

IMPERFECCIONES ESTRUCTURALES EN ESPINELAS Y ANÁLISIS DE FOURIER DEL PERFIL DE SUS PICOS DE DRX

L. Fuentes Cobas
P. Szabo'

Facultad de Física-Matemática
Universidad de La Habana

ABSTRACT

Diffraction studies of substitutional disorder in spinels become difficult in important practical cases (for example, in mineral maghemites) because of the simultaneous occurrence of two other types of imperfections, namely: the smallness of crystallites and the non-homogeneous deforma-

tion of unit cells. All three imperfections produce broadening of XRD peaks and consequently in order to permit their characterization from the experimental determination of peak profiles, it becomes necessary to clarify the contribution from each of these factors to broadening.

In the present paper, the Fourier coefficients of the XRD peak profiles for spinels with simultaneous occurrence of the three considered imperfections are obtained. Based on this, a method is proposed for the experimental determination of the mean values of:

- a) Ordered domain size
- b) Crystallite size
- c) cell deformation

RESUMEN

El estudio difractométrico del desorden sustitucional en espinelas se dificulta en casos prácticos de importancia (por ejemplo, en maghemitas minerales) por la presencia simultánea de otros dos tipos de imperfecciones: la pequeñez de las cristalitas y la deformación inhomogénea de las celdas elementales. Las tres imperfecciones producen ensanchamiento de los picos de DRX, de manera que para caracterizarlas es preciso esclarecer primero la contribución de cada una de ellas a dicho ensanchamiento.

El presente trabajo contiene la deducción de los coefi-

cientes de Fourier del perfil de los picos de DRX para el caso de espinelas (y otros cristales cúbicos con alto número de átomos por celda) con las tres imperfecciones simultáneas. Sobre la base de lo anterior se propone un método práctico para determinar, a partir del patrón experimental, los parámetros característicos de los tres tipos de imperfecciones, a saber, los valores medios de:

- a) tamaño de los dominios ordenados.
- b) tamaño de cristalita.
- c) deformación de las celdas.

INTRODUCCIÓN

El estudio difractométrico del desorden sustitucional en espinelas presenta interés por la importancia tecnológica de estos materiales. Este estudio se dificulta en casos prácticos de importancia (por ejemplo, en maghemitas minerales) por la presencia simultánea de otros dos tipos de imperfecciones: la pequeñez de las cristalitas y la deformación heterogénea de las celdas elementales. Las tres imperfecciones producen ensanchamiento de los picos de DRX, por lo que para caracterizarlas es preciso esclarecer primero la contribución de cada una de ellas a dicho ensanchamiento,

El método de analizar las imperfecciones a través de la interpretación directa de los coeficientes de Fourier ha sido introducido por Warren y Averbach [1] para el caso es

pecífico de tamaño pequeño de cristalita y microtensiones en metales.

Para el estudio del desorden sustitucional, por otro lado, ya sea solo o combinado con otras imperfecciones, no se ha aplicado este método. En el tratamiento teórico más exacto del desorden sustitucional, Szabó et al [2] [3] [4] emplean los coeficientes de Fourier de los picos para determinar la naturaleza y el grado de este desorden a través del ancho integral (β) y la varianza, y no mediante la consideración directa de los coeficientes.

A partir de lo expuesto, nos hemos propuesto en el presente trabajo establecer un método de análisis directo de los coeficientes de Fourier para la determinación de imperfecciones simultáneas. El método es aplicable a cristales con alto número de tipos de dominio, como son las espinelas de nuestro interés, tipificadas por el sistema de las maghemitas no estequiométricas.

Un método computacional optimizado para la determinación de los coeficientes de Fourier del perfil experimental de los picos se establece en un artículo que acompaña a éste [5]. En el presente artículo se sobreentiende que los coeficientes de Fourier que se analizan están exentos del efecto "instrumental".

SIGNIFICADO DE LOS COEFICIENTES DE FOURIER PARA EL CASO DE CRISTALES INFINITOS.

En esta sección aplicamos las ideas de Szabó al caso de cristales con un número elevado de tipos de dominios, por ejemplo el de las espinelas de nuestro interés, y las expresamos en el lenguaje de las series de Fourier.

De las ecuaciones (3.8), (5.2b) y (5.2a) de [4], se llega a que, para el caso de cristales virtualmente infinitos, los coeficientes $J(m)$, asociados a los términos de cosenos son:

$$J_{(m)}^{(a)} = \left[\langle |F|^2 \rangle - |\langle F \rangle|^2 \right] e^{-\Lambda m} + |\langle F \rangle|^2 \quad (2.1)$$

$$J_{(m)}^{(b)} = \left[\langle |F|^2 \rangle - |\langle F \rangle|^2 \right] (1 + \Lambda m) e^{-2\Lambda m} + |\langle F \rangle|^2, \quad (2.2)$$

donde los supraíndices (a) y (b) representan, respectivamente, las distribuciones de tamaño de dominios de Landau [6] y de Lifshitz [7]. Los coeficientes $K(m)$ de los términos en senos son nulos. En las ecuaciones (2.1) y (2.2), los significados de los símbolos son los mismos que en [4]

Para las reflexiones fundamentales, los coeficientes se simplifican a lo que sigue:

$$J_{(m)}^{(a)} = J_{(m)}^{(b)} = |\langle F \rangle|^2 = \text{constante} \quad (2.3)$$

porque en estas reflexiones el factor entre corchetes de las ecuaciones (2.1) y (2.2), es mucho menor que $|\langle F \rangle|^2$

Que los coeficientes de Fourier sean constantes respecto de m significa que estos picos tendrían la forma de deltas de Dirac.

Para caracterizar las reflexiones prohibidas o super-reflexiones ($\langle F \rangle = 0$), y en lo sucesivo, introducimos los coeficientes normalizados, esto es, divididos por el coeficiente correspondiente a $m = 0$. Tales coeficientes los denotaremos con tipo cursivo en todo el artículo:

$$f^{(a)}(m) = e^{-\Lambda m} \quad (2.4)$$

$$f^{(b)}(m) = (1 + \Lambda m) e^{-\Lambda m} \quad (2.5)$$

$$\left. \frac{d f^{(a)}(m)}{d m} \right|_{m \rightarrow 0} = \left. \frac{d f^{(b)}(m)}{d m} \right|_{m \rightarrow 0} = -\Lambda \quad (2.6)$$

Los resultados (2.4) a (2.6) valen para cualquier tamaño de dominio dentro del rango de validez de la teoría en [4].

En particular, derivar como continua la función discreta $J(m)$, para establecer (2.6), se justifica porque para cualquier valor típico de Λ ($1/50 \sim 1/100$) las máximas variaciones posibles de esta derivada son del orden del 1%, tanto si m varía en un rango de unas 5 unidades, como si cambiamos de la distribución (a) para la (b).

Si el tamaño de dominio es relativamente grande ($\Lambda \ll 1$), entonces:

$$f^{(a)}(m) = f^{(b)}(m) = 1 - \Lambda m. \quad (2.7)$$

De las ecuaciones (2.4) a (2.7), considerando la dispersión estadística de los coeficientes experimentales $J(m)$, proponemos que para caracterizar nuestro desorden sustitucional se ajusten numericamente estos coeficientes a las relaciones (2.4) y (2.5). La distribución correcta, y su parámetro Λ , serán aquellos que resulten óptimos en un ajuste por mínimos cuadrados. Un estimado inicial para Λ se obtiene, como expresa (2.6), de la pendiente inicial del gráfico $f(m)$ vs m . La realización práctica de las posibilidades consideradas estará condicionada, por supuesto, por la precisión de los coeficientes experimentales.

La fig. 1 resume gráficamente la dependencia de $J(m)$ con m para varios casos.

CRISTALES FINITOS. FLUCTUACIONES DE LOS TAMAÑOS DE LAS CELDAS.

Para caracterizar este caso hemos rederivado los coeficientes de Fourier por un método similar al de Warren y Averbach, pero tomando en cuenta a la manera de Szabó los cambios que la estructura de dominios conlleva para el factor de estructura. Haciendo esto se llega a que la generalización del factor A_m en las ecuaciones (9) y (10) de [1] es:

$$A_m = L(m) J(m) \left\langle \cos 2 \pi n x_m \right\rangle \quad (3.1)$$

donde:

$L(m)$ = número de celdas comunes al cristal y a su "fantasma" separando una distancia m en la dirección del vector de Bragg.

$J(m)$ = promedio de productos de factores de estructura, como en [4] .

n = orden de la reflexión

X_m = deformación de la distancia entre una celda en el origen y otra separada m celdas en la misma columna paralela al vector de Bragg, se expresa en la escala adimensional de m .

Analicemos como obtener información de las variaciones de $L(m)$, $J(m)$ y X_m con m . Comencemos por la situación en que el efecto de las deformaciones de las celdas sea despreciable ($\langle \cos 2\pi n X_m \rangle \cong 1$). Próximamente explicaremos los criterios para establecer si se trata de ese caso. En cuanto a $J(m)$ emplearemos las ecuaciones de la sección anterior, válidas como buena aproximación si el tamaño del cristal no es tan pequeño como para ser comparable con el tamaño de los dominios. El caso en que estos dos tamaños sí sean similares lo consideraremos más adelante. En relación con $L(m)$ resultan aplicables las conclusiones de Bertaut [8], relativas a la dependencia de este coeficiente respecto de la función de distribución de tamaños de cristal, $p(m)$, (fig. 2a). En particular nos interesa la derivada de la función $L(m)$ normalizada ($\mathcal{L}(m)$), evaluada para $m = 0$:

$$\left. \frac{d\mathcal{L}(m)}{dm} \right|_{m \rightarrow 0} = -\frac{1}{L_0} \quad (3.2)$$

siendo L_0 el tamaño medio de cristalita en la dirección del vector de Bragg.

Combinando (3.2) con el resultado anterior (ec (2.3)) de que $\mathcal{J}(m) = 1 = \text{constante}$ para las reflexiones fundamentales, concluimos que de la pendiente inicial del gráfico $\mathcal{Q}(m)$ vs m correspondiente a las reflexiones fundamentales podemos calcular el tamaño medio de cristalita.

Un resultado particular interesante es el que se obtiene en el caso de que el tamaño de cristal paralelo al vector de Bragg, sea constante para la reflexión considerada. En esta situación se tiene $p(m) = \delta(m-L_0)$ y de esto se obtiene $\mathcal{L}(m) = (1 - \frac{m}{L_0})$, que se presenta en la fig. 2b.

Habiendo medido L_0 a través de la ecuación (3.2), es posible analizar los coeficientes $a(m)$ de las superreflexiones, con vistas a hallar el tamaño medio de dominio. Derivando (3.1) se llega a lo siguiente:

$$\left. \frac{da(m)}{dm} \right|_{m \rightarrow 0} = -\frac{1}{L_0} - \frac{1}{M_0} \quad (3.3)$$

de donde establecemos que para hallar M_0 se requiere plotear $a(m)$ vs m , determinar el intercepto K_0 de la pendiente inicial y finalmente calcular M_0 según $M_0 = K_0 L_0 / (L_0 - K_0)$.

Consideremos ahora el factor de deformación

$\langle \cos 2\pi n X_m \rangle$. En el caso de muestras de cerámicas no estaría justificada la suposición, común en metales, de proporcionalidad entre X_m y m .

Las características físicas que suponemos en nuestras variaciones del parámetro reticular son:

- La causa de que el parámetro varíe son las fluctuaciones de composición que puedan ocurrir dentro de un dominio sin llegar a romper la unidad de éste.
- Las posibles variaciones X_m que cumplen (a) son pequeñas, ya que el material es frágil.
- Las variables que describan las fluctuaciones del parámetro reticular han de ser variables aleatorias, fuertemente correlacionadas, de manera que en la vecindad de una celda dilatada sea más probable la existencia de una comprimida.

Por la pequeñez de X_m podemos escribir:

$$\langle \cos 2\pi n X_m \rangle \cong 1 - 2\pi^2 n^2 \langle X_m^2 \rangle \quad (3.4)$$

Para calcular el promedio $\langle X_m^2 \rangle$, expresamos:

$$X_m = \sum_j \xi_j \quad (3.5)$$

siendo ξ_j la deformación de la celda j -ésima. Considerando las variables ξ_j como aleatorias correlacionadas [9], se obtiene para la varianza de la suma en (3.5):

$$\langle X_m^2 \rangle = m \langle \epsilon^2 \rangle + 2 \langle \epsilon^2 \rangle \sum_{m,n} \rho_{mn} \quad (3.6)$$

donde ρ_{mn} = coeficiente de correlación entre las deformaciones asociadas a las celdas m y n ; en nuestro caso

$$\rho_{mn} < 0. \text{ En la ec. (3.6): } \langle \epsilon^2 \rangle \equiv \langle \epsilon_j^2 \rangle = \langle X_1^2 \rangle$$

Según la magnitud de la correlación, así será la dependencia de $\langle X_m^2 \rangle$ con m . En cualquier caso nuestra dependencia será mucho más débil que la ley parabólica $\langle X_m^2 \rangle \propto m^2$ considerada en la deformación plástica de metales [10]

Para nuestros materiales, si no hubiese correlación

($\rho_{mn} = 0$), tendríamos ($\langle X_m^2 \rangle = m \langle \epsilon^2 \rangle$) una dependencia lineal. Por otro lado la correlación puede ser tan fuerte que $X_m^2 \rightarrow$ constante, de manera que el pico se ensanche poco por este efecto.

La fig. 3 resume las posibilidades analizadas.

En la ecuación (3.4) podemos apreciar una característica diferenciadora del factor de deformación: este factor se distingue de los analizados anteriormente en que es proporcional al cuadrado del orden de la reflexión.

Es precisamente esta característica la que emplearemos para esclarecer, en un patrón dado, cual es la contribución al ensanchamiento del tamaño de cristalita y cual la de las deformaciones.

Supongamos que disponemos de los coeficientes de Fourier de varios picos fundamentales, que sean todos órdenes distintos de una misma reflexión. Denotamos a⁽ⁿ⁾_(m) al coeficiente normalizado m del pico de orden n. Ploteemos a⁽ⁿ⁾_(m) vs n² para las diferentes m.

Las fig. 4 y 5 muestran tales gráficos para los casos (a) y (b) de la Fig. 3, suponiendo ℒ(m) según la Fig. 2b. Las funciones a graficar son:

$$a_{(m)}^{(n)} = \left(1 - \frac{m}{L_0}\right) \left(1 - 2\pi^2 n^2 \langle X_m^2 \rangle\right) \quad (3.7)$$

y los casos que presentamos: $\langle X_m^2 \rangle = 0$; $\langle X_m^2 \rangle \cong \text{constante}$.

En estos gráficos los puntos que quedan en una vertical pertenecen a un mismo pico y la distancia entre ellos es constante. Los puntos de m = constante están aproximadamente sobre una recta (mientras valga la aproximación (3.5)). Si $\langle X_m^2 \rangle = 0$ entonces estas rectas son horizontales (este es el criterio anunciado en la pag. 3). Los interceptos en el eje a⁽ⁿ⁾_(m) son los valores de ℒ(m) necesarios para el cálculo de L₀. Midiendo la pendiente de las rectas para n² → 0 y aplicando (3.7) podemos hallar $\langle X_m^2 \rangle$ para cada valor de m. En particular la recta de m = 1 nos permite hallar $\langle \epsilon^2 \rangle^{1/2} = \langle X_1^2 \rangle^{1/2}$ que es la conocida deformación unitaria, parámetro característico de la deformación en un cristal.

En un caso real, los puntos de la fig. 5 pueden alejarse de una recta, al dejar de cumplirse (3.4) si la deformación es elevada. Por eso la pendiente se debe calcular para n² → 0.

CRISTALES PEQUEÑOS MONODOMINIOS

Este caso es sencillo. Desde el punto de vista del orden-desorden se trata de la situación de máximo orden. El patrón de difracción consistirá de los picos fundamentales y los prohibidos, todos con igual ensanchamiento, excepto por el efecto de la forma de las cristalitas.

Para establecer que la muestra bajo consideración pertenece a este caso se comparan las pendientes iniciales de los gráficos a(m) vs m de un pico fundamental y uno prohibido correspondiente a la familia de planos. Si la diferencia entre estas pendientes es menor que su incertidumbre, entonces el experimento de DRX efectuado no permite separar el tamaño de dominio del de cristal. La pendiente inicial será pues el tamaño de cristal, que se puede considerar como de un solo dominio ordenado.

CONCLUSIONES

Se ha mostrado como la interpretación directa de los coeficientes de Fourier de los picos fundamentales y prohibidos en un patrón de DRX brindan un método alternativo poderoso

para la determinación de las imperfecciones cristalinas en espinelas.

Se han desarrollado algoritmos específicos para la caracterización del orden desorden, la pequeñez del tamaño de cristales y las deformaciones heterogéneas en espinelas con alto número de tipos de dominios.

Algunos casos notables analizados han sido los siguientes:

- Los picos fundamentales son afilados y los superestructurales ensanchados: cristales grandes y parámetro reticular constante; dominios ordenados pequeños.
- Todos los picos fundamentales son ensanchados, aunque menos que los prohibidos: los tres tipos de imperfecciones están presentes.
- Todos los picos son ensanchados igualmente; cristales monodominios pequeños.

En los casos (a) y (c) los tamaños de cristal y dominio se determinan a partir del gráfico $a(m)$ vs m . En el caso (b) se requiere un estudio minucioso también del gráfico $a_m^{(n)}$ vs n^2 para varios órdenes de una reflexión, con vistas a esclarecer la posible contribución de las deformaciones de las celdas.

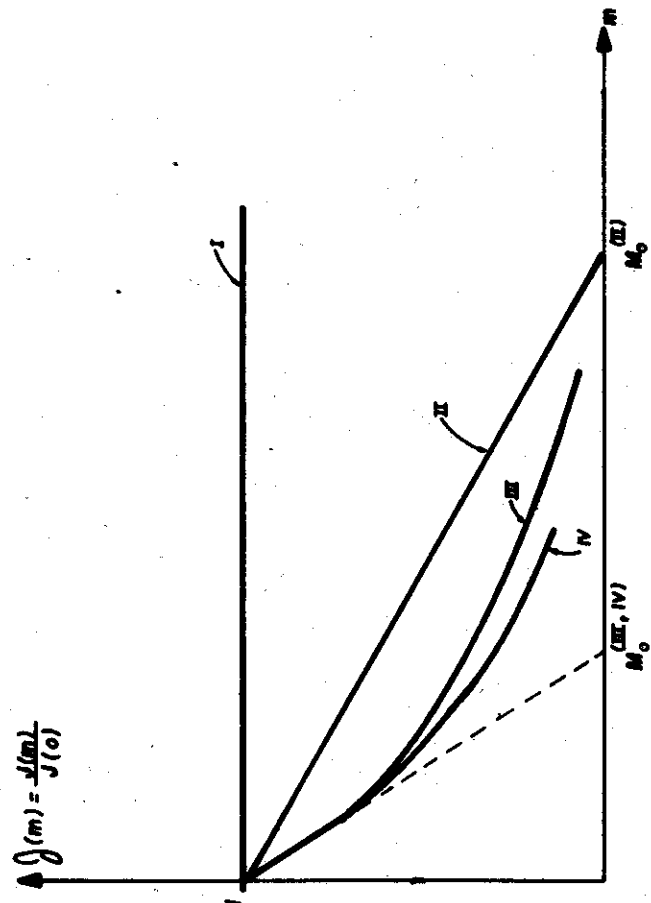


Fig. 1 Dependencia de los coeficientes de Fourier respecto de m . Cristales infinitos. Caso I : reflexión fundamental. Caso II : reflexión prohibida, dominios grandes. Caso III : reflexión prohibida, dominios pequeños distribución (a). Caso IV : reflexión prohibida, dominios pequeños distribución (b). M_0 es el tamaño promedio de los dominios, en la dirección del vector de Bragg. $M_0 = \sqrt{V}$

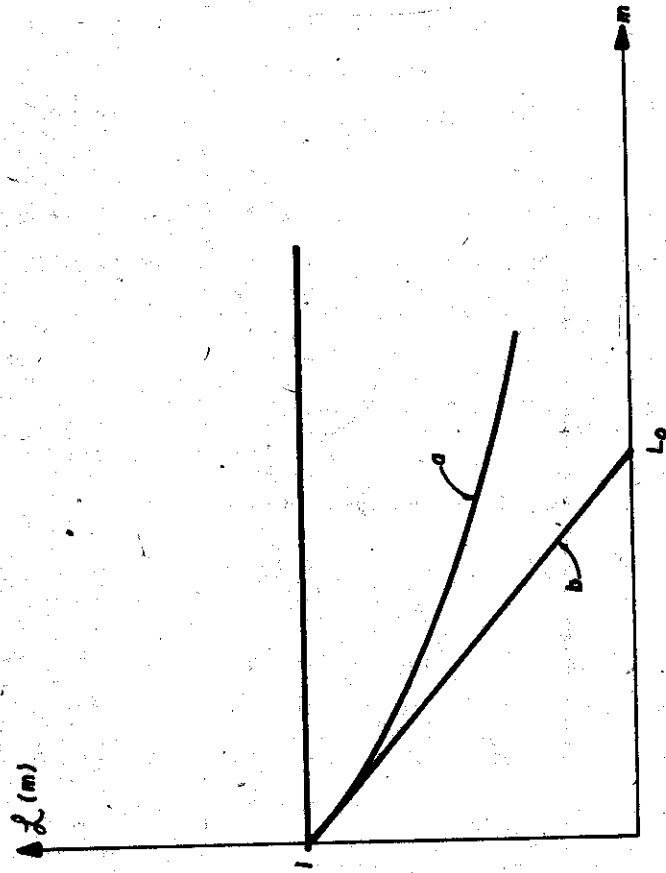


Fig. 2 Dependencia de $O_2(m) = L(m)$ para el caso de reflexiones fundamentales y deformaciones despreciables de las celdas. a) Distribución general de tamaños: $p(m)$. b) Tamaño de cristal constante: $p(m) = \delta(m - L_0)$

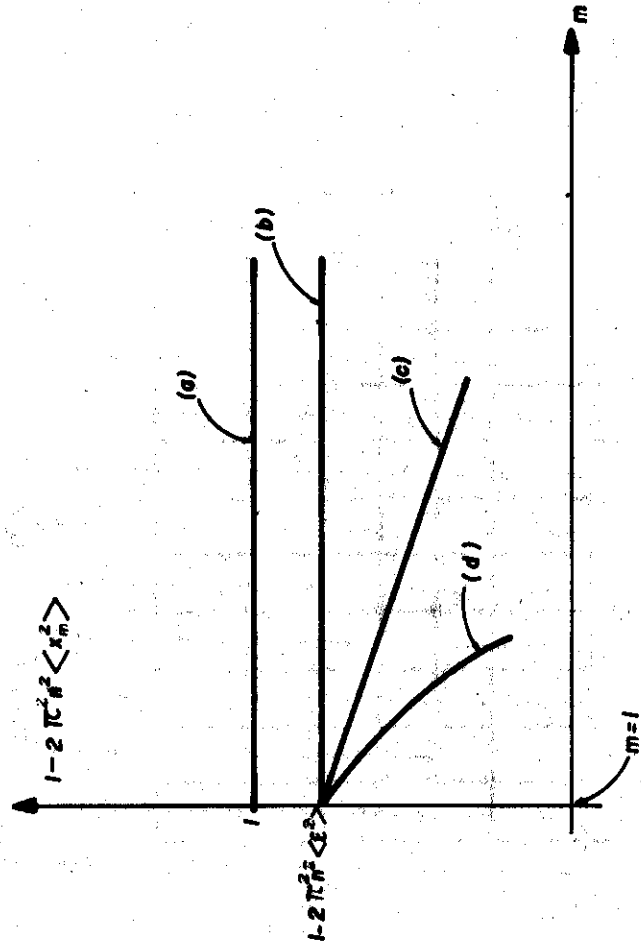


Fig. 3 Factor de deformación. a) Celdas no deformadas. b) Correlación fuerte c) No correlación. d) Deformación plástica en metales.

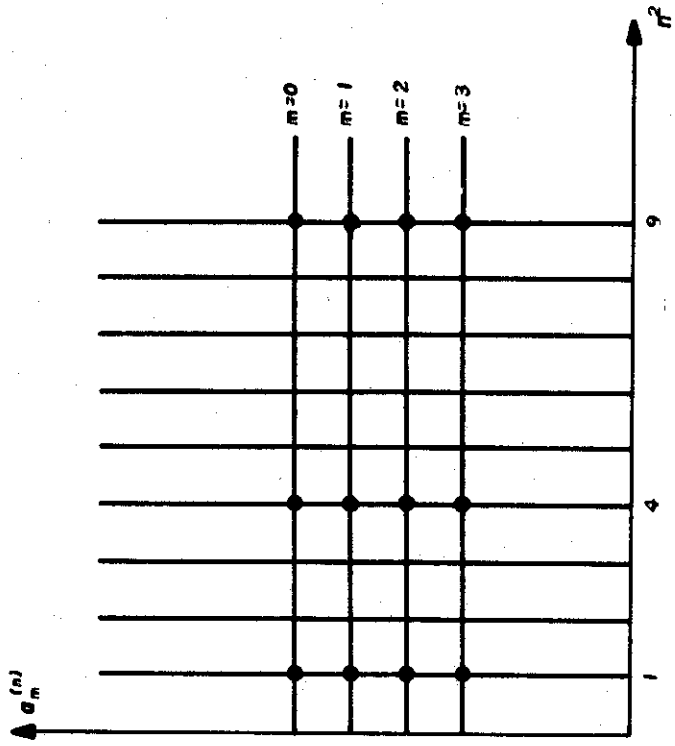


Fig. 4 $\langle X_m^2 \rangle = 0$

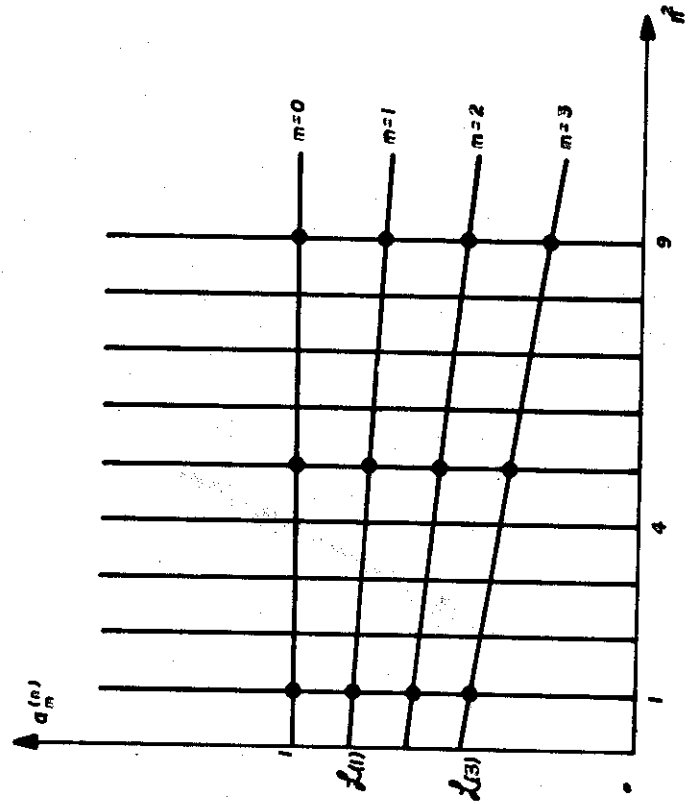


Fig. 5 $\langle X_m^2 \rangle = \text{Constante}$.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] B. E. Warren y B. L. Averbach, *J. App. Phys.*, 21, 595 (1950)
- [2] P. Szabó, *Phys Stat. Sol. (b)* 68, 421 (1975)
- [3] P. Szabó, *Phys. Stat. Sol. (b)* 69, 187 (1975)
- [4] P. Szabó, A. González-Arias y P. Szabó, *Acta Cryst. A* 36, 83 (1980).
- [5] P. Szabó y L. Fuentes-Cobas, *Rev. Soc. Cub. de Fís.*, por publicar.
- [6] L. Landau, *Phys.*, *Z. Sowjet*, 12, 579 (1937)
- [7] E. M. Lifschitz, *Phys. Z. Sowjet*, 12, 624 (1937)
- [8] M. F. Bertaut, *Comptes Rendus* 228, 492 (1949)
- [9] L. Landau y E. M. Lifschitz, *Statistical Physics*, Pergamon Press, pp 345-8 (1970)