

32
2 of



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE INGENIERIA

APLICACIONES DE TECNICAS DE MICROSCOPIA
ELECTRONICA A LA CARACTERIZACION DE
MATERIALES. EL CASO DE PELICULAS
DELGADAS DE AL- Fe - Y AL - Mn.

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE
INGENIERO MECANICO ELECTRICISTA

P R E S E N T A :

PATRICIA CASTILLO OCAMPO

DIRECTOR DE TESIS :

M. EN C. ARTURO BARBA PINGARRON

MEXICO, D. F.

1991



FALLA EN ORIGEN



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.

APLICACIONES DE TECNICAS DE MICROSCOPIA ELECTRONICA A LA
CARACTERIZACION DE MATERIALES. EL CASO DE PELICULAS DELGADAS DE
Al - Fe Y Al - Mn.

I N D I C E

	página.
Indice.	1
Introducción.	V
Capítulo 1. Cristalografía.	
1.1. Estructura cristalina.	1
1.1.1. Enlaces.	1
1.1.1.1. Enlace iónico.	1
1.1.1.2. Enlace covalente.	2
1.1.1.3. Enlace metálico.	3
1.1.2. Materiales sólidos cristalinos.	4
1.1.3. Índices de Miller.	5
1.1.4. Ley de Bragg.	7
1.1.4.1. Indexación de un patrón de difracción.	9
1.1.5. Materiales sólidos no cristalinos.	11
1.2. Defectos.	14
1.2.1. Defectos puntuales.	15
1.2.1.1. Sitios vacantes.	16
1.2.1.2. Defectos intersticiales.	17

	página.
1.2.1.3. Impurezas.	17
1.2.2. Dislocaciones.	18
1.2.2.1. Dislocaciones de borde.	18
1.2.2.2. Dislocaciones de tornillo.	19
1.2.2.3. Dislocación mixta.	21
1.2.3. Defectos planares (límite de grano).	22
Capítulo II. Principios básicos de funcionamiento del Microscopio Electrónico de Transmisión.	
2.1. Introducción.	25
2.2. Resolución.	26
2.3. Aberraciones.	28
2.3.1. Aberración esférica.	28
2.3.2. Aberración cromática.	29
2.3.3. Aberración de astigmatismo.	29
2.3.4. Aberración coma.	30
2.4. Sistema de iluminación.	31
2.5. Lentes electromagnéticas.	33
2.5.1. Lente condensadora.	35
2.5.2. Lente objetiva.	35
2.6. Muestra.	36
2.7. Imágenes.	37
2.8. Fenómenos de la muestra producidos por la interacción con los electrones.	37
2.8.1. Rayos X.	38

	página.
2.8.2. Electrones Auger.	41
2.8.3. Electrones secundarios.	41
2.8.4. Electrones retrodispersados.	42
2.8.5. Electrones difractados.	42
2.9. Lente intermedia y proyectora.	43
2.10. Pantalla.	44
2.11. Ejemplos de imágenes en microscopía electrónica.	46
Capítulo III. Algunos métodos de preparación de muestras para microscopía electrónica.	
3.1. Características de las muestras para microscopía electrónica.	53
3.2. Muestras metálicas.	53
3.2.1. Erosión electroquímica.	53
3.2.2. Películas delgadas.	53
3.2.2.1. Método de evaporación.	54
3.2.2.2. Método de sputtering.	56
3.3. Muestras cerámicas, polímeros y algunos metales.	58
3.4. Muestras biológicas.	58
Capítulo IV. Desarrollo experimental.	
4.1. Crecimiento de películas delgadas de Al-Fe por el método de sputtering.	63
4.1.1. Observación de películas delgadas Al-Fe crecidas por el método de sputtering.	66

	página.
4.2.Crecimiento de películas delgadas de Al-Fe por el método de evaporación.	76
4.2.1.Observación de las películas delgadas de Al-Fe crecidas por el método de evaporación.	78
4.3.Crecimiento y observación de películas delgadas de Al-Mn crecidas por el método de evaporación.	81
4.4.Calentamiento in situ de las películas delgadas.	84
4.5.Efecto del calentamiento en las muestras analizadas.	84
Capítulo V. Conclusiones.	
5.Conclusiones.	94
Referencias bibliográficas.	96

I N T R O D U C C I O N

El objetivo de este trabajo es presentar una muestra de algunas de las aplicaciones que brinda la utilización del microscopio electrónico como una herramienta para obtener análisis tanto cualitativos como cuantitativos en materiales. Se presenta el trabajo experimental realizados en las aleaciones de Al-Fe y Al-Mn desde su preparación hasta su caracterización.

El trabajo se inicia con una serie de antecedentes, conceptos y fundamentos teóricos de cristalografía, después se presenta el funcionamiento del microscopio electrónico, en el que se describen los diversos tipos de estudios que es posible realizar con este instrumento, presentando algunas consideraciones que deben tomarse en cuenta durante su empleo como son, por ejemplo, las aberraciones. También se presenta que tipo de información puede proporcionar cada estudio al usuario incluyendo algunos ejemplos en fotografías de los resultados que se pueden lograr. A continuación se describe el trabajo experimental realizado, que incluye desde la preparación de las muestras hasta el análisis cuantitativo y cualitativo de las aleaciones Al-Fe y Al-Mn en su transición de amorfo-cristal en películas delgadas.

Dentro de la Ingeniería Mecánica el microscopio electrónico puede ser una herramienta de gran importancia, por ejemplo en el estudio de la estructura de los materiales y el análisis de fallas, con ello se pueden tener elementos para planear la fabricación de herramientas, elementos estructurales, para soldadura o en el control mismo del

proceso de conformado del material, etc.

Dada la necesidad de modernización y mejora de calidad en nuestro país e industria y en función con la creciente competitividad con la industria extranjera, deseamos que éste trabajo estimule el conocimiento y el eventual empleo del microscopio electrónico, tanto a nivel de estudiantes de Ingeniería como del sector industrial.

Capítulo I. Cristalografía.

1.1. Estructura cristalina.

Si se observa un material cualquiera a simple vista se puede distinguir que presenta un cierto brillo, textura y color; si se sostiene con la mano se distingue una cierta densidad; esto implica que pueden evaluarse ciertas propiedades tanto físicas como químicas para ese material en particular.

Si se observa más allá de lo que se puede ver a simple vista, se puede saber que los materiales que son cristalinos están constituidos de granos o cristales, estos a su vez de celdas unitarias y estas últimas de átomos; que a su vez contienen electrones que giran alrededor de un núcleo, en el que se hallan protones y neutrones, y más aún, este también se puede subdividir y encontrarse en él otras partículas. "Los electrones son los que determinan completamente el comportamiento de los átomos desde el punto de vista cristalino, térmico, mecánico, eléctrico, magnético, óptico, etc." [ref 3, pag. 1-1] debido a su número atómico; es decir, su número de electrones o de protones, y a través de su acomodamiento cristalino.

1.1.1 Enlaces.

Para que pueda existir la unión de elementos, se han estudiado, clasificado y determinado los enlaces básicos, que son:

1. enlace iónico
2. enlace covalente
3. enlace metálico.

1.1.1.1 Enlace iónico.

Este tipo de enlace es característico cuando uno de los

elementos que lo forman en su capa externa tiene 1 o 2 electrones, por lo que pueden ceder estos electrones, esto es, se pueden convertir en un ión, que tiene una valencia positiva. El otro elemento de enlace debe ser tal que al permitir los electrones del otro elemento quede completamente llena su capa externa y se pueda convertir en un ión negativo, como se muestra en la siguiente figura:

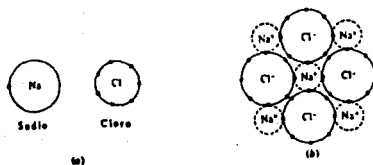


Fig. 1.1

Bosquejo muy simplificado de la formación del enlace iónico en el cloruro de sodio. (a) Átomos no ionizados de sodio y cloro. (b) Iones de sodio y cloro. (Los 8 electrones exteriores en el ión cloro están en diversos niveles de energía y no a distancias fijas.) El electrón de valencia de sodio está enlazado al ión de cloro.

Las características fundamentales que presentan los enlaces iónicos son: conductividad eléctrica cuando se encuentran en estado líquido y sus puntos de fusión y ebullición son elevados.

1.1.1.2 Enlace covalente.

Este tipo de enlace se da entre aquellos elementos que tienen 4 electrones en su última capa; por lo que al unirse existe una compartición equitativa de éstos haciendo que la capa más externa sea estable. Este tipo de enlace suele darse en materiales cerámicos y poliméricos.

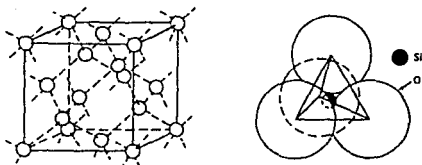


Fig. 1.2

Enlaces covalentes vistos en la celda unitaria de diamante los átomos en el centro de los tetraedros se muestran sombreados.

1.1.1.3 Enlace metálico.

La forma en que sucede este enlace se describe como una "nube de electrones". Suele darse en elementos que tienen 1, 2, o 3 electrones en su última órbita, lo que implica que están relativamente libres del núcleo; por lo que al unirse forman un "gas de electrones".

Algunas de las propiedades importantes que muestran los materiales metálicos son su alta conductividad eléctrica y su ductilidad.

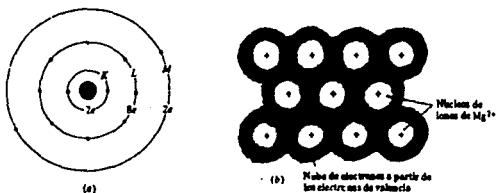


Fig. 1.3

(a) Bosquejo simplificado de un átomo de magnesio con sus capas de electrones. (b) Átomos en el magnesio sólido rodeados por una "nube de electrones".

1.1.2 Materiales sólidos cristalinos.

Los átomos de los diferentes materiales se distribuyen en el espacio con una geometría específica. A la unidad mínima de ordenación se le llama *celda unitaria*.

Un material sólido cristalino se caracteriza por tener:

a) *simetría traslacional*; esto es, la repetición de la celda unitaria a lo largo de un eje longitudinal hasta el infinito y,

b) *simetría rotacional*, que es la repetición de la celda unitaria al girarla sobre un mismo eje. Los materiales cristalinos pueden acomodarse, en el espacio básicamente en 14 formas diferentes llamadas *redes de Bravais*.

Estas redes se subdividen, a su vez, de la siguiente forma:

1) Cuando se asocia un átomo de un material (base) a cada punto de intersección (nudo) de la red cristalina se origina una celda simple o primitiva.

2) Cuando se asocia un átomo en el centro de dos caras paralelas se conoce como celda de base centrada.

3) Si se asocia un átomo en el centro geométrico de la red se llama celda de cuerpo centrado.

4) A cara centrada se le conoce si hay un átomo en cada cara de la celda unitaria.

Entonces se concluye que "un cristal puede presentarse como la mínima geometría espacial de un material sólido, constituido por una red más una base, que además cuenta con orientación traslacional y rotacional."

A continuación se muestran las 14 formas básicas de celdas unitarias.

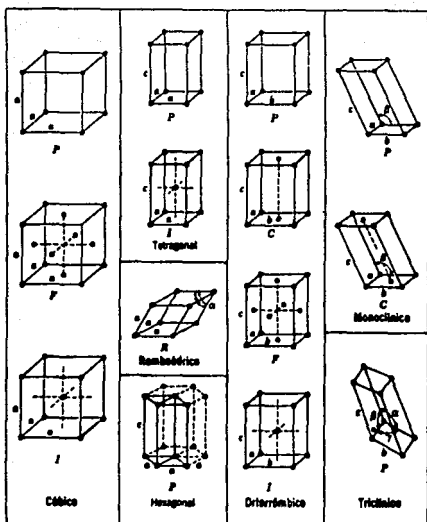


Fig. 1.4

Celdas unitarias convencionales de las 14 redes espaciales de Bravais. Las letras mayúsculas se refieren al tipo de celdas: P.- primitiva; C.- celda con un punto reticular en el centro de dos caras paralelas; F.- celda con un punto reticular en el centro de cada cara; I.- celda con un punto reticular en su centro; R.- celda primitiva romboédrica.

1.1.3 Índices de Miller.

Para identificar en un cristal los planos y direcciones de la celda unitaria, se utilizan los llamados índices de Miller. 1) Los índices de dirección son números enteros dados por el recíproco mínimo de la posición del nudo elegido, sus índices son $[u, v, w]$ y siempre se escriben en corchetes, con su respectivo sistema de referencia fijo.

Un ejemplo para una celda unitaria cúbica simple con sus índices de dirección se presenta enseguida:

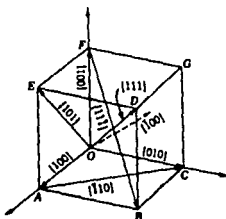


Fig. 1.5

ii) Los índices de planos atómicos se denotan por $(h k l)$ referidos también a un sistema de coordenadas. Estos son números enteros que provienen del recíproco del segmento cortado por el plano a caracterizar. Por ejemplo:

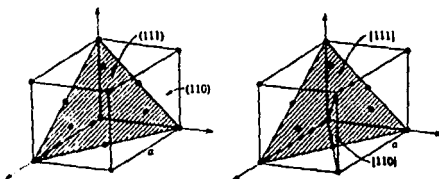


Fig. 1.6

Como se observa hay algunos planos que interceptan mayor número de átomos que otros; estos se conocen como planos de mayor densidad, y dependiendo de la dirección que tome este plano, es en donde se verán afectadas las propiedades físicas y químicas del cristal.

-Esta desigualdad de propiedades del monocristal en las diferentes direcciones cristalográficas se llama *anisotropía*-. [ref. 3,

Los materiales policristalinos muestran, en general, isotropía, debido a que los cristales están orientados en diferentes direcciones unos de otros. La isotropía no se da en los materiales que en sus cristales muestran una textura establecida; es decir, que todos sus cristales estén orientados en la misma dirección.

1.1.4 Ley de Bragg.

Como ya se mencionó anteriormente, los cristales son un arreglo geométrico que, a grosso modo, se define con filas y planos (índices de Miller). Una de las maneras de poder identificar estos planos, y por lo tanto el material, es por medio del uso de Rayos X, el cual está basado en la Ley de Bragg.

Una forma de caracterizar un cristal es cuantificando la distancia interplanar. Si en promedio esa distancia está entre 1 y 2 Å; entonces, para medirla es necesario hacer incidir un haz con una longitud de onda mucho menor que esa distancia interplanar, usualmente Rx (0.5-3 Å) o electrones que dependiendo del voltaje aplicado pueden tener 0.387 Å.

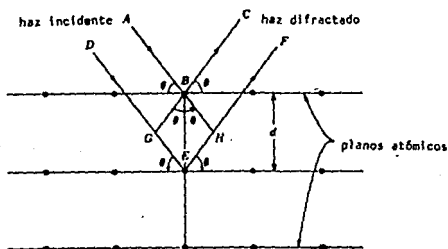


Fig. 1.7

De la figura se observa que al incidir el haz A con un ángulo θ en el punto B el haz se difracta en C con el mismo ángulo θ . Observando la continuación del haz incidente \overline{AB} hasta H y el difractado \overline{BC} hasta G , el ángulo que forman respecto a la perpendicular es θ .

Ahora la distancia d es la diferencia de camino óptico que existe entre el haz \overline{ABC} y el \overline{DEF} , esto implica que:

$$d = \overline{GE} + \overline{EH} \dots (1.1)$$

$$\text{pero de la figura } \overline{GE} = \overline{EH} \dots (1.2)$$

$$\therefore \overline{GE} = d \text{ sen } \theta \dots (1.3)$$

Para que la interferencia del haz sobre los diferentes planos paralelos sea constructiva, es decir, se haga una superposición de las ondas, solo es posible si la diferencia de longitud de camino óptico entre los rayos procedentes de planos sucesivos es igual a un número entero de longitudes de onda. De la figura se observa que estarán en fase solamente si:

$$\overline{GE} + \overline{EH} = n \lambda \dots (1.4)$$

donde $n \in \mathbb{N}$, sustituyendo 1.3 en 1.4, se

tiene que:

$$d \text{ sen } \theta + d \text{ sen } \theta = n \lambda$$

$$2 d \text{ sen } \theta = n \lambda \dots (1.5)$$

que es la ley de Bragg.

Esta ley es comúnmente aplicable cuando el usuario desconoce la distancia interplanar del material en cuestión; y su procedimiento sería el siguiente:

De la ecuación 1.5 tomamos a $n=1$ teniendo que:

$$2 d \text{ sen } \theta = \lambda \dots (1.6)$$

separando variables, y por identidades trigonométricas:

$$2\theta = \frac{\lambda}{d} \dots (1.7)$$

con la figura siguiente:

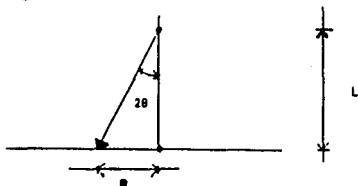


Fig 1.8

donde: R - distancia que existe entre el haz principal y un anillo de difracción.

L - longitud de cámara del instrumento.¹

2θ - ángulo entre el haz principal y el haz difractado.

Se observa de la figura que:

$$\operatorname{tg} 2\theta = \frac{R}{L} \dots (1.8)$$

si θ es muy pequeña entonces,

$$\operatorname{tg} 2\theta \approx 2\theta \dots (1.9)$$

sustituyendo en la ecuación 1.7 la 1.8 y 1.9, se tiene que:

$$\frac{R}{L} \approx \frac{\lambda}{d} \dots (1.10)$$

en donde despejando d que es la incógnita:

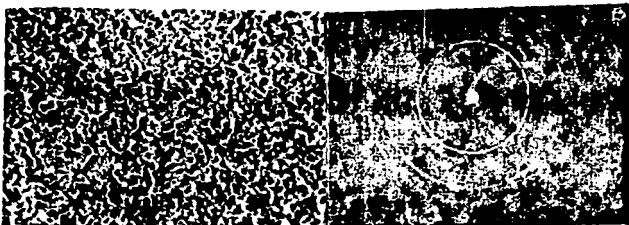
$$d = \frac{L\lambda}{R} \dots (1.11)$$

1.1.4.1 Indexación de un patrón de difracción.

A continuación se presenta un ejemplo de indexación de un patrón de difracción; es decir, el asociar distancias interplanares a la imagen de difracción de un material.

¹Se le llama longitud de cámara a la distancia que existe entre la muestra y la pantalla.

Estas son las imágenes del Au en campo claro y su patrón de difracción.



a) campo claro Au policristalino b) patrón de difracción Au

Fig. 1.9

se midieron los radios del patrón de difracción y se sustituyen valores en la ecuación 1.11, construyendo la siguiente tabla:

R1 [cm]	d1 [cm]
R1= 1.3	2.322×10^{-8}
R2= 1.55	1.9474×10^{-8}
R3= 2.2	1.37209×10^{-8}
R4= 2.55	1.18376×10^{-8}
R5= 2.65	1.13909×10^{-8}
R6= 3.4	0.8878×10^{-8}
R7= 3.5	0.86245×10^{-8}

Estos datos a su vez se corroboran en las tablas de difracción de electrones; "Practical Electron Microscopy in Materials Science 2", [ref 11, pag. 110], con las que se comprueba que los planos atómicos a los que corresponde cada anillo del patrón de difracción, sólo presentan la difracción de Au puro sin ninguna aleación u óxido alguno. Los planos son los siguientes:

d_1	$\{ h k l \}$
$d_1 \rightarrow$	$\{ 1 1 1 \}$
$d_2 \rightarrow$	$\{ 0 0 2 \}$
$d_3 \rightarrow$	$\{ 0 2 2 \}$
$d_4 \rightarrow$	$\{ 2 2 2 \}$
$d_7 \rightarrow$	$\{ 2 2 4 \}$

Este es uno de varios de los métodos que existen para indexar un patrón de difracción; la medición del espacio entre planos atómicos es uno de los parámetros a considerar en la caracterización de un material.

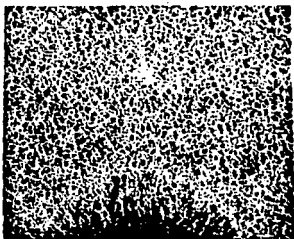
1.1.5 Materiales sólidos no cristalinos.

Generalmente los materiales que son cristalinos al estar en estado líquido y bajar lentamente su temperatura pasan a su estado sólido con su correspondiente estructura cristalina. Si a esa velocidad de enfriamiento a la que se somete el material es demasiado brusca, entonces se obtiene en algunos materiales una "estructura" que se le llama amorfa, la cual se caracteriza por mostrar aleatoriedad en la disposición de su propia "estructura"; a diferencia de las estructuras cristalinas no muestra un orden traslacional ni rotacional a largo alcance.

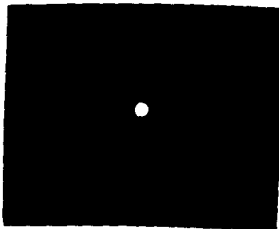
Dos factores que intervienen para que el material solidifique en condición amorfa o vítrea son:

- a) que la cristalización de la muestra sea muy lenta favoreciendo al estado vítreo;
- b) o que el medio de enfriamiento sea lo suficientemente severo, aún más que la velocidad de cristalización de la muestra.

Especialmente para los "vidrios metálicos"², su velocidad de cristalización es más rápida que los vidrios de cerámica o polímeros, debido a esto debe ser muy brusco su enfriamiento para que se logre el estado vítreo. Esta diferencia de velocidad de cristalización es debida al tipo de enlaces que presentan ya que los enlaces iónicos y covalentes son de mayor energía en comparación con los enlaces metálicos en los que forman una "nube de electrones" en la que se puede decirse que los electrones están mayormente dispersos.



a) Campo claro Al-Fe amorfo



b) patrón de difracción Al-Fe amorfo

Fig.1.10

Con difracción la fase amorfa se caracteriza por medio de un patrón de difracción que presenta un halo difuso concentrico al haz principal. Lo contrario serían las fases cristalinas; en las que se han venido observando que muestran patrones de difracción de anillos concéntricos bien definidos (policristales), o patrones de puntos con una separación uniforme (monocristales); es decir, una separación periódica bidimensional. Por esta razón solo se podrían utilizar formas geométricas como: cuadrados, triángulos, hexágonos; pero sería imposible

² El nombre de vidrio metálico se da comúnmente a los materiales metálicos que presentan un estado amorfo.

utilizar círculos o pentágonos. Ahora, si tomamos las 3 dimensiones no se podrían utilizar celdas esféricas ni icosaedrales.

Entonces podría existir una fase intermedia entre la fase cristalina y amorfa? y si es que existe, cómo sería?

Si esto es cierto, entonces a diferencia de las fases cristalina y amorfa presentarían un orden intermedio cuasiperiódico. A esta fase se le llama cuasicristalina.

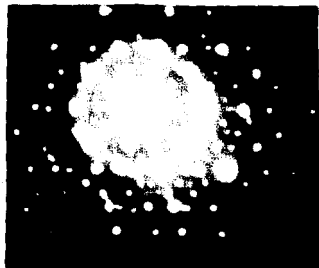
En noviembre de 1984 Shechtman y su grupo [ref. 9, pag. 1951] observaron que el patrón de difracción de una aleación, violaba cualquier acomodo de las celdas de Bravais y solo mostraba una periodicidad traslacional de corto alcance y una orientación rotacional de corto alcance con simetría icosaedrales. Esto se observó en la aleación Al₈₆-Mn₁₄.

La conclusión a la que Shechtman y su grupo llegan es que existe una fase icosaedrales, formada durante un enfriamiento rápido, desde el punto de fusión por un mecanismo de nucleación. Este mecanismo se caracteriza por presentar un orden traslacional y rotacional de corto alcance. Este es el resultado del reacomodo atómico y de la yuxtaposición de dos fases que cuentan con diferentes entropías. Esta fase icosaedrales se da en algunas aleaciones a una composición dada. El patrón de difracción obtenido de la fase icosaedrales no puede indexarse por ninguna de las redes de Bravais.

Esta fase icosaedrales de Al₈₆Mn₁₄ puede lograrse por solidificación rápida, obteniendo una fase amorfa y por un calentamiento controlado y prolongado se llega a la fase icosaedrales, que es una fase metaestable [ref. 9, pag. 1953]. Pero si se prolonga el calentamiento la cristalización puede ser estable.

La fase icosaedral tiene una simetría intermedia entre un cristal y un líquido, y concluyen que esta fase es netamente metaestable, con lo cual su nucleación y crecimiento está en un rango de enfriamiento, que será lo suficientemente lento como para permitir su formación cuasicristalina, pero lo suficientemente rápido para evitar la cristalización.

''Se han reportado otras aleaciones con esta fase cuasicristalina como Mg 32 Al 49 Zn 49 por Ramanhandrarao en 1985, Ti2 Ni por Zhang en 1985, Fe Ti2 por Dong en 1986, Pd60 U20 Si20 por Poon en 1987, Al Cu Mg por Sastry en 1987, Al44 Cu5 Zn15 Mg36 por Mukhodadhyry en 1986 y Al50 Li24 Cu24 Zr2 por Cassada en 1986. Y se espera que existan más, lo cual abre mayores expectativas en la Ciencia de Materiales.'' [ref.10 pp.7].



a) Campo claro Al-Mn cuasicristalino. b) patrón de difracción Al-Mn.

Fig. 1.11

1.2 Defectos.

En una red cristalina nunca se presenta una geometría perfecta. En ella siempre existe una gran cantidad de imperfecciones, esto provoca que el comportamiento físico de los materiales sea una función del tipo, cantidad, distribución, etc, de las imperfecciones de ese

material.

Estas imperfecciones o defectos básicamente están afectando la estructura del material además de propiedades como resistencia a la tracción, fractura, plasticidad, conductividad térmica y resistencia a la corrosión principalmente; pero de igual manera en que estas propiedades son modificadas; estas pueden aprovecharse adaptando las propiedades en función del uso al que se requiera en ese material, por ejemplo, la manufactura es un área en la que esto puede aplicarse.

Los tipos de defectos que presentan los materiales son:

- 1) defectos puntuales,
- 2) defecto de línea de dislocación y
- 3) defectos planares.

También hay algunos defectos macroscópicos como:

porosidades;
inclusiones y
fisuras.

estos últimos son debidos a la producción y fabricación del material y pueden considerarse como defectos de volumen.

1.2.1 Defectos puntuales.

Este tipo de defectos se dividen en:

- 1) sitios vacantes
- 2) intersticiales,
- 3) impurezas.

El número de defectos en equilibrio a cierta temperatura puede determinarse por medio de la siguiente ecuación:

$$n_d = N \left[e^{(-E_d / K T)} \right] \dots (1.12)$$

donde: n_d - número de defectos.

N - # total de sitios atómicos por centímetro cúbico o por mol.

E_d - energía de activación necesaria para cada tipo de defecto.

T - temperatura absoluta.

K - constante de Boltzmann ($8.63 \cdot 10^{-3}$ eV / K).

En donde para calcular N se tiene que:

$$N = N_A \left(\frac{\rho}{W_{atm}} \right) \dots (1.13)$$

donde: N - # total de sitios atómicos por centímetro cúbico o por mol.

N_A - # de Avogadro (6.023 atm/mol)

ρ - densidad del material.

W_{atm} - peso atómico.

1.2.1.1 Sitios vacantes (defecto de Schottky).

Un sitio vacante es una posición atómica desocupada.

Una sitio vacante puede provocar un reacondo en el arreglo del cristal en presencia de una alta temperatura, debido al incremento de movilidad atómica. Si se presenta un enfriamiento, la concentración de sitios vacantes disminuye al momento en que estas difunden al límite de grano o a las dislocaciones, hasta llegar a un nuevo estado de equilibrio.

La energía de formación de una sitio vacante es menor a 1 eV. La representación esquemática de una sitio vacante se muestra a continuación:

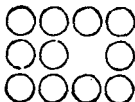


Fig. 1.12

Este tipo de defecto es importante en los fenómenos de difusión que es la migración de los átomos en función del tiempo y la temperatura. Los sitios vacantes son los lugares probables que pueden ser ocupados por los átomos que están en movimiento; entre mayor número de sitios vacantes existan, la difusión será más rápida.

1.2.1.2 Defectos intersticiales.

Este defecto consiste en la ocupación de un átomo en un sitio que no corresponde a la geometría del cristal perfecto. Este átomo puede ser del mismo tipo que el resto de la red o diferente; además en este defecto los átomos intersticiales son de menor tamaño que los del resto de la red. Cuando un átomo toma una posición intersticial dejando por su trayecto un sitio vacante se le llama defecto de Frenkel.

La energía de formación de un defecto intersticial es de aproximadamente 5 eV.

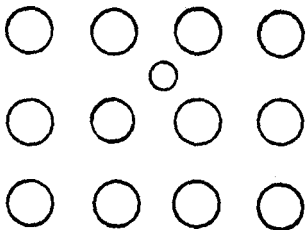


Fig 1.13

1.2.1.3 Impurezas.

Los defectos de impurezas también son átomos diferentes al resto de los que constituyen la red, que además ocupan una posición atómica dada por la geometría del cristal perfecto.

Estos defectos ocurren en sólidos que presentan uniones

metálicas, iónicas y covalentes.

El control de impurezas en cristales puros es la base de la producción de dispositivos electrónicos, por ejemplo, semiconductores.

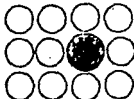


Fig. 1.14

1.2.2 Dislocaciones.

Son defectos en sólidos cristalinos que resultan de la distorsión de la red en forma de una línea.

Este defecto es el parámetro principal del comportamiento mecánico de los metales sobre todo en propiedades como resistencia, deformación plástica y ductilidad; ya que es un fenómeno que resulta de esfuerzos externos, por ejemplo trabajo en frío, o por transformaciones de fase, en las que debido al incremento de temperatura se provoca el movimiento de éstas dislocaciones.

Tipos de dislocaciones:

- 1.-de borde o arista.
- 2.-de tornillo, hélice o helicoidal.
- 3.-mixta.

1.2.2.1 Dislocación de borde.

Se le llama dislocación de borde cuando además de la geometría del plano del cristal perfecto, se intercala una media línea de átomos extra; esto se representa en la fig. siguiente:

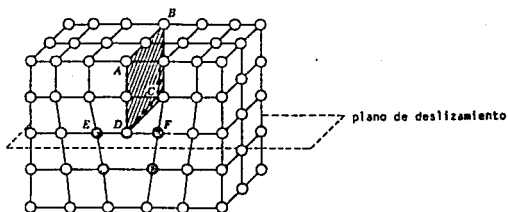


Fig. 1.15

La dislocación de borde DC es el resultado de introducir un medio plano de átomos extra ABCD; DC se considera una dislocación positiva designada por \perp .

Respecto al plano de deslizamiento que se observa en la figura anterior se designan dos tipos de dislocaciones:

1) Positiva.-Si la línea de dislocación se presenta arriba del plano de deslizamiento. Representándose con el signo (\perp).

2) Negativa.-Si la línea de dislocación está debajo de la línea de deslizamiento. Se representa con el símbolo (γ).

Se necesita poca fuerza para mover las dislocaciones. Para medir ese desplazamiento de las dislocaciones, es decir, la descripción de la magnitud y dirección del desplazamiento bajo esfuerzos externos se utiliza el vector de Burgers; que es un circuito cerrado de la distancia entre los átomos más cercanos que encierran al punto de inicio de la dislocación. Este vector es perpendicular a la línea de dislocación y su movimiento es paralelo al vector de Burgers.

$V_B \perp$ línea de dislocación

movimiento de la dislocación $\parallel V_B$

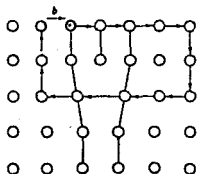


Fig. 1.16

b, es el vector de Burgers.

Al observar la figura anterior puede verse que existen esfuerzos elásticos en los átomos adyacentes lo que a su vez provoca esfuerzos de tensión elástica abajo del plano de deslizamiento y esfuerzos de compresión arriba del mismo.

1.2.2.2 Dislocación de tornillo.

En este caso el desplazamiento del vector de Burgers es paralelo a la línea de dislocación pero el movimiento de la dislocación es perpendicular al vector.

$V_D \parallel$ línea de dislocación
 movimiento de la dislocación \perp al V_D

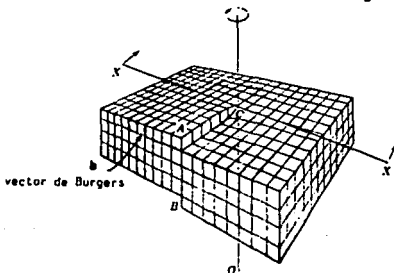


Fig. 1.17

El vector de Burgers es paralelo a la línea de la dislocación de tornillo CO, pero es perpendicular al plano X-X'

1.2.2.3 Dislocación mixta.

Este tipo de dislocación es la combinación de las anteriores mencionadas, dando como resultado una línea de dislocación curvada, así como se muestra en la siguiente figura.

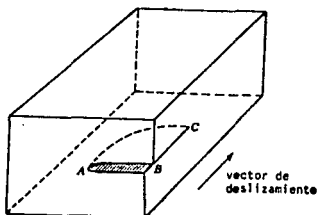


Fig. 1.18

El resultado de una dislocación mixta es la línea curva AC.

La densidad de dislocaciones es la longitud de líneas de dislocación que presenta un cristal por unidad de volumen.

Las dislocaciones se mueven al aplicar esfuerzos, y durante este movimiento también se multiplican. Cuando se encuentran dos dislocaciones de signos opuestos, se atraen, acumulando su energía en el momento en que coinciden. Siguiendo la representación esquemática siguiente, se tiene que A y B son los dos extremos de una dislocación y el avance de ésta al multiplicarse.

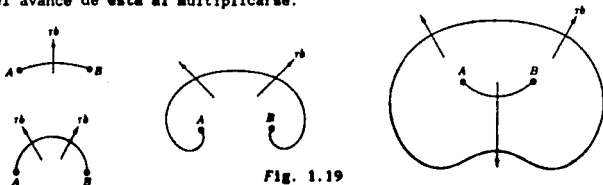


Fig. 1.19

1.2.3 Defectos planares.

En los materiales policristalinos la línea que limita un grano de otro con diferente orientación se le llama frontera o límite de grano y se le considera como un defecto planar.

Al estar creciendo dos cristales llega un momento en que chocan esas dos superficies uniéndose. La manera de unirse podría llegar a ser de muchas formas pero esa frontera se formará de tal manera que el espalme de esa unión implique la menor energía. Sin embargo, en esa frontera de grano, los átomos están sometidos a grandes esfuerzos debido a la forma de unión de los dos granos, entonces en la frontera de grano la energía es mayor que en el resto del cristal.

La formación de granos puede presentarse en materiales de la misma composición química como pueden ser los materiales puros, o en materiales con diferente composición química, por ejemplo aleaciones.

Misma composición química.-Sólo depende del grado de desorientación de los dos cristales.

Composición química distinta.-Depende también del grado de desorientación en la unión, así como de esa diferencia de composición química.

Cuando esa desorientación no es mayor de 10° , pueden presentarse dos formas de frontera de grano.

1) inclinada .- resultado de dislocaciones de borde; en las que el ángulo de desorientación está dado por:

$$\tan \theta = \frac{b}{D} \dots (1.14)$$

donde:

θ - ángulo de desorientación.

b - vector de Burguers.

D - distancia entre dislocación.

ii) rotada.- resultado de dislocaciones de tornillo.

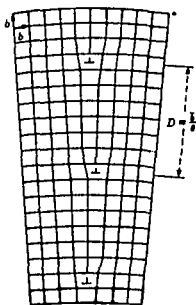


Fig. 1.20

Es en los límites de grano es donde se presenta:

a) la formación de nuevos núcleos, porque ahí existe mayor energía latente en comparación con el resto del grano.

b) empieza la cristalización, debido a que ahí se origina la formación de los nuevos núcleos.

c) la difusión es más rápida en el límite de grano, porque es en donde la estructura está más abierta facilitando así el movimiento atómico.

d) ahí tienden a acumularse las impurezas y es en donde tiende a existir las segregaciones, ya que es una zona de desequilibrio térmico durante la solidificación.

Además el tamaño de grano es determinante para el comportamiento mecánico del material, ya que limita el área de movimiento y multiplicación de las dislocaciones.

Lecturas recomendadas
para el capítulo I

Jastrzebski Z. D.

The nature and properties of engineering materials
Editorial John Willey and Sons.

Moffat V. G. et al.

Estructura. Serie Ciencia de Materiales, Tomo I.
Limusa. 1975.

Avner Sidney.

Introducción a la metalurgia física.
McGraw - Hill. 1988.

Flinn R. A. y Trojan P. K.

Materiales para ingeniería.
McGraw - Hill. 1979.

Sonessa A. J. y Ander P.

Principios de Química.
Limusa. 1973.

Sechtman et. al.

Physical Review letters no. 55
pag. 1955, año 1984.

Thornton P. A. y Colangelo V. J.

Ciencia de materiales para ingeniería.
Prentice Hall Hispanoamericana. 1987.

Capítulo II. Principios básicos de funcionamiento del Microscopio Electrónico de Transmisión.

2.1 Introducción.

Como una necesidad de conocer más allá de lo que el humano puede ver a simple vista se han venido creando instrumentos que logren éste objetivo.

Con el microscopio óptico se había evolucionado en el límite de resolución teórica dado por la longitud de onda de la luz natural. La asociación de la longitud de onda de partículas y utilizándolas en lugar de la luz, dió inicio del desarrollo práctico del microscopio electrónico. "Lo marcaron los experimentos de Davison y Germer sobre difracción de electrones en 1927, posteriormente se desarrolló la óptica electrónica, hasta que en 1938, E. Ruska construyó el primer microscopio con lentes electromagnéticas." (ref. 12, pag. 9).

Una de las muy diversas aplicaciones del microscopio electrónico en la Ingeniería es el poder de análisis estructural de los materiales. Por medio de éste, es posible conocer la estructura cristalina, topografía, análisis químico, etc. que presentan los materiales. Este tipo de análisis puede lograrse entre otras cosas, gracias a la alta resolución que se obtiene del instrumento.

Puede hacerse una analogía entre el microscopio óptico y el microscopio electrónico en cuanto a su diseño interno ya que el sistema óptico fundamental con el que trabajan es similar. Las discrepancias fundamentales son la fuente de iluminación y el tipo de lentes que se utilizan. A continuación se muestra un esquema de las partes principales similares que conforman a ambos aparatos.

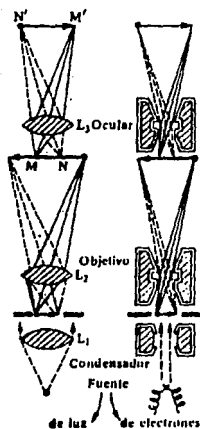


fig. 2.1

Esquema comparativo del funcionamiento básico entre el microscopio óptico y el microscopio electrónico.

2.2 Resolución.

La resolución es la capacidad que tiene un instrumento óptico, de poder distinguir un punto de otro, es decir, 2 objetos separados una distancia r ,

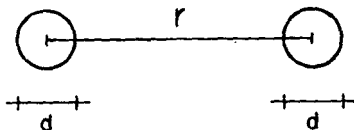


fig. 2.2

si $r > d/2$ entonces los objetos serán resueltos por el ojo humano o en instrumento óptico. Si por el contrario; $r < d/2$ los 2 objetos aparecerán como una sola mancha difusa siendo imposible resolverla. A

la mínima distancia r en que se distinguen se le llama resolución.-[ref. 1 pag.56].

-Esta resolución está dada por la fórmula de Rayleigh:

$$R = \frac{0.61 \lambda}{\alpha} \dots (2.1)$$

donde: R - medida de la resolución del objeto.

λ - longitud de onda del sistema de iluminación.

α - desviación máxima del haz respecto al eje óptico.- [ref.7, pag.8].

La resolución es función de la λ de la fuente de iluminación para el objeto; por lo que, para la luz visible, la longitud de onda está entre 4000 y 8000 (Å), correspondiendo a una resolución de 3000 (Å). Por otra parte los electrones cuya longitud de onda (λ) es de 0.039 (Å); cuando se les aplica un potencial de 100 (Kev), proporcionan una resolución de 3 (Å) aproximadamente. (Fig. 2.3).

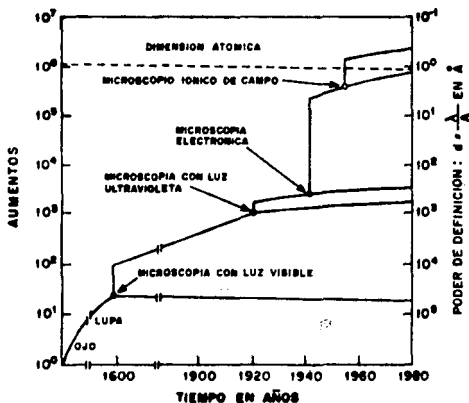


Fig. 2.3. En esta gráfica se observa la influencia de la fuente de iluminación sobre la resolución del instrumento óptico, así como el avance tecnológico a través del tiempo para poder lograr los actuales microscopios.

Para los diferentes potenciales aplicados la λ varia de la siguiente forma:

Tabla 2.1

Voltaje [v]	λ [Å]
50,000	0.055
100,000	0.387
1,000,000	0.0123

2.3 Aberraciones.

Otros factores que afectan la resolución del instrumento, haciendola pobre y provocando una iluminación no axial, son las aberraciones, que pueden ser:

- 1) aberración esférica,
- 2) aberración cromática,
- 3) aberración de astigmatismo,
- 4) aberración coma.

2.3.1 Aberración esférica.

Esta aberración se presenta cuando los rayos del haz incidente se desvian un ángulo α respecto del eje óptico, enfocándose en un punto a una distancia $-y-$ del enfoque de los haces paralelos, tal y como se muestra en la figura.

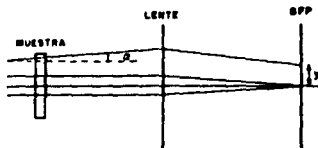


fig 2.4

Matemáticamente su comportamiento es de la forma:

$$ds = Cs \alpha^3 \dots (2.2)$$

donde: Cs - coeficiente de aberración esférica

α - ángulo de divergencia del haz.

2.3.2 Aberración cromática.

Esta ocurre cuando haces con diferentes energías son enfocados en diferentes puntos debido a:

- a) inestabilidad en la fuente de voltaje,
- b) pérdidas de energía al atravesar la muestra,
- c) y/o el tipo de filamento utilizado.

Los coeficientes representativos de esta aberración son:

$$dc = Cc \dots (2.3)$$

$$Cc \propto \frac{\Delta V}{V} \dots (2.4)$$

donde: ΔV - cambios de energía.

Cc - coeficiente de aberración cromática.

Tabla 2.2 Características de aberración de algunos microscopios [ref. 1, pag.59].

	Siemens 101	Siemens 102	Jeol 100-Cx	Jeol 100-C	Phillips 400
Cc	2.1 nm	1.6 nm	1.4 nm	3.4 nm	1.2 nm
Cs	2.9 nm	1.9 nm	1.6 nm	6.7 nm	1.1 nm

2.3.3 Aberración de astigmatismo.

Esta aberración es producida cuando varía la longitud focal dentro de la misma lente.

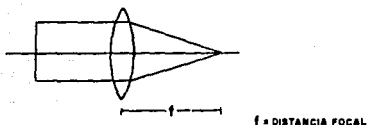


fig. 2.5

El efecto que se observa al enfocar un objeto y desenfocar otro colocado a 90°, causa una imagen borrosa; sin poder enfocar ni uno, ni otro objeto.

Las causas pueden ser por asimetría en el maquinado de las lentes o, que el eje óptico no este alineado o, contaminación en el cuerpo del microscopio (vacío).

Tanto la aberración esférica, como la cromática y el astigmatismo se manifiestan cuando al enfocar un punto de la imagen no se observa bien definido y muestra un halo a su alrededor. La magnitud de este halo es función de los coeficientes representativos de cada una de las aberraciones antes mencionadas.

2.3.4 Aberración coma.

Esta aberración aparece como una distorsión de los puntos que se encuentran alejados del eje mostrandose una imagen dispersa como de un cometa. Para microscopia electrónica se desprecian sus efectos.

Aberración total del sistema.

La aberración total en el sistema es la superposición de los defectos, teniendo así:

$$dt^2 = ds^2 + dc^2 + da^2 + dd^2 \dots (2.5)$$

2.4 Sistema de "iluminación."³

El principio del sistema de "iluminación" de un microscopio de transmisión se basa en la aplicación de una intensidad de corriente aplicada a un filamento, para que éste emita electrones. Los diferentes filamentos, y sus características, son descritas a continuación:

Tabla 2.3

filamentos	W (tungsteno)	LaB ₆ (hexaboruro de lantano)	C. E. C. (cañón de emisión de campo)
parámetros			
β (brillantez)	$4 \cdot 10^8$	$5 \cdot 10^{10}$	$2.5 \cdot 10^{12}$
T_f (temperatura de trabajo) (K)	2700	2000	100
ΔE (desparrame de energía) [eV]	3	1-1.5	≈ 0.5
vida [hr]	30-100	500	1000
vacío [torr]	10^{-5}	10^{-6}	10^{-10}
costo	barato	moderado	caro

Tomando la energía de la fuente de corriente, se tiene una diferencia de potencial, que pasa por un variac, obteniendo el voltaje y corriente óptima, que pasa por un transformador, que da una corriente i_f con un valor de 2 a 10 (A), después pasa por un arreglo serie de resistencias de $\approx 100 \Omega$, esta i_f llega al filamento, que

3 Se le llamará sistema de iluminación facilitando la analogía que puede hacerse al pensar en un microscopio óptico, ya que las características que debe cubrir el haz de electrones para un microscopio electrónico deben ser iguales, y estas son: a) Un haz monocromático; esto es, sin aberración cromática. b) que tenga un alto poder de resolución. c) que el usuario tenga una buena visibilidad y d) que tenga una sección transversal pequeña. (ref. 12, pag. 111).

tiene una resistencia de $\approx 1 \Omega$, lo que produce un efecto termiónico en el filamento. Este efecto ocurre en ciertos materiales, cuando al aplicar una intensidad de corriente, generan energía en forma de calor que excita al material provocando vibraciones moleculares y, produce el desprendimiento de electrones; así estos forman una nube alrededor del filamento.

Al haber emitido electrones el filamento en todas direcciones, estos pasan a través de la capucha Wehnelt⁴, quien obstruye el paso de los electrones en las direcciones más dispersas. Continúa la trayectoria de los electrones a la zona de alto voltaje, que esta entre el ánodo, que es el polo (-), y la propia capucha Wehnelt, que es el polo (+). En esta zona, y dependiendo del modelo del microscopio, se aplican 100, 2000, o 4000 (keV), lo que repercute en la aceleración de los electrones emitidos por el filamento, y por lo tanto en su longitud de onda. Esta tensión es constante, con el fin de que la longitud de onda asociada al haz de electrones, tenga un valor constante; obteniendo así electrones monocromáticos.

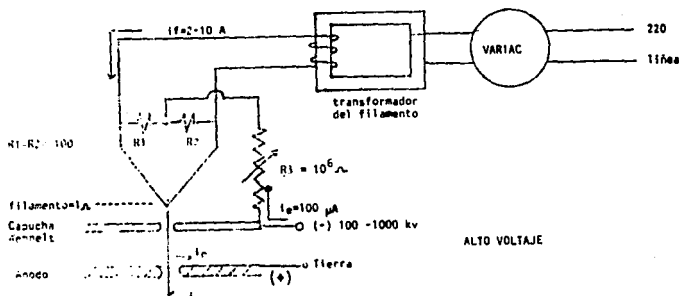


fig. 2.6 Fuente de iluminación.

4 Se le llama capucha Wehnelt a un capuchón metálico con una abertura central y elevado a un potencial 100 o 1000 veces más negativo que el filamento y que ayuda a la homogeneidad del flujo de electrones emitidos.

2.5 Lentes electromagnéticas.

-Una lente delgada es aquella cuya distancia focal es grande comparada con las dimensiones de la lente misma-. [ref. 2, pag.85].

Las lentes que se utilizan en el microscopio electrónico son electromagnéticas que en forma básica están compuestas de la forma mostrada por la siguiente figura:

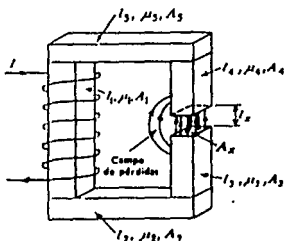


Fig. 2.7

Forma básica de las lentes electromagnéticas.

Se observa que a través de una bobina circula una corriente I , que está montada en un entrehierro de las dimensiones siguientes:

l - longitud

A - área

μ - permeabilidad

Esta bobina produce un cierto campo magnético, que circula debido a una fuerza magnetomotriz dada por:

$$f_{mm} = \frac{4 \pi N I}{10} \dots (2.6)$$

donde:

f_{mm} - fuerza magnetomotriz.

I - intensidad de corriente,

N - número de vueltas.

El flujo magnético producido es equivalente al siguiente circuito eléctrico.

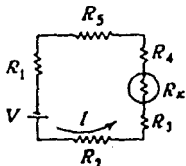


fig. 2.8

en donde, por ley de Ohm, se tiene que:

$$I = \frac{V}{\sum R_i} \dots (2.7)$$

donde : I - corriente,

V - potencial,

R - resistencias.

La impedancia que el circuito presenta al flujo se denomina reluctancia y en un elemento de longitud L, sección A, y permeabilidad μ' [ref.2, pag.110] está dada por:

$$\text{reluctancia} = \frac{L}{\mu A}$$

entonces sustituyendo la ec. 2.6 y la ec. anterior se tiene:

$$\text{flujo} = \frac{f \mu \mu_0}{\text{reluctancia}}$$
$$A \mu H_x = \frac{4 \pi N I / 10}{\sum \frac{L_i}{A_i \mu_i}} \dots (2.8)$$

En esta ecuación deben tomarse en cuenta las diferentes μ para

los distintos materiales, y la influencia del entrehierro en las pérdidas del flujo.

Un electrón con una velocidad V dentro de un campo magnético de intensidad H ; dada en gauss, ejerce sobre él una fuerza F dada por:

$$F = \frac{e}{c} V \times H \dots (2.9)$$

$$| F | = \frac{H e v \text{ sen } \alpha}{c} \dots (2.10)$$

2.5.1. Lente condensadora.

La lente condensadora se usa tanto para controlar la intensidad luminosa, como para variar la abertura de la iluminación. Al concentrar el haz de electrones en la menor área posible, es colimado con un diámetro aproximado de 50 - 100 μm ; teniendo una alta iluminación en la muestra.

Después de pasar los electrones por la lente condensadora, está la apertura condensadora, en la que se puede seleccionar el diámetro del diafragma deseado. Comúnmente están entre 0.1 y 0.5 mm, pero depende del modelo del instrumento.

De inmediato se tiene el objeto, el cual al interactuar con el haz de electrones, da lugar a que ocurran una serie de fenómenos que se describirán más adelante.

2.5.2. Lente objetiva.

Al continuar la trayectoria del haz de electrones transmitidos; estos pasan por la lente objetiva produciendo una primera imagen del objeto ampliada. Es por ello que ahí se determina la resolución y

contraste de la imagen.

Después de la lente objetiva, se tiene la apertura objetiva o de contraste, que tiene la finalidad de tomar los haces de electrones más cercanos al eje óptico, para tener un buen contraste en la iluminación de la imagen del objeto.

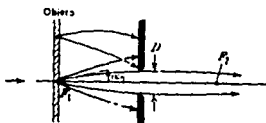


fig. 2.9

2.6 Muestra.

Antes de que el haz de electrones pase por la lente objetiva ya interactuó con la muestra. Las características con las que deben contar se describen a continuación.

Las muestras deben ser transparentes al haz de electrones, esto es:

- i) tener un espesor de alrededor de 1000 Å.
- ii) contrastar al haz de electrones; esto depende de la composición química.
- iii) no deben ser sensibles a la radiación.

Los dos primeros factores afectan en la imagen final, ya que no se podrá apreciar mas que una sombra sin poder distinguir los detalles de la muestra.

El tercer factor puede influir en la estructura de la propia muestra.

Algunas formas de preparación de muestras se describirán más adelante.

2.7 Imágenes

Con la apertura de área selecta se puede hacer imagen con los electrones transmitidos, a la que se le denomina *imagen de campo claro*; o también cuando al seleccionar un haz de los electrones difractados para hacer con el la imagen se le llama una *imagen de campo oscuro*, (dependiendo de la orientación de cristal se define la imagen); debe tomarse en cuenta que esta técnica conlleva un fuerte astigmatismo. A estas dos técnicas, imagen de campo claro e imagen de campo oscuro, se les denomina *contraste por difracción*.

2.8 Fenómenos de la muestra producidos por la interacción con los electrones.

Al hacer incidir el haz de electrones sobre la muestra, no todos los electrones son transmitidos, sino que responden de la siguiente manera:

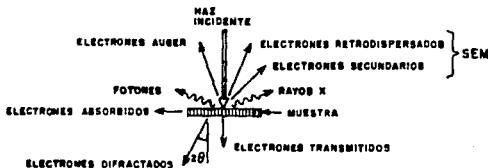


Fig. 2.10

Fenómenos producidos en la muestra debido a la interacción con el haz de electrones.

2.8.1 Rayos X.

Uno de éstos fenómenos es la emisión de rayos X característicos.

El espectro de R-X característicos, se produce porque al llegar los electrones, acelerados a la muestra, penetran en ella con tal energía, que desplazan a los electrones de la orbita más interna; es decir, la capa K, creando sitios vacantes en esta, así, los electrones de las capas más externas, tienden a ocupar ese sitio vacante, dando así un estado más estable al átomo.

Para obtener este estado estable en el átomo, los electrones emiten una cantidad de energía que es igual, a la diferencia entre la energía de ionización de las capas más externas, y la energía de ionización de la capa K- [ref.3, pag.2.8].

Las tres líneas características de energía en la capa K, se distribuyen de la siguiente forma:

$$K \alpha > K \beta > K \gamma \dots (2.11)$$

Para poder identificar estos rayos X característicos, se hace incidir la radiación sobre un detector. Este detector es un semiconductor de Si dopado con Li; con una ventana de Be, con un espesor de 7 a 8 μm . La radiación excita a los electrones del semiconductor, creando huecos positivos en su nivel más externo, esta energía para crear el hueco es de aproximadamente 3.8 [eV]. El cristal SiLi se metaliza en los costados con una lámina de oro de 10 a 20 μm de espesor, para facilitar el contacto de terminales, sobre las que se hace pasar una pequeña diferencia de potencial (ΔV), que tiene la finalidad de amplificar la señal de radiación. Esta información pasa por un preamplificador, y después por un amplificador; que al

acoplarse a una computadora, puede obtenerse un espectro, que proporciona los pulsos de rayos X característicos de los elementos presentes en la muestra.

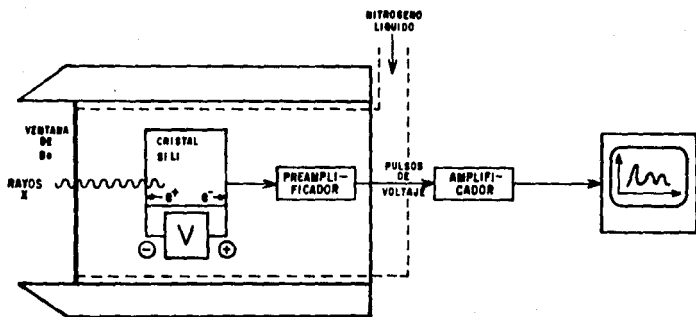
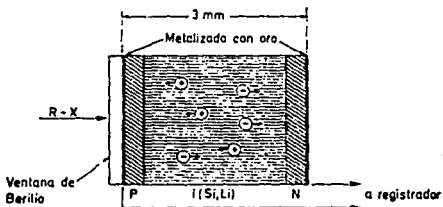


fig 2.11

Esquema del detector de Rayos X y sistema transductor para la obtención del espectro.

Las terminales metálicas siempre están sumergidas en nitrógeno líquido con la finalidad de facilitar el paso de los electrones.

Debe de tenerse en cuenta que los electrones al interactuar con la muestra, penetran en una forma semejante a una pera, con una profundidad de 5 a 10 μm .

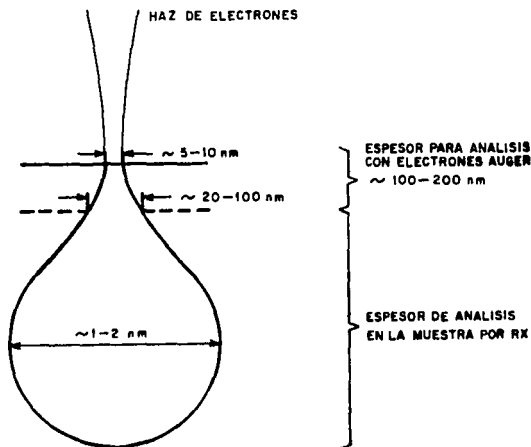


Fig 2.12

-La intensidad del haz de R-X se define como el número de fotones por unidad de superficie y por unidad de tiempo-[ref.4 pag. 95].

La forma para registrar la intensidad de los pulsos o cuentas registradas por el detector, es sensar el tiempo que se necesita para un número determinado de cuentas. Como los pulsos al detector llegan irregulares, debido a que hay absorción de los R-X en la muestra, entonces se considera un fenómeno aleatorio; que se debe tratar con

las leyes de probabilidades. Al cuantificar la velocidad de conteo se tiene:

$$N = \frac{\text{no. de cuentas}}{\text{tiempo}} \dots (2.12)$$

entre más cercano sea el valor de N al valor verdadero, tendrá una probabilidad P menor de desviarse, comportándose como una distribución de Gauss; por tanto, para tener mediciones confiables en radiaciones débiles, es decir, que detecten bajos números de cuentas, es preferible cuantificar durante largo tiempo, y tener mayor número de pulsos o cuentas.

2.8.2 Electrones Auger.

Los electrones Auger proporcionan también información de la composición química del material, pero la diferencia radica en que la zona de penetración de la muestra proviene de las 2 a 5 capas atómicas más superficiales, por lo que se puede afirmar, que es un análisis preciso de la superficie del material.

Los electrones Auger se producen cuando un átomo excitado vuelve a su estado de menor energía emitiendo uno de sus electrones en lugar de un Rayo X característico. Se les llama electrones Auger en honor a su descubridor.

2.8.3 Electrones secundarios.

Con esta información de electrones secundarios, se realiza una técnica llamada *microscopia de barrido*. Esta respuesta del material, son los haces reflejados por la muestra, se hacen pasar a través de un tubo de rayos catódicos formando una imagen de *scanning* (barrido) en

la pantalla, como el haz de electrones solo barre la muestra, entonces lo que puede observarse en la imagen, es la topografía de la muestra.

2.8.4 Electrones retrodispersados.

Con esta información se puede tener una imagen topográfica de la muestra; solo que la diferencia entre los electrones secundarios es que su nivel energético es mayor. Generalmente los detectores comerciales de scanning usan la información de los electrones secundarios.

2.8.5 Electrones difractados.

Al chocar el haz de electrones con la muestra, como en cualquier fenómeno óptico, la longitud de onda de los electrones se altera por el obstáculo que tiene enfrente, provocando la dispersión de la onda así como interferencia en ella misma. La combinación de ambos fenómenos se llama difracción, con ello se obtiene un patrón de difracción, que da información acerca de la geometría del cuerpo que provocó esta difracción. Por ende la información que puede obtenerse, a partir del patrón de difracción, es precisamente la estructura del material. Es por ello, que esta técnica forma parte de una de las aplicaciones más utilizadas de este instrumento.

Los haces de los electrones difractados, viajan en direcciones bien definidas (fig. 2.13). Estos haces transmitidos se enfocan en el plano focal de la lente objetiva. Los modos más comunes de operación de un microscopio electrónico de transmisión son 2: en el primero, el plano focal de la lente objetivo constituye el objeto para la siguiente lente en el sistema óptico y, por tanto al final se

obtiene el patrón de difracción como imagen; en el segundo la imagen formada por la lente objetiva constituye el objeto para la siguiente lente y, por tanto se obtiene una imagen de las variaciones de intensidad electrónica en la cara inferior de la muestra cristalina." [ref. 5, pag. 97-98].

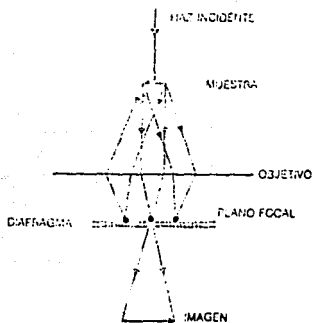


fig. 2:13

2.9. Lente intermedia y proyectora.

De la apertura objetiva, la siguiente lente por la que pasa la imagen es la lente intermedia y después la proyectora. Con ellas se amplifica sucesivamente la imagen y se tiene como amplificación final el producto de todas las etapas de lentes.

"Las aperturas en el sistema de proyección tienen como objeto interceptar los electrones reflejados en las paredes del instrumento y en los orificios de las piezas polares, así como en la de tapar la periferia o cualquier otra región de la imagen de cuya observación quiera prescindirse" [ref. 2, pag. 191].

2.10 Pantalla.

Por último el usuario tiene la posibilidad de observar la muestra a través de una pantalla fotoluminiscente, en la que al interaccionar los electrones sobre ella, ésta los detecta respondiendo con un haz de longitud de onda visible para el ojo humano.

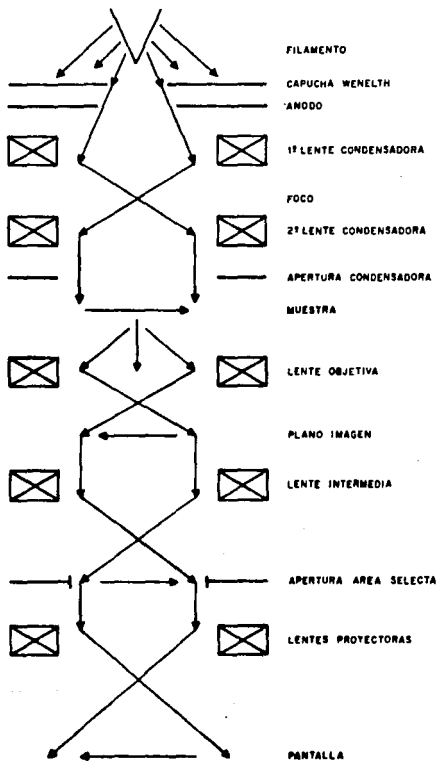
La información que se observa en la pantalla puede captarse, ya sea en una placa fotográfica, o en una videocinta; gracias a la sensibilidad que presentan al interaccionar con el haz de electrones.

Para la unidad de barrido del microscopio, también se puede tener la imagen de la pantalla en una placa fotográfica en la que se observa también, las diferencias de penetración del haz de electrones sobre las distintas zonas de la muestra.

Más adelante se puede hacer un procesamiento digital de esas fotografías, siendo una técnica complementaria para la mejor claridad de las fotografías, ya que gracias a esta técnica, a grosso modo, uno puede distinguir y resolver aún con mayor claridad los diferentes tonos de grises que tiene la muestra, revelando detalles que quizás a simple vista no pueden ser detectados o confunden la información.

Enseguida se muestra un diagrama del recorrido de los electrones a través de las partes principales que constituyen el microscopio electrónico de transmisión (MET), además también se observa la manera en la que se va formando la imagen de la muestra.

Fig. 2.14 Esquema de la formación de la imagen en el MET.



2.11. Ejemplos de imágenes en microscopía electrónica.

Enseguida se presentan algunas fotografías de microscopía electrónica en las que se pueden observar detalles que no podrían ser visualizados en un microscopio óptico convencional.



Foto 1. Imagen de campo claro de límites de grano de Aluminio. 130,000 aumentos. M E T.

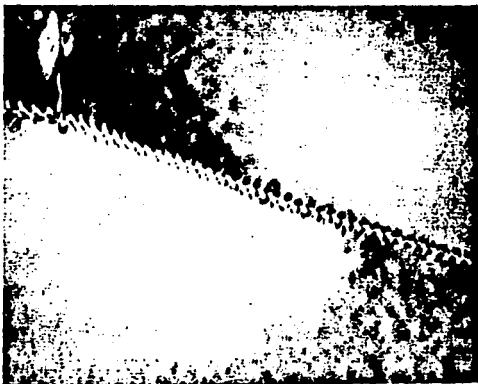


Foto 2. Imagen de campo claro de límites de grano de Al. 160,000 aumentos. M E T.



Foto 3. Imágen de campo claro de granos gemelos de Cobre, se afirma porque al hacer su imágen de campo oscuro difractan ambos granos por lo que se puede asegurar que ambos tienen la misma orientación en su crecimiento. 33,000 aumentos. M E T.



Foto 4. Imágen de campo oscuro de granos gemelos de Cu. 33,000 aumentos. M E T.



Foto 5. Imagen de campo claro de una réplica de NaCl. 10,000 aumentos.
M E T.

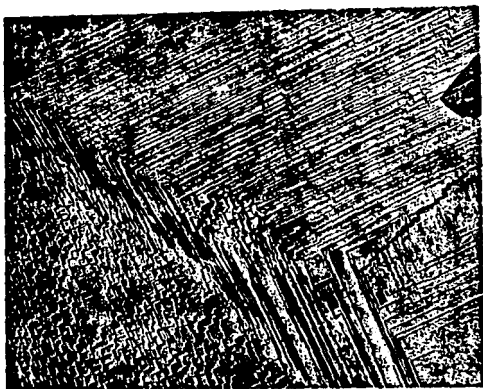


Foto 6. Imagen de campo claro de una réplica de NaCl. 16,000 aumentos.
La preparación de la muestra consiste en dar un baño de platino al cristal de NaCl y obtener una "cascara" que es lo que se observa en microscopia de transmisión y así se logra ver los diferentes planos superficiales del cristal. Otra ventaja es el poder analizar la superficie en transmisión y por ende, con mayores aumentos en comparación con la técnica de barrido.



Foto 7. YBa₂Cu₃O₇ Imágen de campo claro de microscopía electrónica de reflexión en la que se puede observar la forma de crecimiento de éste superconductor de alta T_c. 16,000 aumentos.

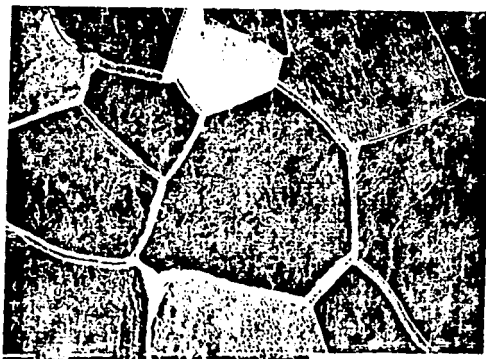


Foto 8. En esta Imágen se observan los límites de grano de una muestra de Cu atacada químicamente. Microscopía de Barrido.

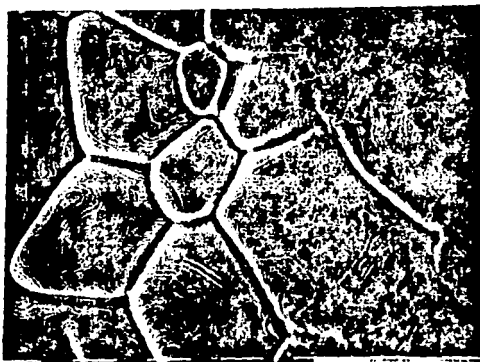


Foto 9. Límites de grano en los que pueden observarse las curvas de nivel del propio grano de Cu. Microscopía de barrido.

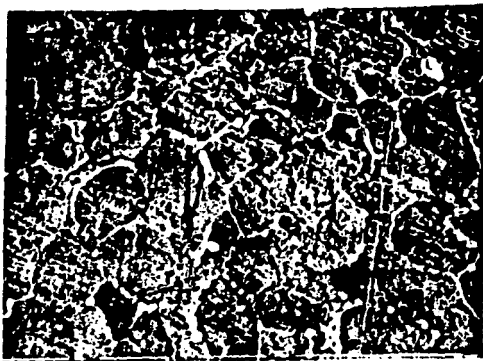


Foto 10. En la imagen se muestran granos de una aleación CuBi en la que por medio de un análisis químico pudo cuantificarse que las zonas en forma de burbuja que aparecen en los límites de grano son precipitados de Bi. Microscopía de barrido.



Foto 11. En esta muestra se puede observar los diferentes planos superficiales del superconductor $YBa_2Cu_3O_7$, esta imagen esta dada por medio de la información de los haces de reflexión con STEM (barrido y transmisión); en este caso no importa el espesor de la muestra.

Lecturas recomendadas
para el capítulo II

Barrio P. R.

Formación de imágenes en el microscopio electrónico.

U.N.A.M. 1982.

Thomas Gareth and Goringe M. J.

Transmission electron microscopy of materials.

John Willey and sons. 1979.

Reyes Ganga J.

Manual de microscopía electrónica.

Instituto de Física. U.N.A.M. 1985.

Yacamán M.J.

Notas de Física. Microscopía Electrónica.

Instituto de Física. U.N.A.M. 1985.

Smith F. G. y Thompson J. H.

Optica.

Limusa. 1971.

Capítulo III. Algunos métodos de preparación de muestras para microscopía electrónica.

3.1 Características de las muestras para microscopía electrónica.

Las muestras para microscopía electrónica deben ser "transparentes" al haz de electrones esto es:

- I) un espesor de alrededor de 1000 Å.
- II) contraste al haz de electrones, (depende de la composición química).
- III) no deben ser sensibles a la radiación.

3.2. Muestras metálicas.

Los métodos principalmente utilizados para el adelgazamiento de muestras metálicas para microscopía electrónica son, por erosión electroquímica y películas delgadas, por evaporación o sputtering.

3.2.1. Erosión electroquímica.

Tomando el principio de la pila voltaica se toma a la muestra como uno de los electrodos, haciendo pasar por el centro de ella un ácido conveniente de ataque para el material, por medio de un fino flujo constante, hasta que se perfora el centro de la muestra; será ahí donde el espesor es transparente al haz.

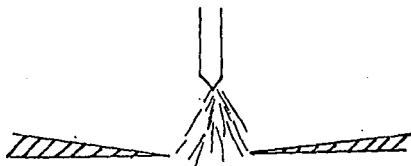


fig 3.1

3.2.2. Películas delgadas.

Probablemente la primera película delgada fué evaporada por

Faraday en 1857, lograda bajo una atmósfera inerte. Experimentos posteriores fueron simulados por el interés en fenómenos ópticos asociados con finas deposiciones de materiales. Las posibilidades de deposición de películas delgadas de metales en vacío fueron descubiertas por Joule en 1887 un año después por Nahrwold y después por Kundt con el propósito de medir los índices de refracción en películas de metal

Durante los últimos 25 años las películas evaporadas han encontrado un uso industrial por ejemplo:

- recubrimientos antireflejantes,
- apariciencia superficial de espejos,
- filtros de interferencia,
- lentes de sol,
- recubrimientos decorativos en plásticos y textiles,
- en la manufactura de rayos catódicos y más recientemente en circuitos electrónicos.

3.2.2.1 Método de evaporación.

La evaporación de materiales en sistemas de vacío requiere de la fuente a evaporar y un soporte que resista la temperatura lo suficientemente alta para producir la presión de vapor deseada; donde se depositará la película a formar.

Dentro de una evaporadora en alto vacío, se tiene un crisol en contacto con dos electrodos, por los que se aplica una alta intensidad de corriente, hasta que el material a evaporar llegue a la temperatura y presión de evaporación; el gas producido se deposita sobre un sustrato, y sobre él queda la película delgada.

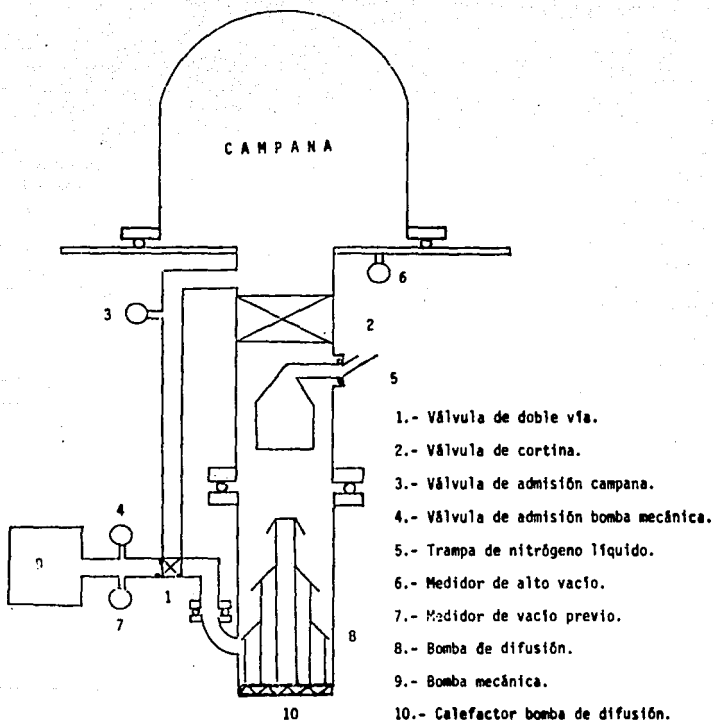


fig. 3.2

Una de las ventajas que ofrecen los sistemas de alto vacío es la baja probabilidad de impurezas en la película durante su

crecimiento, lo que podría implicar una diferencia radical tanto en estructura como en su comportamiento mecánico.

La distribución del material evaporado es función de la distancia que existe entre la fuente, el sustrato, y el ángulo de incidencia.

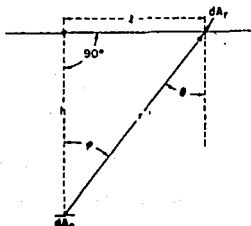


fig. 3.3

De la geometría mostrada en la figura anterior, y considerando una fuente de área pequeña [ref. 8, pag. 55], se tiene que:

$$d = \frac{m}{\pi \rho h^2 [1 + (l/h)^2]^2} \quad (3.1)$$

donde: d - espesor de la película

m - masa de la película

ρ - densidad del material

h - distancia del eje y entre la fuente y el sustrato

l - distancia del eje x entre la fuente y el sustrato.

Si consideramos que el espesor para considerar que una película sea delgada está entre 500 a 1000 Å, entonces despejamos la masa, puesto que todos los otros parámetros son constantes medibles, así se tendrá la cantidad de material a evaporar.

3.2.2.2 Método de sputtering.

El método de sputtering es el bombardeo a un material de

muestra (blanco), por medio de iones de algún gas inerte.

Una de las ventajas de la utilización de los equipos de sputtering es que por éste método no se producen alteraciones debido a la variación de la temperatura, como pueden ser cambios en la composición química, o cualquier modificación sin control de la estructura, o arriesgar el punto de fusión del sustrato así como la película misma.

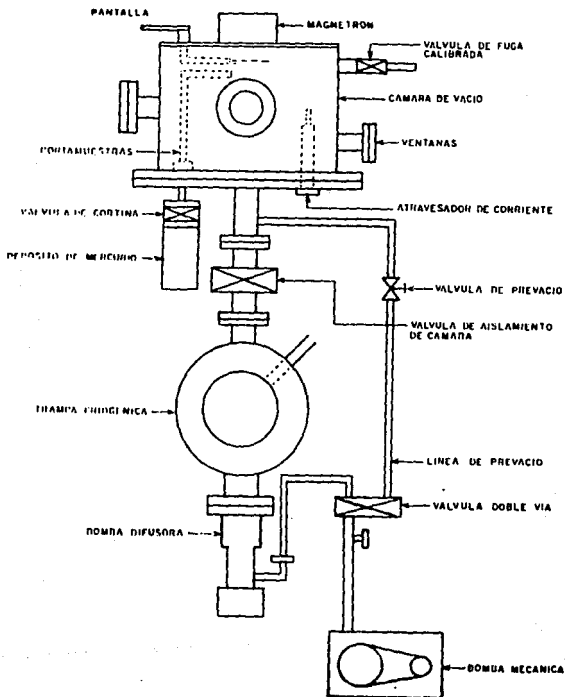


Fig. 3. 4

El equipo es una campana de alto vacío, con un gas noble, a la que entre el cátodo (blanco) y el ánodo (sustrato), se le aplica una diferencia de potencial con muy baja corriente pero un alto voltaje, excitando a las moléculas del gas noble, provocando un plasma de iones del gas noble. Este fenómeno ocurre a una presión y diferencia de potencial específica para cada uno de los gases nobles. Al separarse en iones las partículas del gas, estos tratan de unirse con partículas de signo contrario; implicando un viaje continuo de los iones positivos hacia el cátodo y al chocar con este provoca el desprendimiento de partículas negativas del blanco debido a una transferencia de momento, estas partículas del blanco viajan hacia el ánodo para asociarse con partículas positivas depositándose sobre el sustrato y eliminando electrones que al asociarse con el gas vuelve a iniciar la ionización.

3.3. Muestras cerámicas, polímeros y algunos metales.

Se muele la muestra haciendo un fino polvo, suspendiéndolo en una solución acuosa. Por otra parte sobre una rejilla se adhiere una película de colodión (película plástica), de tal forma que cuente con un soporte para que se autosostenga el polvo de la muestra.

3.4. Biológicas.

En este tipo de muestras se debe tener un corte muy fino de ellas, para que puedan cumplir con el espesor necesario; además de que las muestras deben estar completamente secas para que no afecte al vacío del microscopio, si la muestra no presenta contraste al observarla, pueden usarse algunas técnicas de tinción para evitar ese

problema. Una alternativa más de preparar estas muestras, es haciendo su réplica. Esto se logra dándole un baño de algún metal, que sea conductor, de tal forma que se obtenga una cáscara de la muestra; en ella unicamente se tendrá información topográfica, esto implica información a través de microscopía de barrido.

Estas son algunas de las técnicas más comunmente utilizadas para microscopía electrónica pero cabe señalar que cada estudio debe de orientarse a la preparación de las muestras dependiendo del análisis a realizar, la cantidad de material con que se cuente, así como el equipo disponible; siendo necesario diseñar técnicas de preparación de muestras completamente distintas a las mencionadas anteriormente, por lo que no se puede decir que exista un método óptimo para la preparación de las muestras.

A continuación se presenta una tabla comparativa de las ventajas y desventajas para la elaboración de películas delgadas y otra tabla de los usos más comunes a nivel industrial. [ref. 8, pag. 5-22,5-23].









Resumen de las formas de preparación de películas delgadas.

Métodos	Espesores de deposición [Å]	Parámetros de control	Tipo de materiales
Evaporación	$10 - 10^3$	Fuente de temperatura	Metales, Semiconductores y Materiales aislantes
Sputtering	10	Densidad de corriente. Fuente de potencial.	Metales, Semiconductores y Materiales aislantes

Continuación ...

Método	Ventajas	Desventajas
Evaporación	Se puede trabajar con una gran gama de materiales y sustratos.	Se requiere de un sistema de vacío. Algunos materiales se descomponen con las altas temperaturas.
Sputtering	Tiene una alta adhesión. Pueden usarse técnicas de radiofrecuencia. También es posible utilizar una extensa variedad de materiales.	Se requiere de un sistema de alto vacío. Es necesario utilizar blancos con dimensiones específicas.

Aplicaciones de los diferentes métodos de preparación en la

	Evaporación	Sputtering
Resistores		
Capacitores		
Dispositivos activos (CHIPS)		
Materiales magnéticos		
Superconductores		

Lecturas recomendadas
para el capítulo III

Leon J. Maissel, Reinhard Glang.

Handbook of thin films Technologie.

Editorial Mc. Graw-Hill.

Gareth Thomas, Michael J. Goringe.

Transmission electron microscopy of materials.

Editorial John Wiley and sons. 1979.

Capítulo IV. Desarrollo experimental y resultados.

A partir de los experimentos desarrollados, se analizaron 2 aleaciones $Al_x Fe_{1-x}$ y $Al_{36} Mn_{14}$. De ambas se realizó la preparación de muestras en películas delgadas, ya que en esta condición presentan una forma más sencilla para su análisis por medio de Microscopía Electrónica de Transmisión. La ventaja que tiene el hacer un análisis en películas delgadas es que puede asegurarse un análisis puntual, ya que a diferencia de las muestras gruesas, la caracterización de la estructura puede confundirse entre todas las posibles estructuras que presente a todo lo grueso de la muestra, sin embargo, en películas delgadas, por su espesor, es muy confiable este análisis puntual.

La observación y análisis fue realizada en un Microscopio Electrónico de Transmisión modelo Jeol 100-CX con una capacidad de 100 KeV; al microscopio está adaptado un microanalizador de dispersión de Rayos X (microsonda), modelo Kevex 7000, que detecta elementos del Na en adelante y una unidad convencional de barrido modelo ASID-4d.

Para la aleación $Al_x Fe_{1-x}$ se obtuvieron películas delgadas, tanto por el método de evaporación como por el método de sputtering describiéndose ambas a continuación.

4.1 Crecimiento de películas delgadas de Al-Fe por el método de sputtering.

Para este método se utilizó una cámara de sputtering diseñada y fabricada en el Instituto de Física de la U.N.A.M. Su principio de operación es igual a la descripción hecha en el capítulo 3, y sus especificaciones son las siguientes:

Corriente máxima	$I_{max} = 1$ [A]
Voltaje máximo	$V = 5000$ [V]
Tipo de gas inerte	Ar (Argón)
Presión de vacío inicial	$P_i = 8 \cdot 10^{-6}$ [torr]
Presión con la atmosfera de Ar	$P_f = 10^{-3}$ a 10^{-2} [torr]
Refrigerante (agua)	$G = 500$ [ml/seg]
Tiempo de bombardeo para espesores de aproximadamente 1000 Å	$T = 5$ [min]

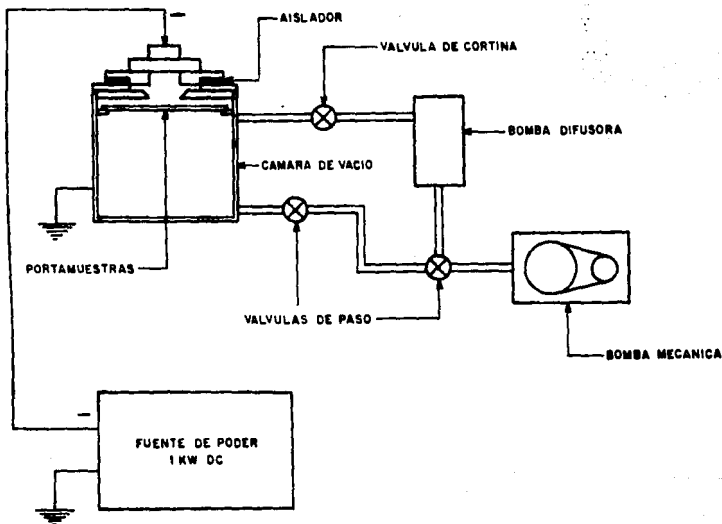


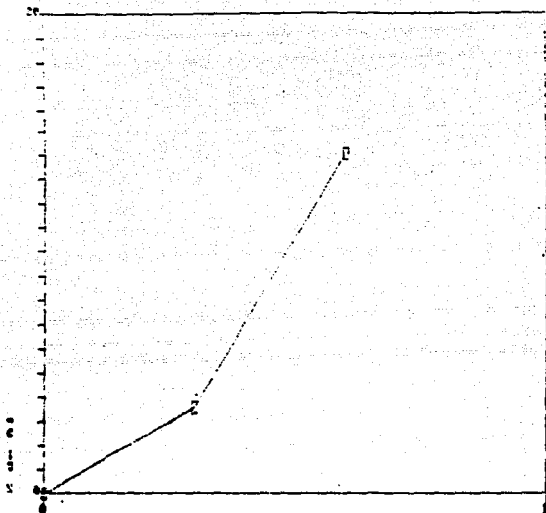
Fig 4.1. Diagrama de disposición de los elementos principales dentro de la cámara de sputtering.

El experimento consiste en aplicar un voltaje tal que provoque una colisión entre los iones de Ar y la muestra; se utiliza Ar porque es un gas noble y es técnicamente fácil de provocar su ionización. El voltaje aplicado en estos experimentos fué de 720 [V] y una corriente de 1.2 [A]; controlando estos dos parámetros y la presión, se produce el plasma, ahí es el momento donde bombardean los iones de Ar al material de muestra; al entrar en colisión el ión de Ar con la partícula de la muestra, ésta se desprende depositándose en el sustrato debido a que cuenta con una carga eléctrica contraria. Una de las ventajas que tiene este método de deposición de películas delgadas es que no existe ningún gradiente térmico.

El crecimiento de las películas delgadas se hizo sobre sustratos de NaCl a temperatura ambiente; su propósito es no darle una dirección preferencial a la película en el momento de su crecimiento y así asegurar que la película que se obtenga sea completamente amorfa.

Obtenida la película, se desprende ésta del sustrato (esto se logra suspendiendo el sustrato sobre agua destilada), al disolverse el sustrato en el agua, ya que es NaCl; la película delgada queda en la superficie del agua debido a la tensión superficial de ésta; logrando la separación de la película, se monta sobre una rejilla de Cu con una malla 200, (esto implica que existen 200 cuadros por plg^2). Una vez montada en la rejilla puede llevarse al análisis en el M E T.

A partir de los materiales puros se obtuvo una primera calibración del aparato por medio de la variación de las áreas del blanco de ataque, obteniendo diferentes composiciones en la aleación.



% del área de exposición

Grafica 4.1. En esta gráfica puede observarse como cambia la composición de la aleación en función de las áreas expuestas a la colisión.

4.1.1. Observación de películas delgadas Al-Fe crecidas por el método de sputtering.

Previo a la utilización del MET siempre se hace la alineación de éste. Su finalidad es que las funciones del instrumento estén en condiciones neutras, esto es, que su condición inicial comience de ceros, y así lograr tener un haz de electrones lo más coherente posible y con la menor cantidad de aberraciones.

Se observaron en el MET las películas y se obtuvieron imágenes de campo claro, campo oscuro, patrones de difracción, y su respectivo análisis químico, (estas técnicas fueron descritas en el capítulo

dos). De las muestras obtenidas las más representativas fueron las siguientes:

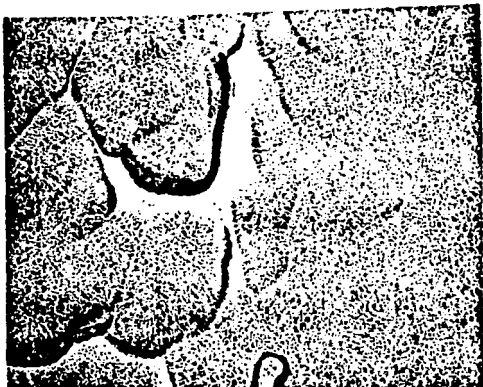


foto 1. Muestra no. 2. Imágen de campo claro a 66,000 aumentos, estado inicial.

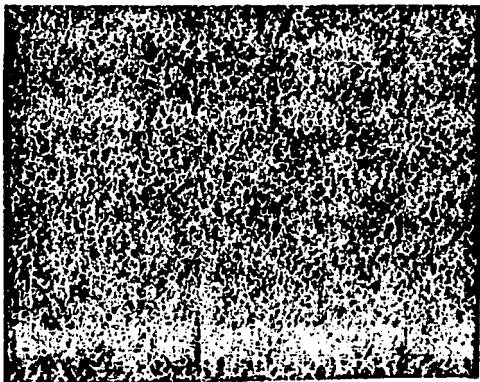


foto 2. Muestra no. 2. Imágen de campo claro 130000 aumentos, estado inicial.

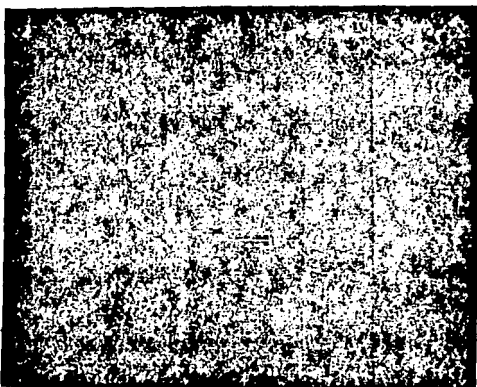


foto 3. Muestra no. 2. Imágen de campo oscuro 130,000 aumentos estado inicial.

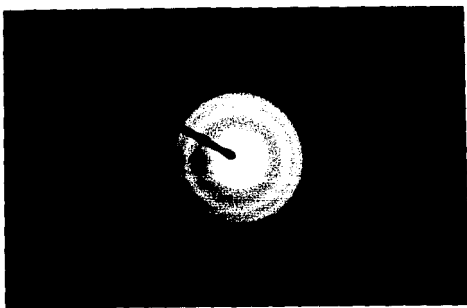


foto 4. Muestra no. 2. Patrón de difracción, longitud de cámara 76 cm. estado inicial.

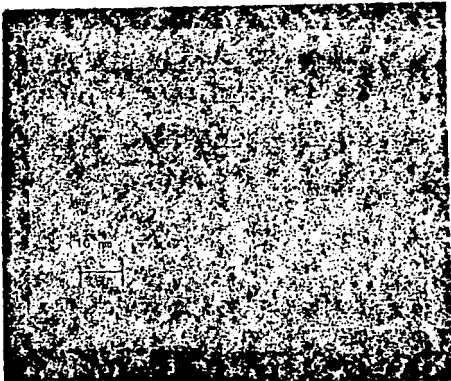


foto 5. Muestra no. 2. Imágen de campo claro alta resolución a 380 KV, 600,000 aumentos.

16103158

THIN FILM ANALYSIS
(THEORETICAL K-FACTORS)

Accelerating voltage	100.0 KeV
Beam - sample incidence angle	45.0 degrees
Xray emergence angle	90.0 degrees
Xray - window incidence angle	29.2 degrees

Element & Line	Weight Percent	Atomic Percent	Precision @ 2 Sigma	Intensities
Al Ka	7.35	14.11	1.31	0.42
Fe Ka	92.65	85.89	4.20	4.64
Total	100.00			

• ABSOLUTE PRECISION OF WEIGHT PERCENT

Análisis químico de la muestra no.2.

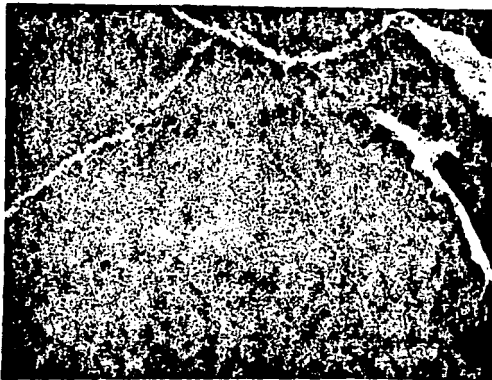


foto 6. Muestra no. 4. Imágen de campo claro 66,000 aumentos. Estado inicial.



foto 7. Muestra no. 4. Imágen de campo claro 66,000 aumentos, estado inicial.



foto 8. Muestra no. 4. Imágen de campo oscuro, 66,000 aumentos, estado inicial.

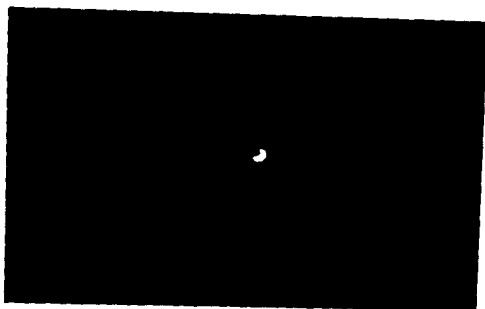


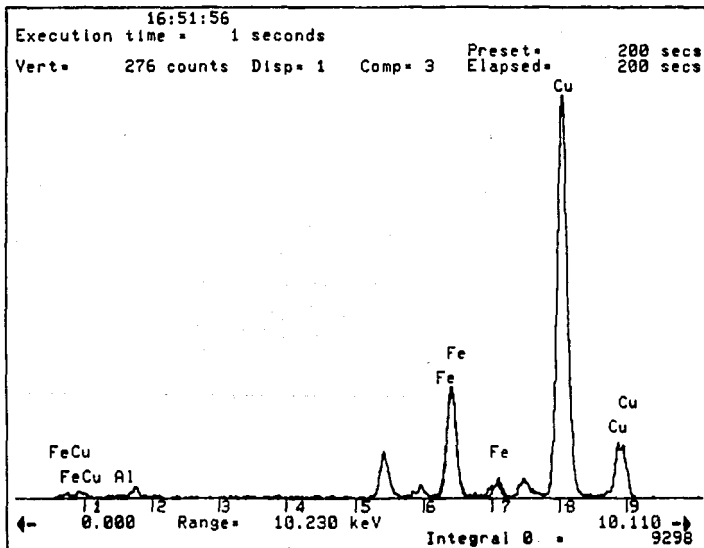
foto 9. Muestra no. 4. Patrón de difracción, estado inicial.

THIN FILM ANALYSIS
(THEORETICAL K-FACTORS)

Accelerating voltage 60.0 KeV
 Beam - sample incidence angle 45.0 degrees
 Xray emergence angle 90.0 degrees
 Xray - window incidence angle 29.2 degrees

Element & Line	Weight Percent	Atomic Percent	Precision @ 2 Sigma	Intensities
Al Ka	1.78	3.61	0.38	0.17
Fe Ka	98.22	96.39	2.51	7.04
Total	100.00			

• ABSOLUTE PRECISION OF WEIGHT PERCENT



Análisis químico 2. Muestra no. 4.

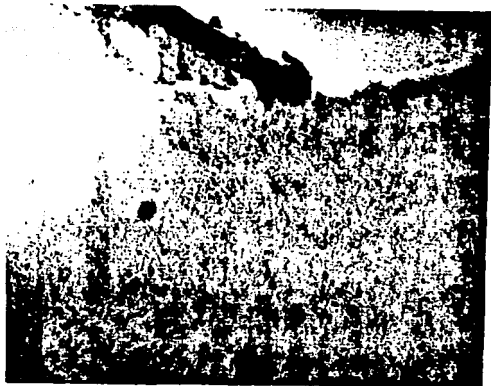


foto 10. Muestra no.3. Imágen de campo claro 66,000 aumentos.

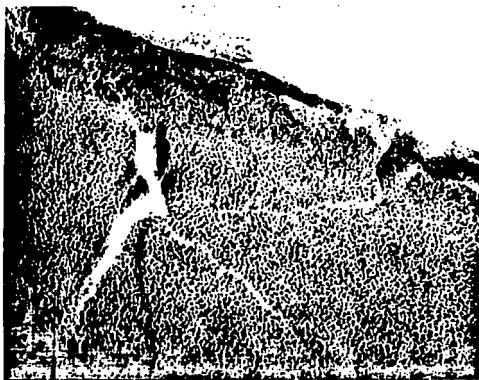


foto 11. Muestra no.3. Imágen de campo claro 130,000 aumentos.

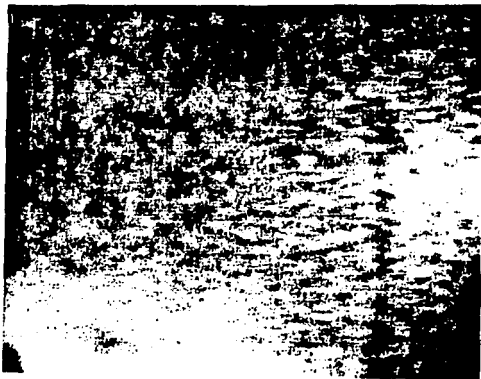


foto 12. Muestra no.3. Imágen de campo oscuro 130,000 aumentos.

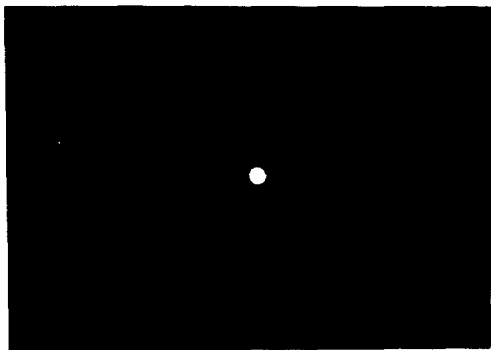


foto 13. Muestra no.3. Patrón de difracción, estado inicial.

16:34:06

THIN FILM ANALYSIS
(THEORETICAL K-FACTORS)

Accelerating voltage 60.0 KeV
Beam - sample incidence angle 45.0 degrees
Xray emergence angle 90.0 degrees
Xray - window incidence angle 29.2 degrees

Element & Line	Weight Percent	Atomic Percent	Precision @ 2 Sigma	Intensities
Al Ka	0.00	0.00	0.00	0.00
Fe Ka	100.00	100.00	0.97	104.32
Total	100.00			

@ ABSOLUTE PRECISION OF WEIGHT PERCENT

Análisis químico 3. Muestra no. 3.

4.2. Crecimiento de películas delgadas de Al-Fe por el método de evaporación.

A partir de los materiales puros, se calcula el peso de los aleantes que deberán estar contenidos en el crisol, dependiendo de las concentraciones que se necesiten en la muestra.

Se colocó el material sobre un crisol de W [Tungsteno], con el propósito de que el W no participe en la aleación. Al crisol se le aplica una diferencia de potencial en sus extremos mediante los electrodos, los que provocan un calentamiento tal que se alcanza la temperatura de evaporación del material. La geometría de evaporación es casi esférica, esto es que la forma de distribución del vapor del metal tiende a esparcirse en forma esférica. Para calcular la cantidad de material necesario para formar una película delgada se toma al

espesor de la película como un parámetro fijo, y se sustituye en la siguiente fórmula:

$$V_{\text{sfera}} = 4 \pi R^2 h \dots (4.1)$$

donde: V - volumen de la esfera.

R - radio de la esfera.

h - espesor de la esfera.

por la disposición de la cámara utilizada y el espesor requerido:

$$R = 12 \text{ cm}$$

$$h = 500 \text{ \AA}$$

sustituyendo datos en la ecuación 4.1:

$$V_{\text{sfera}} = 4 \pi (12)^2 (500 \cdot 10^{-8})$$

$$V_{\text{sfera}} = 0.00905 \text{ cm}^3$$

$$\rho_T = \rho_{\text{Al}} \rho_{90} + \rho_{\text{Fe}} \rho_{10} \dots (4.2)$$

$$\rho_{\text{Al}} = 2.7 (0.9) = 2.43 \text{ gr/cm}^2$$

$$\rho_{\text{Fe}} = 7.86 (0.10) = 0.786 \text{ gr/cm}^2$$

$$\rho = \frac{m}{V} \dots (4.3)$$

donde: ρ - densidad.

m - masa.

V - volumen.

despejando la masa relativa al Al tenemos:

$$m_{\text{Al}} = \rho_{\text{Al}} \cdot V_T$$

sustituyendo datos:

$$m_{\text{Al}} = 2.43 (0.0095) = 0.02199 \text{ gr.}$$

$$m_{\text{Fe}} = 0.786 (0.00905) = 0.00711 \text{ gr.}$$

$$m_{\text{Total}} = 0.02910 \text{ gr.}$$

Un dedo frío de Cu, que mantiene una de las caras del sustrato de NaCl en contacto con una placa de Cu a la temperatura de nitrógeno líquido (que es -173°C), provoca que dada la razón de crecimiento de la película en estas condiciones, ésta se desarrolle amorfa, además de no tener un crecimiento preferencial. La disposición de éstos elementos dentro de la cámara es la siguiente:

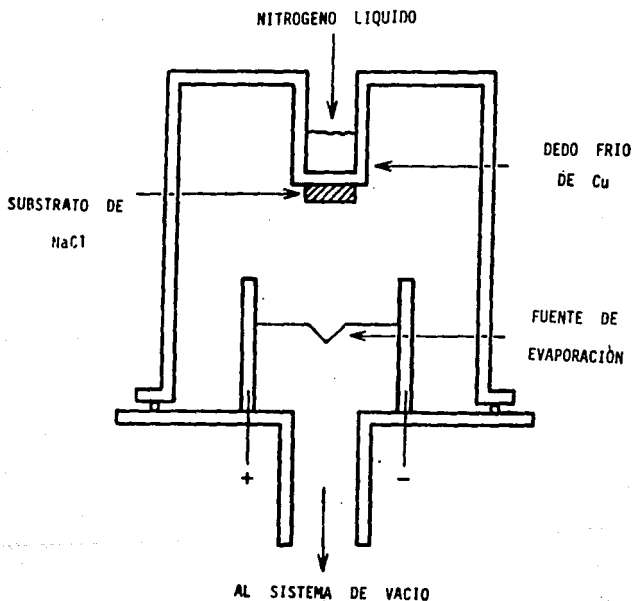


fig.4.2

Diagrama de disposición de los elementos necesarios dentro de la cámara de vacío para la evaporación

Las condiciones de la cámara para evaporación son:

$$P = 10^{-5} \text{ a } 10^{-6} \text{ (torr)}$$

$$T_{\text{máxima}} = 1300 \text{ }^{\circ}\text{C}$$

con lo cual puede decirse que es un vacío aceptable para que la película no tenga ningún agente contaminante que pueda perjudicar el control del experimento.

De la misma manera que se hizo con el método anterior se desprende la película del sustrato y se monta sobre una rejilla para ser analizada con el MET.

4.2.1. Observación de las películas delgadas de Al-Fe crecidas por el método de evaporación.

Por éste método solamente se obtuvo una concentración de la aleación que fué Al(93,53) Fe(6,47). Este análisis químico se hizo con el detector de rayos X. Para todos los análisis la técnica es montar la rejilla de cobre sobre una placa de carbono (ya que por el tipo de detector utilizado no se detecta el carbono por su bajo número atómico), luego se hace girar la muestra 45°C porque a ese ángulo se encuentra colocado el detector y por tanto es más confiable la adquisición de rayos X característicos de la muestra. En general el tiempo de adquisición fué de 100 seg. tiempo suficiente para obtener un buen promedio de los elementos presentes en la muestra.

Se realizó la caracterización de las películas con el MET, esto es obtener imágenes de campo claro, campo oscuro, patrón de difracción, y su análisis químico. Sus respectivas fotos son las siguientes:

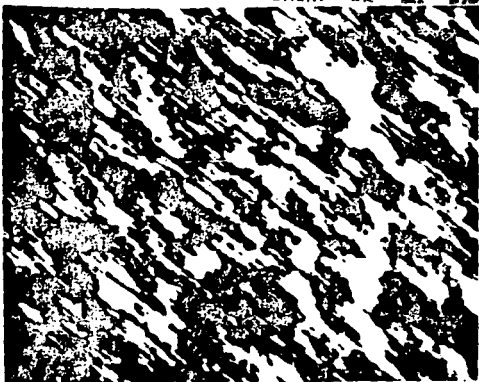


foto 14. Muestra no. E3. Imágen de campo claro 50,000 aumentos, estado inicial.

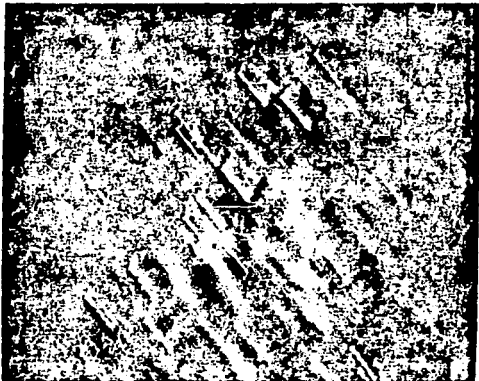


foto 15. Muestra no. E3. Imágen de campo oscuro 50,000 aumentos, estado inicial.

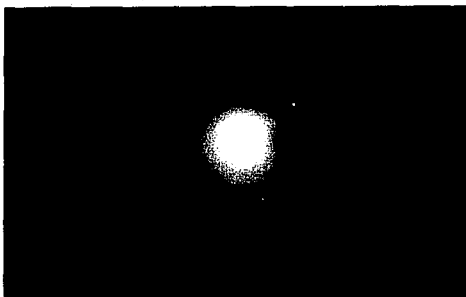
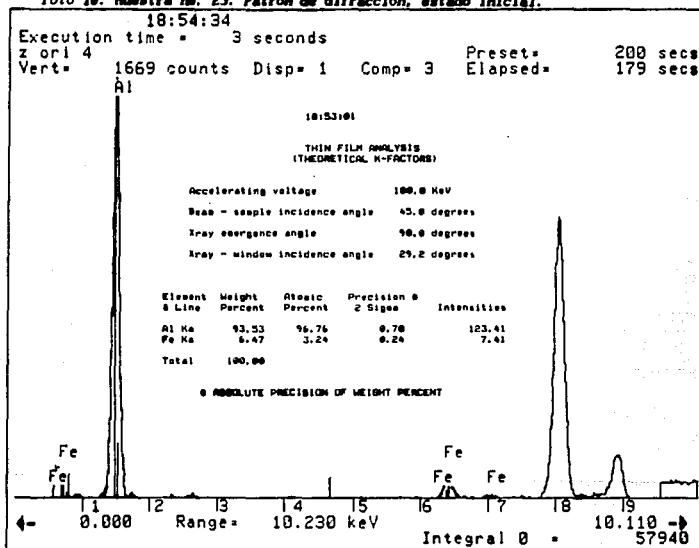


foto 16. Muestra no. E3. Patrón de difracción, estado inicial.



Análisis químico 4. Muestra evaporada no. E3.

4.3. Crecimiento y observación de películas delgadas de Al-Mn por el método de evaporación.

Estas muestras fueron preparadas de la misma forma que las anteriormente señaladas de la aleación de Al-Fe. El sistema de obtención de de la película sobre el sustrato de NaCl con un dedo frío de Cu, también fué el mismo; la diferencia fué el cambio del Fe por el Mn así como su concentración; al tener lista la película se tomaron imágenes de campo claro, campo oscuro, patrón de difracción y análisis químico.

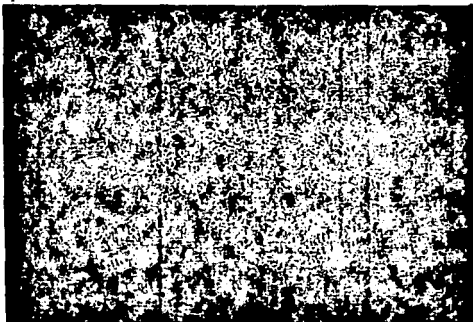


foto 17. Muestra Al-Mn, estado inicial, imagen de campo claro 130,000 aumentos.

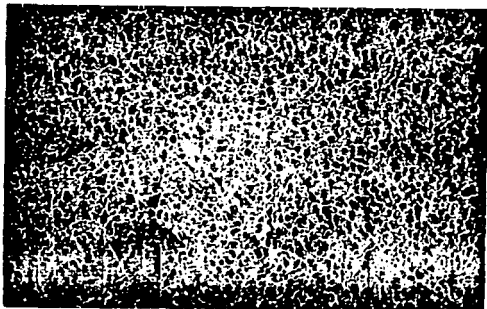


foto 18. Muestra Al-Mn estado inicial, imagen de campo claro 130,000 aumentos.



foto 19. Muestra Al-Mn, estado inicial, imagen de campo oscuro, 130,000 aumentos.

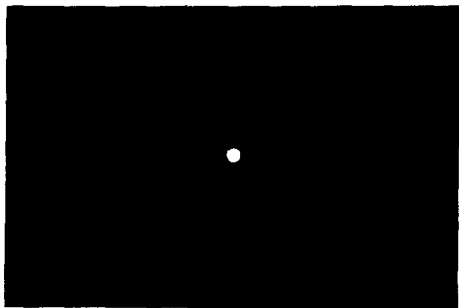


foto 20. Muestra Al-Mn estado inicial, patrón de difracción.

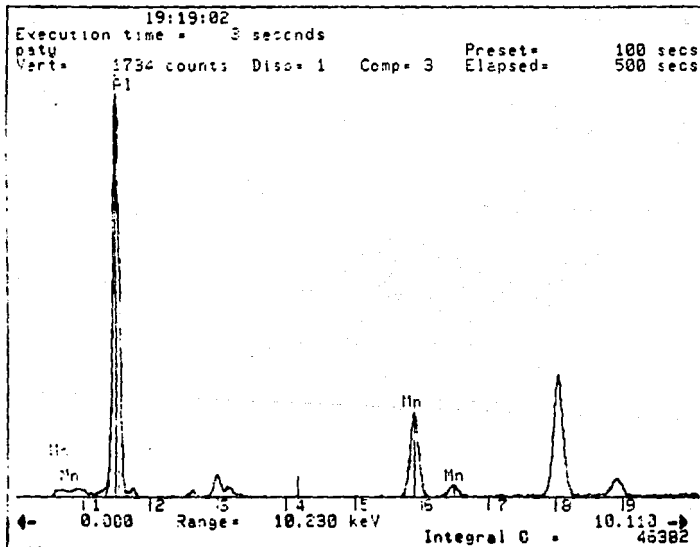
19:15:16

THIN FILM ANALYSIS
(THEORETICAL K-FACTORS)

Accelerating voltage 60.0 KeV
 Beam - sample incidence angle 45.0 degrees
 Xray emergence angle 90.0 degrees
 Xray - window incidence angle 29.2 degrees

Element & Line	Weight Percent	Atomic Percent	Precision # & Sigma	Intensities
Al Ka	75.00	85.93	0.38	40.46
Mn Ka	25.00	14.07	0.35	11.46
Total	100.00			

* ABSOLUTE PRECISION OF WEIGHT PERCENT



Analisis quimico S. Nuestra Al-Mn.

4.4 Calentamiento in situ de las películas delgadas.

El objetivo del experimento es la observación de la transición amorfo - cristal en películas delgadas de Al-Fe y Al-Mn, para ello se realizó un calentamiento dentro del MET. Esta técnica permite al usuario poder observar a cada momento la transformación que vaya sucediendo, además de que el vacío al que está el microscopio asegura que no penetre ningún agente contaminante a la película que pueda alterar el experimento. Este procedimiento consistió en montar las rejillas en un portamuestras de calentamiento, aplicándole un calentamiento gradual sensándolo por medio de un termopar. De las muestras obtenidas aquellas que se sometieron al calentamiento fueron: por el método de sputtering $Al_7 Fe_{93}$, y por el método de evaporación $Al_{93.53} Fe_{8.47}$ y $Al_{86} Mn_{14}$.

4.5. Efecto del calentamiento en las muestras analizadas.

Los resultados obtenidos del análisis de las películas delgadas después del calentamiento son los siguientes:

Muestra 2.

En el siguiente conjunto de fotos se observa que durante el calentamiento se desarrolló la coalescencia de los centros de nucleación. Este efecto se inicia a una temperatura de aproximadamente $470^{\circ}C$. (el calentamiento fue gradual con una velocidad de $50^{\circ}C$ cada 3 minutos aproximadamente). El resultado obtenido es una estructura cristalina estable dada a una temperatura de $790^{\circ}C$; (esto se confirma con su respectivo patrón de difracción). A continuación se muestran imágenes representativas del sondeo de toda la muestra.

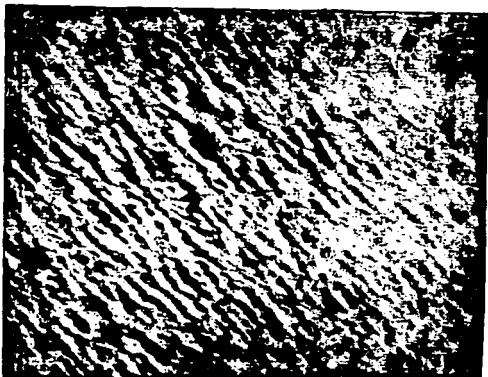


foto 21. Muestra no. 2. Imágen de campo claro 50,000 aumentos, estado final.



foto 22. Muestra no. 2. Imágen de campo claro 50,000 aumentos, estado final.

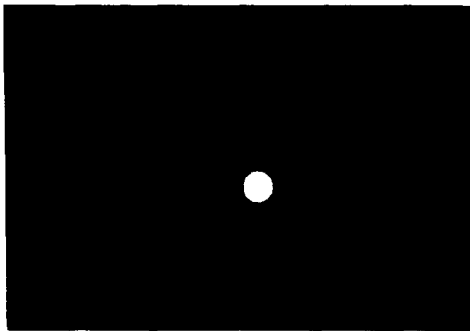


foto 23. Muestra no.2. Patrón de difracción, estado final.

Muestra E3.

Aún con la diferencia de porcentajes en la composición de la aleación que tiene ésta muestra en comparación con la muestra #2, durante el calentamiento también se observó la coalescencia de los centros de nucleación y después del calentamiento se observó una estructura cristalina estable, (la velocidad de calentamiento fué de 50°C cada 3 minutos aproximadamente), su temperatura de inicio de cristalización está alrededor de los 430°C , y la temperatura donde se muestra el estado cristalino estable es de 750°C aproximadamente.

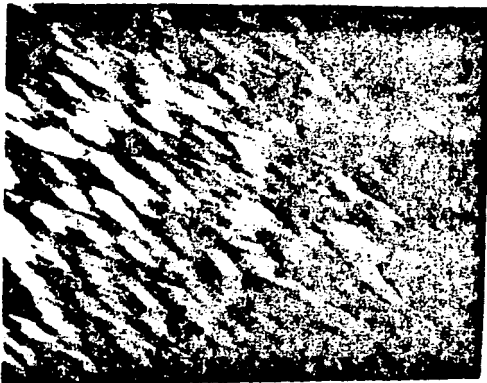


foto 24. Muestra E3. Imágen de campo claro 50,000 aumentos, estado final.

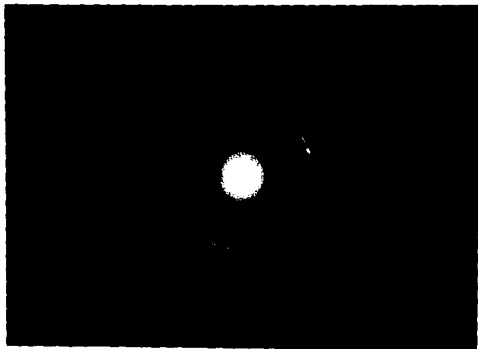


foto 25. Muestra E3. Patrón de difracción, estado final.

Muestra $Al_{86}Mn_{14}$.

Para el calentamiento de esta aleación se modificó la velocidad de

calentamiento siendo de 60°C cada 25 minutos aproximadamente. Al llegar a una a una temperatura de alrededor de 434°C , dió inicio la coalescencia de los centros de nucleación. Posteriormente se mantuvo a una temperatura de 436°C durante 20 minutos observándose las siguientes imágenes de campo claro y patrones de difracción.

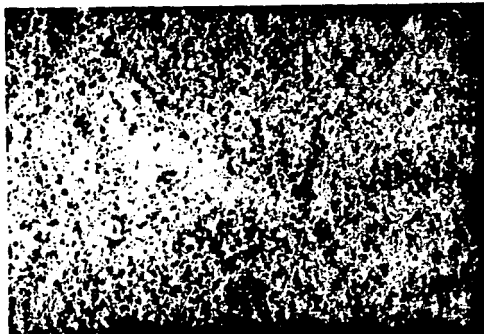


foto 26. Muestra Al-Mn durante la transición del calentamiento, imagen de campo claro, zona 1. 50,000 aumentos.

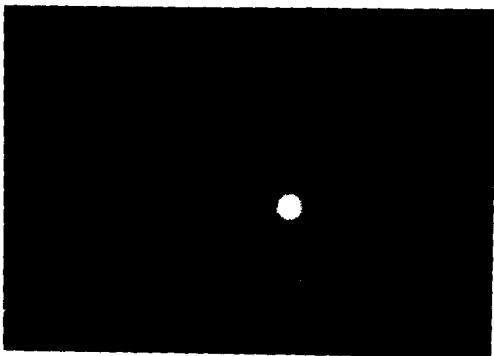


foto 27. Muestra Al-Mn durante la transición del calentamiento, patrón de difracción de la zona 1.

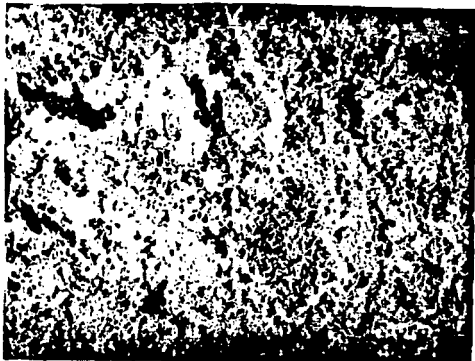


foto 28. Muestra Al-Mn durante la transición del calentamiento, imagen de campo claro, zona 2. 50,000 aumentos.

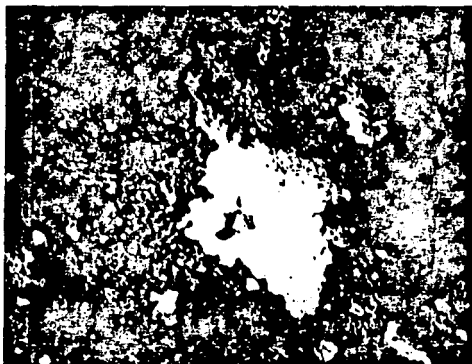


foto 29. Muestra Al-Mn durante la transición del calentamiento, imagen de campo oscuro, zona 2. 50,000 aumentos.

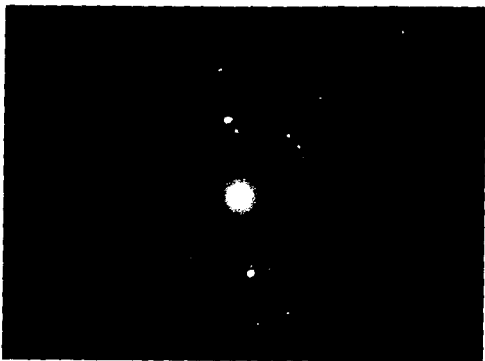


foto 30. Muestra Al-Mn durante la transición del calentamiento, patrón de difracción de toda la zona 2.

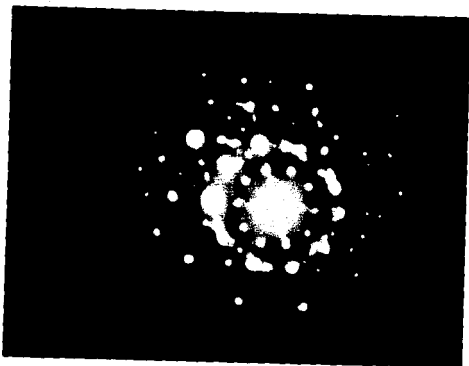


foto 31. Muestra Al-Mn durante la transición del calentamiento, patrón de $\mu\mu$ difracción, en la zona donde difracta un grano de la imagen de campo obscuro anterior.

Después se dejó enfriar la muestra dentro del microscopio para que este enfriamiento fuera gradual y además para que la muestra no se contaminara. Estando ya la muestra a temperatura ambiente se observaron los correspondientes estados: amorfo, cristalino y un posible estado cuasicristalino, que se muestran a continuación:

Tanto la muestra no.2 como la no.E3 mostraron similitud en cuanto a su forma de cristalización; ya que al poder muestrear en cada instante la coalescencia de los centros de nucleación, ello contribuyó a un análisis más exacto para conocer el material en cuestión. En estos dos casos, puede asegurarse que su temperatura aproximada de inicio de cristalización es:

muestra no.2	Ti crist = 470 °C
muestra no.E3	Ti crist = 430 °C

la velocidad aproximada de calentamiento en ambas es de 50°C cada 3 minutos; estas dos muestras no presentan ningún estado metaestable porque pasan directamente del estado amorfo a su correspondiente estado cristalino estable.

Para la película delgada de $Al_{86}Mn_{14}$ se observó una muy notable diferencia, esto fué debido tanto a la propia aleación así como por la velocidad de calentamiento. *Comparando el patrón de difracción obtenido con las tablas de distancias de anillos de patrones de difracción de Rayos X para estructuras cristalinas, se encuentra que no coinciden y por el patrón de difracción que muestra, se piensa que es una estructura no reportada que puede ser cuasicristalina.* Por lo tanto se propone que a una temperatura de 436°C aproximadamente esta aleación presenta un estado metaestable. En la imagen se presentan la coexistencia del estado amorfo, cristalino y la posible estructura

cuasicristalina.

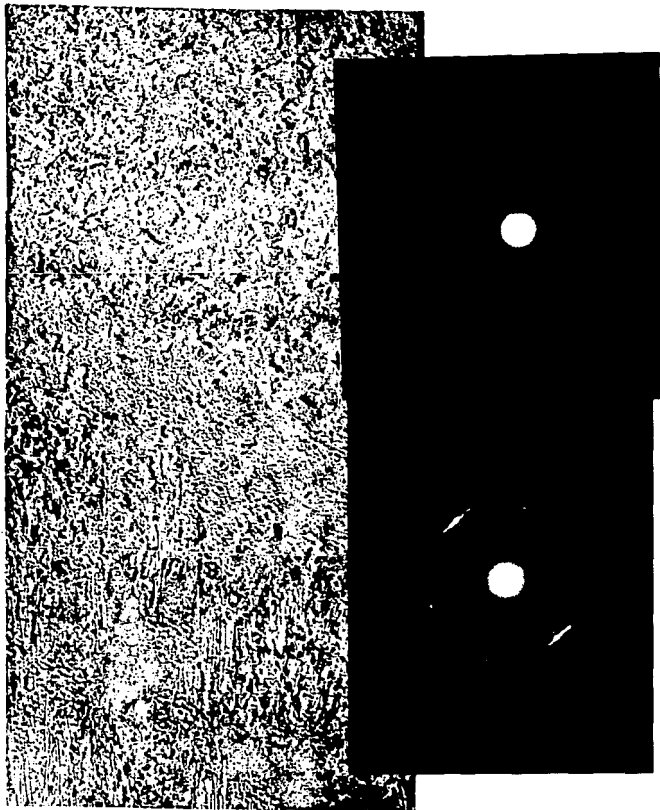


foto 32. En esta imagen se observa la coexistencia de distintas fases en la muestra después del calentamiento, y se confirma su diferencia de estructura con los patrones de difracción.

Lecturas recomendadas
para el capítulo IV

Castillo Ocampo P., García G. R. y Reyes Gasga J.

Crecimiento de películas delgadas de Al-Fe y Al-Mn.

X Congreso de Ciencia de superficies y de vacío. Jalapa, Veracruz.

Castillo Ocampo P., García G. R. y Reyes Gasga J.

Análisis de películas delgadas de Al-Fe y Al-Mn.

X Congreso de Ciencia de superficies y de vacío. Jalapa, Veracruz.

Capítulo V. Conclusiones.

1) Se ha comprobado que empleando los métodos de sputtering y evaporación se pueden lograr películas delgadas y es posible a través de ellos estudiar mediante MET la evolución de la estructura de un material mediante calentamiento in situ.

2) Se concluye con el experimento que la aleación $Al_{86}Mn_{14}$ presenta a la temperatura de $436^{\circ}C$ dada por una velocidad de calentamiento de $60^{\circ}C$ cada 25 minutos una fase no reportada en las tablas de difracción de Rayos X y se propone que esta fase sea un posible estado cuasicristalino.

3) Además este trabajo puede no solo concluir en conocer las fases presentes y la temperatura en que se presentan; sino que además se pretende hacer más experimentos mucho más completos para determinar con exactitud la fase que presenta la aleación $Al_{86}Mn_{14}$ no reportada por las tablas de difracción de Rayos X.

4) Con los resultados obtenidos se afirma que se cumple el objetivo de caracterizar materiales, distinguir sus diferentes fases, y conocer su estructura con técnicas de difracción de electrones; así como su análisis químico por medio de microsonda.

5) Básicamente se presenta una muestra de que este tipo de análisis debe hacerse cotidianamente en el área de Metalurgia, ya que es muy poca la información que puede obtenerse de la observación con

microscopía óptica y debe de tenerse siempre en mente que las propiedades macroscópicas de un material, ya sean ópticas, mecánicas, eléctricas, magnéticas, y químicas son un promedio de estos efectos a nivel microscópico.

6) También se verificó que la técnica de microscopía de barrido permite obtener información valiosa acerca de la topografía de la muestra. Una de las aplicaciones de ésta técnica es el análisis de fallas, ya que se observa la topografía de las fracturas y se puede realizar análisis químico en un área de 100 Å aproximadamente mediante microsonda.

7) Las técnicas de campo claro y campo oscuro de MET son complementarias y con ellas se puede obtener información más completa de la muestra, ya que en ocasiones en campo claro no se asegura que toda la zona observada tenga la misma forma de difractar, sin embargo con campo oscuro se ve cuales son las zonas que contribuyen a cierta difracción, por lo tanto, pueden distinguirse otras estructuras si es que existen.

8) Aunque los experimentos realizados con el microscopio electrónico hoy en día son comunes, es importante considerar que esta técnica se difundirá más en el sector industrial en un futuro próximo, por lo que será importante como Ingenieros conocer no solo sus principios básicos de operación y obtención de información, ;

9) Tampoco debe de perderse de vista que es una herramienta que no sólo sirve para investigación básica; con este trabajo lo que se pretende es promover el interés hacia el estudio y la práctica de la

microscopia electrónica tanto desde el punto de vista de aplicación como de investigación.

10) Con microscopia electrónica el usuario puede conocer las propiedades del material desde su raíz, es decir, desde su análisis a nivel atómico y con ello proponer métodos para su propio control. Además de lo anterior se tiene la ventaja de poder analizar materiales tanto metálicos, como cerámicos, polímeros, materiales compuestos e incluso biológicos.

R E F E R E N C I A S
B I B L I O G R A F I C A S

- 1.- M. J. Yacamán, A. Gómez, D. Romeu, R. Rioja.
Notas de Física. Microscopía Electrónica.
Editado por Instituto de Física, U.N.A.M.
vol. 4, no. 4, México D.F. 1981.

- 2.- Cecil E. Hall.
Microscopía Electrónica.
Editorial Urmo. 1970.
Madrid, España.

- 3.- Yvan Houbaert Irmen.
Ciencia de Materiales para Ingeniería.
Editado por Facultad de Ingeniería. U.N.A.M. 3a. edición.
México D.F.

- 4.- Rodríguez Gallego M.
Difracción de los Rayos X.
Editorial Alhambra. 1982.
Madrid, España.

- 5.- R. Pérez Campos.
Revista Ciencia.
Año 1986, no. 37, pag. 97 - 113.

6.- F. G. Smith, J. H. Thompson.

Optica.

Editorial Limusa.

México D.F. 1979.

7.- Gareth Thomas, Michael J. Goringe.

Transmission electron microscopy of materials.

Editorial John Willey and sons.

1979.

8.- Leon J. Maissel, Reinhard Glang.

Handbook of thin film technology.

Editorial McGraw-Hill book.

9.- Sechtman et al.

Physical Review letters no.55.

pagina 1955, año 1984.

10.- J. Reyes Ganga.

Tesis: Estudio de las fases cuasicristalinas en la aleación

$Al_{86}Mn_{14}$.

enero 1988.

11.- J. W. Edington.

Practical electron Microscopy in materials science no. 2.

Electron diffraction in the electronic microscope.

12.- R. A. Barrio.

Formación de imágenes en el microscopio electrónico.

U.N.A.M. 1982.