

14-28



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO
FACULTAD DE CIENCIAS

MICROSCOPIA DE REFLEXION EN UN MICROSCOPIO
ELECTRONICO DE TRANSMISION CONVENCIONAL
Y ALGUNAS POSIBLES APLICACIONES AL
ESTUDIO DE SUPERFICIES DE MATERIALES.

TESIS PROFESIONAL

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:
F I S I C O
P R E S E N T A :
ROBERTO HERNANDEZ REYES

México, D. F.

Septiembre de 1988



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas Tesis Digitales Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS © PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis está protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

INDICE

| | Pag. |
|--------------|------|
| INTRODUCCION | i |

CAPITULO I MICROSCOPIA ELECTRONICA DE REFLEXION.

| | |
|--|----|
| I. 1. -ANTECEDENTES. | 1 |
| I. 2. -LEY DE BRAGG. | 3 |
| I. 3. -RESONANCIA | 9 |
| I. 4. -PENETRACION, FACTOR DE ACORTAMIENTO Y MEDIDA ANGULAR. | 13 |
| I. 5. -CONTRASTE | 16 |
| I. 6. -ESTADO ACTUAL DE DESARROLLO DE MER. | 22 |

CAPITULO II CONSIDERACIONES EXPERIMENTALES

| | |
|--|----|
| II. 1. -INTRODUCCION. | 25 |
| II. 2. -EL MICROSCOPIO ELECTRONICO | 26 |
| II. 3. -COLOCACION DE LA MUESTRA | 27 |
| II. 4. -DIFRACCION DE ELECTRONES REFLEJADOS DE ALTA ENERGIA Y MICROSCOPIA ELECTRONICA DE REFLEXION | 31 |
| II. 5. -MICRO-MICRO DIFRACCION DE ELECTRONES REFLEJADOS DE ALTA ENERGIA Y MICROSCOPIA ELECTRONICA DE REFLEXION POR BARRIDO | 33 |
| II. 6. -PREPARACION DE MUESTRAS | 34 |

CAPITULO III RESULTADOS

| | |
|----------------------------|----|
| III.1. -METALES | 38 |
| III.2. -SEMICONDUCTORES | 42 |
| III.3. -CRISTAL IONICO | 45 |
| III.4. -PELICULAS DELGADAS | 48 |
| III.5. -MATERIAL AMORFO | 51 |
| III.6. -FRONTERAS DE GRANO | 54 |

CAPITULO IV CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS

| | |
|-------------------------------|----|
| IV.1. - CONCLUSIONES | 59 |
| IV.2. - PERSPECTIVAS A FUTURO | 60 |

REFERENCIAS

INTRODUCCION

Las técnicas de microscopía electrónica son de gran utilidad en ciencia de materiales, debido a que desde hace tiempo se ha reconocido a la microestructura como responsable de mucho del comportamiento macroscópico. Por otra parte, también se ha reconocido que las propiedades superficiales y volumétricas de los materiales son diferentes. Entonces, entre las tareas abordadas por los microscopistas se encuentra la de establecer criterios que permitan distinguir entre la información volumétrica y la superficial, que les proporcionan las técnicas tradicionales de microscopía electrónica.

Las técnicas de microscopía electrónica más ampliamente utilizadas son la microscopía electrónica de transmisión (MET) y la microscopía electrónica de barrido (MEB).

En la microscopía electrónica de transmisión se ilumina una zona muy pequeña de la muestra (de algunas décimas de micra a varias micras de diámetro) con un haz de electrones que incide perpendicular a su superficie. Las interacciones entre los electrones incidentes y la materia son esencialmente de tipo electrostático, a través de los núcleos cargados positivamente y los electrones negativos de las nubes electrónicas de los átomos. El blanco engendra un campo electrostático local, que desvía las trayectorias de los electrones del haz incidente. Si la muestra es un cristal perfecto y está, por tanto, formado por átomos distribuidos periódicamente, no queda más que un conjunto discreto de direcciones espaciales para las cuales la intensidad del haz electrónico es no-nula: son las direcciones de difracción. Así, el cristal es "visto" por los electrones a través de un potencial electrostático que, en primera aproximación, puede tomarse como igual a la suma de los potenciales de los átomos aislados. Ello equivale a despreciar los efectos de enlace.

En la hipótesis de un cristal perfecto, el potencial electrostático es periódico. Estas interacciones son intensas, lo que implica un reducido poder de penetración de los electrones y la necesidad de trabajar con muestras muy delgadas (de espesor inferior a 1000Å). La fuerza de las interacciones significa también que la muestra puede ser deteriorada por el haz.

A nivel de la cara posterior de la muestra, los haces son retomados por cuatro lentes destinadas a producir el aumento por etapas sucesivas. La primera lente, la lente objetiva, produce una figura de difracción en su plano focal imagen. El aumento de esta primera imagen es del orden de 100. Las otras tres lentes electromagnéticas están situadas más allá de la lente objetiva y aseguran el aumento ulterior hasta valores del orden de un millón.

Para el estudio de superficies, la microscopía electrónica de transmisión ofrece una gama amplia de técnicas tanto en la forma de utilización del microscopio como en la preparación de las muestras. Ejemplos de las primeras son: alta resolución (1), análisis de los efectos finos del patrón de difracción (2), contraste topográfico (3), análisis de contraste de franjas de espesor en condición de haz débil (4) etc..., cada una de las cuales puede ser utilizada para examinar películas delgadas o partículas pequeñas finamente dispersadas. Las técnicas de preparación de muestras incluyen: métodos de replicas (5), decoración superficial (5,6,7), métodos de preparación de muestras de perfil (5,8) métodos de preparación de muestras por ataque electroquímico o iónico manteniendo la superficie de interés protegida etc...

Combinaciones de técnicas de preparación de muestras y formas de empleo del microscopio han permitido obtener resultados como la determinación de la estructura de escalones de altura monoatómica en las superficies de halogenuros alcalinos, determinación de la estructura de bandas de deslizamiento de algunos metales esforzados, determinación de la estructura escalonada de partículas pequeñas de algunos metales nobles etc...

En la microscopía electrónica de barrido, un fino haz de electrones se enfoca sobre la superficie de la muestra. Bobinas de deflexión colocadas al principio y al final de las lentes causan que el haz electrónico sea barrido a través de la superficie de la muestra en la forma de un rectángulo, de manera similar a como ocurre en una pantalla de televisión. La corriente que pasa a través de las bobinas de barrido continúa a través de las bobinas de deflexión de un tubo de rayos catódicos, para producir sincrónicamente un rectángulo amplificado en la pantalla de observación.

En un microscopio electrónico de barrido típico el haz proveniente del cañón electrónico se enfoca en un área de la muestra de alrededor de 100\AA de diámetro. Los electrones secundarios, electrones retrodispersados, fotones, rayos X, electrones absorbidos etc., pueden ser detectados y la señal resultante es amplificada y utilizada para modular el brillo del tubo de rayos catódicos. Como el haz incide instantáneamente sobre un área muy pequeña de la superficie, es posible utilizar los rayos X y fotones para obtener información química de cada punto de la superficie.

El contraste en el microscopio electrónico de barrido es afectado por muchos factores. El número de electrones secundarios depende fuertemente del ángulo de inclinación, de la región a observar y muy frecuentemente de la presencia de bordes agudos. La eficiencia de producción de electrones secundarios depende de los elementos particulares presentes en la zona donde incide el haz, de las superficies cristalográficas expuestas, de la función de trabajo y de la presencia de capas adsorbidas. Las diferencias de contraste dependen de la ganancia del amplificador. Por todas estas razones uno puede equivocarse al interpretar bordes y áreas claras y oscuras como información topográfica. Los pares estereoscópicos son necesarios para una buena interpretación cualitativa de las microfotografías, pero su resolución vertical está limitada a alrededor de miles de anstroms. Entonces no es posible ver escalones monoatómicos. No obstante, es probablemente el método más usado para examinar la topografía de la

superficie de las muestras, por lo que se han desarrollado microscopios de barrido de alta resolución (9), y sistemas para la obtención de patrones de electrones retrodispersados (10) y de canalización de electrones (11) con los cuales se puede obtener la orientación cristalográfica de la muestra.

Tal vez el más conocido de los sistemas de microscopía de barrido de alta resolución, es el que se utiliza en combinación con un microscopio de transmisión, para dar como resultado un microscopio electrónico de transmisión con barrido. Este tiene muchas ventajas sobre el microscopio electrónico de transmisión convencional, por ejemplo: para muestras gruesas, la resolución es mejor debido a que no hay lentes de formación de imágenes después de la muestra (12), y entonces hay menos efectos de aberración cromática asociados con la gran banda de energía de los electrones inelásticamente dispersados. Además, la señal de la imagen puede ser detectada con mayor eficiencia y, debido a que es detectada electrónicamente, en lugar de una pantalla fluorescente o en una placa fotográfica puede ser manipulada muy eficientemente para mejorar el contraste o permitir análisis y procesamiento de la imagen; disponiendo además de la posibilidad de obtener patrones de difracción de áreas entre 50 y 200Å de diámetro, los cuales son conocidos como patrones de micro-micro difracción.

Otra tarea emprendida por los microscopistas, es el desarrollo de técnicas de microscopía electrónica, específicas para el estudio de la estructura superficial. En esta área se han logrado recientemente grandes avances (13). Algunos desarrollos difieren fuertemente de la microscopía electrónica convencional, tanto en la instrumentación como en los principios de interpretación (13,14). Otros, sólo requieren pequeñas modificaciones de equipo y la tarea de interpretación se puede considerar con base a teorías ya existentes (13).

En esta tesis se reporta la manera en la que se desarrollan en un microscopio electrónico de transmisión convencional, las técnicas de microscopía electrónica específicas para estudio de estructura superficial conocidas como difracción de electrones reflejados de alta energía (DERAE) y microscopía electrónica de reflexión (MER). Se consideran también las extensiones de esas técnicas para el caso en el que el instrumento trabaje en transmisión con barrido, las cuales son conocidas como microscopía electrónica de reflexión por barrido (MERB) y micro-micro difracción de electrones reflejados de alta energía ($\mu\mu$ DERAE) o simplemente micro-micro reflexión.

El trabajo se divide en cuatro capítulos. En el primero se exponen los rudimentos básicos de la difracción de electrones reflejados de alta energía y la microscopía electrónica de reflexión necesarios para interpretar tanto los patrones de difracción como el contraste de las imágenes, en el segundo se detalla la manera práctica de realizar las técnicas y algunos métodos de preparación de muestras, en el tercero se describen algunos de los resultados obtenidos y en el cuarto se dan las conclusiones y perspectivas a que conduce todo el trabajo anterior.

CAPITULO I MICROSCOPIA ELECTRONICA DE REFLEXION.

I.1.- ANTECEDENTES.

En 1927 Davisson y Germer, llevando a cabo una serie de experimentos en los cuales se hacía incidir un haz de electrones de ≈ 75 eV en dirección casi normal a la superficie de un sólido y se medían las intensidades de los electrones retrodispersados, descubrieron la difracción de electrones (15). Ellos supusieron que este tipo de experimentos proveería de una aproximación valiosa al importante problema de definir la posición precisa de los átomos en las superficies de los sólidos cristalinos. De hecho, con estos experimentos se establecieron los principios de la técnica de difracción de electrones de baja energía, con la cual se han hecho una gran cantidad de estudios de superficies.

En otros experimentos, Davisson y Germer usaron electrones en lugar de rayos X para repetir el experimento de dispersión de Compton (16), es decir, hicieron incidir un haz rasante de electrones sobre su muestra y observaron la difracción de los mismos. Este tipo de técnica se conoce como difracción de electrones reflejados de alta energía y constituye una alternativa a la técnica de difracción de electrones de baja energía para obtener información estructural superficial. Tiene la ventaja de que posee mayor resolución angular y puede resolver parámetros de red más finos (17). La desventaja de esta técnica es que la incidencia rasante requiere de superficies muy planas que son difíciles de obtener, por lo que recientemente (13,17) se ha optado por desarrollar la difracción de electrones de energía media (1-15KeV). Ella permite ángulos de incidencia mayores y consecuentemente da flexibilidad en la planaridad requerida de la muestra.

Por otra parte, está bien establecido que el contraste en microscopía electrónica de transmisión convencional (MET), es fundamentalmente un contraste por difracción (con alta resolución la situación es diferente), entonces, resulta que asociada a cada uno de los tipos de difracción antes mencionados, hay un tipo de microscopía electrónica. Actualmente se encuentran en evolución la microscopía electrónica de bajas energías, la microscopía electrónica de energías medias y la microscopía electrónica de electrones reflejados de alta energía. La última conocida como microscopía electrónica de reflexión (MER), es la que se encuentra actualmente más desarrollada entre las antes mencionadas y es a la que dedicaremos las siguientes páginas.

La microscopía electrónica de transmisión MET se puede considerar como una técnica experimental completa, en el sentido de que la teoría dinámica de la difracción proporciona una base teórica firme para la forma de interacción entre los electrones transmitidos y la muestra. Para la microscopía electrónica de reflexión no se puede hacer una afirmación análoga a la anterior, ya que no existe una teoría general con base en la cual se pueda predecir, en forma precisa, qué es lo que observaremos luego de que un haz de electrones haya incidido casi paralelo a la superficie. No obstante lo anterior, para MER existe un conjunto de descripciones de comportamiento, algunas de las cuales son análogas a las de MET y otras en las que la situación geométrica induce respuestas que no tienen paralelo para MET, enriqueciendo así el tipo de información que puede proporcionar un microscopio electrónico.

En lo que sigue se hace un pequeño resumen de los fundamentos que existen actualmente para la interpretación de las micrografías y patrones de difracción a incidencia rasante en una superficie.

1.2.- LEY DE BRAGG.

En la difracción de electrones por cristales, los haces son dispersados selectivamente por los planos reticulares a condición de que la longitud de onda, las distancias interplanares y la dirección de propagación satisfagan la ecuación de Bragg:

$$k - k_0 = g$$

donde k y k_0 son los vectores de onda de los haces difractado e incidente respectivamente y g es un vector de la red recíproca.

Para transmisión, la ley de Bragg expresa que cuando las amplitudes de dispersión debidas a un número muy grande de centros dispersores situados en los nodos de un arreglo periódico están en fase perfecta, el conjunto de direcciones espaciales en las que esto ocurre corresponden a nodos de la red recíproca.

Para difracción de electrones reflejados de alta energía (DERAE) se puede establecer una ecuación análoga a la ley de Bragg. Esto se hace tomando en cuenta que cuando un haz electrónico incide en forma casi paralela a una superficie, es reflejado después de haber penetrado unas cuantas capas atómicas. Entonces la muestra se comporta como un cristal bidimensional en el plano de la superficie, para el cual su red recíproca consiste de un conjunto de barras infinitas paralelas entre sí y perpendiculares a la superficie. Por lo que el análogo de la ley de Bragg para DERAÉ es:

$$K_{\parallel}' - K_{\parallel} = G$$

donde K_{\parallel}' y K_{\parallel} son las componentes paralelas a la superficie de los vectores de onda de los haces difractado e incidente y G es un vector de la red recíproca de la red bidimensional.

Por otra parte, aunque la ley de Bragg para difracción de electrones en transmisión predice todos los haces difractados, no todos estos son observables de manera simultánea en MET. Para determinar los haces difractados observables se considera sólo dispersión elástica, es decir:

$$|\mathbf{k}| = |\mathbf{k}_0| = \frac{1}{\lambda}$$

de donde se deduce que el vector de onda del haz transmitido y los vectores de onda de todos los posibles haces difractados se encuentran sobre la superficie de una esfera (esfera de Ewald) de radio $\frac{1}{\lambda}$.

Es decir, el conjunto de los haces observables está determinado por los puntos de intersección de la esfera de Ewald y la red recíproca.

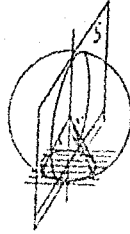
Para electrones acelerados por una diferencia de potencial grande, la esfera de Ewald tiene un radio muy grande (λ es muy pequeña), de tal manera que una vecindad del origen de la red recíproca puede aproximarse mediante un plano, es decir el patrón de difracción que aparece en la pantalla o en la placa fotográfica corresponde a un plano de la red recíproca.

En conclusión, la esfera de Ewald junto con los conceptos de la ley de Bragg y la red recíproca, proporcionan una construcción directa de la distribución geométrica de los haces difractados y su relación con el haz incidente.

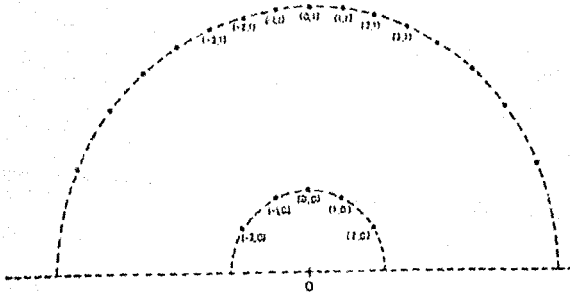
Entonces es importante contar con la construcción de Ewald a la que da origen DERAÉ. Para ello recordemos que la superficie es periódica en dos dimensiones y que por lo tanto su red recíproca consiste de un conjunto de barras perpendiculares a la superficie. Con estas consideraciones y teniendo en cuenta que el caso de interés es aquel en el que la dirección del haz incidente coincide con un eje de zona de la superficie del cristal, se tiene que la dirección del haz es perpendicular a una fila de la red recíproca. Entonces la esfera de Ewald corta a dicha fila en un círculo, así, los haces difractados correspondientes a una fila de la red recíproca no se encuentran en una línea recta sino en un arco de circunferencia, lo cual en principio nos permite diferenciar a los haces de DERAÉ de los haces de difracción en transmisión, ya que estos últimos conservarán su arreglo regular característico. Otro método para distinguir los diferentes tipos de haces se logra haciendo $G = 0$ en la ecuación de Bragg para DERAÉ, entonces:

$$K'_i = K_i$$

de donde el haz especular juega un papel análogo al del haz directo en transmisión. Por lo tanto, cuando se inclina el haz incidente, los haces del patrón de difracción se mueven unos con respecto a otros, lo cual difiere del caso de transmisión, donde el patrón de difracción se mueve rigidamente como un todo cuando se inclina el haz. La conclusión anterior también se puede obtener analizando la Figura 1.1, donde se ilustran esquemáticamente la construcción de la esfera de Ewald y un patrón de DERAÉ.



(a)



(b)

FIG. 1.1 (a) CONSTRUCCION ESQUEMATICA DE LA ESFERA DE EWALD (18)

(b) MODELO DE PATRON DE DERAEE (19)

Para obtener algunas otras características del patrón de DERAEE, consideremos el eje de zona como el eje Z y el eje X en la superficie. Entonces la componente Z de todos los vectores de onda correspondientes a una fila de la red recíproca es la misma y si suponemos dispersión elástica obtenemos:

$$K_x'^2 + K_y'^2 = K_x^2 + K_y^2$$

y de la ley de Bragg para DERAÉ

$$K'_x = K_x + G$$

de tal forma que:

$$K'_y{}^2 = K_y^2 - G^2 - 2K_x G$$

Entonces los máximos de difracción ocurrirán para los valores de K' que satisfagan las condiciones anteriores. Por otra parte el haz incidente tendrá una cierta extensión y en lugar de máximos puntuales tendremos una cierta distribución de intensidad (en TEM este punto se discute en términos de la distribución de dispersión en el espacio recíproco). Consideremos que el haz incidente tiene forma circular con centro en (K_x, K_y) y radio r , las ecuaciones paramétricas de este círculo son:

$$X = K_x + r \cos \theta$$

$$Y = K_y + r \sin \theta$$

substituyendo en las expresiones anteriores

$$K_x' = K_x + r \cos \theta + G$$

$$K_y'^2 = (K_y + r \sin \theta)^2 - 2(K_x + r \cos \theta)G - G^2$$

y entonces para $G = 0$

$$K_x' = K_x + r \cos \theta$$

$$K_y' = -(K_y + r \sin \theta)$$

esto es, el haz reflejado es circular. Para cualquier otra G el haz correspondiente estará deformado. Entonces todos los haces, excepto el especular para el que $G = 0$, aparecerán distorsionados en el patrón de DERAÉ. La distorsión de los haces es de particular importancia para estudios de difracción en reflexión en condición de haz convergente (18).

Entonces, para el caso de la difracción de electrones reflejados de alta energía, la ley de Bragg y la correspondiente esfera de Ewald permiten obtener la distribución geométrica y algunos otros rasgos importantes del patrón de DERAÉ, sin embargo, al igual que para el caso de la difracción electrónica en transmisión, un modelo tan simple como éste no es capaz de explicar otras características del patrón de difracción. En el párrafo siguiente haremos una exposición simple de las consecuencias que tiene la refracción de electrones para los casos específico de la disposición geométrica de la microscopía electrónica de reflexión y la difracción de electrones reflejados de alta energía. La refracción es importante para DERAÉ y MER ya que la refracción y la geometría inducirán la aparición de puntos extra en el patrón de difracción y variaciones en las intensidades de los haces de Bragg. Entonces la refracción influye en el patrón de difracción y en el contraste de las imágenes.

1.3. - RESONANCIA

En óptica está bien establecido que, cuando la luz se propaga desde un medio que es ópticamente más denso hacia otro que es ópticamente menos denso, ocurre una reflexión en la interfase conocida como reflexión interna. En este caso existe un ángulo de incidencia crítico θ_c , por abajo del cual no hay haz transmitido; es decir, ocurre reflexión total interna.

Para determinar el ángulo crítico consideremos la ley de la refracción para ángulos, medidos con respecto al plano de la interfase:

$$n_1 \cos \theta_i = n_t \cos \theta_t$$

de donde se ve que la condición que se debe satisfacer es que $\theta_t = 0$ (al ángulo de incidencia para el cual esto ocurre se le conoce como ángulo crítico y se le designa por θ_c) es decir, que a lo más, el haz transmitido sea paralelo a la interfase, por lo que:

$$\cos \theta_c = \frac{n_t}{n_1}$$

Por otra parte, de acuerdo al teorema de De Broglie, para electrones acelerados por una diferencia de potencial V en el el vacío.

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{2m_0 e}} \frac{1}{\sqrt{V}} \frac{1}{\sqrt{1 + \frac{eV}{2m_0 c^2}}}$$

y cuando penetran en un medio de potencial interno U:

$$\lambda_u = \frac{h}{\sqrt{2m_0 e}} \frac{1}{\sqrt{V+U}} \frac{1}{\sqrt{1 + \frac{e(V+U)}{2m_0 c^2}}}$$

Aplicando a electrones la relación obtenida de la óptica para el ángulo crítico en incidencia interna obtenemos:

$$\cos\theta_c = \frac{n_t}{n_i} = \frac{\lambda_u}{\lambda} = \left[1 + \frac{U}{V} \right]^{-\frac{1}{2}} \left[\frac{2m_0 c^2 + eV}{2m_0 c^2 + e(V+U)} \right]^{\frac{1}{2}}$$

Considerando que para muchos materiales U esta entre 5V y 30V y V está entre 20KV y 100KV para difracción de electrones reflejados de alta energía y microscopía electrónica de reflexión podemos aproximar la relación anterior por:

$$\cos\theta_c = \left[1 + \frac{U}{V} \right]^{-\frac{1}{2}} \approx 1 - \frac{U}{2V}$$

lo cual nos permite evaluar en forma aproximada los intervalos de valores del ángulo crítico para los potenciales internos promedio y voltajes de aceleración considerados. En la siguiente tabla se muestran los resultados que hemos obtenido al evaluar los intervalos del ángulo crítico, para el haz especular, dentro de las aproximaciones mencionadas, usando las fórmulas anteriores.

T A B L A 1.1

| VOLTAJE DE ACCELERACION (KV) | INTERVALO DE ANGULO CRITICO θ_c | |
|------------------------------|--|---------------|
| | GRADOS | RADIANES |
| 20 | .9059 - 2.2200 | .0158 - .0387 |
| 40 | .6405 - 1.5692 | .0118 - .0274 |
| 60 | .5230 - 1.2812 | .0091 - .0224 |
| 80 | .4530 - 1.1100 | .0079 - .0194 |
| 100 | .4051 - .9924 | .0071 - .0173 |

INTERVALO APROXIMADOS DE ANGULO CRITICO, CONSIDERANDO
 POTENCIALES INTERNOS ENTRE 5 Y 30 eV.

Comparando estos valores de θ_c con los ángulos de incidencia comunmente usados para DERAÉ y MER (ver Tabla 1.2), vemos que hay ángulos de incidencia menores al ángulo crítico, que satisfacen la condición de Bragg, esto es, para ciertos ángulos de incidencia habrán haces difractados que corran paralelos o casi paralelos a la superficie, y en principio únicamente pueden salir del cristal en una cara perpendicular al haz. En términos de la teoría ondulatoria, el haz electrónico establece un campo de ondas superficiales estacionarias, moduladas con la periodicidad de la superficie cristalina.

Este fenómeno de establecimiento de un campo ondulatorio superficial es conocido como "resonancia superficial por dispersión" o simplemente como "resonancia", para hacer notar el fuerte acoplamiento que debe haber entre el haz incidente y los estados electrónicos superficiales. Este acoplamiento se manifiesta experimentalmente por un incremento repentino de la intensidad, cuando un haz difractado de Bragg cruza una línea de Kikuchi oblicua a la superficie del cristal (20). Es decir en estas condiciones se manifiesta la existencia de reflexiones secundarias para orientaciones específicas. Examinemos un poco más a fondo este hecho.

Por medio de cálculos se ha encontrado (21) que hay diferencias de fase en las intensidades de las corrientes de resonancia a lo largo de diferentes columnas atómicas. Estas diferencias de fase se han relacionado con diferencias en las fuerzas de dispersión de los potenciales atómicos. Entonces, la distribución de intensidades de corriente de resonancia está afectada tanto por el arreglo atómico de la superficie como por su estructura electrónica. Es decir, la distribución de intensidades de corriente de resonancia no sólo será paralela a los planos superficiales sino que es además paralela a las filas atómicas en estos planos.

Para ver las implicaciones que tienen las afirmaciones anteriores, pensemos que se establecen ondas que oscilarán periódicamente entre la capa atómica externa y la barrera de potencial superficial. Cuando la energía de la onda aproxima la parte de potencial superficial de la capa externa, un paquete de onda escapará hacia el vacío. Dicho paquete, dependiendo de las condiciones iniciales de excitación tales como ángulo de incidencia y energía del haz incidente, podrá manifestarse como un haz de resonancia con intensidad comparable a la de un haz de Bragg (20) o se combinara con las ondas previamente reflejadas para formar la onda total de reflexión como es el caso de las observaciones experimentales antes mencionadas.

Como veremos más adelante, muchos de los rasgos generales del contraste en MER se pueden explicar con buena aproximación considerando una combinación de difracción de Bragg y resonancia. Mientras tanto, pasamos a exponer algunas otras características de las imágenes de MER y los patrones de DERAÉ.

1.4. - PENETRACION, FACTOR DE ACORTAMIENTO Y MEDIDA ANGULAR.

Si representamos al haz electrónico incidente por $\exp(ik \cdot r)$, es decir como una onda plana, el vector de onda k puede ser separado en componentes paralela k_{\parallel} y perpendicular k_{\perp} a la superficie. Si el ángulo entre el vector de onda incidente k y la superficie es denotado por θ entonces:

$$|k_{\parallel}| = |k| \cos \theta$$

y

$$|k_{\perp}| = |k| \sin \theta,$$

de donde, considerando en primera aproximación que la energía E del electrón es igual al módulo cuadrado del vector de onda ($E = |k|^2$), tenemos que:

$$E_{\perp} = E \sin^2 \theta$$

representa la energía de penetración de la superficie.

Por otra parte, un objeto de longitud L observado desde una dirección que haga un ángulo θ con él se verá de longitud $L \sin \theta$, de manera que si usamos este argumento para microscopia electrónica de reflexión tendremos que :

$$\frac{L}{L \sin \theta} = \frac{1}{\sin \theta}$$

es un factor de acortamiento ("foreshortening factor" en inglés) con el que se verán las imágenes en la dirección del haz incidente.

Por otra, parte el acortamiento no tiene efecto en la dirección perpendicular al haz, y entonces cuando se mide en la micrografía un ángulo α con respecto a la dirección del haz incidente, este ángulo está relacionado con el ángulo real β en la superficie por la fórmula:

$$\tan\beta = \tan\alpha \sin\theta$$

Entonces, de acuerdo con nuestra exposición, las técnicas de difracción de electrones reflejados de alta energía y microscopía electrónica de reflexión son específicas de las primeras capas superficiales y los detalles de las micrografías están acortados por un cierto factor en la dirección del haz incidente. Esto a su vez induce la necesidad de corrección para la medida angular. Como consecuencias importantes del acortamiento, tenemos que la diferencia en ampliaciones longitudinal y lateral dará en las micrografías una apariencia casi horizontal de las ondulaciones superficiales. Consecuentemente, en alta resolución sólo se espera observar un conjunto unidimensional de franjas en la dirección paralela al haz.

La Tabla 1.2 muestra algunos valores que hemos calculado para la energía de penetración y el factor de acortamiento para voltajes de aceleración de 20, 40, 60, 80, y 100 KV (que son los voltajes de aceleración en el JEOL-100CX). Esto se hizo considerando imagen de haz especular y las ecuaciones las aproximaciones expuestas en esta sección. En la Tabla 1.2 se pueden observar los intervalos de voltaje de aceleración y ángulo de incidencia, que permiten que la energía de penetración se encuentre entre 10 y 600 eV, que es el intervalo de energías comúnmente aceptado para que la penetración sea de sólo unas pocas capas monoatómicas o monomoleculares (22).

T A B L A 1.2

| θ° | θ rad | $1/\text{sen}\theta$ | ENERGIA DE PENETRACION (eV) | | | | |
|------------------|--------------|----------------------|-----------------------------|--------|--------|--------|--------|
| | | | 20 KV | 40 KV | 60 KV | 80 KV | 100 KV |
| .1 | .0017 | 572.95 | .061 | .122 | .183 | .244 | .305 |
| .2 | .0035 | 286.46 | .244 | .487 | .731 | .974 | 1.218 |
| .3 | .0052 | 190.98 | .548 | 1.096 | 1.644 | 2.193 | 2.741 |
| .4 | .0070 | 143.24 | .975 | 1.950 | 2.924 | 3.898 | 4.873 |
| .5 | .0087 | 114.94 | 1.523 | 3.040 | 4.569 | 6.090 | 7.615 |
| .6 | .0105 | 95.55 | 2.123 | 4.236 | 6.356 | 8.477 | 10.96 |
| .7 | .0122 | 81.85 | 2.985 | 5.970 | 8.955 | 11.94 | 14.92 |
| .8 | .0140 | 71.62 | 3.899 | 7.798 | 11.70 | 15.60 | 19.49 |
| .9 | .0157 | 63.66 | 4.930 | 9.868 | 14.803 | 19.74 | 24.67 |
| 1 | .0175 | 57.14 | 6.090 | 12.18 | 18.27 | 24.36 | 30.45 |
| 1.5 | .0262 | 38.17 | 13.70 | 27.41 | 32.89 | 54.81 | 68.52 |
| 2 | .0349 | 28.65 | 24.34 | 48.68 | 73.02 | 97.36 | 121.7 |
| 2.5 | .0436 | 22.94 | 38.04 | 76.08 | 114.2 | 152.2 | 190.2 |
| 3 | .0524 | 19.08 | 54.60 | 109.2 | 163.8 | 218.4 | 273.0 |
| 3.5 | .0611 | 16.37 | 74.38 | 149.1 | 223.6 | 298.2 | 372.7 |
| 4 | .0698 | 14.33 | 97.31 | 194.6 | 291.9 | 389.3 | 486.6 |
| 4.5 | .0785 | 12.74 | 123.1 | 246.2 | 369.3 | 492.5 | 615.6 |
| 5 | .0873 | 11.47 | 155.9 | 303.8 | 455.8 | 607.7 | 759.6 |
| 5.5 | .0960 | 10.44 | 193.7 | 367.4 | 551.2 | 734.9 | 918.6 |
| 6 | .1047 | 9.57 | 248.4 | 436.9 | 655.4 | 873.8 | 1092.2 |
| 6.5 | .1134 | 8.83 | 256.3 | 512.6 | 768.9 | 1025.2 | 1281.5 |
| 7 | .1222 | 8.20 | 297.0 | 594.1 | 891.1 | 1188.2 | 1485.2 |
| 7.5 | .1309 | 7.66 | 340.7 | 681.5 | 1042.2 | 1362.9 | 1703.7 |
| 8 | .1396 | 7.18 | 387.2 | 774.4 | 1161.6 | 1548.8 | 1936.2 |
| 8.5 | .1484 | 6.76 | 436.9 | 873.8 | 1310 | 1747.8 | 2184.7 |
| 9 | .1571 | 6.39 | 489.4 | 978.9 | 1468 | 1957.6 | 2447 |
| 9.5 | .1658 | 6.06 | 544.8 | 1089.6 | 1634 | 2179.2 | 2724 |
| 10 | .1745 | 5.76 | 603 | 1203 | 1809 | 2412 | 3015 |

ENERGIA DE PENETRACION Y FACTOR DE ACORTAMIENTO
(PARA HAZ ESPECULAR) PARA VOLTAJES DE
ACELERACION DE 20, 40, 60, 80 Y 100 Kv.

I.5. - CONTRASTE

El método básico para obtener imagen en MER consiste en colocar una apertura objetiva que permita pasar únicamente al haz (o a los haces) que estemos interesados en utilizar para formar la imagen. Si el haz utilizado es el haz especular nos referimos a la imagen como una imagen de campo claro en MER, si usamos algún otro haz diremos que la imagen es una imagen de campo oscuro en MER. Este procedimiento es análogo al usado en MET, sólo que para MER la intensidad del haz reflejado es del mismo orden que la de los otros haces (20) y además la posición de la apertura invierte y hace variar el ancho del contraste de los escalones (23,24).

Por otra parte, si tenemos en cuenta la disposición geométrica para MER y que los diámetros comunes para los haces de electrones son del orden de micras, se puede inferir que se cubrirá una profundidad de campo de observación de la muestra de decenas de micras. Entonces, sólo una estrecha banda de la imagen estará en condiciones óptimas de enfoque, teniendo además una región de sobre-enfoque (overfocus) y otra de bajo-enfoque (underfocus) en cada una de las cuales el enfoque varía de manera continua. Las diferentes zonas de enfoque se ilustran esquemáticamente en la Figura 1.2.

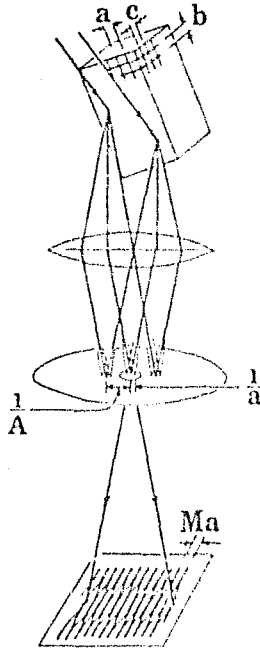


FIG. 1.2 LA DISPOSICION GEOMETRICA Y EL DIAMETRO DEL HAZ PRODUCEN EN LA IMAGEN UNA GAMA AMPLIA DE CONDICIONES DE ENFOQUE (25).

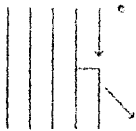
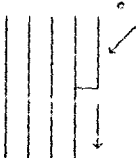
Podemos entonces considerar que los rasgos principales del contraste en MER provienen de la distribución de intensidades en los haces que pueden ser de Bragg o de resonancia, combinados con efectos de difracción de Fresnel.

La evaluación de cada una de estas contribuciones al contraste, se ha realizado principalmente a partir de observaciones experimentales. Por ejemplo: las observaciones de imágenes de escalones anchos y fuertes en las partes altas, que se van estrechando y debilitando gradualmente hacia las partes bajas de las micrografías, se han asociado con el enfoque decreciente desde las partes altas hasta las partes bajas (23).

Asimismo, la observación de que el débil contraste de un escalón enfocado se realza considerablemente con un ligero cambio en el enfoque, mientras que los escalones externos muestran casi el mismo nivel de contraste fuerte, se explica considerando que la alteración que sufre el frente de onda al ser reflejado por una superficie es la descomposición de dicho frente de onda incidente en frentes de onda secundarios que difieren en fase, y que las diferencias de fase de la onda electrónica se deben a los escalones en la superficie. Entonces cuando se forma la imagen se superpone con la intensidad homogénea de la superficie un contraste de líneas claro-oscuro que corresponde al primer máximo y mínimo de interferencia de las ondas secundarias generadas en niveles diferentes de la superficie (23), al corrimiento de fase que sufre la onda debido a la reflexión se le conoce como difracción de Fresnel y al contraste de interferencia de ondas con grado diferente de corrimiento como contraste de Fresnel.

Observaciones como la anterior han permitido calcular el contraste de escalones en MER, considerando una onda plana incidente transmitida a través de un objeto de fase que tiene una punta. Los resultados de tal cálculo indican un contraste antisimétrico blanco y negro que es cero para incidencia en el ángulo de Bragg y que se invierte con el cambio de fase y con el desenfoque (26). Entonces el contraste de escalones puede ser explicado por medio de los corrimientos de fase de la onda electrónica en dichos escalones y el signo del escalón (arriba o abajo) del contraste de imagen en sobre-enfoque (overfocus) y bajo-enfoque (underfocus) de acuerdo a la regla delineada en la Tabla 1.3.

T A B L A 1.3

| ESCALON | CONTRASTE DEL ESCALON EN CONDICION DE: | |
|---|--|--|
| | SOBRE-ENFOQUE | BAJO-ENFOQUE |
| <p>ARRIBA</p>  | <p>FRANJA SUPERIOR OSCURA</p> <hr/> <p>FRANJA INFERIOR CLARA</p> | <p>FRANJA SUPERIOR CLARA</p> <hr/> <p>FRANJA INFERIOR OSCURA</p> |
| <p>ABAJO</p>  | <p>FRANJA SUPERIOR CLARA</p> <hr/> <p>FRANJA INFERIOR OSCURA</p> | <p>FRANJA SUPERIOR OSCURA</p> <hr/> <p>FRANJA INFERIOR CLARA</p> |

REGLA PARA DETERMINAR EL SENTIDO DE LOS ESCALONES QUE APARECEN EN LAS IMAGENES DE HER A PARTIR DE SU CONTRASTE.

La regla de la tabla anterior ya habia sido obtenida experimentalmente (24) y las referencias a franjas claras y oscuras corresponden a la observación del primer máximo y el primer mínimo de la difracción de Fresnel.

Ahora hagamos un poco más específicas las características del contraste al tipo de haz usado para hacer la imagen.

Las imágenes formadas con una reflexión de Bragg son muy débiles, pero siguen la regla de dependencia en el enfoque antes expuesta.

En las imágenes correspondientes a una reflexión fuerte de resonancia, las protuberancias y depresiones superficiales dan ambas el mismo tipo de contraste de líneas oscuras y la única dependencia con el enfoque, es que las líneas son ligeramente más anchas en las regiones desenfocadas que en la región enfocada (20).

Para el caso de las imágenes formadas con un haz de Bragg, realizado con un haz secundario de resonancia (el cual es el caso más ampliamente reportado hasta ahora), el contraste es más fuerte y se conservan los rasgos de dependencia en el enfoque previamente explicados; no obstante, se ha encontrado, para la región de enfoque, que los escalones arriba son prácticamente invisibles mientras los escalones abajo mantienen un contraste oscuro más fuerte (20). Lo cual, dado que el contraste de escalón no debe estar referido a su sentido para la condición de enfoque, conduce a explicar este contraste asíétrico en términos de resonancia; ya que cuando un haz de resonancia es paralelo a una superficie cristalina, su propagación puede ser interrumpida por un escalón hacia abajo pero no por un escalón hacia arriba. Esta interrupción crea, inmediatamente después del escalón hacia abajo, un área donde no hay haz de resonancia área de "falla" (o "depletion area" en inglés) y entonces no hay reflexión secundaria sobre la porción del haz reflejada desde dicho escalón (ver Figura 1.3). Consecuentemente, el área aparecerá oscura. Este comportamiento sólo es observable cuando el contraste de desenfoque se minimiza, ya que de otra forma la línea oscura del área sin reflexión secundaria se pierde entre la franjas de Fresnel, formadas a lo largo del escalón. Por otra parte, este tipo de contraste de enfoque prueba que el haz de resonancia se propaga únicamente en las primeras (y probablemente sólo en la primera) capas atómicas superficiales.

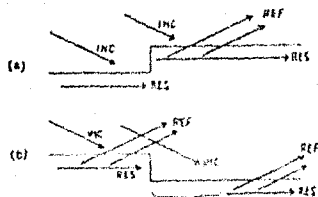


FIG. 1.3 FORMACION DEL AREA DE FALLA DEL HAZ DE RESONANCIA.

Por otra parte, se ha reportado que haciendo imagen con más de dos haces del patrón de DERAÉ de 51×7 , se pueden observar franjas con espaciamentos que corresponden aproximadamente a franjas de red para dicha estructura (27). Asimismo se habla de cierta estructura observada en terrazas libres de escalones (áreas atómicamente planas), cuando la imagen es formada con un haz de Bragg realizado con reflexión de resonancia (20); por lo que otro punto que queda por investigar consiste en establecer cuáles son las mejores condiciones para hacer alta resolución en MÉR.

Las exposiciones hasta aquí realizadas tienen más bien un carácter empírico, sin embargo, creemos que son importantes en tanto que cumplen con una doble función que consiste primero, en proveer de medios simples para explicar las observaciones experimentales y segundo en señalar cuales deberán ser los rumbos a seguir para sentar la técnica en bases firmes. Esto último lo trataremos de hacer evidente en la siguiente sección, con la que cerramos esta presentación sobre microscopía electrónica de reflexión.

1.6. - ESTADO ACTUAL DE DESARROLLO DE MER.

En MET el problema del cálculo del contraste de una imagen consiste en la obtención de la función de onda $\Psi(r)$ al final de la muestra. Para obtener $\Psi(r)$ se consideran electrones de energía eV (donde "e" es la carga del electrón y V el potencial de aceleración), moviéndose bajo la influencia de un potencial $U(r)$ debido al cristal (28), el potencial es representado por una función invariante ante traslaciones de la red, procediéndose entonces a resolver la ecuación de Shrödinger adecuada a estas condiciones.

Establezcamos ahora los pasos a seguir para llevar adelante un desarrollo similar para MER. El haz en incidencia rasante θ_1 es deflectado primeramente por el potencial superficial y luego es dispersado por el potencial volumétrico. El resultado neto de ambas dispersiones es la separación de la onda incidente en haces reflejados, haces transmitidos y haces de resonancia, como se ilustra esquemáticamente en la Figura 1.4. Entonces, para la obtención de $\Psi(r)$ desde un punto de vista dinámico (con interacciones entre los haces) hay que proponer un $U(r)$ que modele adecuadamente el potencial superficial y luego resolver la ecuación de Shrödinger con las condiciones de frontera adecuadas. Es decir, para electrones con energía $E = eV$, para los cuales la componente de energía paralela a la superficie es mucho mayor que la componente perpendicular ($E_{\parallel} \gg E_{\perp}$). Entonces, aunque las experiencias de MET nos indican el camino a seguir, la diferencia de condiciones da una gran complejidad al problema y conduce a optar por considerar situaciones simplificadas. Así por ejemplo se han logrado obtener algunos resultados cuantitativos sobre el contraste de composición química desde un punto de vista puramente cinemático (29).

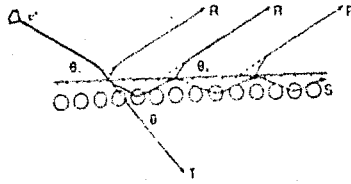


FIG. 1.4 REPRESENTACION ESQUEMATICA DE DE LOS
 DIFERENTES TIPOS DE DISPERSIONES EN
 KER.

En otra línea de investigación se ha considerado un potencial que permite obtener un sistema de ecuaciones diferenciales equivalentes a la ecuación de Schrödinger (19). resolviendo este sistema de ecuaciones, con las condiciones a la frontera apropiadas, se obtienen formalmente los coeficientes de transmisión y reflexión de la superficie. Las soluciones son empleadas posteriormente para efectuar cálculos en los que se predice la presencia de haces primarios y secundarios de Bragg y haces de resonancia, lo mismo que sus intensidades.

En otros desarrollos se ha empleado el método multicapas (30) (ver por ejemplo (2) para una exposición amplia de dicho método), para simular la modulación progresiva de la onda electrónica para transmisión entre capas casi perpendiculares al haz incidente. Lo cual permite que la distribución de intensidades de la onda pueda ser obtenida después de cada capa y entonces, investigar las modificaciones progresivas del campo de ondas siguiendo cualquier defecto o cambio de estructura. Esto es muy importante, ya que las técnicas de reflexión son altamente sensitivas a defectos superficiales y es en el estudio de estos donde encuentran sus principales aplicaciones. Este método proporciona información sobre características de difracción, resonancia e imagen de superficies con defectos.

Siguiendo la misma línea del párrafo anterior, se han concentrado esfuerzos en el estudio de la resonancia superficial, consiguiendo explicar los mecanismos de formación de la onda reflejada y demostrar la sensibilidad de la onda superficial a la estructura cristalográfica y electrónica (21). Lo que permite hacer comparaciones con resultados experimentales en los que se combinan técnicas de imagen de MER con espectroscopia de pérdida de energía de electrones (REELS en inglés). En ese mismo reporte se resalta la necesidad de aplicar la teoría dinámica de la difracción, tanto para explicar los efectos de resonancia como para considerar una técnica de microanálisis, equivalente a la de localización atómica por microscopia de contraste por canalización (ALCHEMI en inglés).

Finalmente en el IFUNAM se ha intentado una primera aproximación en la determinación de una teoría general del contraste de imagen en MER (31); modelando el potencial proyectado mediante el potencial cristalino proyectado multiplicado por una función de escalón unitario de Heaviside. Este potencial introducido en la expresión general para el patrón de difracción, obtenido a partir de la aproximación de objeto débil de fase, ha permitido expresar dicho patrón como una adición de términos.

CAPITULO II CONSIDERACIONES EXPERIMENTALES

II.1. - INTRODUCCION.

Para realizar experimentos de microscopia electrónica de reflexión hay que considerar dos aspectos principales: las características que debe satisfacer el microscopio electrónico y la preparación de la superficie a examinar.

En esta parte de la tesis hacemos notar que la única condición que debe satisfacer un microscopio electrónico de transmisión convencional, para que se puedan realizar en él las técnicas de microscopia electrónica de reflexión MER y de difracción de electrones reflejados de alta energía DERAÉ, es que se pueda orientar a la superficie casi paralela al haz. Describimos brevemente las características del microscopio electrónico del IFUNAM, en el cual además de las técnicas MER y DERAÉ están a nuestro alcance las técnicas de microscopia electrónica de reflexión por barrido MERB y de micro-micro difracción de electrones reflejados de alta energía μ DERAÉ. Describimos el método de colocación de muestras empleado en la obtención de nuestros datos, así como sus limitaciones y una posible solución. Describimos los procedimientos seguidos para hacer MER, DERAÉ, MERB y μ DERAÉ para finalmente describir los métodos usados para preparar las superficies empleadas en los experimentos.

11.2.- EL MICROSCOPIO ELECTRONICO

Un microscopio electrónico de transmisión convencional en el que se puedan orientar el portamuestras con respecto al haz en ángulos hasta de $\approx 5^\circ$, es un instrumento adecuado para desarrollar técnicas de difracción y de imagen de electrones reflejados de alta energía de superficies de muestras volumétricas.

Para lograr la observación de imágenes y patrones de reflexión se requiere colocar la muestra con la superficie de interés casi paralela al haz, sin bloquear la columna.

La orientabilidad mutua entre la muestra y el haz electrónico se puede considerar como el principal requerimiento de equipo y es lo que permite la obtención de los ángulos de incidencia adecuados del haz sobre la superficie. Esto permite que haya difracción de electrones reflejados de alta energía. La forma de colocación de la muestra garantiza que el intervalo de ángulos de orientación necesarios sea pequeño y que los haces difractados puedan entrar en el sistema de formación de imagen del microscopio.

El microscopio electrónico del IFUNAM es un JEM-100CX, con voltajes de aceleración de 20, 40, 60, 80 y 100 KV y un intervalo de ampliaciones entre 330X y 250000X en 23 etapas. La resolución aproximada entre líneas es de 6Å, el diámetro mínimo de haz de 0.7µm, la capacidad de movimiento de la muestra de ± 1 mm en el plano X-Y y 0.5mm en el eje Z y posibilidad de inclinación del haz mediante lentes deflectoras electromagnéticas de hasta 6° en cualquier dirección. Cuenta además con un goniómetro de entrada lateral que permite inclinar la muestra $\pm 60^\circ$ para el cual se cuenta con portamuestras ordinario, de elongación, de calentamiento y de rotación.

Asimismo cuenta con un sistema de barrido ASID-4D, con el cual se pueden hacer imágenes de electrones secundarios e imágenes de transmisión por barrido. Al frenar el barrido, el diámetro del haz es de $\approx 200\text{\AA}$ lo que permite obtener patrones de micro-micro difracción de tales áreas.

Entonces el microscopio electrónico del que se dispone rebasa ampliamente las necesidades mínimas de equipo para hacer MER y DERAÉ. Por otra parte, la unidad ASID-4D nos permite desarrollar la técnicas equivalente a la barrido por transmisión, la cual se conoce como microscopia de reflexión por barrido MERB y la técnica equivalente a la de micro-micro difracción a la que nosotros llamamos micro-micro difracción de electrones reflejados de alta energía μDERAE o simplemente micro-micro reflexión.

11.3.- COLOCACION DE LA MUESTRA

Se han reportado experimentos en los que se estudian las superficies de partículas de algunas micras de diámetro usando técnicas de microscopia electrónica de reflexión. Las partículas para estos estudios son obtenidas por evaporación y soportadas en rejillas de cobre cubiertas con carbón (18,32).

En otros experimentos se han estudiado las superficies de muestras macroscópicas, para ello ha sido necesario diseñar portamuestras especiales (a fin de satisfacer el paralelismo entre la muestra y el haz y el no bloqueo de la columna), o modificar el portamuestras con el que se cuenta (23,33,34). Nosotros, estamos interesados en este último tipo de muestras, entonces nos avocamos a resolver el problema de colocación de la muestra para este caso.

Como antes se dijo el método más adecuado de colocación de la muestra macroscópica depende del portamuestras con el que se cuente. Para el JEM-100CX, con goniómetro de entrada lateral, el portamuestras ordinario consiste de una varilla de ≈ 35 cm de longitud (Figura 2.1a) con un compartimiento en la punta (Figura 2.1b). En ese compartimiento se pueden colocar diversos retenedores de muestra de $25 \times 5 \times 3$ mm. El intercambio de retenedores de muestra es muy sencillo, ya que el sujetador 1 en la figura 2.1b, puede retraerse en la dirección que indica la flecha para ampliar la longitud del compartimiento. Una vez colocado el retenedor deseado en la posición 2, basta con presionar ligeramente en 3 para que el sujetador vuelva a su posición original.

Con las características del portamuestras antes expuestas, se decidió la colocación de la muestra macroscópica mediante el cambio del retenedor de rejillas común (Figura 2.1c) por una modificación de retenedor de muestras volumétricas. Este consiste en una pieza de latón con dos perforaciones de 3mm de diámetro y una ranura lateral de 1mm de ancho y 2mm de profundidad, que intersecta, de manera tangente, a las perforaciones y es paralela al eje de inclinación del portamuestras (Figura 2.1d). La ranura lateral permite colocar dos muestras de $10 \times 2 \times 1$ mm con sus superficies casi paralelas al haz en la zona de las perforaciones, con lo cual se logra que los haces difractados por las superficies penetren en el sistema de formación de imágenes del microscopio.

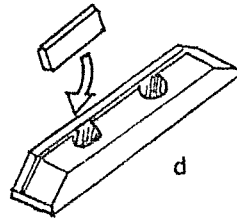
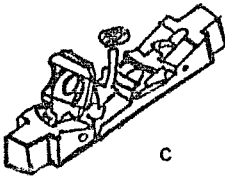
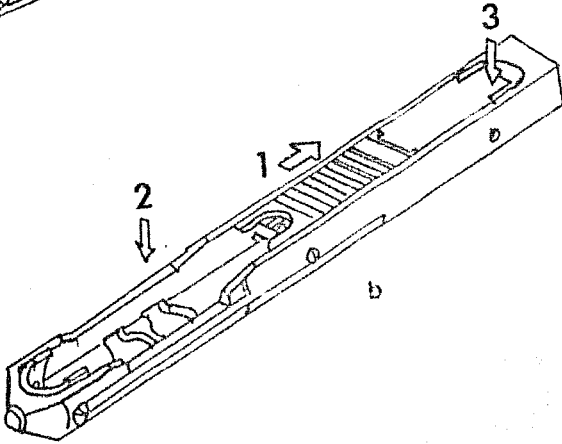
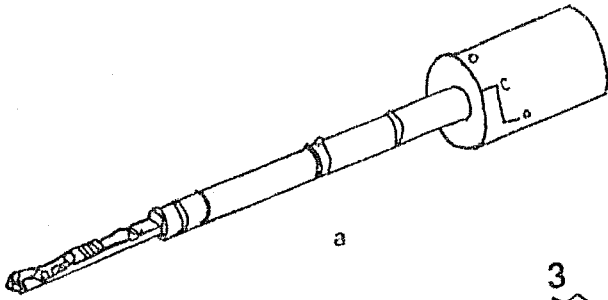


FIG. 2.1

La forma de colocación de muestras antes descrita fué la empleada para la obtención de los datos reportados en esta tesis (Capítulo III). Esto nos restringió a variar la inclinación de la muestra con respecto al haz sólo mediante una rotación alrededor de un eje paralelo al portamuestras (inclinación) Figura 2.2a. Por lo anterior se dificultó alcanzar experimentalmente la condición de haces de Bragg reforzados con haces de resonancia, ya que esto último requiere que la muestra se pueda rotar alrededor del eje óptico del microscopio Figura 2.2b.

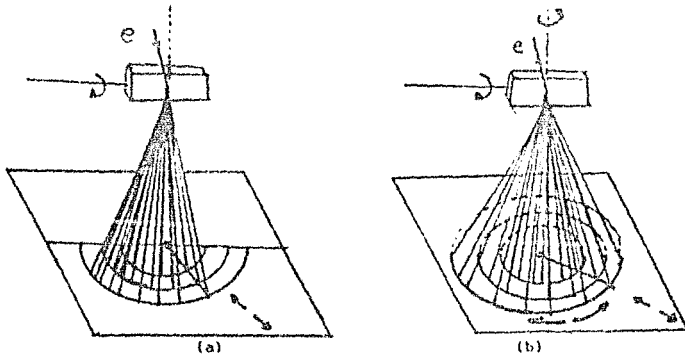


FIG. 2.2 POSIBILIDAD DE MOVIMIENTO DE LOS HACES DIFRACTADOS ORIENTANDO A LA MUESTRA CON: (a) INCLINACIONES, (b) INCLINACIONES Y ROTACIONES.

La restricción de orientabilidad de la muestra macroscópica se supera actualmente, en nuestro laboratorio con el montaje de muestras de $\approx 1 \times 1 \text{ mm}$ sobre rejillas comunes de cobre de 3.05 mm de diámetro, a las que se les retira parte del enmallado (Figura 2.3). Las muestras así preparadas se montan en un portamuestras de rotación.

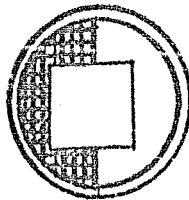


FIG. 2.3 MONTAJE DE MUESTRAS DE HIERRO DE $1 \times 1 \text{ mm}$ EN REJILLAS DE Cu DE 3 mm DE DIÁMETRO

11.4.- DIFRACCION DE ELECTRONES REFLEJADOS DE ALTA ENERGIA Y MICROSCOPIA ELECTRONICA DE REFLEXION.

En un microscopio electrónico de transmisión convencional se pueden obtener patrones de difracción de electrones reflejados de alta energía e imágenes de microscopía electrónica de reflexión mediante el siguiente procedimiento: Una vez alineado el microscopio, se procede a colocar una muestra con la superficie de interés paralela al haz, esto se hace con el modo de amplificación, empleando alguna característica de la superficie como guía; luego se cambia el microscopio al modo difracción y se procede a inclinar la muestra lentamente hasta obtener un patrón de DERAÉ. De este patrón se selecciona un haz para hacer imagen, el haz seleccionado se aproxima al eje óptico del microscopio inclinando un poco más la muestra (ajuste grueso) y se termina de ubicar en él inclinando el haz con los deflectores de haz que se emplean en MET para hacer campo obscuro (controles TILT), finalmente se introduce una apertura objetiva centrada en el eje óptico y se regresa al modo de amplificación para obtener la imagen de MER. El procedimiento se ilustra graficamente en el diagrama de bloques de la Figura 2.4.

Nótese que esta técnica es muy similar a la de campo obscuro de alta resolución de MET y que es relativamente simple de llevar a cabo. Como se mencionó en el capítulo I, los haces de difracción por reflexión son muy débiles, esto, en conjunto con la limitación mencionada para conseguir refuerzo de los haces de Bragg con haces de resonancia, tiene como consecuencia que los tiempos de exposición para la obtención de las micrografías sean largos; con lo que se introducen problemas adicionales como contaminación y movimiento por calentamiento, por lo que se optó por tomar únicamente imágenes de haz especular (campo claro en MER).

La exposición del párrafo anterior indica que la información que podemos obtener es limitada, ya que la dirección de observación es única y no podemos recurrir a haces de difracción de orden alto con los que se logran imágenes de mayor resolución y con menor factor de acortamiento.

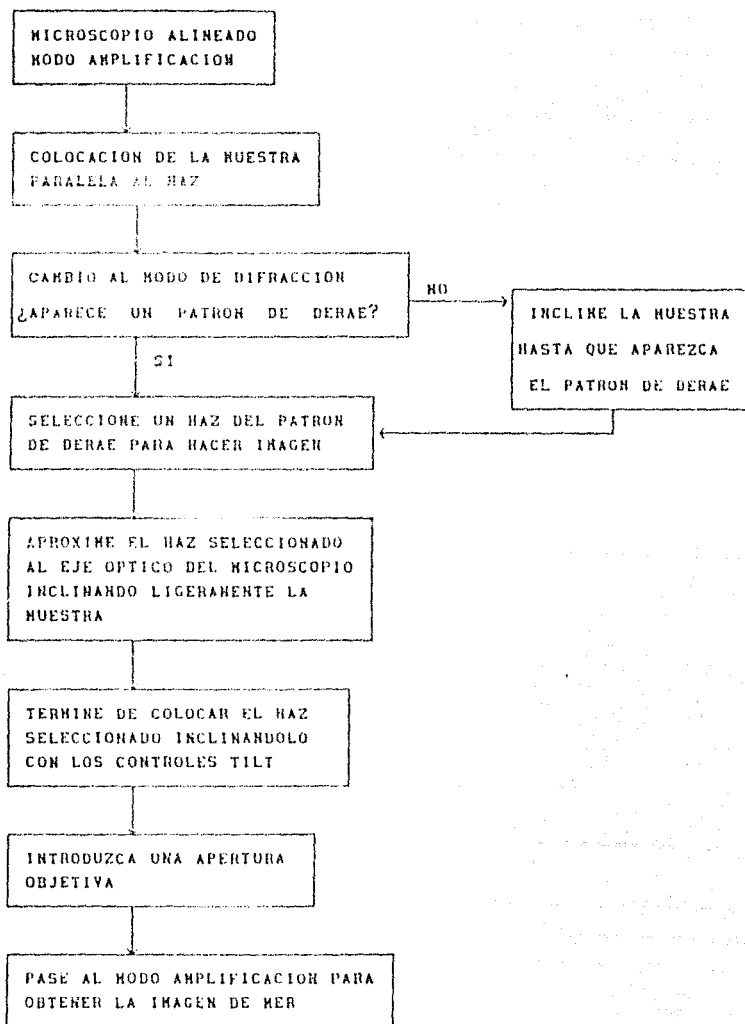


FIG. 2.4 DIAGRAMA DE BLOQUES DEL PROCEDIMIENTO
SEGUIDO PARA HACER HER.

II. 5. - MICRO-MICRO DIFRACCION DE ELECTRONES REFLEJADOS DE ALTA ENERGIA Y MICROSCOPIA ELECTRONICA DE REFLEXION POR BARRIDO.

La unidad ASID-4D del microscopio electrónico del IFUNAM permitió que se llevaran a cabo experimentos de microscopía electrónica de reflexión por barrido MERB. En ellos, un haz electrónico de $\approx 100\text{\AA}$ de diámetro se enfoca y barre casi paralelo sobre la superficie de interés y una porción del patrón de difracción superficial se colecta para formar la imagen, la cual se despliega en un tubo de rayos catódicos. Esta unidad da opción a frenar el haz y a regular su diámetro entre 50 y 200\AA con lo cual se pueden obtener patrones de difracción por reflexión de tales áreas. Estos patrones se pueden observar en la pantalla fluorescente de la unidad de transmisión; por su analogía con los patrones de micro-micro difracción en transmisión, a estos los llamamos patrones de micro-micro difracción de electrones reflejados de alta energía o simplemente patrones de micro-micro reflexión.

El procedimiento para obtener una imagen de MERB es muy simple y se puede resumir en los siguientes pasos: Primero hay que obtener una imagen de electrones secundarios, para orientar la superficie de interés paralela al haz procurando que dicha imagen no cubra más allá de la mitad de la pantalla del tubo de rayos catódicos, después se inclina la superficie al ángulo deseado y se pasa al modo de electrones transmitidos en la unidad ASID-4D, un ligero ajuste en enfoque nos permite observar en el tubo de rayos catódicos la imagen de MERB del área seleccionada.

El procedimiento para obtener un patrón de micro-micro difracción de electrones reflejados de alta energía es completamente análogo al utilizado en la obtención de patrones de micro-micro difracción en transmisión; por lo cual se remite al lector al manual de operación de la unidad ASID-4D, del cual se pueden seguir las instrucciones que se dan para hacer micro-micro difracción, con la única variante de que para micro-micro difracción de electrones reflejados de alta energía, se utiliza la imagen de HERB.

El empleo de barrido electrónico con técnicas de reflexión trae aparejada una pérdida de resolución, sin embargo, dicha pérdida de resolución se compensa con la facilidad para hacer imagen, menor daño a la muestra, mayor flexibilidad en el ángulo de incidencia y mejor identificación de contaminación superficial por polvo u otras impurezas. Adicionalmente el empleo de un haz electrónico estacionario muy fino proporciona información de zonas mejor localizadas.

II.6. -PREPARACION DE MUESTRAS

La incidencia rasante del haz en la microscopía electrónica de reflexión impone al menos dos condiciones restrictivas al tipo de muestras que pueden ser observadas por este tipo de técnica.

Primero, la superficie debe ser muy suave, es decir las muestras con protuberancias no son adecuadas porque el haz puede ser bloqueado o fuertemente retrodispersado, y cualesquiera de estos efectos irá en detrimento de la calidad de la imagen. Segundo, la superficie debe ser limpia para asegurarnos que lo que estamos observando es la superficie de interés.

La regularidad de la superficie de la muestra se puede obtener a nivel atómico para muchos materiales y lo que es realmente un problema difícil es la obtención de superficies limpias ya que estas son susceptibles a contaminarse por adsorción de gases, depósito de polvo ambiental y aun por segregación hacia ella de las impurezas del volumen.

La contaminación tolerable en una superficie depende del grado de alteración que provoque en las características que se pretenda medir. Así, la observación de reconstrucción en superficies de Si requiere de un sistema térmico de limpieza a una presión de 10^{-12} Torr. (23), mientras que los estudios de algunos catalizadores como HgO y MoS_2 se han llevado a cabo preparando las muestras en medio ambiente y utilizando presiones en el microscopio entre 10^{-6} y 10^{-7} Torr. (18). El último reporte referido, indica que es posible estudiar superficies preparadas y mantenidas a presiones relativamente altas mediante técnicas de microscopía electrónica de reflexión, esto junto con las observaciones de que las impurezas sólo alteran ligeramente al contraste de superficies de platino (35) y de que capas adsorbidas de impurezas, de entre 4 y 6Å sobre superficies de GaAs, no alteran críticamente la onda de resonancia superficial (21), nos han alentado a estudiar superficies mediante técnicas de reflexión de electrones utilizando muestras que se depositan o limpian a presiones relativamente altas y que son expuestas al medio ambiente para transferirlas al microscopio electrónico.

A continuación listamos algunos de los métodos existentes para preparar muestras adecuadas para estudios por técnicas de reflexión de electrones.

a).- Clivaje in situ. Este método está limitado a aquellos materiales y planos en los que el clivaje es posible, incluye muchos materiales iónicos y covalentes y algunos metales (Be, Zn, Br, Sb);

b).- Electropulido, pulido químico y ataque iónico. En este tipo de técnicas se debe cuidar que el pulido sea homogéneo, es decir, que no ocurra ataque preferencial o haya aparición de un cráter de ataque, este tipo de métodos puede ser usado para metales y semiconductores;

c).-Tratamientos de pulido con un tratamiento adicional de recocido en vacío. En este caso el proceso de recocido activa la difusión que suaviza la superficie, es muy útil cuando el pulido es difícil, pero tiene varias dificultades: entre las que se pueden mencionar que se activa preferencialmente la segregación superficial de impurezas, se activa la adsorción de gases residuales, y en algunos casos los materiales se subliman provocando la aparición de protuberancias en la superficie;

d).- Tratamientos térmicos en atmósferas reductoras u oxidantes. En este caso se acostumbra alternar los recocidos con decapado de las impurezas mediante bombardeo iónico, este es un proceso muy lento;

e).- Deposito de películas delgadas sobre sustratos muy lisos. Las películas de mayor interés son las crecidas epitaxialmente sobre sustratos de clivaje pretratados, la película puede ser observada sin desmontarla del sustrato, lo que tiene la ventaja de que se le introducen alteraciones mínimas;

f).- Partículas pequeñas sobre su sustrato. La ventaja de usar técnicas de microscopía de reflexión, para la observación directa de la estructura de la superficie y las partículas pequeñas sobre la superficie, es que hace posible especificar la interrelación entre las partículas depositadas y la estructura superficial del soporte;

g).- Esferas de $\approx .1$ mm de diámetro obtenidas por fusión de alambres. Estas muestras tienen la ventaja de que su geometría permite una interpretación simple de las imágenes observadas (35).

De estos métodos de preparación hemos elegido algunos como son electropulido de *Cu*, pulido químico de *Si* y *Ge*, clivaje de la cara (001) de *NaCl*, crecimiento de películas de *Al* sobre vidrio y de *Au* sobre la cara (001) de *NaCl*, vidrio, y el crecimiento de una película bicristalina de *Ag* sobre *NaCl*. Todas estas son básicamente técnicas convencionales de preparación de muestras para microscopía de transmisión, por lo que, sólo como vía de ejemplo, describimos brevemente el proceso seguido para preparar nuestra muestra de *Cu*.

Una pieza de *Cu* comercial de 10X3X2 mm se pulió mecánicamente con lijas cada vez más finas hasta llegar a lija 600 y luego con alumina de hasta .05 μ m. La pieza fué lavada bajo chorro de agua destilada y luego se colocó como ánodo de una cuba electrolítica con una solución de 66% alcohol etílico y 33% ácido nítrico a una diferencia de potencial de 10 V por un minuto. Finalmente se recoció a 900 °C por 30 minutos a una presión de 10^{-4} Torr., esperando a que enfriara hasta temperatura ambiente, luego de lo cual fué transferida inmediatamente al microscopio electrónico.

CAPITULO III RESULTADOS

En este capítulo se describen los tipos de muestras empleados y las imágenes obtenidas. En todos los casos, el voltaje de aceleración empleado fué de 100 KV y la dirección de incidencia del haz se indica mediante las marcas de amplificación.

III.1.- METALES

Hay un amplio campo de la ciencia de materiales donde la naturaleza física de las superficies es importante. Por ejemplo, en la fractura por fatiga, las grietas nuclean en la superficie del material y la velocidad a la que nuclean está fuertemente influenciada por los detalles topográficos de las superficies. Entonces es importante conocer la topografía de los materiales que son sometidos a esfuerzos por tiempos prolongados y entre estos se destacan los metales. Iniciamos entonces nuestra presentación de resultados, refiriéndonos a la muestra de Cu, cuyo método de preparación fue anteriormente descrito.

La Figura 3.1 es una imagen de MER en la que se aprecian una buena cantidad de escalones superficiales, cuyo contraste es de líneas aproximadamente paralelas entre sí. El espaciamento entre líneas es muy uniforme, en promedio de $2.4 \mu\text{m}$, que corresponde al ancho de las terrazas que separan escalones sucesivos. Tal regularidad en el ancho de las terrazas, en conjunto con una serie de desenfoques en los que no hay cambios notables en el contraste, indican que la topografía está compuesta de escalones muy semejantes, y nos atrevemos a aventurar, apoyados en la teoría de características de superficies de metales (36), que se trata de escalones de altura muy pequeña, del orden de pocos planos atómicos. En esta micrografía se han marcado con (h) una elevación y con (d) posibles dislocaciones intersectando la superficie (24).

Una cuestión que queda aun por discutir es la formación de capas de óxidos y de impurezas segregadas hacia la superficie. La micrografía indica que de existir, estas capas son uniformes; es decir, cubren a la totalidad del área observada y su espesor es constante. Entonces salvo posibles fenómenos de reconstrucción, dichas capas reproducen la topografía del material de interés, es decir nos dan réplicas superficiales mucho más precisas que las convencionales.

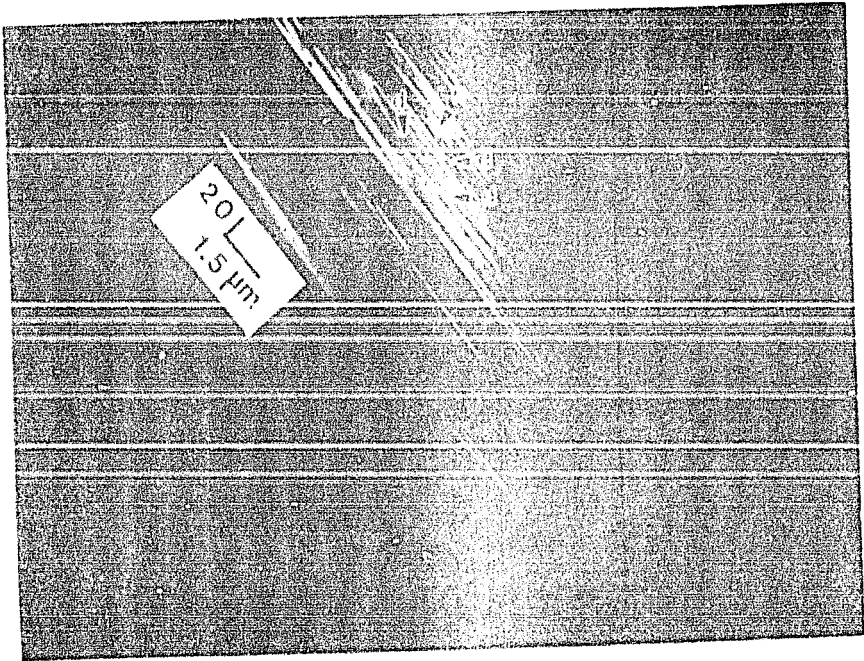


FIG. 3.1

La Figura 3.2 es una imagen ampliada de un área seleccionada de la micrografía anterior. En ella podemos notar la línea de enfoque (e) caracterizada por su contraste prácticamente nulo que confirma que las alturas de los escalones deben en efecto ser del orden de unos cuantos planos atómicos. Asimismo se confirma la observación del contraste de líneas paralelas (p) que deben corresponder a escalones entre terrazas llenas o prácticamente llenas. Se han hecho notar además

Irregularidades (1) en algunas líneas de escalón; el origen de estas irregularidades puede ser tanto la presencia de terrazas incompletas en el plano paralelo a la superficie, como la existencia de una cantidad grande de vacancias en el borde de la terraza y aún la presencia de núcleos de gases quimisorbidos o fisisorbidos en los bordes de los escalones o en las terrazas. Un rasgo más, que ha sido señalado con (t), es la intersección de dos líneas que son paralelas en algunos tramos; este contraste también puede tener diversos orígenes, como el ascenso o descenso gradual entre terrazas sucesivas (escalera entre terrazas sucesivas) o una elevación mayor que la de la terraza, debido al nacimiento de un escalón y la correspondiente intersección de la superficie con una dislocación (24) y es otra posibilidad para el contraste de terraza incompleta.

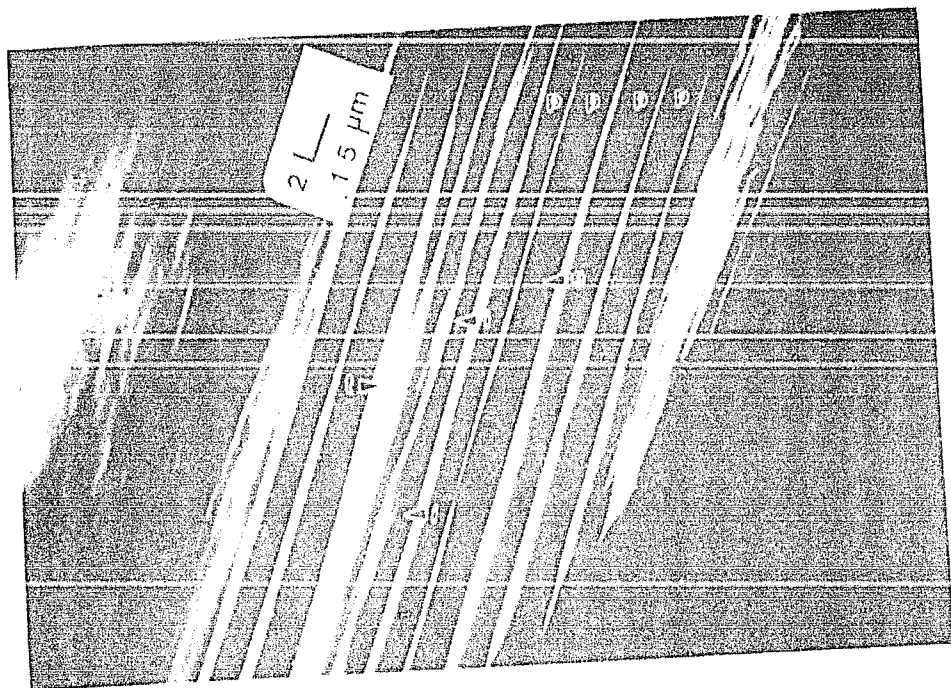


FIG. 3.2

Para hacer claras estas posibles interpretaciones, en la Figura 3.3 se presentan esquemáticamente los elementos topográficos antes mencionados; aunque, como se explicó, la imagen presentada (Figura 3.2) no es suficiente para deducir la distribución exacta de estos elementos.

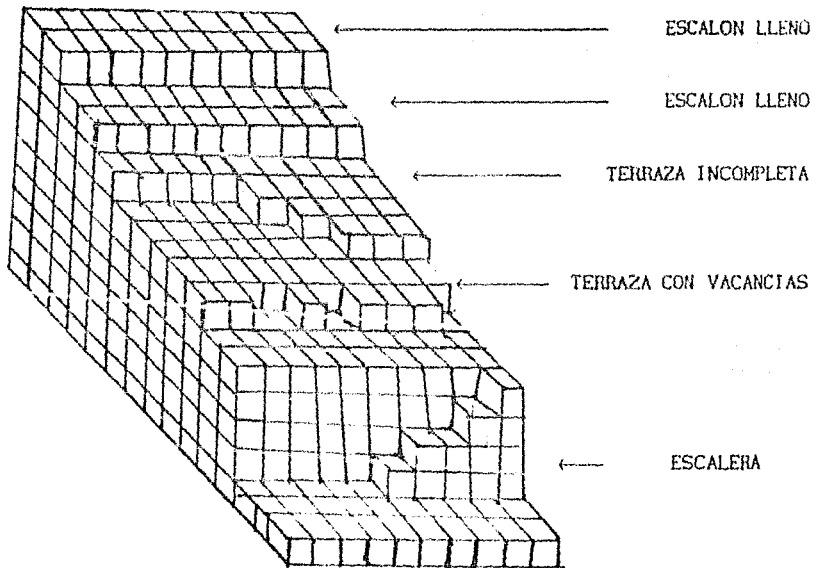


FIG 3.3 MODELO TENTATIVO DE LA SUPERFICIE DE Cu

11.2. - SEMICONDUCTORES

Otro tipo interesante de sistemas son los semiconductores, por lo que se preparó mediante el mismo método, una muestra de Si. Sin embargo el recocido en este vacío relativamente pobre, parece haber activado la adsorción de impurezas, lo que produce que las contribuciones de transmisión sean tan fuertes que apantallan el contraste de reflexión. Entonces se recurrió al pulido mecánico con alumina de hasta $.05 \mu\text{m}$. En la Figura 3.4 se muestra una imagen de MER de una muestra preparada por este método. Asociamos el contraste a la limitación en pulido, es decir suponemos que la línea es un rayón de la alumina y que los puntos brillantes corresponden tanto a cristalitas de alumina como a algunas otras impurezas adheridas a la superficie.

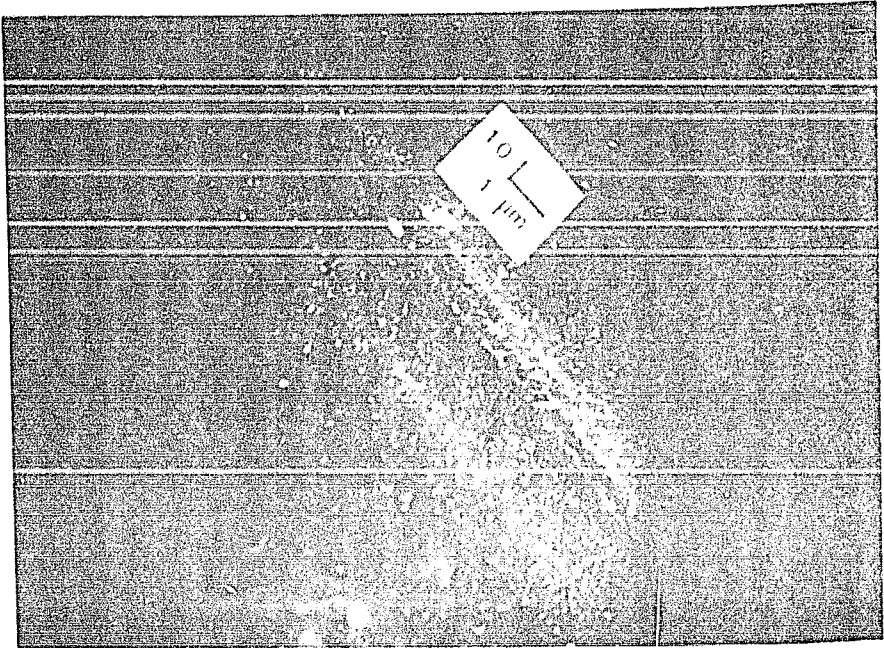


FIG. 3.4

La Figura 3.5 corresponde a una imagen de MEB de la misma muestra de Si el barrido con un haz de aproximadamente 100Å de diámetro nos permite observar un conjunto de líneas perpendiculares a la dirección del haz, con espaciamientos irregulares que varían desde 1 hasta 5 μm . Asimismo, se puede observar la presencia de partículas de tamaño más o menos uniforme sobre la superficie, con lo cual se corroboran las observaciones antes indicadas.

Algunos rasgos más finos son un par de rayados que han sido indicados con líneas e identificados con (r_1) y (r_2); el espaciamento entre líneas en estos rayados es de $\approx .15 \mu\text{m}$. El aspecto de este conjunto de líneas finamente espaciadas es de ondulaciones que cortan al rayado principal. El ángulo de r_1 y r_2 con respecto a la dirección de incidencia del haz medido directamente en la micrografía es de 45° y el ángulo entre r_1 y r_2 medido directamente en la micrografía es de 90° . Entonces, aún sin medir los ángulos reales, ambos rayados hacen un mismo ángulo con respecto al haz, y esta simetría nos sugiere que los rayados corresponden a algún tipo de defectos.

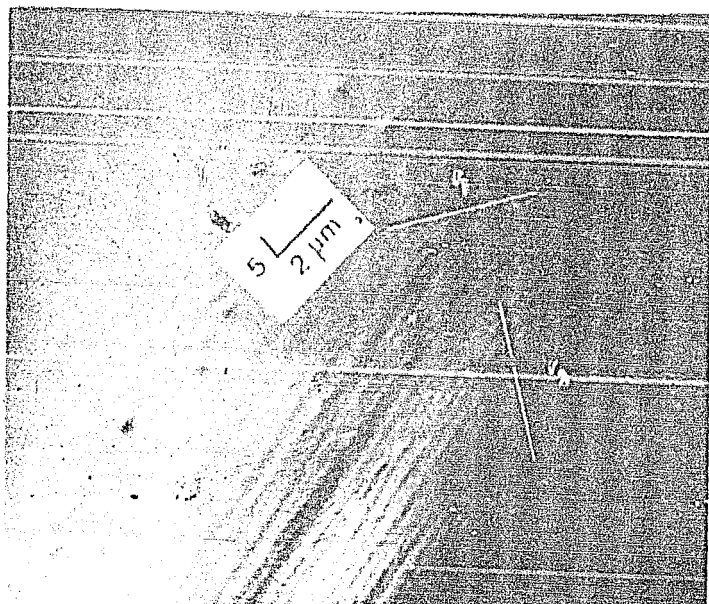


FIG. 3.5

La técnica MERB no permite alcanzar una mejor resolución de las líneas antes mencionadas, por lo que se hizo un nuevo intento de MER utilizando esta vez Ge pulido primero con alúmina hasta de $.05 \mu\text{m}$ y luego con una solución de 90% ácido nítrico y 10% ácido fluorhídrico. Una imagen de MER del Ge así procesado se ve en la Figura 3.6, en ella se aprecian algunas terrazas anchas pero debido al ruido provocado por las impurezas adsorbidas no se pudieron hacer observaciones más detalladas.

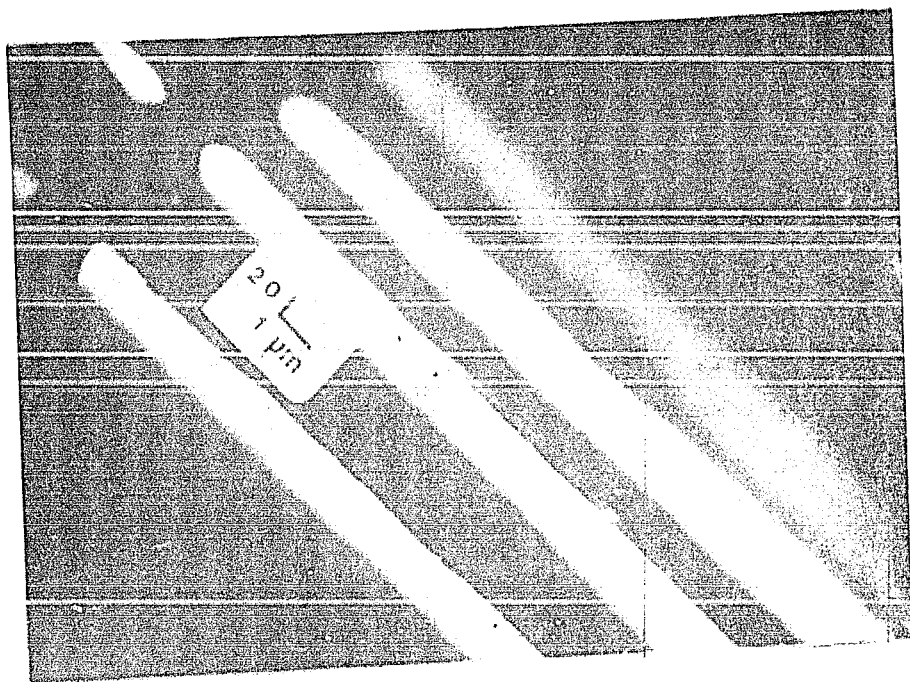


FIG 3.6

III.3. - CRISTAL. IONICO

Como nuestros resultados para semiconductores no reproducen resultados previamente reportados (23), se decidió recurrir a una superficie que ya fuera plana y que no presentara una adsorción tan rápida de impurezas. La elegida, fué la cara (001) de NaCl clivado, con la cual se pudo hacer la imagen de MERB mostrada en la Figura 3.7. Además, deteniendo el haz se logró el patrón de micro-micro difracción de electrones reflejados de alta energía mostrado en la Figura 3.8. El hecho de que una buena parte de la imagen esté enfocada y que en el patrón de $\mu\mu$ DERAEE aparezcan gran cantidad de líneas de Kikuchi, nos permitió aproximar el perfil superficial del NaCl. En la Figura 3.7 reproduce los rasgos generales del perfil superficial. Aunque como puede observarse en la Figura 3.7, en las terrazas planas con contraste claro se observa la presencia de rasgos topográfico finos que no delineamos en el perfil.

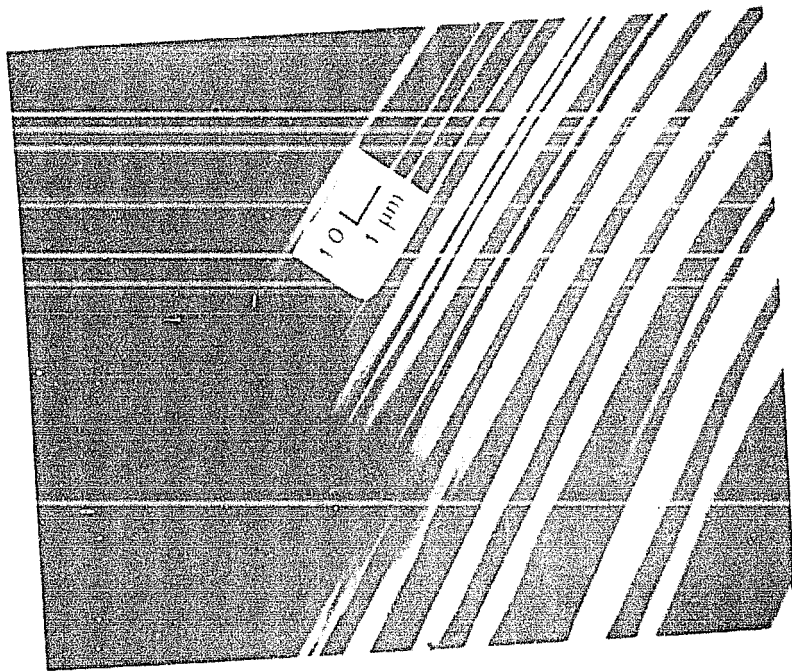


FIG. 3.7

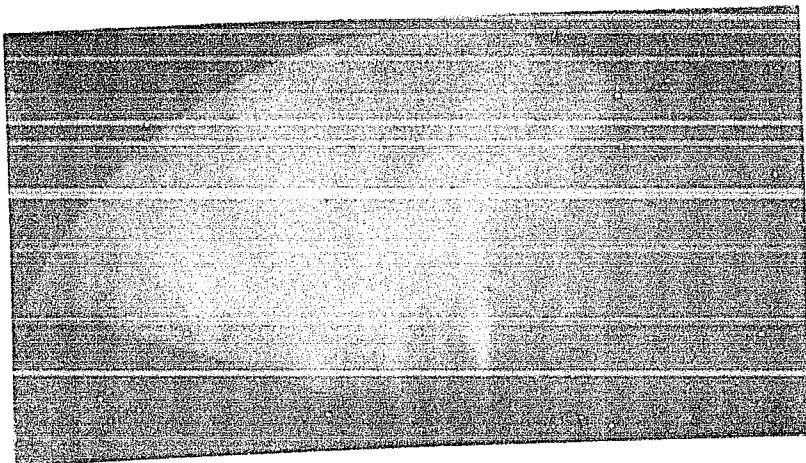


FIG. 3.a

La Figura 3.9 muestra un modelo de perfil superficial obtenido a partir de la zona enfocada de la micrografía de la Figura 3.7. Para construir dicho perfil se ha seguido el criterio de considerar que las bandas oscuras más estrechas y de igual espesor son límites entre escalones y que las bandas anchas son zonas de falla de haces de resonancia. Asimismo, se hace notar que en la última terraza ancha hemos dibujado un pico con el que indicamos el nacimiento de un escalón, lo que significa un punto de salida de una dislocación a la superficie.

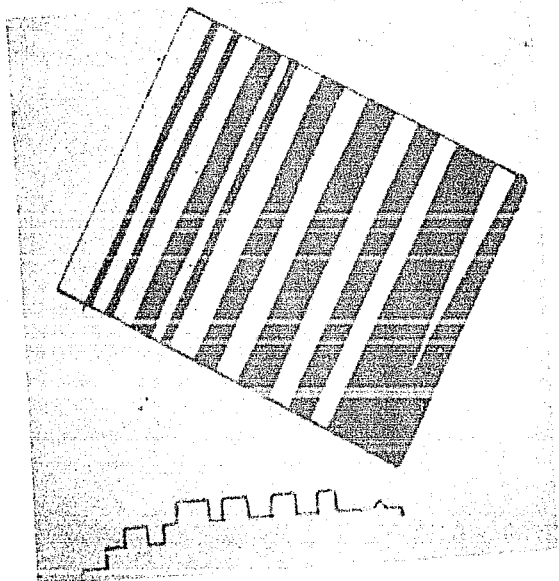


FIG. 3.9

La Figura 3.10 corresponde a otro aspecto de la misma muestra, en ella se pueden apreciar mesetas con bordes suaves, que indican variación continua entre niveles diferentes. Asimismo, dichas mesetas van reduciendo su tamaño conforme se elevan.

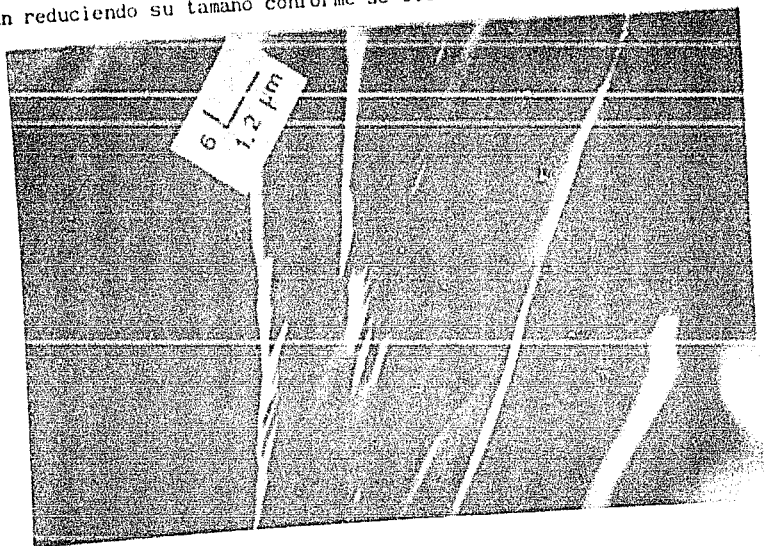


FIG. 3.10

III.4. - PELICULAS DELGADAS

III.4.1. -ALUMINIO/VIDRIO

La Figura 3.11 es una imagen de MERB que corresponde a una película de Al formada por evaporación sobre un sustrato de vidrio comercial. En ella se puede apreciar que hubo competencia de crecimiento entre los núcleos de Al, los cuales alcanzaron diámetros entre 300 y 1000 Å. Dentro de los límites de resolución que tenemos, se puede apreciar que los núcleos tuvieron cierta tendencia a comportarse como esferas duras, colocadas sobre una superficie plana; es decir, hay lugares como los indicados con (a) y (b) donde hubo cierto orden entre núcleos. Entonces, la topografía de la película en las zonas de coalescencia entre núcleos debe estar compuesta de ondulaciones de altura del orden de los radios de los núcleos, es decir entre 150 y 500 Å

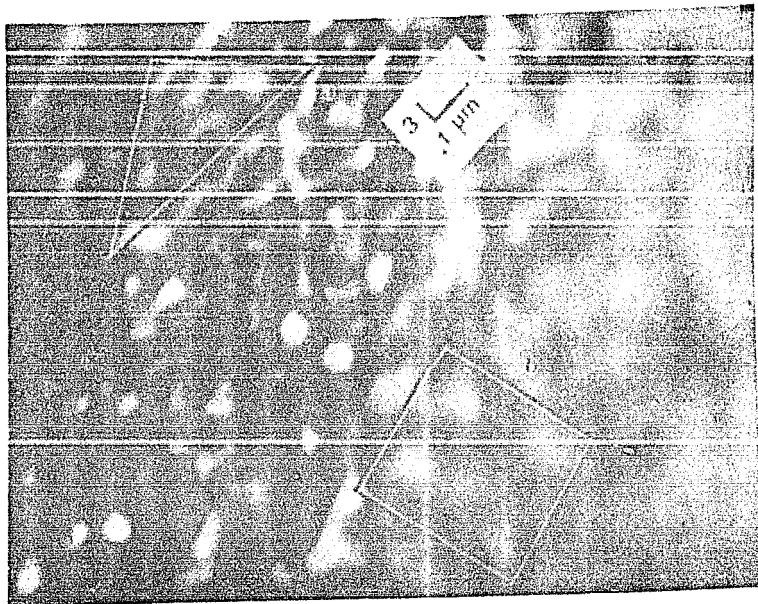


FIG. 3.11

III.4.2. -ORO-CLORURO DE SODIO

Para explorar las posibilidades de la técnica en el análisis del crecimiento epitaxial de películas, se creció una película delgada de Au usando como sustrato la cara (001) de NaCl clivada. En la Figura 3.12 se muestra una fotografía de MERB en la que se aprecian bandas anchas, lo que indica que hubo aumento en la extensión de las terrazas en comparación con el NaCl clivado. Esto lo asociamos con el proceso térmico de pretratamiento del sustrato y aunque en este caso la amplificación es menor, las dimensiones y rasgos generales de comportamiento de los núcleos son similares a los de la película de Al. La Figura 3.13 corresponde a un patrón de difracción tomado en las condiciones de DERAE, el patrón indica que la película es policristalina, la única posible contribución por reflexión que se aprecia es un ligero ensanchamiento en algunas zonas de los anillos. Esto nos indica que la irregularidad de la película tiene como consecuencia que la contribución más importante al patrón de difracción sea de haces transmitidos. En la Figura 3.14 se muestra la misma película en modo MER, en la que se observa una parte de una terraza y un contraste correspondiente a crecimiento cristalino aleatorio.

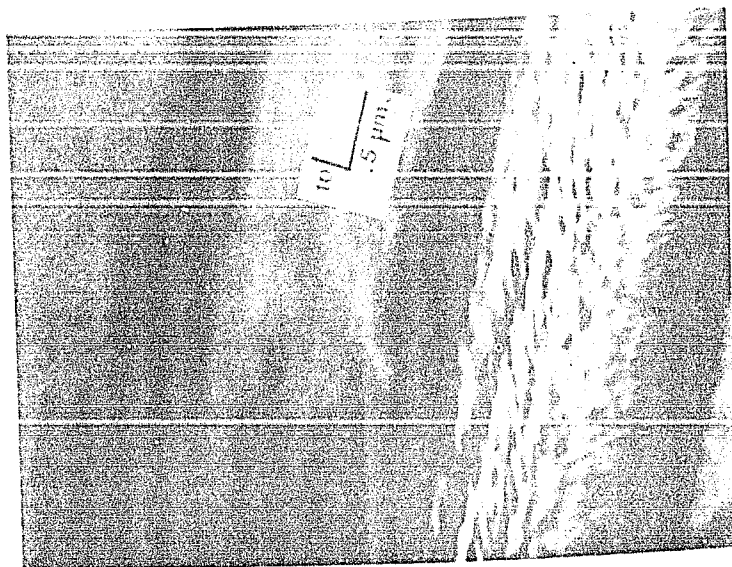


FIG 3.12

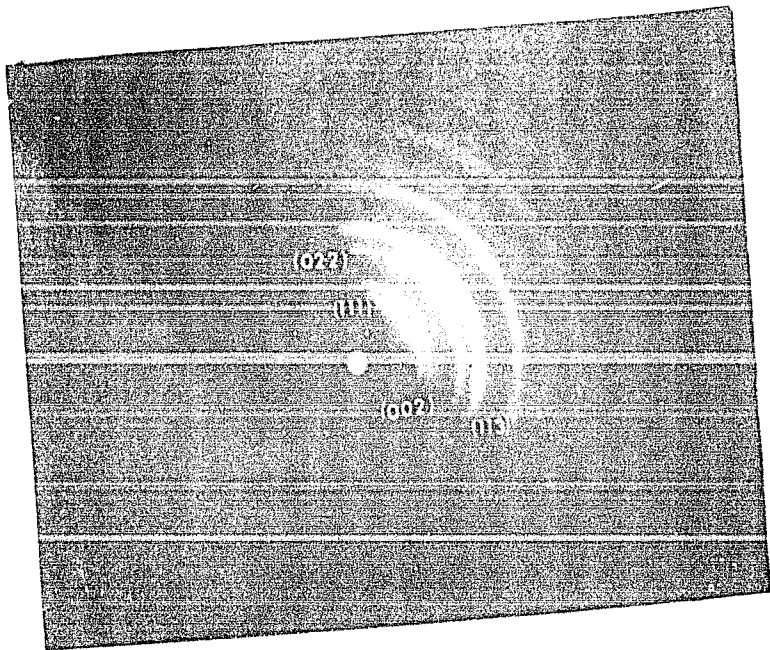


FIG. 3.11

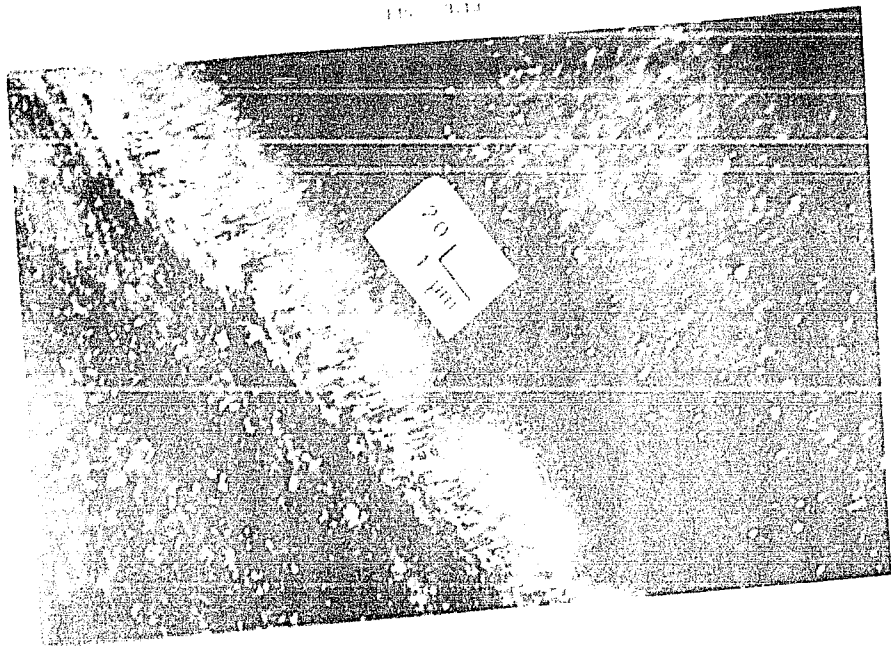


FIG. 3.12

III.5. -MATERIAL AMORFO

Se ha reportado recientemente un método para la determinación del orden de corto alcance promedio en la superficie de un material amorfo usando DERAÉ (37). El microscopio utilizado para estos experimentos trabaja a 10^{-6} Torr, voltaje de aceleración de 60 KV y diámetro del haz de 30 μ m. Bajo estas condiciones, el haz puede producir cambios en la superficie y puede haber contaminación por gases residuales, no obstante se obtuvieron resultados que indican que la superficie externa de sílica vídriosa tiene átomos de oxígeno en lugares que corresponderían a átomos de silicio; lo cual es indicativo de la existencia de una capa superficial con estructura de gel. Una extensión interesante de estos experimentos consiste en correlacionar los aspectos morfológicos de la superficie con estudios de difracción como el antes descrito. Desde luego, tal extensión constituye en si misma un tema de tesis y entonces aquí solamente se harán algunos señalamientos al respecto.

La Figura 3.15 es una imagen de MEME de un vidrio comercial, la naturaleza de los cúmulos que se ven en la topografía no es clara, ya que puede tratarse de precipitados de una o varias de las múltiples fases del vidrio, y sólo hacemos notar su uniformidad que puede ser una manifestación de la menor variedad de arreglos atómicos específicos en las superficies con respecto al volumen en sílica vídriosa.

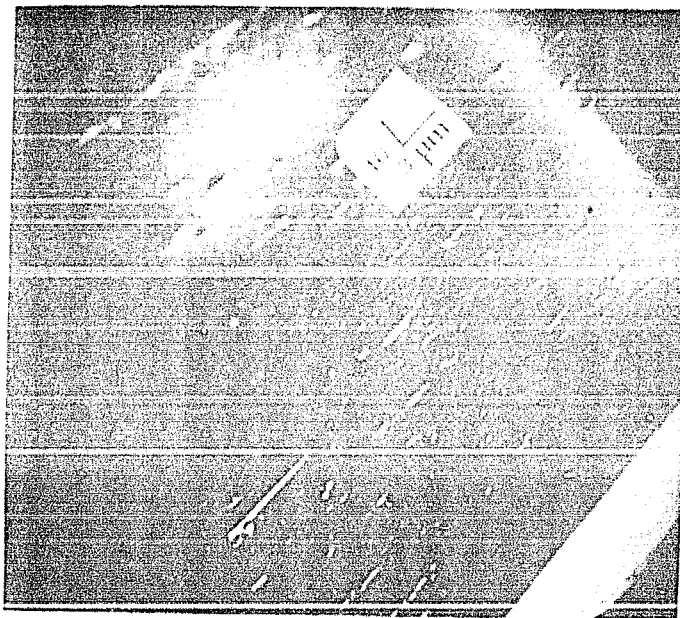


FIG 3.15

Por otra parte, en dos dimensiones cobra importancia el poder determinar una función de correlación unidimensional a partir de experimentos de difracción (38). Probablemente esta sea más correcta si el área de difracción es pequeña; entonces la micro-micro difracción de electrones reflejados de alta energía puede constituirse como una herramienta alternativa importante. En la Figura 3.16 mostramos un patrón de micro-micro difracción de electrones reflejados de alta energía de un área de $\approx 200 \text{ \AA}$ de diámetro, la presencia de puntos bien definidos indica que el orden en las superficies amorfas debe ser mayor que los 20 \AA que sugeridos para tres dimensiones (37).

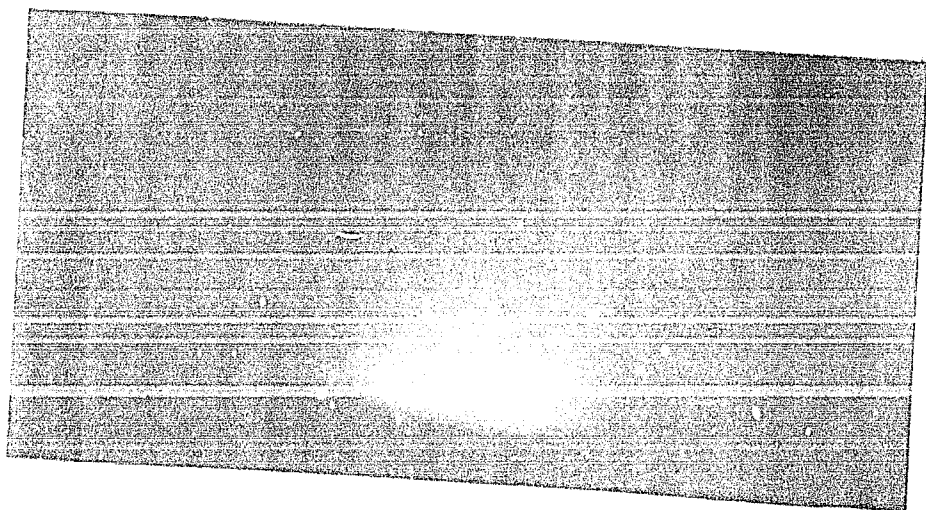


FIG. 3.18

Finalmente, para la obtención de la imagen de la Figura 3.17, se aumentó la inclinación y la amplificación empleados en la obtención de la imagen 3.15; con estos cambios se hace notoria la existencia de un contraste (a) de líneas prácticamente uniformes en su tono de gris, y de un contraste (b) de líneas oscuro-claras. Entonces algunas preguntas inmediatas que quedan abiertas son: ¿Existen otros tipos de contraste como líneas claro-oscuras?; ¿Cuál de los contrastes observados corresponde a crestas y cuál a valles superficiales?; ¿Corresponderán algunos de estos contrastes a defectos superficiales como microgrietas o campos de esfuerzos?; ¿tiene sentido hablar de resonancia electrónica para superficies amorfas? etc..

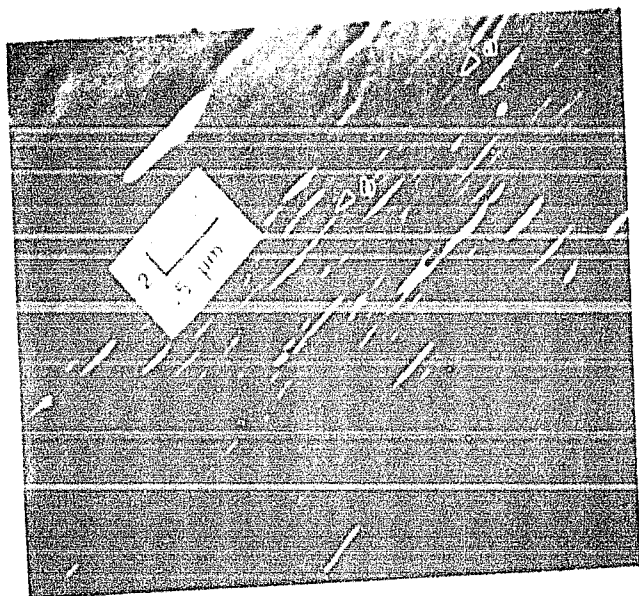


FIG. 3.17

III.6.- FRONTERAS DE GRANO

Finalmente se empleó un bicristal de NaCl (crecido por un método recientemente desarrollado en el IFUNAM (39)) para crecer una película bicristalina gruesa ($\approx 10\mu\text{m}$) de Ag. En este caso se aprovechó el hecho de que la película se desprendió del sustrato, para observarla del lado de crecimiento inicial (réplica) y del lado de crecimiento final. Las imágenes se presentan por parejas de MEB y MERB lo que nos permite hacer algunas comparaciones entre ambas técnicas. Las Figuras 3.18 y 3.19 corresponden a imágenes de MEB y MERB de la zona de crecimiento inicial de la película bicristalina. Las Figuras 3.20 y 3.21 muestran la misma zona que las anteriores en MEB y MERB respectivamente, pero

del lado de crecimiento. En todos los casos se hace notar la existencia de cierto arreglo de bandas transversales a la línea de la frontera, que aún debiéndose a agentes externos a la frontera serían muy difícilmente detectables por microscopía de transmisión (39,40,41). La observación de esta característica común de bandas de MEB y MERB nos indica que con la inclinación se logra aprovechar de manera más eficiente la resolución lateral del microscopio. Asimismo, algunas medidas indican que las características geométricas son similares, esto es, la disposición de las bandas transversales es muy semejante para MEB y para MERB en las parejas correspondientes de imágenes y el ángulo entre líneas de un lado y otro de la frontera también es similar en ambos tipos de micrografías (MEB 18° y MERB 17.5°). Esta última medición ha resultado interesante, porque en una medida directa del bicristal de *NaCl* utilizado para crecer la película se ha encontrado que $\theta = 18^{\circ}$ y entonces dentro de la incertidumbre de las medidas podemos afirmar que las bandas están relacionadas a crecimiento epitaxial en dirección (001). Se tiene entonces la posibilidad de conseguir, mediante esta técnica algo que sólo se logra en microscopía de transmisión de ultra-alta resolución para fronteras de grano; el poder medir directamente de la micrografía el ángulo de desorientación entre granos vecinos. Otro rasgo fué que la distancia entre líneas de escalon transversales a la frontera cambia de $3 \mu\text{m}$ en el lado de crecimiento inicial hasta $5 \mu\text{m}$ en el lado de crecimiento final. Es decir, la película va reduciendo su rugosidad. Esto es importante porque las películas bicristalinas de *Ag* se usan como sustrato para el crecimiento de una película de $\approx 600 \text{ \AA}$ de *Au* y esta logra mejor bicristalinidad y epitaxia si el sustrato es liso (39,40).

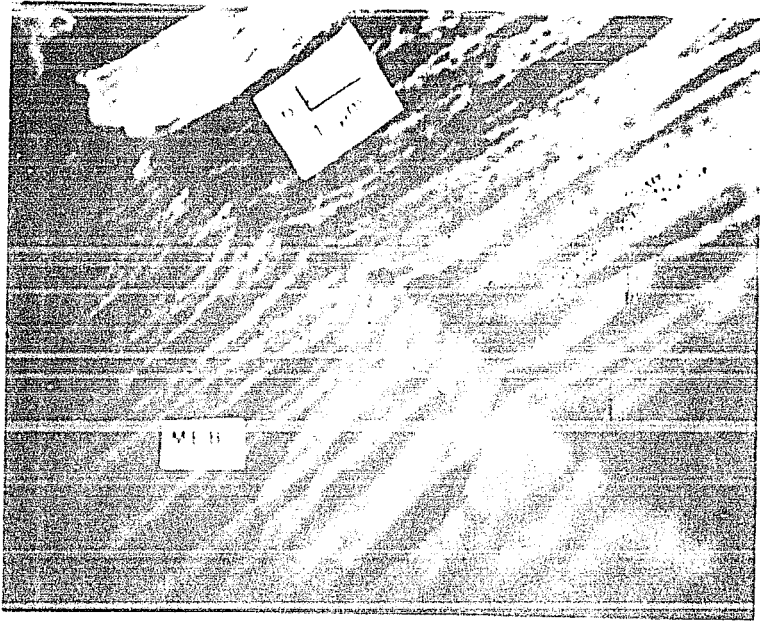


FIG. 3.18

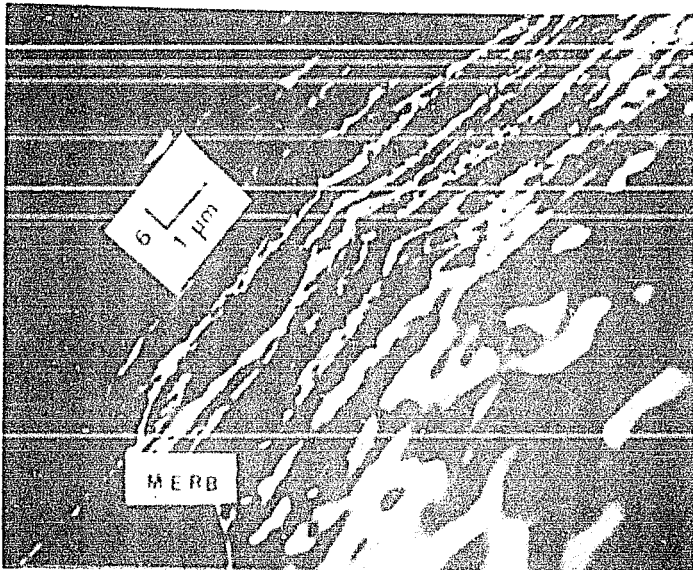


FIG. 3.19

No obstante estas características de equivalencia de información de MERB y MEB, debemos señalar que el origen del contraste (electrones secundarios en MEB y electrones reflejados en MERB) nos dicen que las imágenes de MERB son más específicas de la superficie. Entonces, en MERB hay mejor resolución de características superficiales. Obsérvese por ejemplo que la imagen de MERB de la Figura 3.19 muestra un contraste claro en los bordes el cual puede deberse a la existencia de una fase diferente en los bordes de los escalones, (esta fase podría ser el producto de reacciones en la interfase de crecimiento) o impurezas adquiridas durante el manejo de la película y aún a la transmisión de algunos haces por los bordes. Pero fuere cual fuere su origen, difícilmente se puede observar en la imagen de MEB de la Figura 3.18. Las últimas conclusiones cobran importancia si comparamos las imágenes de las Figuras 3.20 y 3.21, ya que en este caso, salvo el tono del contraste, no hay diferencias notables entre las imágenes. Entonces es probable que para superficies rugosas las imágenes de MERB presenten además de la contribución por transmisión (ver capítulo II) una contribución importante por electrones retrodispersados.

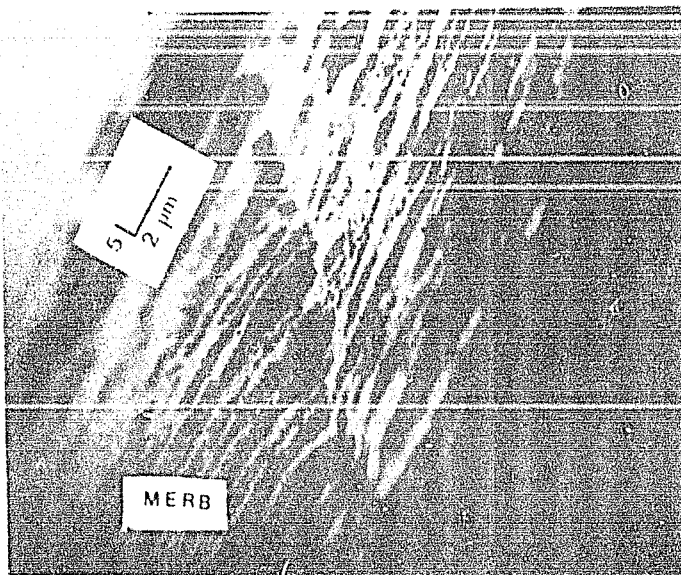


FIG 3.20

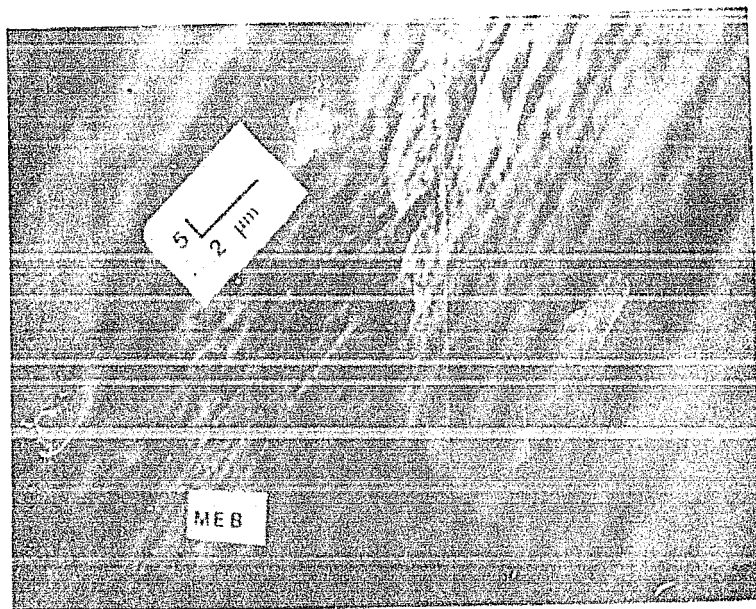


FIG. 3.21

Finalizamos la presentación de resultados haciendo las siguientes consideraciones de las perspectivas de MERB y MER para el estudio de fronteras de grano.

Un modelo reciente de estructura de la frontera de grano (42) propone variaciones del espaciamiento de los planos paralelos a la frontera. Entonces, en un trabajo más elaborado, la microscopía electrónica de reflexión puede proporcionar información directa de alta resolución en MER o indirecta via variaciones en la rugosidad superficial con la distancia a la frontera, que permita evaluar la exactitud del modelo, y aún cuando el modelo de variación de distancia entre planos no fuera aceptado, estos experimentos serían importantes, ya que permitirían comparar directamente con algunos modelos (43) acerca del proceso del desarrollo del microrrelieve en el lugar donde sale a la superficie la frontera de grano.

CAPITULO IV CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS

IV.1. - CONCLUSIONES

El trabajo presente constituye sólo un primer esfuerzo por desarrollar en nuestro laboratorio una serie de técnicas novedosas relativas a microscopia electronica. Dichas técnicas han sido conocidas desde hace algun tiempo sin embargo, sólo muy recientemente han recibido impulso a traves de trabajos sistematicos (17,23,24). Entonces la importancia fundamental del trabajo es introducirlas como una herramienta potencial de analisis, a este respecto se obtuvo lo que a continuación se resume.

1.- Se probó que en un microscopio electrónico analítico convencional (como el del IFUNAM) es factible obtener información acerca de las superficies de materiales por medio de: Microscopia electronica de reflexión, microscopia electrónica de reflexión por barrido, difracción de electrones reflejados de alta energia y, micro-micro difracción de electrones reflejados de alta energia.

2.- Los experimentos llevados a cabo reproducen adecuadamente resultados obtenidos en otros trabajos (30), como son la determinación de la topografía superficial en metales. En otros campos como el de semiconductores, nuestros resultados no reproducen observaciones como la de superficies reconstruidas, lo cual nos ha servido como indicativo de las limitaciones al tipo de estudios que podemos realizar con el equipo y los métodos de preparación de muestras que hemos descrito en el capítulo III. Por otra parte, a despecho de los daños por radiación, se han obtenido imágenes de microscopia electronica de reflexión y barrido y patrones de micro-micro difracción de la superficie de halogenuros alcalinos y vidrio comercial. Asimismo, se ha explorado el campo de crecimiento de películas delgadas, tanto sobre un amorfo (aluminio/vidrio) como el crecimiento epitaxial de una

película de oro sobre un halogenuro alcalino. Finalmente se ha realizado un experimento en el que se ha combinado el estudio de crecimiento epitaxial con una técnica recientemente desarrollada (39,40) para la obtención de fronteras de grano con orientación predeterminada. Lo cual, en conjunto con observaciones de ambas caras de la película, nos coloca en posición de competir con nuestros recursos en investigaciones referentes a problemas de crecimiento epitaxial y fronteras de grano.

En resumen, se han desarrollado técnicas que, combinadas con las ya existentes en nuestro laboratorio, abren una serie de alternativas para atacar desde un punto de vista novedoso, tanto problemas recientemente aparecidos en la ciencia de materiales como problemas clásicos no completamente clarificados.

IV.2.-PERSPECTIVAS A FUTURO

En la bibliografía especializada (17) se plantea que como técnica experimental la microscopía electrónica de reflexión debe ser complementada con una interpretación teórica adecuada del contraste. Esto es, faltan por desarrollarse modelos teóricos de interpretación del contraste (que se encuentre al menos en el mismo nivel que los desarrollados para microscopía electrónica de transmisión convencional) para entender adecuadamente las imágenes obtenidas.

Además, se deben desarrollar técnicas ya desarrolladas en microscopía electrónica de transmisión y traspasarlas a reflexión, de las cuales podemos citar: alta resolución, contraste de fase, contraste topográfico, haz convergente y microscopía de Lorentz, las cuales permitan pasar del estudio de supe-redes (27, 29) al de estructura atómica superficial, y a un estudio desde un punto de vista completamente original de interfases, microtopografía de superficies y dominios magnéticos superficiales respectivamente.

Una técnica que puede ser valiosa y complementaria sería el procesamiento digital de imágenes ya que por ejemplo nos permitiría llevar a enfoque óptimo el área total de observación.

Lo anterior sólo será posible mediante una gran cantidad de trabajo, por lo que se espera que esta tesis despierte interés en este tipo de recursos experimentales; como ejemplo de algunos experimentos factibles presentamos los siguientes:

1.- En el área de la epitaxia, las caracterizaciones de densidad de defectos en películas relativamente gruesas, tales como las de circuitos de potencia de estado sólido y detectores se hacen con MET. Sin embargo la película y el sustrato (que por lo general también es otra película gruesa) son frecuentemente alterados por contaminación de los reactivos de ataque y ataques preferenciales en el proceso de adelgazamiento. Entonces, la microscopía electrónica de reflexión es una alternativa que evita estos problemas y puede dar un tipo de información alternativa equivalente.

2.- En catálisis la caracterización de partículas pequeñas (menores de 1000Å) ha sido tradicionalmente llevada a cabo con técnicas de haz débil, las cuales complementadas con avances teóricos recientes (4), han arrojado y arrojarán una gran cantidad de información estructural. Sin embargo, el análisis de partículas relativamente grandes (de algunas micras de diámetro) se restringe al MEB; el cual, debido a su baja resolución en profundidad, lo más que puede proporcionar son distribuciones de tamaños. En este campo la microscopía electrónica de reflexión ha probado que puede dar información topográfica y estructural de tales partículas (18,32).

3.- En metalurgia se ha analizado el deslizamiento provocado por esfuerzos usando MET y técnicas de réplicas (9) y en otros casos MEB, las técnicas de réplicas adolecen de posibles deformaciones ajenas al esfuerzo originalmente aplicado, mientras que el MEB tiene baja resolución, es decir ambos procedimientos están seriamente limitados. A este respecto, las técnicas de reflexión evitan ambos problemas mediante la aplicación de esfuerzos y observación in situ con un portamuestras adecuado.

4.- En el área de implantación de iones, se han llevado a cabo en el departamento de estado sólido del IFUNAM una serie de pruebas de nitruración iónica de aceros nacionales y se han caracterizado mediante espectroscopia de electrones Auger (44), lo cual ha arrojado resultados muy importantes. Sin embargo, la caracterización estructural mediante MET a 100 Kv ha encontrado serias limitaciones de preparación de muestra. En este tema se han reportado estudios de la estructura superficial mediante difracción de haces rasantes de rayos X, los cuales ofrecen la ventaja de un trabajo de preparación mínimo de la muestra. No obstante, hay que recordar que todo experimento de difracción sólo ofrece información promedio del área de difracción, y dado que las técnicas de formación de imágenes de rayos X con alta resolución es aún un campo prácticamente sin exploración, se proponen como alternativas ventajosas las técnicas de reflexión de electrones.

En resumen en esta tesis se han desarrollado técnicas de microscopía electrónica cuya resolución lateral se encuentra entre la de microscopía electrónica de transmisión y la de la microscopía electrónica de barrido pero cuya resolución vertical es comparable a la de las técnicas más desarrolladas para estudio de estructura superficial como se puede ver de la Tabla 4.1.

TABLA 4.1

| TECNICA | RESOLUCION VERTICAL APROXIMADA (ANGSTROMS) | RESOLUCION HORIZONTAL APROXIMADA (ANGSTROMS) | RESOLUCION TOPOGRAFICA (ANGSTROMS CUADRADOS) |
|--|--|--|--|
| MICROSCOPIA ELECTRONICA DE TRANSMISION | 1000 | 4 | 4000 |
| MICROSCOPIA ELECTRONICA DE BARRIDO | 1000 | 15 | 15000 |
| MICROSCOPIA ELECTRONICA DE REFLEXION | 4 | 9 | 36 |
| DIFRACCION DE ELECTRONES DE BAJA ENERGIA | 4 | 4 | 16 |
| MICROSCOPIA TUNEL DE BARRIDO | 4 | 4 | 16 |
| MICROSCOPIA DE EMISION DE CAMPO | 4 | 4 | 16 |

TABLA COMPARATIVA DE LA RESOLUCION LATERAL Y VERTICAL DE ALGUNAS TECNICAS PARA ESTUDIO DE ESTRUCTURA SUPERFICIAL

Para finalizar, podríamos decir que este trabajo presenta una panorámica de un área de la microscopía electrónica que no ha sido explotada en toda su extensión y que es muy promisoría a futuro.

B I B L I O G R A F I A

- 1).- L. D. Marks, *Ultramicroscopy* 18, 445 (1985).
- 2).- A. Gómez . *Electron Diffraction: an Advanced Course with Selected Applications IFUNAM 1985*
- 3).- A. G. Cullis and D. M. Maher, *Ultramicroscopy* 1, 97 (1975)
- 4).- D. Romeu, A. Gómez, J.G. Pérez-Ramírez, R. Silva, O. L. Pérez A. E. González and M. José-Yacamán. *Physical Review Letters A* 57, 2552 (1986).
- 5).- Kane and Larrabee editores. *Characterization of Solid Surfaces*, Plenum 1974
- 6).- M. J. Yacamán y T. O. Zurita, *Revista Mexicana de Física* 24 FA153 (1975)
- 7).- R. D. Young, *Physics Today* 24, 42 (1971)
- 8).- F. Ponce *International Workshop on Defects and Structure on non Crystalline Materials*, Ensenada B. C. México, Agosto de 1987
- 9).- *JEOL News*, 13, 1975.
- 10).- B. W. Bennett and H. W. Pickering, *Scripta Metallurgica*, 19, 743 (1984)
- 11).- L. Reimer, W. Pöpper and W. Bröcker . *Scanning Electron Microscopy* 1, 705 (1978)
- 12).- S. C. Abraham and B. J. Cohen, *Physics Today* 29, 34 (1976)
- 13).- *Notas del curso: Study of Surfaces and Interfaces by Electron Optical Techniques*, Sicilia, Italia, 1 - 15 de abril de 1987.

- 14).- P. K. Hansma and J. Tersoff. J. Appl. Phys., 61, 2 R1 (1986)
- 15).- T. N. Rhodin and D. S. Y. Tong, Physics Today, 28, 33, 1975
- 16).- M. R. Wehr and J. A. Richards., Physics of the Atom, Addison Wesley 1960.
- 17).- J. A. Venables, Ultramicroscopy, 7, 81 (1981)
- 18).- M. D. Shannon J. Eades, M. E. Melchle and P. S. Turner., Ultramicroscopy, 16, 175 (1985)
- 19).- P. A. Maksym and J. L. Beeby, Surface Science, 110, 423 (1981)
- 20).- T. Hsu and L. M. Peng, Ultramicroscopy, 22, 217 (1987)
- 21).- Z. L. Wang Ping Lu and J. M. Cowley., Ultramicroscopy, 23 205 (1987)
- 22).- J. A. Eades and J. B. Woodhouse. Proc. XI Cong. on Electron Microscopy, Kyoto Japan, 1985
- 23).- N. Osakabe Y. Tanishiro, K. Yagi and G. Honjo., Surface Science, 97, 393 (1980)
- 24).- N. Osakabe Y. Tanishiro, K. Yagi and G. Honjo., Surface Science, 102, 424 (1981)
- 25).- T. Hsu, J. Vac. Sci. Technol., B3, (4), 1035 (1985)
- 26).- J. M. Cowley and L. M. Peng, Ultramicroscopy, 16, 59 (1985)
- 27).- N. Shimizu and Y Tanishiro, Ultramicroscopy, 18, 453 (1985)
- 28).- P. B. Hirsh, A. Howie, R. B. Nicholson, D. W. Pasley, M. J. Whelan. Electron Microscopy of Thin Crystals Butterworths 1965.
- 29).- B. C. De Cooman and K. H. Kuester, Philosophical magazine A, 50, 849 (1984)

- 30).- L. M. Peng and J. H. Cowley, *Acta Cryst.*, A42, 545 (1986)
- 31).- V. M. Castaño (comunicación privada)
- 32).- J. M. Cowley and K. D. Neumann, *Surface Science*, 145, 301 (1984).
- 33).- H. J. Ou and J. M. Cowley, *Ultramicroscopy*, 22, 207 (1987)
- 34).- H. J. Ou and J. M. Cowley, *Ultramicroscopy*, 23, 263 (1987)
- 35).- S. Ogawa, Y. Tanishiro, K. Takanayagui, and K. Yagui,
J. Vac. Sci. Technol., A5, (4), 1735 (1987)
- 36).- T Engel and K. H. Rieder. *Structural Studies of Surfaces.*
Springer Tracts In Modern Physics V.9,
Springer Verlag, 1982.
- 37).- G. Rudakoff and B. Müller, *Phys. Stat. Sol. (a)*, 93, 471 (1986)
- 38).- D. L. Griscom, *MRS Bulletin*, Junio-agosto (1987)
- 39).- I. H. Arita Watanabe, "Método de Crecimiento de Bicristales de Oro
para Estudios de Frontera de Grano en el Microscopio Electrónico
de Transmisión", Facultad de Ciencias, México, 1987
- 40).- W. Krakow and V. M. Castaño, enviado a *MRS Symp. PROC.*
Series, (1987)
- 41).- V. Castaño y R. Hernández, aceptado en *Mat. Letters*, (1988).
- 42).- V. Paidar, *Scripta Metallurgica*, 20, 1227 (1986).
- 43).- B. S. Bokstein. *Difusión en metales*, MIR, 1980.
- 44).- R. Trejo-Luna, L. Cota, L. Martínez, L. Morales de la
Garza and J. Rickards., *Scripta Metallurgica*, 19, 297 (1985)