

La Microdifracción-*tts*: Una Nueva Técnica de Caracterización Estructural en Láminas Delgadas

/ ANNA CRESPI (1*), JORDI RIUS (1)

(1) Institut de Ciències de Materials de Barcelona (CSIC), Campus de la UAB, 08193-Bellaterra, Catalunya (España)

INTRODUCCIÓN

La caracterización estructural de fases cristalinas es una herramienta clave en muchas investigaciones de Mineralogía, Petrología o Ciencia de Materiales.

Frecuentemente dicha caracterización es una tarea difícil en muestras inhomogéneas en las que la fase de interés ocupa poco volumen.

Una de las ventajas de los análisis en láminas delgadas es la posibilidad de analizar in situ fases minoritarias presentes en zonas reducidas.

En los estudios mineralógicos y petrográficos de láminas delgadas pulidas las observaciones microscópicas se complementan generalmente con análisis de microscopía electrónica y/o microsonda electrónica pudiéndose llegar a resoluciones laterales de unas pocas micras. Dichos trabajos mineralógicos incluyen frecuentemente la caracterización por difracción de rayos-x. Tradicionalmente los experimentos de difracción no se realizan in-situ, esto es directamente sobre la lámina delgada, sino sobre fragmentos extraídos de la muestra con que se ha preparado la lámina delgada.

En este trabajo se describe una nueva técnica de microdifracción denominada abreviadamente *tts*- μ XRD que permite la caracterización estructural de fases cristalinas en láminas delgadas midiendo la lámina delgada a través del soporte de vidrio (en modo transmisión). Las siglas *tts* significan 'though-the-substrate' en inglés (Rius et al., 2011). A fin de poder atravesar cómodamente el soporte se necesita una radiación dura por lo cual el uso de radiación sincrotrónica es muy conveniente. El alto brillo de dicha radiación también permite reducir el área iluminada (microfoco de hasta $15 \times 15 \mu\text{m}^2$ en la estación de microdifracción/altas

presiones de la línea MSPD del sincrotrón ALBA (Cerdanyola del Vallés, Barcelona).

La técnica *tts*- μ XRD puede aplicarse tanto a zonas de la lámina delgada constituidas por fases policristalinas como a zonas formadas por microcristales ($\approx 5 \mu\text{m}$). En el primer caso, la capacidad de modificar el área irradiada nos permite jugar con el número de fases presentes en el diagrama de polvo resultante, mientras que en el segundo caso, midiendo varios microcristales con orientaciones aleatorias, se puede llegar a obtener un juego de intensidades similar al de un monocristal.

En ambos casos los datos obtenidos mediante *tts*- μ XRD pueden usarse para la resolución estructural ab-initio aplicando los métodos directos de resolución estructural basados en la función de Patterson (Rius, 2014). En el supuesto que solo interese el afinamiento de la estructura pueden usarse o bien el método de Rietveld, o bien programas de afinamiento de monocristal estándar. A continuación se describen las posibilidades de la técnica *tts*- μ XRD con un ejemplo mineralógico.

MATERIAL

Para ilustrar la aplicación de *tts*- μ XRD se ha seleccionado una lámina delgada de diabasa con vetas de aerinita y microcristales de diópsido de la zona del Pantano de Canyelles (Lleida-Huesca, España). Esta mineralización se encuentra en diversos diques doleríticos (ofitas) de esta zona.

La aerinita ($\text{Ca}_{5.1} \text{Na}_{0.5} \text{Fe}^{3+} \text{Al} \text{Fe}^{2+}_{1.4} \text{Mg}_{0.3} \text{Al}_{5.1} \text{Mg}_{0.7} \text{Si}_{12} \text{O}_{36} (\text{OH})_{12} (\text{H}_2\text{O})_{12} (\text{CO}_3)_{1.2}$), es un silicato fibroso asociado con la alteración de rocas ofíticas. Este mineral tiene interés también cultural por haber sido usado como pigmento

azul en un gran número de pinturas románicas catalanas y andorranas. Por su hábito fibroso su resolución presentó numerosas dificultades (Rius et al., 2004). La Fig. 1 muestra dos tipos de zonas: una zona policristalina formada por aerinita y otra formada por microcristales de diópsido.

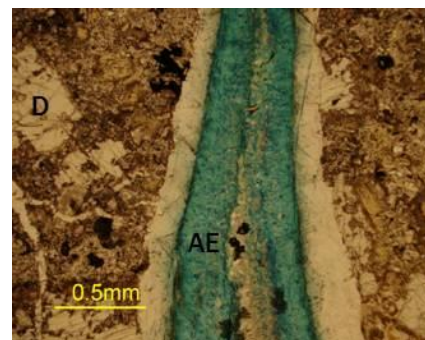


Fig. 1. Lámina delgada de ofita con vetas de aerinita policristalina (AE) y microcristales de diópsido (D).

METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

La aplicación de *tts*- μ XRD sobre lámina delgada requiere que el soporte de vidrio sea lo más delgado posible. Aunque es factible trabajar con el grosor de soporte habitual ($\approx 1.5 \text{mm}$), se recomienda reducir éste a 0.9mm . Por su parte el grosor de la lámina delgada es de unas $25\text{-}30 \mu\text{m}$.

Las medidas de difracción se realizan en zonas previamente seleccionadas (por ejemplo con microscopía óptica y microsonda electrónica). Para la localización sobre la lámina delgada de los puntos a irradiar se necesita un sistema de visualización (como el existente en MSPD de ALBA).

Es obvia la interrelación existente entre tamaño de grano y el tamaño de la zona iluminada. Si el cociente entre ambos tamaños es pequeño resulta el caso policristalino. El polo opuesto lo representa la difracción por parte de un microvolumen de cristal (cociente

palabras clave: Microdifracción, Transmisión, Estructura Cristalina, Lámina delgada.

key words: Microdiffraction, Transmission, Crystal structure, Polished thin section.

resumen SEM 2015

* corresponding author: acrespi@icmab.es

elevado). En zonas compuestas por material policristalino basta con la adquisición de un solo patrón 2D de difracción de la zona. Para poder sustraer el fondo debido al vidrio se ha de medir un segundo patrón que solo contenga la contribución de éste. Esta situación es la representada por la aerinita en la Fig. 1 que ya fue estudiada con detalle en Rius et al., 2011 por lo que no se incidirá nuevamente en ella.

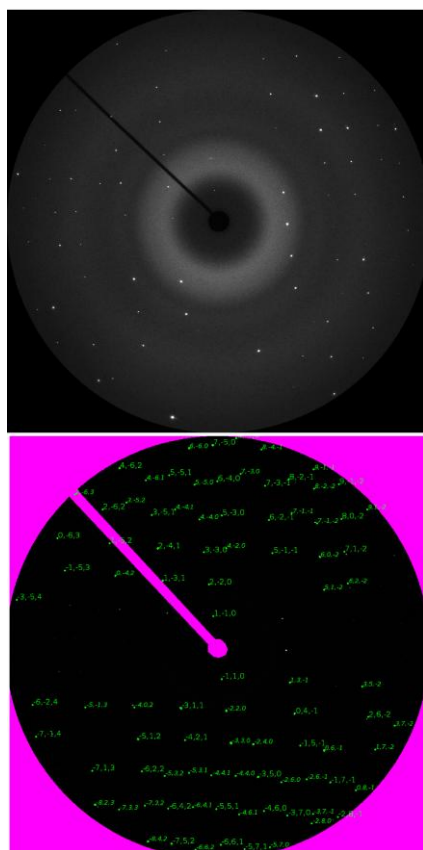


fig 2. (Arriba) Patrón de difracción 2D de un microcristal de diópsido orientado al azar obtenido girando la lámina delgada $\pm 10^\circ$ durante la medida; (abajo) Patrón de difracción automáticamente indexado que permite obtener un juego parcial de intensidades integradas.

En zonas formadas por microcristales es necesario escoger unos cuantos de ellos necesarios al azar y medir un patrón de difracción 2D para cada uno (una imagen por microcristal). A fin de aumentar el número de manchas de difracción en la imagen, el microcristal es girado un cierto intervalo angular (normalmente entre 20° y 14°) durante la medida. Para el caso de los microcristales de diópsido representado en la Fig. 1, se midieron cuatro patrones de difracción. El aspecto de uno de estos patrones de difracción 2D se muestra en la Fig. 2. Asimismo se midió en una zona en donde solo había sustrato de

vidrio para poder restar su contribución del patrón 2D. Las condiciones de medida del patrón de difracción 2D de la Fig. 2 son: estación microdifracción/altas presiones de la línea MSPD de ALBA, detector bidimensional Rayonix SX165 CCD, 29.2KeV ($\lambda=0.4246\text{\AA}$), separación muestra-detector= 189.95 mm, tiempo de adquisición de 4s por imagen, área iluminada= $15 \times 15 \mu\text{m}^2$.

METODOLOGÍA DE PROCESADO

Una vez medidos los patrones de difracción 2D de los diferentes microcristales son necesarios varios pasos:

- 1/ Suma de las diferentes imágenes y promediado circular para generar un diagrama 1D
- 2/ Identificación o indexación del compuesto a partir del diagrama 1D. La identificación puede llevarse a cabo por comparación con una base de datos como PDF2 o PFD4 del International Centre for Diffraction Data.
- 3/ Afinamiento de la métrica mediante un afinamiento de "whole-pattern matching". Al no usarse modelo estructural, solo las posiciones (no las intensidades) de los picos son relevantes.
- 4/ Determinación de la orientación de cada microcristal usando la métrica afinada como modelo de búsqueda. Ello permite indexar las manchas de difracción de cada imagen y obtener los correspondientes juegos parciales de intensidades.

5/ Escalado y combinación de los juegos parciales en uno de final más completo usado para la determinación o afinado de la estructura cristalina. El escalado independiente de cada juego permite tratar microvolúmenes iluminados variables.

En el caso del diópsido, combinando la información de los cuatro patrones 2D aleatorios se obtiene un juego final de intensidades que incluye al 65% de reflexiones únicas posibles a $1 \text{\AA}$ de resolución. El resultado de su procesamiento mediante métodos directos (algoritmo δ recycling) se muestra en la Fig. 3, siendo coincidente con el modelo publicado. Más detalles sobre la resolución y del afinamiento pueden encontrarse en Rius, et al., 2015.

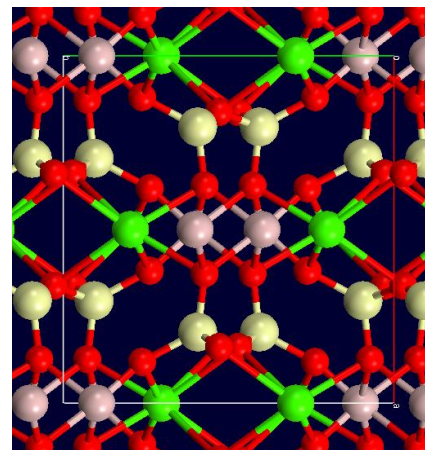


fig 3. Perspectiva a lo largo de c de la celda del diópsido obtenida aplicando los métodos directos basados en la función de Patterson (algoritmo δ recycling) al juego final de intensidades resultante de combinar la información de cuatro imágenes 2D. Los átomos octaédricos son Mg, los tetraédricos Si y los que tienen coordinación ocho Ca.

CONCLUSIÓN

La técnica ttx- μ XRD proporciona datos con suficiente calidad y resolución experimental para poder realizar tanto determinaciones estructurales como afinamientos detallados de fases cristalinas presentes en forma de microvolúmenes en la lámina delgada. Aparte de su simplicidad experimental, otra ventaja de esta técnica es el carácter no destructivo que permite analizar posteriormente la misma zona mediante otras técnicas de análisis.

AGRADECIMIENTOS

Este estudio ha sido financiado por el proyecto NANOXRED: MAT2012-07967 del 'Ministerio de Economía y Competitividad'.

REFERENCIAS

- Rius, J., Labrador, A., Crespi, A., Frontera, C., Vallcorba, O., Melgarejo, J.C. (2011): Capabilities of through-the-substrate micro-diffraction: application of Patterson-function direct methods to synchrotron data from polished thin sections. *J. Synchrotron Rad.*, **18**, 891-898.
- Rius, J. (2014): Application of Patterson-function direct methods to materials characterization. *IUCrJ*, **1**, 291-304.
- Rius, J., Elkaim, E., Torrelles, X. (2004): Structure determination of the blue mineral pigment aerinite from synchrotron powder diffraction data: The solution of an old riddle. *Eur. J. Mineral.*, **16**, 127-134.
- Rius, J., Vallcorba, O., Frontera, C., Peral, I., Crespi, A., Miravittles, C. (2015): Application of synchrotron ttx-microdiffraction to crystals in polished thin sections. *IUCrJ*, **2** (accepted).