecuación cuadrática de Bragg:

$$\sin^2(\theta) = \frac{\lambda^2}{4a^2}(h^2 + k^2 + l^2) \quad (5)$$

Material

Posición	Material	Artículo No.	Cantidad
1	XR 4.0 Unidad de rayos X, 35 kV	09057-99	1
2	XR 4.0 X-ray goniometro	09057-10	1
3	X-ray Módulo enchufable con tubo de rayos X de cobre (Cu)	09057-51	1
4	XR 4.0 Set de Extensión Análisis Estructural con Rayos X	09145-88	1
5	POLVO DE GERMANIO, 99%, 10 g	31768-03	1
6	Silicio en polvo fino, 50 g	31155-05	1
7	VASELINA, 100G	30238-10	1

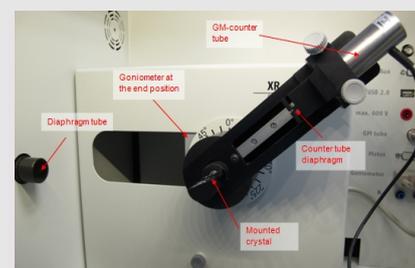


Montaje y ejecución

Montaje

Conecta el goniómetro y el tubo contador Geiger-Müller a sus respectivos enchufes en la cámara de experimentación (véase las marcas rojas en la Fig. 1). El bloque del goniómetro con el cristal del analizador debe situarse en la posición final del lado derecho. Fija el tubo contador Geiger-Müller con su soporte en el tope posterior de los carriles guía. No olvides instalar el diafragma delante del tubo contador (véase la Fig. 2). Introduce un tubo de diafragma con un diámetro de 2 mm en la salida del haz de la unidad de enchufe del tubo.

Para la calibración: Asegúrate de que se has introducido el cristal correcto en los parámetros del goniómetro. A continuación, selecciona "Menú", "Goniómetro", "Autocalibración". El aparato determina ahora las posiciones óptimas del cristal y del goniómetro entre sí y luego las posiciones de los picos.



Ejecución (1/5)


 PHYWE
 excellence in science

- Conecta la unidad de rayos X mediante el cable USB al puerto USB de su ordenador (el puerto correcto de la unidad de rayos X está marcado en la figura 3).
- Inicia el programa "medir". En la pantalla aparecerá una unidad de rayos X virtual.
- Puede controlar la unidad de rayos X haciendo clic en las distintas características de la unidad de rayos X virtual y debajo de ella. También puedes cambiar los parámetros en la unidad de rayos X real. El programa adoptará automáticamente los ajustes.



Fig. 3: Conexión del ordenador

Ejecución (2/5)


 PHYWE
 excellence in science


Fig. 4: Parte de la interfaz de usuario del software

- Haz clic en la cámara del experimento (véase la marca roja en la Fig. 4) para cambiar los parámetros del experimento.
- Si haces clic en el tubo de rayos X (véase la marca roja en la Figura 4), puedes cambiar el voltaje y la corriente del tubo de rayos X. Selecciona los ajustes como se muestra en la Figura 5.

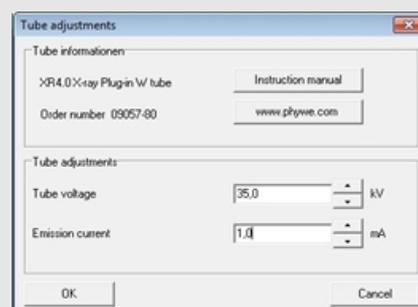


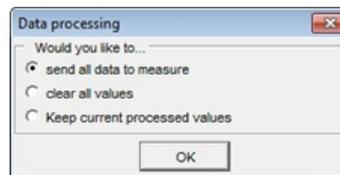
Fig. 5: Ajustes de tensión y corriente

Ejecución (3/5)

- Inicia la medición haciendo clic en el círculo rojo:



- Tras la medición, aparece la siguiente ventana:



- Selecciona el primer elemento y confirme con OK. Los valores medidos se transferirán ahora directamente al software "measure".
- Al final de este manual, encontraras una breve introducción a la evaluación de los espectros resultantes.

Ejecución (4/5)

Resumen de los ajustes del goniómetro y de la unidad de rayos X:

- Modo de acoplamiento 1:2
- Ancho de paso del ángulo $0,1^\circ$
- Rango de escaneo: $10^\circ - 60^\circ$
- Tensión anódica $U_A = 35 \text{ kV}$ $U_A=35\text{kV}$; corriente anódica $I_A = 1 \text{ mA}$
- Velocidad de barrido, cuando sólo se van a registrar las líneas reflejas muy intensas, el barrido puede ser relativamente rápido a $10 \text{ s}/^\circ$. Para la identificación de líneas más débiles, se requiere una velocidad de barrido de al menos $40 \text{ s}/^\circ$ para una mejor relación señal/ruido

Ejecución (5/5)

PHYWE
excellence in science

Preparación de la muestra:

La muestra debe estar tan finamente pulverizada que no se noten los granos al frotar un poco entre el dedo y el pulgar. Se puede obtener una concentración de muestra relativamente alta mezclando el polvo con un poco de vaselina. Para ello, transfiere una pequeña cantidad de la muestra a una hoja de papel y utiliza una espátula para amasarla hasta conseguir una pasta firme. Para conseguir la mayor concentración de material posible, utiliza muy poca vaselina (una punta de espátula). Rellena la pasta de muestra relativamente sólida en el espécimen para muestras en polvo y alísala al ras. Utiliza el soporte universal para cristales para sujetar la muestra.

PHYWE
excellence in science

Resultados

Evaluación del germanio (1/10)


 PHYWE
 excellence in science

Tarea 1

La Fig. 6 muestra el espectro de Debye-Scherrer del germanio (Ge).

Como no se utiliza ningún filtro para la monocromatización de los rayos X, cuando se evalúan las líneas individuales hay que tener en cuenta que las líneas muy intensas que resultan de K_{α} de la radiación van acompañadas de líneas secundarias que resultan de la K_{β} radiación. Estos pares de líneas pueden identificarse mediante la ecuación (1). A saber, es aproximadamente cierto con $\lambda(K_{\alpha}) = 154.18 \text{ pm}$ y $\lambda(K_{\beta}) = 139.22 \text{ pm}$:

$$\frac{\lambda(K_{\alpha})}{\lambda(K_{\beta})} = \frac{\sin(\theta_{\alpha})}{\sin(\theta_{\beta})} \approx 1.1(6)$$

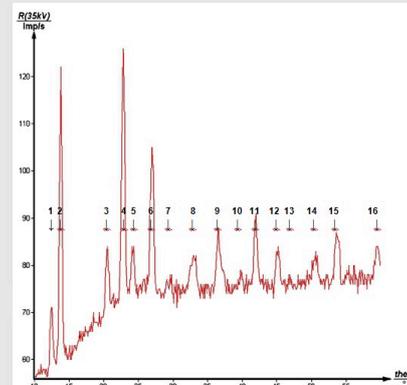


Fig. 6: Bragg Cu – K_{α} y Cu – K_{β} líneas de Ge.

Evaluación del germanio (2/10)


 PHYWE
 excellence in science

Estos valores corresponden a los cocientes de los valores $\sin q$ (Fig. 6) de los pares de líneas 2-1, 4-3, 6-5, 8-7, 11/10 y 13/12, lo que demuestra que las líneas 1, 3, 5, 7, 10 y 13 se originan en el CuK_{β} radiación.

La exactitud de esta conclusión puede demostrarse mediante una medición de control (véase la Fig. 7) en la que se utiliza el tubo de diafragma con lámina de níquel para reducir la intensidad del K_{β} radiación. Los reflejos de la Fig. 6 que se asignaron previamente al K_{β} las líneas ya no se ven. A medida que la intensidad de la K_{β} -la radiación también está algo debilitada por la lámina de Ni, la detección de los reflejos de débil intensidad en los ángulos de visión más grandes se hace difícil cuando se utiliza.

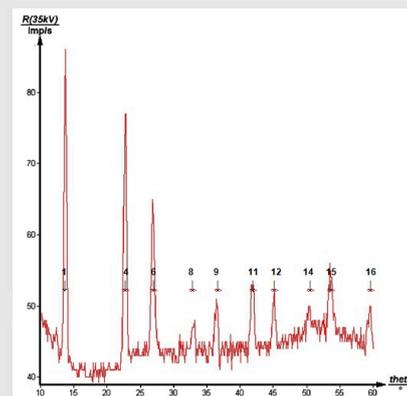


Fig. 7: Diagrama de barras de Ge sólo con Cu – K_{α} haz de luz (aquí se utilizó un filtro de níquel)

Evaluación del germanio (3/10)

Tarea 2

Como ejemplo representativo del espectro del germanio, se presenta el siguiente método de evaluación del espectro. A partir de la ecuación (4), las relaciones de los $\sin^2(\theta)$ deben ser representables por los cocientes de las sumas de los cuadrados de los tres números enteros (h, k, l).

Como se muestra en la columna I de la Tabla 1 para el K_{α} -reflejos, calcular las proporciones de los \sin^2 de las líneas individuales (n) a la \sin^2 de la primera línea (en este caso la línea 2). La numeración de la columna E se refiere a las líneas reflejas indicadas en la Fig. 6. En la columna A se enumeran todos los números hkl posibles. Las columnas B, C y D muestran las relaciones individuales de las sumas de los cuadrados de estos números.

Cuando se intenta asignar los índices 100 o 110 a los primeros reflejos, entonces no hay acuerdo con las proporciones de los $\sin^2(\theta)$ se encuentra. Sin embargo, cuando se asigna el índice 111 a la primera línea, se pueden asignar a todas las demás líneas trillizos de índices hkl con cierta precisión.

Evaluación del germanio (4/10)

A	B	C	D	E	G	H	I	J	K	L
hkl	$h^2 + k^2 + l^2$	$\frac{h^2+k^2+l^2}{(h^2+k^2+l^2)_{011}}$	$\frac{h^2+k^2+l^2}{(h^2+k^2+l^2)_{111}}$	Reflejo no.	$\theta/^\circ$	$\sin(\theta)$	$\sin^2(\theta)$	$\frac{(\sin^2(\theta))_i}{(\sin^2(\theta))_j}$	d / pma / pm	
100	1									
110	2	1								
111	3	1.5	1	2	14.720	0.237	0.05625	1.00	325.025	62.95
200	4	2	1.33							
210	5	2.5	1.67							
211	6	3	2							
220	8	4	2.67	4	22.740	0.386	0.14942	2.66	199.435	64.08
221/300	9	4.5	3							
310	10	5	3.33							

Tabla 1: Evaluación de la K_{α} -Líneas de Debeye-Scherrer de Ge.

Evaluación del germanio (5/10)

A	B	C	D	E	G	H	I	J	K	L	
hkl	$h^2 + k^2 + l^2$	$\frac{h^2+k^2+l^2}{(h^2+k^2+l^2)_{011}}$	$\frac{h^2+k^2+l^2}{(h^2+k^2+l^2)_{111}}$	Reflejo no.	$\theta / ^\circ$	$\sin(\theta)$	$\sin^2(\theta)$	$\frac{(\sin^2(\theta))_h}{(\sin^2(\theta))_k}$	d / pm	a / pm	
311	11	5.5	3.67	6	26.89	0.4522	0.2045	6	3.64	170.45	565.31
222	12	6	4								
320	13	6.5	4.33								
321	14	7	4.67								
400	16	8	5.33	8	33.08	0.5458	0.2979	1	5.30	141.24	564.96
410/322	17	8.5	5.67								
411/330	18	9	6								
331	19	9.5	6.33	9	36.47	0.5944	0.3533	1	6.28	129.69	565.32
420	20	10	6.67								

Tabla 1: Evaluación de la K_α -Líneas de Debeye-Scherrer de Ge.

Evaluación del germanio (6/10)

A	B	C	D	E	G	H	I	J	K	L	
hkl	$h^2 + k^2 + l^2$	$\frac{h^2+k^2+l^2}{(h^2+k^2+l^2)_{011}}$	$\frac{h^2+k^2+l^2}{(h^2+k^2+l^2)_{111}}$	Reflejo no.	$\theta / ^\circ$	$\sin(\theta)$	$\sin^2(\theta)$	$\frac{(\sin^2(\theta))_h}{(\sin^2(\theta))_k}$	d / pm	a / pm	
421	21	10.5	7								
332	22	11	7.33								
422	24	12	8	11	41.89	0.6677	0.4458	3	7.93	115.46	565.62
500/430	25	12.5	8.33								
510/431	26	13	8.67								
511/333	27	13.5	9	12	45.10	0.7083	0.5017	4	8.92	108.83	565.51
520/432	29	14.5	9.67								
521	30	15	10								
440	32	16	10.67	14	50.39	0.7704	0.5935	2	10.55	100.06	566.05

Tabla 1: Evaluación de la K_α -Líneas de Debeye-Scherrer de Ge.

Evaluación del germanio (7/10)

A	B	C	D	E	G	H	I	J	K	L
hkl	$h^2 + k^2 + l^2$	$\frac{h^2+k^2+l^2}{(h^2+k^2+l^2)_{011}}$	$\frac{h^2+k^2+l^2}{(h^2+k^2+l^2)_{111}}$	Reflejo no.	$\theta / ^\circ$	$\sin(\theta)$	$\sin^2(\theta)$	$\frac{(\sin^2(\theta))_1}{(\sin^2(\theta))_2}$	d / pma / pm	a / pm
522/441	33	16.5	11							
530/433	34	17	11.33							
531	35	17.5	11.67	15	53.56	0.8044	0.6471	9	11.51	95.83
600/442	36	18	12							
610	37	18.5	12.33							
611/532	38	19	12.67							
620	40	20	13.33	16	59.56	0.8621	0.7433	2	13.21	89.41

Tabla 1: Evaluación de la K_α -Líneas de Debye-Scherrer de Ge.

Evaluación del germanio (8/10)

Tarea 3

Tipo de red Bravais:

Sólo se producen tripletes hkl de índice impar, o tales para los que $(h + k + l) = 4n$ es cierto. Según esto, el germanio forma una red de diamantes.

Cálculo de las distancias entre los planos de la red:

Las correspondientes distancias entre los planos de la red d, calculadas mediante la ecuación (1), figuran en la columna J.

Evaluación del germanio (9/10)

Tarea 4

La tabla 2 ofrece los resultados de la evaluación de las líneas $K\beta$ 1, 3, 5, 7, 10 y 13 que aparecen en la Fig. 6.

Al dividir la masa total M de una célula unitaria por su volumen V , se obtiene la densidad ρ , de modo que

$$\rho = \frac{M}{V} = n \cdot m \cdot \frac{1}{a^3} \text{ con } m = \frac{m_A}{N} \rightarrow n = \frac{\rho \cdot N \cdot a^3}{m_A} \quad (7)$$

donde n = número de átomos o moléculas en la celda unitaria; m = masa atómica/molecular; $m - A$ = peso atómico/molecular; $N = 6.022 \cdot 10^{23}$ = Número de Avogadro. Los siguientes son los valores conocidos para el germanio, $\rho = 5.3234 \text{ g/cm}^3$ y $m_A = 72.59 \text{ g}$.

Utilizando estos valores y $a = 564,56 \text{ pm}$ en la ecuación (7), $n = 7.95 \approx 8$ se obtiene, es decir, hay 8 átomos en la celda unitaria de la forma de red del diamante.

Evaluación del germanio (10/10)

A	B	C	D	E	G	H	I	J	K	L
hkl	$h^2 + k^2 + l^2$	$\frac{h^2+k^2+l^2}{(h^2+k^2+l^2)_{011}}$	$\frac{h^2+k^2+l^2}{(h^2+k^2+l^2)_{111}}$	Reflejo no.	$\theta / ^\circ$	$\sin(\theta)$	$\sin^2(\theta)$	$\frac{(\sin^2(\theta))_1}{(\sin^2(\theta))_2}$	d / pm	a / pm
111	3	1.5	1	1	12.35	0.2138	0.04575	1.00	325.46	563.72
220	8	4	2.67	3	20.52	0.3505	0.12286	2.69	198.58	561.68
311	11	5.5	3.67	5	24.25	0.4107	0.16859	3.69	169.48	562.11
400	16	8	5.33	7	29.43	0.4913	0.24143	5.28	141.67	566.67
511/333	27	13.5	9	10	39.83	0.6405	0.41026	8.98	108.68	564.71
531	35	17.5	11.67	13	47.11	0.7326	0.53679	11.73	95.01	562.09

Tabla 2: Evaluación de la $K\beta$ -Líneas de Debye-Scherrer de Ge.

Evaluación del silicio (1/3)

El espectro de Bragg del silicio, registrado sin filtro de Ni, se muestra en la Fig. 8. La evaluación de este espectro realizada según el procedimiento anterior se muestra de forma abreviada para las dos longitudes de onda del Cu en las tablas 3 y 4.

De nuevo se observa aquí que sólo se producen triples de índice hkl desiguales, o tales para los que $(h + k + l) = 4n$. Según esto, el silicio también tiene una forma de red de diamante. La columna K contiene los valores de la constante de red a determinada mediante la ecuación (4). El valor medio de la K_α - y K_β -Líneas es:

$$a = (543.17 \pm 1.01) \text{ pm}; \Delta(a)/a < 0.2\% \text{ (valor bibliográfico } a = 543,05 \text{ pm)}$$

Junto con los valores conocidos del silicio, $\rho = 2.32 \text{ g/cm}^3$ y $m_A = 28.086 \text{ g}$ obtenemos de nuevo (ecuación 7): $n = 7.97 \approx 8$

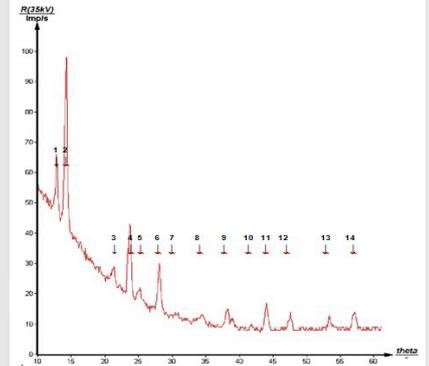


Fig. 8: Bragg Cu – K_α y Cu – K_β líneas de Si.

Evaluación del silicio (2/3)

A	B	C	D	E	G	H	I	J	K	L
hkl	$h^2 + k^2 + l^2$	$\frac{h^2+k^2+l^2}{(h^2+k^2+l^2)_{011}}$	$\frac{h^2+k^2+l^2}{(h^2+k^2+l^2)_{111}}$	Reflejo no.	$\theta / ^\circ$	$\sin(\theta)$	$\sin^2(\theta)$	$\frac{(\sin^2(\theta))_i}{(\sin^2(\theta))_j}$	d / pm	a / pm
111	3	1.5	1	2	14.210	0.245	0.060	2.6	314.04	543.93
220	8	4	2.67	4	23.680	0.401	0.161	3.1	191.94	542.89
311	11	6.5	3.67	6	28.110	0.471	0.220	3.65	163.62	542.67
400	16	8	5.33	8	34.490	0.566	0.320	5.32	136.14	544.56
331	19	9.5	6.33	9	38.260	0.619	0.383	4.4	124.49	542.64
422	24	12	8	11	44.040	0.695	0.483	2.5	110.89	543.25
511/333	27	13.5	9	12	47.600	0.738	0.545	3.2	104.39	542.43
440	32	16	10.67	13	53.420	0.803	0.644	5	96.00	543.06
531	35	17.5	11.67	14	57.150	0.840	0.705	7.6	91.76	542.86

Tabla 3: Evaluación de la K_α -Las líneas de Debye-Scherrer de Si.

Evaluación del silicio (3/3)

A	B	C	D	E	G	H	I	J	K	L	
hkl	$h^2 + k^2 + l^2$	$\frac{h^2+k^2+l^2}{(h^2+k^2+l^2)_{011}}$	$\frac{h^2+k^2+l^2}{(h^2+k^2+l^2)_{111}}$	Reflejo no.	$\theta / ^\circ$	$\sin(\theta)$	$\sin^2(\theta)$	$\frac{(\sin^2(\theta))_1}{(\sin^2(\theta))_2}$	d / pm	a / pm	
111	3	1.5	1	1	12.83	0.2220	0.0493	1	1.00	313.48	542.96
220	8	4	2.67	3	21.34	0.3639	0.1324	2	2.69	191.29	541.05
311	11	5.5	3.67	5	25.11	0.4243	0.1800	1	3.65	164.04	544.06
400	16	8	5.33	7	30.71	0.5106	0.2608	1	5.29	136.30	545.20
511/333	27	13.5	9	10	41.78	0.6662	0.4439	2	9.00	104.48	542.89

Tabla 4: Evaluación de la K_β -Las líneas de Debye-Scherrer de Si.