

00382



UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE CIENCIAS

3

EFFECTOS FINOS EN DIFRACCION
DE ELECTRONES

EJEMPLAR UNICO

T E S I S

Que para obtener el Grado de
Doctor en Ciencias (Física)

P r e s e n t a

Víctor Manuel Castaño Meneses.



TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

México, D. F.

2002



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



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 esta 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.

AIDA MENESES DE CASTAÑO

y

MANUEL CASTAÑO MADRID

Por lo que significan para mí

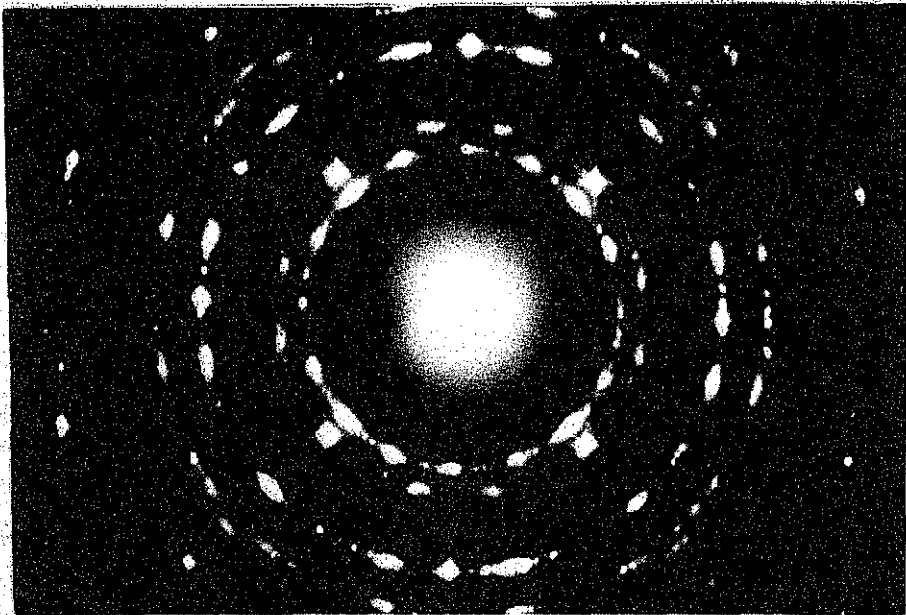
*

E F E C T O S F I N O S
 E N
D I F R A C C I O N D E E L E C T R O N E S

T E S I S D O C T O R A L

V I C T O R M A N U E L C A S T A Ñ O M E N E S E S

1 9 8 5



Patrón de difracción de área selecta de partículas de oro.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

I N D I C E

A manera de prólogo.

INTRODUCCION.

- a) Importancia del estudio detallado de un patrón de difracción de electrones
- b) Objetivo y estructura del trabajo
- c) A propósito de los cálculos por computadora

CAPITULO I.- ANTECEDENTES

- a) Introducción
- b) Clasificación de la estructura fina
- c) Puntos extras
- d) Alargamiento de los puntos de la red recíproca
- e) Desdoblamientos y satélites
- f) Distribución de intensidad en los puntos del patrón de difracción

CAPITULO II.- SOBRE EL EFECTO DE ESTRUCTURAS MODULADAS PERIODICAMENTE

- a) Introducción
- b) Arreglos de escalones periódicos
- c) Predicciones cinemáticas
- d) Cálculos dinámicos sobre
estructuras escalonadas
- e) Comparación con resultados de LEED

CAPITULO III.- EFECTOS DE LA FORMA DE LA MUESTRA

- a) Introducción
- b) Algunas consideraciones cinemáticas
- c) Efectos dinámicos en muestras con rampas
- d) Rugosidad y su manifestación en el
patrón de difracción
- e) Experimentos en otros ejes de zona

CAPITULO IV.- DIFRACCION DE ELECTRONES Y DEFORMACION

- a) Introducción
- b) Simetría tetraédral en partículas pequeñas
- c) Disclinaciones y deformación
- d) Forma de los puntos de la red recíproca bajo
deformación tipo de Wit

- e) Simulación de patrones de difracción de decaedros

CAPITULO V.- TECNICAS DE DETECCION EXPERIMENTAL DE ESTRUCTURA FINA

- a) Introducción
- b) Limitaciones de la placa fotográfica
- c) Utilidad de los microdensitómetros
- d) Características de las cámaras de TV
- e) Detectores bidimensionales de electrones

CAPITULO VI.- SUMARIO, CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS

- a) Catálisis y difracción de electrones
- b) Modulaciones periódicas
- c) Decaedros: bcc vs. fcc-de Wit
- d) MEPSICRON
- e) Resumen

REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

ANEXO

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**

Algunos artículos de investigación ya publicados que contienen material de esta tesis

A MANERA DE PROLOGO

Amicus certus in re incerta cernitur

Es natural tener, al finalizar un trabajo, un sentimiento de satisfacción ante la obra terminada. Sin embargo, cuando esa obra no es sino el resultado de la contribución de un conjunto de personas e instituciones sin cuya intervención no hubiese sido posible llevar a feliz término la tarea emprendida, se tiene asimismo la imperiosa necesidad de manifestar el justo reconocimiento a todos aquellos que coadyuvaron con su esfuerzo de una manera decisiva.

A falta de un conducto más adecuado, deseo utilizar estas líneas para expresar mi gratitud al Dr. Miguel José Yacamán, director del Instituto de Física de la U.N.A.M., con quien he realizado una buena parte del trabajo de esta tesis y a quien debo no solo su apoyo y guía, sino también el ejemplo de su trayectoria científica. Al Dr. José Luis Boldú, Jefe del Departamento de Materia Condensada del I.F.U.N.A.M., debo el aliento y amistad, que en mucho estimo y con los que me ha distinguido desde mi llegada al Instituto. En el Dr. Alfredo Gómez, director de esta tesis, he encontrado un gran amigo y un modelo a imitar. Al Dr. David Romeu, a quien tanto debo personal y profesionalmente, solo puedo ofrecerle el testimonio de mi gratitud, mi respeto y mi aprecio. Asimismo, agradezco los valiosos comentarios de los Dres. Pablo Schabes y Ramiro Pérez, cuyas observaciones en mucho han ayudado a mi formación profesional. Al Fis. José Reyes, al M. en C. Armando Vázquez y al Sr. Francisco Ruiz, debo agradecerles su desinteresada colaboración en la preparación de muestras, manejo del microscopio, etc., así como al Ing. Manuel Urraca su ayuda en toda clase de problemas relacionados con computadoras.

Quiero, además, manifestar mi agradecimiento tanto al Programa de Fortalecimiento del Posgrado Nacional CONACYT-UNAM como al sistema de becas de la

IGAPA (UNAM) por el amplio apoyo económico que me proporcionaron durante todos mis estudios de posgrado.

Debo también a mis padres su cariño y comprensión y a mi Universidad, el orgullo de ser "Puma".

V. C.

México, D.F., marzo de 1985.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

*

E F E C T O S F I N O S
E N
D I F R A C C I O N D E E L E C T R O N E S

INTRODUCCION

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

a) Importancia del estudio detallado de un patrón de difracción.

¿Por qué tanto énfasis en el estudio de la difracción de electrones? Es de todos conocido que de la asignación de índices a un patrón de difracción de un microscopio electrónico puede obtenerse información acerca de la estructura atómica del material difractante; sin embargo, eso es sólo una mínima parte de todo lo que un patrón de difracción puede enseñar.

En efecto, un microscopio electrónico permite realizar, por ejemplo, análisis químico cuantitativo de una muestra dada; de la llamada dispersión difusa se pueden conocer algunas de las características de la estructura fonónica de un material; en la actualidad existe la posibilidad de realizar experimentos de deformación y calentamiento in situ de un material, experimentos que permiten hacer un estudio dinámico del comportamiento de algunas sustancias observando los cambios en el patrón de difracción, etc. En pocas palabras, el conocimiento pleno de la teoría de difracción de electrones, además del simple interés académico que esto representa, permite convertir al microscopio electrónico en un auxiliar invaluable en el camino hacia la comprensión de los fenómenos físicos en los materiales.

Por otro lado, si bien es cierto que los esfuerzos de muchos investigadores en todo el mundo se dedican a la interpretación de patrones de difracción de un microscopio electrónico de transmisión (TEM, por sus siglas en inglés) y que tales esfuerzos han rendido excelentes frutos tanto en física teórica como experimental (y aún en tecnología) y que cada día existen más centros de microscopía electrónica de alto nivel; quedan aún problemas muy interesantes que resolver y la tendencia moderna es fijarse, cada vez con mayor atención, en la estructura fina e hiperfina de la difracción de los electrones por la materia (más adelante se aclarará qué debe entenderse por "fino" en un patrón de difracción), pues la gente se ha dado cuenta de que esos detalles en un patrón contienen

más información de la que, hasta muy recientemente, se les había concedido.

b) Objetivo y estructura del trabajo

El presente trabajo no pretende, ni con mucho, ser un tratado exhaustivo de eso que se conoce como estructura fina. Más aún, muchos de los fenómenos bien conocidos que provocan tal estructura ni siquiera reciben aquí mención. No, el objetivo que se persigue es ilustrar, con algunos ejemplos concretos, cómo es posible hacer de la Microscopía Electrónica una poderosa arma para resolver algunos problemas de Física.

Precisamente por ser esa la filosofía que anima a estas páginas, se ha decidido por no enumerar los diversos tipos de estructura fina y después analizar los fenómenos físicos que la producen. Muy por el contrario, escogiendo algunos problemas de Física en los que es posible usar el microscopio electrónico, se estudian las posibles explicaciones basadas en ciertos modelos plausibles y se simulan en computadora algunos patrones de difracción de electrones concluyendo, de ese modo, si es o no útil el TEM en los casos analizados.

De esa forma, el primer capítulo está dedicado a hacer un breve análisis de cómo una superestructura periódica se refleja en el patrón de difracción y se trata un ejemplo, de los muchísimos posibles, para ilustrar el asunto. Las contribuciones de este trabajo en tal capítulo son, básicamente, el demostrar que en el TEM pueden detectarse efectos superficiales de las muestras y, por otro lado, que el formalismo matemático que se presentará puede resultar de utilidad en algunos otros casos más o menos semejantes. En el capítulo segundo se intentará demostrar que la aparición de ciertos puntos extraños en el patrón de difracción puede ser provocada por la forma externa de la partícula difractante y se plantea la posible influencia de la rugosidad. Esto, además de permitir explicar ciertos resultados experimentales (cuya aparición ha provocado discusiones en la literatura), lo cual es ya en sí importante, aporta algunas ideas novedosas e interesantes en el estudio de partículas pequeñas. El siguiente tema se refiere a un interesante problema en partículas pequeñas de forma decaedrales e ilustra cómo podrían detectarse pequeñas

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

deformaciones en un cristal observando su espectro de difracción, lo cual representa una manera interesante de utilizar la difracción de electrones para encontrar pequeñas distorsiones en una red cristalina. Por último, se ha dedicado un capítulo a discutir brevemente cómo pueden verse, en forma experimental, los detalles finos de un patrón de difracción. Adicionalmente, en este capítulo se plantea y muestra el uso de detectores bidimensionales de electrones en Microscopía Electrónica, uso que puede resultar muy importante en un futuro no lejano.

c) A propósito de los cálculos por computadora

Cabe, además, alguna pequeña aclaración acerca de algunos puntos relacionados con el cálculo teórico de los patrones de difracción. Esto se hace necesario si se piensa que la presente tesis está dedicada a realizar predicciones en el papel y compararlas con algunos resultados experimentales. Por lo tanto, es menester tener una idea de cómo se realizaron esos cálculos y que tan confiables resultan las predicciones realizadas a lo largo de estas páginas. Por ejemplo, los patrones de difracción simulados (tanto los dinámicos como los cinemáticos) se obtuvieron a partir de la construcción de muestras teóricas "átomo por átomo", es decir, proporcionando todas y cada una de las posiciones atómicas deseadas. Los factores de estructura necesarios se tomaron de las tablas para el oro (ver el texto de Hirsch, apéndice 3) y el criterio que se siguió para los cálculos multicapa (Cowley, Diffraction Physics) fue el de tomar 3 rebanadas entre cada par de planos atómicos consecutivos.

El caso del método multicapa merece un comentario especial. En primer lugar, debe recordarse que el problema, en términos de Mecánica Cuántica, consiste simplemente en resolver la ecuación de Schroedinger independiente del tiempo para un potencial dado :

$$\nabla^2 \Psi + \frac{8\pi^2 m e}{h^2} [E_c + \psi] \Psi = 0 \quad (1.1)$$

(en esta ecuación "cristalográfica", se han hecho las sustituciones $E = eE_c$ y $V = -e\psi$).

Tomando la transformada de Fourier de (I.1) y haciendo la llamada aproximación de altas energías en espacio de Fourier (tal aproximación consiste, a grandes rasgos, en suponer que los electrones serán dispersados a ángulos pequeños respecto a la dirección del haz incidente, dirección que comúnmente se escoge coincidente con el eje Z) se pueden eliminar algunos términos y, al tomar la transformada inversa, obtener una ecuación de primer orden en Z (que es la dirección que se escogió como preferente):

$$\frac{\partial \Psi}{\partial z} + \left(\frac{2\pi i m e}{h^2 k_z} \psi + 2\pi i k_z \right) \Psi = 0 \quad (I.2)$$

donde $\vec{k} = (0, 0, k_z)$ es el vector de onda.

En forma matricial, basándose en un desarrollo propuesto por van Dyck (1979), puede expresarse (I.2) como:

$$\Psi'(z) = [V + K] \Psi(z) \quad (I.3)$$

siendo V y K dos operadores matriciales relacionados con ψ y k_z , respectivamente. La solución de tal ecuación es:

$$\Psi(z) = e^{(V+K)z} \Psi(0) \quad (I.4)$$

donde $\Psi(0)$ represente las condiciones de frontera.

De acuerdo con el teorema de Zassenhaus (ver Wilcox, 1967; Drast, 1982 ó Wolf, 1985), dados dos operadores A y B, se cumple que

$$e^{A+B} = e^A e^B e^{\frac{1}{2}[A,B]} e^{\frac{1}{4}[A,[A,B]]} \dots$$

donde [,] representa el conmutador definido en la Mecánica Cuántica.

La aproximación multicapa, tal y como ha sido formulada por Cowley y Moodie (1957), consiste en hacer

15



$$e^{[V+K]Z} \approx e^{VZ} e^{KZ} \quad (1.5)$$

con lo cual, el error involucrado en ese método es

$$\epsilon = \frac{Z^2}{2} [V, K] + \frac{Z^3}{12} [V, [V, K]] \quad (1.6)$$

Autores como van Dyck (1975, 1979) han hecho estudios acerca de la exactitud de los métodos utilizados en el cálculo de patrones de difracción de electrones. La figura I.1, tomada del trabajo de van Dyck (1979), muestra la variación del error contra el tiempo de cálculo en computadores para cuatro métodos: el llamado iterativo (1), el multicapa normal (2) y multicapa tomando segundo (3) y tercer orden (4) en el desarrollo (1.4). Aparentemente, la mejor opción es el método iterativo, ya que en este el error cae a cero en pocos segundos de procesamiento. El problema es, por un lado, la complicación de los algoritmos y por otro, que el método de iteraciones es válido solo para cristales perfectos, lo que lo hace limitado. Con todo, se acepta en la literatura que un error de 0.001 en el cálculo es aceptable, tal error se logra en el método multicapa tomando tres "rebanadas" como se mencionó líneas arriba.

En resumen, tomando en cuenta versatilidad y tiempo de CPU, la mejor opción parece ser el método de Cowley, siendo esa la razón de utilizarlo en la mayor parte de los cálculos contenidos en este trabajo.

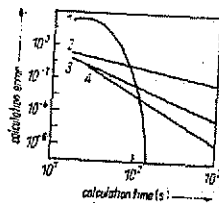


Figura II.- Error de cálculo contra tiempo de procesamiento (segundos) para cuatro tipos de algoritmos: 1)método iterativo; 2) multicapa en la formulación original de Cowley-Moodie; 3) multicapa corregida a segundo orden; 4) corrección a tercer orden del multicapa. A pesar de la obvia ventaja del método iterativo, éste se encuentra limitado a cristales perfectos.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

*

CAPITULO I

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

CAPITULO I

ANTECEDENTES

a) Introducción

La pregunta obligada es: ¿qué debe entenderse por estructura fina?. Bien, la teoría de difracción predice cuál debe ser el patrón de difracción para una simetría cristalina dada, se sabe qué puntos deben o no aparecer y dónde se les debe buscar, se supone que los puntos de la red recíproca no tienen forma (en primera aproximación) y que la inelasticidad de los procesos no tiene una gran influencia (todo esto conforma lo que, en este trabajo, se llaman puntos "normales"). Si se estudian los "peros" de todo ello, tales como explicar la aparición de puntos prohibidos, el desdoblamiento de algunas reflexiones, la presencia de satélites, la información que puede dar la dispersión inelástica, etc.; entonces se hablará de "la estructura fina de la difracción de electrones".

Además de todos los cuestionamientos teóricos que aún esperan respuesta en este campo, existe una serie de problemas experimentales importantes en el estudio de la estructura fina. En efecto, la forma común (y por mucho tiempo la única) de detectar detalle fino en un patrón de difracción de electrones es al través del revelado de la placa fotosráfica. Esta, sin embargo, presenta varios inconvenientes que no permiten percibir mucho del detalle fino en un patrón de difracción. Piénsese, por ejemplo, en que la placa tiene un nivel de saturación dado, es decir, después de cierto valor es imposible distinguir entre dos puntos de similar intensidad, lo cual resulta trágico en aquellos casos en los que es importante hacer estudios con una gran resolución en la detección de intensidades. Lo anterior remarca la importancia que tienen los métodos experimentales de detección de estructura fina, importancia no menor a las predicciones teóricas, pues estas empiezan a perder su significado si no se cuenta con una forma de comprobarlas en el laboratorio.

b) Clasificación de la estructura fina.

Como una primera clasificación puede decirse, a groso modo, que la estructura fina aparece como alguna de las siguientes formas:

- 1.- Puntos extras o prohibidos.
- 2.- Alargamiento (estriaciones) de los puntos.
- 3.- Desdoblamiento y satélites alrededor de algunas reflexiones.
- 4.- Distribución de intensidades y forma de los puntos de difracción.

A continuación se expondrá brevemente cuál es la opinión común a propósito de esas cuatro características.

c) Puntos extras

Casi desde el nacimiento de la microscopía electrónica de transmisión se sabía que existían fenómenos de doble difracción que explicaban la aparición de algunos puntos anormales en el patrón de difracción. De hecho, es ya rutinario el comprobar si existen fronteras de grano en una muestra que provoquen esos efectos.

También es de esperarse que el patrón de difracción refleje el orden a largo o mediano alcance de los átomos o defectos cristalinos de una muestra en el TEM (consúltese el libro de Hirsch y colaboradores) mediante puntos relacionados con tales periodicidades.

Puede decirse, en términos generales, que el estudio de puntos extras es un método más o menos convencional en la interpretación de un patrón de difracción, pese a lo cual, se intentará mostrar en esta tesis cómo es posible obtener mayor información de la que proporcionan los criterios normales.

d) Alargamiento de los puntos de la red recíproca

De la teoría cinemática de la difracción de electrones (que consiste, básicamente, en suponer que la muestra provoca solo dispersiones simples en los electrones, y cuya expresión matemática no es sino la primera aproximación de Born) se sabe que la presencia de una alta densidad de precipitados en aleaciones complicadas provoca un alargamiento de los puntos de difracción (consultar, por ejemplo, la obra de Edington). El efecto es similar al descrito en la primera parte del capítulo III del presente trabajo.

Por otro lado, se espera que un campo de esfuerzos en el cristal tenga un efecto similar (es decir, alargamiento de los puntos en el patrón), como aseguran Tanner (1966) y Guinier (1959) y se sabe que tales puntos alargados deben tener una serie de características como son el decrecer con s (vector de la red recíproca) y que el orden cero no presente esas elongaciones.

e) Desdoblamientos y satélites.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Fenómenos como arreslos de dislocaciones (Balluffi, 1972), fronteras de antifase (Hirsch) y fronteras de grano provocan desdoblamiento y/o satélites en un patrón. Más recientemente se han publicado estudios acerca de cómo pueden ocurrir fenómenos de interferencia entre haces de electrones en las orillas de muestras poliédricas (Turner y Cowley, 1981) y cómo eso provoca pequeños desdoblamientos que pueden evaluarse. También se conocen algunos efectos debidos a la superficie del cristal (Cowley, 1981) que llevan a resultados similares. Algunos trabajos, por otro lado parecen conducir a pensar que los efectos de haz convergente (de 200 Å de diámetro y menores) en partículas muy pequeñas (Cowley y Spence, 1981) son causa de algunos satélites y desdoblamientos que no se habían explicado.

f) Distribución de intensidad en los puntos del

patrón.

Otro punto interesante y que no ha sido explotado como podría hacerse, es el referente al estudio de la distribución de intensidades en los puntos de difracción. Existe ya una buena cantidad de evidencias que muestran, sin lugar a dudas, que los puntos en un patrón de difracción no son, como se piensa en una primera aproximación, distribuciones de deltas o gaussianas (ver capítulo V). En particular, la estructura que muestra el orden cero en un patrón despierta una serie de dudas e interrogantes acerca de los mecanismos que pueden causar tales características. Aunque existen intentos de explicar estructura en el haz central basados en efectos de haz convergente (Cowley, 1981), no está claro todavía cómo aparecen aún en patrones de microdifracción de electrones. Sin embargo, cabe mencionar que existen técnicas en rayos X, como la dispersión de Huang, que estudian la forma detallada de los puntos de un patrón de difracción de manera sistemática. Empero, no resulta trivial aplicar tales teorías al caso de difracción de electrones ya que, al ser distintas las longitudes de onda entre rayos X y electrones a potenciales de aceleración típicos, la magnitud del ensanchamiento será, necesariamente, diferente y no siempre es posible usar las técnicas de rayos X en el TEM sin hacer un estudio cuidadoso.

Por otro lado, se sabe que el efecto de forma de la muestra se verá reflejado en el patrón de difracción. Como se mostrará en un ejemplo en el capítulo V, en la actualidad es posible ver con todo detalle la estructura de los puntos de difracción; particularmente, se ha encontrado una rica variedad de detalle en el orden central de un patrón. Esto puede resultar de importancia para el estudio de las características morfológicas de partículas pequeñas.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

*

CAPITULO I I

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

CAPITULO II

SOBRE EL EFECTO DE ESTRUCTURAS MODULADAS PERIODICAMENTE

a). Introducción

Resulta obvio que la presencia de alguna periodicidad extra en una muestra cristalina se reflejará, necesariamente, en la aparición de puntos extra en el patrón de difracción. De tal forma, si por alguna razón existen en el cristal variaciones periódicas en los espaciamientos interplanares, por dar un ejemplo, es bien conocido que se observarán entonces satélites alrededor de los puntos normales en el patrón de difracción. Existe una buena cantidad de fenómenos que producen tales efectos y los cuales conviene recordar brevemente. Un primer ejemplo interesante es la descomposición espinoidal, que consiste en la condensación de soluciones líquidas sobresaturadas en una región del diagrama de equilibrio llamada, precisamente, región espinoidal. Tal condensación produce fluctuaciones de composición en las direcciones de menor densidad de empaquetamiento en un cristal, fluctuaciones que, a su vez, producen variaciones en el factor atómico de dispersión y, por consecuencia, satélites en el patrón de difracción (Cahn, 1968; Guinier, 1959). Es también conocido que la presencia de arreglos regulares de dislocaciones en interfaces en películas delgadas produce, asimismo, satélites de baja intensidad comparados con la de los puntos normales (Balluffi et al., 1972). Debe notarse, sin embargo, que todas estas periodicidades extras que se han mencionado en forma sucinta en las líneas anteriores, se refieren única y exclusivamente a superestructuras en el volumen de las muestras. La importancia fundamental de los resultados que se presentarán enseguida reside en el hecho de que se simula una estructura periódica en la superficie de una partícula cristalina generada por computadora y se demuestra, una vez más, que es posible que el patrón de difracción que se obtiene en un TEM refleje tal periodicidad superficial. La trascendencia de esto es obvia, pues permite pensar en el microscopio electrónico como un poderoso auxiliar en el estudio de los fenómenos superficiales de los materiales.

Los cálculos que se presentarán vienen a comprobar una serie de resultados reportados en la literatura que indican cómo es posible usar el TEM en estudios de superficies. Así, por ejemplo, Cherns (1974) detecta, por técnicas de microscopio, escalones monoatómicos en películas delgadas de oro y usa sus resultados para determinar la rugosidad en superficies (111) de ese material. Krakow demostró que puede observarse en un patrón de difracción orden a corto alcance en superficies (001) de oro. El mismo autor (1981) calcula imágenes de superficies de oro en orientación (001) usando métodos multicapas, simulando el efecto de la rugosidad superficial y comparando favorablemente con resultados experimentales. Yasi y colaboradores (1979), por su parte, han determinado la existencia de superestructuras en la superficie de partículas de oro crecidas in situ en el microscopio electrónico.

Gómez y coautores (1982) usan técnicas topográficas de imagen en sistemas de Pd sobre grafito para encontrar escalones en partículas. También Truszkowska y José-Yacamán han demostrado la existencia de puntos del patrón de difracción de un TEM que corresponden a la superficie de partículas metálicas.

En concreto, este capítulo tiene por objeto mostrar un ejemplo de estructura periódica en las muestras y las consecuencias que esas periodicidades tienen en el correspondiente patrón de difracción. El ejemplo consiste en el estudio de un arreslo de escalones.

Antes de entrar en detalles, conviene aclarar el por qué de un arreslo de escalones. Estudios termodinámicos (Mutaftschiev, 1976) indican que el crecimiento de partículas pequeñas y películas delgadas de metales, conduce a tener una superficie rugosa. En especial, la presencia de escalones monoatómicos parece tener una gran probabilidad de ocurrir. Esto es importante ya que da una indicación del mecanismo de crecimiento de las partículas.

Lo anterior resalta la importancia de determinar cómo se refleja un arreslo de escalones, en la superficie de un material, en el correspondiente

patrón de difracción. Además, puede mencionarse que el formalismo que se propone y muestra en este trabajo puede ser útil en casos de interés semejantes.

b). Arreglos de escalones periódicos.

En la literatura dedicada a estudios de difracción de electrones de baja energía (LEED, por sus iniciales en inglés) pueden encontrarse muchísimos ejemplos que señalan la presencia de arreglos en forma de escalera (figura 2.1) en la superficie de películas cristalinas. Autores como Blakely y Somorjai (1977) han explotado ventajosamente las técnicas de LEED en experimentos en esa dirección. Por lo general, se encuentra muy difundida la idea de que la difracción de electrones de alta energía, como la que se verifica en un TEM, no es una técnica sensible a las características morfológicas superficiales de las muestras. Para poder emitir un juicio favorable o en contra de tal opinión es necesario, cuando menos, hacer algunas consideraciones sobre el particular.

c). Predicciones cinemáticas.

En efecto, supóngase que el cristal tiene una forma de escalera, como la mostrada esquemáticamente en la figura 2.1. Sean h' la altura total, h la altura de un escalón, b la distancia entre escalones de los cuales hay un número N . Además, se considerará infinito el cristal en la dirección y (es decir, $L_2 \rightarrow \infty$). Como resulta obvio, L_2 es igual a Nb .

De acuerdo con lo que se sabe de la llamada Teoría cinemática de la difracción de electrones (esto es, la primera aproximación de Born en Mecánica Cuántica), el patrón de difracción de una muestra dada es, básicamente, la transformada de Fourier del potencial atómico. Ese potencial, para el caso de un cristal ideal, es una función periódica de la forma

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

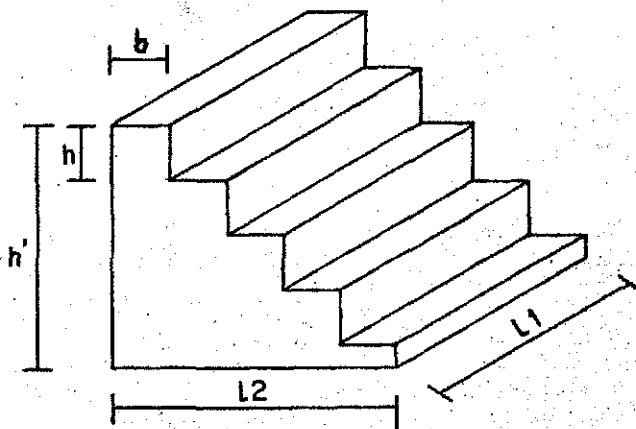


Figura 2.1.- Partícula teórica en forma de escalera utilizada para simular una estructura periódica en la superficie de una muestra. En el caso calculado $L_1 \rightarrow \infty$, $b=12.24 \text{ \AA}$, $h=4.08 \text{ \AA}$ y N (número de escalones)=6.

$$V(\vec{r}) = \sum_{\vec{g}} V_g e^{2\pi i \vec{g} \cdot \vec{r}} \quad (2.1)$$

donde \vec{g} representa a los vectores de la red recíproca, con componentes (g_1, g_2, g_3) , y V_g son factores que dependen, fundamentalmente, de los factores atómicos de dispersión para electrones. Con esto, al tomar la transformada de Fourier de (2.1), se obtiene una suma de deltas de Dirac:

$$\phi(\vec{r}) = \sum_{\vec{g}} U_g \delta(\vec{r} - \vec{g}) \quad (2.2)$$

siendo $\vec{u} = (u, v, w)$ el vector del espacio recíproco.

¿Qué sucede en el caso de tener un cristal no ideal, finito y con una cierta forma? Como una primera aproximación, puede considerarse el potencial atómico de esa muestra no ideal, como la convolución del potencial de un cristal perfecto y de una función que describa la forma exterior de la partícula (este enfoque se discutirá con mayor detalle en el capítulo III, donde a esa función de forma se la llama "caja"). Aplicando tal idea, y recordando que la convolución de una función cualquiera con una delta, da como resultado la misma función desplazada por el argumento de la delta, se llega a que, en la aproximación cinemática, el patrón de difracción será:

$$\phi = \sum_{\vec{g}} U_g \hat{S}(\vec{r} - \vec{g}) \quad (2.3)$$

Lo que ahora resta es calcular explícitamente la función S para el caso particular de una partícula en forma de escalera como la de la figura 2.1.

Pero, ¿cómo calcular \hat{S} ? El problema resulta sencillo si se reflexiona un poco al respecto. Se sabe que la transformada de Fourier de una exponencial es una delta y que la transformación de Fourier se define como una integral de $(-\infty)$ a $(+\infty)$. Bien, si se integra ahora una suma de exponenciales (como las de la ecuación (2.1), que definen al potencial) pero entre los límites impuestos por la geometría de la partícula (en vez de evaluar la integral de $(-\infty)$ a $(+\infty)$ como antes se hizo), se

tendrás una buena aproximación al potencial atómico de una partícula finita y con una cierta forma exterior. Siguiendo este razonamiento, en el caso de la escalera que se quiere estudiar, y con ayuda de la figura 2.1, se comprenderá fácilmente que debe integrarse de la siguiente forma: en X de un escalón a otro; en Y de $(-\infty)$ a $(+\infty)$, ya que no se quiere periodicidad extra en esta dirección; en Z de una altura a otra en cada escalón y, finalmente, sumar sobre todos los escalones que se tengan. Lo anterior, expresado en lenguaje matemático, resulta ser:

$$\hat{S}(u,v,w) = \sum_{j=1}^N \int_{(j-1)b}^{jb} dx \int_{-\infty}^{\infty} dy \int_0^{h-h(j-1)} dz e^{-2\pi i(ux+vy+wz)} \quad (2.4)$$

donde N indica el número de escalones.

Debe notarse que, si se sustituyen los límites de integración indicados poniendo ahora en su lugar (), se obtiene en (2.4) una suma de deltas, tal y como debe verificarse para un cristal perfecto.

La expresión (2.3), por su parte, indica que sólo es necesario conocer \hat{S} para obtener el patrón de difracción (los coeficientes V_g vienen enlistados, para diversos materiales, en tablas y libros como el de Hirsch). Conviene entonces presentar la ecuación (2.4) en términos más digeribles. Para esto, obsérvese que es posible hacer las integrales en cada una de las variables (X,Y,Z) de (2.4). Si, además, se recuerda que

$$\delta(bx) = \frac{1}{b} \delta(x)$$

no habrá dificultades en llegar a que la intrincada expresión de (2.4) se convierte en:

$$\hat{S}(u,v,w) = -\frac{\delta(v)}{4\pi^2 u w b} (1 - e^{-2\pi i u b}) \left[e^{-2\pi i (h+w) w} \sum_{j=1}^N e^{2\pi i (h w - u b) j} \sum_{j=1}^N e^{-2\pi i u b j} \right] \quad (2.5)$$

Usando de nuevo el hecho de que las transformadas de exponenciales son deltas de Dirac, es posible expresar (2.5) como:

$$\hat{S}(u,v,w) = \frac{-f(v)}{4\pi^2 u w b} (1 - e^{2\pi i u b}) [e^{-2\pi i (h+h') w} \sum_{j=1}^N [\delta(u - \frac{wh}{b} - \frac{j}{b}) - \delta(u - \frac{j}{b})]] \quad (2.6)$$

Con esto, sólo resta sustituir \vec{u} por $\vec{u}-\vec{g}$ (es decir, u por $u-g_1$, v por $v-g_2$ y w por $w-g_3$) en (2.6) para cumplir con lo que exige la ecuación (2.3) para conocer el patrón de difracción. Haciendo esto se llega a que:

$$\hat{S}(\vec{u}-\vec{g}) = \sum_{j=1}^N \frac{f(v-g_2)}{4\pi^2 b(u-g_1)S_g} e^{-2\pi i (h+h')S_g} (1 - e^{2\pi i b(u-g_1)}) [\delta(u-g_1 - \frac{S_g h}{b} - \frac{j}{b}) - \delta(u - \frac{j}{b})] \quad (2.7)$$

En la expresión (2.7) se ha hecho la sustitución $S_g = w - g_3$, porque este parámetro (conocido como "error de excitación") es importante en microscopía electrónica (para mayores detalles de éste y otros conceptos propios del lenguaje usado en difracción de electrones, ver el libro de Hirsch et al.).

Lo importante ahora es interpretar (2.7), lo cual no resulta difícil si se piensa que las deltas darán, a final de cuentas, la posición de los puntos de difracción y que sus coeficientes dan una indicación de la forma de los mismos puntos (esto es lo que se conoce como "función de desparrame" de los puntos del patrón de difracción).

De lo anterior se concluye que, en la difracción de electrones por estructuras escalonadas, se pueden predecir, de acuerdo al análisis presentado, las siguientes características:

1) Cada punto del patrón de difracción se descompondrá en una serie de puntos localizados en las posiciones indicadas por la función delta (los

coeficientes de la delta proporcionan la amplitud de cada haz difractado), es decir en:

$$U = g_1 + \frac{Sgh}{b} + \frac{j}{b} \quad (2.8)$$

con j un entero de 1 a N (número de escalones)

2) El desdoblamiento de los puntos será simétrico con respecto al punto normal de difracción lo cual resulta claro si se piensa en las propiedades simétricas de la delta.

3) La dirección del desdoblamiento será perpendicular a la dirección de los escalones (esto proviene del bien conocido hecho de que una periodicidad, con una dirección dada, en espacio real se ve, en espacio recíproco, en la dirección perpendicular.

No se puede negar que este resultado, aparte de la importancia que pudiese tener, no deja de tener atractivo ya que, partiendo de la simple forma macroscópica de la muestra, permite predecir cómo serían los puntos de difracción observados.

d). Cálculos dinámicos sobre estructuras escalonadas

Se podría objetar a lo expuesto anteriormente que, precisamente por ser predicciones cinemáticas, no se toman en cuenta posibles efectos dinámicos o bien que las suposiciones que se han hecho son tan fuertes, que no corresponden a un caso real. Con el objeto de corroborar las estimaciones expuestas líneas arriba, se han calculado patrones de difracción dinámicos usando el método de multicapa (Cowley, 1957; Castaño, tesis, 1982) el cual consiste, a grandes rasgos, en suponer un cristal, que tiene un potencial tridimensional $V(x,y,z)$, como formado por pequeñas "rebanadas" de potencial bidimensional (tal potencial, $V(x,y)$, es la proyección, en dos dimensiones, de $V(x,y,z)$) y entonces "propagar" el haz de electrones de una rebanada a otra interactuando dinámicamente con la muestra. La simulación se ha llevado al cabo suponiendo una partícula de oro con 6 escalones como la de la figura 2.1 con un eje de zona $\langle 100 \rangle$ y los siguientes

Parámetros:

$h=12.24 \text{ \AA}$ (tres celdas unitarias)

$b=4.08 \text{ \AA}$ (escalones monoatómicos)

El resultado se muestra en la figura 2.2, donde pueden observarse seis puntos en la dirección normal a la de los escalones. En la figura, la intensidad de los satélites es seis veces menor a la de los puntos normales (los debidos al cristal perfecto). La distancia entre puntos coincide con las predicciones cinemáticas. El cálculo, empero, demuestra que las intensidades de los puntos extras son diferentes a las que se esperan de la teoría cinemática (la ecuación (2.7) no predice diferencias entre las intensidades de reflexiones normales y extras).

De esta manera, se corroboran cualitativamente las predicciones de la serie de ecuaciones (2.1) a (2.6) basadas en simples argumentos cinemáticos los que, probablemente, podrían servir para explicar algunos resultados experimentales como el mostrado en la figura 2.3, donde se ve una línea de puntos que, de acuerdo a lo expuesto anteriormente, permitiría encontrar la dirección de los escalones, su orientación y tamaño, etc. Es cierto que hay otros fenómenos que podrían causar tal efecto (arreglos de dislocaciones a la Balluffi, por ejemplo) y no se está afirmando categóricamente que esta sea la explicación (sería menester realizar otros experimentos tanto en el patrón de difracción como con la imagen para poder ser más concluyentes) pero el formalismo presentado puede adaptarse, sin mayores dificultades, al caso de tener otras formas de periodicidades extras, diferentes a los escalones.

e) Comparación con resultados de LEED

Por otra parte, en difracción de electrones de baja energía (LEED), existen patrones que muestran una serie de desdoblamientos periódicos análogos a los mostrados en la figura 2.3 (que se obtuvo en un TEM) que, en ese caso, proceden obviamente de la superficie (van Hove et al., 1981). Desde los primeros trabajos donde Hasstrom, Lyon y Somorjai



Figura 2.2.-Patrón de difracción dinámico, simulado en la computadora, de la partícula en forma de escalera de la figura 2.1. Obsérvense las 6 reflexiones extras (que corresponden a los 6 escalones de 2.1). Las intensidades de los puntos extras son 4 veces menores que las de los puntos normales (el (200), por ejemplo).

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

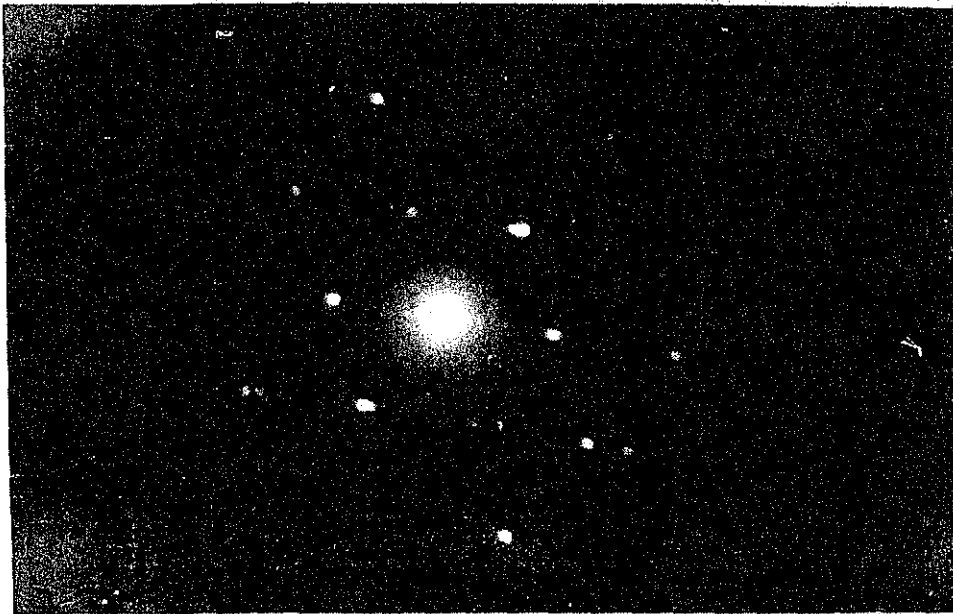


Figura 2.3.-Patrón de difracción experimental de una partícula de oro que muestra el efecto descrito en el texto. Nótese cómo en el orden cero no aparecen desdoblamientos (cortesía del Dr. José Yacamán).

TESIS CON FALLA DE ORIGEN

(1965) reportaban puntos extras en LEED, que correspondían a una superestructura 1×5 (ya que aparecen puntos espaciados a $1/5$) en la superficie (100) del Pt, se sabe que existe reconstrucción superficial y que esta se refleja en desdoblamientos periódicos en el patrón de difracción. Cuando se hicieron experimentos en TEM, como los mencionados en la introducción de este capítulo, que mostraban reflexiones procedentes de la superficie, se pensó que se trataba siempre de un efecto de reconstrucción (esa opinión, en muchos casos, está apoyada por experimentos de alta resolución). Sin embargo, como se ha mostrado en los cálculos anteriores, es posible que algunos de esos patrones experimentales tengan su origen en un efecto de escalones como el presentado y no necesariamente en una reconstrucción de la red cristalina.

Resultaría interesante, sin lugar a dudas, hacer una comparación más minuciosa de los resultados presentados con respecto a algunos reportes de LEED. Así, por ejemplo, Henzler (1970), en un trabajo teórico-experimental, estudia arreglos de escalones periódicos en superficies de Ge (111). Henzler es capaz de determinar la altura de los escalones a partir de las mediciones de un patrón de LEED y predice (predicción acorde con el experimento) que el ancho de cada escalón no influye en las intensidades. Cabe mencionar también, que existen algunos fenómenos que no se pueden explicar con el modelo de Henzler, en particular, un ligero desplazamiento de los puntos de difracción experimentales con respecto a las posiciones predichas teóricamente. Además, en LEED es necesario hacer experimentos y cálculos variando el voltaje de aceleración de los electrones para obtener resultados confiables y la forma de preparación de las muestras (por bombardeo iónico, para obtener superficies limpias) puede influir grandemente en el producto final.

Otra cuestión de interés es el preguntarse si el TEM es capaz de detectar escalones aislados en vez de una escalera completa, lo que resultaría muy ventajoso. Con ese objeto, se ha calculado primero el patrón de difracción dinámico (usando multicapas) de 18 planos infinitos (para la computadora) de oro en orientación (111) como se ilustra esquemáticamente en la figura 2.4a. Enseguida, se procedió a obtener el patrón dinámico de 17 planos completos y un semipleno (figura 2.4b) para simular un escalón y determinar si habría algún cambio apreciable en la

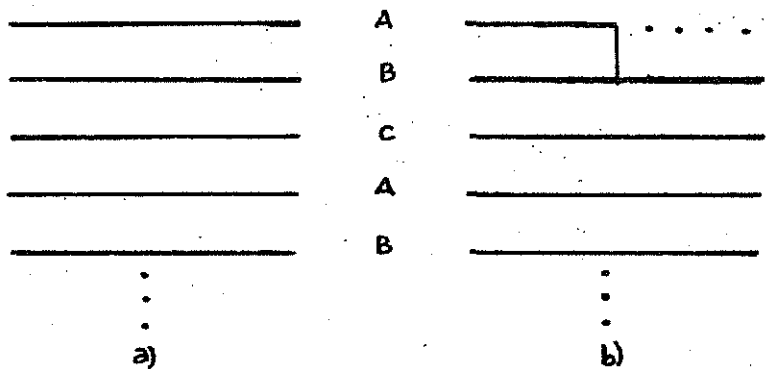


Figura 2.4.- a) Planos de oro (111) con la secuencia acostumbrada: ABCAB etc. b) Simulación de un escalón mediante un semiplano en la parte superior de la muestra.

intensidad de los patrones de difracción. El cálculo arroja los resultados siguientes:

$$\frac{I_{000}}{I'_{000}} = 1.086$$
$$\frac{I_{110}}{I'_{110}} = 2.67$$
$$\frac{I_{1/3(422)}}{I'_{2\bar{2}0}} = 0.0034$$

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

donde I representa la intensidad de la reflexión (hkl) en el caso de los planos completos e I' la del caso de la fisura 2.4b. Esto indica que la medición exacta de las intensidades en el patrón de difracción de un TEM permitiría, en principio, encontrar variaciones de la superficie de una muestra tan pequeñas como un solo escalón. Debe notarse también que aparecen puntos prohibidos (los $1/3[422]$) debido al rompimiento de la secuencia de empaquetamiento; sin embargo, la intensidad de esas reflexiones es muy pequeña comparada con la de un punto normal.

Resumiendo todo los cálculos y consideraciones anteriores, puede decirse que la difracción de electrones en un TEM presenta considerables ventajas sobre estudios equivalentes en LEED, a saber:

- 1) es una técnica más sencilla (no hay necesidad de variar constantemente el voltaje de aceleración);
- 2) permite caracterizar completamente los escalones (ancho y altura);
- 3) no se maltrata tanto la muestra;
- 4) muestra sensibilidad aún para un solo escalón.

Por otra parte, las simulaciones demuestran que el tener escalones periódicos en una muestra es un factor a considerarse al interpretar un patrón de difracción en casos en los cuales se piense solamente en reconstrucción de la superficie. Esto es más importante de lo que pudiera parecer a simple vista, pues indica que la rugosidad (los escalones pueden verse como una forma de rugosidad) puede resultar un fenómeno digno de considerarse al estudiar

Propiedades superficiales de partículas y películas
degradadas de materiales. En el capítulo III se dará
otro ejemplo que confirma esta afirmación.

*

CAPITULO III

CAPITULO III

EFFECTOS DE LA FORMA DE LA MUESTRA

a). Introducción

Tradicionalmente, cuando se piensa, en primera aproximación, en el patrón de difracción teórico de un cristal, no se le concede una importancia al efecto que, sobre el mismo, pudiese tener el hecho de que la muestra no es un cristal infinito ni perfecto y de que pueden existir ciertos efectos dinámicos debidos a la forma exterior de la muestra. El objetivo de este capítulo es, precisamente, discutir algunas de las características morfológicas que tienen influencia en el patrón de difracción de electrones y demostrar que, tanto la forma externa como la rugosidad de una partícula, pueden constituir factores importantes para explicar algunos patrones de difracción experimentales así como plantear nuevos parámetros a considerar en el estudio de partículas metálicas. Tal es la contribución de éste trabajo en este tipo de problemas.

b). Algunas consideraciones cinemáticas

La primera idea que, en forma natural, viene a la mente cuando se piensa en el efecto de la forma de la muestra, consiste en tomar en cuenta la truncación del potencial usando técnicas de Fourier (Castaño, tesis, 1982). En efecto, supóngase que se tiene una función V , como en la figura 3.1, que representa al potencial cristalino usado en la computadora para calcular el patrón de difracción. Si el cristal fuera perfecto (entendiendo en ese caso "infinito" en terminos de la capacidad y velocidad de la máquina) debería entonces calcularse tal función V sobre todo el espacio (en éste análisis se considerará, por simplicidad, el caso unidimensional). En cambio, si la muestra es finita y tiene cierta forma exterior que corresponda, por ejemplo, a alguna figura geométrica regular, deberá entonces considerarse la función "caja" que se ilustra en la misma figura 3.1 y que representa la forma de la partícula en estudio.

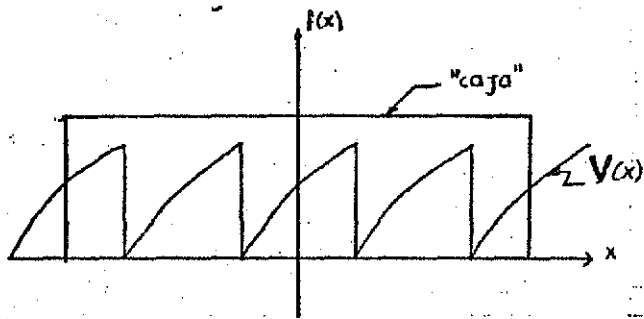


Figura 3.1.-Representación esquemática de la truncación del potencial cristalino por una muestra finita. La "caja" representa el efecto de tamaño de la partícula.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Considérese la aproximación cinemática a la difracción, es decir, que el patrón de difracción será, básicamente, la transformada de Fourier del potencial cristalino; en ese caso, la amplitud de dispersión en espacio de momentos, será no solo la transformada de $V(x)$ sino ahora

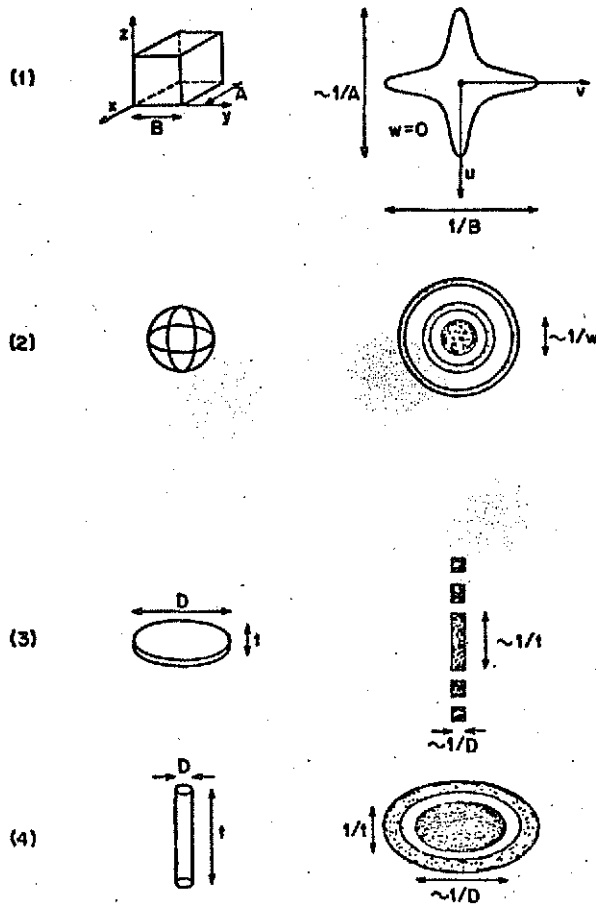
$$\begin{aligned}\phi(u) &= \mathcal{F}[V(x) \cdot \text{CAJA}(x)] \\ &= \hat{V}(u) * \hat{\text{CAJA}}(u)\end{aligned}\tag{3.1}$$

La figura 3.2 muestra, esquemáticamente, algunas formas geométricas sencillas y su efecto en los puntos del espacio recíproco. De la forma antes expuesta se puede tener una primera idea de la morfología de la muestra observando la forma de los puntos del patrón de difracción. Lo anterior es bien conocido en la literatura y pueden citarse numerosos artículos y libros donde se presentan cuestiones semejantes (los textos de Hirsch y Edington pueden ilustrar muy bien tal afirmación).

c). Efectos dinámicos en muestras con rampas

Existen, sin embargo, otros fenómenos interesantes que se presentan en microscopía electrónica de transmisión de partículas pequeñas que no pueden explicarse con un modelo tan sencillo como el decrito líneas arriba. Uno de tales problemas se discutiré enseguida.

En efecto, debido a su aplicación en estudios de catálisis en la industria petroquímica, las partículas pequeñas (esto es, entre 20 y 200 Å de diámetro) de metales nobles como el oro, tienen cada día más interés hablando tanto en términos teóricos como experimentales. Con las técnicas modernas del STEM (microscopio de transmisión-barrido) es posible, actualmente, obtener haces de electrones de 200 Å de diámetro y aún menores, lo cual permite lograr patrones de microdifracción de partículas aisladas en lugar de los tradicionales patrones de área selecta.



TESIS CON
 FALLA DE ORIGEN

Figura 3.2.-Efectos de forma de algunas figuras geométricas. Los dibujos de la izquierda representan la forma macroscópica de la muestra mientras que a la derecha se ilustra cual es la forma correspondiente de los puntos de la red recíproca (la relación entre los dibujos de ambos lados: transformando de Fourier los de la izquierda se obtienen los otros). También se han apuntado las relaciones entre las dimensiones de la muestra y los puntos del patrón de difracción (al respecto nótese que, entre menor sea la muestra, mayor será su efecto en espacio de Fourier). Tomado del texto de Hirsch et al.

La figura 3.3 muestra la imagen de partículas de oro de aproximadamente 100 Å y el patrón de difracción de la partícula señalada con una flecha en 3.3a. Al asignar índices de Miller al patrón mostrado en 3.3b se encuentran, además de los puntos correspondientes a un eje de zona $\{111\}$ fcc, seis reflexiones prohibidas que tienen índices $1/3\{422\}$ como se muestra en la figura correspondiente.

En la literatura especializada (Pashev y Stowell, 1963; Krakow, 1981; Cherns, 1974; Heyraud y Métois, 1980; Tanishiro et al., 1981) existen reportes de observaciones similares tanto en películas continuas como en partículas aisladas, como en este caso, lo cual indica que no se trata de un fenómeno aislado y que su explicación resultaría por demás útil. Más aún, existe un reporte de Finch y colaboradores (1935) de hace cincuenta años que reporta ya la aparición de esos puntos en películas delgadas de oro.

Cabe señalar que, en el ejemplo ilustrado en la figura 3.3, se llevaron al cabo experimentos tanto de campo oscuro como de inclinación de la muestra con el fin de garantizar que el efecto mostrado no corresponde a la presencia de maclas en las partículas (Castaño, Gómez y José Yacamán, 1984).

Como cabría suponer, existen diversos modelos que intentan explicar la aparición de tales reflexiones prohibidas. Autores como Cherns (1974) han propuesto que tales puntos en el patrón de difracción aparecen debido a que la película que ha difractado tiene escalones monoatómicos, que rompen el orden normal de empaquetamiento propio de un cristal fcc lo cual conduce a tener celdas unitarias incompletas y, de ahí, que el factor de estructura resultante no prohíba la aparición de tales puntos, cuya presencia sería imposible en un cristal fcc perfecto.

Por otro lado, existen explicaciones, como las debidas a Melle y Menzel (1978), basadas en fenómenos de reconstrucción superficial. Según Melle y Menzel existe una compresión de aproximadamente 4.2% en las capas atómicas superficiales que provocan una super-red de periodicidad $2\sqrt{3}a$, en unidades de distancias entre planos normales, lo que podría

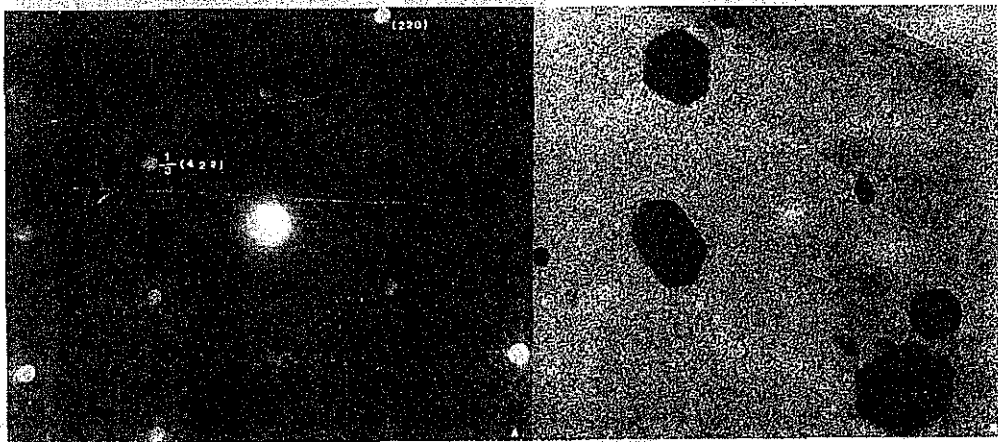


Figura 3.3.-a) Patrón de difracción de la partícula señalada con una flecha en 3.3b. Comparese la intensidad de la reflexión prohibida $\frac{1}{3}(422)$ con la del punto permitido (220) . b) Imagen de campo claro de partículas de oro (la señalada con una flecha tiene un diámetro de alrededor de 500 Å).

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

explicar la aparición de los puntos.

El punto débil de esos modelos teóricos radica en el hecho de que la intensidad de los puntos prohibidos, por ellos predicha, es sumamente pequeña (de alrededor de 0.01 de la intensidad de las reflexiones normales) y fotografías experimentales, como la de la figura 3.3, muestran claramente puntos cuya intensidad es comparable a la de las reflexiones no prohibidas.

¿Qué sucede entonces?. En el caso presentado en la figura 3.3 resulta plausible pensar en un rompimiento de la secuencia de empaquetamiento como el que se imagina Cherns pero ahora aplicado a partículas pequeñas y no películas delgadas. Partiendo de tal idea, se plantea en esta tesis la posibilidad de tener una partícula con superficies inclinadas ("wedge-shaped crystals"), como la ilustrada en la figura 3.4, que corresponde a una orientación $\langle 111 \rangle$ con rampas en las direcciones $\langle 001 \rangle$ y formada por 12 capas y 753 posiciones atómicas. De esta manera se pretende explicar la aparición de los puntos prohibidos. Utilizando un programa de computadora (Castaño, tesis, 1982) basado en el llamado "método multicapa" (Cowley, 1957) se ha calculado el patrón de difracción dinámico de electrones de la partícula teórica ilustrada en 3.4; el resultado de tal cálculo puede observarse en la figura 3.5. Resultan perfectamente visibles las reflexiones $1/3(422)$ que, aunque son cuatro veces más débiles que los puntos permitidos, demuestran que la presencia de celdas incompletas, debidas a la rampa que corta partes de cada plano cristalográfico de la partícula, permite explicar la aparición de puntos prohibidos en el patrón. Este resultado es de importancia pues señala por vez primera que el hecho de tener facetas en una partícula pequeña genera puntos extras, normalmente prohibidos, en el patrón de difracción.

d). Rugosidad y su manifestación en el patrón de difracción

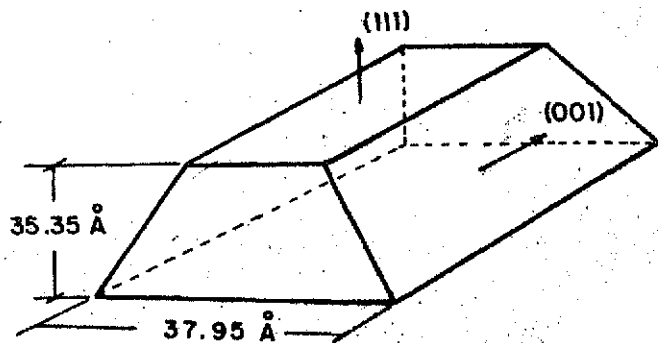


Figura 3.4.-Partícula teórica de oro usada para mostrar la influencia de superficies inclinadas, con respecto al haz, en el patrón de difracción.

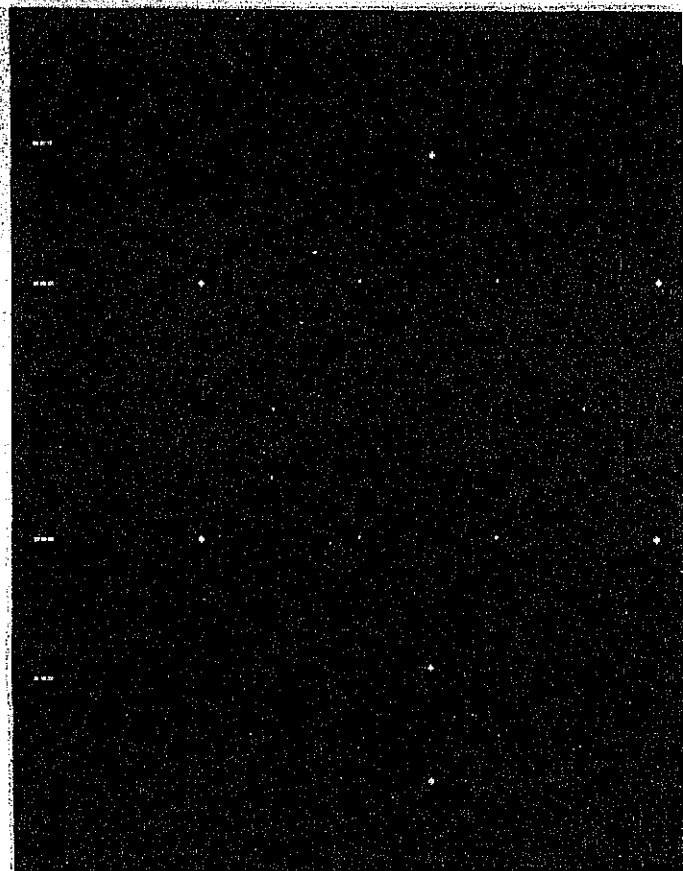


Figura 3.5.-Patrón de difracción generado por computadora de la partícula de la figura 3.4. Obsérvese la intensidad de los puntos del hexágono interior (prohibidos) con respecto a la del anillo exterior (permitidos). El haz central no aparece en la fotografía.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

El anterior resultado es interesante en grado sumo y en páginas posteriores se discutirá su importancia y consecuencias. Empero, aún no se ha logrado explicar el por qué de la gran intensidad de los 1/3(422). Con ese problema en mente tal vez sería conveniente volver la vista a la termodinámica y tratar de encontrar algún fenómeno que pudiera servirnos para este propósito.

Desde el siglo pasado se conoce bien un teorema, el de Gibbs-Wulff-Curie (Adams, Physical Chemistry of surfaces), que permite determinar las formas de equilibrio de cristales. Según tal teorema, para que una forma sea de equilibrio, se requiere que

$$\sum_i \sigma_i A_i \quad (3.2)$$

sea un mínimo

siendo (σ_i) la energía libre superficial por unidad de área de la cara i del cristal y A_i el área de la misma. La ecuación (3.2) indica cuál es el mínimo trabajo requerido para formar una partícula cristalina en equilibrio estable. Este resultado, basado en consideraciones puramente macroscópicas, permitió, incluso, el diseño de un método gráfico (la construcción de Wulff) para encontrar la superficie de equilibrio de un cristal. Este resultado es, aparte de importante, muy sugestivo, ya que permite relacionar un parámetro físico (la energía libre) con la forma geométrica de la partícula y, si se piensa que se obtuvo sin recurrir a la Mecánica estadística, es además sorprendente. Sin embargo, si se aplica el método de Wulff a la determinación de la forma de equilibrio de un cristal, se obtendrá una figura muy parecida a una esfera, como resulta lógico esperar, y una gran parte de las partículas que se observan en el microscopio presenta una rica variedad de facetas de todos tipos.

El defecto principal de tal teorema es, precisamente, que no permite explicar la aparición de esquinas, "kinks", vacancias superficiales y, en general, rugosidad y facetamiento en un cristal (ver figura 3.6), facetamiento que, por otro lado, es muy común observar en fotografías experimentales. En efecto, resulta claro que el número de coordinación (ν , por ende, su energía de cohesión) de un átomo en

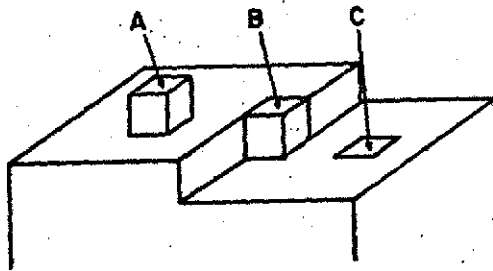


Figura 3.6.-Formas típicas de rugosidad en la superficie de un material: A (escalones monostmicos), B ("kinks") y C (vacancias).

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

una esquina no será, ni con mucho, igual al de un átomo "sumergido" completamente en la partícula. Autores como Searcy (1983) se han preocupado por incluir tales características en teorema de Gibbs-Wulff-Curie para explicar la aparición de caras planas en partículas cristalinas. Si se simboliza el exceso de energía libre de los átomos de la cara superficial de la cara i , con respecto a los átomos del volumen, como G_{i1} y los de la siguiente cara como G_{i2} , etc., entonces, cuando ni es la suma de los átomos con energía en exceso en cada superficie, se cumple que

$$\sum_i n_i G_i \quad (3.3)$$

es un mínimo. Este resultado, también basado en Termodinámica clásica, indica, si se reflexiona un poco al respecto, cuál es el efecto de los átomos "mal comportados" en una partícula, o sea, aquellos átomos que tienen, por su colocación geométrica, una contribución diferente a la de los demás; en otras palabras, permite "clasificar" átomos. Es claro que si se piensa en la rugosidad de una partícula como los "kinks" y vacancias superficiales que ésta presenta, entonces el trabajo de Searcy permite prever y explicar rugosidad.

De igual manera, otros cálculos recientes (Pérez y colaboradores, 1982 y Mins y Rosenberber, por publicarse) demuestran que una estructura rugosa conduce a una configuración de mínima energía. Además, en el caso particular de este trabajo, no es nada descabellado esperar que, durante el crecimiento de las partículas en la cámara de vacío, se hayan introducido impurezas las cuales, como se sabe, producen rugosidad en la superficie (Mutaftschiev, 1976). Por otro lado, aunque se sabe que las impurezas pueden producir puntos extras, la concentración de ellas en los resultados presentados no es tan grande como para pensar en tal posibilidad.

Con toda esta evidencia es natural el tratar de introducir el factor rugosidad en los cálculos realizados y observar su efecto en los patrones de difracción simulados. El problema se convierte ahora en una cuestión práctica: qué debe entenderse exactamente por rugosidad?. Si se intenta reproducir indiscriminadamente toda la "orografía" de una partícula se presentan dos dificultades: primero,

dar razones físicas plausibles que permitan explicar tal morfología (lo cual no es del todo trivial en muchos casos) y segundo y no menos importante, que se entremezclarían todos los efectos de cada tipo de rugosidad y se tendría, al final, un resultado imposible de interpretar. Conviene entonces comenzar por aceptar una definición limitada de rugosidad para poder caracterizar más fácilmente la relación rugosidad-patrón de difracción. De acuerdo con lo anterior se aceptará que las vacancias superficiales pueden pensarse como un tipo de rugosidad, lo que no resulta nada descabellado. Cabe ahora proceder a realizar cálculos con la computadora que incluyan el efecto de la rugosidad.

Con ese fin, se han producido, aleatoriamente, un 10% de vacancias en la superficie de una partícula generada por computadora como la de la figura 3.4 y se ha podido obtener el patrón de difracción dinámico usando, de nuevo, el método multicapa. El resultado se ilustra en la figura 3.7 donde se observan puntos prohibidos muy intensos, tanto como las reflexiones normales. Este resultado permite presuntarse acerca de si no ha sido un tanto erróneo el no incluir más frecuentemente la rugosidad (que, por lo demás, es muy común) en los estudios sobre partículas pequeñas y sus propiedades.

La razón de tener exactamente 10% de vacancias es sencilla: fue el porcentaje que permitió tener puntos prohibidos y permitidos de igual intensidad. Al realizar cálculos con menos de 10% de vacancias en la superficie, no se obtenía el resultado buscado. Por otra parte, el valor de 10% está justificado de acuerdo con los cálculos de Ming y Rosenberger (1984).

e). Experimentos en otros ejes de zona.

En este momento cabe la pregunta de si podrían observarse los fenómenos antes descritos en partículas orientadas en forma distinta al eje (111) . Tal pregunta no es ociosa, pues se sabe que hay ciertas direcciones cristalográficas preferenciales para el crecimiento (Cabrera, 1964) y es importante comprobar si el mecanismo de las vacancias es

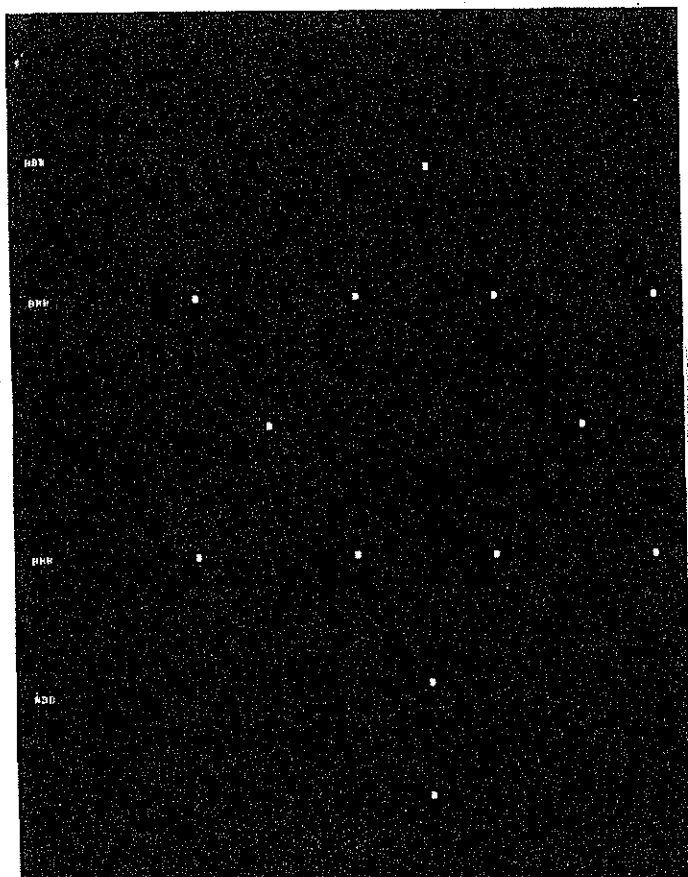


Figura 3.7.-Patrón de difracción teórico de la muestra de la figura 3.4 pero con 10% de vacancias superficiales. Nótese ahora que las intensidades de puntos prohibidos y permitidos son las mismas.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

universal o se halla restringido a superficies en cierta orientación.

Si se construye ahora una muestra como la de la figura 3.8 (con eje de zona $\{001\}$ y rampa en dirección $\{111\}$) y se calcula, como en los casos anteriores, el patrón de difracción de electrones, resulta el patrón de la figura 3.9. De nuevo, la simple presencia de una superficie inclinada produce puntos prohibidos más débiles que los normales. Extrayendo ahora átomos aleatoriamente de la superficie, para simular las vacancias, se obtienen puntos prohibidos y normales de igual intensidad (figura 3.10).

Como un pequeño resumen de las aportaciones específicas de este trabajo entre todo lo expuesto a lo largo de éste capítulo, puede concluirse, a reserva de plantear una discusión más cuidadosa sobre algunos puntos, que se ha mostrado que la presencia de rampas y vacancias superficiales puede reflejarse en el patrón de difracción, hecho que remarca la importancia de dar una interpretación minuciosa a la estructura fina en un patrón de difracción de electrones obtenido en el STEM. Esto no es de ningún modo un resultado sin importancia, pues permite pensar en el TEM como un arma más poderosa de lo que se ha aceptado hasta el momento en estudios de catálisis y propiedades termodinámicas de partículas pequeñas.

Debe aceptarse, empero, que la evidencia presentada, aunque valiosa e interesante, resulta aún insuficiente para llegar a una conclusión última. Por ejemplo, sería válido presuntarse si la medición exacta de las intensidades relativas entre prohibidos y permitidos da alguna idea acerca de la concentración de vacancias (recuérdese que a menos de 10% de estas la intensidad de las reflexiones $1/3[422]$ sería siendo menor) lo cual abriría grandes posibilidades en el estudio de partículas metálicas. Otro punto interesante consistiría en introducir otro tipo de rugosidad, permitir relajación y ver si el cambio de estructura cristalina en la superficie puede apreciarse en el patrón de difracción.

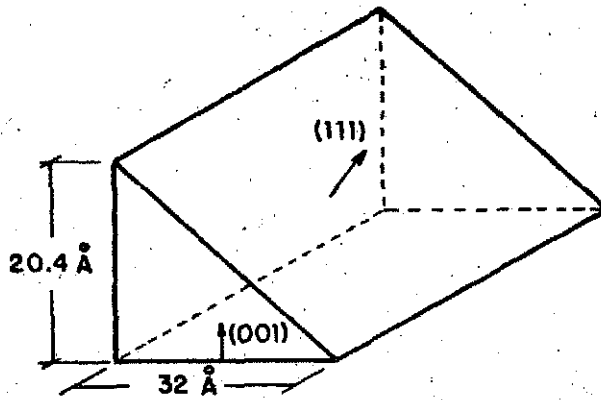


Figura 3.8.-Partícula teórica de oro con eje de zona (100) y una cara inclinada (cuña).

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

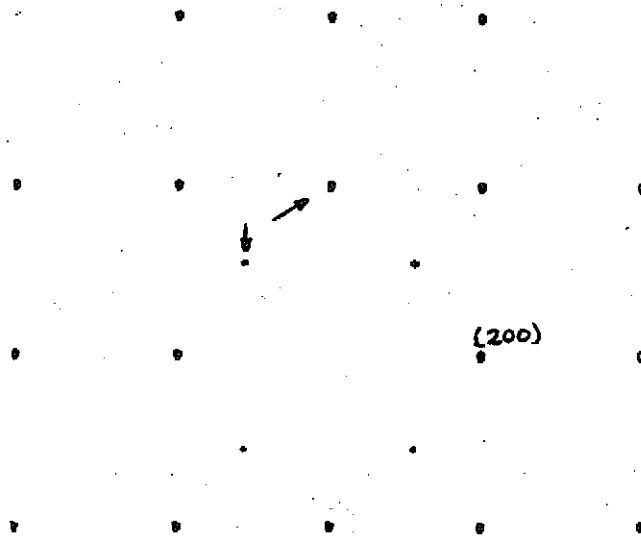


Figura 3.9.-Patrón de difracción dinámico de la partícula anterior. Compárense las intensidades entre prohibidos (100) y permitidos (200). En este caso no se ha impreso tampoco el orden cero.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

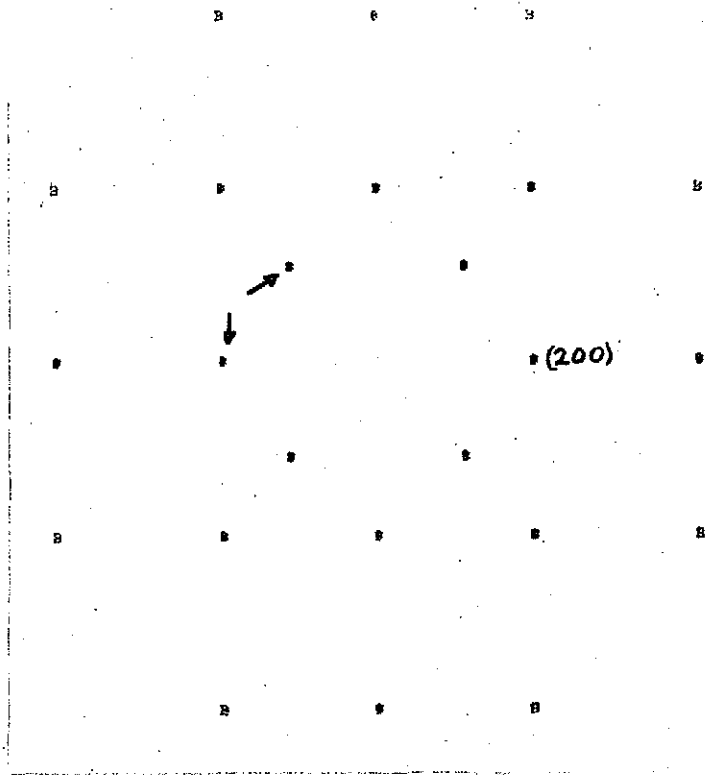


Figura 3.10.-Patrón de difracción teórico de la muestra de 3.7 con 10% de vacancias en la superficie. Los puntos prohibidos y permitidos son ahora de igual intensidad.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

*

CAPITULO IV

CAPITULO IV

DIFRACCION DE ELECTRONES Y DEFORMACION

a). Introducción

Aunque existen algunos trabajos al respecto, el efecto que la deformación de un cristal tiene en el patrón de difracción no ha sido estudiado con gran profundidad. Desde Guinier (1959) se sabe que una distorsión elástica en la matriz de un precipitado produce dispersión difusa en la dirección de la distorsión. en terminos generales, se espera que la presencia de deformaciones se refleje en alargamientos de los puntos de la red reciproca.

Existen, sin embargo, algunos problemas interesantes en microscopia de partículas pequeñas que involucran, de alguna forma, el concepto de deformación. En particular, hay varios detalles que provocan fuertes discusiones en el caso de partículas pequeñas de oro con simetría 5 ("five-fold symmetry"), tales como decaedros e icosaedros, en las cuales no hay un acuerdo acerca de que tipo de estructura presentan. Como se explicará en el siguiente inciso de este capítulo, existen dos posibilidades:

1) que esas partículas de oro tengan una estructura bcc (es decir, ortorrómbica centrada en el cuerpo en vez de la fcc normal);

2) o bien que presenten una estructura fcc deformada.

Existe una gran cantidad de estudios que se ocupan de este problema, dada su obvia importancia. Así, por ejemplo, Howie y Marks (1984) usan teoría de la elasticidad (bajo consideraciones parecidas a las de Wit, 1972) para mostrar que, partículas decaedrales con una disclinación, podrían ser más estables que otras con estructura bcc, bajo ciertas condiciones. Sin embargo, ellos mismos aceptan que existen algunos puntos no muy justificados en sus consideraciones que no permiten dar un juicio

definitivo.

Tampoco han sido concluyentes estudios de alta resolución (HREM) como los reportados por Marks y Smith (1983) a pesar de que muestran interesantes resultados de partículas de oro muy pequeñas.

El presente capítulo se ocupa del caso de partículas decaedrales y algunos fenómenos relacionados.

b) Simetría tetraedral en partículas pequeñas

La figura 4.1 muestra la fotografía de una partícula de oro con forma decaedral que presenta la clásica simetría de la orientación "5-fold" (Yang, José-Yacamán y Heinemann, 1979). En la fotografía se pueden apreciar, con toda claridad, los cinco tetraedros que forman al decaedro. El oro, por su estructura fcc, puede formar tetraedros regulares y, al unir cinco de ellos, como se representa esquemáticamente en la figura 4.2, es imposible formar un decaedro si no se cierra la llamada "hendidura de Volterra" (de Wit, 1972), que tiene un valor de $7 \cdot 20'$ y que corresponde al espacio libre entre B y B' en la figura 4.2.

Obviamente, debe existir un mecanismo que haga desaparecer tal hendidura y permita formar partículas como la de la figura 4.1. La presunta crucial en este problema es clara: ¿cómo se cierra el "gap" en esas partículas?. Existen dos corrientes de opinión al respecto, la primera de ellas sostiene que existe una disclinación en la partícula (lo que implica, como se verá, una estructura fcc deformada) y que, de esa forma, es posible formar partículas como la de la figura 4.1. Empero, otros autores sostienen que la forma de cerrar tal hendidura es mediante un cambio de estructura: de fcc (cúbica centrada en las caras) a bcc (ortorrómbica centrada en el cuerpo)

La interrogante a la que este capítulo tratará de dar un poco de luz es acerca de si la difracción de electrones puede proporcionar información sobre la

60

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

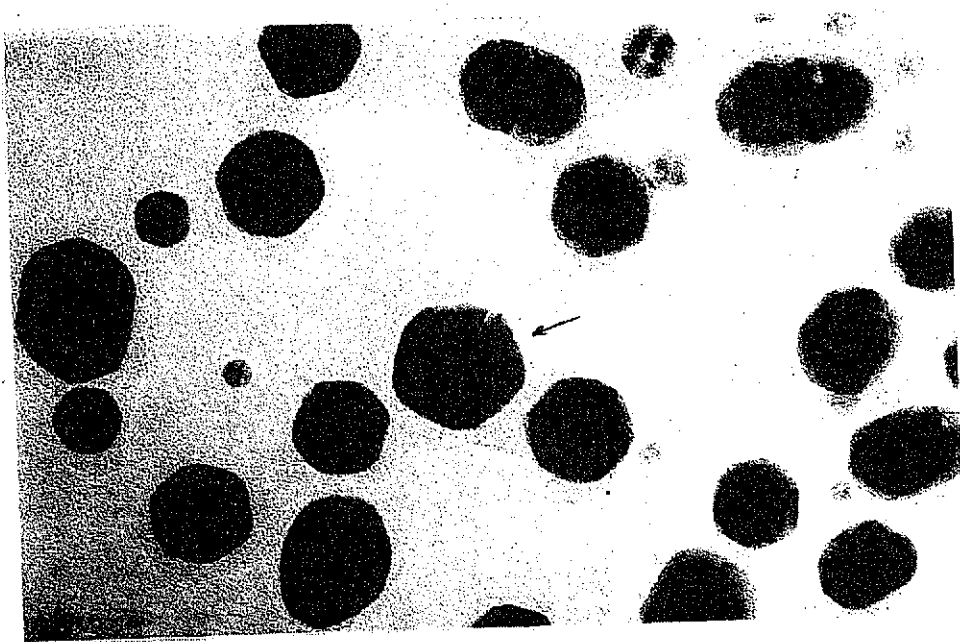


Figura 4.1.-Fotografía de campo claro de partículas de oro. La partícula del centro corresponde a un dodecaedro (se observan claramente las divisiones entre los cinco tetraedros). Cortesía de los Drs. Schabes y José Yacamán.

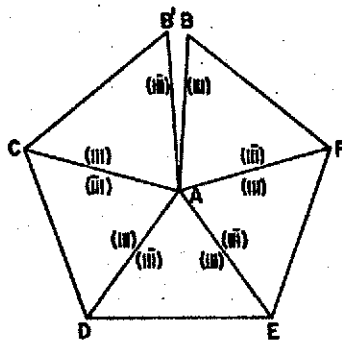


Figura 4.2.-Muestra esquemática de la hendidura resultante de unir cinco tetrahedros fcc perfectos. La unión entre cada uno de ellos forma una macula.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

distinción experimental entre ambos modelos.

c) Disclinaciones y deformación

¿Qué es una disclinación? En la figura 4.3 se muestra un ejemplo de dislocación. Como se sabe, una dislocación puede verse como un plano extra en la red cristalina. Si se imagina ahora que a un pastel se le corta una rebanada y después se cierra el espacio resultante, por rotación, se obtiene una disclinación positiva (Harris, 1977), un ejemplo de la cual se ilustra en la figura 4.4. De manera análoga, si a un pastel entero se le introduce una rebanada extra, el resultado será, como se observa en la figura 4.5, una disclinación negativa.

Piénsese ahora en un cristal fcc no deformado que tiene una hendidura (figura 4.6). Al cerrar la cuña ABB' se provoca una disclinación positiva (figura 4.7)

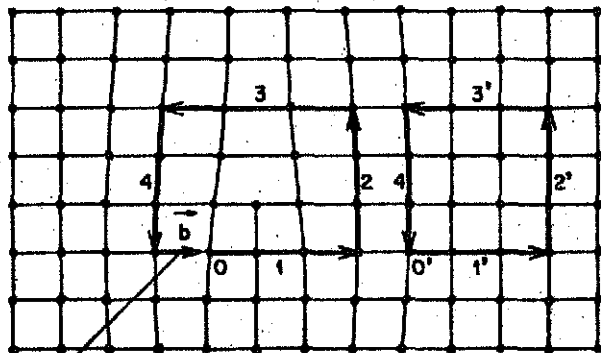
Como se puede comprobar en la literatura, de Wit (1972) ha desarrollado el formalismo correspondiente a la teoría de la deformación que debe sufrir un cristal fcc para formar un decaedro, suponiendo que la partícula está inscrita en un cilindro infinito de radio R. Las expresiones para los desplazamientos que deben sufrir los átomos son, en coordenadas cilíndricas:

$$u_r = \frac{\Omega}{4\pi} r \left[\frac{1-2\nu}{1-\nu} \ln \frac{r}{R} - 1 \right] \quad (4.1)$$

$$u_\phi = \frac{\Omega}{2\pi} \phi \quad (4.2)$$

$$u_z = 0 \quad (4.3)$$

donde (Ω) es el ángulo total que se debe deformar el cilindro ($=7^\circ 20'$) y el coeficiente de Poisson ($=1/3$). Nótese que la deformación es bidimensional y que aumenta proporcionalmente a r. En coordenadas rectangulares, tales ecuaciones se



VECTOR DE BURGERS

Figura 4.3.-Dislocación. A la derecha aparece el circuito de Burgers para un cristal perfecto y a la izquierda se observa el plano extra (entre 0 y 1) característico de una dislocación.

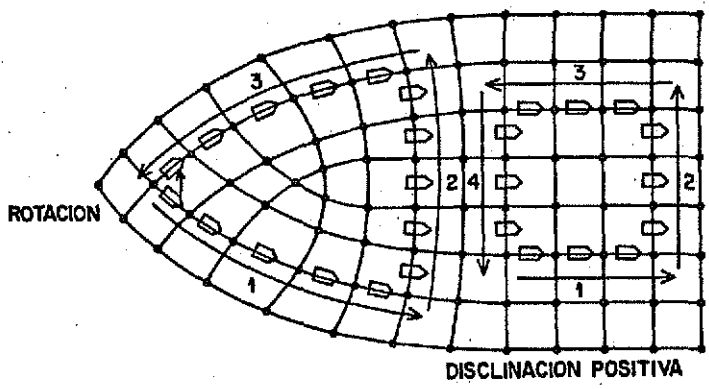


Figura 4.4.-Disclinación positiva, el dibujo muestra el circuito de un cristal perfecto (derecha) y la deformación correspondiente a una disclinación (izquierda).

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

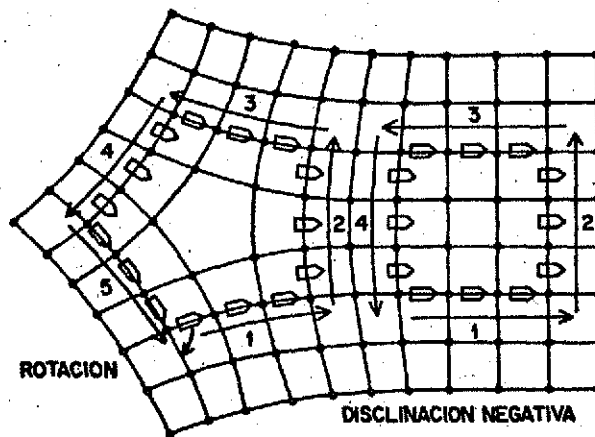


Figura 4.5.-Disclinación negativa. Comparando con la figura anterior se nota que la principal diferencia entre los dos tipos de disclinaciones es el sentido de giro que sufren los planos atómicos.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

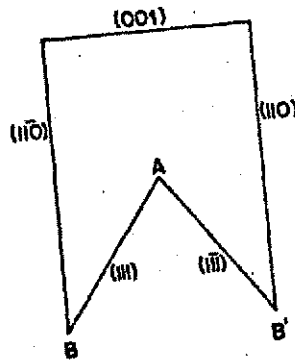


Figura 4.6.-Cristal perfecto fcc con una hendidura (antes de la deformación) mostrando los índices cristalográficos de cada cara.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

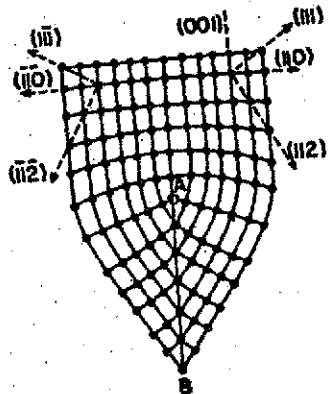


Figura 4.7.-Cristal fcc que se ha deformado para cerrar el 'gap'. Nótese el cambio en las orientaciones entre planos respecto a la figura anterior.

convierten en

$$\Delta X = 0.01 \left[\frac{1}{2} \ln \frac{\sqrt{x^2+y^2}}{R} - 1 \right] - 0.02 y \operatorname{tg}^{-1} \frac{y}{x} \quad (4.4)$$

$$\Delta Y = 0.01 \left[\frac{1}{2} \ln \frac{\sqrt{x^2+y^2}}{R} - 1 \right] + 0.02 x \operatorname{tg}^{-1} \frac{y}{x} \quad (4.5)$$

d) Forma de los puntos de la red recíproca bajo deformación tipo de Wit.

Antes de continuar, en este momento pueden resultar convenientes algunas consideraciones basadas en teoría cinemática de difracción para evaluar el efecto de la deformación en el patrón de difracción.

Como es sabido en la teoría de la difracción de electrones (Hirsch et al.), la componente de la amplitud de la onda dispersada, en la aproximación cinemática está dada por:

$$\phi_g = \frac{\pi i}{\pi S_g \xi_g} \operatorname{sen}(\pi S_g t) e^{-\pi i S_g t} e^{-2\pi i \vec{g} \cdot \vec{R}(x,y)} \quad (4.6)$$

donde S_g es el error de excitación (definido en el capítulo II), ξ_g la distancia de extinción, t el espesor de la muestra y $\vec{R}(x,y)$ la función que describe cómo y cuánto se han desplazado los átomos de su posición en el cristal perfecto (la función de deformación); en otras palabras, el formalismo de la difracción permite introducir el efecto de la deformación.

La expresión 4.6 indica que será proporcional a $\vec{R}(x,y)$ (cabe presuntarse si el efecto de R resultará modulado por la periodicidad introducida por el seno). Con esto, como la onda dispersada total es la superposición de ondas :

$$\Psi = \sum_{\vec{g}} \phi_g(x,y,t) e^{2\pi i (g_1 x + g_2 y)} e^{2\pi i (k + g_3 + S_g) t} \quad (4.7)$$

entonces se tendrá que:

$$\Psi = \sum_{\vec{g}} A_g(t) e^{-2\pi i \vec{g} \cdot \vec{R}} e^{2\pi i (g_1 x + g_2 y)} \quad (4.8)$$

donde se ha definido

$$A_g(t) = \frac{\pi i}{\pi S_g S_g} \text{sen}(\pi S_g t) e^{\pi i S_g t} e^{2\pi i (g_1 + k) t} \quad (4.9)$$

Tomando la transformada bidimensional de Fourier de (4.9) (ya que, como se observa, aún está en espacio directo) es posible obtener el patrón de difracción:

$$\begin{aligned} \psi(u,v) &= \sum_g A_g(t) \mathcal{F} [e^{-2\pi i g R} e^{2\pi i (g_1 x + g_2 y)}] \\ &= \sum_g A_g(t) \{ \mathcal{F} [e^{-2\pi i g R}] * \delta(u-g_1, v-g_2) \} \end{aligned} \quad (4.10)$$

Como se sabe, el patrón de difracción de un cristal perfecto es una suma de deltas. De acuerdo con esto, puede interpretarse el factor

$$\mathcal{F} [e^{-2\pi i g R}] \quad (4.11)$$

(el coeficiente de las deltas), como la función de "desparrame" de los puntos del patrón de difracción. Esto conduce a pensar que, si se calcula y grafica el factor expresado en (4.11) para diversos puntos g del patrón de difracción, podría entonces compararse este resultado con una fotografía experimental y, así, tratar de determinar si el modelo de la deformación tipo de Wit es o no correcto. Con ese deseo en mente, se ha calculado (4.11) para g igual a (200) (figura 4.8), a (220) (figura 4.9) y a (400) (figura 4.10). en todos ellos se observa estructura (forma) de los puntos de la red recíproca; estructura que, por otro lado, es diferente para cada punto.

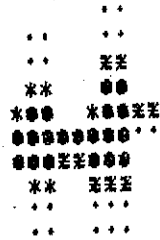
Mas no todo es miel sobre hojuelas ya que, hablando en términos prácticos, resulta practicamente imposible determinar experimentalmente la forma de un punto de difracción con tal precisión (esto, a pesar de las técnicas discutidas en el capítulo V). Además, en el cálculo no se ha incluido el efecto "caja" de la partícula que, por ser un decaedro, debe ser una función complicada y que, posiblemente, adelantará el efecto antes calculado. Por si fuera poco, facilmente se cae en la cuenta de que la deformación no se verifica, como en el caso calculado anteriormente, en un solo tetraedro, sino que se

...
X.....

..X*00000.
000X*
X.....
...
,

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Figura 4.8.-Forma predicha del punto (200) de la red reciproca usando consideraciones cinemáticas. El ancho del punto es de aproximadamente 0.1 \AA .



TESIS CON
 FALLA DE ORIGEN

Figura 4.9.-Forma del punto (220) del patrón de difracción.
 Nótese el 'desparrame' mayor con respecto al caso anterior.

"reparte" en los cinco tetraedros que forman la partícula decaedraal.

e) Simulación de patrones de difracción de decaedros

Después de este primer intento, lo que procede ahora es calcular el patrón de difracción completo (no un punto aislado) de un decaedro y tratar de encontrar diferencias mesurables entre el caso de un decaedro bcc y otro fcc con una deformación como la propuesta por de Wit.

Conviene, antes de proseguir, repasar un poco la cristalografía de los dos modelos en disputa con el fin de tener una idea más clara de cuales son sus diferencias en términos geométricos.

La figura 4.11 muestra esquemáticamente como se puede formar un tetraedro en un cubo (Yans, 1979). Si el tetraedro es fcc, el ángulo θ es de 35.26° ; en cambio, si se habla de un cristal bcc, $\theta=36^\circ$. Como se habrá observado, la diferencia entre ambos modelos es pequeña y de ahí resulta obvia la dificultad para emitir un veredicto conclusente.

Para resaltar aún más la diferencia entre ambos modelos, conviene observar la figura 4.12, donde se muestran los tres vectores \vec{a} , \vec{b} y \vec{c} que pueden usarse para generar un tetraedro (recuérdese que 5 tetraedros constituyen un decaedro). Los tres vectores en cuestión son propios de una celda fcc perfecta y corresponden a los índices de Miller:

$$\vec{a} = (110)$$

$$\vec{b} = (\bar{1}10)$$

$$\vec{c} = (001)$$

En una estructura bcc, en cambio, tales vectores se deberían cambiar como sigue:

$$\vec{a} \rightarrow (110)$$

$$\vec{b} \rightarrow (\bar{1}.025 \ 0.973 \ 0.025)$$

$$\vec{c} \rightarrow (0.025 \ 0.025 \ 1.025)$$

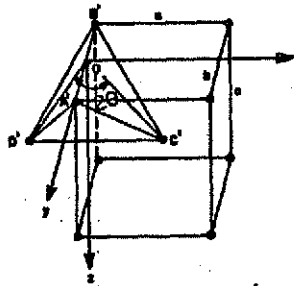


Figura 4.11.-Tetraedro A'B'C'D' inscrito en una celda fcc.
El ángulo θ varía lisaeramente del caso fcc al caso bcc.

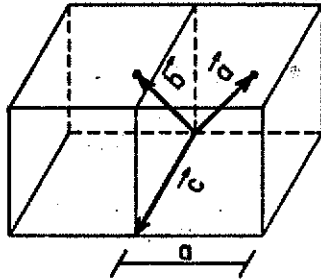


Figura 4.12.-Vectores base, referidos a una celda fcc, utilizados para generar un tetraedro en la computadora.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Estas expresiones ponen de manifiesto la insignificante diferencia que existe entre la estructura fcc y la bcc.

De acuerdo con lo anterior, al calcular el patrón de difracción cinemático de un decaedro bcc de 20 capas, simulado en la computadora, se obtiene la figura 4.13. En cambio, el resultado de calcular el patrón de difracción de un decaedro similar pero de estructura fcc deformada de acuerdo con de Wit, se observa en la figura 4.14.

A primera vista, la diferencia entre ambos patrones es imperceptible, mas, al observar con mayor cuidado, se pueden distinguir variaciones en la intensidad de algunas reflexiones (señaladas con flechas en las figuras 4.13 y 4.14) además de que la forma de los puntos es ligeramente distinta en cada caso.

Hablando en términos prácticos, sin embargo, la diferencia resulta imperceptible, no se diseña para el caso de una placa fotográfica, sino aún es difícil para detectores de alto intervalo dinámico (al respecto, ver capítulo V).

Otra posibilidad consiste en determinar si las imágenes de los dos patrones calculados (la imagen se puede obtener a partir de un patrón de difracción mediante una simple transformada de Fourier) señalan alguna diferencia apreciable. La figura 4.15 muestra la imagen de un decaedro bcc mientras que en la figura 4.16 se aprecia el caso fcc-de Wit.

Aunque, aparentemente, existen diferencias no puede cantarse victoria aún ya que, a causa de las limitaciones que imponen las aberraciones de las lentes, no es posible, todavía, lograr una resolución en el TEM que permita apreciar esas diferencias.

A pesar de todo ello, los resultados indican que, en principio, el patrón de difracción puede registrar variaciones muy pequeñas en una red

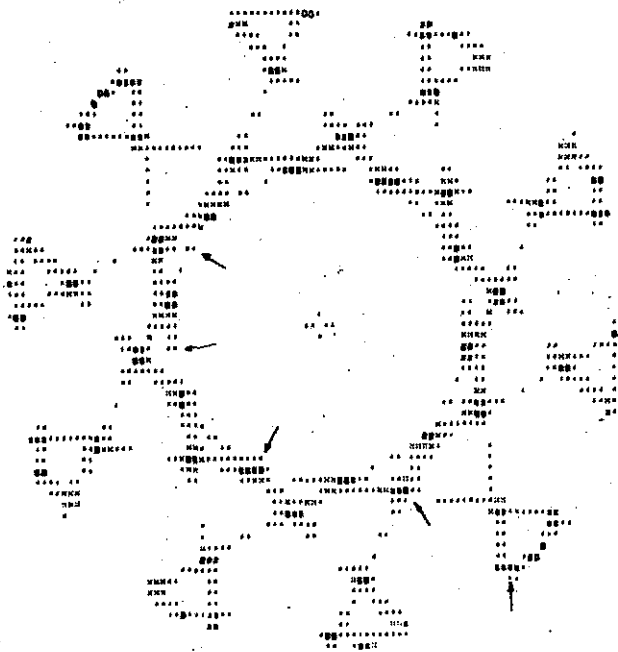


Figura 4.13.-Patrón de difracción cinemático de un decaedro bcc. La apertura angular es de 2°.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

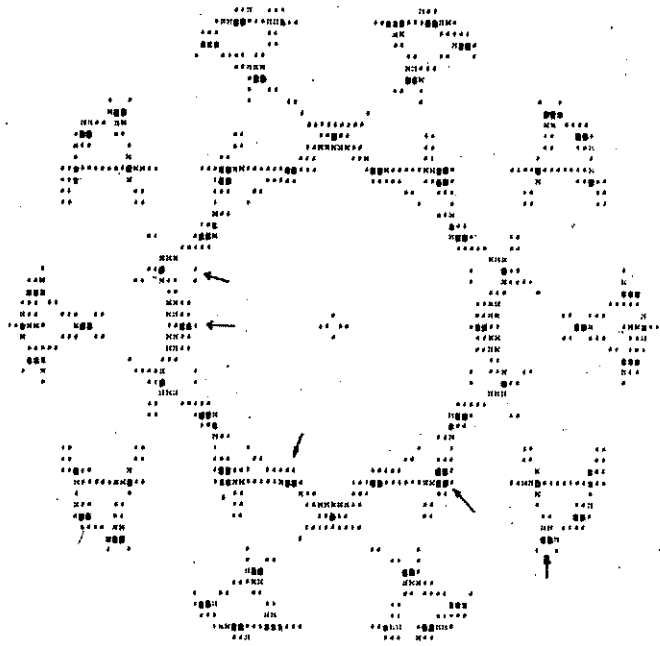


Figura 4.14.-Patrón de difracción cinemático de un decaedro fcc deformado según de Wit. Las flechas señalan las diferencias más notables con el caso bcc.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

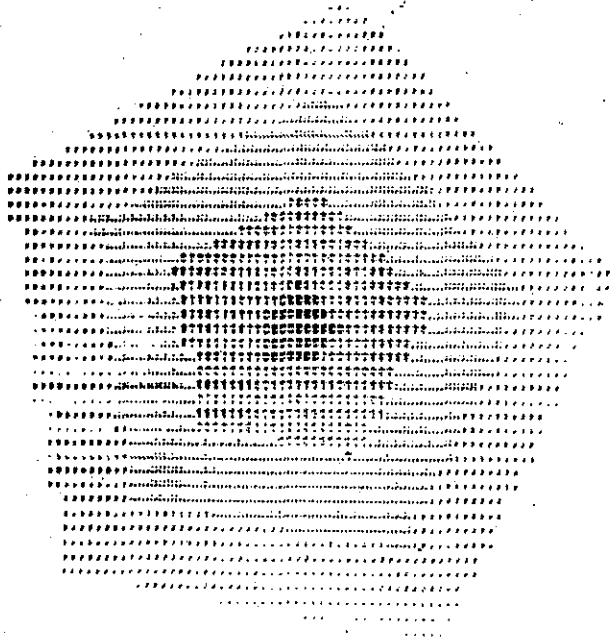


Figura 4.15.-Imagen de un decaedro bco de 20 capas.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

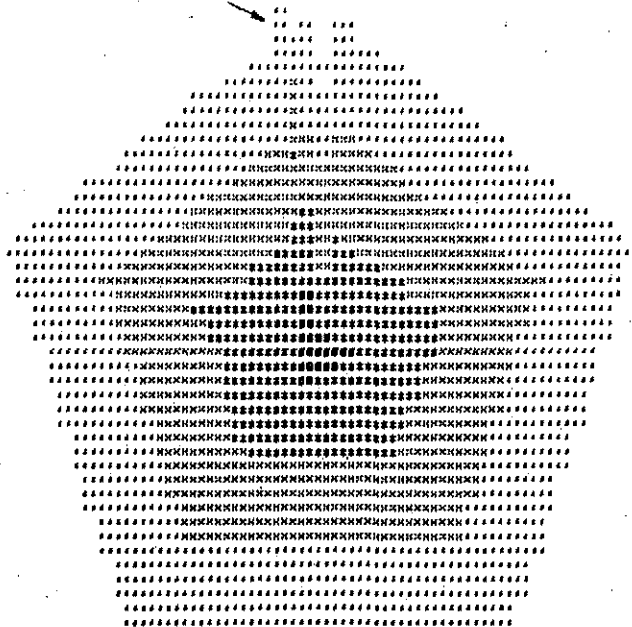


Figura 4.15.-Imagen de un decaedro fcc-de W de 20 capas.
La flecha indica el lugar dónde se ha cerrado la hendidura.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

cristalina. Esto, además de la aplicación aquí mostrada, puede ser de ayuda en el estudio de propiedades mecánicas de materiales sometidos a esfuerzos pequeños. Además, los cálculos mostrados constituyen el primer esfuerzo reportado por utilizar la estructura fina para determinar si las partículas con forma decaedra presentan estructura bcc o bien fcc deformada.

Como resumen de este capítulo, puede decirse que, hablando en términos prácticos, los dos modelos (bcc y fcc deformado) son, de hecho, indistinguibles ya que:

1) dan casi el mismo patrón de difracción (figuras 4.13 y 4.14);

2) los patrones presentan estructura fina prácticamente idéntica (las intensidades son muy parecidas);

3) las imágenes no presentan mayores diferencias (figuras 4.15 y 4.16).

Estos tres puntos indican que la discusión bcc vs fcc-de Wit se convierte en un problema de interpretación casi del dominio de la Filosofía, pues no se cuenta, en la actualidad, con los medios para detectar las pequeñas diferencias entre los dos modelos.

Las consideraciones presentadas en este capítulo pueden ayudar a que esa discusión se plantee en términos más prácticos que conduzcan a obtener mayor información y no, como podría suceder, a un callejón sin salida. Justo es reconocer, sin embargo, que tal vez serían indispensables cálculos dinámicos para encontrar diferencias en la estructura ultrafina de los patrones de ambos modelos, es decir, formas de los puntos lisaeramente distintas, variaciones de intensidad, etc. Empero, en la práctica experimental, hacer distinciones a ese nivel de detalle resultaría imposible, lo que hace válidas, de cualquier forma, las conclusiones antes expuestas.

*

CAPITULO V

CAPITULO V

TECNICAS DE DETECCION EXPERIMENTAL DE ESTRUCTURA FINA

a). Introducción

Desde el punto de vista de un microscopista que se respete a si mismo, la pregunta más importante que debe hacerse sobre lo presentado en los pasados capítulos, se refiere a la posibilidad de observar experimentalmente toda la estructura fina de un patrón de difracción en un detalle al menos comparable al de las predicciones presentadas usando la computadora. Algunas obras (Edington, por ejemplo) hacen una serie de recomendaciones tendientes a permitir la observación en el TEM de satélites, alargamientos y otros tipos de estructura fina. De ese modo, existe una serie de reglas acerca de la corriente de las lentes condensadoras, de la selección más adecuada de las aperturas, de los tiempos de exposición más recomendables al tomar una fotografía, etc. Sin embargo, se comprende fácilmente que, además de no tratarse de reglas universales, pues su aplicación depende del aparato usado, de la habilidad del operador y de muchos otros factores, tal rutina resulta engorrosa y no se sabe si ha funcionado hasta que no se revelan las fotografías y se observa el resultado.

Resulta francamente tentador el imaginarse un sistema que permita estudiar tanto estructura fina en difracción como detalles en imágenes (i.e. cuando se trabaja en el modo de amplificación del TEM). La literatura reporta una buena cantidad de esfuerzos en esa dirección, la mayoría de los cuales van dirigidos al uso de cámaras de televisión acopladas al microscopio ((Herrmann et al., 1976; Spence, 1982) y con posibilidades de hacer procesamiento de imágenes en tiempo real (Krakow, 1982). Sin embargo, como se verá ensesuida, tanto la placa fotográfica como la cámara de TV presentan algunas limitaciones que no permiten obtener toda la información que un patrón de difracción puede proporcionar.

Este último capítulo tiene como finalidad presentar los resultados de una serie de experimentos realizados en el microscopio electrónico con un detector multicanal de electrones y hacer una comparación entre las características funcionales de ese detector y las de los sistemas que utilizan una cámara de TV o una simple placa fotográfica.

b) Limitaciones de la placa fotográfica.

Aunque el sistema de detección por excelencia en un microscopio electrónico es la placa fotográfica, resulta conveniente hacer un breve análisis de sus características para poder decidir qué tan conveniente resulta el pensar en un sistema más complicado y costoso.

En primer lugar, debe reconocerse que la placa fotográfica constituye el sistema más económico y sencillo de registrar un patrón de difracción en un TEM; tal ahorro, sin embargo, puede privar al observador de una buena cantidad de información. Para ilustrar esta afirmación, véase por ejemplo la figura 5.1, que muestra la variación de la densidad fotométrica, D , contra el logaritmo del tiempo de exposición para dos tipos diferentes de película (a y b). Se define D como:

$$D = \ln \frac{I}{I_0}$$

siendo I la intensidad transmitida en una región expuesta de la película e I_0 la correspondiente a una zona "virgen" (no expuesta). De la figura 5.1 se puede notar que existe una cierta parte lineal de la curva y otra zona llamada "de saturación". Para el caso de luz, la región lineal de la película se extiende en un intervalo de, aproximadamente, 4 ordenes de magnitud de I ; empero, para electrones, la linealidad desciende en un factor de entre 10 y 100. La inconveniencia de esto resulta evidente ya que, si se quiere registrar estructura fina de un patrón de difracción, debe exponerse la película durante un intervalo de tiempo mayor al caso normal (en la mayoría de los casos, la estructura fina es bastante menos intensa que las reflexiones normales) cayendo entonces en la región de saturación y perdiendo, como consecuencia, variedad en el

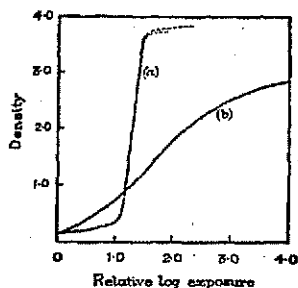


Figura 5.1.-Gráfica de la densidad fotométrica (los $1/I_0$) contra el logaritmo del tiempo de exposición para dos películas comerciales típicas. Obsérvese que el intervalo lineal es realmente pequeño.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

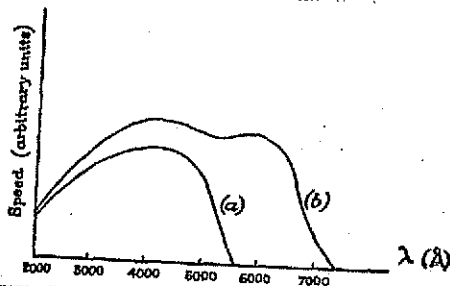


Figura 5.2.-"Velocidad" de una película fotográfica vs. longitud de onda. La gráfica indica que tal velocidad disminuye con la longitud de onda de la radiación para los dos casos ilustrados (a: película isocromática; b: pancromática).

contraste.

TESIS CON FALLA DE ORIGEN

Además, para muchos propósitos prácticos, es importante contar con una película fotográfica "rápida", es decir, una placa que permita registrar información en poco tiempo de exposición (la "velocidad" de una película se define, según el autor de quien se trate, de diversas formas, pero, en general, puede decirse que es inversamente proporcional al tiempo de exposición). En la figura 5.2 puede verse una gráfica de velocidad contra la longitud de onda de la radiación incidente en dos casos: a) película isocromática y b) película pancromática (como la que se usa en un TEM). A pesar de que en la gráfica el intervalo de (λ) no corresponde al caso de electrones (la longitud de onda a 100 KeV es de 0.037 Å), sí es posible darse cuenta de que esa curva tiende a indicar menor velocidad a menor longitud de onda. En cualquier caso, se trata de una curva rara y de comportamiento poco predecible, lo que resulta muy inconveniente en el caso de querer obtener información cuantitativa de una placa fotográfica.

Por otro lado, la distribución irregular de los granos que forman una película para fotografía, produce efectos semejantes al ruido que aparece en los detectores de radiación, y tal ruido en la placa limita la reproducción fiel de altas frecuencias espaciales, o sea, de la estructura fina.

Finalmente, otra inconveniencia en el uso de la placa consiste en que es necesario tomar la foto, revelar la placa y observar la estructura de la imagen, proceso que resulta lento y poco práctico.

c) Utilidad de los microdensitómetros.

Otra posibilidad digna de considerar es la de digitalizar una placa fotográfica mediante un microdensitómetro y, de ahí, procesar y desplegar la información contenida en tal placa. A manera de ejemplo, obsérvese el patrón de microdifracción experimental de una partícula "five-fold" de oro que

se ilustra en la figura 5.3. Si se fija la atención en el haz central de tal fotografía, no se podrá apreciar gran detalle en el mismo. Usando un microdensitómetro con dos micras de resolución espacial (facilitado por el INAOE de Tonantzintla, Pue.), se digitalizó la placa correspondiente a la ya mencionada figura 5.3 y el resultado de muestra en la figura 5.4, donde se alcanza a notar un poco más de estructura.

Si, aunado a la digitalización, se cuenta con programas de computadora que permitan incrementar el contraste (la bibliografía sobre algoritmos de ese tipo es muy extensa pero puede consultarse, como un buen ejemplo, el libro de Saxton), se los resultados como el de la figura 5.5, la que muestra ahora halos de diferente intensidad alrededor del punto que no parecía tener estructura (en el caso de esta figura, se utilizó un programa de realce facilitado amablemente por el Dr. José G. Pérez Ramírez).

Muy a pesar de estos alentadores resultados, no se pueden ignorar los problemas que conlleva un sistema de microdensitometría. A primera vista, parecería no haber mayores problemas en un sistema así; sin embargo, todos los digitalizadores que, como este sistema, utilizan un haz luminoso, presentan el llamado "efecto umbral" ("thresholding effect") que se ilustra esquemáticamente en la figura 5.6. Al incidir el haz luminoso sobre la figura a digitalizar, existe un cierto tiempo de respuesta del sistema electrónico (retardo representado en la segunda gráfica de la figura 5.6, en contraposición con la respuesta, sin retardo, de un sistema ideal, que se representa en la primera gráfica) que, al ser promediado por los circuitos a un cierto nivel "T" (tercera gráfica), resulta en una señal de tamaño incorrecto respecto al original (gráfica número cuatro). Aunque el error (δ) es de apenas 1%, puede resultar un factor de importancia en mediciones que requieren gran exactitud.

Aparte de lo anterior, la principal desventaja de un sistema de análisis de estructura fina con microdensitómetro, consiste en que se trata de un estudio "a posteriori"; en otras palabras, debe esperarse, de nuevo, a revelar, digitalizar y procesar la placa antes de saber qué tanta estructura

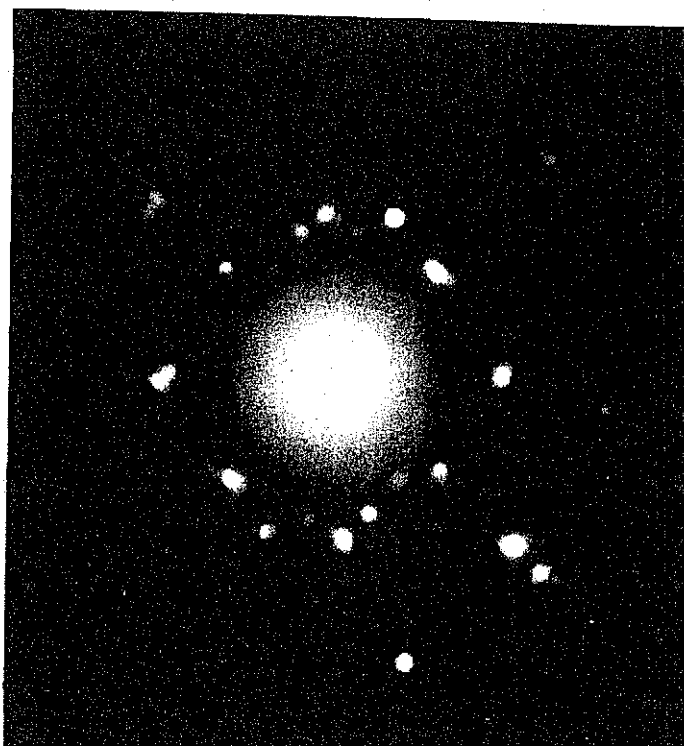


Figura 5.3.-Patrón de microdifracción experimental de una partícula icosaédral de oro. El haz transmitido no tiene, al parecer, mayor estructura. Cortesía del Dr. A. Gómez.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

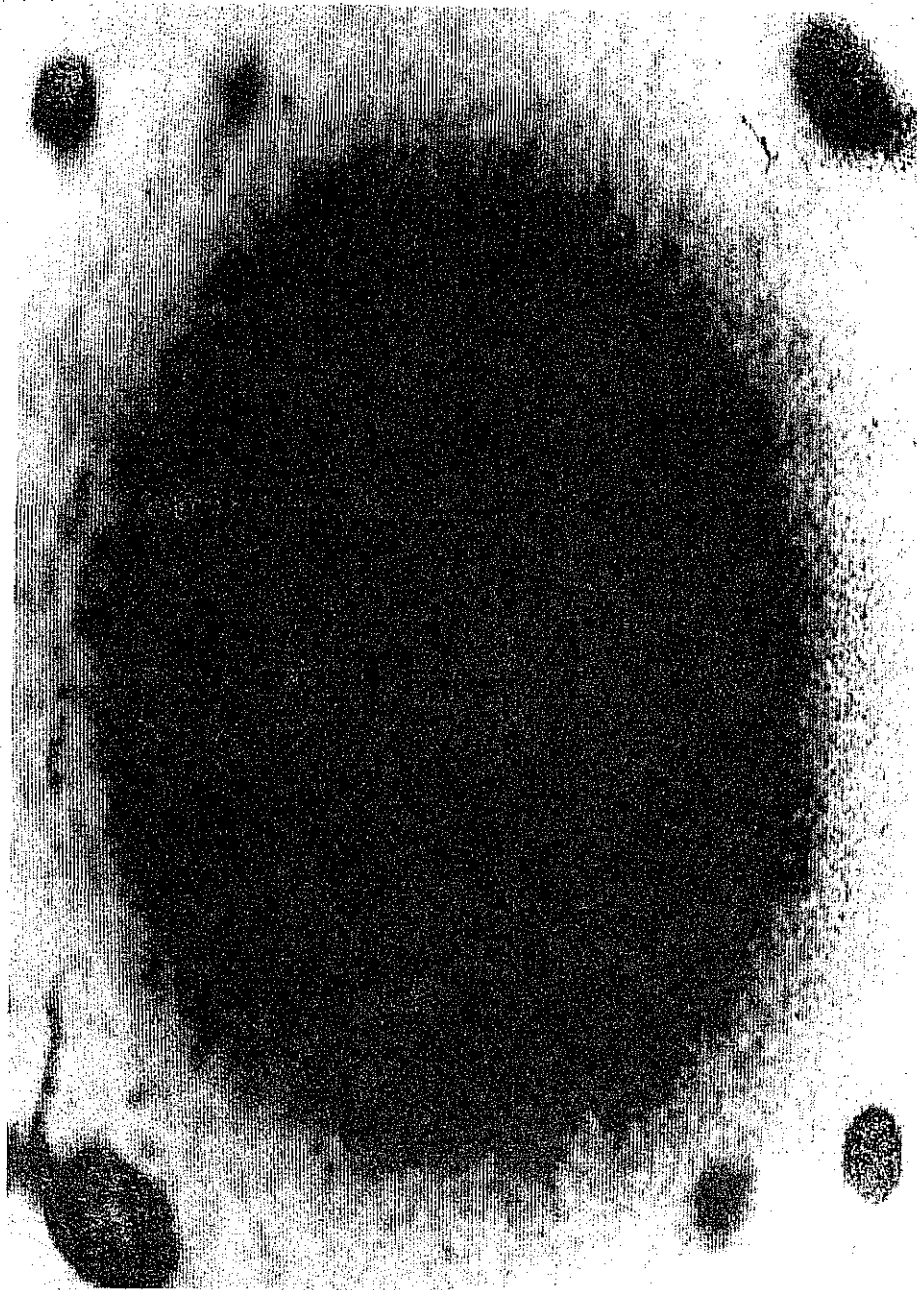


Figura 5.4.-Resultado de digitalizar el patrón de la figura 5.3 en un microdensitómetro. La fotografía corresponde a la región del haz central en 5.3.

90

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN



Figura 5.5.-Al someter la figura 5.4 a un proceso de realce por computadora, se ha logrado esta fotografía. Nótese los halos que antes no aparecían.

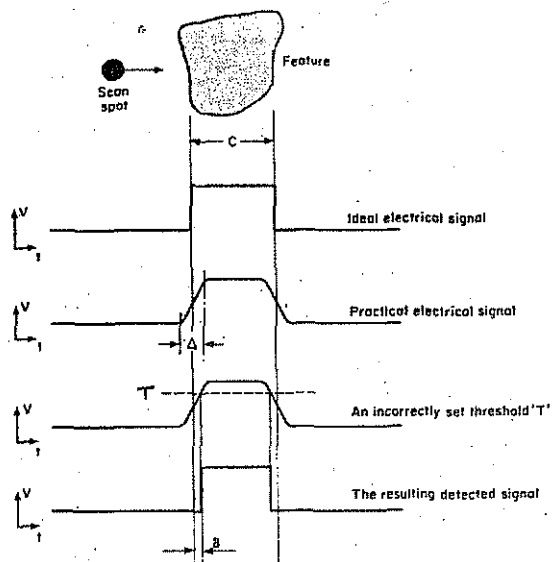


Figura 5.6.-Error de umbral en un microdensitómetro. Como el aparato tiene un tiempo de respuesta dado (diferente de cero), la señal resultante parece haber registrado una figura de tamaño menor al real.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

tienen los patrones fotografiados.

d) Características de las cámaras de TV.

Como ya se ha insistido, de todas las limitaciones que presenta una placa fotográfica, tal vez resulta la más incómoda para un microscopista la de tener que esperar a revelarla para obtener información. Es por ello que, hace algunos años, se pensó en utilizar una cámara de TV para digitalizar, procesar y analizar las imágenes de un TEM (Herrmann et al., 1976). La primera ventaja que se tiene en un sistema de TV es la velocidad para capturar la información y desplegarla en forma conveniente (Spence, Hamburgo, 1982) y es posible, además, hacer filtrado y procesamiento de Fourier en forma rápida (F.C. Billingsley en Advances in optical and electron microscopy, 1971).

Por otro lado, un sistema de este tipo, que consiste en una cámara de TV, una interfase y una computadora, puede resultar razonablemente barato y sencillo de instalar.

Con todas esas facilidades, uno puede sentirse tentado a colocar, sin más, un sistema de TV en el microscopio. Antes de proceder a tomar una decisión conviene analizar con cierto cuidado las limitaciones de un sistema como el descrito. En primer lugar, debe tenerse en cuenta que la máxima iluminación disponible en la pantalla de un microscopio de transmisión típico es de alrededor de 10 lúmenes/ πr^2 (según Sadashige, 1967). Como se puede comprobar en la tabla de la figura 5.7, no todas las cámaras de TV comerciales tienen una sensibilidad adecuada para el caso en estudio (debe aclararse, en honor a la verdad, que los datos de la tabla son de 1971 y que, muy posiblemente, existan cámaras de mayor calidad aunque es improbable que el factor de sensibilidad haya aumentado siquiera un orden de magnitud). De acuerdo con datos de cámaras comerciales (RCA, Imase orthicons), se obtiene una imagen de buena calidad a densidades de iluminación mayores a 100 luxes (1 lux = 0.1 lúmenes/ πr^2). Lo anterior obliga a utilizar intensificadores de imagen (ver figura 5.7) para poder contar con un sistema más o menos aceptable

Storage Type TV Cameras

Camera Tube	Sensitivity† (high light illumination on face plate)		Dynamic Range	Gamma	S/σ at high light (pk-pk/rms)	Center Resolution at high light (~ /mm)
	Flux at 30 fr/sec (lm/ft ²)	Density (1m sec/ft ²)				
Vidicon (video mode)	10 ⁻¹	3·10 ⁻³	10	.7	80	37
Vidicon (slow-scan mode)	10 ⁻²	3·10 ⁻⁴	9	.4	430 (ultimate)	34
Vidicon (Surveyor V S/C)	60	2	32	.7	100	42
SEC-Vidicon	10 ⁻²	3·10 ⁻⁴	30	.7	60	26
Image Orthicon (3")	2.5 · 10 ⁻²	8·10 ⁻⁴	20	.75	30-60	25
Image Orthicon (4½")	8·10 ⁻²	2·10 ⁻³	25	.75	90	25
Image Orthicon (high sens.)	10 ⁻⁵	3·10 ⁻⁷	10	.75	3	25
Image Intensifier-Vidicon	10 ⁻⁶ - 10 ⁻²	3·10 ⁻⁸ - 3·10 ⁻⁴	30	.7	80	20
Image Intensifier-Image Orthicon	10 ⁻⁷ - 10 ⁻²	3·10 ⁻⁹ - 3·10 ⁻⁴	25	.75	75	14

† Based on white light. The photocathode's spectral sensitivity must be applied to estimate the tube's response to other light.

Figura 5.7.-Características técnicas de algunos tipos comerciales de cámaras de TV. Véase cómo la sensibilidad (primera columna) es pequeña (excepto en el caso de los intensificadores de imagen) y que, el intervalo dinámico, que aparece en la tercera columna, es siempre menor de 30.

para detectar estructura fina débil en un patrón de difracción o en una imagen del microscopio.

A pesar de todo esto, la principal desventaja de una cámara de TV reside en su intervalo dinámico de operación tan reducido (como se ve en la citada figura 5.7, es del orden de 10 mientras que en una humilde placa fotográfica puede ser de hasta decenas de miles) lo cual, especialmente en el caso de estructura fina, resulta en una gran limitación.

e) Detectores bidimensionales de electrones

Habiendo analizado brevemente las limitaciones de los sistemas que se usan actualmente en microscopía electrónica de transmisión, vale la pena volver la mirada hacia una posibilidad hasta ahora inexplorada: los detectores bidimensionales de electrones. Aunque es cierto que existen algunos antecedentes del uso de detectores en algunas técnicas auxiliares asociadas al TEM (ver, por ejemplo, el trabajo de Eserton en espectroscopía de pérdida de energía de electrones, EELS, 1978) no se conoce aún ningún experimento sobre la utilización de un detector bidimensional multicanal en lugar de la placa fotográfica en el modo normal de operación de un microscopio.

Antes de proceder a la descripción del experimento realizado y de sus resultados, conviene hablar un poco de las particularidades de los detectores multicanales.

Debe aclararse, ante todo, que existe una gran variedad de detectores bidimensionales de radiación (ya sean rayos X, electrones, o cualquiera otra). Sin embargo, como se puede comprobar de ver la tabla de la figura 5.8, los que presentan mayor eficiencia son los de centelleo (aunque la tabla se hizo pensando en R-X, las consideraciones son válidas para electrones, cuando menos a nivel cualitativo). Entre estos detectores, los que presentan características de funcionamiento más atractivas son los llamados multicanales. Un detector multicanal es un detector

Characteristics of X-Ray Detectors^a

Detector	Resolution (keV)	Efficiency ^b
Gas proportional	1.7	0.5
Scintillation	4.8	1.0
Solid state (intrinsic Ge)	0.2	0.8

^aCo K_α radiation, E = 6.93 keV.

^bIntensity relative to scintillation detector.

Figura 5.8.-Comparación entre la resolución y la eficiencia de detectores de rayos X (también válido para electrones). Aunque su resolución en energía es menor (lo cual no importa para los fines de este trabajo), el detector de centelleo presenta la mejor eficiencia.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

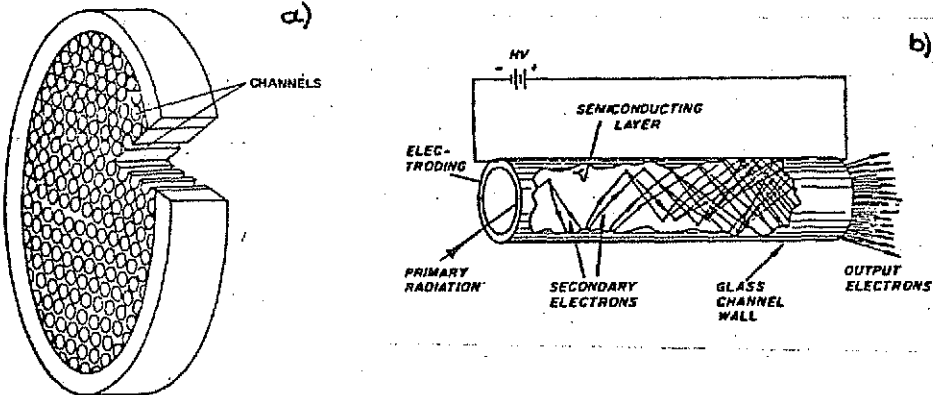


Figura 5.9.-a) Esquema de un detector multicanal, b) Representación de uno de los pequeños canales del esquema a). Al incidir un electrón, por efecto del campo eléctrico debido al alto voltaje HV, se crea un efecto cascada.

bidimensional formado por miles de pequeños tubos de vidrio (figura 5.9a) de entre 10 y 20 micras de diámetro (en el caso del MEPSICRON, del cual se hablará más adelante, el diámetro es de 20 micras). Cada uno de esos tubos (canales) recibe el impacto del electrón incidente y, por efecto del voltaje aplicado (que es de alrededor de 5000 volts) se crea un campo eléctrico que acelera a los electrones secundarios producidos, creandose un efecto cascada (figura 5.9b).

Las ventajas de un detector como estos son considerables: pequeño tamaño (menos de 5 cm de radio), alta ganancia, gran intervalo dinámico, poca sensibilidad a campos magnéticos (lo que no sucede en una cámara de TV, por ejemplo), poco consumo de potencia, etc. Como un ejemplo, la figura 5.10 presenta una gráfica de la ganancia de un detector multicanal típico contra el voltaje aplicado. es importante notar la linealidad de la respuesta del detector, aún mayor que el de una placa fotográfica.

Como un proyecto de colaboración entre los Institutos de Física y de Astronomía de la UNAM, se realizaron una serie de experimentos con un detector multicanal diseñado en el IAUNAM (Firmani et al., 1982) y bautizado como MEPSICRON (microchannel electron position sensor with time resolution), un esquema del cual se muestra en la figura 5.11. En el caso particular del MEPSICRON, la ganancia es de 10^8 electrones/cuenta y el intervalo dinámico de 10^6 (compárese con el pobre valor de 10 a 30 de una cámara de TV, como se mencionó antes). Además de las características generales de un multicanal, el MEPSICRON cuenta con un sistema electrónico de alta velocidad que permite registrar la posición de cada impacto en el detector.

Montaje del MEPSICRON en el TEM.

Al intentar colocar el MEPSICRON en el microscopio, la primera interrogante a la que hay que dar respuesta es acerca de dónde resulta más conveniente poner el detector. El lugar natural, por su facilidad de acceso (y porque no hay necesidad de hacer perforación alguna al microscopio) es el sitio

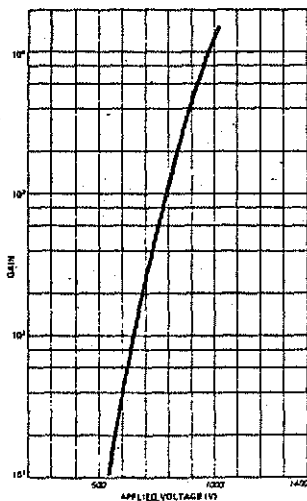


Figura 5.10.-Ganancia de un detector multicanal respecto al potencial aplicado. Tal ganancia permanece razonablemente lineal en un intervalo de, al menos, cuatro potencias de 10

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

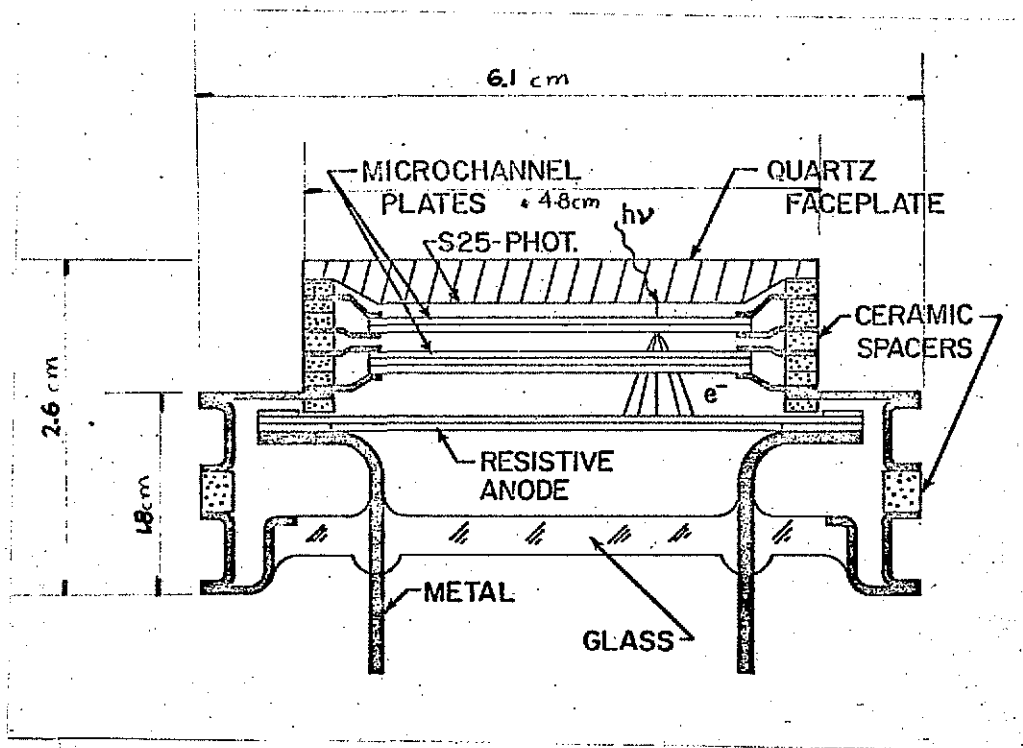


Figura 5.11.-Esquema del detector MEPSICRON. Obsérvense las placas microcanales, donde la radiación incidente produce un efecto cascada, que es registrado y amplificado por los circuitos electrónicos asociados. Cortesía del Dr. C. Firmani.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

dónde se coloca normalmente el detector de transmisión del STEM, como se ilustra en la figura 5.12, la cual muestra también el sistema total asociado al detector, que consta de una pequeña computadora de 32 KB (NOVA), la correspondiente interfase, memoria RAM para manipular imágenes en tiempo real y, por último un monitor de alta resolución para desplegar la información.

Además, hubo necesidad de diseñar y construir el contenedor del detector para montarlo en el TEM (figura 5.13). El recipiente en cuestión requería, por un lado, ser de las dimensiones adecuadas para colocarlo en el microscopio y por el otro, permitir hacer las conexiones requeridas por el MEPSICRON previniendo cualquier descarga a tierra (recuérdese que los voltajes de polarización necesarios son del orden de miles de volts).

Experimentos con el MEPSICRON

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

La figura 5.14 muestra el patrón de difracción de una muestra de MoS_2 donde se puede ver claramente una rica estructura de los puntos (los tonos de gris indican diferentes intensidades, desde el blanco hasta el más oscuro, en el original se podían apreciar colores). Sin embargo, resulta aún más interesante realizar un acercamiento ("zoom") de un punto de tal patrón y ver su estructura detallada (figura 5.15) que muestra una gran variedad de intensidades.

Los programas de computadora con que cuenta el sistema MEPSICRON permiten hacer histogramas de intensidades del punto desdoblado de la figura 5.15, como se puede ver en la figura 5.16, o bien presentar todo el patrón en "modulación y " (figura 5.17).

El punto interesante a resaltar en las dos últimas figuras es que los puntos de difracción aparte de estar desdoblados, presentan una estructura asimétrica. Una posibilidad para explicar tal asimetría puede encontrarse en la literatura especializada (en particular, en el libro de Schwartz

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

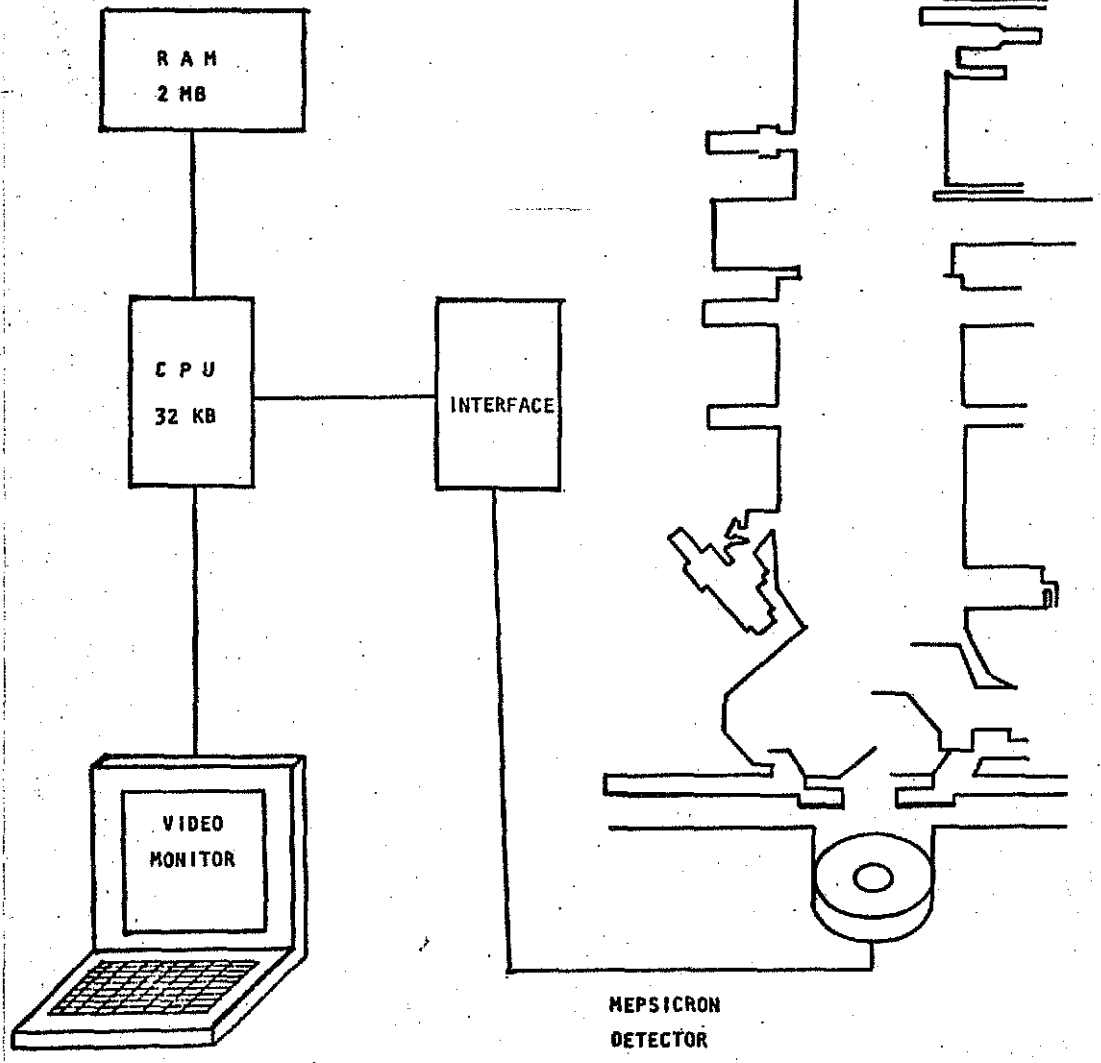


Figura 5.12.-Sistema MEPSICRON-TEM. La memoria RAM asociada permite manejar imágenes en tiempo real con un CPU realmente pequeño (de 32 KB).

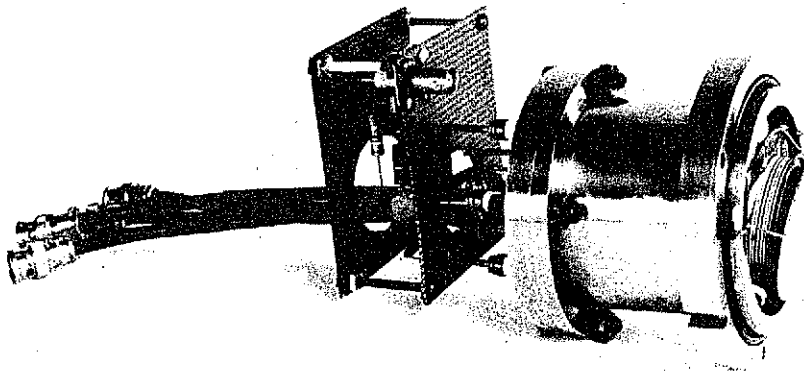


Figura 5.13.-El MEPSICRON colocado en el recipiente diseñado y construido ex-profeso. Tal recipiente requiera, por un lado, ser del tamaño adecuado para poder colocarlo en el microscopio y, además, permitir las conexiones del detector evitando descargas a tierra (el MEPSICRON requiere voltajes de 5000 volts o más).

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

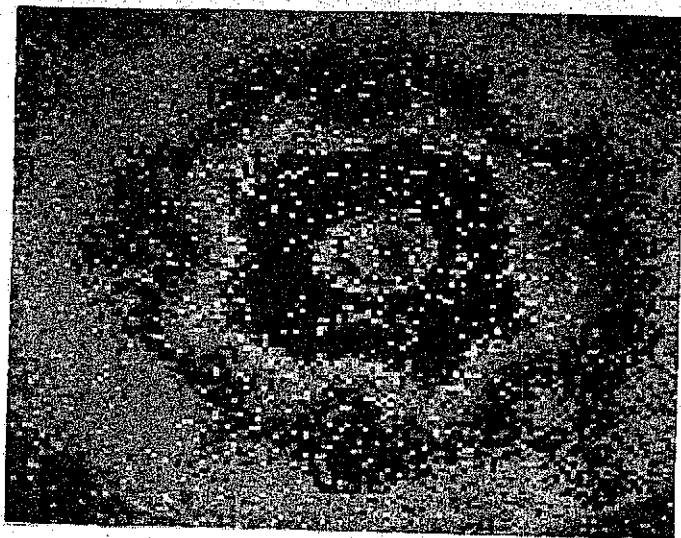


Figura 5.14.-Patrón de difracción de una muestra de molibdenita (MoS_2) tal y como se observa en el monitor del sistema MEPSICRON. Puede notarse con facilidad la rica estructura que tienen todos los puntos.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

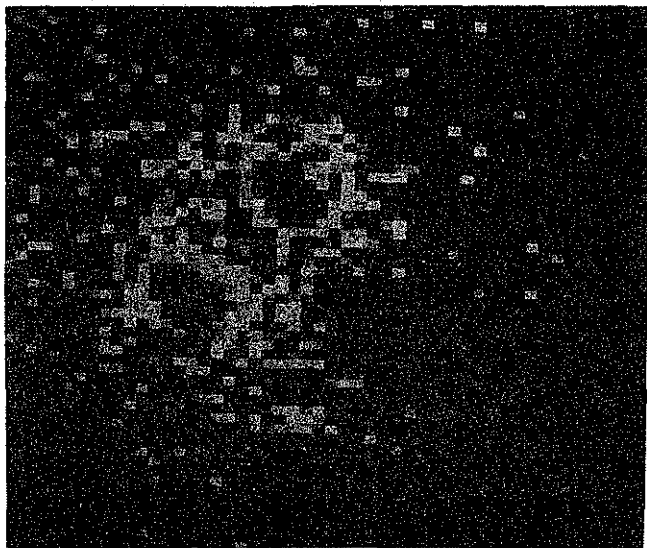


Figura 5.15.-Detalle de un haz difractado del patrón de molibdenita de la figura anterior. Se pueden observar un desdoblamiento y la asimetría de las reflexiones.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

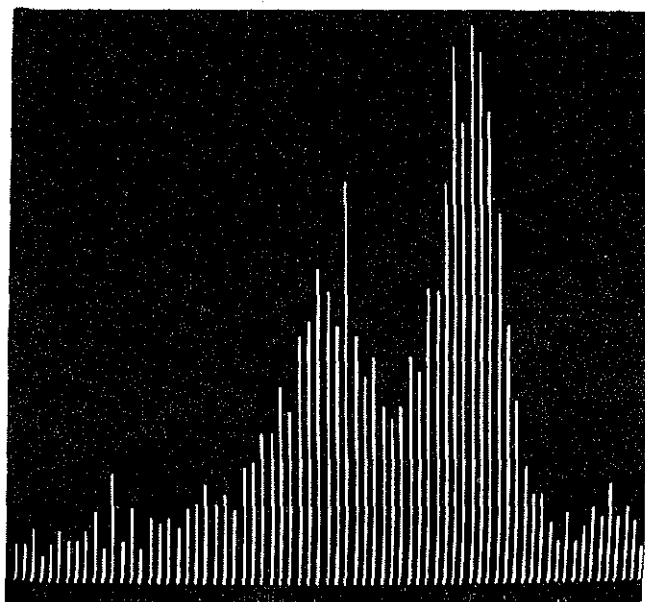


Figura 5.16.-Diagrama de intensidades del punto anterior.
Resulta más claro el carácter asimétrico de los puntos.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

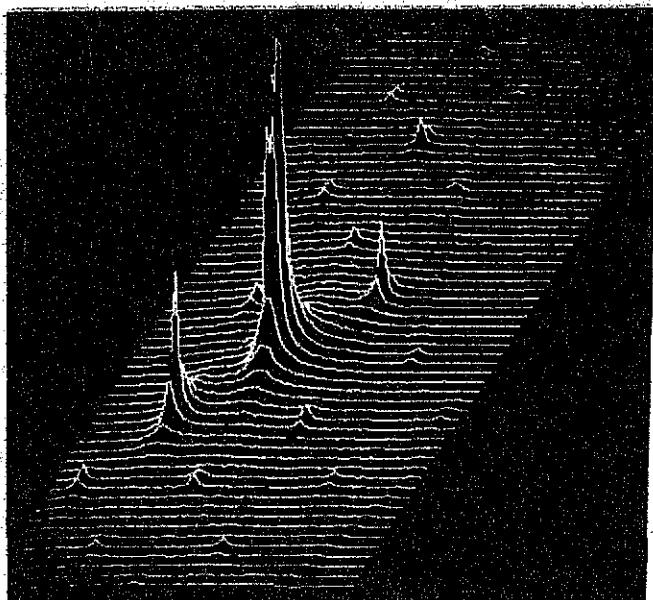


Figura 5.17.-Patrón de difracción presentado en "modulación Y" después de haber sido resistado en el MEPSICRON. Nótese como también algunos puntos presentan asimetría.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

y Cohen). La figura 5.18 (tomada del Schwartz-Cohen) muestra, con líneas punteadas, la forma predicha para una reflexión de Brass en un cristal perfecto sin absorción. La curva b, por otro lado, predice asimetría en el caso de tener en cuenta la absorción (esta última curva se conoce con el nombre de Darwin-Prins). De esto se desprende que el análisis detallado de la asimetría de los puntos de un patrón de difracción de electrones es posible obtener información sobre las propiedades de absorción de una muestra. Tal análisis es ahora posible con detectores como el NEPSICRON.

En otro orden de cosas, la figura 5.19 muestra el haz transmitido del patrón de difracción de una partícula icosaedral de oro, que muestra una extrema estructura no observada anteriormente. La figura 5.20, por su parte, es el resultado de la simulación, usando de nuevo el multicitado método multicapa, del patrón de difracción de un icosaedro de 57 átomos. La similitud entre las figuras 5.19 y 5.20 es evidente y permite pensar ahora en realizar cálculos dinámicos de difracción exactos y compararlos con resultados experimentales que muestren un detalle comparable.

Además, es posible obtener información adicional de las fotografías de las figuras 5.19 y 5.20. Por ejemplo, de la literatura se sabe (Yang, 1979 y Yang, José-Yacamán y Heinemann, 1979) se puede comprobar que los ocho lados que muestran las dos figuras mencionadas, corresponden a la orientación "edse" de un icosaedro. De esta forma, en este caso ha sido posible determinar la orientación de una partícula pequeña a partir de la simple observación de la simetría del orden cero de su patrón de difracción experimental.

Cabe remarcar que los resultados presentados no contienen ningún tipo de procesamiento por computadora, lo cual, como se mostró anteriormente, acrecentaría aún más la calidad de las imágenes para posibles estudios o comparaciones.

En resumen, habiendo analizado en forma sucinta las características de la placa fotográfica, del microdensitómetro, de la cámara de TV y de los

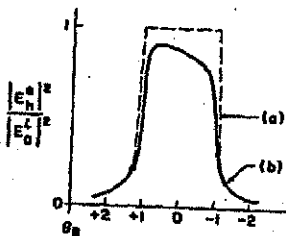


Figura 5.18.-El diagrama muestra la predicción, usando teoría dinámica convencional, de los puntos de difracción de un cristal perfecto para dos casos: (a) sin absorción y (b) tomando en cuenta el factor absorción. La curva (b) muestra, como principal diferencia con respecto al caso (a), asimetría. Esto podría explicar el efecto de figuras como la 5.16.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

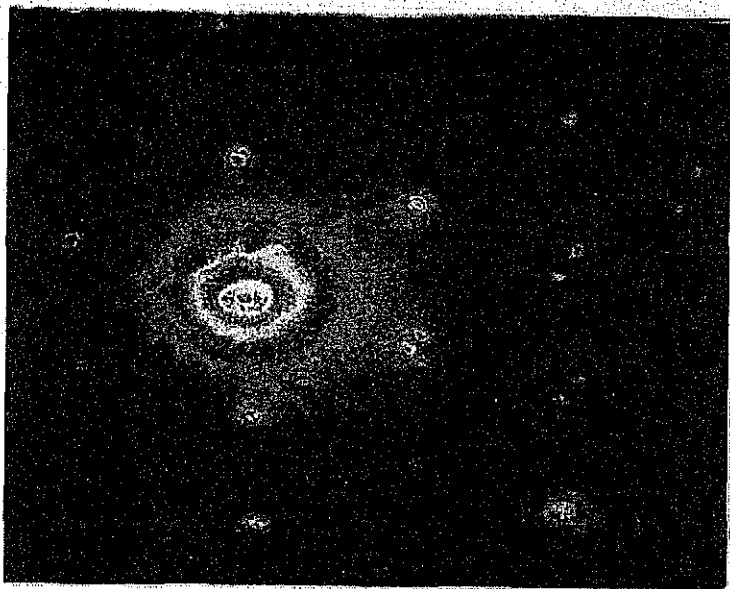


Figura 5.19.-Haz central del patrón de microdifracción de una partícula icosaédral de oro tal y como se observa en el sistema MEPSICRON. Los tonos de gris indican una gran variación en las intensidades cuyo origen no está del todo claro.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

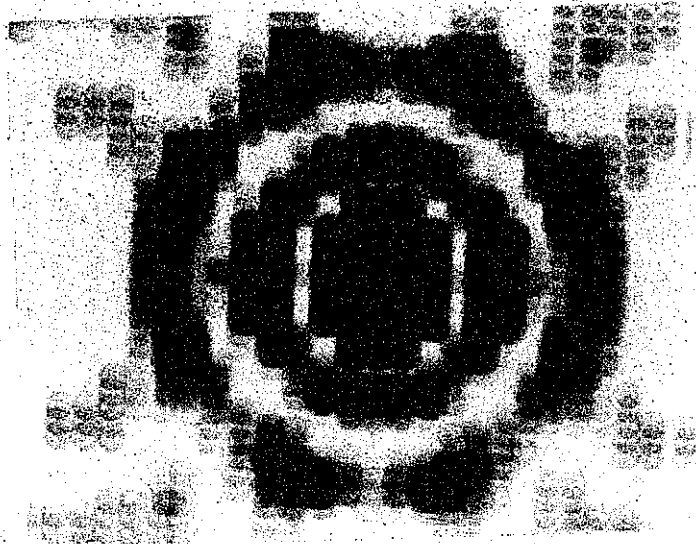


Figura 5.20.-Simulación del haz central de un patrón de difracción de un icosaedro usando el método multicapa. Obsérvese la semejanza con el patrón experimental de la figura anterior.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

detectores multicanales, puede afirmarse que estos últimos presentan una serie de ventajas que permiten pensar en su uso rutinario en un TEM. entre otras, las principales características que son superiores en detectores como el MEPSICRON son:

- 1) Gran intervalo dinámico (10^6), muy por encima tanto de la placa (10^4) como de la cámara de TV (40 en las de mayor calidad).
- 2) Tiempo de respuesta muy pequeño, lo cual hace prácticamente nulo el error de umbral.
- 3) Bajo consumo de potencia, despreciable si se compara con una cámara de video.
- 4) Intervalo lineal mayor que los de los otros sistemas.
- 5) Alta resolución espacial (de 20 micras en el caso del MEPSICRON, pero susceptible de reducir a menos de 5 micras).
- 6) Es un sistema que funciona en tiempo real.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

*

C A P I T U L O V I

CAPITULO VI

SUMARIO, CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS

Sin pretender haber cubierto todas las posibilidades en el estudio de la estructura fina en difracción de electrones, se ha mostrado, en opinión del autor, cómo es posible recurrir al patrón de difracción para explicar algunos fenómenos interesantes.

Es importante, sin embargo, evitar que los árboles hagan perder de vista el bosque; es decir, se hace obligatorio un análisis, aunque sea sucinto, de los problemas de física que se hallen detrás de los resultados presentados.

a) Catálisis y difracción de electrones

El material contenido en el capítulo III, amén de su interés puramente académico, permite elucubrar acerca de algunos puntos interesantes que pueden tener relevancia en el campo de la catálisis. En efecto, se sabe que la actividad catalítica de un material está relacionada con la cantidad de sitios activos disponibles en la muestra. En ese sentido, es claro que, si los experimentos muestran patrones con puntos prohibidos, y si, como se espera haber demostrado en éste trabajo, existe un margen de plausibilidad para el modelo que correlaciona puntos prohibidos con la presencia de rampas en las muestras; entonces se refuerza el argumento de que los catalizadores buscan tener mayor superficie (una partícula "wedge-shaped" tiene mayor área superficial que otra con, por ejemplo, forma exterior de cubo o redondeada) mediante el facetamiento. Es importante recalcar que el efecto de las cuñas no es exclusivo de una cierta orientación, como se mostró en el capítulo correspondiente.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Por otro lado, la introducción de vacancias superficiales como mecanismo para explicar la gran intensidad de las reflexiones anormales, permite pensar que, tal vez, la rugosidad es un estado adecuado para las partículas de cierto tamaño. Si tal aserto es verdadero, se tendrá entonces una forma de establecer una correlación entre la actividad catalítica y la rugosidad, esto podría ser importante en el futuro para lograr el diseño de un catalizador ad hoc. Esto último se ve reforzado con los resultados termodinámicos, señalados en su momento, que indican una estructura rugosa (entendiendo rugosidad en el sentido restringido antes convenido) como forma de equilibrio en muchos cristales.

El paso siguiente en este problema consistiría en tratar de encontrar una correlación más profunda entre la distribución de sitios superficiales y variaciones perceptibles en el patrón de difracción, tomando en cuenta tamaño de las partículas, interacción con el sustrato, temperatura y diversos tipos de potenciales interatómicos.

b) Modulaciones Periódicas

Si bien es cierto que autores como Balluffi han pretendido explicar ciertos puntos extras en un patrón de difracción de electrones como causados por arreglos de dislocaciones con cierta periodicidad, existen ciertas razones físicas y geométricas que permiten cuestionar la presencia de dislocaciones con un espaciamiento tan periódico como el del modelo de Balluffi. Los resultados del capítulo II permiten explicar las mismas características con la gran ventaja de que si existen razones físicas que avalen la aparición de escalones en la superficie. En efecto, las investigaciones de Mutschschiev indican que la aparición de escalones y "kinks" en películas delgadas metálicas es un fenómeno harto frecuente.

Tal resultado es importante, pues los escalones y "kinks" en una película delgada cambian, considerablemente, las probabilidades de absorción en uno u otro sitios, lo cual es un factor que debe considerarse en crecimiento de partículas, en la

determinación de la forma de equilibrio y también en los fenómenos de catálisis. El conocimiento de todo ello permitiría lograr un avance considerable en la comprensión de los mecanismos de interacción atómica en metales.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

c) Decaedros : bcc vs. fcc-de Wit

Detrás del problema de las partículas decaedrales se esconde un problema de gran trascendencia en física de partículas pequeñas, pues no se trata únicamente de defender un modelo contra otro, sino de preguntarse acerca de si las leyes físicas que rigen el comportamiento de las partículas pequeñas son diferentes a las ya conocidas.

Si se reflexiona un poco, se comprenderá la importancia de que el oro sea bcc en partículas pequeñas. Las preguntas que deben responderse son varias: primero, ¿de verdad existe la estructura bcc en oro?. El material del capítulo IV resalta la enorme dificultad para responder tal cuestionamiento, pues las diferencias entre un cristal bcc y otro fcc con disclinaciones son imperceptibles en términos experimentales. Otra pregunta sería: si existen realmente decaedros bcc, ¿en qué momento hay un cambio bcc \rightarrow fcc?; si no los hay, ¿cual es, entonces, el mecanismo de crecimiento bajo disclinaciones?, en otras palabras, cómo crecen partículas sometidas a deformación?. Recientemente, se han presentado estudios que pretenden demostrar la existencia de partículas de oro sometidas a un campo de esfuerzos (lo cual echaría por tierra el modelo bcc) pero los argumentos de tal afirmación, basados en contraste de micrografías, son realmente discutibles (Marks, 1984).

El valor de los cálculos presentados reside en la evidencia de que los dos modelos producen patrones de difracción prácticamente iguales y no es posible, por el momento, utilizar técnicas de TEM para dar una respuesta definitiva al asunto. Tal vez con la construcción de microscopios de más alta resolución, que posean dispositivos de corrección de aberraciones y detectores aún más poderosos que el MEPSICRON, podría llegar a disiparse la duda acerca de la

estructura de las partículas decaedrales.

d) MEPSICRON

La introducción de detectores como el descrito en el capítulo V puede abrir una nueva era en la microscopía de transmisión y otras técnicas asociadas. El simple hecho de poder observar tal detalle en patrones de difracción constituye un primer paso importante en el camino hacia una resolución atómica y aún subatómica en el TEM. Sin embargo, sería conveniente realizar experimentos tendientes a observar imágenes (no solo patrones) en el MEPSICRON, así como utilizarlo en técnicas de espectroscopía de pérdida de energía de electrones (EELS) donde, actualmente, resulta muy difícil registrar conteos débiles que son causados por una gran cantidad de procesos inelásticos (interacción plasmón-electrón, electrón-plasmón, etc.) y que resultan importantes en el estudio del comportamiento y propiedades de la materia.

Resulta interesante, en otro orden de cosas, el comparar las figuras 5.4 y 5.11, donde se presentan los haces centrales obtenidos en el MEPSICRON y mediante la digitalización de un negativo de una placa fotográfica. La calidad superior de las fotografías del MEPSICRON resulta evidente, amén de que se han obtenido en tiempo real.

e) Resumen

Como comentario final, pueden destacarse los puntos siguientes como aportaciones de este trabajo:

- 1) Es posible utilizar el TEM como un instrumento sensible a características superficiales de los materiales. Esto es importante ya que, tradicionalmente, se ha considerado al microscopio de transmisión como un instrumento adecuado para estudios del volumen de una muestra. Ejemplos claros de este aserto son las simulaciones con escalones,

rampas y vacancias que se han presentado.

2) Las vacancias de la superficie de una muestra (rugosidad) constituyen un elemento importante para explicar algunas anomalías en patrones de difracción de partículas pequeñas. Además, las vacancias pueden jugar un papel importante en las propiedades termodinámicas de tales partículas, papel que, hasta muy recientemente, no ha sido explorado como se merece.

3) El patrón de difracción permite, en principio, distinguir entre una estructura bcc y una fcc deformada. Desafortunadamente, las diferencias entre ambas resultan tan pequeñas que no son, por el momento, distinguibles experimentalmente. Sin embargo, el resultado muestra como el estudio de la estructura que podría llamarse "ultrafina", permite detectar desplazamientos tan pequeños como son los que distinguen a los modelos bcc y fcc con disclinación.

4) El uso de detectores como el MEPSICRON, planteado en este trabajo, abre la posibilidad de detectar estructura realmente fina en difracción de electrones, lo cual revive la importancia de hacer cálculos dinámicos que muestren pequeños detalles que no eran detectables por la tradicional placa fotográfica. Por otro lado, este tipo de detectores bidimensionales promete tener una muy importante aplicación en la microscopía electrónica aplicada a la Biología, pues es sabido que en ese caso las muestras son muy susceptibles de ser dañadas por el haz de electrones. De tal forma, el uso del MEPSICRON permitiría usar dosis pequeñas de radiación que no destruyan la muestra y tener, a pesar de eso, una buena cantidad de información acerca de la estructura molecular del material en estudio, información que no puede extraerse fácilmente de la placa fotográfica.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

*

REFERENCIAS
BIBLIOGRAFICAS

REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

A.W. Adamson. Physical Chemistry of surfaces. Interscience Publishers, New York, 1967

B.G. Baslev. (1965). Nature, 208, 674

F.J. Baltá Calleja and R. Hosemann. (1980). J. Polymer Sci., 18, 1159

F.J. Baltá Calleja y R. Hosemann. (1984). Mundo Científico, 4, 78

D.W. Blakely and G.A. Somorjai. (1977). Surface Sci., 65, 419

R.W. Balluffi, S.L. Sass and T. Schober. (1972). Phil Mag., 26, 585

F.C. Billingsley in Advances in optical and electron microscopy, volume 4. Academic Press, New York, 1971.

G.A. Basset. (1958). Phil. Mag., 3, 1042

D.K. Bowen and C.R. Hall. Microscopy of materials. MacMillan Press, London, 1975.

N. Cabrera. (1964). Surface Sci., 2, 320

J.W. Cahn.(1968).Trans. A.I.M.E.,242,166

V. Castaño, tesis de licenciatura en Ingeniería física, U.I.A.,México, 1982

V. Castaño, A. Gómez y M. José Yacamán.(1984). Surface Sci.,146,L587

V. Castaño, A. Gómez y M. José Yacamán.Correspondencia privada,1984

J.M. Cowley and A.F. Moodie.(1957).Acta Cryst.,10,609

J.M. Cowley and H. Shuman.(1973).Surface Sci.,38,53

J.M. Cowley and J.H.C. Spence. (1981). Ultramicroscopy, 6,359

J.M. Cowley.(1981).Ultramicroscopy,7,181

J.M. Cowley. Diffraction Physics. American Elsevier, New York, 1975

D.C. Champeney. Fourier transforms and their physical applications. Academic Press, New York, 1977.

D. Cherns.(1974).Phil.Mag.,30,549

R.W. Ditchburn. Light. Academic Press, New York, 1976.

A.J. Dragt. (1982). J. Opt. Soc. Amer., 72, 372

M. Drechsler in Surface Mobilities in Solid Materials, ed. Vu Thien Binn. Plenum Press, New York, 1983.

D. van Dyck. (1975). Phys. Stat. Sol. (b), 72, 321

D. van Dyck. (1979). Phys. Stat. Sol. (b), 52, 283

E.H. Eberhardt. ITT electro-optical products division, technical note No. 127, august 1980.

J.W. Edington. Electron diffraction in the electron microscope, Vol. 2. Philips technical library, Eindhoven, 1975

R.F. Eserton. (1978). Ultramicroscopy, 3, 39

G.I. Finch, A.G. Quarrell and H. Willman. (1935). Trans. Faraday Soc., 31, 1051

C. Firmani, E. Ruiz, C. Carlson and F. Paresce. (1982). Rev. Sci. Instr., 53, 570

C. Firmani, L. Sales, R. Henriquez, E. Ruiz, A. Gómez, D. Romeu, R. Pérez, V. Castaño, P.S. Scabes and M. José-Yacamán (1984). Ultramicroscopy, in press

A. Gómez, P. Hernández and M. José-Yacamán.(1982).Surf. and Interfacr Anal.,4,120

A. Gómez, P.Schabes-Retchkiman, M. José-Yacamán and T. Ocaña.(1983). Phil.Mas.,47,169

A. Gómez.(1984).Res. Mechanics,12,1

P. Goodman and A.F. Moodie.(1974).Acta Cryst.,A30,280

A. Guinier.(1959).Sol. State Phys.,9,293.

S. Hasstrom, H.B. Lyon and G.A. Somorjai.(1965).Phys. Rev. Letters,15,491

K.J. Hanszen in Advances in optical and electron microscopy, volume 4. Academic Press, New York, 1971.

W.F. Harris.(1977).Scienttific American,december pag. 130

P. Heilmann,W.A.T. Clark and D.A. Risney.(1982).Ultramicroscopy,9,365

K. Heinemann, M. José-Yacamán, C.Y. Yang and H. Popp.(1979).J.Crystal Growth,47,187

M. Henzler.(1970).Surface Sci.,19,159

K.H. Herrmann, D. Drah1, H.P. Rust and O. Ulrichs. (1976). *Optik*, 44, 393

J.C. Heyraud and J.J. Métois. (1980). *Surface Sci.*, 100, 519

P.B. Hirsch, A. Howie, R.B. Nicholson, D.W. Pashley and M.J. Whelan. *Electron microscopy of thin crystals*. Butterworth, London, 1965

R. Hosemann. (1949). *Z. Phys.*, 127, 16

R. Hosemann. (1951). *Acta Cryst.*, 4, 520

R. Hosemann. (1952). *Acta Cryst.*, 5, 612

M.A. van Hove, R.J. Koestner, P.C. Stair, J.P. Biberian, L. Kesmodel, I. Bartos and G.A. Somorjai. (1981). *Surface Sci.*, 103, 189

A. Howie and L.D. Marks. (1984). *Phil Mag. A*, 49, 95

S. Iijima. (1981). *Ultramicroscopy*, 6, 41

S. Ino. (1966). *J. Phys. Soc. Japan*, 21, 346 B.K. Jap and R.M. Glaeser. (1978). *Acta Cryst.*, A34, 94

K. Ishizuka and N. Usuda. (1977). *Acta Cryst.*, A33, 740

M. José-Yacamán, K. Heinemann, C. Yang and H. Poppa. (1979). J. Crystal Growth, 47, 187

M. José-Yacamán and J.M. Domínguez. (1979). Surface Sci., 87, 263

M. José-Yacamán, A. Gómez and D. Romeu. (1980). KINAM, 2, 203

M. José-Yacamán and P. Schabes-Retchkiman. (1984). Surface Sci., 144, L439

M. José-Yacamán, K. Truszkowska, A. Gómez, V. Castaño and E.P. Zironi. (1984). Phil. Mag., in press

W. Krakow and D.G. Ast. (1976). Surface Sci., 58, 485

W. Krakow, D.G. Ast, W. Goldfarb and B.M. Siesel. (1976). 33, 985

W. Krakow, A.L.J. Chans and S.L. Sass. (1977). Phil. Mag., 35, 575

W. Krakow. (1979). Ultramicroscopy, 4, 55

W. Krakow. (1981). Surface Sci., 111, 503

W. Krakow. (1982). Thin Solid Films, 93, 235

W. Krakow. Proc. 10th Int. Conf. on electron microscopy, Hamburg, West Germany, 1982

E.A. Kurz, American laboratory, march 1979.

L. Marks and D.J. Smith. (1981). J. Crystal Growth, 54, 425

L. Marks and D.J. Smith. (1983). J. Microscopy, 130, 249

L. Marks. (1983). Phys. Rev. Letters, 51, 1000

L. Marks. (1984). Phil Mag. A, 49, 81

L. Marks. Proc. MRS meetings, Boston, Mass., 1984

H. Melle and E. Menzel. (1978). Z. Naturforsch, 33a, 282

H. Mskurz. Solid surfaces and interfaces. Dover, New York, 1966.

N.B. Mind and F. Rosenberser, Phys. Rev. B, in press

B. Mutaftschiev. (1976). CRC Critical Rev. Solid State Sci., 6, 157

F.R.N. Nabarro. Theory of Crystal dislocations, Clarendon Press, Oxford, 1967

K. Oba, Hamanatsu TV Co., application
RES-0792-01, 1979.

D.W. Pashey and M.J.
Stowell. (1963). Phil. Mag., 8, 1605

D.L. Pérez, D. Romeu and M.
José-Yacamán. (1982). Appl. Surface Sci., 10, 135

G. Radi. (1970). Acta Cryst., A26, 41

RCA, Image orthicons, catalogue No. CAM-800,
march 1968.

K. Sedashige. (1967). Appl. Optics, 6, 2179

W.O. Saxton. Computer techniques for image
processing in electron microscopy, Advances in
electronics and electron physics, Academic Press,
1978

P.S. Schabes-Retchkiman and M.
José-Yacamán. (1982). App. of Surf. Sci., 11/12, 149

L.H. Schwartz and J.B. Cohen. Diffraction
from materials. Academic Press, New York, 1977.

A.W. Searcy. (1983). J. of Solid State
Chem., 48, 93

D.J. Smith. (1981). J. Crystal Growth, 54, 433

D.J. Smith.(1983).J. Catal.,81,107

J.H. Spence.(1977).Acta Cryst.,A34,112

J.H. Spence,Proc. 10th Int. Conf. on
electron microscopy, Hamburg,West Germany,1982

L.E. Tanner.(1966).Phil Mag.,14,111

Y. Tanishiro, H. Kanamori, K. Takayanagi and
G. Honjo.(1981).Surface Sci., 111,395

S. Takasi.(1962).Acta Cryst.,15,1311

K. Truszkowska and M.
José-Yacamán.(1983).Surface Sci.,127,L159

P.S. Turner and J.M.
Cowley.(1981).Ultramicroscopy,6,125

R.M. Wilcox.(1967).J. Math. Phys.,8,962

R. de Wit.(1972).J. Phys. C,5,529

K.B. Wolf en "Métodos de Lie en Óptica
ondulatoria con aberraciones", León, Gto., Méx.,1985

K. Yagi, K. Kobayashi, N. Osakabe, Y.
Tanishiro and G. Honjo.(1979).Surface Sci.,86,174

C.Y. Yang.(1979).J. Crystal Growth,47,274

C.Y. Yang, M. José-Yacamán and K. Heinemann.(1979).J. Crystal Growth, 47,283

J.M. Ziman. Principles of the theory of solids. Cambridge University Press, Cambridge, 1964.

*

A N E X O

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

ANEXO

Este anexo contiene reimpresión y prueba de salera de dos artículos de investigación que fueron publicados utilizando material de la presente tesis.

SURFACE SCIENCE LETTERS

MICRODIFFRACTION AND SURFACE STRUCTURE OF SMALL GOLD PARTICLES

V. CASTAÑO, A. GÓMEZ and M. JOSÉ YACAMÁN

*Universidad Nacional Autónoma de México, Instituto de Física, Apartado Postal 20-364,
Delegación Alvaro Obregón, 01000 Mexico, DF, Mexico*

Received 7 March 1984; accepted for publication 2 July 1984

STEM microdiffraction studies from small gold particles grown by vacuum evaporation onto KCl are reported. The patterns show kinematically forbidden spots which are sometimes as intense as the normal fcc spots. Particles with well defined shapes and wedges were studied by weak beam dark field techniques. Computer simulated patterns indicate that wedge-shaped crystals with surface vacancies and kinks produce forbidden reflections with intensities which are in agreement with the experimental observations. It is concluded that the forbidden spots are due to a combination of shape effects and surface roughness of the particles. Therefore microdiffraction patterns from individual particles can be used to evaluate surface roughness.

Small particles of noble metals are the most widely used catalysts. Still, very little is known about the details of the crystal structure of small particles, particularly in the size range of 20–200 Å diameter. With the use of modern scanning transmission electron microscopy (STEM), it is possible to focus an electron probe on an individual particle and obtain its diffraction pattern. If the electron beam is kept sufficiently parallel, the spots are sharp enough and the crystal structure of the particle may be obtained in a straightforward way. However, microdiffraction patterns usually contain a number of fine structure features and forbidden reflections that provide additional information about the particle structure.

In this paper we report microdiffraction studies of individual gold particles grown by evaporation onto a KCl substrate. In particular we discuss forbidden reflections observed in the patterns. The particles were prepared by evaporation of gold, in a vacuum of 10^{-7} Pa, onto a vacuum cleaved KCl surface. The substrate temperature during evaporation was 350°C. The particles were supported on a carbon film and mounted on grids for TEM examination. A JEOL 100-CX STEM microscope was used to obtain images and diffraction patterns from particles with sizes between 20 and 200 Å. The spot size used for microdiffraction was 250 Å of diameter with a beam divergence of 5×10^{-4} rad. The particles were isolated enough in the substrate to avoid overlap from several particles in the diffraction patterns.

0039-6028/84/\$03.00 © Elsevier Science Publishers B.V.
(North-Holland Physics Publishing Division)



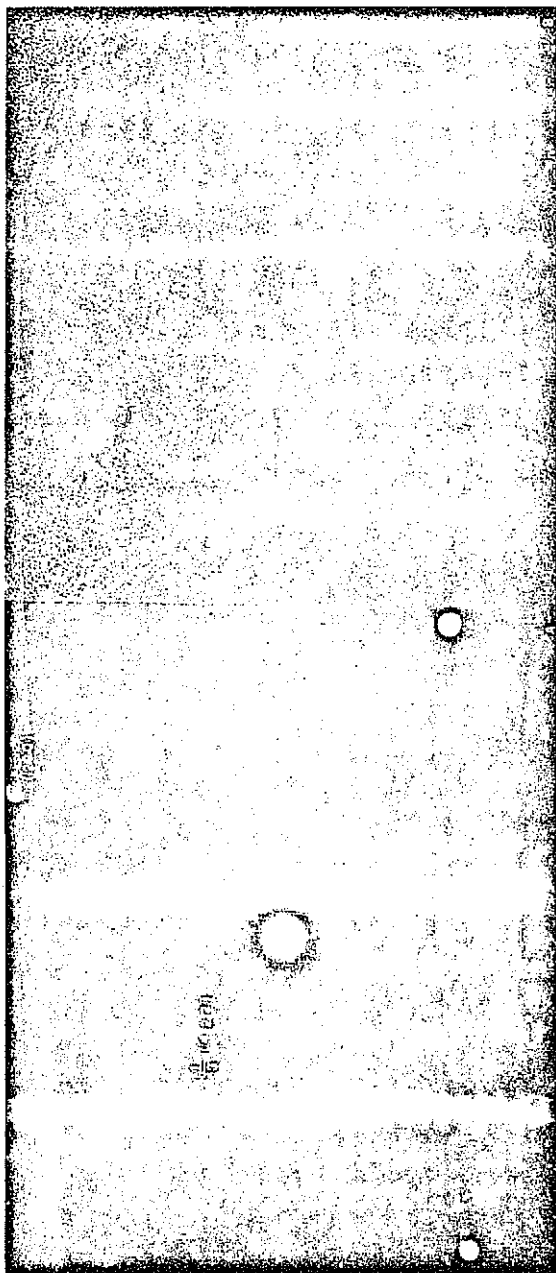


Fig. 1. Bright field image and corresponding microdiffraction pattern from a gold particle. The $\{422\}$ forbidden reflections are indicated on the pattern.

Fig. 1 shows an image and the corresponding diffraction pattern from a gold particle. The pattern can be indexed as corresponding to a $\langle 111 \rangle$ fcc zone axis. In addition to the spots of the $\langle 111 \rangle$ zone, six forbidden reflections can be observed. These reflections correspond to an interplanar distances of 2.49 Å and can be indexed as $\frac{1}{3}\langle 422 \rangle$ in terms of the fcc lattice. Other extra reflections were observed in other zone axes which are summarized on table 1. The extra reflections can be indexed in terms of a hexagonal net with parameters $a = b = a_s$ and $c = \sqrt{6}a_s$, where a_s is the nearest neighbour distance of the gold. The reflections in table 1 do not include the case of single or multiple twinned particles and are referred only to single crystalline particles. Dark field and tilting experiments were used to select single crystal particles since twin contrast is easily recognized in dark field images [1].

Extra reflections of this type have been observed in the past for continuous gold films [2-4] and large gold particles [5,6]. A number of interpretations have been offered in the literature to explain these reflections. Cherns [4], for example, has proposed that hexagonal reflections appear as a result of mono-

Table 1
Hexagonal reflections present in Au particles; $a = 2.88$ Å, $b = 2.88$ Å, $c = 7.05$ Å

(hkl)	d (Å)
(00.1)	7.05
(00.2)	3.52
(10.0)	
(01.0)	2.49
($\bar{1}$ 1.0)	
(10.1)	
(01.1)	2.35
($\bar{1}$ 1.1)	
(00.3)	
(01.2)	2.03
($\bar{1}$ 1.2)	
(01.3)	1.71
($\bar{1}$ 1.3)	
(01.4)	
($\bar{2}$ 1.1)	1.43
(12.0)	
(11.2)	1.33
($\bar{1}$ 2.2)	
(20.2)	1.17
($\bar{2}$ 1.4)	1.15

atomic steps on the film surface which break the fcc stacking sequence and make the kinematic structure factor non null. Heyraud and Métois [5] and Takayanagi and co-workers [6] have explained them in terms of surface reconstruction. In both models the intensity of the hexagonal spots is expected to be about 10^{-2} times the intensity of the normal fcc reflections since the effect is restricted to the surface layer. A striking feature of fig. 1 is the fact that hexagonal reflections are as strong as the allowed fcc reflections. This is also the case for other zone axis. In all cases the intensity was comparable to that of the allowed reflections.

In a small particle, due to its finite size it is most likely that many

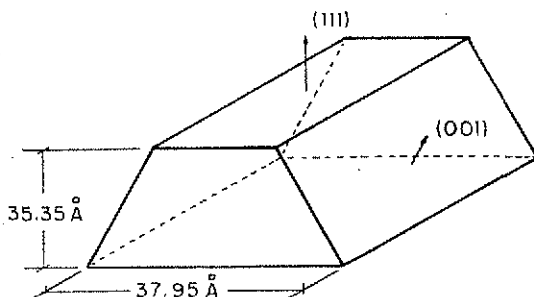


Fig. 2. (a) Simulated shape of a (111) oriented particle. (b) Computer simulated diffraction pattern of a particle with 753 atoms; weak $\frac{1}{3}[422]$ reflections are observed. (c) Computer simulated diffraction pattern of the same particle but now containing 10% of surface vacancies; strong $\frac{1}{3}[422]$ spots are observed.

incomplete fcc unit cells will produce the breaking of the fcc diffraction rules in a way similar to that pointed out by Cherns [4]. In addition, surface roughness which has been reported in noble metal particles [7] might increase this effect.

In order to calculate the diffracted beam intensities, the multislice [8] form of the dynamical theory has been used. In contrast with the conventional Bethe approach we are not limiting the number of beams that are interacting dynamically [8]. In the calculation three slices have been included between subsequent planes in each of the simulated cases (absorption was neglected). The crystalline potential was obtained from the atomic scattering factors of gold in the standard way [8].

The simulated specimen was generated by calculating the positions of all the atoms in the particle. Fig. 2a shows the theoretical shape of the particle used in the calculation. This particle has a {111} face parallel to the substrate. Fig. 2b shows a theoretical pattern for the particle containing 753 atoms and 12 layers (i.e., an integral number of layers of the standard {220}, {422},... etc. reflections, now that the forbidden spots $\frac{1}{3}\{422\}$ are observed. However, the intensity of these spots is four times lower than that of allowed ones. The introduction of 10% bulk vacancies randomly distributed on the particle did not produce any important change in the intensities of the extra spots.

However, if surface vacancies and kinks are included into the calculation (for the same particle of fig. 2b), the forbidden reflections become very intense, as shown in fig. 2c. A concentration of about 10% of surface vacancies and kinks is required to obtain good agreement between the calculated and observed intensities. The results indicate that the presence of strongly forbidden reflections is the result of a combination of shape effects and surface roughness.

In a small crystal with a polyhedral shape, atoms located at the corners and edges will have a coordination different from that of the bulk atoms and will contribute to the forbidden scattering intensity. In a particle with smooth faces and a diameter of $> 50 \text{ \AA}$, these atoms will substantially represent only small fraction increases. The required amount of 10% surface vacancies assumed in our calculations is not unreasonable in view of the recent results of Pérez et al. [7], Ming and Rosenberger [10] and Searcy [12], which indicate that a particle with a rough surface structure might correspond to a minimum energy configuration. On the other hand, even though the particles were grown in UHV, gas impurities are still expected to be adsorbed on the surface during the growth of the particle. At the deposition temperature, impurity adsorption might lead to a rough surface, as shown by Mutaftschiev [11].

It then appears that the study of forbidden reflections in microdiffraction patterns of small particles is a powerful technique to study its surface roughness and might provide some insight in the nature of the active sites on surface reactions.

The authors are indebted to J. Reyes and A. Vázquez for technical assistance.

REFERENCES

- [1] M.J. Yacamán, C. Yang, K. Heinemann and H. Poppa, *J. Crystal Growth* 47 (1979) 187.
- [2] D.W. Pashey and M.J. Stowell, *Phil. Mag.* 8 (1963) 1605.
- [3] W. Krakow, *Surface Sci.* 111 (1981) 503.
- [4] D. Cherns, *Phil. Mag.* 30 (1974) 549.
- [5] J.C. Heyraud and J.J. Métois, *Surface Sci.* 100 (1980) 519.
- [6] Y. Tanishiro, H. Kanamori, K. Takayanagi, K. Yagi and G. Honjo, *Surface Sci.* 111 (1981) 395.
- [7] O.L. Pérez, D. Romeu and M.J. Yacamán, *Appl. Surface Sci.* 10 (1982) 135.
- [8] J.M. Cowley, *Diffraction Physics* (North-Holland, Amsterdam, 1975).
- [9] M.J. Yacamán, A. Gómez and D. Romeu, *KINAM* 2 (1980) 203.
- [10] N.B. Ming and F. Rosenberger, *Phys. Rev. B*, in press.
- [11] B. Mutaftschiev, *CRC Critical Rev. Solid State Sci.* 6 (1976) 157.
- [12] A. Searcy, *J. Solid State Chem.* 48 (1983) 93.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

- 5 DEC. 1984

USE OF TWO-DIMENSIONAL SINGLE ELECTRON DETECTOR FOR ELECTRON DIFFRACTION STUDIES IN TEM

ENRIQUEZ

C. FIRMANI, L. SALAS, R. HERÍQUEZ and E. RUIZ

Instituto de Astronomía, UNAM, Apdo. 70-264, 01000 México, DF, Mexico

and

A. GÓMEZ, D. ROMEU, R. PÉREZ, V. CASTAÑO, P.S. SCHABES and M. JOSÉ YACAMÁN

Instituto de Física, UNAM, Apdo. 20-364, 01000 México, DF, Mexico

Received 1 August 1984

The application of a position-sensitive detector, capable of registering single electrons, to a TEM is described. The type of detector used was the Mepsitron, developed by Firmani and co-workers [C. Firmani, E. Ruiz, C.W. Carlson, M. Lampton and F. Paresce, *Rev. Sci. Instr.* 53 (1982) 570]. It is shown that very high resolution diffraction patterns can be obtained with this detector. Patterns from small icosahedral particles and layered materials are shown as examples of applications. The fine structure of these patterns including the central spot is clearly resolved. Some possible applications of this detection system to TEM studies of materials are pointed out.

1. Introduction

Theoretical calculations using dynamical diffraction theory have predicted the existence of fine structure in electron diffraction patterns [1]. This fine structure is particularly conspicuous in systems in which size effects are important, such as small crystallites, precipitates or systems with a periodic defect structure [2,3]. However, on the experimental side fine structure is difficult to observe and study quantitatively when conventional methods are used to record the images. For instance, it is well known that in a surface with a periodic array of steps the spots in the pattern will split into several components with a distance in reciprocal space which is inversely proportional to the step distance; splitting effects are also produced in small crystallites due to the presence of wedges [2]. In order to study these effects it is important to obtain an accurate measurement of the distance between split spots. In systems such as layered materials with a periodic defect structure, it is a key point to know whether the value of

spot splittings are commensurate or incommensurate with the lattice [4]. It is, however, very difficult to obtain accurate measurements from a photographic plate because of the blurring of the spots. Microdensitometry methods improve the accuracy of the measurement, but they are very limited.

In the case of small metallic particles which are of great interest in catalysis (such as Pt, Rh, etc.), STEM microdiffraction methods have improved enough over the last few years that it is now possible to obtain individual diffraction patterns of the particles in the size range of a few nanometers. However, many features in the patterns that were predicted by theoretical calculations [5] have not been observed in the experimental patterns.

In the present paper we report the use of a two-dimensional position-sensitive detector capable of single electron detection for recording diffraction patterns on a TEM. It will be shown that a great improvement in the study of fine structure of the pattern can be obtained.

0304-3991/85/S03.30 © Elsevier Science Publishers B.V.
(North-Holland Physics Publishing Division)

REQUEST

- Author, please indicate
- printer's errors in BLUE
 - author's changes in RED

IMPORTANT

1. Please correct the proofs carefully; the responsibility for detecting errors rests with the author.
2. Restrict corrections to instances in which the proof is at variance with the manuscript
3. Recheck all reference data
4. A charge will be made for extensive alterations
5. Return proofs by airmail within 3 days of receipt

Thank you

137

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

2. Experimental

The position-sensitive detector used in this work was the Mepsicron (microchannel electron position sensor with time resolution) developed by Firmani and co-workers [6] for single photon detection in astronomy observations. The detector is a two-dimensional array of microchannel plates which produce electron cascades under the electron impact. The gain in the electron cascade was about 10^6 electrons/count. The electron cloud produced during the cascade is received by a distortion-free anode in which the total charge is split into four output pulses. The pulse heights are correlated with the position of the cloud centroid. An image processing system recovers from the pulse x , y and τ coordinates. The computer-integrated image is displayed on a video monitor. Once the image is stored in the computer memory, it can then be treated in a number of ways - noise

filtering, Fourier transformation, etc. The detector has an array of 1024×1024 pixels with a pixel size of $25 \mu\text{m}$. The electron microscope used was a JEOL 100-CX, with STEM attachment. The Mepsicron detector was used in place of the commercial STEM detector, and the patterns were obtained at 100 keV. Due to the extremely high sensitivity of the Mepsicron, the beam current was reduced to a point where an image could not be observed on the fluorescent screen of the microscope yet the diffraction pattern could be obtained in the video monitor in about 30 s. The dynamic range of the detector was about 10^6 , which is far better than that of a photographic plate. It is important to note that since introduction of the detector does not require any modification of the electron microscope, it remains possible to obtain standard images using all the conventional techniques and then switch to the Mepsicron mode to record the image.

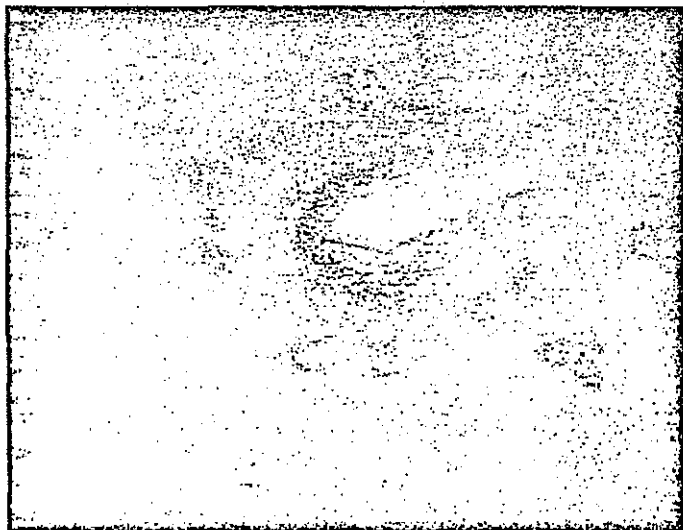
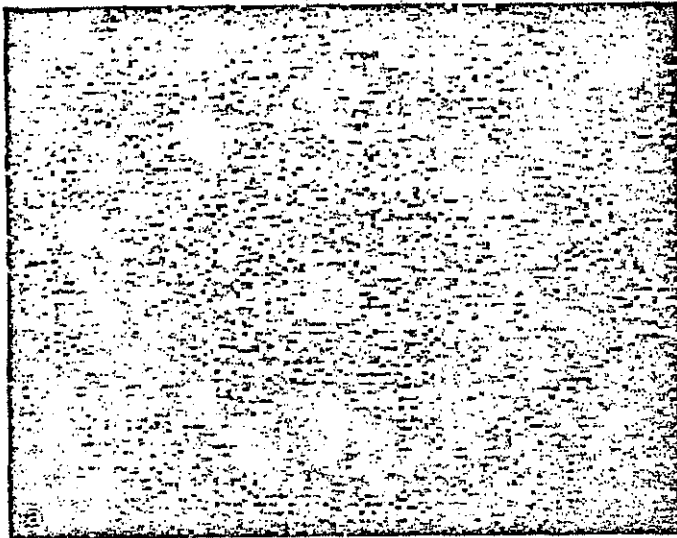


Fig. 1. Diffraction pattern from an icosahedral particle in edge orientation ($\langle 112 \rangle$ zone axis). Recorded from the video monitor.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN



TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Fig. 2. (a) Experimental image of the transmitted spot of the diffraction pattern from a small icosahedral particle obtained using the Mepsicon. Note the symmetry of the diffuse scattering. (b) Simulated image of the central spot calculated using full dynamical theory.

3. Experimental results

3.1. Icosahedral particles

A first example of application is that of the icosahedral particles of noble metals [2,7]. It is now well established that these structures with a five-fold axis of symmetry are formed in crystallites with sizes between 20 and 400 Å. Fig. 1 shows the diffraction pattern of a small particle as displayed on the video monitor. The pattern can be indexed as produced by an icosahedral particles in edge orientation (using the Yang et al. notation [7]), i.e., with a $\langle 112 \rangle$ direction parallel to the electron beam. The pattern reproduced all the spots calculated by Yang et al. [7] and Schabes et al. [2] for those particles. In addition, the pattern shows double diffraction spots which were not observed before. ~~It should be noted that the spot shape in fig. corresponds to an ellipsoid.~~

Fig. 2 shows the enlargement of the central spot of the diffraction pattern from an icosahedral particle. Notable is the symmetry of the diffuse scattering around the central spot. This effect is predicted in computer-calculated patterns using dynamical diffraction theory, as is shown in fig. 2b. In some cases the central spot shows some asymmetric effects in the diffuse scattering as shown in fig. 3. This type of effect has been found in theoretical calculations of Cowley [5], who attributes it to coherence interference effects between adjacent atoms of different regions of the crystal.

This is the first time that the structure of the central spot has been observed in such detail and illustrates the power of the Mepsicon single electron detector. It also opens the possibility for a clearer understanding of particle structure through the study of diffuse scattering.

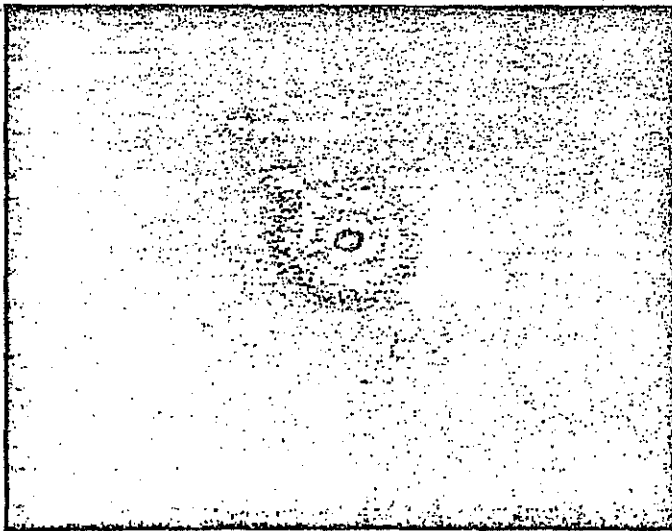


Fig. 3. Diffraction pattern from an icosahedral particle showing asymmetry in diffuse scattering intensity distribution around the central spot.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

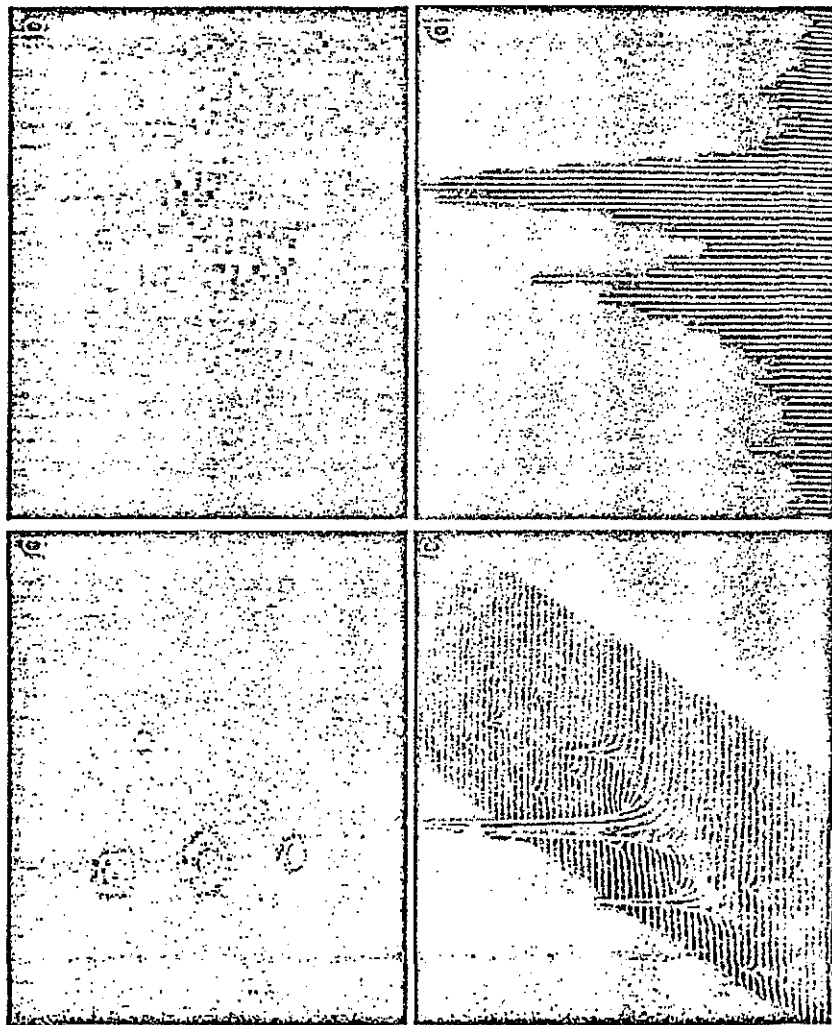


Fig. 4. (a) Experimental diffraction pattern of a natural MoS_2 crystal. The spots show splitting. (b) Magnified image reconstructed from the original pattern of a pair of split spots. (c) y -modulation display of a portion of the diffraction pattern, the strong matrix spots showing splitting. In addition, extra reflections are observed. (d) Intensity versus position diagram obtained around a pair of split spots.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

3.2. Studies in layered materials

The layered materials, such as MoS_2 , are very important for technological applications. There are, however, many unresolved points about the nature of their structure. Diffraction patterns from those materials usually show a number of extra spots which are not related to double diffraction (see ref. [4] for a review). There has been conflicting interpretation of the origin of those spots in terms of periodic lattice distortions associated with charge density waves [4], periodic anti-phase boundaries [8], or polytypism [4]. The accurate measurement of the extra spot distance is necessary to distinguish between those models.

Fig. 4a shows a diffraction pattern for a natural MoS_2 crystal. Spot splitting is clearly observed. Once the pattern is stored in the memory, a number of images of the split spots can be displayed in several models - as two spots shown in fig. 4b, in a y -modulation mode as in fig. 4c or in a plot of intensity versus position as shown in fig. 4d. From these data an accurate measurement of the spot distance can be obtained. In the present paper we will not discuss further the implications of these observations in terms of the crystal structure. Rather, we use the results to illustrate the detector applications. A full discussion of the splitting effects in layered materials will be published separately.

4. Conclusions

The applications of the Mepsicon detector to electron microscopy have been described. It has been shown that the position-sensitive detector produces an enormous improvement in the observation of electron diffraction patterns with respect to photographic plates. The quality of information is also superior to low-light-level TV camera systems which have been reported in the

literature [6]. A large number of applications can be foreseen for the method described in the present work, such as: detailed information on the structure of materials through the study of fine structure of the diffraction patterns, possibility of comparing intensities and contrast predicted by full dynamical diffraction calculations with experimental patterns, TEM studies of radiation-sensitive materials such as polymers and zeolites at very low doses of electron beam illumination, and studies of inelastic scattering phenomena and modulations near the absorption edge (EXAFS and XANES).

Acknowledgements

The authors are indebted to L. Gutiérrez, M. Helguera, J. Reyes, R. Sosa and A. Vázquez for technical support. We are also indebted to Dr. J. Martuscelli for encouraging this work and to the Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología for financial support.

References

- [1] J.M. Cowley, *Diffraction Physics* (North-Holland, Amsterdam, 1981).
- [2] P.S. Schabes, A. Gómez, G. Vázquez-Polo and M. José-Yacamán, *J. Vacuum Sci. Technol. A2* (1984) 22.
- [3] J.M. Cowley and R.A. Roy, in: *Scanning Electron Microscopy 1981*, Ed. O. Johari (SEM, AMF O'Hara, IL, 1982).
- [4] P.M. Williams, in: *Crystallography and Crystal Chemistry in Materials with Layered Structures*, Ed. F. Levy (Reidel, Dordrecht, 1976).
- [5] J.M. Cowley, in: *Catalytic Materials*, Am. Chem. Soc. Symp. Ser. 248, Eds. T. Whyte, Jr., R.A. Dalla Betta, E. Derouane and R.T.K. Baker (Am. Chem. Soc., 1984).
- [6] C. Firmani, E. Ruiz, C.W. Carlson, M. Lampton and F. Paresce, *Rev. Sci. Instr.* 53 (1982) 570.
- [7] C.Y. Yang, M. José-Yacamán and K. Heinemann, *J. Crystal Growth* 47 (1979) 183.
- [8] D. Colaiuti, D. Van Dyck, F. DeLavignette and S. Amelinckx, *J. Solid State Chem.* 49 (1983) 269.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN