

10
28m



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA
DE MEXICO

FACULTAD DE CIENCIAS

DOS APLICACIONES DE LA
DIFRACCION DE ELECTRONES
DE HAZ CONVERGENTE
A LA CIENCIA DE MATERIALES

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:

F I S I C O

PRESENTA:

JOSE LORENZO CALZADO LOPEZ

DIRECTOR: DR. HECTOR A. CALDERON B.
ASESOR: DR. DWIGHT R. ACOSTA N.



FACULTAD DE CIENCIAS
UNAM

1998



FACULTAD DE CIENCIAS
SECCION ESCOLAR

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

262803



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.



UNIVERSIDAD NACIONAL
AVENIDA DE
MEXICO

M. en C. Virginia Abrín Batule
Jefe de la División de Estudios Profesionales de la
Facultad de Ciencias
Presente

Comunicamos a usted que hemos revisado el trabajo de Tesis: Dos Aplicaciones de la Difracción de Electrones de Haz Convergente a la Ciencia de Materiales

realizado por José Lorenzo Calzado López

con número de cuenta 8323497-2 , pasante de la carrera de Física

Dicho trabajo cuenta con nuestro voto aprobatorio.

Atentamente

Director de Tesis

Propietario DR. HECTOR ALFREDO CALDERON BENAVIDES

Hector Calderon

Propietario DR. DWIGHT ROBERTO ACOSTA NAJARRO

Roberto Acosta

Propietario DR. ARTURO GARCIA BORQUEZ

Arturo Garcia

Suplente DR. JOSE REYES GASCA

Jose Reyes Gasca

Suplente DR. JOSE LUIS ARAGON VERA

Jose Luis Aragon Vera

P. A. *[Signature]*
Consejo Departamental de Física
DR. ROBERTO ALEJANDRO RUELAS MAYORGA
FACULTAD DE FISICA
DEPARTAMENTO DE FISICA

Mis sinceros agradecimientos

A la Facultad de Ciencias,

A la Universidad Nacional Autónoma de México, mi alma mater;

A mis asesores, Dr. Dwight Acosta y Dr. Héctor Calderón;

A los sinodales, Dr. Arturo García, Dr. José Reyes y Dr. José Luis Aragón;

A Jorge, Juan y Jaqueline;

A Juanita

A Chucho y Héctor por su invaluable ayuda en el manejo del microscopio, el instrumento más complejo que he conocido.

A mis compañeros Araceli, Lucia, Andrea, Toño, Noe, Fernando, Paco, Ray y Vicente.

Con cariño, a mi familia:

Mamá Pati,

Gloria,

Juan,

Nori

y

Alejandro.

IN MEMORIAM

Gloria Patricia Calzado López

Indice

Introducción	1
1 Elementos de cristalografía	
1.1 Celda unitaria	I-2
1.2 Redes de Bravais	I-3
1.3 Indices de Miller	I-5
1.5 Simetrías	I-6
1.4 El espacio Reciproco	I-9
2 Microscopía Electrónica de Transmisión	
2.1 El instrumento	II-1
2.1.1 Formación del haz	II-2
2.1.2 Formación de la Imagen	II-3
2.2 Funciones del Microscopio	II-4
2.2.1 Formación de Imágenes	II-4
2.2.2 Difracción	II-6
2.3 Geometría de la Difracción de Electrones	II-7
2.3.1 Esfera de Ewald	II-8

3 Teoría del Contraste por difracción	
3.1 Potencial cristalino	III-1
3.1.1 Factor de Estructura Geométrico	III-2
3.2 Teoría cinemática	III-3
3.2.1 Resultados de la Teoría Cinemática	III-7
3.2.2 Fallas y límites de la Teoría Cinemática	III-8
3.3 Teoría dinámica	III-9
3.3.1 Aproximación de la Columna	III-11
3.3.2 Aproximación de Laue	III-13
3.3.3 Resultados de la Teoría Dinámica de Dos Haces	III-14
4 Difracción Electrónica de haz Convergente	
4.1 Principios	IV-1
4.2 Haz Convergente en el MET	IV-3
4.2.1 Selección de Apertura C2	IV-4
4.2.2 Selección de la Longitud de Cámara	IV-5
4.2.3 Efecto del espesor de la muestra	IV-5
4.2.4 Ajuste final	IV-6
4.3 Geometría de los patrones CBED	IV-7
4.4 Simulación de patrones CBED por el método de ondas de Bloch.	IV-13

5	Medición del desajuste reticular γ/γ' en una aleación Ni-12%at.Al a diferentes tiempos de envejecimiento	
5.1	Resumen	V-1
5.2	Introducción	V-1
5.3	Experimentación	V-2
5.4	Resultados	V-6
5.5	Discusión	V-6
6	Estudio de Silicio Monocristalino	
6.1	Resumen	VI-1
6.2	Introducción	VI-1
6.3	Experimentación	VI-2
6.4	Resultados	VI-5
6.5	Discusión	VI-6
7	Conclusiones	VII
8	Bibliografía	VIII

Introducción

En la actualidad se dispone de cuatro tipos de radiación con las que se puede estudiar la materia: Luz ($\lambda \sim 10^{-5}$ - 10^{-6} m), Rayos X ($\lambda \sim 10^{-9}$ - 10^{-10} m), Electrones ($\lambda \sim 10^{-12}$ m), y Neutrones ($\lambda \sim 10^{-9}$ m), Aunque los rayos X son ondas electromagnéticas al igual que la luz, debido a la diferencia en longitudes de onda, en los dispositivos para generarlas y detectarlas, y de la información que proporcionan, se consideran separadas. De acuerdo a la forma de detectar la radiación al salir de la muestra, se puede formar una imagen, un patrón de difracción o un espectro energético. La imagen proporciona información principalmente de la morfología, el patrón de difracción de la estructura y el espectro de la composición química de la muestra.

El Microscopio Electrónico de Transmisión (TEM) es sin duda el instrumento más versátil en la investigación de materiales. En un solo equipo se pueden tener los tres modos de detección. Además, posee la radiación con menor longitud de onda, lo que permite 'observar' propiedades más pequeñas. Así, la microscopía electrónica de transmisión es una técnica de caracterización de materiales, de utilidad única ya que combina una alta resolución espacial con información detallada de estructura y morfología de las fases presentes en un material. Esta técnica se ha visto enriquecida por la posibilidad de aplicar métodos de microdifracción en microscopios modernos. En especial la técnica de difracción de haz convergente permite la determinación del grupo espacial de un cristal, así como medir con precisión el parámetro reticular, lo que la convierte en una de las técnicas más completas de caracterización microestructural.

Si bien la microscopía electrónica de difracción de haz convergente (CBED) data de los trabajos de Kossel y Mollenstedt de 1938 y 1939, hechos en Alemania, es en realidad una técnica muy poco difundida, en parte debido a que los primeros microscopios comerciales aptos para CBED se comenzaron a fabricar en la década de los 80's. Los modernos microscopios que cuentan con sistema de lentes condensadoras-objetivas permiten obtener una amplia variedad de patrones de CBED sin mayor esfuerzo. Es a partir de los años 60's, con trabajos como los de Gjoes y Moodie sobre las condiciones de extinción y su proyección en los patrones CBED, que se comienza a poner mayor interés en esta técnica. Así, de 1938 a 1959 se publicaron únicamente 19 artículos relativos a esta técnica, mientras que en 1990 se publicaron alrededor de 150 artículos relacionados con difracción de haz convergente. En México esta técnica ha sido empleada en el IFUNAM con el microscopio JEOL-100CX que no es del todo adecuado para este tipo de observaciones. Sin embargo desde 1992 el Departamento de Ingeniería Metalúrgica de la ESQUIE-IPN cuenta con un microscopio JEOL JEM-2000FX II. Dicho instrumento cuenta con el sistema de lentes condensadoras con las características necesarias para observar patrones CBED, por lo cual se decidió realizar esta tesis con ayuda de dicho microscopio.

El desarrollo de nuevos materiales constituye un polo de desarrollo científico importante para cualquier país. Las necesidades de una sociedad moderna requieren de materiales con mejores propiedades, por lo que actualmente existen esfuerzos considerables a nivel mundial en prácticamente todas las áreas de aplicación de materiales. En particular, las aleaciones endurecidas por precipitados γ' , así como los materiales irradiados para modificar sus propiedades mecánicas u ópticas, son objeto de amplio estudio. Sin embargo existe relativamente poca literatura sobre el estudio de estos materiales por CBED. Esta es la principal motivación de esta tesis.

Las superaleaciones base Ni son materiales usados a temperaturas elevadas, debido a su alta resistencia mecánica. Esta propiedad depende fuertemente de la presencia de precipitados γ' con estructura ordenada $L1_2$, formados coherentemente en una matriz γ con una estructura fcc. Dichos materiales al ser sometidos a temperaturas altas durante largos períodos de tiempo experimentan engrosamiento de los precipitados γ' , lo cual origina un cambio en su forma y su distribución cambiando la resistencia mecánica inicial. Se ha demostrado que el desajuste reticular γ/γ' (δ) es uno de los principales factores que afectan la resistencia mecánica de las superaleaciones base níquel. δ se define como $\delta = (a_{\gamma'} - a_{\gamma})/a_{\gamma}$, donde $a_{\gamma'}$ es el parámetro reticular de la fase γ' y a_{γ} es el parámetro reticular de la fase γ .

Durante el proceso de engrosamiento de precipitados, el sistema matriz-partícula sigue una trayectoria hacia un mínimo en la energía libre total. Dicha trayectoria será función del balance de las energías asociadas al sistema. En sólidos, la energía elástica y la energía interfacial total dominan el proceso de engrosamiento. Existe una gran cantidad de investigaciones teóricas sobre las interacciones elásticas que deben someterse a su demostración experimental. Por lo tanto es de interés estudiar el efecto de la variación del valor del desajuste reticular matriz- precipitado, para de esta manera estudiar el efecto de las interacciones elásticas desarrolladas entre los precipitados. Con esta tesis se desea contribuir en la medición precisa de δ durante el engrosamiento, así como determinar que tipo de deformación sufre la red debido a dicho desajuste.

La irradiación de alimentos, la esterilización de productos de uso medico por radiación, así como la irradiación de polímeros se han desarrollado considerablemente en las ultimas décadas. En los sólidos cristalinos el principal daño por radiación se debe a desplazamientos atómicos, que dan lugar a defectos puntuales en la red. Estos defectos podrían tener efectos sobre las propiedades mecánicas y eléctricas del material, al inducir defectos extensos estructurales. Así, es de interés conocer que efectos produce la radiación sobre el semiconductor con más aplicaciones tecnológicas: el silicio. En esta tesis se desea aplicar la técnica CBED para determinar que cambios estructurales sufre el silicio bajo radiación de electrones con energías superiores a los 3 MeV.

Los objetivos de esta tesis se resumen en cuatro puntos:

1. Revisar la técnica de difracción de electrones de haz convergente.
2. Comparar la técnica de haz convergente con la difracción convencional de electrones y con imágenes HREM.
3. Determinar, que tipo de daño que sufre la red cristalina del silicio por radiación de electrones rápidos.
4. Medir la deformación de la red cristalina en una aleación base níquel endurecida por precipitación.

De esta forma, la tesis se divide en dos partes:

La primera parte abarca los primeros cuatro capítulos donde se revisan los fundamentos de la cristalografía electrónica de haz convergente, así como la teoría del contraste por difracción. Se introducen formalmente los conceptos usados en la segunda parte y se establecen las ecuaciones que permiten, mediante simulación numérica, interpretar los patrones CBED.

La segunda parte comprende los capítulos cinco y seis. Cada uno de estos capítulos tiene la estructura de un trabajo independiente.

1. Elementos de Cristalografía

Ya en siglo XIII se suponía que los cristales estaban formados por diminutas estructuras unitarias. Hubo trato de determinar la naturaleza de dichas estructuras midiendo las caras y ángulos de los cristales minerales[1]. Pero no fue hasta 1912 que Max Von Laue basado en los trabajos de W.L. Bragg con difracción de rayos X en cristales, que se entendió realmente al estado cristalino en términos de arreglos repetitivos de átomos. Actualmente la difracción de rayos x, de neutrones y de electrones se han constituido como valiosas herramientas en el estudio de los cristales, contribuyendo al amplio conocimiento que sobre el estado cristalino se ha logrado. En este capítulo se revisaran los conceptos que constituyen la base de la cristalografía.

Un cristal es un cuerpo anisotrópico y homogéneo consistente de un ordenamiento tridimensional periódico de átomos, iones o moléculas. A dicho arreglo se le llama red cristalina.

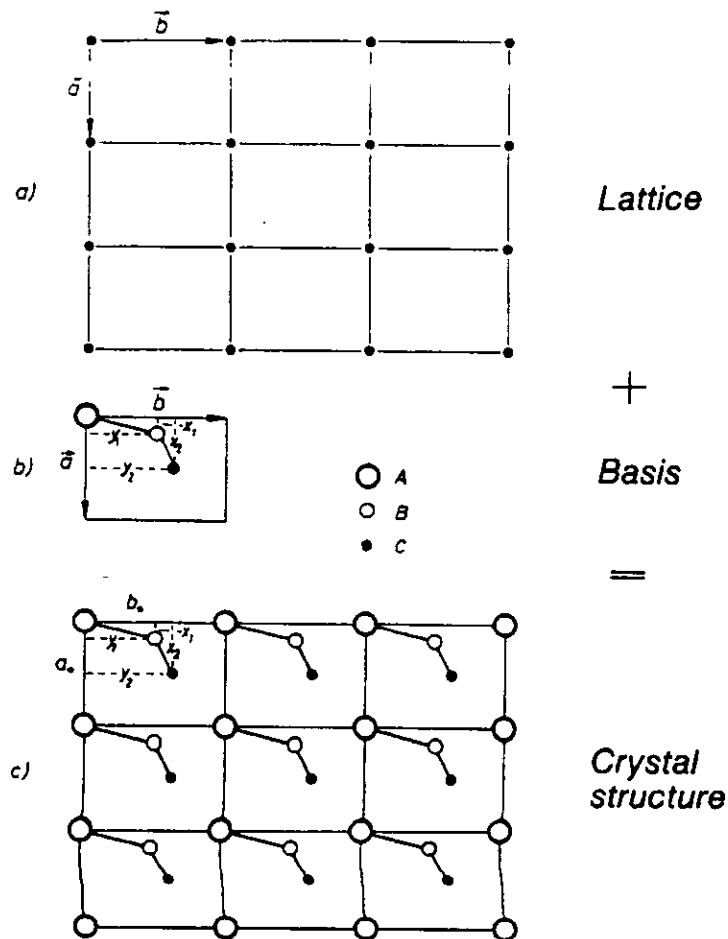


Figura 1.1

La definición funcional de definir un cristal es como la suma de una red formada de puntos que llena el espacio, más una base compuesta por átomos (o moléculas). Más formalmente, una red cristalina es la convolución de un arreglo periódico de deltas de dirac con la base.

En un gas no se puede hablar de arreglos periódicos de átomos, debido al movimiento caótico de sus átomos o moléculas. En un líquido o en un vidrio, se pueden tener ordenaciones de corto alcance pero son inestables debido al desplazamiento térmico, por lo cual tampoco podemos hablar de cristales. Mientras un líquido se distingue de un vidrio por su coeficiente de viscosidad, la diferencia entre un sólido cristalino y aquellos es de naturaleza más profunda y reside básicamente en la imposibilidad de traslación de sus átomos con respecto a sus vecinos. Además, a diferencia de las sustancias amorfas, los sólidos cristalinos no son isotrópicos: distintas propiedades físicas como conductividad o elasticidad, toman diferentes valores según la orientación del cristal. Esto es consecuencia directa de que el cristal *crece* a partir de estructuras elementales que se repiten en tres direcciones.

1.1. Celda Unitaria

Un cristal es la suma de una red formada de puntos que llena el espacio, más una base compuesta por átomos. Se denomina *celda unitaria* al paralelepípedo más pequeño formado por nodos de la red cristalina. La notación usada para describir una celda unitaria se muestra en la figura 1.2

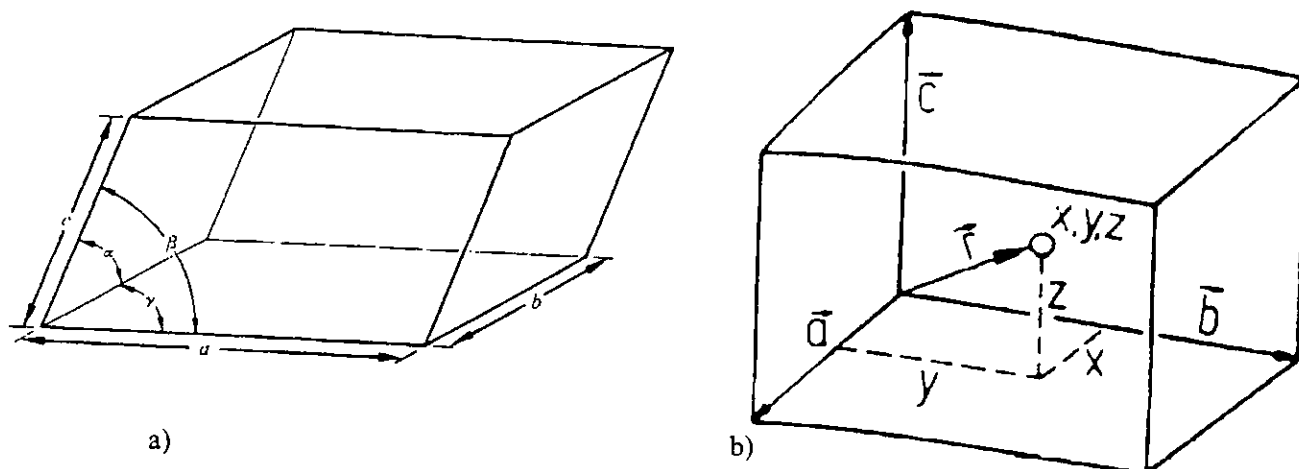


Figura 2.1

a) Los vectores generadores de la red definen un paralelepípedo cuyos vértices son nodos de la red cristalina, y cuyos ángulos se denominan α, β, γ (el ángulo opuesto al lado a es α , etc.). La posición de cualquier nodo de la red, es una combinación lineal de los vectores \mathbf{a} , \mathbf{b} y \mathbf{c} , con coeficientes enteros, por lo que la red cristalina es un espacio vectorial sobre los enteros con base $\{\mathbf{a}, \mathbf{b} \text{ y } \mathbf{c}\}$. Dentro de una celda unitaria la posición de átomos o moléculas combinación lineal de \mathbf{a} , \mathbf{b} y \mathbf{c} con coeficientes fraccionarios x, y, z .

El conocimiento de α , β , γ , \mathbf{a} , \mathbf{b} y \mathbf{c} es un importante paso en la caracterización de un cristal, aunque esta información no toma en cuenta la naturaleza de los átomos o moléculas que conforman el cristal, ni puede explicar la anisotropía en las propiedades del mismo. Una descripción más detallada del cristal debe incluir, información sobre la especie y posición de los átomos dentro de la celda unitaria y las simetrías de ella.

1.2. Redes de Bravais

Es claro que existen una infinidad de redes y bases que pueden ser elegidas para describir un cristal específico. El primer criterio, es la simplicidad. Una celda unitaria no debe contener estructuras que puedan ser definidas como celdas unitarias. El segundo criterio es que una celda unitaria debe poseer el mayor número de elementos de simetría. Finalmente, una celda unitaria debe generar una red de bravais.

Una red es de Bravais si todos sus nodos son equivalentes con respecto a sus alrededores.

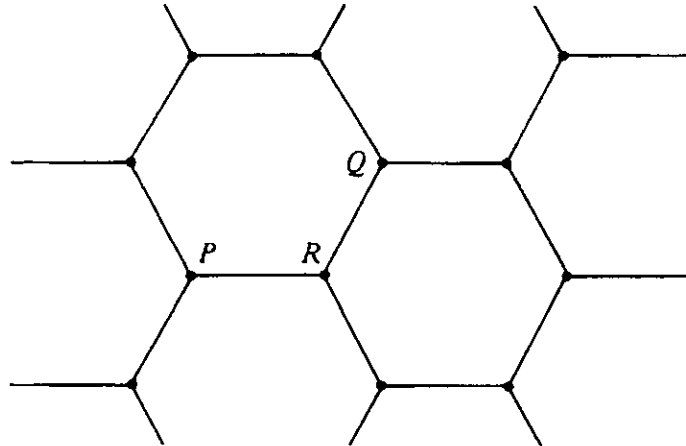


Figura 1.3

Una red hexagonal no es una red de Bravais, ya que mientras observadores en P y Q tienen la misma vista, no así un observador en R.

Tabla 1			
SISTEMA CRISTALINO	RED DE BRAVAIS	RESTRICCIONES	SÍMBOLO
Cúbico	Simple	$a=b=c,$	P
	Centrado en el cuerpo	$\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$	I
	Centrado en las caras		F
Tetragonal	Simple	$a=b \neq c,$	P
	Centrado en el cuerpo	$\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$	I
Hexagonal	Simple	$a=b \neq c, \alpha=\beta=90^\circ \gamma=120^\circ$	P
Ortorrómico	Simple		P
	Centrado en el cuerpo	$a \neq b \neq c$	I
	Centrado en las caras	$\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$	F
	Centrado en las bases		C
Trigonal	Simple	$a=b=c, \alpha=\beta=\gamma < 120^\circ \neq 90^\circ$	P
Rhombohedral	Simple	$a=b=c, \alpha=\beta=\gamma \neq 90^\circ$	
Monoclínico	Simple	$a \neq b \neq c$	P
	Centrado en las bases	$\alpha=\gamma=90^\circ \neq \beta$	C
Triclínico	Simple	$a \neq b \neq c, \alpha \neq \beta \neq \gamma$	P

La tabla 1 muestra las 14 redes de Bravais existentes mientras que un esquema de sus respectivas celdas unitarias se muestra en la figura 1.4.

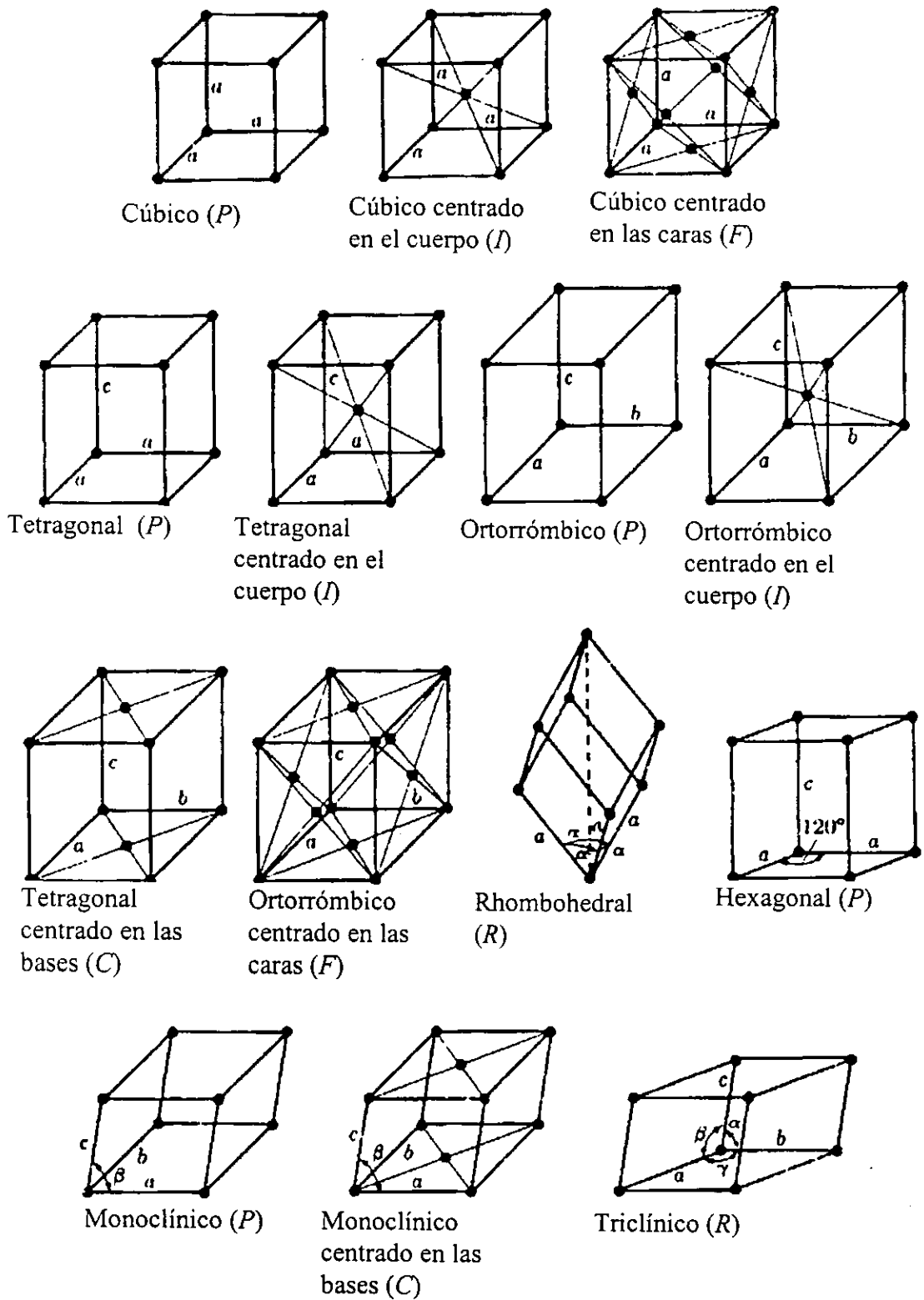


Figura 1.4

1.3. Índices de Miller

Es necesario tener una notación para designar a distintas direcciones dentro de un cristal. Como cada nodo de la red es de la forma (ua, vb, wc) con u, v, w enteros es natural que las direcciones dentro de un cristal se describan por los números u, v, w , y para diferenciarlos de los índices que denotan planos se encierran entre corchetes: $[uvw]$, una familia de direcciones equivalentes se encierra entre paréntesis rectos: $\langle uvw \rangle$

Un plano cristalino es el que contiene 3 nodos de la red cristalina, no colineales. La orientación de un plano cristalino se define de la siguiente manera:

1. Considérese una celda unitaria definida por los vectores **a**, **b** y **c** y que tres de sus nodos estén sobre el plano en cuestión.
2. Se toman los números u, w y v tales que:
 ua = intersección del plano a la recta definida generada por **a**.
 vb = intersección del plano a la recta definida generada por **b**.
 wc = intersección del plano a la recta definida generada por **c**.
3. Se definen:
 $h = u^{-1}$
 $k = v^{-1}$
 $l = w^{-1}$

Los números así obtenidos se llaman *índices de Miller* y definen una familia de planos paralelos, es decir definen una dirección de planos cristalinos. Los índices de Miller se encierran entre paréntesis: (hkl) Una familia de planos de la misma configuración se encierra entre llaves.

Ya que en el caso de la red hexagonal los índices de Miller definidos arriba no son la mejor forma de indexar planos, pues planos equivalentes, en cuanto a su posición dentro de la celda unitaria, pueden tener distintos índices, se utiliza en este caso los índices hexagonales, los cuales guardan las siguientes relaciones con los índices de Miller:

Si (hkl) es una familia de planos y $[UVW]$ una de direcciones, en la notación de índices de Miller, y $(hkit)$ y $[uvtw]$ los equivalentes en el sistema hexagonal, entonces:

$$i = -(h+k), \quad V = v-t, \quad W = w, \quad u = (1/3)(2U-V), \quad v = (1/3)(2V-U) \quad \text{y} \quad t = -(u+v)$$

Como toda transformación entre sistema de coordenadas, la transformación de índices de Miller a hexagonales, se puede representar por una matriz. Las matrices de transformación y su álgebra son convenientes para tratar cualquier cambio de índices en un cristal, por ejemplo para representar cualquier deformación homogénea de la red.

Un *eje de zona* se define como la recta formada por la intersección de cualesquiera dos o más planos, los cuales se denominan planos de zona. En cristalografía son importantes los ejes de Zona con muchos planos asociados.

La distancia entre cada par de planos de una familia de planos paralelos se denomina distancia reticular y se simboliza $d(hkl)$ donde (hkl) son los índices de Miller de la familia de planos. Los planos de gran esparcimiento tienen índices de Miller pequeños y una gran densidad de átomos, como puede verse en la sig. figura que muestra diversos planos en un caso bidimensional:

En la literatura se encuentran tabulados, para cada tipo de red de Bravais, toda la información que la geometría de la celda proporciona. Por ejemplo, las relaciones para obtener las distancias interplanares para cada familia de planos $\{hkl\}$, el ángulo entre dos planos, la relación entre magnitudes de parámetros cristalinos, o tablas como la de posiciones atómicas equivalentes, posiciones atómicas características, etc. Algunos de estos

datos son función de las magnitudes cristalinas, sin embargo, al especificar la red de Bravais, solo queda un grado de libertad llamado parámetro cristalino a , el cual depende de la naturaleza del cristal.

1.4. Simetrías

Ya que la clasificación de las redes cristalinas de la tabla 1 no puede explicar la dependencia en la dirección de propiedades físicas microscópicas de los cristales, es necesaria una clasificación más detallada, basada en los elementos de simetrías de cada cristal. Una primera clasificación de este tipo se hace según los elementos de simetría puntuales que tenga cada cristal. Estos elementos de simetría se aplican sobre objetos individuales tales como una celda unitaria, y reciben este nombre porque todos ellos dejan inalterado al menos un punto del objeto, en contraste con los elementos de simetría espaciales los cuales se aplican sobre patrones con frecuencia espacial y no necesariamente dejan inalterado un punto, en estos últimos se basa la segunda clasificación.

Un objeto o figura se dice que tiene una simetría si algún movimiento u operación sobre ella, la deja una posición indistinguible de la original.

Según esta definición, un objeto como una molécula, puede tener varias simetrías si varios movimientos u operaciones alteran su posición. Cada una de dichas operaciones recibe el nombre de elementos, y se dice que la molécula tiene tales o cuales elementos de simetría. La siguiente tabla reúne todos los elementos de simetría puntuales, así como su notación.

Tabla 2			
Tipo de elemento	Descripción de la operación	Ejemplos	
		Notación de Schoenflies	Notación de Hermann-Mauguin
Eje de rotación.	Rotación de $360^\circ/n$ alrededor del eje, en sentido de las manecillas del reloj.	C_1, C_2, C_3, C_4	1, 2, 3, 4
Plano de reflexión	Reflexión a través de un plano	σ	m
Identidad	Rotación de 360° alrededor de cualquier eje.	$E = C_1$	1
Centro de inversión	Todos los puntos se invierten a través de un punto.	i	$\bar{1}$
Eje impropio de rotación (eje de rotación-reflección)	Rotación de $360^\circ/n$ seguida de una reflexión en plano perpendicular al eje.	S_1, S_2, S_3, S_4	
Eje impropio de rotación (eje de rotación-inversión)	Rotación de $360^\circ/n$ seguida de una inversión a través de un punto en el eje.		$\bar{1}, \bar{2}, \bar{3}$

Como hemos dicho, estos elementos de simetría reciben el nombre de "puntuales", ya que al aplicarse sobre un objeto de extensión finita, necesariamente dejan inalterado al menos un punto. Por ejemplo los

puntos sobre un eje de rotación o sobre un plano de inversión, son estacionarios y en el caso de un punto de inversión, el mismo es inmóvil bajo dicha inversión.

TABLA 3		
SISTEMA CRISTALINO	GRUPOS PUNTUALES	ELEMENTOS MÍNIMOS DE SIMETRÍA
Cúbico	23	Cuatro ejes de orden 3 (a lo largo de las diagonales del cubo)
	$m\bar{3}$	
	$\bar{4}3m$	
	432	
	$m\bar{3}m$	
Tetragonal	$\bar{4}$	Un solo eje de orden 4 o de rotación-inversión
	4	
	4/m	
	$\bar{4}2m$	
	4mm	
	422	
	4/mmm	
Hexagonal	$\bar{6}$	Un solo eje de orden 6 o de rotación-inversión
	6	
	6/m	
	$\bar{6}2m$	
	6mm	
	62	
	6/mmm	
Ortorrómbico	mm	Dos planos de reflexión perpendiculares o tres ejes mutuamente perpendiculares de orden 2
	222	
	mmm	
Trigonal	3	Un eje de orden 3 o de rotación-inversión
	$\bar{3}$	
	3m	
	32	
	$\bar{3}m$	
Monoclinico	m	Un eje de orden 2 o un plano
	2	
	2/m	
Triclínico	1	Ninguno.
	$\bar{1}$	

En la tabla 3 se muestran los distintos grupos puntuales que puede tener cada sistema cristalino, en notación de Hermann-Mauguin (abreviada) que es la más común, así como los elementos de simetría mínimos para cada sistema, es decir los elementos de simetría del más sencillo grupo puntual posible para cada sistema. Dichos grupos puntuales corresponden a los 32 grupos algebraicos que se pueden definir teniendo como elementos un subconjunto de los elementos de la tabla 2, y como operación la aplicación sucesiva de estos. Se puede demostrar que solo estos 32 grupos puntuales pueden formar una red cristalina, ya que, por ejemplo, no puede existir una celda unitaria con eje de simetría de orden 5, pues pentágonos no pueden rellenar el espacio.

Los elementos de simetría puntuales se pueden describir especificando los puntos o planos equivalentes en una red, los cuales se pueden encontrar en las tablas para cada grupo.

Un segundo conjunto de elementos de simetría esta formado por aquellos que no se aplican a objetos individuales como una celda unitaria, sino que se aplican sobre patrones repetitivos en el espacio como una red cristalina. Estos elementos involucran desplazamientos de todo el arreglo. En total existen 230 arreglos con dichos elementos de simetría y se denominan grupos espaciales. Igual que los grupos puntuales, los espaciales pueden ser descritos especificando sus simetrías o los puntos equivalentes dentro de la celda unitaria producidos por ellas. A continuación se describen los elementos de simetría espaciales:

Un *plano de deslizamiento* combina un plano de reflexión y un deslizamiento paralelo a dicho plano. En la notación de Hermann-Mauguin, si la longitud de desplazamiento la mitad de algún eje cristalino se representa por a , b o c según el eje, si es media diagonal de las caras, se representa por n y si es un cuarto de la diagonal de una cara, se representa por d .

Un *eje de tornillo* combina la rotación de orden n (ángulo de giro $2\pi/n$) con la translación a lo largo del eje, por una fracción de la distancia entre puntos de la red. La tabla 4 muestra todos los posibles ejes de tornillo posibles con su respectiva notación Hermann-Mauguin:

La notación moderna de los grupos espaciales se basa en la nomenclatura de Hermann-Mauguin para planos de deslizamiento y ejes de tornillo para cada uno de los ejes cristalinos, precedidos de el símbolo de la red de Bravais correspondiente, precedido a su vez, guión de por medio, de la notación de Schoenflies del grupo espacial. Así por ejemplo el grupo espacial $D_2^3-P2_12_12$ corresponde a un cristal con celda unitaria simple, con ejes de tornillo de orden 2 asociados a las dos principales direcciones cristalinas y a la tercera un eje de rotación de orden 2. La antigua notación de Schoenflies se basa en la notación de los grupos puntuales, también de Schoenflies, con un supraíndice que indica el numero que ocupa el grupo espacial dentro de la lista de los posibles asociados a cada grupo puntual. Por ser bastante más intuitiva la nueva notación es la que se esta adoptando universalmente.

Símbolo	Orden	Translación
2_1	2	1/2
3_1	3	1/3
3_2	3	1/3
4_1	4	1/4
4_2	4	1/2
4_3	4	1/4
6_1	6	1/6
6_2	6	1/3
6_3	6	1/2
6_4	6	1/3
6_5	6	1/6

Las nomenclaturas que hemos descrito (para redes de Bravais, grupos puntuales y grupos espaciales) adolecen de no decir nada sobre la naturaleza del cristal. Es por esto que se ha adoptado la siguiente convención para representar distintos tipos de materiales:

TIPO	ESTRUCTURA
A	Elementos
B	Compuestos AB
C	Compuestos AB ₂
D	Compuestos A _m B _n
E...K	Compuestos más complejos
L	Aleaciones
O	Compuestos orgánicos
S	Silicatos

Esta notación, además se completa con un número después de la letra para indicar los tipos de redes más comunes, por ejemplo una red de un elemento puro, y grupo espacial $Fm\bar{3}m$ se representa por *A*, elementos con simetría $R\bar{3}m$ se designan *A7*, etc. Esta notación recibe el nombre de *Strukturbericht*. Así, un cristal $L1_2$ es una aleación binaria $Pm\bar{3}m$ con un eje de tornillo de orden 2.

1.5. El Espacio Recíproco

Considérese una red cristalina, con un sistema de coordenadas con origen en uno de sus nodos; La red recíproca se construye asociando a cada plano (*hkl*) un punto (llamado también (*hkl*)), cuya distancia al origen es el inverso de $d_{(hkl)}$ y localizado sobre la normal al plano (*hkl*). De esta forma se obtiene una nueva red, la red recíproca del cristal, cuyos nodos representan los planos cristalinos.

Formalmente, la red recíproca se define como la red definida por los vectores \vec{a}_i^* tales que si \vec{a}_i es la base de la red cristalina, entonces:

$$\vec{a}_i^* \cdot \vec{a}_j = \delta_{ij}$$

La red recíproca, como la "real", es una red generada por la translación en tres dimensiones, lado a lado, de una celda unitaria. Si \mathbf{a}^* , \mathbf{b}^* y \mathbf{c}^* son los vectores que definen la celda unitaria en la red recíproca, entonces todo nodo \mathbf{g}^* de ella estará descrito como:

$$\mathbf{g}(hkl) = h\mathbf{a}^* + k\mathbf{b}^* + l\mathbf{c}^* \quad (1.1)$$

con (*hkl*) los índices de Miller correspondientes al plano cristalino asociado a \mathbf{g} .

Sea $f(\mathbf{r})$ cualquier función del vector posición dentro del cristal, es claro que debe ser una función periódica en tres dimensiones. Su transformada de Fourier en una función periódica en tres dimensiones con dominio en el espacio recíproco.

En el estudio de la difracción de electrones es particularmente útil trabajar en la red recíproca, por lo cual se recurrirá constante a la transformadas de Fourier para trasladar cantidades físicas de un espacio a otro. En el programa SEM (ver apéndice C) la convención de signo utilizada es:

$$\text{Transformada directa: } F(\vec{k}) = \sum_{\vec{r}} f(\vec{r}) \exp[-2i\pi(\vec{k} \cdot \vec{r})] \quad (1.2)$$

$$\text{Transformada inversa: } f(\vec{r}) = \sum_{\vec{k}} F(\vec{k}) \exp[2i\pi(\vec{k} \cdot \vec{r})] \quad (1.3)$$

2. Microscopía Electrónica de Transmisión

En 1924 De Broglie, considerando la naturaleza dual onda-partícula planteada por primera vez por Einstein en 1905, postulo que puede asociársele una longitud de onda λ a todo flujo de partículas, según la relación:

$$\lambda = \frac{h}{p} \quad (2.1).$$

- Donde p es el momento de dichas partículas. Desde entonces se pensó que el flujo continuo de electrones debía comportarse como un frente de ondas. Lo cuál se demostró, en los años siguientes, con la interferencia de dos fuentes coherentes de electrones. Posteriormente, Busch descubre que para el flujo continuo de electrones rápidos, funcionan como lentes campos magnéticos simétricos inhomogéneos y con simetría axial con respecto al haz. Así, la idea de usar un haz de electrones para producir imágenes aumentadas se materializa en 1932 cuando dos grupos independientes, ambos de Berlín, diseñan los primeros microscopios electrónicos: Knoll y Ruska (Universidad Técnica de Berlín) quienes usaron lentes magnéticos y Brüche y Johansson (Instituto AEG de Berlín) quienes usaron lentes electrostáticos.

A continuación se describen las partes fundamentales de todo microscopio electrónico:

2.1. El instrumento

Un flujo de electrones que se desee usar como haz luminoso para obtener imágenes amplificadas en un sistema de lentes debe cumplir con las siguientes características:

- Debe ser lo más monocromático posible, esto con el fin de evitar aberraciones monocromáticas. Recordemos que el ángulo de desviación de un frente de ondas al cambiar de un medio óptico a otro, depende de la longitud de onda, por lo que un haz de electrones con longitudes de onda en un intervalo suficientemente pequeño producirá imágenes sin aberraciones. Generalmente se usan electrones termiónicamente arrancados a un filamento, es decir se aumenta la energía de los electrones del metal subiendo su temperatura, hasta que dicha energía supera la función de trabajo del metal específico. Como la energía se distribuye homogéneamente en el metal las velocidades de los electrones que superan la barrera de potencial que representa la superficie del metal, tienen velocidades muy parecidas, por lo que, según la ecuación (2.1) se tienen longitudes de onda muy similares.
- El haz debe ser intenso. Materiales como el tungsteno empleados como filamentos a temperaturas del orden de los 2800° K, dan densidades de corriente del orden de 10^4 amp/m²
- Ya que la longitud de onda es un límite inferior del tamaño de los detalles cuya imagen se desea amplificar, se requiere que esta sea lo más pequeña posible, es decir que los electrones deben ser acelerados con la mayor energía posible. Los microscopios de 200 kv. , producen haces con $\lambda = .0251 \text{ \AA}$
- Finalmente se requiere una sección transversal pequeña. lo cual se obtiene con el sistema de lentes condensadoras, como veremos más adelante.

Al incidir el flujo de electrones sobre el material del cual se desea obtener información, ocurren varios tipos de interacciones, las cuales producen distintos tipos de radiación como:

- Electrones transmitidos y difractados.
- Fotones.

- Electrones retrodispersados.
- Rayos X característicos y difractados.
- Electrones Auger.
- Electrones absorbidos.

A nosotros nos interesa, únicamente, los primeros, los electrones transmitidos y difractados, que son los que logran atravesar la muestra llevando información sobre la estructura de la misma. La formación de imágenes a partir de estos electrones es lo que constituye la Microscopía Electrónica de Transmisión. La discusión de las demás interacciones queda fuera del objetivo de esta tesis, solo mencionaremos que todos sus productos pueden ser detectados y amplificados con los dispositivos adecuados, obteniendo en cada caso información sobre la muestra estudiada. El microscopio electrónico de transmisión es el único instrumento donde se pueden obtener patrones de difracción, imágenes y espectros energéticos, sin cambiar de fuente de radiación.

La intensidad de los haces transmitido y difractados es proporcional a la energía de los electrones incidentes e inversamente proporcional al grosor de la muestra observada, por ejemplo, para el aluminio se tiene como límite de grosor de unos 10 000 Å, para que exista haz transmitido, en un microscopio de 100 KV ($\lambda = .0370$ Å). Es claro que los electrones no deben sufrir ninguna alteración en su trayectoria o energía, por lo cual se requieren precisos sistemas de vacío para la columna del microscopio, así como sistemas estabilizadores de corriente para la alimentación el filamento y especialmente para alimentar las bobinas del sistema óptico (se necesitan variaciones de menos del 0.001 %).

Si del sistema de lentes condensadoras, el haz (con diámetro constante y del orden de micras) se hace incidir directamente sobre la muestra, se dice que se trata de microscopía electrónica de transmisión convencional, en contraste con la microdifracción o la difracción de haz convergente, ambos con diámetro de haz al incidir sobre la muestra del orden de nanómetros.

2.1.1. Formación del Haz

La fig. 2.1 es un esquema de un cañón de electrones básico. Los efectos de borde del campo electrostático producido por las placas selector y ánodo, proporcionan a los electrones emitidos por el filamento una aceleración tal que se produce un haz de electrones enfocado fuera del cañón. Entre el filamento y el ánodo se aplica un voltaje del orden de 10^5 V y proporciona la aceleración a lo largo del eje del haz, sin embargo, el selector, que es una capucha metálica con una abertura central, es elevado a una diferencia de potencial 10^2 o 10^3 veces más negativo que el filamento, lo que produce el efecto de enfoque mostrado y además ayuda a la homogeneidad del flujo emitido, al constituirse como una barrera de potencial que solo ciertos electrones pueden superar.

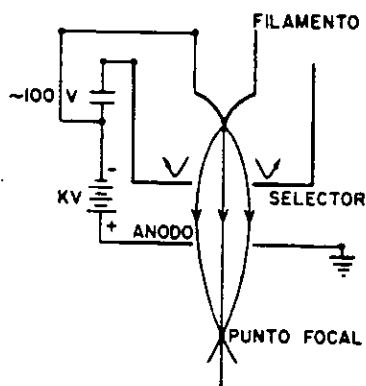


Figura 2.1

Las lentes condensadoras disminuyen la sección transversal del haz proveniente del cañón de electrones. La figura 2.2 muestra un esquema del sistema de lentes condensadoras básico. El diafragma D_1 impide el exceso

de electrones en la columna, el diafragma D_2 es el que determina el cono de electrones que formara el haz definitivo y se conoce como *apertura condensadora*.

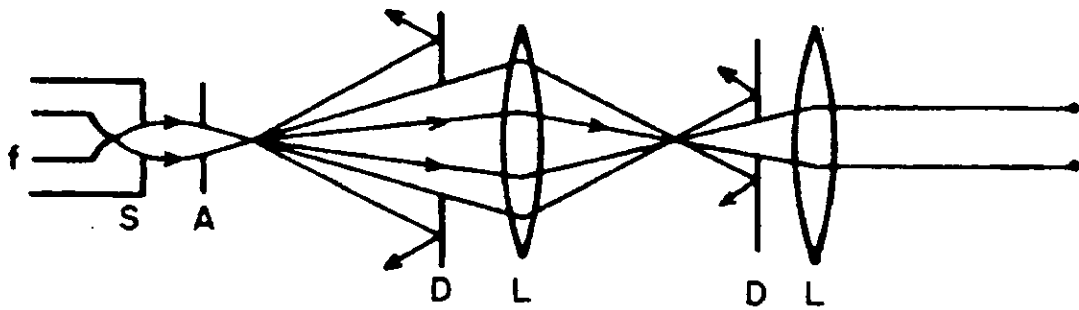


Figura 2.2

El cañón de electrones y las lentes condensadoras constituyen el sistema de formación del haz. La mayoría de los microscopios tienen las partes aquí descritas, aunque la disposición y geometría pueden variar.

2.1.2. Formación de la Imagen

Supongamos que se trata de un sólido monocristalino y en una orientación tal que al atravesarlo, el haz proveniente del sistema de lentes condensadoras, se difracta, es decir, de la muestra emergerá en ciertas direcciones un conjunto de haces tal que su intensidad total más la intensidad del transmitido es igual a la del incidente. El microscopio de transmisión se puede operar para que produzca un patrón de difracción o una imagen del área iluminada por el haz incidente. Los fenómenos esenciales que permiten hacer esto se producen en la lente objetiva

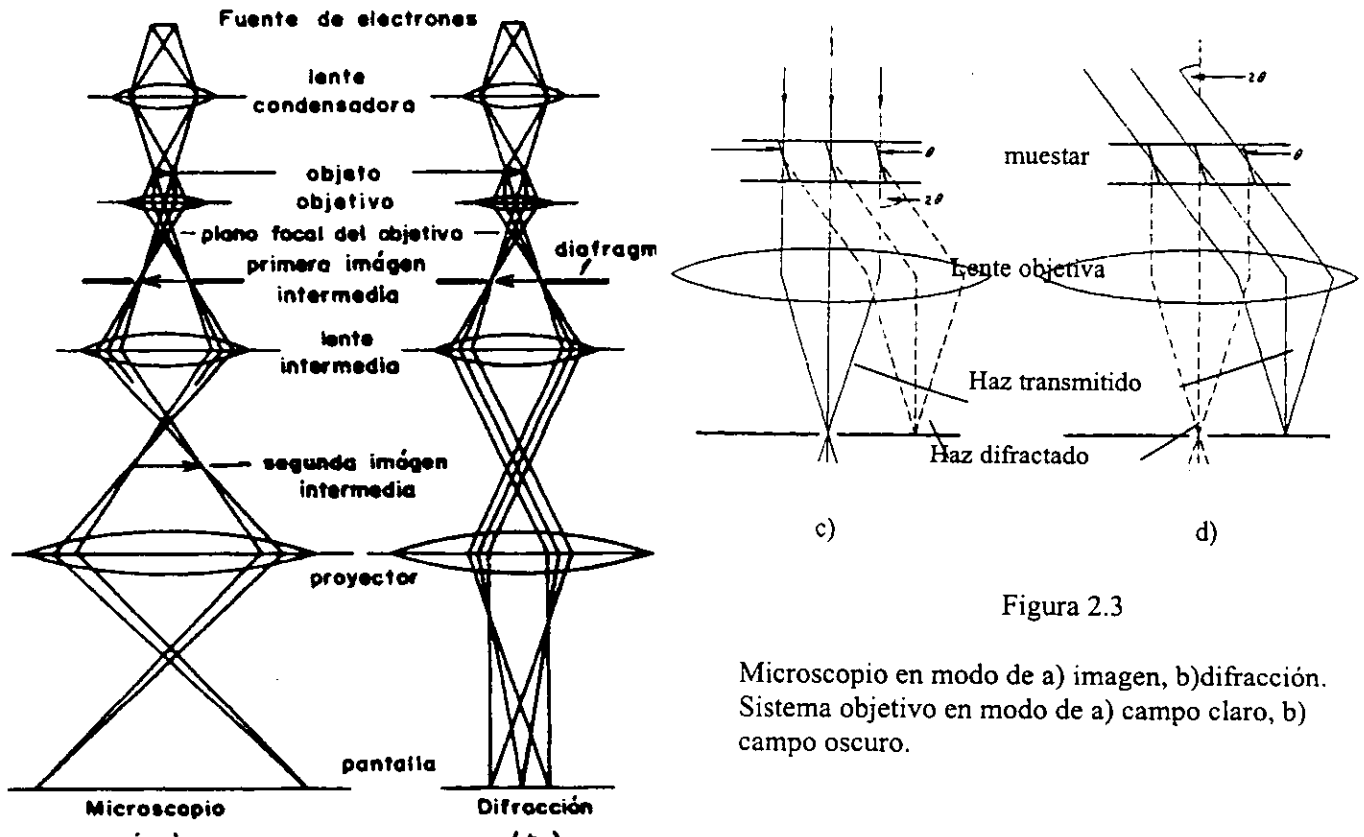


Figura 2.3

Microscopio en modo de a) imagen, b) difracción. Sistema objetivo en modo de a) campo claro, b) campo oscuro.

La figura 2.3 muestra esquemáticamente los tres principales modos de operación de un microscopio electrónico de transmisión: de difracción o área selecta, campo oscuro (la imagen se forma con uno de los haces difractados por la muestra) y campo claro (la imagen se forma con el haz transmitido). Por supuesto cada microscopio tiene su propio diseño de lentes objetivas, y puede tener más modos de operación.

2.2. Funciones del Microscopio

2.2.1. Formación de imágenes

Los electrones son dispersados por el campo de potencial eléctrico del cristal $\rho(\mathbf{r})$, de tal forma que el factor de dispersión para electrones, $f_e(\mathbf{u})$, se relaciona con el factor de dispersión de rayos-X, $f_x(\mathbf{u})$, por la fórmula de Mott:

$$f_e(\mu) = (Z - f_x(\mu))(8\pi^2 m e^2 / h^2 \mu^2) \quad (2.2)$$

Donde Z es el número atómico del átomo considerado, m es la masa relativista del electrón, e es la carga del electrón, h la constante de Planck, $\mu = (\sin \theta)/\lambda$, con θ el semiángulo entre haz incidente y el difractado. Tanto la distribución de electrones alrededor del núcleo atómico y el campo de potencial debido a la nube de electrones y el núcleo pueden ser aproximados por una gaussiana en su sección transversal. La transformada de Fourier de esta distribución, o factor de forma, es aproximadamente una gaussiana. Por otra parte, el núcleo puede ser modelado por una función delta por el número atómico, de forma que su transformada es una constante en todo el espacio recíproco. Así, uno puede entender intuitivamente el término $(Z - f_x(\mu))$ en la fórmula de Mott, mientras el otro término se relaciona con la naturaleza distinta de la interacción de electrones y rayos-X con el mismo campo de potencial.

La onda de electrones que emerge de la muestra se relaciona con la proyección del campo de potencial $\rho(x,y)$ por la expresión:

$$\psi(x,y) = \exp \{-i\sigma \rho(x,y)\} \quad (2.3)$$

donde σ expresa la interacción del haz de electrones con la muestra:

$$\sigma = 2\pi m e \lambda / h^2 \quad (2.3)$$

Si $\sigma \rho(x,y)$ es pequeño:

$$\psi(x,y) = \{1 - i\sigma \rho(x,y)\} \otimes t(x,y) \quad (2.4)$$

Donde \otimes indica convolución. A esta condición se le llama "aproximación de fase débil". La función en el espacio real $t(x,y) = c(x,y) + is(x,y)$ (donde c y s son la frecuencia característica, o transformada de Fourier, de las componentes coseno y seno respectivamente) toma en cuenta la transferencia del contraste de fase de las lentes objetivas. Esta señal es grabada por cualquier detector colocado en el plano imagen de las lentes. Por ser coseno par y seno impar, y por propiedades de la transformada de Fourier, se tiene que $1 \otimes c(x,y) = 1$ y $1 \otimes s(x,y) = 0$, y ya que $\psi(x,y) = 1 + i\sigma \rho(x,y) \otimes s(x,y) - i\sigma \rho(x,y) \otimes c(x,y)$, entonces, despreciando términos de orden superior, la intensidad de la imagen es:

$$\Phi(x,y) = \psi(x,y) \psi^*(x,y) = 1 + 2\sigma \rho(x,y) \otimes s(x,y) \quad (2.5)$$

Así, bajo condiciones favorables, la densidad de la imagen es linealmente proporcional al potencial de la muestra. De esta forma, la función de transferencia de las lentes objetivas, juega un papel importante en la formación de la imagen. Por otro lado la transformada de Fourier de $\psi(x,y)$ se obtiene en el plano focal posterior de las lentes objetivas:

$$\mathfrak{F}(\psi(x,y)) = \delta - i\sigma F(h,k) \quad (2.6)$$

En un cristal $F(h,k,l)$, el *factor de estructura*, es un arreglo periódico tridimensional de funciones deltas modulando la transformada continua de $\rho(x,y)$, y se observa, con ayuda de un detector en el plano focal posterior, como un arreglo periódico de máximos luminosos con intensidad:

$$I(h,k) = |F(h,k)|^2 \quad (2.7)$$

Ahora, para tomar en cuenta las aberraciones cromática y esférica, se introducen tres funciones de transferencia:

$$\Phi(x,y) = 1 + 2\sigma\rho(x,y) \otimes \mathfrak{F}^{-1}\{A(u) \text{sen}\chi_1(u) \exp-\chi_2(u)\} \quad (2.8)$$

Es decir, la proyección del potencial se convoluciona con la transformada de Fourier inversa de un termino compuesto de tres partes. El primer término, $A(u)$ es la función de apertura, la cual es una función rectángulo. El segundo término es la función de transferencia del contraste de fase, que incluye el término para la aberración esférica, C_s :

$$\chi_1(u) = \pi\Delta f\lambda|u|^2 + \frac{1}{2}\pi C_s\lambda^3|u|^4 \quad (2.9)$$

Finalmente, la tercera función de transferencia toma en cuenta la aberración cromática:

$$\chi_2(u) = \frac{1}{2}\pi^2\lambda^2|u|^2 D^2 \quad (2.10)$$

La primera función de transferencia es la más importante, pues funciona como un "filtro pasa-banda" para haces difractados que contribuyen a la imagen. La segunda función sirve como una función envolvente que atenúa la información de alta resolución. En la figura 1.8 se muestra una gráfica de $\chi_1(u)$ para varios valores de desenfoque, Δf , (signo negativo indica subenfoque) y para un valor de C_s , el cual es una constante del instrumento. Nótese que la aberración esférica es se compensa con cambios en el desenfoque, hasta que hay una condición optima, llamada foco de Scherzer, definido como:

$$\Delta f = -(C_s\lambda)^{\frac{1}{2}} \quad (2.10)$$

y la resolución es:

$$R = 0.43(C_s\lambda^3)^{\frac{1}{4}}. \quad (2.11)$$

La figura 2.4 muestra que información sin esta envolvente pasa con el mismo contraste. Sin embargo, el haz transmitido es desfasado por $\pi/2$ del haz dispersado dentro de esta envolvente. Ya que sin el desfasamiento entre haz transmitido y dispersado no habría contraste alguno, entonces la aberración esférica, cuando es compensada por desenfoque, establece la condición para el contraste de fase en el microscopio.

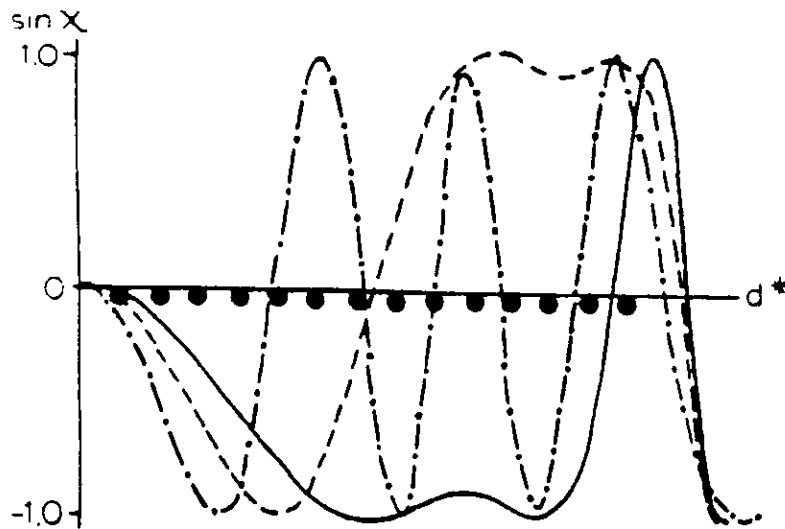


Figura 2.4.

Gráfica de la función de transferencia $\chi_1(u)$ contra $d^* = |u|$. Se asume una aberración esférica de $C_s = 1.9 \text{ mm}$ para una fuente de 100 kv . El desenfoque óptimo $\Delta f = -950 \text{ \AA}$ se representa por la línea continua (líneas discontinuas representan otros desenfoques). Los puntos negros indican hipotéticos máximos de difracción espaciados $(50 \text{ \AA})^{-1}$.

2.2.2. Difracción

Como se dijo, la transformada de Fourier de la función de transmisión a través de un cristal, el patrón de difracción, se relaciona directamente con el factor de estructura. El factor de estructura se define:

$$F(\mathbf{s}) = \sum f_i \exp(2\pi i \mathbf{s} \cdot \mathbf{r}) = \sum f_i \exp(2\pi i [hx + ky + lz]) \quad (2.12)$$

Donde f_i es el factor de dispersión de electrones del i -ésimo átomo. Nótese la similitud de esta definición con la de transformada de Fourier dada al inicio del capítulo, si se intercambian las sumatorias por integrales. De hecho, esta es la definición de transformada de Fourier para funciones periódicas. Así, el factor de estructura es la transformada de Fourier del factor de dispersión atómico, el cual es, de hecho, la distribución de potencial en unidades de espacio recíproco. Entonces, con la transformada inversa se obtiene la distribución de potencial en la celda unitaria:

$$\rho(\mathbf{r}) = V^{-1} \sum F(\mathbf{s}) \exp(-2\pi i \mathbf{s} \cdot \mathbf{r}) \quad (2.13)$$

Por definición de exponencial compleja, el factor de estructura puede escribirse:

$$F(\mathbf{s}) = |F(\mathbf{s})| \exp(i\phi) \quad (2.14)$$

Donde $\phi = \tan^{-1} B/A$, $A = \sum f_i \cos 2\pi(hx + ky + lz)$ y $B = \sum f_i \sin 2\pi(hx + ky + lz)$. El término exponencial representa el factor de fase mencionado al revisar las propiedades de la transformada de Fourier.

Si se coloca una apertura en el plano imagen de la lente objetiva o se reduce el diámetro del haz con el sistema condensador, se reduce el área de iluminación de la muestra. Esta es la base de la *difracción electrónica de área selecta*. Además se puede colocar una apertura en el plano focal de la lente objetiva para limitar el área en el espacio recíproco, disminuyendo el efecto del término $A(u)$ en la función de transferencia. Por ejemplo, una apertura puede permitir el paso solamente del haz transmitido, desviando los haces difractado y generando así contraste en una imagen de *campo claro*. Si la apertura permite el paso solo de un haz difractado, se produce una imagen de *campo oscuro*.

2.3. Geometría de la Difracción de Electrones.

El patrón de difracción consiste del conjunto de haces, el transmitido y los difractados, que son enfocados en el plano focal de la lente objetiva, y se observan en la pantalla fluorescente o una placa fotográfica, cuando se opera en modo de difracción de área selecta y bajo ciertas orientaciones de la muestra con respecto al haz. En el caso de una muestra monocristalina dichos haces se observan en la pantalla como manchas claras (spots) sobre un fondo oscuro. La disposición de estos spots proporciona información sobre la cristalografía de la muestra. A continuación se revisan los principales conceptos que permiten entender geoméricamente los patrones convencionales de difracción de electrones. Se considera al haz incidente con una sola dirección de propagación llamada \mathbf{k}_0 . Otra consideración que se hace es que los haces difractados tienen la misma longitud de onda que el incidente y el transmitido, es decir, por el momento consideraremos únicamente colisiones elásticas.

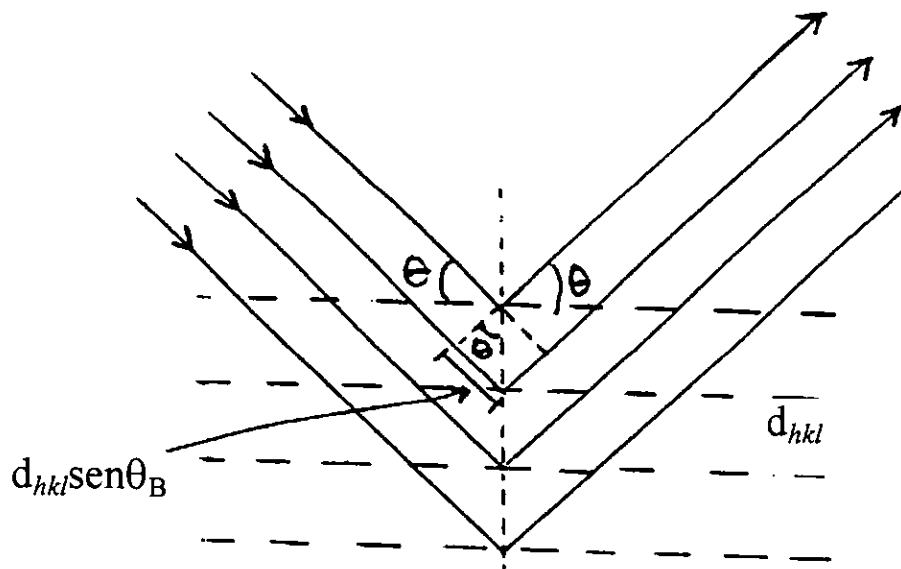


Figura 2.5. Geometría de la condición de Bragg.

La ley de Bragg señala la condición, para que las ondas dispersadas por centros dispersores situados en los nodos de un arreglo periódico, estén en fase, a saber:

La diferencia de camino "óptico" entre los rayos de electrones dispersados, debe ser un múltiplo entero de la longitud de onda de los mismos. De esta forma las ondas tendrán una interferencia constructiva.

De la figura 1.9 se puede obtener la relación entre la longitud de onda del haz de electrones, la distancia entre los planos de reflexión y el ángulo con que el haz incide sobre los mismos, necesaria para que la ley de Bragg se cumpla:

$$\sin \theta_B = \frac{n\lambda}{2d} \quad (2.15)$$

Donde n es un numero entero mayor o igual a uno, λ la longitud de onda del haz, y d la distancia interplanar de la familia de planos en cuestión. Se toma $n = 1$ ya que ordenes mayores coincidirán con haces reflejados por planos con índices de Miller múltiplos, por lo cual tenemos la siguiente formula:

$$\text{sen } \theta_B = \frac{\lambda}{2d} \quad (2.16)$$

2.3.1. Esfera de Ewald

Considérese un plano de la red recíproca como se muestra en la figura 2.6. Un haz de electrones de longitud de onda λ , incide sobre la red en la dirección AO. Construimos una circunferencia de radio $1/\lambda$ centrada en algún punto de la línea AO y que pase por O. Supóngase que existe un nodo P tal que esta situado sobre nuestra circunferencia. Por definición de red recíproca la distancia OP es $1/d$. Por construcción la distancia AO es $2/\lambda$, y el triángulo APO es rectángulo, por lo tanto:

$$\text{sen } \angle PAO = \frac{OP}{AO} = \frac{1/d}{2/\lambda} = \frac{\lambda}{2d} \quad (2.17)$$

El ángulo $\angle PAO$, así construido coincide con θ_B . En otras palabras, diremos que, todo nodo de la red recíproca localizado sobre la circunferencia construida, cumple con la condición de Bragg.

Ya que los ángulos $\angle PAO = \theta_B = \angle APC$, entonces $\angle PCO = 2\theta_B$, es decir CP hace un ángulo de $2\theta_B$ con respecto al haz incidente y por lo tanto representa el haz difractado. Definimos, entonces los vectores \mathbf{k} y \mathbf{k}_0 de la figura 2.7 como haz incidente y haz difractado respectivamente, con $|\mathbf{k}| = |\mathbf{k}_0| = 1/\lambda$.

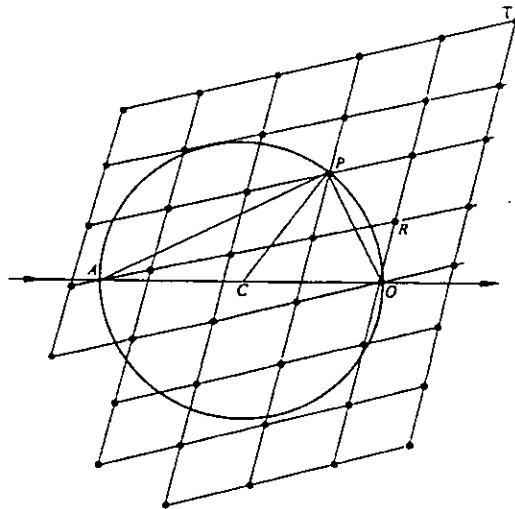


Figura 2.6. Construcción de la esfera de Ewald.

Obsérvese que si el origen de coordenadas esta en O, entonces el nodo $g(hkl)$ de la red recíproca esta en la circunferencia, es decir cumple con la condición de Bragg, si y solo si

$$\vec{K} - \vec{K}_0 = \vec{g}(hkl) \quad (2.18)$$

La extensión a tres dimensiones es inmediata: Al rotar la circunferencia sobre el eje AO se obtiene la Esfera de Ewald, y todos los nodos sobre ella cumplen con la condición de Bragg.

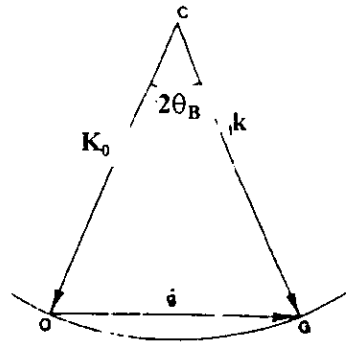


FIGURA 2.7. Esfera de Ewald.

Demostremos que las ecuaciones 2.16 y 2.18 son equivalentes::

$$\vec{K} - \vec{K}_0 = \vec{g} \Rightarrow$$

$$K^2 + K_0^2 - 2\vec{K} \cdot \vec{K}_0 = g^2 \Rightarrow$$

$$\frac{1}{\lambda^2} (2 - 2 \cos 2\theta_B) = \left(\frac{1}{d_{hkl}^2} \right)$$

$$\text{y como } 2 \sin^2 \theta = 1 - \cos(2\theta) \Rightarrow$$

$$\sin \theta_B = \frac{\lambda}{2d_{hkl}}$$

(2.19)

De donde se ve que es necesario que $\lambda \leq 2(d_{hkl})_{\max}$.

De esta forma se ve la importancia del orden de magnitud de λ : en el caso de los rayos-X, λ es comparable con d_{hkl} , por lo cual la malla de la red recíproca es comparable con el radio de la esfera de Ewald y pocos nodos la tocan y a ángulos muy grandes. Por el contrario en el caso de electrones, su longitud de onda es dos órdenes de magnitud menor a un parámetro cristalino medio, por lo cual, el radio de la esfera de Ewald tendrá los mismos dos órdenes de magnitud mayor que la malla de la red recíproca y muchos nodos caerán sobre la circunferencia, generándose varios haces difractados y a ángulos pequeños (observándose muchos spots en el patrón).

Una consecuencia directa de la corta longitud de onda de los electrones (del orden de 10^{-2} Å) es un ángulo θ de reflexión muy pequeño, del orden de 0° a 2° . lo anterior indica que la reflexión ocurre solo en aquellos planos cristalinos que tienen al haz incidente como eje de zona:

En el estudio de un sólido cristalino al microscopio electrónico. es importante conocer la distancia interplanar. Es claro que la amplificación del patrón de difracción depende de todas las lentes que forman el sistema objetivo, sin embargo se acostumbra discutir esto en términos de la longitud de cámara (L) que se

necesaría para producir la misma amplificación en una cámara de difracción sin lentes. La figura 2.8 muestra un esquema de una cámara de este tipo, donde se puede ver que:

$$\frac{R}{L} = \tan 2\theta \Rightarrow \theta \approx \frac{R}{2L} \quad \text{para ángulos pequeños.}$$

Por otro lado, la ley de Bragg para ángulos pequeños es:

$$\begin{aligned} \text{sen } \theta &\approx \theta = \frac{\lambda}{2d} \\ \Rightarrow \\ d &= \frac{\lambda L}{R} \end{aligned} \quad (2.20)$$

El valor λL se conoce como constante de cámara. Su calibración con un material conocido, nos permite hacer mediciones de distancias interplanares. La constante de cámara no es una constante del instrumento ya que tanto L como R , son susceptibles de variaciones debidas, por ejemplo, a variaciones de la posición exacta de la muestra o de la amplificación del juego de lentes proyectoras.

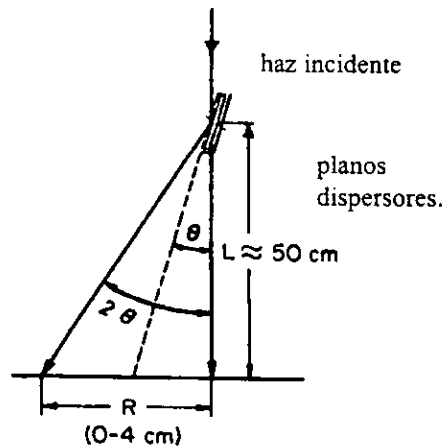


Figura 2.8

La ecuación (2.4) puede reescribirse:

$$R = \text{const.}/d. \quad (2.21)$$

Es decir: La distancia R de cada haz difractado al haz transmitido es inversamente proporcional a la distancia interplanar d . Por otro lado, una consecuencia de que los planos reflectores sean planos de zona, es que R es normal a ellos. Salvo una constante, las anteriores características de R , son las mismas del vector g , el vector posición de los nodos de la red recíproca, definido el capítulo anterior. Como consecuencia se tienen los siguientes resultados:

Cada spot del patrón de difracción representa el nodo de la red recíproca asociado al plano de difracción que lo creó.

El patrón de difracción total es una imagen a escala de una sección plana de la red recíproca, normal a la dirección del haz incidente.

3. Teoría del Contraste por Difracción

La teoría completa de la difracción de electrones por cristales debería describir adecuadamente todos los hechos que ocurren cuando el haz electrónico interactúa con una red cristalina. En principio esta teoría se obtendría al resolver la ecuación de Schrödinger con el hamiltoniano correcto. Sin embargo la complejidad de los procesos mismos, impide realizar esta tarea, aun considerando un haz perfectamente monocromático y un sólido estrictamente periódico. Por lo tanto, en el camino, se deben hacer una serie de simplificaciones que permitan obtener soluciones aproximadas manejables. Adelante se describirán las dos principales teorías, la *cinemática* y la *dinámica*, sus suposiciones y sus resultados.

Una diferencia con respecto a la difracción de rayos X o de neutrones, consiste en la llamada fuerza de interacción: mientras los fotones de los rayos X interactúan básicamente con las nubes de electrones y, los neutrones con núcleos atómicos; en el caso de electrones, estos interactúan con ambos, nubes de electrones y núcleos, por medio de una fuerte fuerza de Coulomb. Este hecho deberá ser reflejado en el potencial $\bar{V}(\bar{r})$ asociado al cristal. Al definir la red cristalina hablamos de un patrón que se repite periódicamente, esto nos recuerda que toda función periódica puede ser descrita por su respectiva serie de Fourier. Utilizaremos este hecho para hallar una expresión general para el potencial, quedando la información particular de cada cristal contenida en los coeficientes de la serie de Fourier. Para proseguir por este camino debemos detenernos en describir el potencial debido a la red cristalina y que será el hamiltoniano que usaremos en la ecuación de Schrödinger.

3.1. Potencial Cristalino

Es un resultado de la física de ondas que la amplitud en un punto \bar{r} debida a la superposición de n frentes de ondas con dirección \bar{K} , provenientes de igual número de puntos dispersores coherentes de una onda incidente con vector de onda \bar{K}_0 , tiene la forma:

$$A(\bar{r}) = \sum_n \frac{A_0}{|\bar{r} - \bar{r}_n|} f_n \exp(2\pi i (\bar{r}_n \cdot \bar{k})) \quad (3.1)$$

con $\bar{k} = \bar{K}_0 - \bar{K}$ y donde f_n es el *factor de dispersión (atómica)* asociado a cada punto dispersor, tiene unidades de longitud y su forma depende de la naturaleza de la interacción, que en el caso de electrones dentro de un cristal describe la intensidad de la interacción Coulombiana. El termino exponencial se debe al desfaseamiento por la diferencia de caminos ópticos.

En el caso de electrones interactuando con una red cristalina, y considerando una dispersión perfectamente elástica, el factor de dispersión atómica será función del ángulo 2θ (ángulo entre \bar{K}_0 y \bar{K}), de la longitud de onda del haz incidente, de la carga nuclear Z y de la distribución de ésta en el átomo. En la literatura se encuentran tabulados como función de $\mu = (\sin \theta)/\lambda$ para algunos materiales.

En las simulaciones hechas con el programa EMS[5.5] se utiliza el siguiente factor de dispersión atómico:

$$f = f_f O_c \exp(-0.25DW|g|^2)$$

donde:

f_j = Factor de forma (Doyle-Turner or Smith-Burge)

Oc = Factor de ocupación

DW = Factor Debye-Waller de temperatura.

Ya que la intensidad, en términos de energía por unidad de área y unidad de tiempo, es proporcional al cuadrado de la amplitud de la onda asociada al flujo de electrones, de la ecuación (3.1) se ve que será máxima cuando $\vec{r}_n \cdot \vec{k}$ sea un entero. Por lo tanto, en este caso, el ángulo θ corresponde al ángulo de Bragg y se tiene que, por la construcción de Ewal descrita el capítulo anterior, $\vec{k} = \vec{g}$. Donde \vec{g} es un nodo en la red recíproca. Identificamos entonces, a la amplitud relativa del haz difractado como la transformada de Fourier del factor de dispersión atómico.

Se define, entonces, la amplitud cinemática de difracción o factor de estructura, como el desarrollo de Fourier del factor de dispersión debido a la distribución del potencial al interior de la celda unitarias

$$F(hkl) = \sum_j f_j(\mu) \exp[i 2\pi (\vec{r} \cdot \vec{g}_{hkl})] \quad (3.2)$$

La sumatoria corre sobre los átomos de la celda unitaria.

Si consideramos un cristal suficientemente delgado, perfecto, orientación con condición de Bragg exacta, colisiones perfectamente elásticas y que un haz difractado no interactúa con el cristal, entonces por definición:

$$\frac{I}{I_0} = \left(\frac{F}{V_c} \right)^2$$

con V_c el volumen de la celda unitaria.

3.1.1. Factor de Estructura Geométrico

Si consideramos la celda unitaria consistente de átomos de la misma especie entonces:

$$F(hkl) = f_{el}(\mu) \sum_j \exp[i 2\pi (hu_j + kv_j + lw_j)]$$

Ahora definimos:

$$\Gamma(hkl) = \sum_j \exp[i 2\pi (hu_j + kv_j + lw_j)] \quad (3.3)$$

Que se conoce como el factor de estructura geométrico, en el cual esta almacenada la información geométrica de la celda unitaria. Con lo cual la amplitud de difracción por la celda unitaria de un determinado cristal queda como:

$$F(hkl) = f_{el}(\mu) \Gamma(hkl)$$

Para un determinado haz incidente el factor f_{el} es finito y constante, quedando la amplitud de difracción gobernada por el arreglo geométrico de los átomos en la celda unitaria del cristal. Ya que u_j, v_j, w_j son inversos de números enteros positivos, entonces de la ecuación (3.3) se ve que para cada celda unitaria, existe un conjunto de planos (hkl) tales que $\Gamma(hkl)$ sea cero, lo cual indica que dichos planos no producen haz difractado, y se dice que cumplen la condición de extinción. Por el contrario, el valor máximo que puede tomar $\Gamma(hkl)$ es igual al número de átomos que conforman la celda.

Si se tienen n diferentes especies de átomos en la celda unitaria, entonces se tiene:

$$F(hkl) = \sum_k^n f_k(\mu) \exp[-2\pi i(\bar{g} \cdot \mathbf{r}_k)] \Gamma(hkl) \quad (3.4)$$

En la literatura se encuentran tabulados los planos que cumplen la condición de extinción, para cada geometría de celda unitaria. La siguiente tabla muestra algunos de los más importantes casos:

Tipo de cristal	Valores	F=
Cúbica primitiva	Todos los h, k, l	f (1 átomo por celda)
Cúbica centrada en el cuerpo	$(h + k + l)$ par	$2f$ (2 átomos por celda)
Cúbica centrada en las caras	h, k, l todos pares o todos nones	$4f$ (4 átomos por celda)
Cúbica centrada en las bases (p. ej; cara ab)	h, k, l todos pares o todos nones	$2f$ (2 átomos por celda)
Hexagonal compacta	$h + 2k = 3n, l$ non	0, p. ej. (0001)
	$h + 2k = 3n, l$ par	$2f$, p. ej. (0002)
	$h + 2k = 3n \pm 1, l$ non	$\sqrt{3}f$ p. ej. (01 $\bar{1}$ 1)
	$h + 2k = 3n \pm 1, l$ par	f , p. ej. (01 $\bar{1}$ 0)

3.2. Teoría Cinemática

Debido a que la muestra representa un pozo de potencial del orden de 10^1 Volt, en general se puede decir que para electrones acelerados por un voltaje de 100 o más kV, el coeficiente de reflexión de cualquier muestra de material, es despreciable, es decir no hay electrones que se reflejen en las caras (entrada y salida) de la muestra.

Considérese un haz de electrones monocromático que incide perpendicularmente a la superficie de un sólido cristalino perfecto. Sabemos que del otro lado de la muestra obtendremos haces difractados y nos

preguntamos el número relativo de electrones en cada uno de ellos. El problema se reduce a resolver la ecuación estacionaria de Schrödinger:

$$\left[\frac{-\hbar^2}{8\pi^2 m} \nabla^2 - eF(\vec{r}) \right] \psi = eE\psi \quad (3.5)$$

donde $F(\vec{r})$ representa el pozo de potencial cristalino descrito en el capítulo anterior, m la masa en reposo del electrón, e su carga, \hbar la constante de Planck y E el potencial de aceleración.

Ya que:

$$eE = \frac{\hbar^2 k_0^2}{2m} \quad \text{con} \quad k_0 = \frac{1}{\lambda} \quad \text{la magnitud del vector de onda del haz en el vacío.}$$

y definiendo :

$$U(\vec{r}) = \frac{2me}{\hbar^2} F(\vec{r})$$

Entonces:

$$U(\vec{r}) = \sum_{hkl} U_{hkl}(\mu) \exp[i 2\pi (\vec{r} \cdot \vec{g}_{hkl})] \quad (3.6)$$

Nos queda la siguiente ecuación diferencial parcial lineal de segundo orden:

$$\nabla^2 \psi + 4\pi^2 k_0^2 \psi = -4\pi^2 U(\vec{r}) \psi \quad (3.7)$$

Para resolver esta ecuación se hacen las siguientes suposiciones cinemática:

1. Un electrón no puede ser dispersado más de una sola vez, es decir no hay interacción dinámica entre los diferentes haces.
2. se puede ignorar la disminución de la intensidad del haz incidente a su paso a través del cristal, es decir $I_0 \gg I_g$.

La aproximación de Born para resolver (3.7) consiste en reemplazar el término $U(\vec{r})\psi$ por $U(\vec{r})\psi_0$, donde ψ_0 es la solución de la ecuación (3.7) homogénea:

$$\nabla^2 \psi + 4\pi^2 k_0^2 \psi = 0 \quad (3.7')$$

$\psi_0 = \exp(2\pi i(\vec{k}_0 \cdot \vec{r}))$ es la función de onda para el electrón libre. Así tenemos:

$$\nabla^2 \psi + 4\pi^2 k_0^2 \psi = -4\pi^2 U(\vec{r})\psi_0 = -4\pi^2 \sum_g U_g \exp[2\pi i(\vec{k}_0 + \vec{g}) \cdot \vec{r}] \quad (3.8)$$

de la teoría de las eccs. diferenciales lineales no homogéneas se tiene que la solución de esta ecuación es de la forma::

$$\psi = \psi_0 + \sum_g \psi_g \quad (3.9)$$

donde cada ψ_g debe ser solución de:

$$\nabla^2 \psi + 4\pi^2 k_0^2 \psi = -4\pi^2 U_g \exp[2\pi i(\bar{k}_0 + \bar{g}) \cdot \bar{r}] \quad (3.10)$$

con la condición de frontera $\psi_g = 0$ en la superficie del cristal.

Esta solución la podemos interpretar como que dentro del cristal existen tanto el haz transmitido ψ_0 , como varios haces difractados ψ_g por diferentes familias de planos. De aquí en adelante consideraremos condición de dos haces ($\psi \approx \psi_0 + \psi_g$) por simplicidad. Debido a la forma de (3.10), siempre podemos decir que ψ_g tiene la forma:

$$\psi_g = \phi_g \exp[2\pi i(\bar{k}_0 + \bar{g}) \cdot \bar{r}] \quad (3.11)$$

donde ϕ_g es la amplitud del haz difractado. Su transformada de Fourier, es decir el factor de dispersión atómica, es:

$$\phi_g = \int A(\sigma) \exp[2\pi i(\bar{k}_0 + \bar{g} + \bar{\sigma}) \cdot \bar{r}] d^3 \sigma$$

cuyo significado físico es que el haz difractado es el resultado de muchas ondas planas con vectores de onda $(\bar{k}_0 + \bar{g} + \bar{\sigma})$ y amplitudes $A(\sigma)$. Para ver que forma tiene ϕ_g , se sustituye (3.11) en (3.10) y dividiendo por $\exp[2\pi i(\bar{k}_0 + \bar{g}) \cdot \bar{r}]$ se tiene una ecuación diferencial parcial para ϕ_g :

$$\nabla^2 \phi_g + i4\pi (\bar{k}_0 + \bar{g}) \cdot \nabla \phi_g + c[\bar{k}_0 - (\bar{k}_0 + \bar{g})]^2 \phi_g = -4\pi^2 U_g \quad (3.12)$$

Si elegimos un sistema de coordenadas con el eje z perpendicular a la superficie de incidencia (z creciendo en la dirección de propagación del haz) y el eje x en la dirección de la proyección de $\bar{k}_0 + \bar{g}$ en la superficie, tenemos que:

$$(\bar{k}_0 + \bar{g}) \cdot \nabla \phi_g = |\bar{k}_0 + \bar{g}| \left(\cos \alpha \frac{\partial \phi_g}{\partial z} + \sin \alpha \frac{\partial \phi_g}{\partial x} \right) \quad (3.13)$$

donde α es el ángulo entre $\bar{k}_0 + \bar{g}$ y el eje z.

Sustituyendo (3.13) en (3.12), dividiendo entre $i4\pi |\bar{k}_0 + \bar{g}|$ y despreciando el término laplaciano se tiene la siguiente ecuación para el haz difractado ϕ_g :

$$\frac{\partial \phi_g}{\partial z} + \tan \alpha \frac{\partial \phi_g}{\partial z} - 2\pi i \frac{\bar{k}_0^2 - (\bar{k}_0 + \bar{g})^2}{2|\bar{k}_0 + \bar{g}| \cos \alpha} \phi_g = \pi i \frac{U_g}{|\bar{k}_0 + \bar{g}| \cos \alpha} \quad (3.14)$$

Vamos ahora a analizar las cantidades que aparecen en (3.14). De la figura 3.1 se puede ver que:

$$|\bar{k}_0 + \bar{g} + \bar{S}_g| = |\bar{k}_0|$$

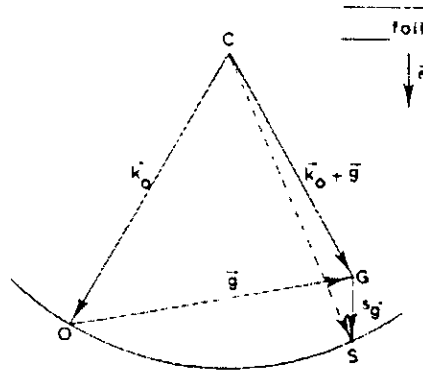


Figura 3.1.
Desviación de la condición de Bragg
 S_g en la esfera de Ewald

de manera que:

$$|\bar{k}_0 + \bar{g}|^2 - 2|\bar{S}_g||\bar{k}_0 + \bar{g}| \cos \alpha + \bar{S}_g^2 = \bar{k}_0^2$$

y ya que $|\bar{S}_g| \ll |\bar{k}_0 + \bar{g}|$ el término \bar{S}_g^2 puede despreciarse y se tiene:

$$\bar{S}_g = \frac{|\bar{k}_0|^2 - |\bar{k}_0 + \bar{g}|^2}{2|\bar{k}_0 + \bar{g}| \cos \alpha}$$

que es precisamente el factor que aparece en el tercer término de (3.14) y describe la orientación exacta del cristal con respecto al haz incidente

El segundo parámetro importante en (3.14) tiene unidades de longitud⁻¹, así que se define la distancia de extinción:

$$\frac{1}{\xi_g} = \frac{U_g}{|\bar{k}_0 + \bar{g}| \cos \alpha} \quad (3.15)$$

Si siguiendo en la búsqueda de ϕ_g reescribimos (3.14) usando estas definiciones, que siempre podemos escribir $U_g = |U_g| \exp i\theta_g$ y que ϕ_g no depende de x :

$$\frac{d\phi_g}{dz} - i2\pi S_g \phi_g = \frac{i\pi}{\xi_g} \exp(i\theta_g)$$

cuya solución es:

$$\phi_g = A_g \exp(i\theta_g z)$$

donde, tomando las condiciones de frontera $A_g = 0$ en $z = 0$, se tiene:

$$A_g = \frac{i\pi}{\xi_g} \exp(i\theta_g z) \int_0^z \exp(-2i\pi S_g z) dz$$

o finalmente:

$$\phi_g = \exp(i\theta_g z) \exp(i\pi S_g z) \frac{i \operatorname{sen}(\pi S_g z)}{S_g \xi_g} \quad (3.16)$$

sustituyendo en (3.11) obtenemos

$$\psi_g = \phi_g \exp[2\pi i(\bar{k}_0 + \bar{g}) \cdot \bar{r}] = \frac{\exp(i\theta_g z)}{2S_g \xi_g} \left[\exp(2i\pi(\bar{k}_0 + \bar{g} + S_g \bar{e}_z) \cdot \bar{r}) \exp(2i\pi(\bar{k}_0 + \bar{g}) \cdot \bar{r}) \right] \quad (3.17)$$

Donde \bar{e}_z es un vector unitario en la dirección de z . Así, vemos que el desarrollo de la serie de Fourier de ψ_g solo tiene dos términos. Es decir, el haz difractado dentro del cristal solo está formado por dos ondas planas con vectores de onda $(\mathbf{k}_0 + \mathbf{g} + S_g \mathbf{e}_z)$ y $(\mathbf{k}_0 + \mathbf{g})$. Ambas ondas deben colapsarse en una sola en la cara inferior del cristal.

3.2.1. Resultados de la Teoría cinemática.

De 3.16 se tiene la intensidad del haz difractado al salir de la muestra:

$$I_g = |\phi_g|^2 = \frac{\operatorname{sen}^2(\pi S_g d)}{(S_g \xi_g)^2} \quad (3.18)$$

Donde d es el grosor de la muestra. Obsérvese que este resultado es válido solo si $I_g \ll 1$ ya que hemos supuesto que el haz transmitido no se ha reducido apreciablemente. La figura 3.2 muestra la variación de la intensidad como función del espesor. La figura 3.3 muestra la variación de la intensidad como función de la desviación de la exacta condición de Bragg.

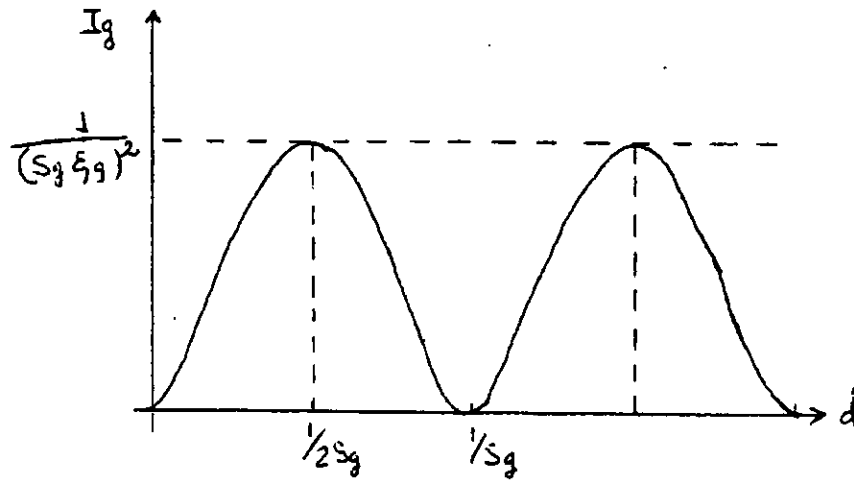


Figura 3.2

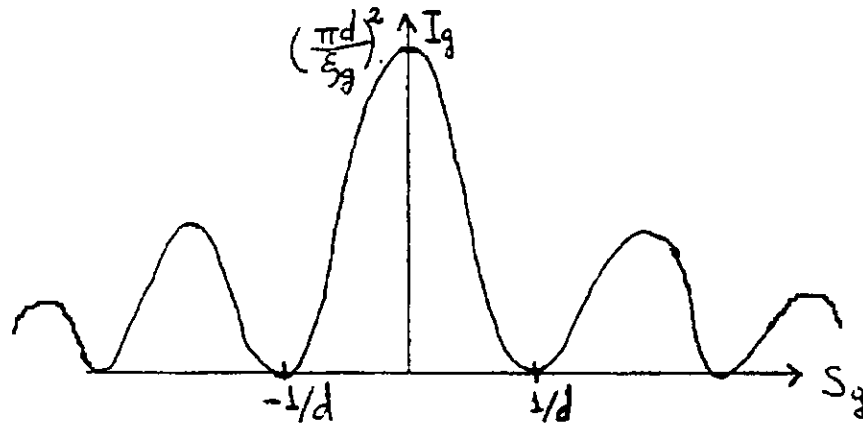


Figura 3.3

3.2.2. Fallas y límites de la teoría cinemática.

La falla más importante de la teoría en la ecuación (3.18) al evaluarla en $S_g = 0$. Por propiedades de la función

$f(x) = \frac{\text{sen}^2 x}{x^2}$, según esta teoría en la condición de Bragg la intensidad del haz difractado es:

$$I_g = \left(\frac{\pi d}{\xi_g} \right)^2 \quad (3.19)$$

lo que indica que la intensidad crece cuadráticamente con el espesor, pero es evidente que este resultado está mal cuando $d > \xi_g$ ya que se obtendría una intensidad mayor que la del haz incidente. Otras fallas son más bien aspectos que la teoría cinemática no contempla, como la interacción entre haces. La validez de esta teoría está limitada a los casos:

1. El cristal es lo suficientemente delgado como para evitar la formación de un haz difractado importante.
2. Observamos el cristal lejos de la condición de Bragg.

3.3. Teoría Dinámica

Para superar los defectos de la teoría cinemática se desarrolló una teoría, basada en el teorema de Floquet[1], que dice que cualquier potencial periódico produce funciones de onda, conocidas como ondas de Bloch, de la forma:

$$\psi_n = A \exp(ikx) \cdot u_n$$

con u_n una función periódica compleja donde entra la información del potencial [1].

Así, según este teorema, resolver la ecuación de Schrödinger estacionaria:

$$\nabla^2 \psi + 4\pi^2 k_0^2 \psi = -4\pi^2 U(\vec{r}) \psi \quad (3.7)$$

considerando la interacción entre los haces, debe equivaler a encontrar los coeficientes de la solución del tipo:

$$\psi(r) = \sum_{\mathbf{g}} C_{\mathbf{g}} \exp(2\pi i(\mathbf{k} + \mathbf{g}) \cdot \mathbf{r}) \quad (3.20)$$

En los coeficientes de esta solución debe reflejarse la información cristalográfica contenida en el potencial, el cuál podemos escribir como:

$$U(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{g}'} U_{\mathbf{g}'} \exp(2\pi i(\mathbf{g}' \cdot \mathbf{r})) \quad (3.21)$$

Entonces:

$$(\mathbf{r}) \psi(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{g}'} U_{\mathbf{g}'} \sum_{\mathbf{g}} C_{\mathbf{g}} \exp(2\pi i(\mathbf{k} + \mathbf{g}) \cdot \mathbf{r}) \exp(2\pi i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{g})) \quad (3.22)$$

Por otro lado, haciendo un cambio de origen ($\mathbf{g} \rightarrow \mathbf{g} - \mathbf{g}'$) en la expresión (3.20) para la función de onda, se tiene:

$$\psi(r) = \sum_{\mathbf{g}-\mathbf{g}'} C_{\mathbf{g}-\mathbf{g}'} \exp(2\pi i(\mathbf{k} + \mathbf{g} - \mathbf{g}') \cdot \mathbf{r}) = \exp(2\pi i(\mathbf{g}' \cdot \mathbf{r}) \sum_{\mathbf{g}} C_{\mathbf{g}-\mathbf{g}'} \exp(2\pi i(\mathbf{k} + \mathbf{g}) \cdot \mathbf{r}) \quad (3.23)$$

sustituyendo en (3.22):

$$(\mathbf{r}) \psi(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{g}} \exp(2\pi i(\mathbf{k} + \mathbf{g}) \cdot \mathbf{r}) \sum_{\mathbf{g}'} U_{\mathbf{g}'} C_{\mathbf{g}-\mathbf{g}'} \quad (3.24)$$

Finalmente, sustituyendo (3.23) y (3.24) en (3.7) se tiene:

$$\sum_{\mathbf{g}} \left[(\mathbf{k}_0^2 - (\mathbf{k} + \mathbf{g})^2) C_{\mathbf{g}} + \sum_{\mathbf{g}'} U_{\mathbf{g}'} C_{\mathbf{g}-\mathbf{g}'} \right] \exp(2\pi i(\mathbf{k} + \mathbf{g}) \cdot \mathbf{r}) = 0 \quad (3.25)$$

Y ya que la igualdad debe cumplirse para toda \mathbf{r} , entonces todos los coeficientes deben ser cero. Así, se tiene un sistema infinito de ecuaciones lineales homogéneas para los coeficientes C_g de la función de onda (3.20). La g -ésima ecuación tiene la forma:

$$(\mathbf{k}_0^2 - (\mathbf{k} + \mathbf{g})^2)C_g + \sum_{g'} U_{g'} C_{g-g'} = 0 \quad (3.26)$$

Sin embargo, aproximando la solución a la contribución de N nodos recíprocos, se tiene un problema de eigenvalores:

$$\det(\mathbf{A}) = 0 \quad (3.27)$$

donde \mathbf{A} es la matriz formada por los coeficientes del sistema. A dicha ecuación se le conoce como ecuación de dispersión, ya que relaciona los vectores de onda con la energía de dispersión de cada plano.

Para seguir con el desarrollo de esta teoría, considérese el caso más simple: cuando dentro del cristal solo existe un haz con amplitud apreciable C_0 . En ese caso, haciendo $U_0 = 0$, el sistema (3.26) se reduce a:

$$[\mathbf{k}_0^2 - \mathbf{k}^2]C_0 = 0 \quad (3.28)$$

si C_0 no es cero, entonces $\mathbf{k}_0^2 = \mathbf{k}^2$.

Ahora se hace la aproximación de dos haces. Es decir, únicamente se difractará el haz por una familia de planos. En la práctica siempre es posible al menos aproximar esta condición y muchas veces es más útil que tener múltiples haces difractados. Sean C_0 y C_g las amplitudes de los haces transmitido y difractado por g , entonces el sistema de ecuaciones (3.26) se reduce a

$$(\mathbf{k}_0^2 - \mathbf{k}^2)C_0 + U_{-g}C_g = 0 \quad (3.29)$$

$$U_g C_0 + (\mathbf{k}_0^2 - (\mathbf{k} + \mathbf{g})^2)C_g = 0$$

Así, la ecuación de dispersión es:

$$\begin{vmatrix} \mathbf{k}_0^2 - \mathbf{k}^2 & U_{-g} \\ U_g & \mathbf{k}_0^2 - (\mathbf{k} + \mathbf{g})^2 \end{vmatrix} = 0 \quad (3.30)$$

Se tienen, entonces, dos ondas de Bloch, con amplitudes C_0 y C_g , y direcciones \mathbf{k} y $\mathbf{k} + \mathbf{g}$, es decir que existe interacción entre el haz difractado en la dirección $\mathbf{k} + \mathbf{g}$ y el haz transmitido \mathbf{k} .

En el capítulo 4 se discute como la solución general a la ecuación de dispersión (3.27), proporciona un camino para la simulación de patrones de difracción. En el resto de este capítulo, se discuten las ecuaciones Howie-Whelan, equivalentes al sistema (3.29), pero que contienen los parámetros introducidos en la teoría cinemática.

3.3.1. Aproximación de columna

Se considera que en un punto del cristal, únicamente contribuye a la amplitud de dispersión en dicho punto, un elemento de volumen del cristal de forma cilíndrica, de radio igual a la primera zona de Fresnel, (1-2 nm) y de altura igual a la distancia del punto a la superficie de la muestra (figura 3.4). Esta aproximación se puede hacer debido a que los ángulos de Bragg en el microscopio electrónico son muy pequeños ($\leq 0.5^\circ$). Esto implica que las contribuciones de cada capa dz de profundidad constante, son iguales en magnitud pero con una diferencia de fase. Entre el plano situado en $z = 0$ y el n -ésimo, situado a una profundidad r_n , el desfase es de $2\pi \mathbf{k}' \cdot \mathbf{r}$; donde \mathbf{k}' es el vector de onda del haz difractado.

Escribimos la función de onda para el caso en que solo hay difracción en una dirección (condición de dos haces):

$$\psi(\mathbf{r}) = \phi_0(z) \exp(2\pi i \mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) + \phi_g(z) \exp(2\pi i \mathbf{k}' \cdot \mathbf{r}) \quad (3.31)$$

Donde \mathbf{k} es el vector de onda incidente, ϕ_0 es la amplitud de onda del haz incidente, ϕ_g es la amplitud de la onda difractada.

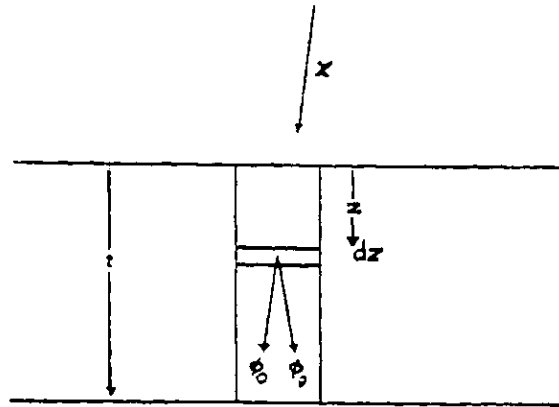


Figura 3.4

Usando la notación definida en la figura 3.4, la relación entre ambas amplitudes es[2]:

$$\begin{aligned} \frac{d\phi_0}{dz} &= \frac{i\pi}{\xi_0} \phi_0 + \frac{i\pi}{\xi_g} \phi_g \exp(2\pi isz) \\ \frac{d\phi_g}{dz} &= \frac{i\pi}{\xi_g} \phi_0 \exp(-2\pi isz) + \frac{i\pi}{\xi_0} \phi_g \end{aligned} \quad (3.32)$$

Estas son las llamadas ecuaciones de Howie-Whelan.

En esta sección se encontrarán las soluciones a estas ecuaciones para un cristal perfecto. Para resolver este sistema de ecuaciones, se realiza el siguiente cambio de variables:

$$\begin{aligned} \phi'_0(z) &= \phi_0(z) \exp(-i\pi z / \xi_0) \\ \phi'_g(z) &= \phi_g(z) \exp(2\pi isz - i\pi z / \xi_0) \end{aligned} \quad (3.33)$$

Substituyendo en (3.20) se obtiene:

$$\begin{aligned}\frac{d\phi'_0}{dz} &= \frac{i\pi}{\xi_g} \phi'_g \\ \frac{d\phi'_g}{dz} &= \frac{i\pi}{\xi_g} \phi'_0 + 2\pi is \phi'_g\end{aligned}\quad (3.34)$$

Las soluciones a los sistemas (3.34) y (3.32) difieren únicamente en un factor de fase. Ya que es la amplitud de las funciones de onda en lo que estamos interesados, ambos sistemas de ecuaciones los consideramos equivalentes. Puede notarse que si ϕ_g es despreciable, entonces $\phi_0 = 1$ y se recupera el resultado de la teoría cinemática.

Para resolver (3.34), se elimina ϕ_g diferenciando la primera ecuación con respecto a z y substituyendo $d\phi_g/dz$ y ϕ_g de la segunda y primera ecuaciones respectivamente, obteniéndose:

$$\frac{d^2\phi_0}{dz^2} - 2\pi is \frac{d\phi_0}{dz} + \left(\frac{\pi}{\xi_g}\right)^2 \phi_0 = 0 \quad (3.35)$$

Puede verse que ϕ_g satisface una ecuación similar, cuya solución es de la forma $\phi_0 = C_0 \exp(2\pi i \gamma z)$. Substituyendo en (3.35), se obtiene una ecuación algebraica para γ :

$$\gamma^2 - s\gamma - (1/2\xi_g)^2 = 0 \quad (3.36)$$

cuyas soluciones son:

$$\begin{aligned}\gamma^{(1)} &= \frac{1}{2} \left(s - \sqrt{s^2 + \xi_g^{-2}} \right) \\ \gamma^{(2)} &= \frac{1}{2} \left(s + \sqrt{s^2 + \xi_g^{-2}} \right)\end{aligned}\quad (3.37)$$

Si se considera primero la solución $\gamma^{(1)}$, se tiene la solución a (3.35):

$$\begin{aligned}\phi_0(z) &= C_0^{(1)} \exp(2\pi i \gamma^{(1)} z) \\ \phi_g(z) &= C_g^{(1)} \exp(2\pi i \gamma^{(1)} z)\end{aligned}\quad (3.38)$$

En donde las constantes $C_0^{(1)}$ y $C_g^{(1)}$ se determinan substituyendo estas soluciones en (3.34)

$$C_g^{(1)} / C_0^{(1)} = 2\xi_g \gamma^{(1)} = \xi_g s - \sqrt{1 + \xi_g^2 s^2} = w - \sqrt{1 + w^2} \quad (3.39)$$

donde $w = \xi_g s$ es un parámetro adimensional llamado parámetro de desviación.

De la misma forma, la solución correspondiente a la solución $\gamma^{(2)}$ de (3.36):

$$C_g^{(2)} / C_0^{(2)} = 2\xi_g \gamma^{(2)} = w + \sqrt{1 + w^2} \quad (3.40)$$

Usando (3.31), (3.38) y que $\mathbf{k}_g = \mathbf{k}_0 + \mathbf{g}$, puede escribirse la función de onda general que se propaga en el cristal:

$$\begin{aligned}
 B^{(i)}(\mathbf{r}) &= \phi_0^{(i)} \exp(2\pi i \mathbf{K} \cdot \mathbf{r}) + \phi_g^{(i)} \exp(2\pi i (\mathbf{K} + \mathbf{g}) \cdot \mathbf{r}) \\
 &= C_0^{(i)} \exp(2\pi i \mathbf{k}_0^{(i)} \cdot \mathbf{r}) + C_g^{(i)} \exp(2\pi i (\mathbf{k}_0^{(i)} + \mathbf{g}) \cdot \mathbf{r})
 \end{aligned}$$

donde:

(3.41)

$$i = 1, 2$$

$$k_0^{(i)} = k_o + \gamma^{(i)}$$

De aquí vemos lo que afirmábamos anteriormente: dos ondas de Bloch se excitan en el cristal ($B^{(1)}$ y $B^{(2)}$) compuestas cada una de dos ondas planas con vectores en las direcciones incidente y difractada.

Finalmente, para que (3.41) cumpla la condición de normalización, se requiere:

$$|C_0|^2 + |C_g|^2 = 1 \quad (3.42)$$

Esta condición, junto con (3.39) forman un sistema lineal de 2x2, cuya solución es función de w . Las amplitudes que satisfacen el sistema tienen una expresión sencilla si se introduce el parámetro β tal que $w = \cot\beta$. Aquí escribimos las soluciones simplificadas:

$$\begin{aligned}
 C_0^{(1)} = C_g^{(2)} &= \cos \frac{\beta}{2} \\
 C_0^{(2)} = -C_g^{(1)} &= \sin \frac{\beta}{2}
 \end{aligned} \quad (3.43)$$

Así, la función de onda en el cristal, es:

$$\psi(\mathbf{r}) = \psi^{(1)} B^{(1)}(\mathbf{r}) + \psi^{(2)} B^{(2)}(\mathbf{r}) \quad (3.44)$$

$$\begin{aligned}
 \psi(\mathbf{r}) &= \psi^{(1)} C_0^{(1)} \exp(2\pi i \mathbf{k}_0^{(1)} \cdot \mathbf{r}) + \psi^{(2)} C_0^{(2)} \exp(2\pi i \mathbf{k}_0^{(2)} \cdot \mathbf{r}) \\
 &+ \psi^{(1)} C_g^{(2)} \exp(2\pi i (\mathbf{k}_0^{(2)} + \mathbf{g}) \cdot \mathbf{r}) + \psi^{(2)} C_g^{(1)} \exp(2\pi i (\mathbf{k}_0^{(1)} + \mathbf{g}) \cdot \mathbf{r})
 \end{aligned} \quad (3.45)$$

siendo los coeficientes $\psi(y)$, las únicas incógnitas, las cuales se fijan por las condiciones de frontera. A continuación se establecen las condiciones de frontera que se encuentran en un TEM.

3.3.2. Aproximación de Laue.

Condición simétrica de Laue. Esto quiere decir que los haces transmitido y difractado emergen de la misma cara de la muestra. En contraste con la condición de Bragg donde los haces difractados salen de la muestra por la misma cara en que llega el haz incidente.

Esta hipótesis introduce la condición de frontera de que en la superficie del cristal, la onda

$$\begin{aligned}
 \psi^{(1)} C_0^{(1)} + \psi_0^2 C_0^{(2)} &= \\
 \psi^{(1)} C_g^{(1)} + \psi_0^2 C_g^{(2)} &= 0
 \end{aligned} \quad (3.46)$$

Utilizando (3.43) se encuentra la solución a (3.46):

$$\begin{aligned}\psi^{(1)} &= \cos \frac{\beta}{2} \\ \psi^{(2)} &= \operatorname{sen} \frac{\beta}{2}\end{aligned}\quad (3.47)$$

3.3.3. Resultados de la teoría Dinámica de Dos Haces.

De esta forma, se conoce la función de onda total dentro del cristal (3.45). La amplitud en todo punto dentro del cristal, queda completamente definida si se conoce las condiciones de observación (\mathbf{k}_0 , \mathbf{k}_g y S_g) y la distancia de extinción correspondiente ξ_g . En particular, podemos escribir las amplitudes de los haces transmitido y difractado al salir de un cristal de grosor t :

$$\begin{aligned}\phi_0(t) &= \sum_{i=1,2} \psi^{(i)} C_0^{(i)} \exp(2\pi i \gamma^{(i)} t) \\ \phi_g(t) &= \sum_{i=1,2} \psi^{(i)} C_g^{(i)} \exp(2\pi i \gamma^{(i)} t)\end{aligned}\quad (3.48)$$

La expresión para estas amplitudes de onda con todos los parámetros involucrados es, después de simplificar bastante:

$$\begin{aligned}\phi_0(t) &= \cos\left(\frac{\pi t}{\xi_g} \sqrt{1+w^2}\right) - \frac{iw}{\sqrt{1+w^2}} \sin\left(\frac{\pi t}{\xi_g} \sqrt{1+w^2}\right) \\ \phi_g(t) &= \frac{i \sin\left(\frac{\pi t}{\xi_g} \sqrt{1+w^2}\right)}{\sqrt{1+w^2}}\end{aligned}\quad (3.49)$$

Con lo que se obtiene, finalmente, las intensidades que registra la placa fotográfica u otro detector:

$$\begin{aligned}|\phi_g|^2 &= \frac{\pi^2}{\xi_g^2} \frac{\sin^2 \pi t \bar{s}}{(\pi \bar{s})^2} \\ |\phi_0|^2 &= 1 - |\phi_g|^2\end{aligned}\quad (3.50)$$

Donde se ha introducido el parámetro $\bar{s} = \sqrt{s^2 + \xi_g^{-2}}$ conocido como valor efectivo de s_g . Nótese que lejos de la condición de Bragg, la relación (3.50) es igual a (3.18), la intensidad resultante en la teoría cinemática. Sin embargo, cuando s_g vale cero, $\bar{s} = \xi_g^{-1}$ y las complicaciones mencionadas en la teoría cinemática son superadas. La figura 3.5 ilustra claramente esta diferencia.

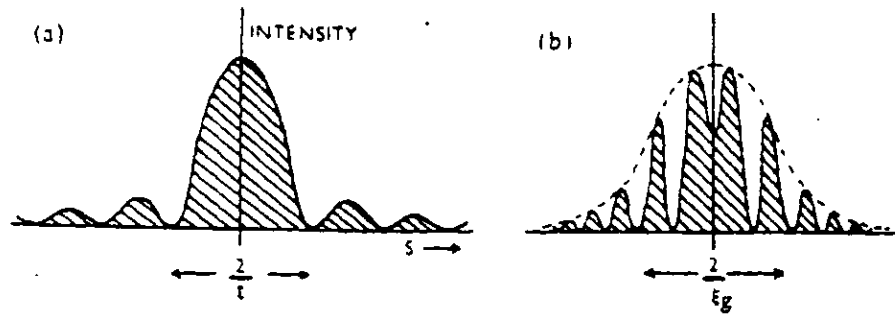


Figura 3.5
Distribución de intensidad alrededor de un punto de la red recíproca. (a) teoría cinemática. (b) teoría dinámica.

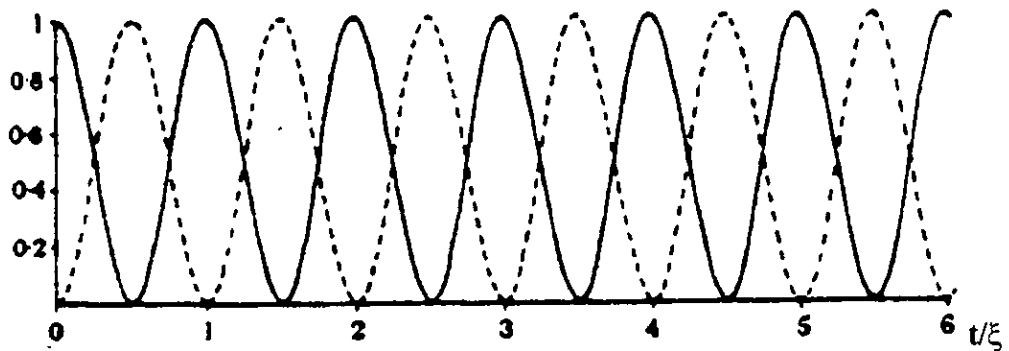


Figura 3:6
Variación de las Intensidades difractada (línea punteada) y transmitida (línea sólida) como función del espesor del cristal t .

La figura 3.6 ilustra porque a ξ_g se le llama distancia de extinción: en condición exacta de Bragg, el haz transmitido decae a cero en una distancia $\xi_g/2$. La figura 3.6 muestra, además, que las imágenes de campo claro y campo oscuro serán complementarias.

Otro resultado importante de la teoría son las llamadas franjas de espesor, debidas a variaciones de espesor de la muestra, como se ilustra en la figura 3.7.

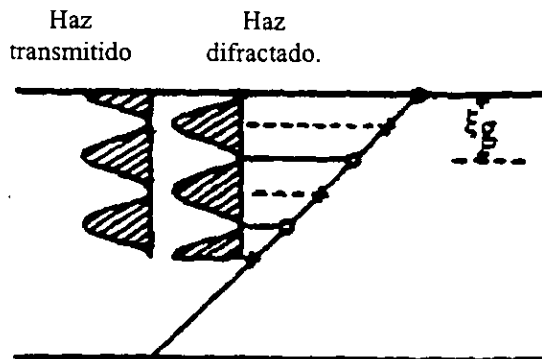


Figura 3.7.
Contorno de espesor.

4. Difracción electrónica de haz convergente (CBED)

4.1. Principios

El principio de la difracción electrónica de haz convergente (CBED) consiste en emplear la lente objetiva para obtener un haz enfocado en un punto sobre la muestra, como se ilustra en la Figura 4.1. Los patrones de difracción, en orientación de eje de zona, así obtenidos, se denominan de Kossel-Möllentdt y proporcionan información sobre las tres dimensiones de la celda unitaria. Al enfocar el haz sobre la muestra y usando una apertura condensadora pequeña se logra reducir notablemente el área de la muestra que interactúa con el haz, lográndose en la practica diámetros del orden de 50 Å. En el centro de un patrón de CBED, se encuentra en un disco claro de diámetro $D=2\alpha L$, donde 2α es el ángulo de apertura del cono de electrones incidente y L es la longitud de cámara. Dicho disco corresponde al haz transmitido. De la misma forma un haz difractado consistirá de un cono de ondas planas que emergen de la muestra y cuya proyección en el patrón es un círculo claro. El disco central tiene una estructura interior, la cual consiste generalmente en líneas delgadas oscuras que cruzan el disco en diferentes direcciones.

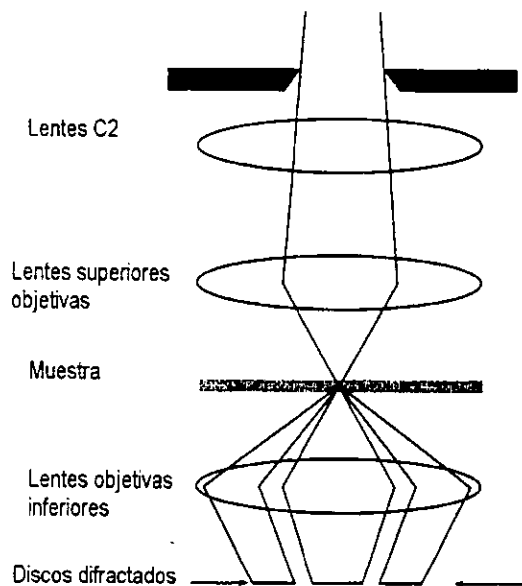


Figura 4.1

La estructura de los patrones de Kossel-Möllentdt puede interpretarse cualitativamente si consideramos la esfera de Ewald para cada una de los haces planos que se superponen para formar el cono convergente, como se muestra en la Figura 4.2. Cada esfera pasa por el origen del espacio recíproco. El centro de cada esfera de Ewald es proyectado a un punto del interior de cada disco del patrón. De esta manera, los discos de difracción constituyen un mapa de las intensidades transmitidas y difractadas en función de la orientación de las ondas planas constituyentes del haz incidente. Cada punto de las líneas oscuras dentro del círculo central, corresponde a una intersección de una esfera de Ewald con los planos de Laue de orden superior (Figura 4.3). Estas líneas se conocen como líneas HOLZ (high order Laue zone), proporcionan información complementaria (3D) sobre la simetría del cristal y permiten determinar los parámetros cristalinos con precisión. Así mismo, por ser sumamente sensibles a deformaciones de la red, permiten el estudio de defectos cristalinos. Al igual que en la microscopía clásica, en los patrones de CBED se pueden observar líneas de Kikuchi entre los discos.

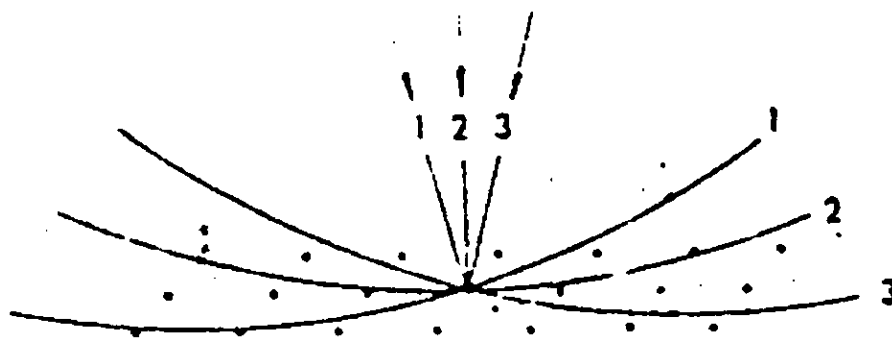


Figura 4.2
Algunos de los haces que conforman el haz convergente en el espacio recíproco y sus respectivas esferas de Ewald.

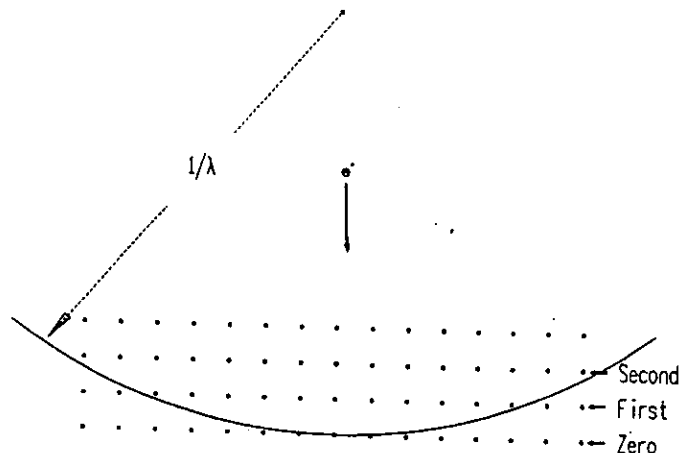


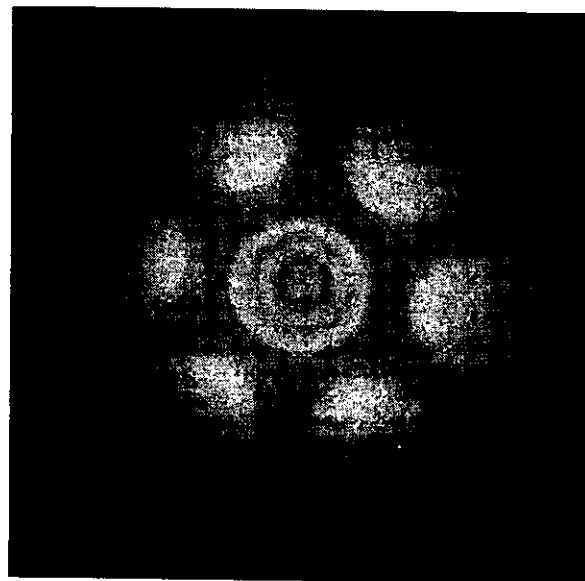
Figura 4.3
Zonas de Laue de orden superior.

La técnica de CBED, se desarrolló en 1939 por Kossel y Möllenstedt. Está técnica es incluso anterior a la técnica de área selecta, SAD, que es la mas usada. Ya que en SAD el tamaño de haz normalmente es de alrededor de $\sim 0.5 \mu\text{m}$ y en alta resolución HRTEM el tamaño del haz es de $\sim 0.1 \mu\text{m}$, los patrones o imágenes obtenidas promedian la información que pueda variar en estas zonas (grosor de la muestra, defectos cristalinos, deformaciones de la red, etc.). Así, la difracción de haz convergente es una tecnica poderosa cuando se requiere alta resolución espacial. Otro tipo de información donde CBED presenta ventaja sobre otras técnicas son precisión en la medición del parámetro reticular y el espesor del cristal. Además, los patrones CBED, al ser una proyección bidimensional del espacio recíproco con información de la dirección normal, presentan una verdadera simetría cristalina en 3D, con lo que la determinación del grupo puntual y espacial presenta ventajas sobre otras técnicas. La figura 4.4 muestra un patrón SAD en contraste con un patrón CBED.

El inconveniente que se deben tener en mente al usar la técnica de CBED es el hecho de que el haz convergente puede calentar, dañar o contaminar la región de la muestra que se está usando. La contaminación local de la muestra que puede causar esfuerzos locales. Sin embargo, En MET's modernos se pueden ver imágenes de CBED durante minutos o incluso horas por medio de enfriamiento con nitrógeno. En el caso de que la muestra sea poco conductora térmicamente se recomienda colocar una pequeña capa de carbono sobre ella.



a)



b)

Figura 4.4

a) Patrón de SAD de Si, con orientación [111]. b) Patrón de CBED de Si en la misma dirección. La estructura interna de los discos proporciona información de la dirección recíproca paralela al eje óptico del microscopio.

4.2. Haz convergente en MET.

Se pueden hacer patrones de CBED en un MET que pueda formar haces pequeños ($\ll 1 \mu\text{m}$) con un ángulo (α) de semiconvergencia >10 mrad. Las cuatro variables que se deben controlar en los microscopios para formar patrones de son:

- Semi-ángulo de convergencia del haz.
- Longitud de cámara (L) (magnificación).
- Enfoque del patrón.
- Tamaño del haz.

Los puntos básicos para obtener patrones de CBED en el MET son:

- Encontrar el plano eucéntrico de la muestra, enfocar la imagen en la pantalla del MET con el área aproximada que se quiera examinar en el centro de la pantalla.

- Seleccionar la apertura C2 alrededor de 100-200 μm de diámetro, centrarla cuidadosamente.
- Ajuste las lentes C2 de manera que el haz se enfoque en el área de interés.
- Seleccione una longitud de cámara pequeña (<500 mm).
- Para observar el patrón de CBED se pone en modo de difracción, asegurase que las aperturas objetiva y SAD estén fuera.

4.2.1. Selección de la apertura C2.

Ya que se tiene el patrón se puede ajustar el semi-ángulo de convergencia α cambiando la apertura C2 y centrando la nueva apertura. El tamaño del disco de difracción depende de α como se muestra en la figura 4.5:

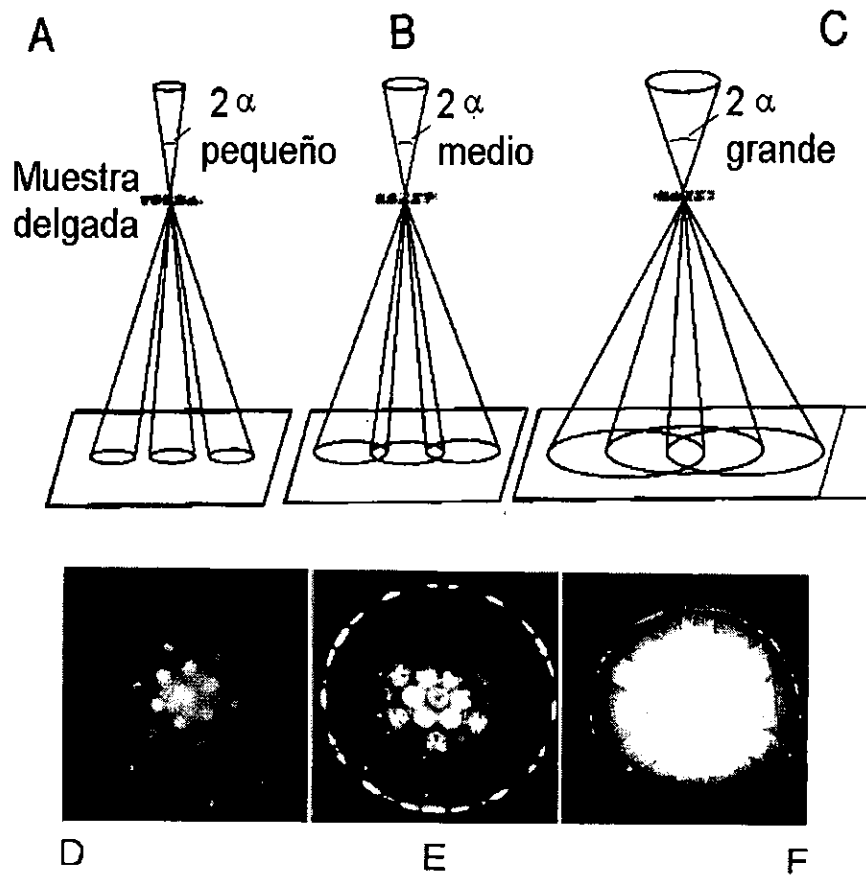


Figura 4.5

La figura 4.5 A-C ilustra la transformación de un patrón K-M a uno de Kossel, por el incremento de 2α . La figura 4.5 D-F muestra un ejemplo de este tipo con patrones de aluminio.

Los patrones de Kossel son más útiles cuando se observan con una longitud de cámara pequeña L y muestran una área enorme en espacio recíproco. Además un semi-ángulo de convergencia grande produce bandas de Kikuchi muy intensas.

4.2.2. Selección de la longitud de cámara.

La selección de L depende de la información que se desea obtener de los patrones. Altas L significan altas magnificaciones, pero sólo se observan pequeños intervalos angulares. Típicamente se usan $L > 1500 - 6000$ mm para observar detalles en el disco 000 con mayor detalle y $L < 500$ mm para ver el patrón a bajas magnificaciones ("patrón entero"). Este patrón contiene dispersión de electrones de ángulos grandes. La Figura 4.6 muestra una serie de patrones de CBED obtenidos con diferentes valores de L .

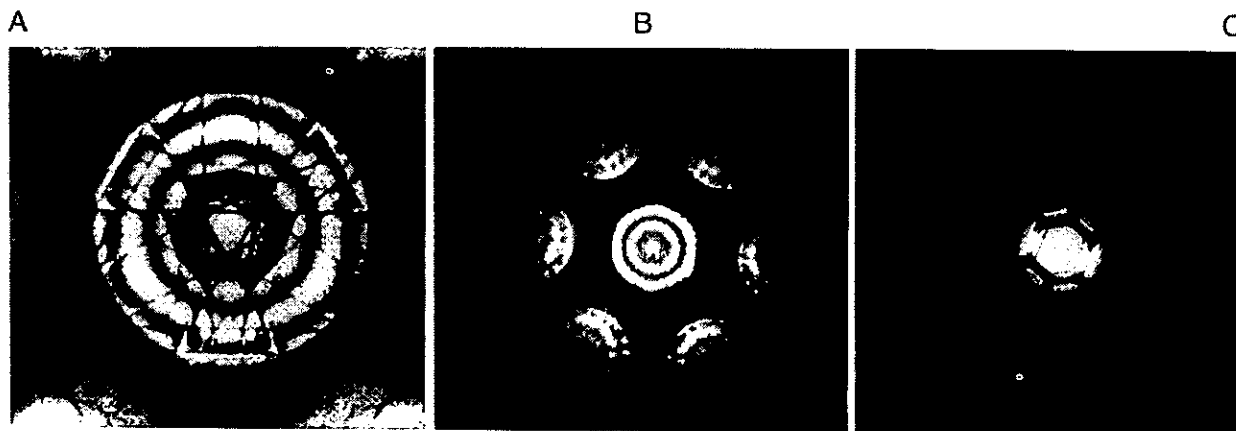


Figura 4.6.

Patrones de CBED a diferentes longitud de cámara (L). (A) L grande, el patrón sólo contiene el disco 000. (B) patrón con las líneas de Laue de orden cero (ZOLZ) y (C) patrón con líneas de Laue de alto orden (HOLZ).

4.2.3. Efecto del espesor de la muestra.

Si la muestra es muy delgada es posible tener condiciones de difracción cinemáticas. Los discos de difracción son uniformemente brillantes y desprovistos de contraste, como se muestra en los patrones ZAP en la Figura 4.6 A. Usando mayores espesores de la muestra en la misma orientación, transforma el patrón de discos con intensidad uniforme a una imagen de fuerte contraste dinámico (Figura 4.7 B). Para maximizar la información que puede obtenerse de un patrón de CBED se requiere un espesor mayor a una distancia de extinción.

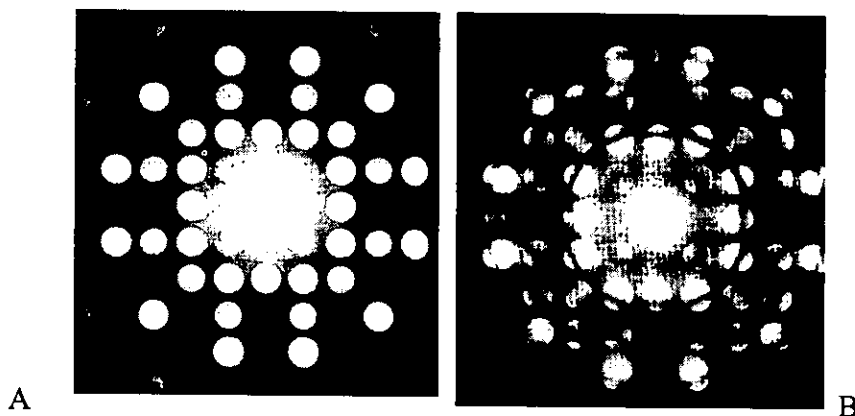


Figura 4.6

(A) Patrón de CBED de la fase σ de un acero inoxidable tipo 316 orientado en la dirección $[001]$. (B) Mismo patrón en una sección más gruesa de la muestra.

4.2.4. Ajuste final.

Algunas veces es difícil obtener un patrón perfectamente simétrico. A menudo parece que el último movimiento de inclinación de la muestra no es suficientemente preciso. Si este es el caso, se usa la inclinación del haz o los deflectores para tener un ajuste final y lograr un patrón simétrico. También se puede mover la apertura C2 y centrarla en el eje de zona.

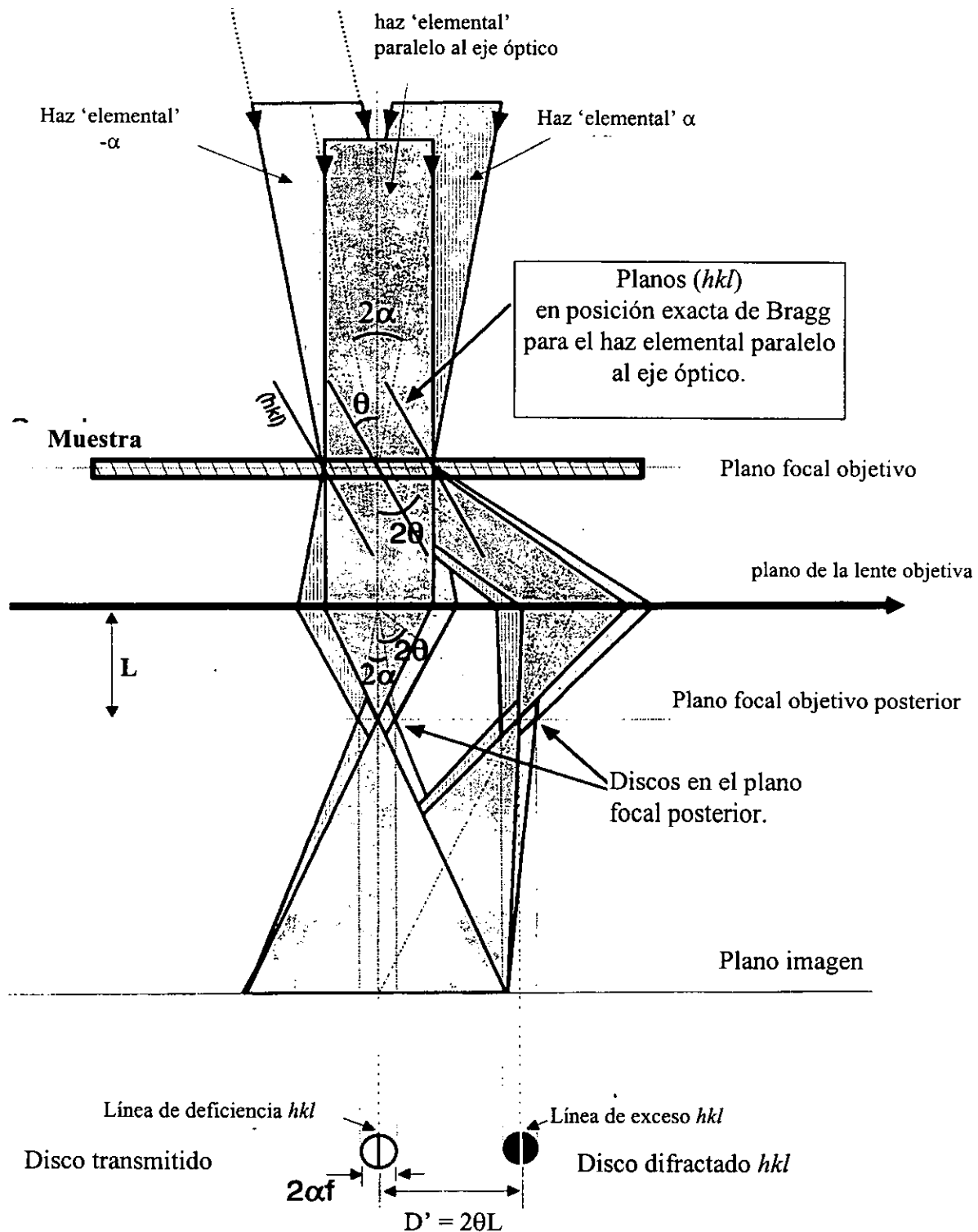


Figura 4.8

4.3. Geometría de los patrones CBED

considerese la figura 4.8, donde se han representado 3 de los haces 'elementales' que constituyen el haz convergente. Dichos haces son el paralelo al eje óptico (en la figura en condición de Bragg), el haz 'elemental' $+\alpha$, y el $-\alpha$. Cada uno de estos haces elementales produce un conjunto de puntos transmitidos y difractados en el plano focal posterior. La suma de todos los conjuntos de estos puntos forman discos transmitido y difractados.

El patrón de difracción de haz convergente, entonces, está constituido por un disco transmitido y uno o varios discos difractados. Puede ser considerado un mapa de intensidades en función de la orientación del haz con respecto al eje de zona (hkl). El máximo de intensidad difractada corresponderá, por supuesto, al haz elemental en exacta condición de Bragg (en la figura 4.8, el haz paralelo al eje óptico). Como resultado una línea brillante, llamada de exceso, aparecerá en los discos difractados. Si la intensidad de esta línea es lo suficientemente grande, este exceso de electrones difractados producirá una línea oscura, llamada de deficiencia, en el disco transmitido.

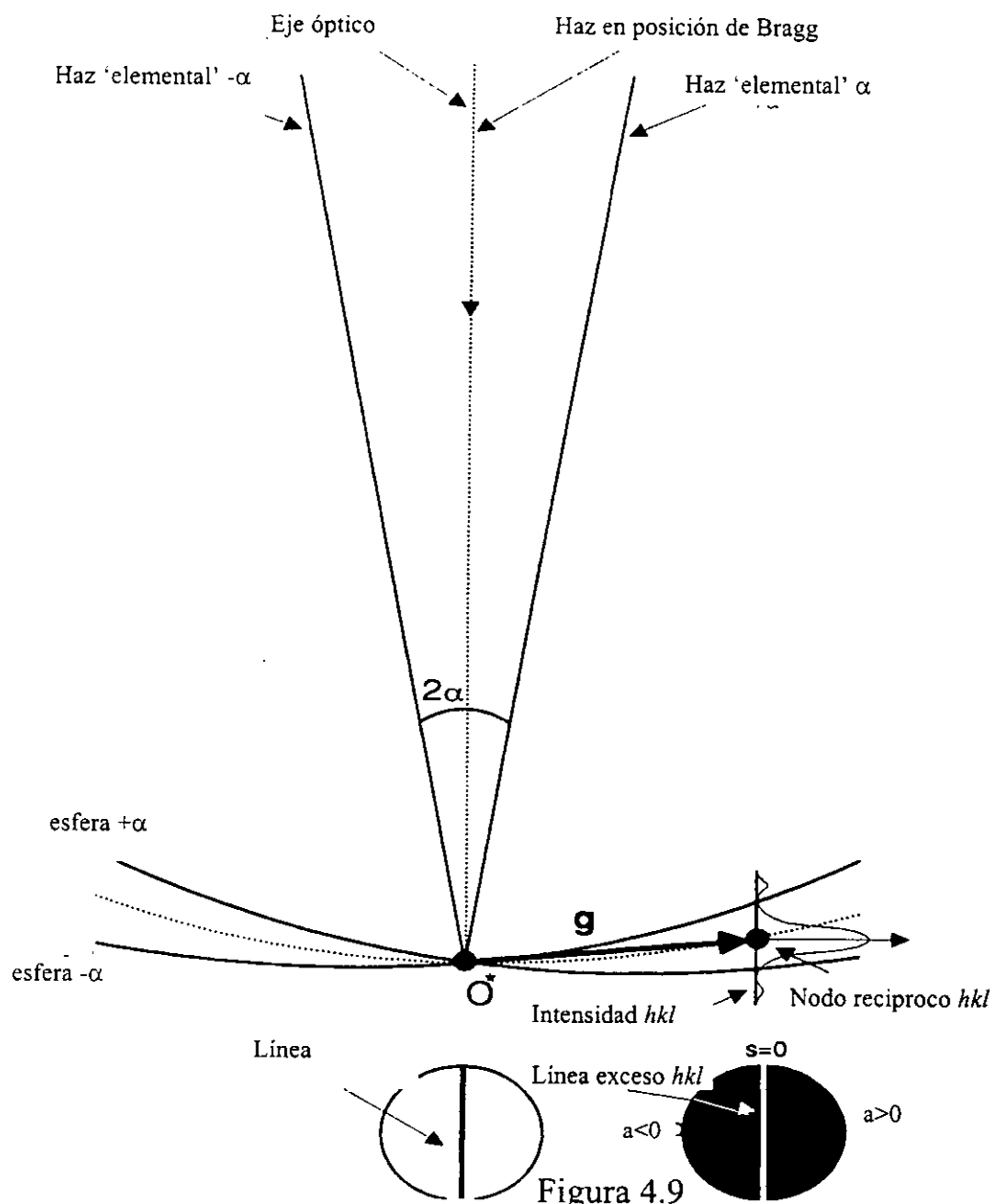


Figura 4.9

La construcción de la esfera de Ewald para un haz convergente, se muestra en la figura 4.9. Cada haz elemental tiene su correspondiente de esfera de Ewald. En la figura 4.9 se esquematizan las esferas de Ewald correspondiente a los tres haces de la figura 4.8. De la figura es claro que la variación de intensidad dentro del disco difractado es función del vector de excitación s .

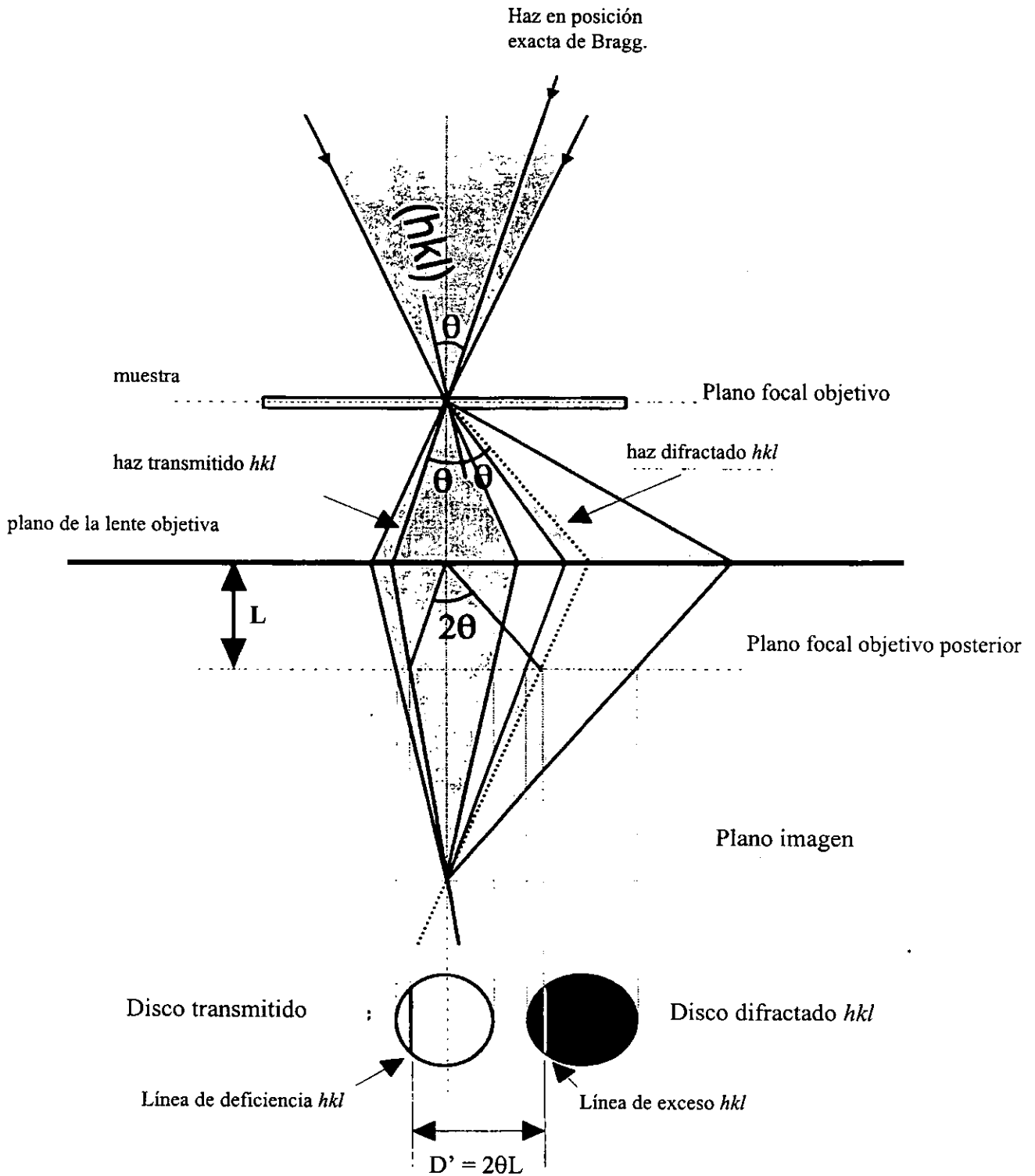


Figura 4.10

En general, sin embargo, el plano (hkl) no esta en exacta posición de Bragg con el haz elemental paralelo al eje óptico. La figura 4.10 muestra como un plano hkl , que se encuentra en posición exacta de Bragg con un haz elemental dentro del cono incidente, produce sus respectivas líneas hkl , o de HOLZ (high order Laue zone). Así, la existencia simultanea de planos en condición de Bragg con algún haz elemental del haz convergente, da como resultado un disco central cruzado por líneas oscuras, rodeado de discos cruzado por líneas claras y oscuras.

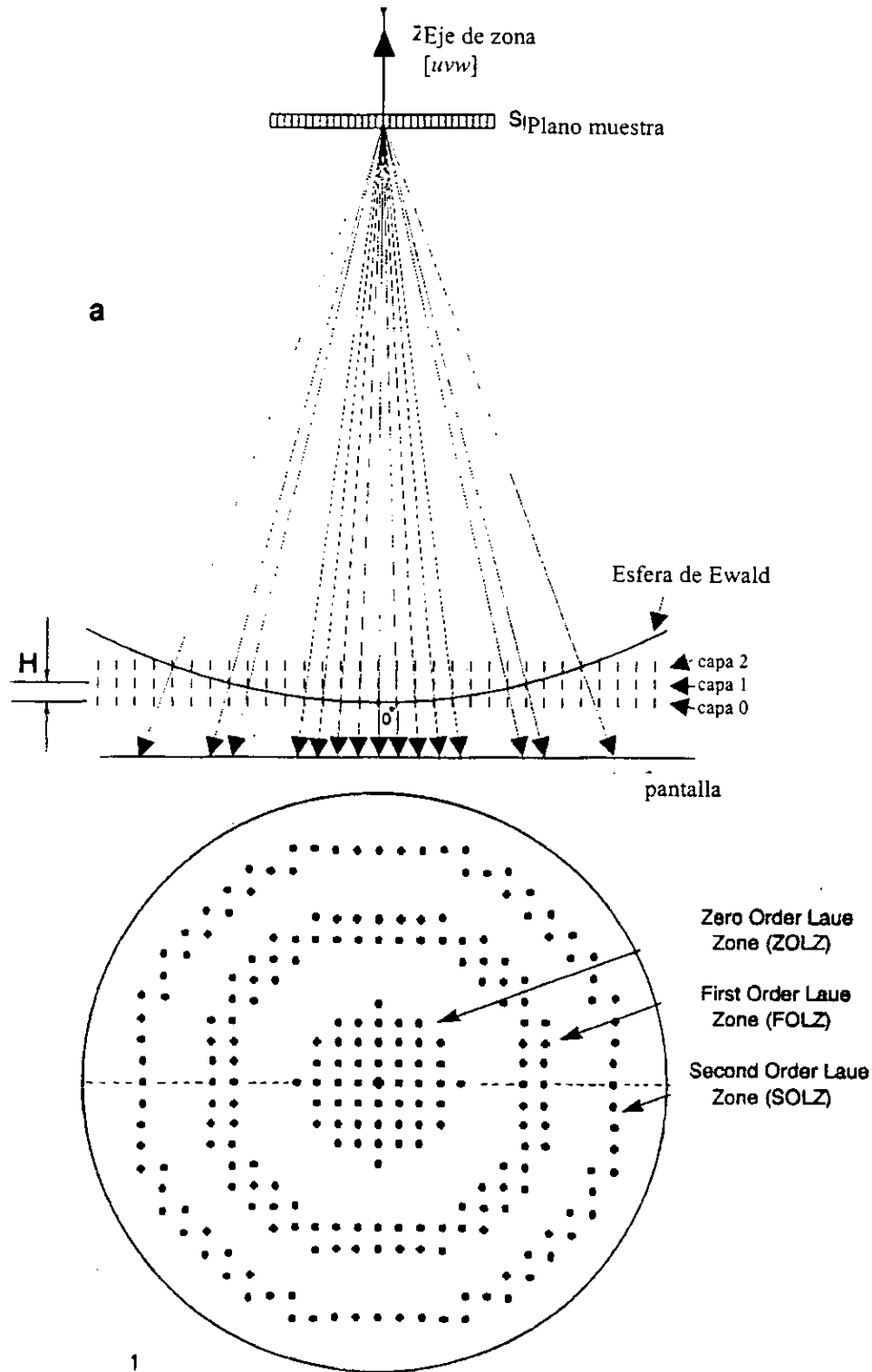


Figura 4.11

Hasta ahora se ha considerado solo un disco difractado. Normalmente se observan varios discos difractados simultáneamente. Cada disco difractado contiene líneas de exceso y el disco transmitido contiene las líneas de deficiencia correspondientes. La figura 4.11 muestra el caso en que el eje de zona (en un patrón SAD) es una dirección $[uvw]$ de alta simetría. Obsérvese que cada plano (uvw) del espacio recíproco, produce un anillo con alta densidad de intensidades. Las reflexiones correspondientes a la capa (uvw) cero, se localizan al centro del patrón, formando la zona de Laue de orden cero (ZOLZ). Los nodos situados en la primera capa producen reflexiones colocadas en forma de anillo concéntrico, llamado zona de Laue de primer orden (FOLZ). Anillos exteriores se conocen como zonas de Laue de orden alto (HOLZ). En el caso de haz convergente la descripción es la misma, intercambiando reflexiones puntuales por discos.

Las reflexiones ZOLZ solo proporcionan información en dos dimensiones de la red recíproca. En contraste, las líneas HOLZ proporcionan información en tres dimensiones y pueden ser utilizadas para identificar el grupo puntual.

En cada zona de Laue las líneas de exceso se sitúan en un anillo HOLZ, como se muestra en la figura 4.12. Como veremos, el radio de cada anillo es función de la distancia reticular $d_{[uvw]}$.

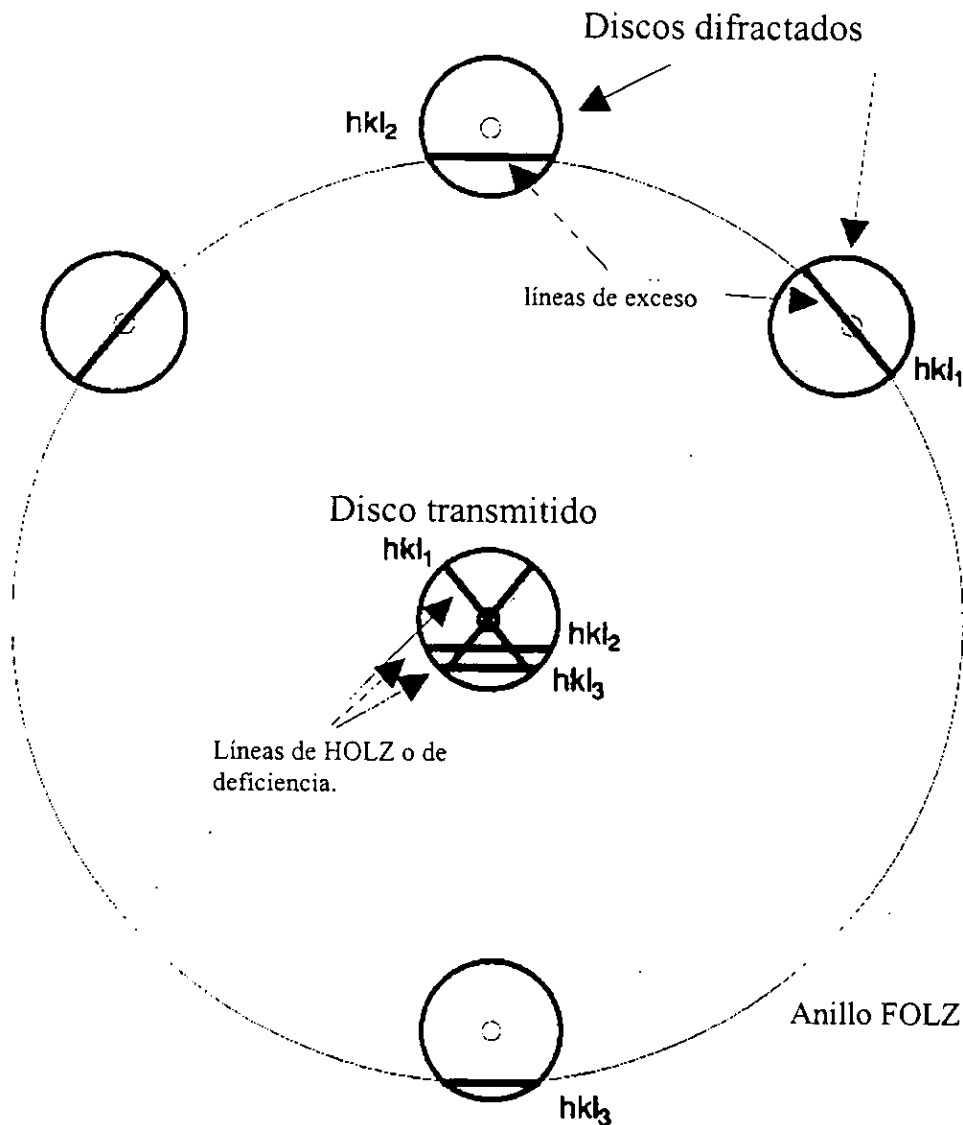


Figura 4.12

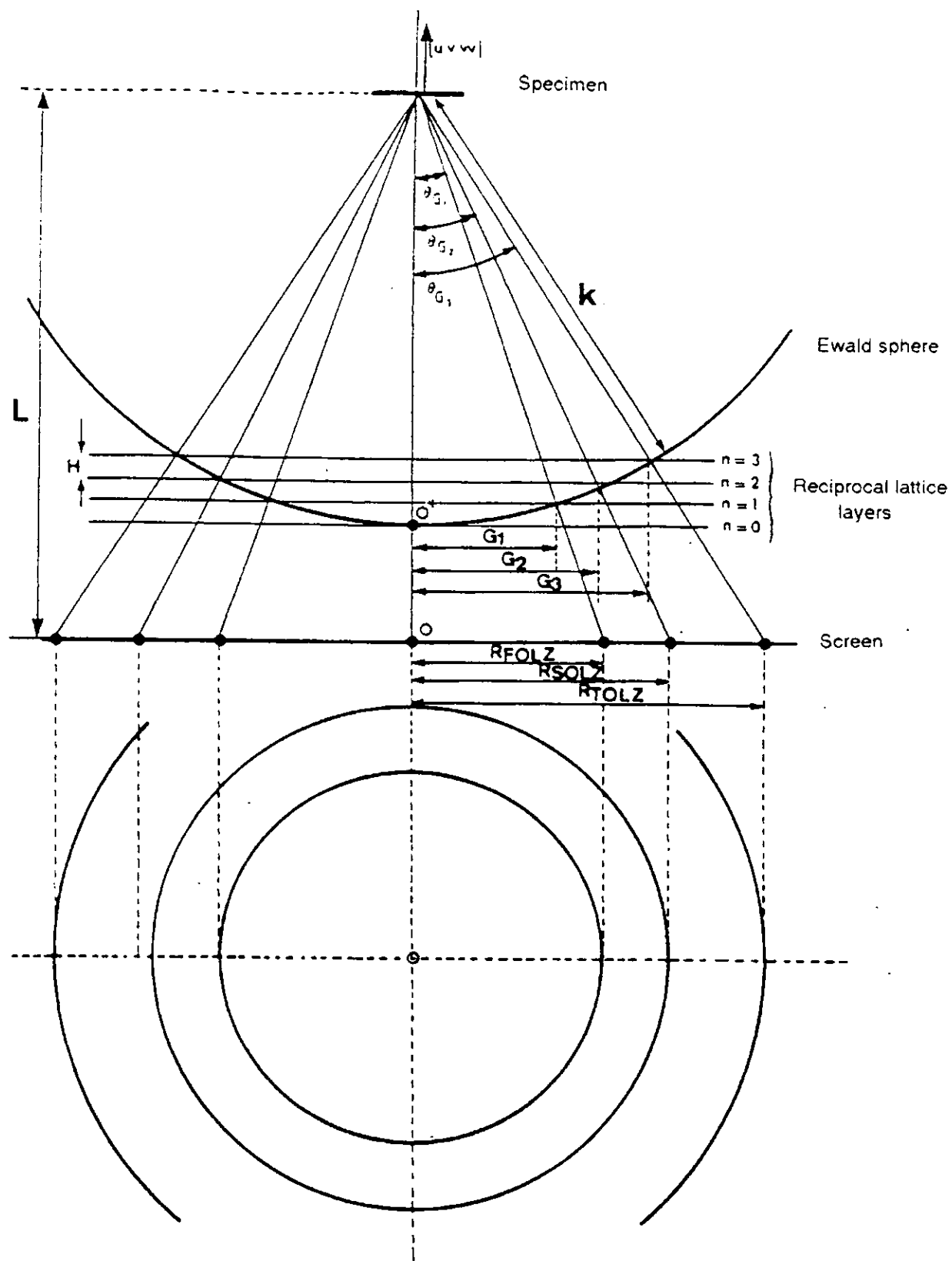


Figura 4.13
Geometría de la difracción de haz convergente.

5. Medición del desajuste reticular γ/γ' en una aleación Ni-12 at.% Al a diferentes tiempos de envejecido.

5.1. Resumen

Las superaleaciones base níquel, deben sus propiedades mecánicas a la presencia de precipitados Ni_3Al (γ') ordenados con una estructura $L1_2$, los cuales están inmersos coherentemente en una matriz rica en Ni (γ) de estructura fcc desordenada. El desajuste reticular δ entre matriz y partículas tiene influencia en las propiedades y vida útil del material, al determinar los cambios morfológicos y la correlación espacial de los precipitados durante el engrosamiento. Así, la medición de las deformaciones dentro de la red del precipitado y en diferentes puntos alrededor de las partículas es necesaria para el entendimiento de los cambios que las superaleaciones sufren en su microestructura durante su operación a altas temperaturas. Las técnicas de microdifracción, y en particular la difracción de electrones de haz convergente (CBED), resultan sumamente útiles debido a su alta resolución espacial (< 10 nm). En este trabajo, monocristales de Ni-12Al recibieron tratamiento térmico consistente en un doble envejecido; el primero a 860°C durante 5 hrs, y el segundo a 650°C durante diferentes tiempos, con el fin de estudiar el engrosamiento de precipitados con distribución bimodal. Para cada tiempo de envejecido se prepararon muestras para TEM y se obtuvieron patrones CBED, tanto de los precipitados como de la matriz. Finalmente, comparando la configuración de las líneas HOLZ en el haz transmitido de cada patrón, con las correspondientes obtenidas por simulación numérica, se determinó el valor del desajuste reticular matriz-partícula para establecer la deformación de la red.

5.2. Introducción

Las superaleaciones base Ni son materiales usados a temperaturas elevadas, debido a su alta resistencia mecánica. Esta propiedad depende fuertemente de la presencia de precipitados γ' , con estructura ordenada $L1_2$, formados coherentemente en una matriz γ con una estructura fcc. En estos materiales se presentan típicamente precipitados γ' con distribuciones de tamaños bimodales. Dichos materiales al ser sometidos a temperaturas altas durante períodos largos experimentan engrosamiento de los precipitados γ' , lo cual origina un cambio en su forma y su distribución, cambiando la resistencia mecánica inicial. Se ha demostrado que el desajuste reticular γ/γ' (δ) es uno de los principales factores que afectan la resistencia mecánica de las superaleaciones base Níquel [1-3]. δ se define como:

$$\delta = (a_{\gamma'} - a_{\gamma})/a_{\gamma}$$

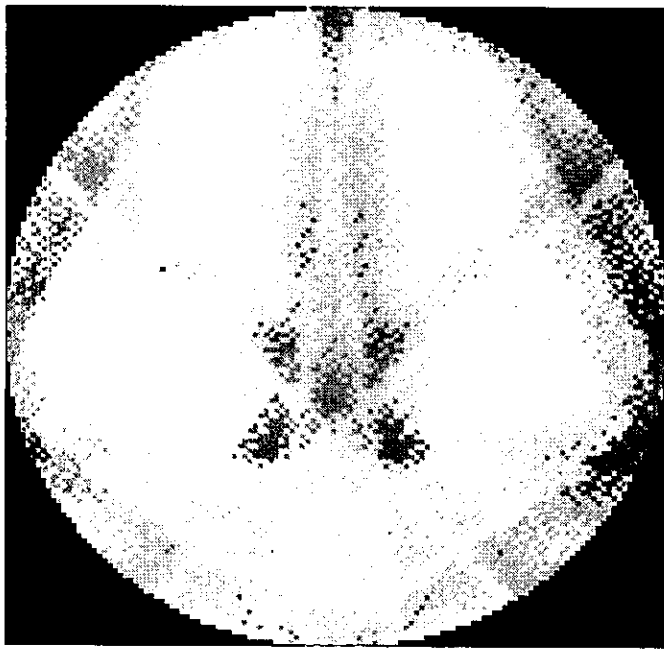
donde $a_{\gamma'}$ es el parámetro reticular de la fase γ' y a_{γ} es el parámetro reticular de la fase γ .

Durante el proceso de engrosamiento de precipitados, el sistema matriz-partícula sigue una trayectoria hacia un mínimo en la energía libre total. Dicha trayectoria será función del balance de las energías asociadas al sistema. En sólidos, la energía elástica y la energía de interfase total dominan el proceso de engrosamiento. El efecto de las interacciones elásticas no está aún suficientemente investigado. Existe una gran cantidad de investigaciones teóricas sobre interacciones elásticas en estos materiales, que deben someterse a su demostración experimental. El presente trabajo forma parte de una investigación que plantea el estudio del engrosamiento de precipitados γ' en el sistema Ni-Al con distribuciones bimodales [4]. Específicamente se propone medir con precisión δ , con el fin de estudiar el efecto del desajuste reticular matriz-precipitado durante el engrosamiento.

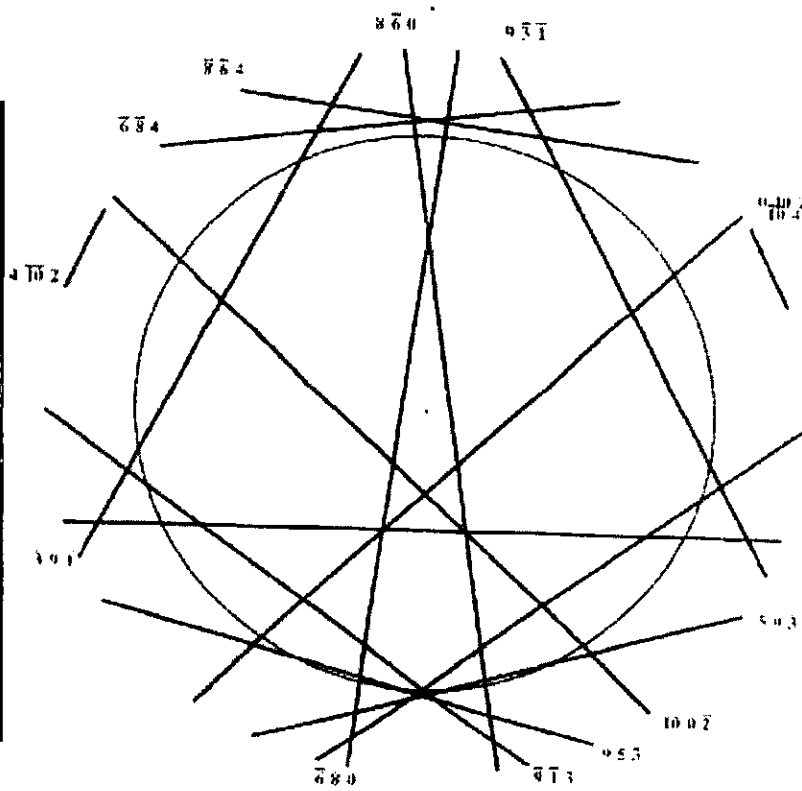
Desde el punto de vista científico se tiene interés en establecer el tipo de cambios morfológicos y cinéticos que se presentan durante el engrosamiento de precipitados bajo interacciones elásticas, para lo cual es imprescindible poder medir el desajuste reticular, así como el campo de deformación en la red. Desde el punto de vista técnico, la dificultad de medir con precisión el parámetro reticular con muy alta resolución espacial, requiere el uso de microscopía electrónica de haz convergente, así como simulación dinámica de los mismos.

5.3. Experimentación

Monocristales de Ni-12%at.Al crecidos por la técnica de Bridgman, en la dirección [001], fueron envejecidos a 650° C durante 54 y 250 hrs. Se cortaron discos de 3mm \varnothing en la dirección [100]. Posteriormente fueron electropulidos usando un electrolito de HNO₃ al 20 % en metanol a 10 Volts y una temperatura de -60°C mediante el equipo de electropulido de doble chorro Fishione. Los patrones de haz convergente se tomaron con el eje de zona [114], en el microscopio TEM JEOL 2000-II operado a 120 kV. Las fotografías obtenidas se digitalizaron con el fin de aumentar el contraste. Los patrones simulados se hicieron con ayuda del software EMS [4], el cual se corrió en una estación de trabajo Silicon Graphics Indigo II. Como referencia para calibrar el voltaje del microscopio, se uso silicio monocristalino, $a = 0.542$ nm.



a)



b)

Figura 5.1

Comparación entre la simulación a) dinámica y b) cinemática de los patrones CBED para Ni₃Al para las condiciones de observación. La sobreposición digital de ambas imágenes muestra que los efectos dinámicos no modifican la orientación ni curvatura de las líneas HOLZ.

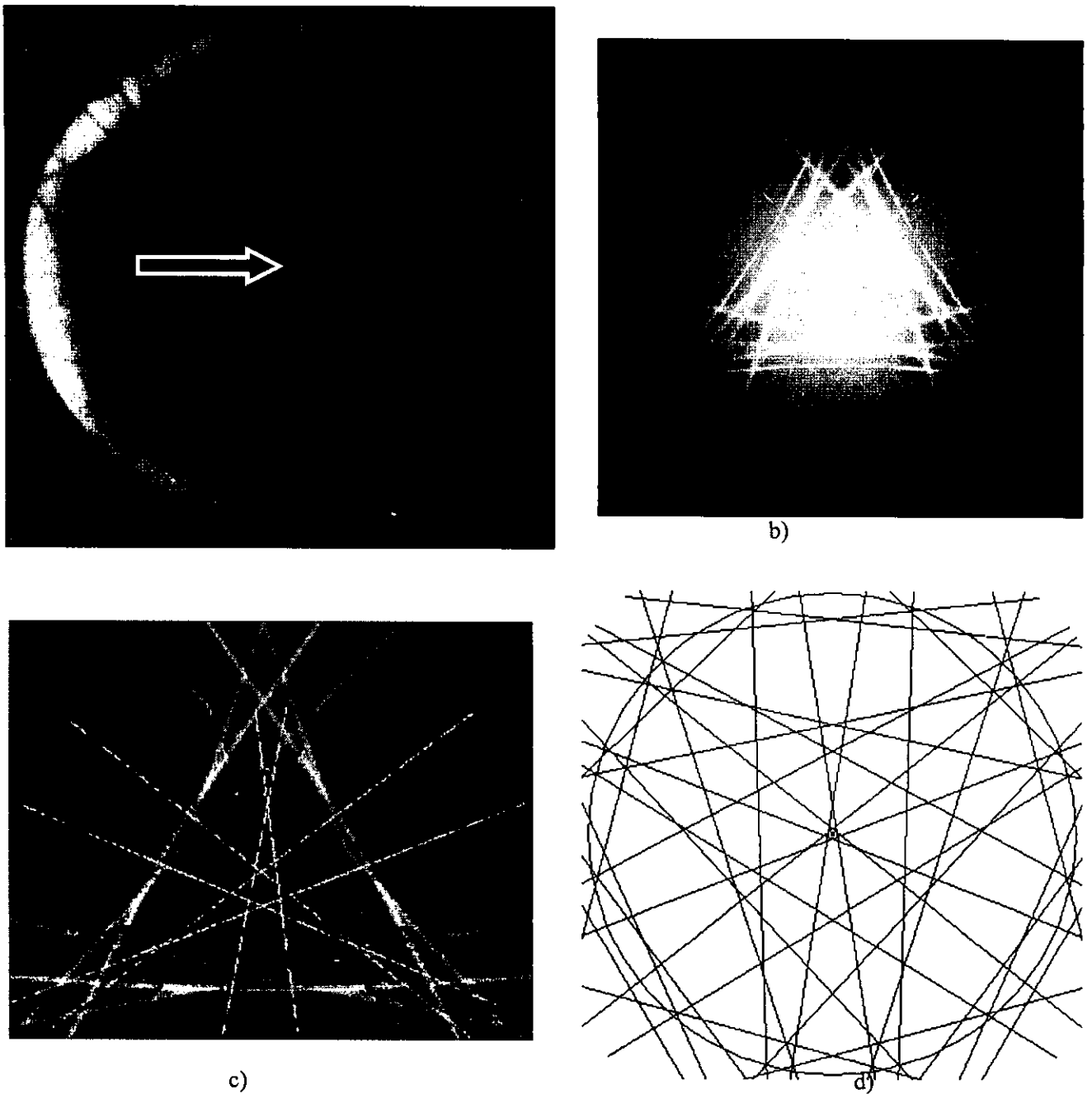


Figura 5.2

Calibración del voltaje del microscopio.

a) Patrón de CBED experimental de silicio monocristalino, en la dirección [111] para una lectura de 120 kV. La flecha indica el cruce de líneas de la familia $\{16,22,2\}$ (línea de Laue de orden 4) que se usó como referencia. b) Patrón simulado dinámicamente a 119.5 kV. c) Patrón simulado dinámicamente a 120 kV., donde se aprecia la diferencia con el patrón experimental. d) Patrón simulado cinemáticamente a 119.5 kV.

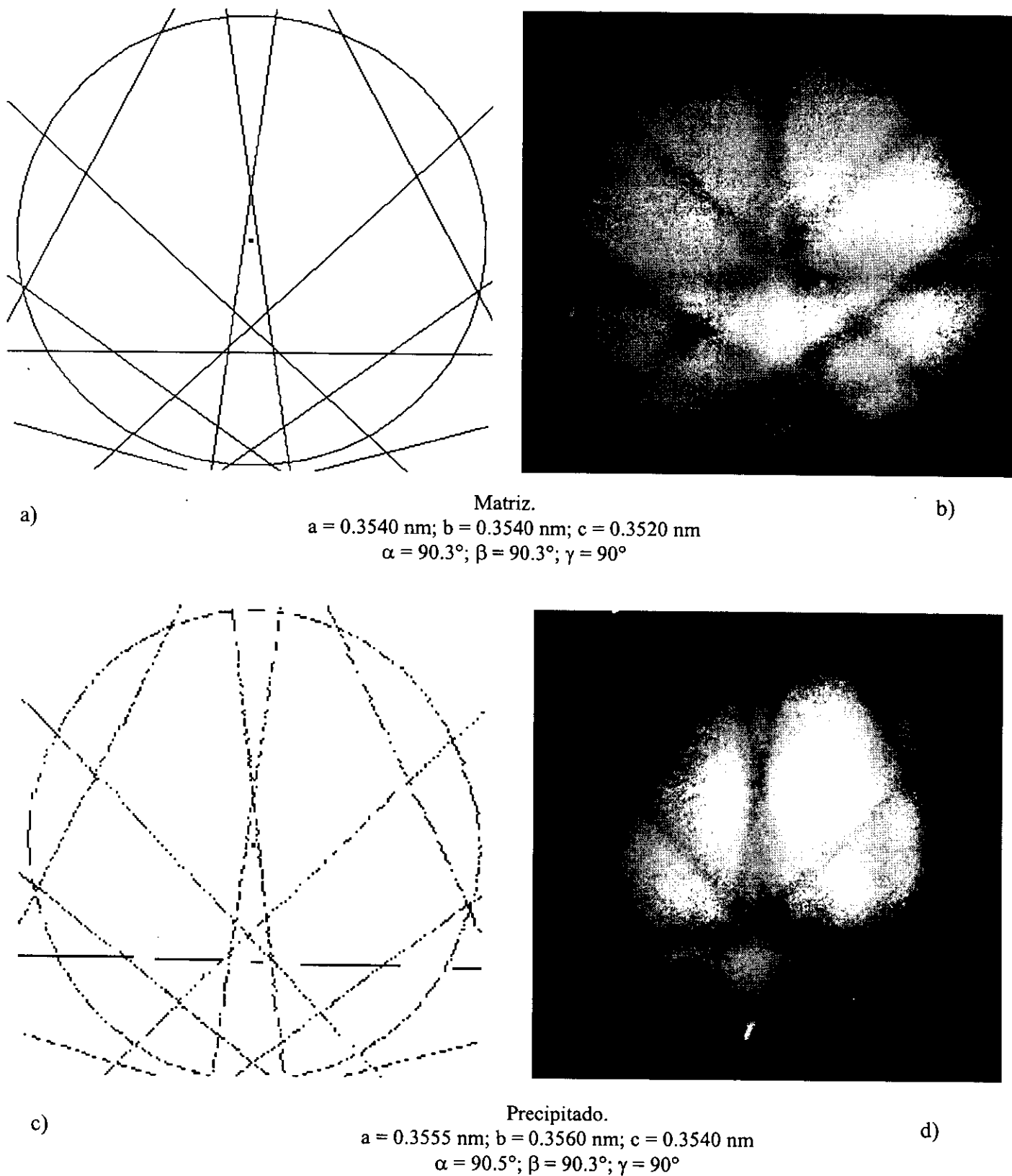


Figura 5..3. 54 hrs. de envejecimiento.

Los patrones a) y b) corresponden a los obtenido por simulación y experimentalmente en la matriz. c) y d) corresponden a la estructura $L1_2$. La excentricidad de los patrones experimentales se debe a la falta de alineamiento de la apertura condensadora con el eje óptico.

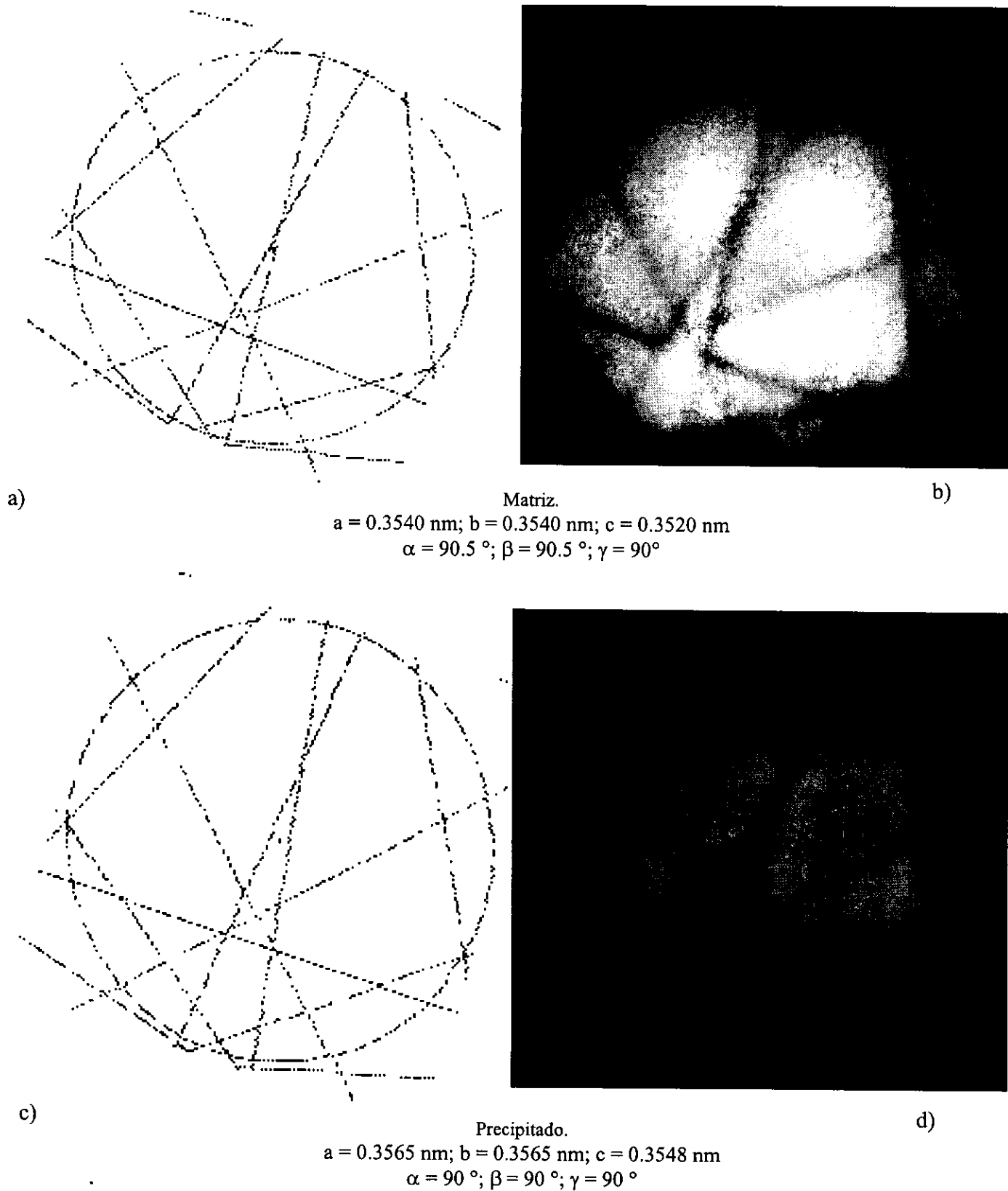


Figura 5.4. 250 hrs. de envejecimiento.
Los patrones a) y b) corresponden a los obtenido por simulación y experimentalmente en la matriz. c) y d) corresponden a un precipitado.

Las figuras 5.3 y 5.4 muestran algunas de las mediciones que se hicieron. Se indican los valores obtenidos de los parámetros de la celda unitaria en cada caso.

5.4. Resultados

- Los parámetros reticulares de la matriz y los precipitados en posiciones cercanas a la interfase, se determinaron mediante la técnica de CBED y su simulación. Los valores determinados demuestran la existencia de distorsiones tetragonales, ortorrómbicas, e incluso monoclinicas.
- El tamaño de la celda unitaria en las tres direcciones fue promediado. Este valor fue comparado con los valores reportados para cristales puros de Ni_3Al y de $Ni-10\%at.Al$ [6,7]. De esta comparación se encontró una mayor variación en el parámetro reticular de los precipitados.
- Los parámetros de red obtenidos son:

Tiempo de Envejecimiento	Ni_3Al Experimental (nm)	Ni_3Al [6] (nm)	$Ni-10\%at. Al$ Experimental (nm)	$Ni-10\%at. Al$ [6] (nm)
54 hrs	0.35513	0.35655	0.35333	0.3543
250 hrs	0.35593	0.35655	0.35333	0.3543

- El desajuste reticular medido para ambos tiempos de envejecimiento es:

Tiempo de Envejecimiento	Desajuste reticular (δ) (%)
54 hrs	0.5
250 hrs	0.73

- La calibración del voltaje del microscopio se realizó con silicio y requirió de simulación dinámica. Se encontró que a 120 kV el microscopio tiene una lectura de alto voltaje, mayor a la real en 0.4%.

5.5. Discusión

La dirección [114] se eligió debido a que requiere una inclinación de solo 14.036° del eje [110] con lo que la interfase (100) permanece muy cercana a la dirección del eje óptico.

La distorsión en ambos lados de la interfase coherente γ/γ' fue medida por medio de CBED. Se encontró que la red sufre deformaciones elásticas dependiendo de la posición con respecto a los precipitados γ' , ya que estos, al ser cúbicos (figura 5.5), producen un campo de deformación a su alrededor anisotrópico. Queda como problema para investigaciones posteriores mapear dicho campo alrededor de cúmulos de precipitados y entre ellos, para obtener información sobre las causas de la formación de los mismos. Sin embargo, el desajuste reticular δ no varía mucho con la posición.

Se ha mostrado que la técnica CBED, por su alta resolución espacial, es ideal para este tipo de estudios. Como incertidumbre relativa reportada en los parámetros de red, se asignó la incertidumbre relativa obtenida en la medición de los ángulos de referencia entre líneas HOLZ de los patrones experimentales.

Es importante señalar que la menor simetría de la estructura $L1_2$ con respecto a la fcc, no se refleja en los patrones experimentales y simulados, ya que en el eje de zona seleccionado, los nodos recíprocos de las supereflexiones tienen una desviación s de Bragg significativa.

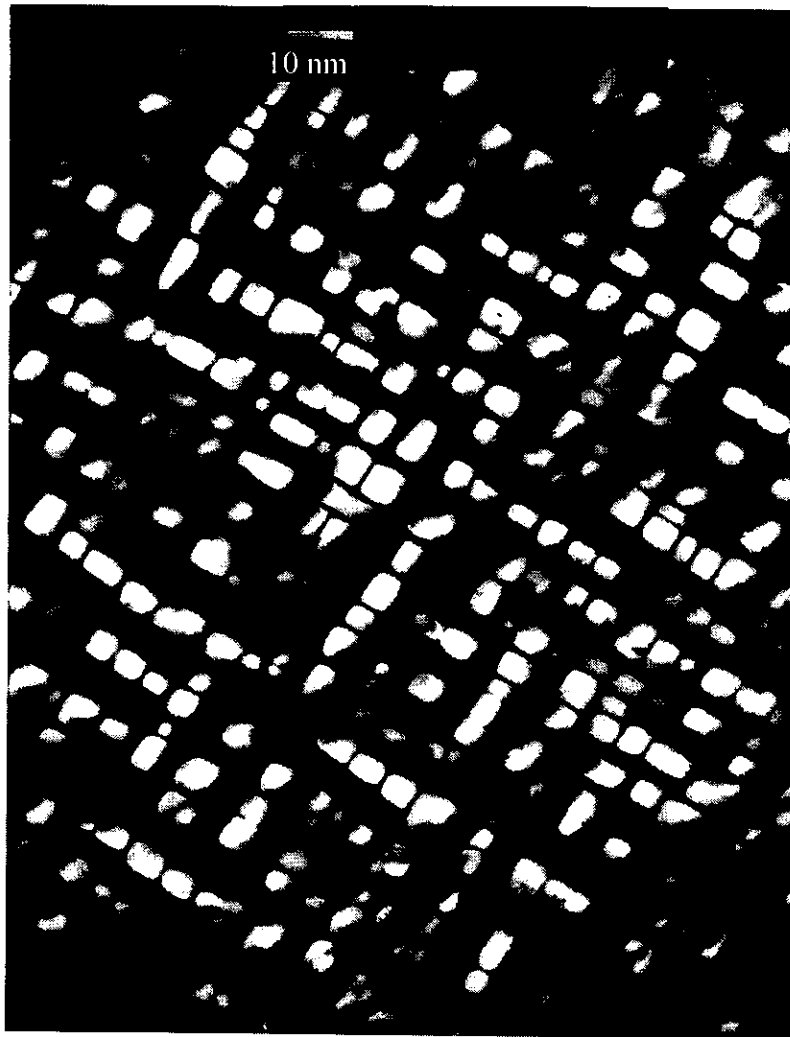


Figura 5.5.

Micrografía de los precipitados después de 54 hrs. de envejecimiento. Obsérvese la forma cúbica de los precipitados, lo que indica una fuerte interacción elástica con la matriz.

6. Estudio de Silicio Monocristalino Irradiado con electrones

6.1. Resumen

Se estudiaron muestras de silicio monocristalino irradiado con electrones rápidos. El estudio consistió en la obtención de patrones CBED, así como imágenes HREM, tanto de silicio irradiado y no irradiado. Se caracterizó mediante CBED la estructura cristalina del silicio. Se encontró que la interacción dinámica haz-muestra, en las condiciones usadas, distorsiona significativamente las líneas HOLZ, lo que disminuye la efectividad de la técnica CBED. Las imágenes HREM digitalizadas y analizadas con el software CRISP[5], no evidenciaron la presencia de vacancias u otros defectos en la estructura del cristal.

6.2. Introducción

Los semiconductores cuyas resistividades están en un rango de 10^{-2} - 10^{-7} ohm cm, son los materiales más estudiados en las últimas décadas, debido principalmente a su uso en fabricación de dispositivos electrónicos extremadamente más prácticos, rápidos y pequeños que los dispositivos basados en tubos de vacío. Dentro de estos materiales el más común y conocido es el silicio. Debido a su importancia se eligió al silicio como material de estudio.

Los átomos libres en los elementos del grupo IV (carbono silicio germanio y estaño), tienen 4 átomos de valencia con configuración $(ns)^2 (np)^2$ fuera del ion neutro central. Este tipo de configuración se transforma en una sp^3 para formar 4 orbitales híbridos en las direcciones de un tetraedro regular, y permitir de esa manera la unión covalente con otros 4 átomos de la misma especie y formar así un cristal. Ya que cada orbital híbrido es una combinación lineal de las funciones de onda de cada orbital s, p_x , p_y y p_z , la unión entre átomos es más fuerte al ser más densa de nube de electrones entre ellos. De las tablas internacionales de rayos-X se obtiene un conocimiento completo del silicio monocristalino:

Configuración electrónica: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^2$

Número atómico: 14

Tipo de cristal: **Covalente**

Masa molar: **28.09 U**

Estructura: de **Diamante**

Grupo puntual: **cF8**

Grupo espacial: **Fd3m**

Distancia reticular: **5.431 Å**

Los tipos de daños posibles por radiación de electrones rápidos a un sólido cristalino pueden ser clasificadas según el tipo de interacción del haz con los átomos de la red. Si la radiación es principalmente con el núcleo atómico, se tiene daño por desplazamiento directo, en el cual el átomo es desplazado de su lugar, produciendo vacancias. Por otro lado, si la interacción se da principalmente entre los electrones incidentes y los del material irradiado, se tiene daño por absorción. El incremento de energía de los electrones orbitales resulta un rompimiento de enlaces y, consecuentemente, en un posible relajamiento de la estructura.

Para el caso de electrones rápidos, estos pueden interactuar directamente con los electrones de los átomos y moléculas. Como resultado, la radiación pierde su energía y produce electrones secundarios en el material,

dando lugar a la formación de especies activas, tales como moléculas excitadas, iones y radicales libres, los cuales pueden iniciar reacciones químicas en el material[3]. El objetivo del presente trabajo es determinar qué tipo de modificación se produce en la estructura del silicio monocristalino, al ser irradiada por electrones y utilizando la técnica de CBED.

6.3. Experimentación

Monocristales de Silicio, crecidos con la técnica de Czochralski y cortados en obleas de 350 μm de espesor fueron irradiadas con a 1.5 Mev en el acelerador Van de Graaff del IFUNAM. Se prepararon muestras para TEM por desbaste mecánico e iónico estándar. Se obtuvieron patrones HOLZ a 140, 120 y 110 keV. Adicionalmente, se siguió durante una hora la evolución de una muestra bajo el haz del HRTEM, tomando placas cada 10 minutos.

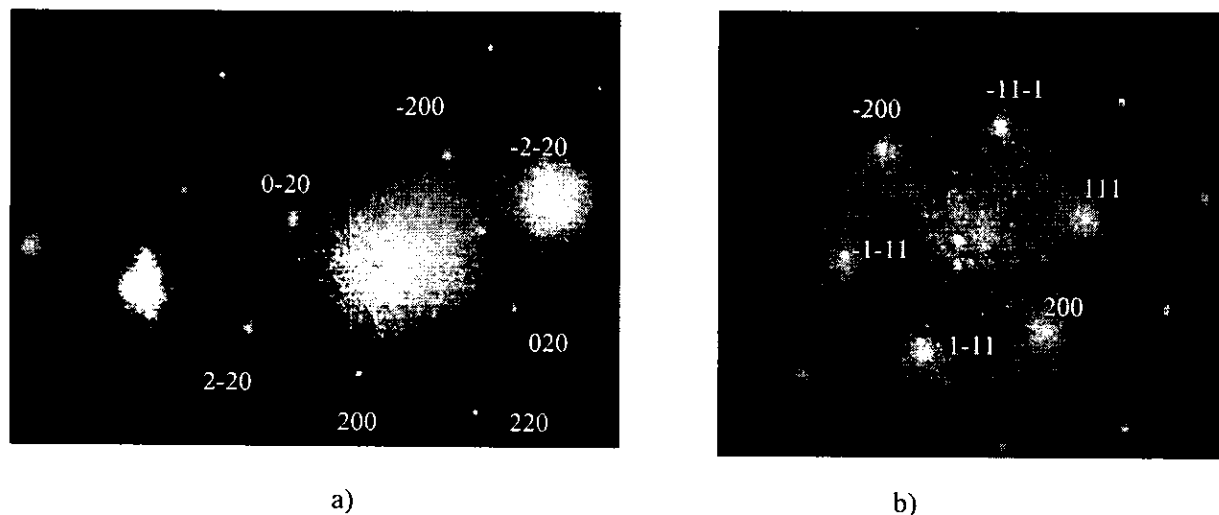


Figura 6.1
Patrones SAD en orientación a) [112] y b) [111]

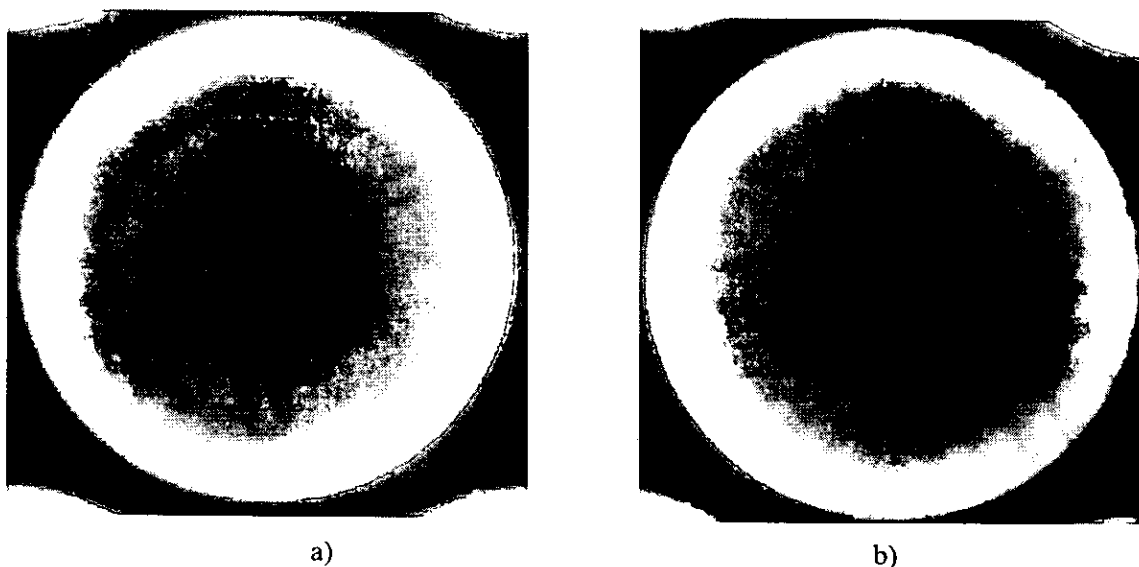
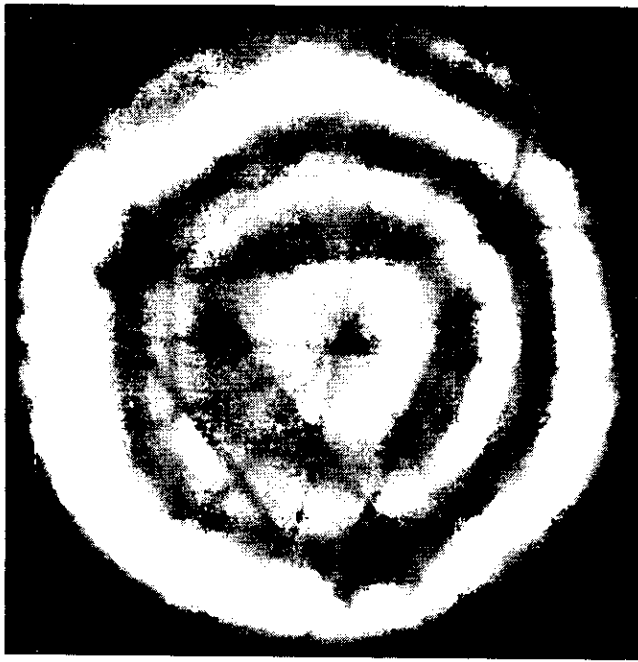
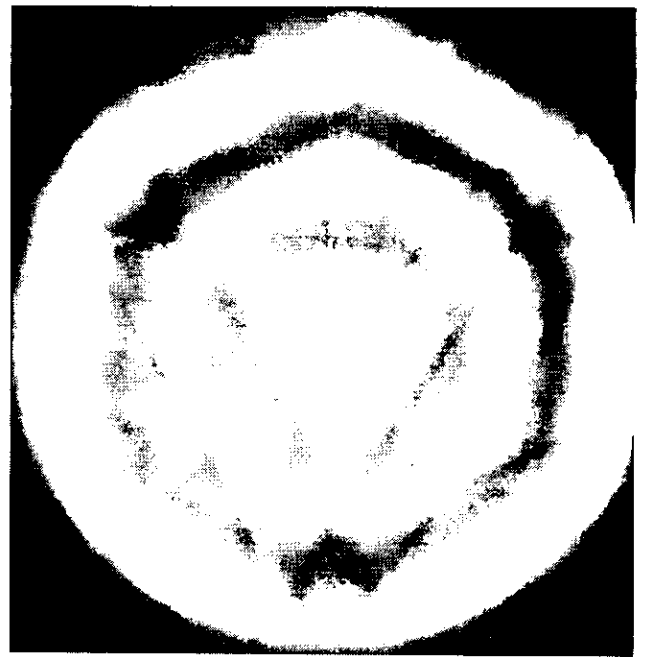


Figura 6.2
Líneas HOLZ del disco central de patrones CBED a 140 keV y ángulo de semiconvergencia de 12 mrad.
a) Muestra irradiada con 100 mrad. b) Muestra sin irradiar.



a)

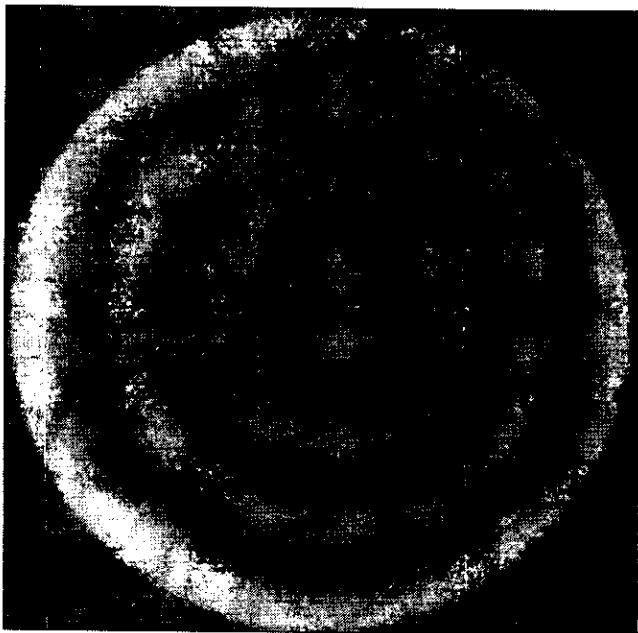


b)

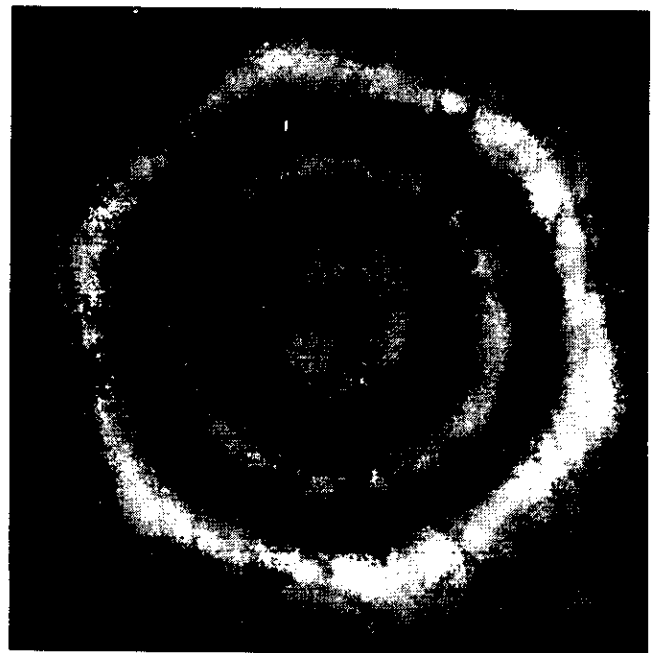
Figura 6.3

Líneas HOLZ del disco central de patrones CBED a 110 keV y ángulo de semi convergencia de 12.3 mrad.

a) Muestra irradiada con 100 mrad. b) Muestra sin irradiar.



a)



b)

Figura 6.4

Líneas HOLZ del disco central de patrones CBED a 120 keV y ángulo de semiconvergencia de 12 mrad.

a) Muestra irradiada con 100 mrad. b) Muestra sin irradiar.

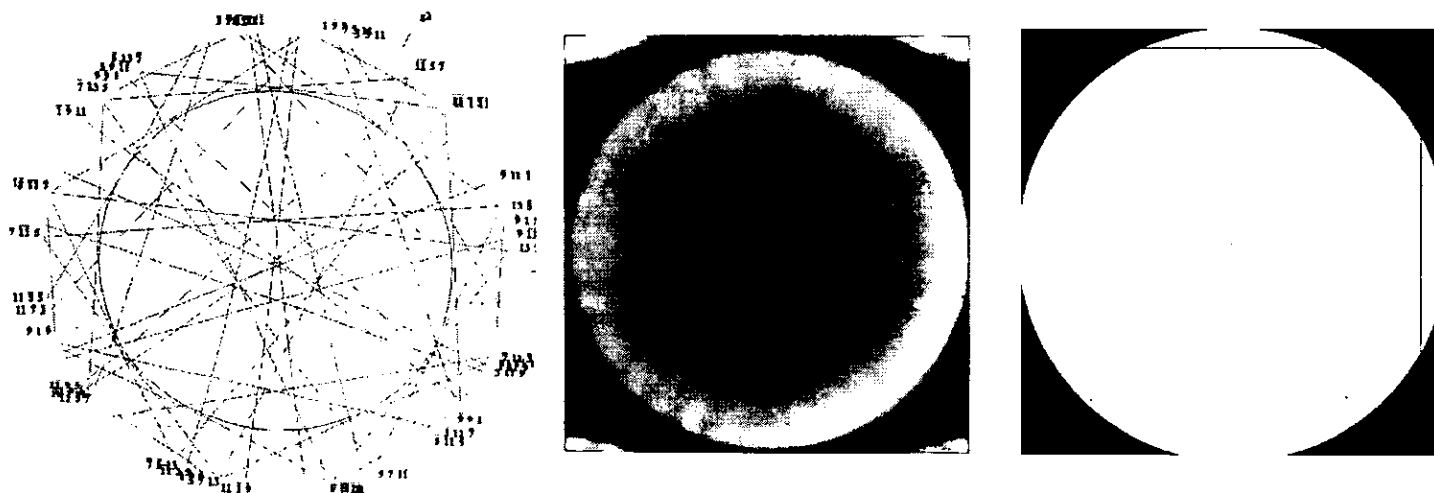
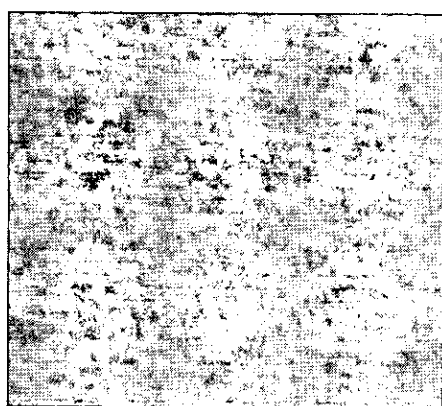


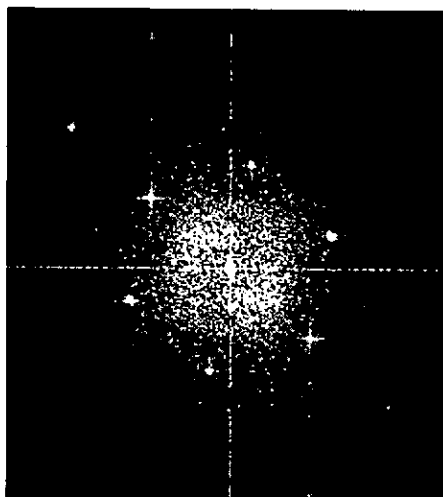
Figura 6.5

Condiciones: 140 keV., 1500 mm, 3.883 nm^{-1}

a) Simulación cinemática, b) patrón experimental y c) simulación dinámica, únicamente se muestran las reflexiones $\{9\ 11\ 1\}$, mismas que se usaron para calibrar el voltaje del microscopio.



a)



b)



c)

Figura 6.6 Silicio irradiado con el haz del microscopio por 5 minutos.

a) Detalle de micrografía HTRM de donde se obtuvo el patrón simulado b). Patrón simulado.
c) Aspecto general de la micrografía.

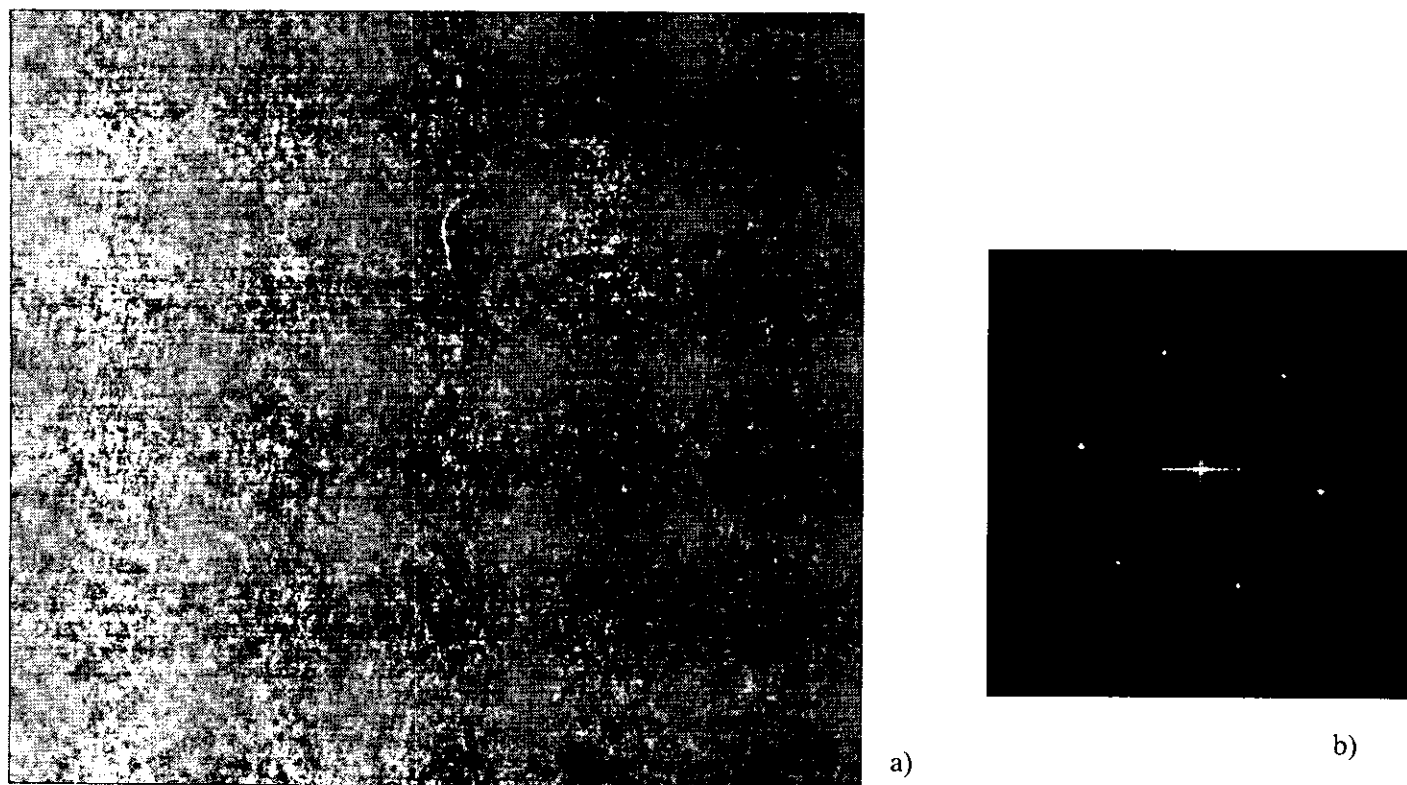


Figura 6.7.
a) Micrografía HRTEM. 45 min. bajo el haz. b) Patrón simulado (ambas figuras no están a la misma escala)

6.4. Resultados

1. Por medio de difracción de área selecta (figura 6.1) se determinó la estructura, tamaño de la red cristalina del silicio y dirección de crecimiento del cristal:

Red de Bravais: fcc

$a = 0.542 \pm .01$ nm

Dirección de crecimiento: [112]

2. Se han obtenido patrones de CBED tanto de muestras irradiadas como no irradiadas, sin observarse diferencias en la configuración de las líneas HOLZ entre ellas (figuras 6.2 - 6.4).
3. Los efectos dinámicos en la interacción electrón red, son demasiados fuertes, como para utilizar simulación con interacciones elásticas. (figura 6.5).
4. Las figura 6.6 y 6.7 muestra dos fotos amplificadas HREM de silicio irradiado por el haz del microscopio, durante a) 5 min. y b) 45 min. respectivamente, así como su patrón simulado. Por medio del programa CRISP se calculo el parámetro reticular obteniéndose a) $a_0 = 5.56 \text{ \AA}$ y a) $a_0 = 5.57 \text{ \AA}$, en ambos tiempos muy lejos del 5.42 \AA , reportado en la literatura. Sin embargo, esta diferencia no se puede adjudicar a la irradiación, y si a la calibración errónea del software y/o errores producidos en la digitalización de las imágenes.

6.5. Discusión

El concepto básico para el estudio de la interacción materia- radiación es la sección transversal o sección eficaz. Un número de proyectiles N_{inc} total bombardean al blanco en un experimento de dispersión. De éstos, N_{disp} son dispersados hacia un detector que forma un ángulo de detección θ_1 con respecto al haz incidente. La relación N_{disp}/N_{inc} es proporcional al ángulo sólido $d\Omega$ que 'cubre' el detector, a la densidad superficial del blanco n_s y a una cantidad $\sigma(\theta_1)$ que representa la probabilidad de que cada centro dispersor produzca una dispersión en la dirección θ_1 . La integración de $\sigma(\theta_1)$ sobre todas las direcciones posibles es la sección transversal:

$$\sigma = \int_{4\pi} \sigma(\theta_1) d\Omega = \int \frac{N_{inc}}{4\pi n_s N_{disp}} d\Omega$$

Ya que σ tiene unidades de área, la sección transversal se puede visualizar como un disco de área σ normal al haz de proyectiles: entre mayor sea el área del disco mayor es la probabilidad de dispersión. Para explicar los resultados obtenidos en este trabajo, es más útil usar la trayectoria libre media λ , definida por:

$$\lambda = Ma / (N_0 \rho \sigma)$$

donde M y ρ son la masa atómica y la densidad del material y N_0 el número de Avogadro.

La sección transversal de la interacción núcleo-electrón, es [1]:

$$\sigma_n = \left(\frac{4\pi a_0^2 U_R^2}{(mc^2)^2} \right) \left(\frac{Z^2 (1 - \beta^2)}{\beta^2} \right) \left\{ \left[\Omega_r \right] + 2\pi \frac{Z}{137} \beta \left[\Omega_r \right]^{1/2} - \left(\beta^2 + \pi \frac{Z}{137} \beta \right) \ln \left[\Omega_r \right] - 1 + 2\pi \frac{Z}{137} \beta \right\}$$

Donde:

$$\Omega_r = \frac{T_{max}}{T_{th}}$$

$$T_{max} = \frac{2U_p + (U_p + 2mc^2)}{Mc^2}$$

$$\beta = \frac{v}{c} = \left[1 - \frac{1}{\left(\frac{U_p}{mc^2} + 1 \right)^2} \right]^{1/2}$$

U_p es la energía de acelerado (keV), mc^2 la energía en reposo del electrón, Mc^2 es la energía en reposo del núcleo, Z es el número atómico, U_R la constante de Rydberg (0.0136 keV), a_0 el radio de Bohr, T_{max} la máxima energía que un electrón puede transferir a un núcleo y T_{th} es la mínima energía necesaria para mover un átomo de su posición en la red, que depende directamente del número atómico.

Para la mayoría de los materiales ligeros, σ_n es del orden de $1 \times 10^{-8} \text{ nm}^2$ para voltajes de aceleración del orden de 0.5 MeV [1]. Csencsits [1] muestra que esta sección es creciente con el voltaje de aceleración, al ser σ

proporcional al mismo mediante el término Ω . Todo material, sufre desplazamiento de átomos sobre cierto umbral de energía T_{th} . Para la mayoría de los metales o semiconductores ligeros, esta energía es del orden de 20-30 eV, por lo que no ocurren desplazamientos en el TEM con voltajes menores a 200 keV. Las trayectorias libres medias calculadas para el Van de Graaff (1.5 MeV) y el microscopio de alta resolución (400 keV) son:

$$\lambda_n(400 \text{ KeV}) = 0.6 \text{ cm} = 60,000 \mu$$

$$\lambda_n(1.5 \text{ MeV}) = 0.2 \text{ cm} = 20,000 \mu$$

Estas trayectorias libres medias son significativamente mayor al grosor de las obleas de silicio monocristalino (350μ) usadas como blanco.

Por otro lado, la sección transversal para la interacción electrones incidentes con los electrones del blanco, conocida como sección de ionización, es:

$$\sigma_n = \left(\frac{8\pi a_0^2 U_R^2}{(mc^2)^2} \right) \left(\frac{Z}{T_{th} \beta^2} \right)$$

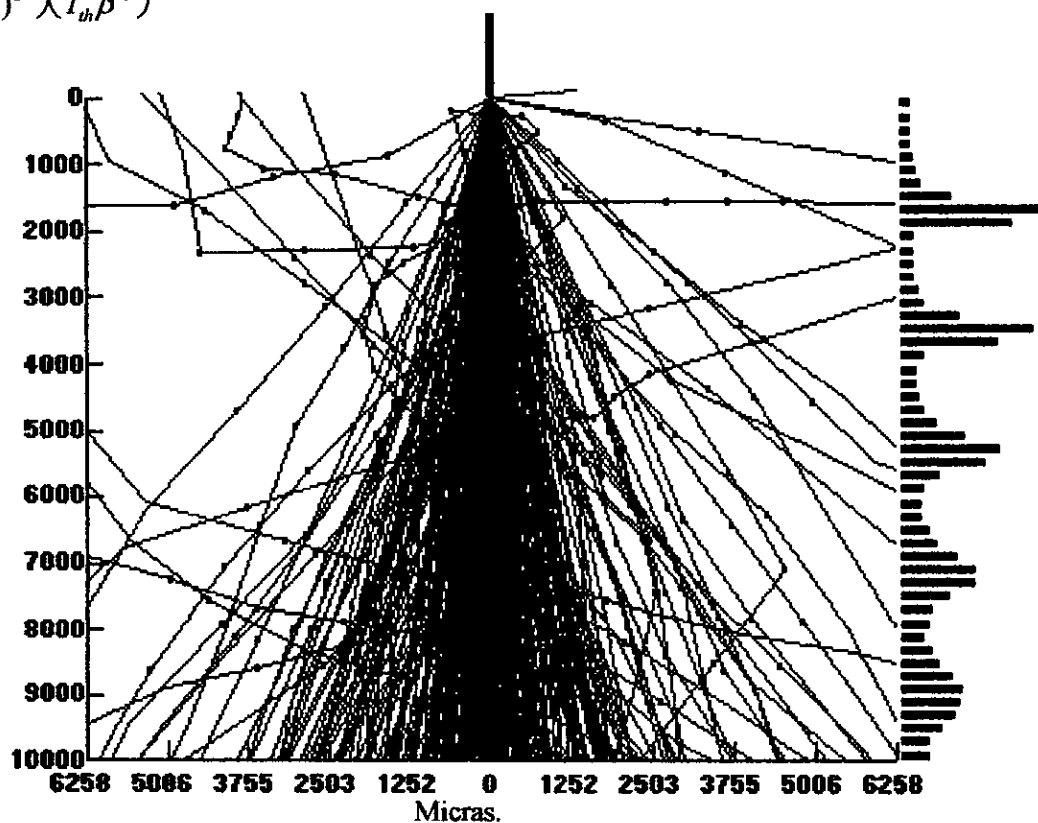


Figura 6.7

Aquí el único parámetro que introduce el voltaje de aceleración es β^2 , por lo que la sección transversal σ_n es inversamente proporcional al voltaje de aceleración. La figura 6.7 muestra la simulación Monte Carlo [4] de la interacción de un haz de electrones acelerado a 400 keV, con un cristal de silicio de 1 mm de espesor. Las trayectorias de los electrones se muestran en azul, mientras que las interacciones con pérdida de energía de los

mismos se representan en verde. Obsérvese que la trayectoria libre media es de alrededor de 200μ , por lo que la muestra irradiada en el HRTEM ($\sim 10 \mu$) es prácticamente transparente a la radiación.

como conclusión podemos señalar que en ambos experimentos de radiación (HRTEM y Van de Graaff) la trayectoria libre media de los electrones es mas grande que el grosor de la muestra usada. Causando una densidad de defectos muy baja para ser detectados por una técnica eminentemente local como CBED. En el caso de posible daño por desplazamiento directo, los voltajes fueron demasiados bajos. Mientras que para defectos por absorción, los voltajes fueron demasiados altos.

En cuanto a los valores medidos en el HRTEM, se concluye que la incertidumbre introducida en la medición, es mayor a la diferencia entre las mediciones reportadas.

7.1. Conclusiones

En este trabajo se ha revisado la técnica de difracción de electrones de haz convergente, así como la teoría que permite la simulación numérica de patrones CBED, que a su vez permite un estudio cualitativo microestructural. Por medio de dos ejemplos concretos, se muestran las posibilidades y las limitaciones de una técnica de caracterización eminentemente local.

En el estudio de silicio irradiado con electrones energéticos, no fue posible encontrar diferencias entre los patrones HOLZ de muestra irradiadas y no irradiadas. Un primer análisis nos hizo atribuir esto a los efectos dinámicos que modifican significativamente los patrones CBED, principalmente en los cruces de líneas HOLZ[1]. Sin embargo en las imágenes HRED tampoco se observaron diferencias. Como se discute en el capítulo 6, la falta de evidencias experimentales de modificación a la estructura cristalina por radiación, se debe a que el silicio es transparente para las energías usadas en la irradiación. Los posibles defectos causados al silicio deben tener una densidad que los hacen indetectables para ambas técnicas CBED y HRED.

En el caso de la medición del desajuste reticular precipitado-matriz en aleación Ni-12%at.Al, la técnica en cuestión resultó sumamente ventajosa con respecto a la difracción de rayos X. Recientemente [2] se ha desarrollado una técnica por difracción de rayos X que permite medir el desajuste reticular γ/γ' . Dicha técnica requiere un goniómetro con eje vertical, con el cual se obtienen mapas de intensidad donde se pueden distinguir los picos de intensidad de cada fase separados. Posteriormente, se hace un análisis de estos picos y se pueden obtener los parámetros de red de cada fase. Sin embargo, este método como SANS y SAXS, carece de buena resolución espacial. Así, a pesar del requisito de contar con un programa adecuado que simule los patrones, la técnica de CBED tiene amplias ventajas sobre cualquier otro método de caracterización, cuando la resolución es importante.

Otro aspecto particular de la difracción electrónica de haz convergente es el volumen del espacio recíproco sondeado. Mientras un patrón de polvos de rayos X es una porción unidimensional de la red recíproca y un patrón SAD es un corte bidimensional del mismo, un patrón CBED es una proyección bidimensional de una porción de volumen de la red recíproca. La principal aplicación de este hecho, es la determinación del grupo espacial de fases desconocidas. Sin embargo, en esta tesis no se ha desarrollado esta aplicación.

Se ha mostrado con dos ejemplos concretos, que la difracción de electrones de haz convergente, es una herramienta útil en la ciencia de materiales para resolver problemas de cambios estructurales localizados.

BIBLIOGRAFIA

1. Elementos de Cristalografía

1. D.L. Dorset, *Structural Electron Crystallography*, Plenum Press, USA, 1995.
2. Sands, Donald. W. A. Benjamin, *Crystallography Inc.* USA, 1969

2. Microscopía Electrónica de Transmisión

1. H. Calderón, P. Schabes, , *Curso Cristalografía Electronica. I congreso Nacional de Cristalografía.* Mex. SMCr. 1996.
2. J. Barrio Paredes. *Formación de Imágenes en el Microscopio Electrónico.* ed. IIMUNAM, Mex. 1983
3. J. W. Edington, *The Operation and Calibration of the Electron Microscope*, Philips Technical Library, 1974.

3. Teoría del Contraste por Difracción

1. L. de la Peña, *Introducción a la Mecánica Cuántica*, CECSA, México, 1980.
2. J. Reyes, H. Calderón, G. Cabañas, , *Curso Difracción de Electrones. III Reunión Nacional de Difractometría*, Mor. Mich. Mex. SMCr. 1996.
3. R. Barrio Paredes. *Formación de Imágenes en el Microscopio Electrónico.* ed. IIMUNAM, Mex. 1983

4. Difracción electrónica de haz convergente (CBED)

1. J.P. Morniroli, *Philips Workshop on CBED*, Eindhoven S Netherlands, 1995.
2. Lehmpfuhl, G. *Electron microscopy, Proc. 9th Int. Cong. EM*, Toronto, J.M. Stugess, de., 1978, Vol. III, pp 304-315.
3. Tanaka M., *Acta Crystallography*, **A39**: 825-837, 1983.
4. P. A. Stadelmann, *Ultramicroscopy* **21**, pp 131, 1987.

5. Medición del desajuste reticular matriz-precipitado γ' en aleaciones base Níquel

1. J. Conley, M. Fine y J. Weertman, *Acta metall* **37**, pp 1251, 1989.
2. G. Ghosh, G. B. Olson y M. E. Fine, *Solid \rightarrow Solid Phase Transformations*, MM&M Society, 1994.
3. M. Fähmann et al, *Acta metall mater*, **41**, pp 1007, 1995.
4. J. Cruz, H. A. Calderón, *sin publicar*.
5. P. A. Stadelmann, *Ultramicroscopy* **21**, pp 131, 1987
6. M. Naik y G. S. Ansell, 1984 ASM Conference on Refractory Alloying Elements in Superalloys-Effects and Availability, Rio de Janeiro, Brasil, pp 6-13, 1984.

6. Estudio de Silicio Monocristalino Irradiado con electrones

1. R. Csencsits, *M.S. Thesis*, U of C., Berkeley, CA, USA, 1986.
2. E. Adem, en *I Curso regional Sobre Aplicaciones de los Aceleradores de partículas*, IFUNAM, Mex. 1993.
3. M. E. Brandan, en *I Curso regional Sobre Aplicaciones de los Aceleradores de partículas*, IFUNAM, Mex. 1993.
4. David Joy, software *Electron Flight Simulator*, University of Tennessee, 1995.
5. X. Zou, *Electron Crystallography of Inorganic Structures*, Stockholm University, 1995.

7. Conclusiones

1. E.G. Britton y W.M. Stobbs, *Ultramicroscopy* **21**, pp 1, 1987.
2. B. Marty, et. al. *Acta mater.*, **45**, pp 791, 1997.